

Solvotermalne sinteze kompleksa Kobalta S 1H-Benzimidazol-2-Metanolom

Judin, Anja

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:922793>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

SOLVOTERMALNE SINTEZE KOMPLEKSA KOBALTA S
1*H*-BENZIMIDAZOL-2-METANOLOM

Anja Judin

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
ZAVOD ZA PRIMIJENJENU KEMIJU

ZAVRŠNI RAD
SOLVOTERMALNE SINTEZE KOMPLEKSA KOBALTA S
1H-BENZIMIDAZOL-2-METANOLOM

Mentorica: prof.dr.sc. Gordana Pavlović

Anja Judin
9656/TTI

Zagreb, srpanj 2017.

DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija: Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Zavod za primijenjenu kemiju

Broj stranica: 58

Broj tablica: 12

Broj slika: 34

Broj shema: 14

Broj dijagrama: 16

Članovi povjerenstva:

- Doc. dr. dr. sc. mag. dipl. ing. Iva Rezić, predsjednica Povjerenstva
- Prof. dr. sc. Gordana Pavlović, mentorica
- Doc. dr. sc. Sandra Flinčec Grgac, članica

Zamjena:

- Dr. sc. Maja Somogyi Škoc

Datum predaje rada:

Datum obrane rada: 7. 7. 2017.

Ovaj rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu, Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zavodu za primijenjenu kemiju pod mentorstvom prof.dr.sc. Gordane Pavlović i neposrednim voditeljstvom asistenta Roberta Katave, mag.chem.

ZAHVALA

Zahvaljujem svojoj mentorici prof.dr.sc. Gordani Pavlović na strpljenju, podršci, pomoći i vodstvu pri izradi ovog završnog rada. Srdačno zahvaljujem asistentu Robertu Katavi na susretljivosti i uloženom vremenu provedenom u laboratoriju pri izvođenju eksperimenata koji su opisani u ovom radu.

SADRŽAJ

1. UVOD	2
2. PREGLED LITERATURE	3
2.1. Pregled kemije kobalta	3
2.1.1. Povijest otkrića kobalta	3
2.1.2. Primjena kobalta	5
2.1.3. Spojevi kobalta	5
2.1.3.1. <i>Spojevi kobalta s oksidacijskim brojem 0</i>	5
2.1.3.2. <i>Spojevi kobalta s oksidacijskim brojem +II</i>	6
2.1.3.3. <i>Spojevi kobalta s oksidacijskim brojem +III</i>	9
2.2. Koordinacijski spojevi metala kao bojila i pigmenti	10
2.2.1. <i>Kompleksi prijelaznih metala kao bojila s azo skupinama kao ligandima</i> . 13	
2.2.2. <i>Azo pigmenti</i>	15
2.2.3. <i>Ftalocijaninska bojila i pigmenti</i>	16
2.3. Spojevi kobalta kao pigmenti	17
2.4. Spojevi kobalta kao bojila	20
2.5. Solvotermalna sinteza	21
2.5.1. <i>Uloga otapala u solvotermalnim procesima</i>	21
2.5.2. <i>Uloga kemijske prirode reaktanata u solvotermalnim procesima</i>	21
2.5.3. <i>Uloga vrijednosti pH u solvotermalnim procesima</i>	22
2.5.4. <i>Utjecaj termodinamičkih parametara</i>	22
2.5.5. <i>Upotreba solvotermalnih procesa</i>	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Opće napomene	25
3.2. Instrumentalne metode karakterizacije kompleksa	25
3.3. Priprava kompleksa kobalta s 1<i>H</i>-benzimidazol-2-metanolom	26
3.3.1. Priprava kompleksa kobalta s 1<i>H</i>-benzimidazol-2-metanolom u metanolu	26
3.3.1.1. <i>Reakcija 1<i>H</i>-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molaranom omjeru 1:2</i>	26
3.3.1.2. <i>Reakcija 1<i>H</i>-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molaranom omjeru 2:1</i>	27

A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1*H*-benzimidazol-2-metanolom

3.3.2. Priprava kompleksa kobalta s 1<i>H</i>-benzimidazol-2-metanolom u etanolu..	28
3.3.2.1. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2	28
3.3.2.2. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 2:1	29
3.3.3. Priprava kompleksa kobalta s 1<i>H</i>-benzimidazol-2-metanolom u propan-1-olu	29
3.3.3.1. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u molarnom omjeru 1:2	29
3.3.3.2. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u molarnom omjeru 2:1	30
3.3.3.3. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) sulfata heptahidrata u molarnom omjeru 1:2.....	31
3.3.3.4. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) sulfata heptahidrata u molarnom omjeru 2:1.....	31
3.3.3.5. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2.....	32
3.3.3.6. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 2:1.....	33
3.3.4. Priprava kompleksa kobalta s 1<i>H</i>-benzimidazol-2-metanolom u propan-2-olu	33
3.3.4.1. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2	33
3.3.4.2. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 2:1	34
3.3.5. Priprava kompleksa kobalta s 1<i>H</i>-benzimidazol-2-metanolom u acetonitrilu	35
3.3.5.1. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2.....	35
3.3.5.2. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 2:1.....	36
4. RAZRADA I RASPRAVA	37
4.1. Reakcije u metanolu.....	37
4.1.1. Reakcija 1<i>H</i>-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2	37
4.2. Reakcije u etanolu	38

A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1*H*-benzimidazol-2-metanolom

4.2.1. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2	38
4.3. Reakcije u propan-1-olu	38
4.3.1. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u molarnom omjeru 1:2	38
4.3.2. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2	38
4.3.3. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 2:1	39
4.4. Reakcije u propan-2-olu	39
4.4.1. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2	39
4.4.2. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 2:1	39
4.5. Reakcije u acetonitrilu	39
4.5.1. Reakcija 1 <i>H</i> -benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2	39
5. ZAKLJUČAK	40
6. LITERATURA	41
7. PRILOZI	44
8. ŽIVOTOPIS	58

SAŽETAK

Svrha ovog rada bila je priprava i karakterizacija novih, do sada u literaturi nepoznatih koordinacijskih spojeva kobalta s 1*H*-benzimidazol-2-metanolom kao ligandom.

U radu je opisana priprava kompleksa kobalta(II) i kobalta(III) solvotermalnom sintezom s različitim solima kobalta kao prekursorima metala i uz različite stehiometrijske omjere soli metala i liganda u različitim alkoholima uz jednaku temperaturu, tlak i vrijeme reakcije.

Za identifikaciju i karakterizaciju dobivenih produkata korištena je infracrvena spektroskopija te termogravimetrija.

Ključne riječi: *solvotermalna sinteza, kompleksi kobalta(II) i kobalta(III), infracrvena spektroskopija, termogravimetrija*

1. UVOD

Cilj ovog rada bila je priprava i karakterizacija novih, do sada nepoznatih koordinacijskih spojeva kobalta s 1*H*-benzimidazol-2-metanolom kao ligandom.

Koordinacijski spojevi kao bojila i pigmenti koriste se još od davnina. Čovjek je uvijek nastojao uljepšati svoje predmete, kako bi se istaknuo kao pojedinac i naglasio svoju osobnost. Bez uporabe bojila i pigmenata to ne bi bilo moguće. Danas se sve više pridaje važnost toksičnosti i štetnosti pojedinog bojila za okoliš, pa se sve više koriste ekološki prihvatljivi metali (poput kobalta) u sintezama kompleksnih spojeva kao bojila i pigmenata.

U radu je opisana priprava kompleksa kobalta(II) i kobalta(III) solvotermalnom sintezom s različitim solima kobalta kao prekursorima metala i uz različite stehiometrijske omjere soli metala i liganda u različitim alkoholima uz jednaku temperaturu, tlak i vrijeme reakcije. Za identifikaciju i karakterizaciju produkata korištena je infracrvena spektroskopija te termogravimetrija. Uz ovakve sintetske uvjete nisu pridobiveni jedinični kristali produkata pogodni za rentgensku strukturnu analizu.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Pregled kemije kobalta

Kobalt je srebrnobijeli metal koji ne pripada posebno rasprostranjenim elementima. U Zemljinoj kori maseni udio kobalta je oko $1 \cdot 10^3$ %. Njegov atomski broj je 27, relativna molekulska masa 58,9332, a elektronska konfiguracija $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ (Tab.1). Nalazi se u 9. skupini periodnog sustava elemenata između željeza i nikla. Uglavnom se javlja u obliku arsenida i sulfida kao kobaltov sjajnik ili kobaltit ($\text{CoAs}_2 \cdot \text{CoS}_2$) i smaltit (CoS_2). Feromagnetičan je i stabilan na zraku, osjetljiv je na kiseline koje ga polako nagrizzaju, dok voda na njega ne djeluje. [1]

Tab. 1 : Svojstva kobalta [2]

Kemijski simbol	Co
Z	27
M_r	58,9332
$t_v / ^\circ\text{C}$	1495
$t_v / ^\circ\text{C}$	2870
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	8,9

2.1.1. Povijest otkrića kobalta

Kobalt je otkriven u blagu pronađenom u grobu faraona Tutankamona, koji je vladao u Egiptu od 1361. do 1352. godine p.n.e. (Sl.1.). Tamo je pronađen mali stakleni predmet obojen u modru boju koja je potekla od kobalta. To nam dokazuje da su se kobaltovi minerali koristili u dalekoj prošlosti za postizanje boje. Mnogo ranije, u Kini, korišteno je kobaltovo modriilo za glazuru lončarskog posuđa.[2]



Sl.1. Tutankamonova grobnica [3]

U novije doba ljudi su kobalt smatrali više zlim duhom nego izvorom boje. U 17. stoljeću u Saskoj rudari su u rudnicima srebra pokušavali rastaliti ono za što su mislili da je ruda srebra. Ostali su razočarani jer se zapravo radilo o rudi smaltit, kobaltovom arsenitu (CoAs_2). Rudari nisu željeli priznati da se radi o drugoj rudi i zaključili su da je začarana zlim duhom. Od tuda potječe njemačko ime za taj metal-kobold, što znači vilovnjak ili zao duh.[2]

Neki su shvatili da je kobalt izvor modre boje i počeli su ga koristiti za bojanje stakla i keramike. Upotrijebljeni materijal dobiven pečenjem smaltita s različitim količinama pijeska bio je kobaltni silikat a nazivali su ga smalta. Kobaltni silikat se usitnjavao do finog praha. Venecijanski staklari koristili su ga za izradu skupocjenog modrog stakla po kojem su bili poznati. Manje kvalitetna smalta upotrebljavala se kao plavilo za rublje, a u nekim dijelovima svijeta još se uvijek koristi za izbjeljivanje bijele odjeće.

Poznati švedski kemičar, Georg Brandt iz Stockholma počeo se 1730. godine zanimati za tamno plavu rudu iz obližnjeg rudnika bakra u Västmanlandu. Otkrio je da ta ruda sadrži nepoznati metal i dao mu ime po kojem je već bio poznat u Njemačkoj, kobalt. Ostali kemičari osporavali su da je otkriven novi metal, ali je ipak s punim pravom priznat kao novi element.[2]

2.1.2. Primjena kobalta

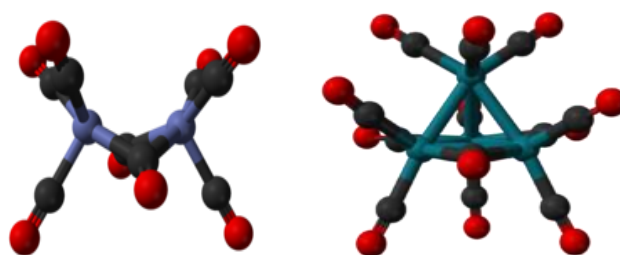
Kobalt ima raznoliku primjenu. Upotrebljava se kao dodatak čeliku kojemu povećava čvrstoću, za proizvodnju raznovrsnih legura, za dobivanje boja, stakla, glazura i emajla. Radioaktivni izotop kobalta-60 (Co^{60}) u leguri s niklom se koristi za liječenje zloćudnih tumora. Sam izotop kobalta-60 (Co^{60}) se koristi za zračenje hrane kako bi se spriječilo krvarenje (uništava mikroorganizme koji izazivaju truljenje). U ratu su ga koristili za izradu magnetskih mina.[2]

2.1.3. Spojevi kobalta

Kobalt u spojevima može imati oksidacijski broj 0, +I, +II, +III i +IV, no najveći broj spojeva ovog elementa ima oksidacijske brojeve +II i +III. [1]

2.1.3.1. Spojevi kobalta s oksidacijskim brojem 0

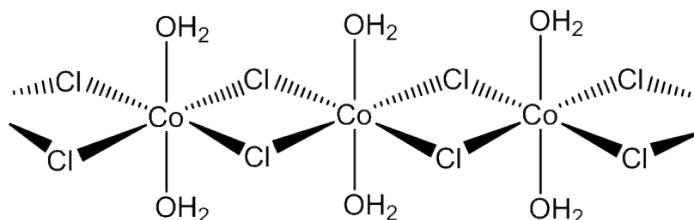
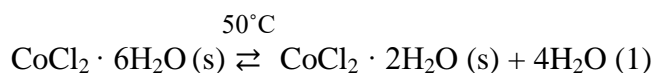
Stupanj oksidacije 0 kobalt ima u kompleksnim spojevima nazvanim karbonilima. Karbonili su kompleksni spojevi nekih metala iz skupine prijelaznih elemenata s ugljikovim monoksidom. Uglavnom su vrlo otrovne i hlapljive tvari. Primjeri kobaltovih karbonila su: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (narančasto-crveni kristali) i $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (crna krutina) (Sl.2.). [4]



Sl.2. Strukturni prikaz dikobalt oktakarbonila ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) [5] i tetrakobalt dodekakarbonila ($\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$) [6]

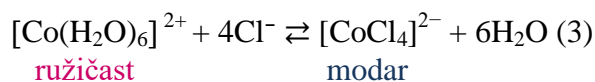
2.1.3.2. *Spojevi kobalta s oksidacijskim brojem +II*

Kobaltov(II) klorid ili kobaltov diklorid, CoCl_2 dobiva se izravnom sintezom elemenata. Može se dobiti i otapanjem kobalta, kobaltovog(II) oksida ili hidroksida u klorovodičnoj kiselini. U vodenoj otopini iskristalizira u obliku heksahidrata, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1). Blagim zagrijavanjem heksahidrat gubi četiri molekule vode, a kod 110°C gubi svu vodu i prelazi u bezvodni kobaltov(II) klorid (2).[1]



Sl.3. Strukturni prikaz $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7]

Ta dehidracija praćena je promjenom boje. Hidratizirani kobaltov(II) klorid (Sl.3.) je ružičaste boje, dok je boja bezvodnog CoCl_2 modra. Ružičasta boja hidratiziranog kobaltovog(II) klorida potječe od heksaakvakobaltovog(II) iona, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Iz toga možemo zaključiti da su i vodene otopine drugih soli kobalta(II) također obojene ružičasto ako sadrže $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion. Boja otopine kobaltovog(II) klorida varira između ružičaste preko ljubičaste do modre (Sl.4.), ovisno o koncentraciji, višku kloridnih iona i temperaturi (3). Dodatkom klorovodične kiseline otopini kobaltovog(II) klorida i zagrijavanjem do kuhanja mogu se primijetiti sve navedene promjene boje. Hlađenjem modra boja otopine ponovno prelazi preko ljubičaste u ružičastu.[1]





SI.4. Otopina $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ [8]

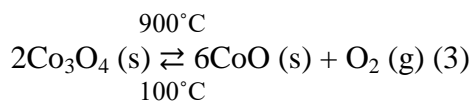
Zbog tih osobina otopina kobaltovog(II) klorida može poslužiti kao nevidljiva tinta. Slova pisana razrijeđenom otopinom kobaltovog(II) klorida nevidljiva su na papiru kada se osuše. Blagim zagrijavanjem modra slova postaju jasno vidljiva. Isto tako Co^{2+} ion može poslužiti kao reagens za vlagu (npr. silikagel).[1]

Kobaltov(II) klorid heksahidrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (SI.5.) je kompleksni spoj ružičaste boje koji se lako otapa u vodi, alkoholima i mnogim organskim otapalima. Upotrebljava se kao bojilo za keramiku i staklo. Služi i kao sirovina za farmaceutsku industriju. [9]



SI.5. Kobaltov(II) klorid heksahidrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [10]

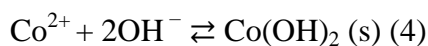
Kobaltov(II) oksid, CoO se može dobiti na razne načine: zagrijavanjem kobalta na zraku i zagrijavanjem hidroksida ili karbonata. Možemo ga još dobiti zagrijavanjem viših oksida kobalta pri visokoj temperaturi ($900\text{ }^\circ\text{C}$) (3).



A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom

Čisti kobaltov(II) oksid rijetko se nalazi kao trgovačka roba. Uglavnom se prodaje tzv. sivi oksid. Osim kao bojilo za keramiku, staklo i emajle, upotrebljava se i kao sirovina za dobivanje katalizatora. [1]

Kobaltov(II) hidroksid, Co(OH)_2 (Sl.6.), nastaje dodavanjem alkalijskih hidroksida otopini koja sadrži Co^{2+} ion iz koje se on taloži (4). Prah ovisno o veličini čestica može biti ružičast ili modar. Modri kobaltov(II) hidroksid je manje stabilan, pa sitnije čestice starenjem prelaze u ružičasti oblik. Često se prodaje kao sirovina za proizvodnju sredstava koji ubrzavaju sušenje jer lako reagira s kiselinama. [1]



Sl.6. Kobaltov(II) hidroksid, Co(OH)_2 [11]

Kobaltov(II) sulfat heptahidrat (Sl.7.) obično se pojavljuje kao smeđe-crveni heptahidrat $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. On iskristalizira kada se kobalt, kobaltov(II) oksid, hidroksid ili karbonat otope u razrijeđenoj sulfatnoj kiselini. [1]



Sl.7. Kobaltov(II) sulfat heptahidrat, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [12]

A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom

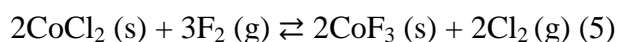
Kobaltov(II) nitrat obično se pojavljuje u obliku smeđeg heksahidrata, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sl.8.). Dobiva se djelovanjem dušične kiseline na karbonat ili metal. Upotrebljava se kao sirovina za dobivanje katalizatora potrebnih u industriji prerade nafte ili pigmenata. [9]



Sl.8. Kobaltov(II) nitrat heksahidrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [13]

2.1.3.3. Spojevi kobalta s oksidacijskim brojem +III

Kobaltov(III) fluorid, CoF_3 (Sl.9.), je blijedosmeđi kristalični prah kojemu u dodiru s vodom boja postaje tamnija. Pri tom oslobađa kisik, a ako reagira s klorovodičnom kiselinom oslobađa klor. Dobiva se zagrijavanjem kobaltovog(II) klorida uz pomoć fluora pri $150\text{ }^\circ\text{C}$ (5). [1]



Sl.9. Kobaltov(III) fluorid, CoF_3 [14]

Kobaltov(III) oksid monohidrat, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ili CoOOH (Sl.10.), nestabilan je spoj koji se vrlo teško dobiva u bezvodnom stanju. Nastaje oksidacijom kobaltovog(II) hidroksida stajanjem na zraku. Brže se oksidira hipokloritnim ionom u alkalnom mediju (6). [1]



Sl.10. Kobaltov(III) oksid monohidrat, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15]

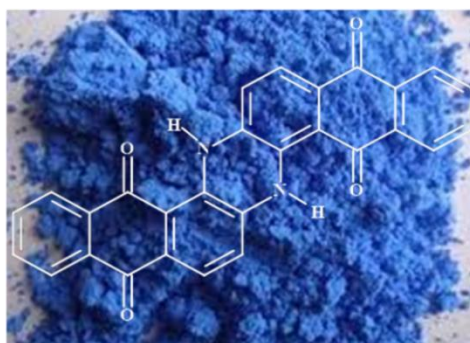
2.2. Koordinacijski spojevi metala kao bojila i pigmenti

Spojevi koji sadrže metal zauzimali su važno mjesto tijekom cijele povijesti čovječanstva. Prva poznata upotreba obojenog spoja pripisuje se neandertalcima. Oni su prije oko 180 000 godina iz korita rijeka sakupljali crveni oker (željezov(III) oksid, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), odnosno hrđu, koju bi potom nanosili na tijela umrlih prije pogreba.

Jedna od najvažnijih razlika između bojila i pigmentata jest topljivost. Bojilo je topljivi organski spoj, dok je pigment netopljivi organski ili anorganski spoj. Značajna posljedica netopljivosti pigmentata jest poboljšana postojanost na svjetlo. Prema tome, mnogi pigmenti, posebice pigmenti visokih performansi, imaju izvrsnu postojanost na svjetlo bez potrebe za kompleksiranjem metala. Tipični su primjeri crveni pigmenti, kao što su kinakridon, crveni pigment CI Pigment Red 122 (Sl.11.), te perilen, crveni pigment CI Pigment Red 179 (Sl.11.), kao i plavi pigment indandtren, CI Pigment Blue 60 (Sl.12.). [16]



Sl.11. CI Pigment Red 122 i CI Pigment Red 179 (Me-metilna skupina)[17,18]



Sl.12. CI Pigment Blue 60 [19]

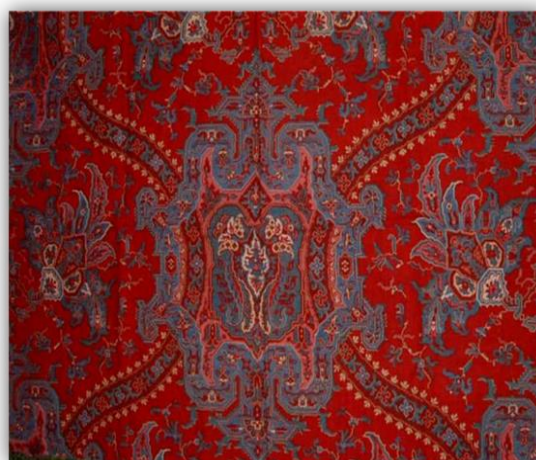
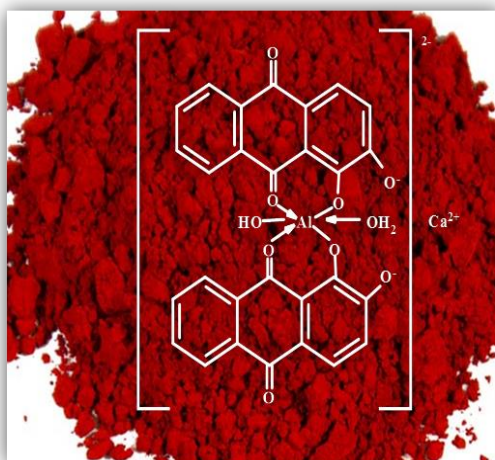
Prva poznata upotreba organskog bojila pripisuje se drevnim Egipćanima prije 4000 godina. Plava indigo boja, koja se danas koristi za bojanje trapera, pronađena je među povojima pokopane mumije. Do Perkinovog povijesnog otkrića prve sintetske boje, purpurnog mauveina (Sl.13.), 1856.godine, koristile su se samo prirodne boje. Najveći problem prirodnih boja bila je vrlo slaba postojanost tijekom pranja (pranje tkanina bi uklonilo većinu boje s tkanine) te postojanost pri izlaganju svjetlu (prilikom izlaganja sunčevoj svjetlosti boje bi vrlo brzo izbljedile). Zbog toga je poboljšanje postojanosti prirodnih bojila postignuto močenjem. Procesom močenja tkanina se uranja u vruću vodu, u koju se doda topljiva metalna sol, najčešće aluminijev alaun ili stipsa ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Alaun se otopi, te impregnira tkaninu aluminijevim ionima (Al^{3+}). Nakon toga, impregnirana tkanina se boji uobičajenim postupkom, no u ovom slučaju bojilo topljivo u vodi u kontaktu s tkaninom reagira s aluminijevim ionima i formira unutar tkanine kompleks netopljiv u vodi, što tkaninu čini otpornijom na vodu.[16]

A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom

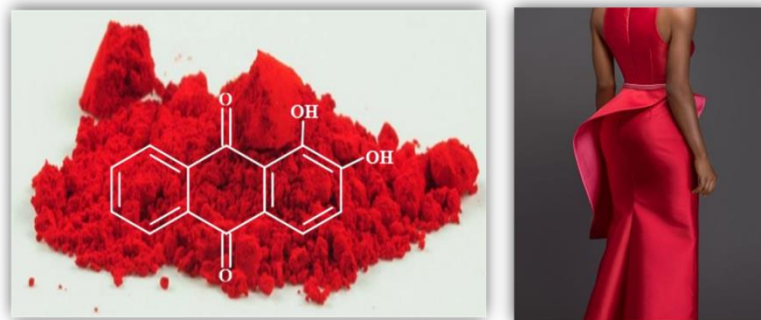


Sl.13. Mauvein [20]

Jedan od prvih primjera uporabe kompleksa prijelaznih metala kao bojila bila je u procesu močenja s prirodnom crvenom bojom alizarinom (Sl.15.), što je rezultiralo nastajanjem bojila nazvanog „tursko crvena“ (Sl.14.). [16]



Sl.14. Tursko crvena [21,22]



Sl.15. Alizarin [23,24]

Nakon Perkinovog otkrića mauveina, razne vrste sintetskih bojila pokazale su se nadmoćnijima prirodnim bojilima, te su vrlo brzo preuzela njihovu ulogu na tržištu. No, čak su i sintetska bojila s visokom postojanošću na svjetlo bila rijetka te su koordinacijski spojevi kao bojila bili potrebni za postizanje visoke postojanosti na svjetlo. [16]

2.2.1. Kompleksi prijelaznih metala kao bojila s azo skupinama kao ligandima

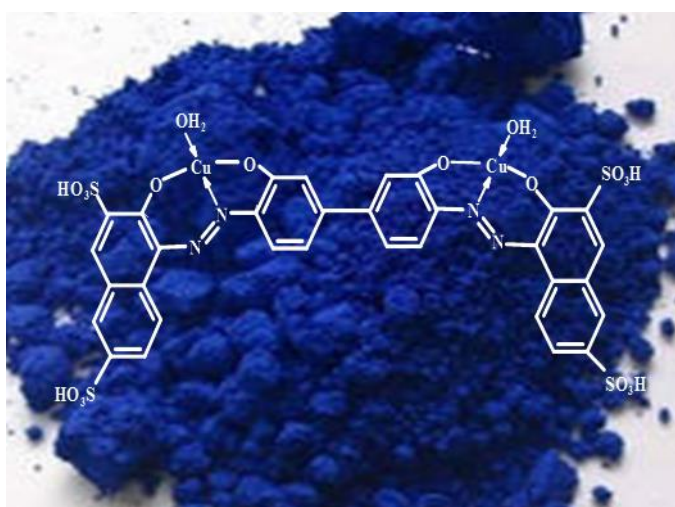
Najrasprostranjeniji kompleksi prijelaznih metala kao bojila za tekstilne i slične primjene su kompleksi prijelaznih metala s azo skupinama kao ligandima. Većinom takva bojila sadrže jednu(monoazo) ili dvije (diazo) skupine i najčešće su to reaktivna ili direktna bojila. [16]

a) Reaktivna bojila

Kompleksi bakara kao bojila s azo skupinama kao ligandima u omjeru 1:1 (metal:ligand) koriste se kao reaktivna bojila za pamuk. Reaktivna bojila su topljivi obojeni spojevi koji sadrže skupine sposobne da stvaraju kovalentnu vezu između ugljikovog ili fosforovog atoma bojila kao iona ili molekule kisika, dušika ili sumpora u hidroksilnoj, amino i tiolnoj skupini tekstilnog supstrata. Imaju sposobnost da oboje tekstilni supstrat i na sobnoj temperaturi dajući pri tom obojenja s dobrom postojanošću na mokru obradu. Tipična reaktivna monoazo bojila su CI Reactive Violet 1, te CI Reactive Blue 13. CI Reactive Blue 82 je tipično diazo bojilo. [25]

b) Direktna (supstantivna) bojila

Kompleksi bakra kao bojila s azo skupinama kao ligandima u omjeru 1:1 (ligand:metal) koriste se i kao direktna bojila za papir. Direktna ili supstantivna bojila su predstavnici anionskih bojila, dobro topljiva u vodi, vezuju se na celulozno vlakno direktno, bez prethodnog močenja, te imaju veliki stupanj iskorištenja. Najčešće se primjenjuju za pamuk i viskoznu, kao i njihove mješavine s vunom, svilom i poliamidom. Primjenjuju se i za ostala celulozna vlakna kao i za papir i kožu. Primjer direktnog monoazo bojila je CI Direct Blue 80 (Sl.16.). [25]



Sl.16. CI Direct Blue 80 [26]

c) Kromovi kompleksi kao bojila s azo skupinama kao ligandima u omjeru 2:1

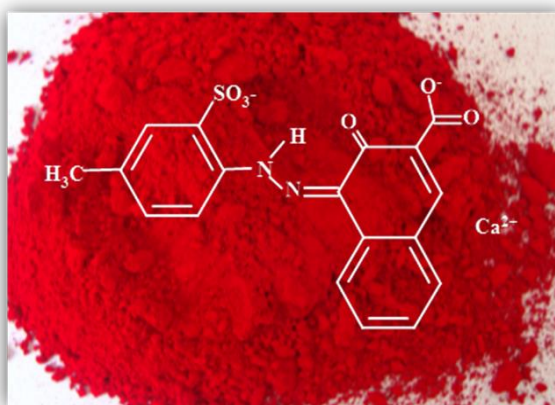
Najvažniji kompleksi prijelaznih metala kao bojila s azo skupinama kao ligandima su kompleksi prijelaznih metala kao bojila s azo skupinama kao ligandima u kojima je krom trovalentan u omjeru 2:1. To su bojila topljivo u vodi- CI Reactive Brown 10 te bojila topljivo u otapalima- CI Solvent Yellow 21 (Sl.17.), koje se koristi u lakovima kao boja za drvo. Također tu je i bojila CI Acid Violet 121 koje se koristi za bojanje vune i najlona. Zbog opasnosti po zdravlje uporaba kroma u bojilima ograničena je samo na spojeve koji su dokazani kao netoksični (npr. trovalentni krom). Ostali kromovi spojevi su kancerogeni i nalaze se u skupini I kancerogenih tvari. [16]



Sl.17. CI Solvent Yellow 21 [27]

2.2.2. Azo pigmenti

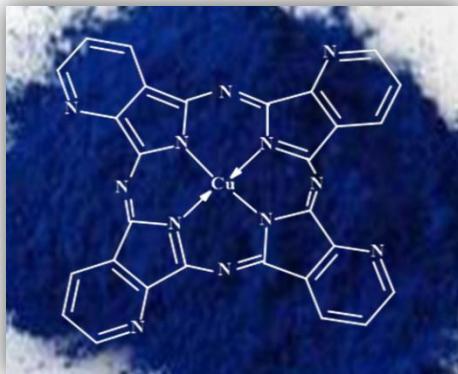
Azo-toner pigmenti u svijetu su poznati kao izvor bojila za tiskarske tinte. Pigment CI Red 57:1 (Sl.18.), poznat kao Calcium 4B toner, jedan je od najvažnijih. Donedavno su se toner pigmenti smatrali samo netopljivim kalcijevim ili barijevim solima sulfoniranog bojila s azo skupinama kao ligandima, no strukturna istraživanja u čvrstom stanju rendgenskom difrakcijom pokazala su da oni postoje kao supramolekularni kompleksi prijelaznih metala.[16]



Sl.18. CI Pigment Red 57:1 [28]

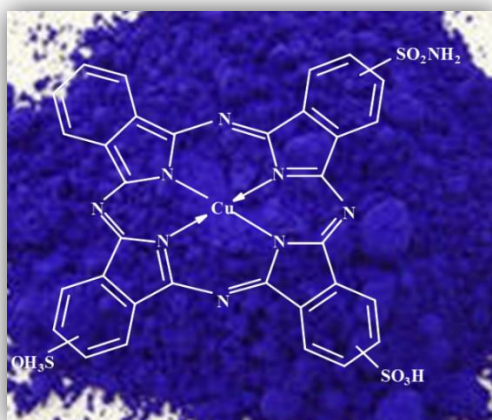
2.2.3. Ftalocijaninska bojila i pigmenti

Kompleks bakra s ftalocijaninom kao ligandom izvor je iznimno važnih bojila i pigmenta. CI Pigment Blue 15 (Sl.19.) je zbog svojih izvrsnih svojstava postojanosti najkorišteniji žarkoplavi pigment. Crvenkastiji, metastabilni α - oblik preferira se za boje, dok se zelenkastiji, stabilni β -polimorf koristi u tiskarskim tintama.



Sl.19. CI Pigment Blue 15 (Kompleks bakra s ftalocijaninom kao ligandom) [29]

Ftalocijaninska bojila topljiva u vodi koriste se kao direktna bojila za papir, te kao reaktivna bojila za pamuk. Reprezentativni primjeri su CI Direct Blue 199 (Sl.20.), te CI Reactive Blue 71. Ova se bojila također koriste za tintni ispis na tekstilu. [16]



Sl.20. CI Direct Blue 199 [30]

2.3. Spojevi kobalta kao pigmenti

a) *Kobaltov titanat*

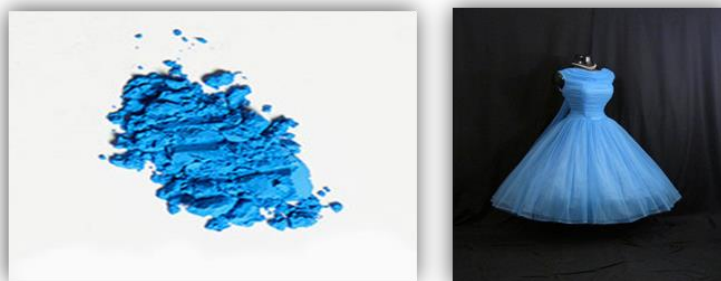
Kobalt - titan zelena (Sl.21.) je mješavina metalnog oksida kobalta i titana, formule Co_2TiO_4 . Ovaj pigment je postojan na svjetlu i nije toksičan. Idealan je za primjenu u slikarstvu zbog blago žućkaste nijanse koja se koristi kod crtanja pejzaža. Dobiva se zagrijavanjem oksida kobalta i titana na temperature između $800\text{ }^\circ\text{C}$ i $1100\text{ }^\circ\text{C}$. [31]



Sl.21. Kobaltov titanat, Co_2TiO_4 , kao zeleni kobaltov-titanov pigment [31,32]

b) *Kobaltov(II) stanat*

Plavetno plava (Sl.22.) zapravo je kobaltov(II) stanat, formule CoSnO_3 ili $\text{CoO} \cdot x\text{SnO}_2$. Pigment je stabilan i postojan je na svjetlu. Dobiva se zagrijavanjem smjese kobaltovog(II) klorida i kalijevog stanata. [33]



Sl.22. Kobaltov(II) stanat, CoSnO_3 ili $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$, kao plavetno-plavi pigment[33,34]

c) Heksanitrokobaltat(III)

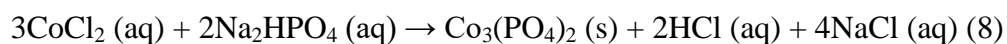
Kobalt-žuta (Sl.23.) je po kemijskom sastavu kalijev heksanitrokobaltat(III), formule $K_3[Co(NO_2)_6]$. Dobiva se miješanjem kisele otopine kobaltove soli s kalijevim nitratom. Precipitat se potom filtrira, temeljito ispere i suši. [35]



Sl.23. Kalijev heksanitrokobaltat(III), $K_3[Co(NO_2)_6]$, kao žuti kobaltov pigment [35,36]

d) Kobaltov fosfat

Kobalt-ljubičasta (Sl.24.) je po kemijskom sastavu kobaltov fosfat, formule $Co_3(PO_4)_2$ koji može biti bezvodni ili kristaliziran s različitim brojem molekula vode. Pigment se dobiva reakcijom otopine kobaltovog(II) klorida s otopinom natrijevog hidrogenfosfata (8).[37]



Sl.24. Kobaltov fosfat, $Co_3(PO_4)_2$, kao ljubičasti kobaltov pigment [37,38]

e) Smalta

Smalta (Sl.25.) je baza za izradu stakla koja sadrži kobalt. Kemijski je stabilna, ali sadrži i kalij, pa je stoga njezina stabilnost manja od stakla koje sadrži natrij. Smalta se u laboratoriju može pripremiti zagrijavanjem kvarca, kalijevog karbonata i male količine kobaltovog(II,III) oksida (Co_3O_4), na temperaturi od $1150\text{ }^\circ\text{C}$ u vremenu od 30 minuta. [39]



Sl.25. Smalta, $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ [39, 40]

f) Kobaltov(II) aluminat

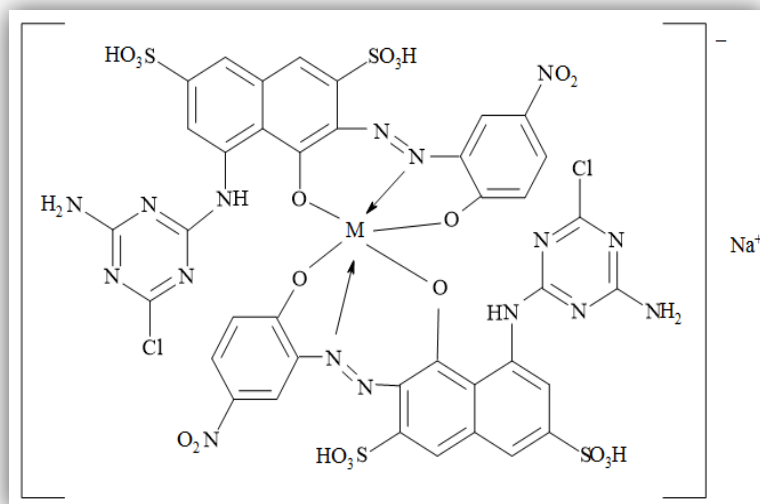
Kobalt - plava (Sl.26.) je mješavina oksida kobalta i aluminija ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), ali može biti i kobaltov(II) aluminat (CoAl_2O_4). Ovaj pigment je stabilan. Kod zagrijavanja ne dolazi do promjena i ne reagira s kiselinama i lužinama. Može se miješati sa svim drugim pigmentima. Dobiva se zagrijavanjem smjese kobaltovog(II) klorida heksahidrata ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i aluminijevog klorida (AlCl_3).[41]



Sl.26. Kobaltov(II) aluminat, CoAl_2O_4 , kao plavi kobaltov pigment [41,42]

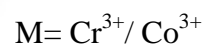
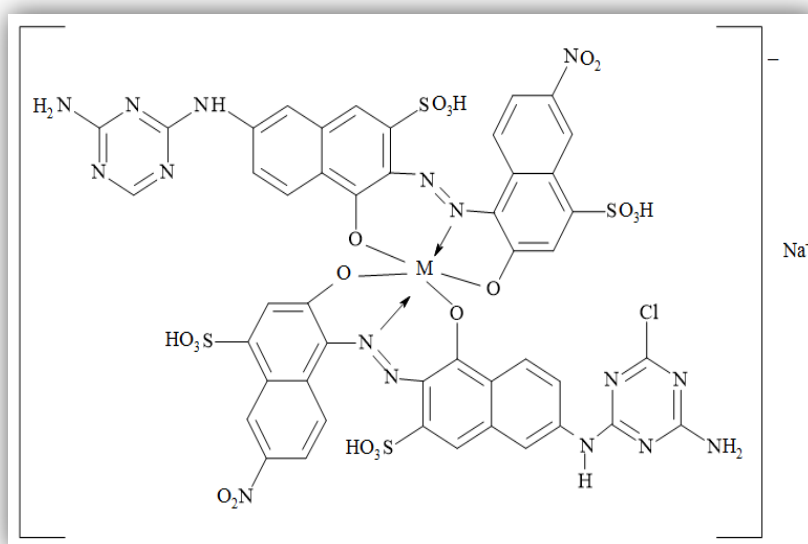
2.4. Spojevi kobalta kao bojila

Bojilo CI Reactive Black 8 (Sl.27.) je tamnosmeđi prah koji se upotrebljava za ink jet printanje i bojanje pamučnih, konopljinih, poliamidnih vlakana i viskozne tkanine. [43]



Sl.27. Strukturna formula bojila CI Reactive Black 8 [16]

Bojilo CI Reactive Black 1 (Sl.28.) je crni prah koji se upotrebljava za bojanje pamučnih, viskoznih, lanenih, svilenih, poliamidnih i vunениh vlakana. [44]



Sl.28. Strukturna formula bojila CI Reactive Black 1 [16]

2.5. Solvotermalna sinteza

Solvotermalni proces može se definirati kao proces u zatvorenoj reakcijskoj posudi koji uzrokuje kemijsku reakciju reaktanata u prisutnosti otapala na temperaturi višoj od vrelišta navedenog otapala kao i pri povišenom tlaku. U solvotermalnom procesu tlak može ovisiti o volumenu reakcijske posude ili može biti određen (ako je vrijednost tlaka kompresijom reakcijskog medija veća od 1 bara ili 10^5 Pa). [45]

Solvotermalni su procesi široko rasprostranjeni u različitim područjima znanosti. To su npr. sinteza novih materijala, sinteza novih polimera, razvoj biološki inspiriranih nanofunkcionalnih sustava.

Glavni fizičko-kemijski čimbenici koji utječu na solvotermalne reakcije podijeljeni su u četiri skupine. Prvu skupinu čine kemijski čimbenici. U kemijske čimbenike ubrajamo kemijsku prirodu otapala i njegova fizičko-kemijska svojstva, kemijski sastav, strukturu i svojstva reaktanata, te pH-vrijednost reakcijskog medija. Drugu skupinu čine termodinamički čimbenici: temperatura i tlak. [45]

Treću skupinu čine pripadajuće tehnologije u upotrebi. U njih ubrajamo: mikrovalove, elektrokemiju, vanjsko magnetno polje te ultrazvuk. Četvrtu skupinu čine čimbenici koji kontroliraju mehanizme pripadajućih kemijskih reakcija.

U njih ubrajamo: metode miješanja na visokoj temperaturi, solvotermalne ekstrakcije, otpuštanje tlaka u solvotermalnim sustavima. [45]

2.5.1. Uloga otapala u solvotermalnim procesima

Otapalo u solvotermalnim procesima ima različite uloge: kontrolira koncentraciju kemijskih vrsta u otopini djelovanjem na kinetiku reakcije, modificira koordinaciju solvatiziranih vrsta i potiče nastajanje specifičnih struktura. [45]

2.5.2. Uloga kemijske prirode reaktanata u solvotermalnim procesima

U većini slučajeva solvotermalni procesi uključuju otapanje reaktanata. Ako je jedan od reaktanata netopljiv (posebno za sinteze pri niskim temperaturama) moguće je također provesti solvotermalnu reakciju do ciljanog produkta.

Kemijske interakcije između reaktanata i otapala mogu utjecati na veličinu i morfologiju nastalih kristalita te mogu izmijeniti kinetiku reakcije. [45]

2.5.3. Uloga vrijednosti pH u solvotermalnim procesima

Vrijednost pH može biti čimbenik koji će imati utjecaj na sintezu ciljanog produkta reakcije, za nastajanje produkata ciljane strukture ili može utjecati na veličinu i morfologiju kristalita. [45]

2.5.4. Utjecaj termodinamičkih parametara

a) Uloga temperature

Temperatura može utjecati na kinetiku kemijske reakcije, topljivost reaktanata, oksidacijsko stanje prijelaznih metala.

b) Uloga tlaka

Tlak može imati različite uloge kao što je povećanje domene toplinske stabilnosti reaktanata, te povećanje kemijske reaktivnosti i kinetike pripadajućih reakcija. [45]

2.5.5. Upotreba solvotermalnih procesa

a) Sinteza novih materijala

Solvotermalnim su procesima većinom pripremani oksidi, fluoridi i nitridi. U zadnje vrijeme razvile su se nove metode pripremanja sinteze sulfida. Također se veliki interes pokazuje za solvotermalnu sintezu ugljika, posebno ugljikovih vlakana u obliku ploča ili cjevčica. [45]

b) Razvoj novih otapala

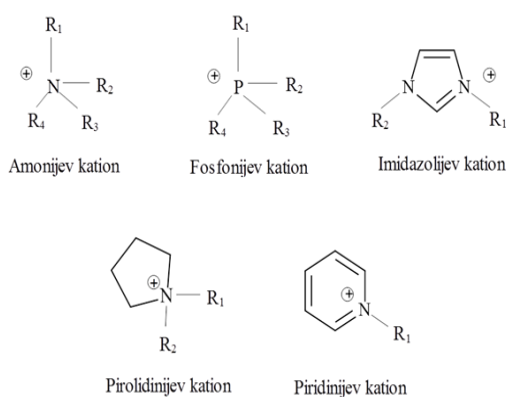
Ionske su se tekućine, zbog svojih specifičnih fizikalno-kemijskih svojstava, pokazale kao učinkovita otapala za pripremu nanokristalita. Ionske tekućine definiraju se kao organske soli sa temperaturom tališta nižom od 100 °C.

A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom

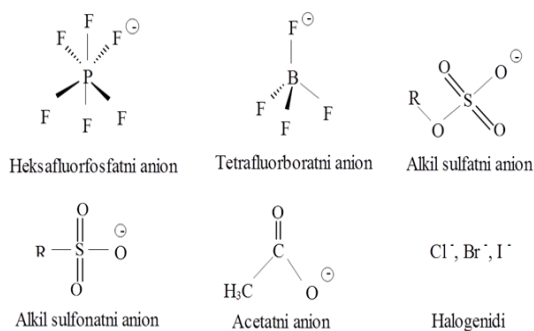
Danas su u kemiji poznate kao nova „zelena“ otapala koja bi mogla postati alternativa hlapljivim i škodljivim klasičnim organskim otapalima. Za razliku od klasičnih organskih otapala građenih od molekula, ionske su tekućine građene od različite kombinacije kationa i aniona.

U ionskim tekućinama su najčešće organski kationi poput imidazolijeva, pirolidinijeva, piridinijeva, amonijeva ili pak fosfonijeva kationa (Sl.29), dok su najčešći anioni halogenidi (npr. Br^- , Cl^-), tetrafluorborat, $[\text{BF}_4]^-$, heksafluorofosfat, $[\text{PF}_6]^-$ i mnogi drugi (Sl.29.). Također, razvijena su i razna otapala koja se primjenjuju kao kompleksirajuća i reduktivna sredstva (posebno za stabilizaciju metalnih nanočestica). [46]

Kationi anionske tekućine



Anioni ionske tekućine



Sl.29. Odabrani kationi i anioni ionskih tekućina [47,48]

c) Solvotermalni procesi u biokemiji

Utjecaj hidrotermalnih reakcija u biokemiji važan je za bolje razumijevanje nastanka života ili za razvoj novih originalnih metoda dobivanja biomolekula. [45]

d) Sinteza hibridnih materijala

Hibridni materijali kao što su anorganski /organski (s naglaskom na stabilizaciju novih struktura) ili anorganski / biološki (s naglaskom na stabilizaciju specifičnih struktura) važni su predstojeći izazovi u kemijskoj znanosti. [45]

e) Priprema tankih filmova solvotermalnim procesima

Posljednjih godina razvile su se solvotermalne metode izrade tankih filmova uz pomoć različitih vrsta supstrata, s ciljem stvaranja čestica zadovoljavajuće homogenosti u veličini i morfologiji. [45]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opće napomene

U ovom radu opisane su solvotermalne sinteze u autoklavu (Sl.30.) kompleksa kobalta s ligandom 1H-benzimidazol-2-metanolom u molarnim omjerima soli kobalta i liganda 1:2 i 2:1 u metanolu, etanolu, propan-1-olu, propan-2-olu i acetonitrilu.



Sl.30. Slika autoklava u kojemu su provedene solvotermalne reakcije

U reakcijama su korištene slijedeće kemikalije: propan-1-ol (99,92 %, Fisher Chemical), etanol (96 %, GRAM-MOL), acetonitril (99 %, Kemika), piridin (99,99 %, Lach:ner), metanol (99 %, VWR Chemicals), DMSO (99 %, VWR Chemicals), kloroform (99 %, VWR Chemicals), DMF (99%, VWR Chemicals), toluen (99,5%, T.T.T. d.o.o. Sveta Nedjelja), kobaltov(II) nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (99 %, MERCK), kobaltov(II) sulfat heptahidrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (99 %, MERCK) i 1H-benzimidazol-2-metanol ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$) (97 % Across organics). Kao prekursori kationa kobalta korištene su soli $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ koje su priređene prema literaturnim podacima [49,50].

3.2. Instrumentalne metode karakterizacije kompleksa

Infracrvena spektroskopija – Spektri infracrvenog zračenja snimljeni su na spektrofotometru Perkin- Emer Fourirer- Transform Spectrum 100, u području valnih brojeva $4500 - 450 \text{ cm}^{-1}$. Slika instrumenta se nalazi u prilogu (Prilog 1.).

A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom

U ovom radu prikazani su i infracrveni spektri 1H-benzimidazol-2-metanola (liganda) (Prilog 2., Tab 1.), diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) (Prilog 3., Tab 2.), te tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) (Prilog 4., Tab 3.).

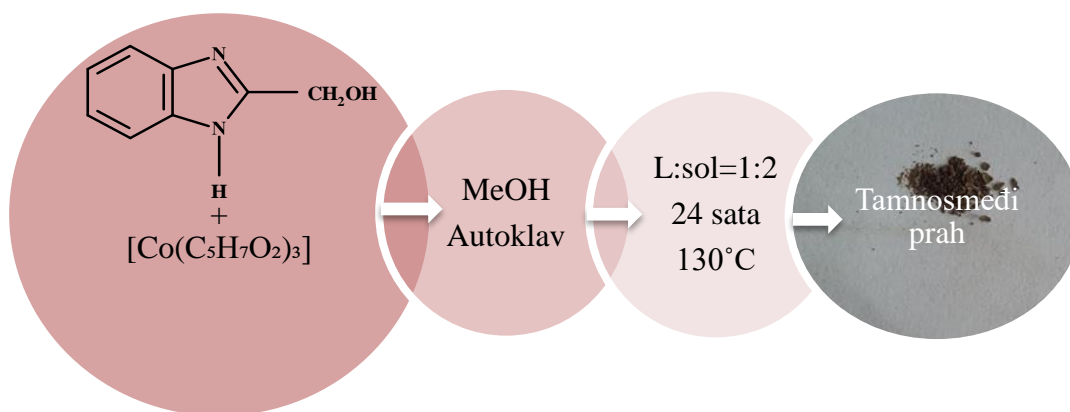
Metode termičke analize – Termogravimetrijske analize provedene su na instrumentu Perkin Elmer Pyris 1 TGA Thermogravimetric analyzer. Slika aparata se nalazi u prilogu (Prilog 1.). Sva su mjerenja provedena u struji kisika s protokom 3mL/min u temperaturnom području 50 °C - 800 °C uz brzinu zagrijavanja od 5 °C u minuti.

3.3. Priprava kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom

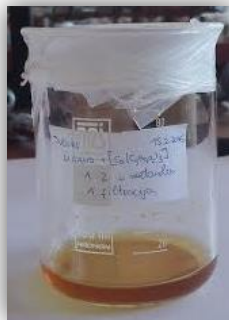
3.3.1. Priprava kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom u metanolu

3.3.1.1. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molaranom omjeru 1:2

Otopi se 0,015g (0,1 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanola i 0,071 g (0,2 mmol) tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u 15 mL metanola. Dobivena otopina se prelije u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je bistra, smeđe-crvene boje. Običnom filtracijom izdvojeno je 0,006 g tamno smeđeg praha. Slika infracrvenog spektra nalazi se u prilogu (Prilog 5., Tab 4.).



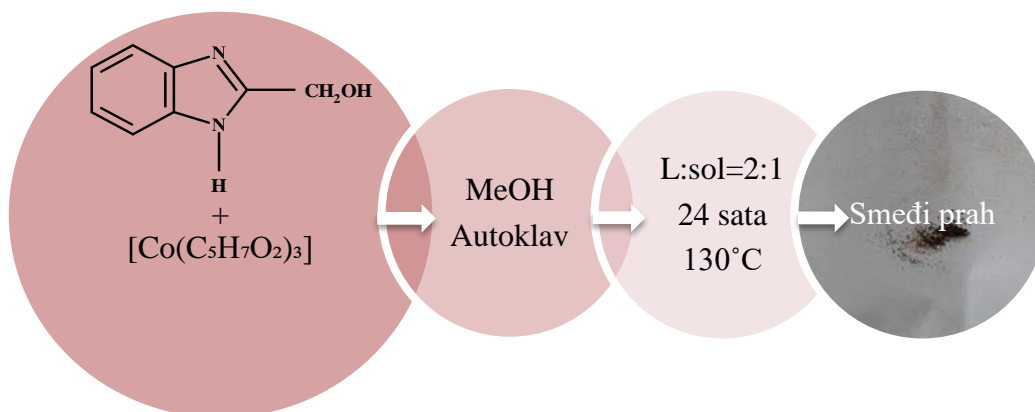
Shema 1. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u metanolu u molaranom omjeru 1:2



Sl.31. Matičnica nastala reakcijom 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2 u metanolu

3.3.1.2. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 2:1

Otopi se 0,030 g (0,2 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanola i 0,036 g (0,1 mmol) tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u 15 mL metanola. Dobivena otopina se prelije u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je mutna i smeđe je boje. Običnom filtracijom izdvojeno je samo 0,001 g smeđeg praha.

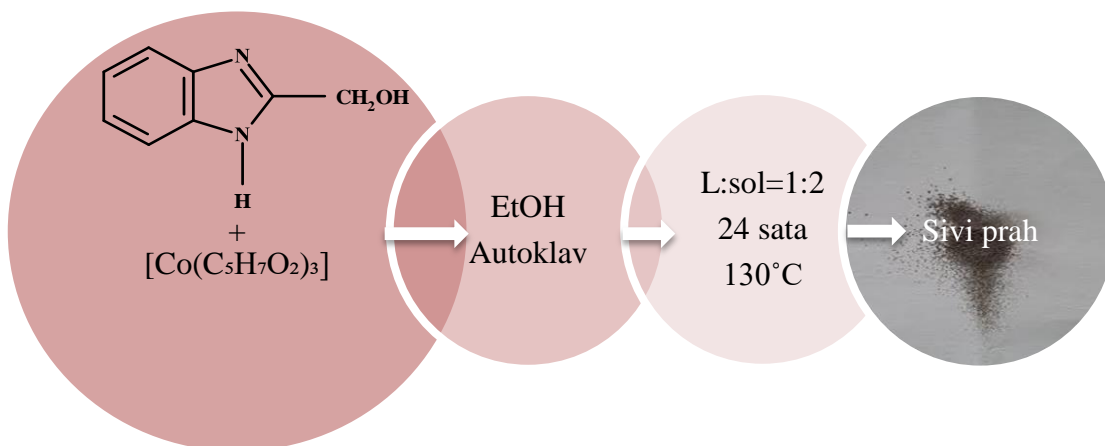


Shema 2. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u metanolu u molarnom omjeru 2:1

3.3.2. Priprava kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom u etanolu

3.3.2.1. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2

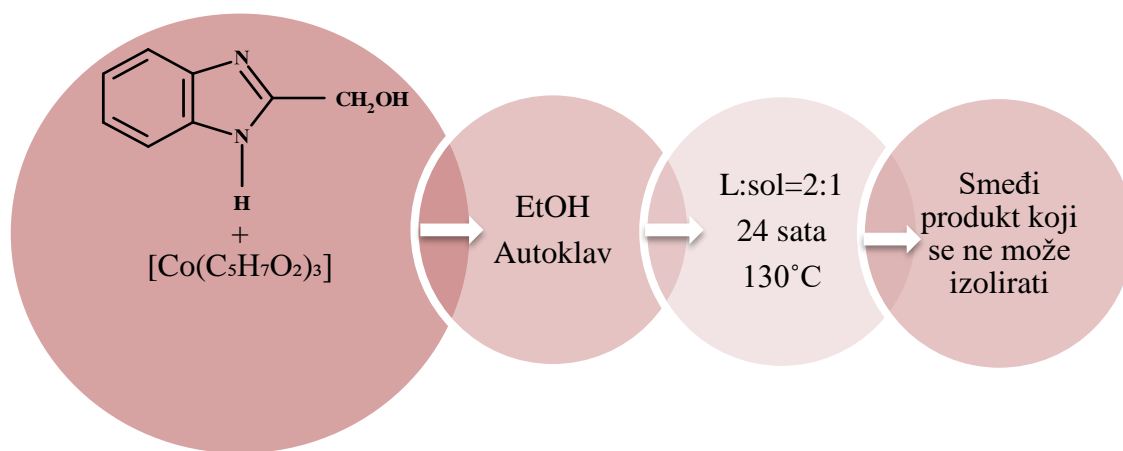
Otopi se 0,037 g (0,25 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanola i 0,178 g (0,5 mmol) tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u 15 mL etanola. Dobivena otopina prelije se u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je bistra, smeđe boje. Običnom filtracijom izdvojeno je 0,031 g sivog praha. Slika infracrvenog spektra nalazi se u prilogu (Prilog 6., Tab 5.). Dobiveni produkt topljiv je dobro u piridinu, slabo je topljiv u metanolu, etanolu, DMSO, a uopće nije topljiv u acetonitrilu i kloroformu. Prekristalizacijom u piridinu dobije se bistra matičnica smeđe boje. Produkt nije izoliran zbog sitnoće čestica.



Shema 3. Shmeatski prikaz provedenog sintetskog postupka 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u etanolu u molarnom omjeru 1:2

3.3.2.2. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 2:1

Otopi se 0,074 g (0,5 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanola i 0,089 g (0,25 mmol) tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u 15 mL etanola. Dobivena otopina prelije se u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je muljasta, smeđe boje. Precipitat je jako sitan, pa se ne može izolirati običnom filtracijom.

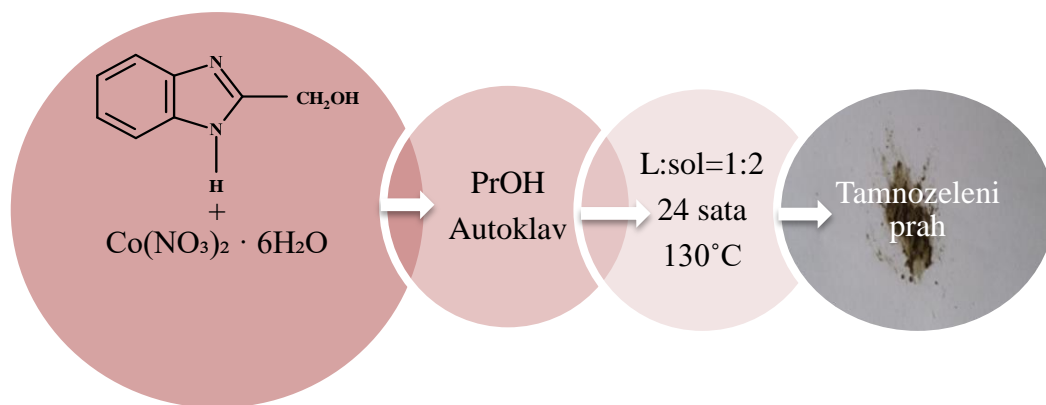


Shema 4. Shematski prikaz sintetskog postupka 1Hbenzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u etanolu u molarnom omjeru 2:1

3.3.3. Priprava kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom u propan-1-olu

3.3.3.1. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u molarnom omjeru 1:2

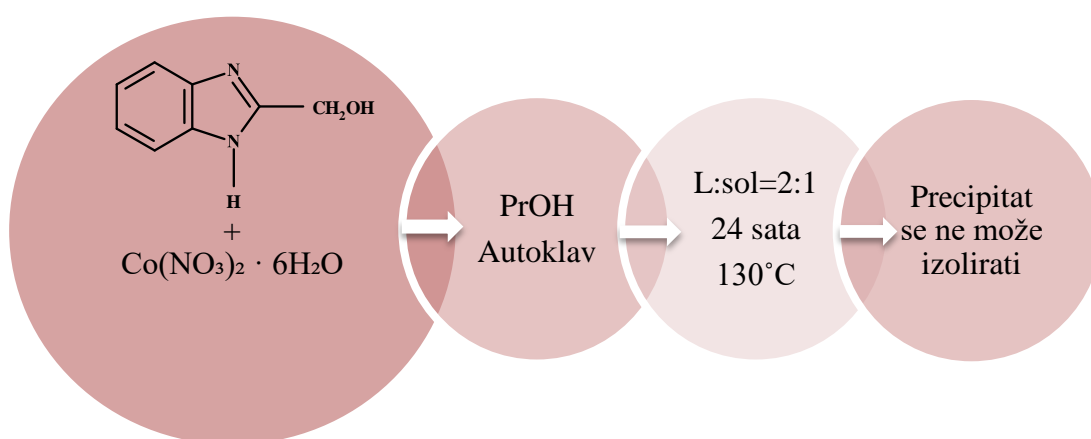
Otopi se 0,037 g (0,25 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanola i 0,147 g (0,5 mmol) kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u 15 mL propan-1-ola. Dobivena otopina se prelije u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je prozirna, žute boje. Običnom filtracijom izdvojeno je 0,046 g tamnozelenog praha. Slika infracrvenog spektra i termogram se nalaze u prilogu (IR: Prilog 7., Tab 6.; TGA: Prilog 8.)



Shema 5. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka 1H-benzimidazol-2-metanolu i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u propan-1-olu u molarnom omjeru 1:2

3.3.3.2. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanolu i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u molarnom omjeru 2:1

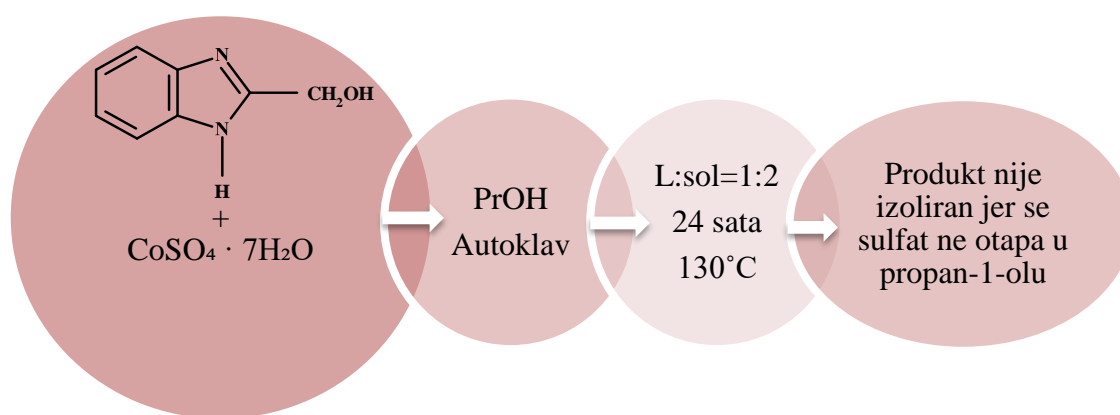
Otopi se 0,074 g (0,5 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanolu i 0,073 g (0,25 mmol) kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u 15 mL propan-1-olu. Dobivena otopina se prelije u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130°C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je izrazito muljasta, smeđe boje. Precipitat je jako sitan, pa se ne može izolirati običnom filtracijom. Produkt je slabo topljiv u metanolu, a ne otapa se u DMF i DMSO.



Shema 6. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka 1H-benzimidazol-2-metanolu i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u propan-1-olu u molarnom omjeru 2:1

3.3.3.3. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) sulfata heptahidrata u molarnom omjeru 1:2

Otopi se 0,037 g (0,25 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanola u 15 mL propan-1-ola i doda 0,141 g (0,5 mmol) kobaltovog(II) sulfata heptahidrata koji je vrlo slabo topljiv u propanolu. Dobivena otopina se prelije u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je bezbojna, kobaltov(II) sulfat heptahidrat nije izreagirao, iz čega se može zaključiti da reakcije pod ovim uvjetima ne ide.

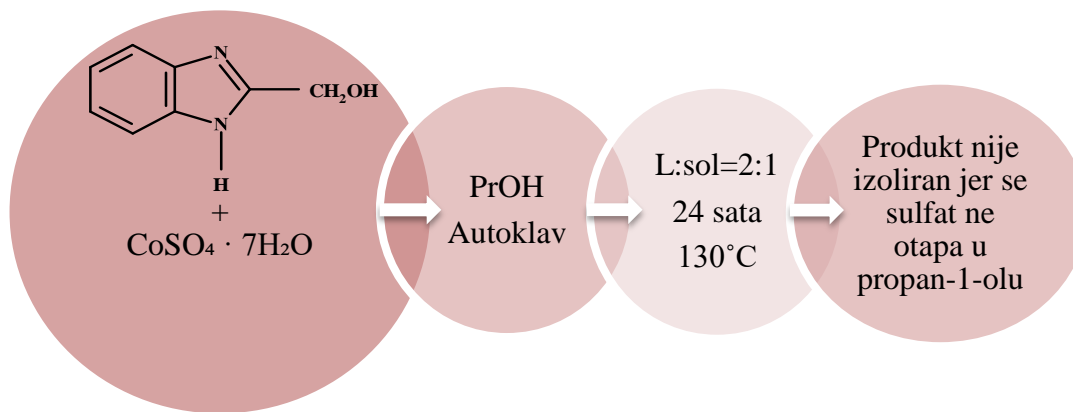


Shema 7. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka

1H-benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) sulfata heptahidrata u propan-1-olu u molarnom omjeru 1:2

3.3.3.4. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) sulfata heptahidrata u molarnom omjeru 2:1

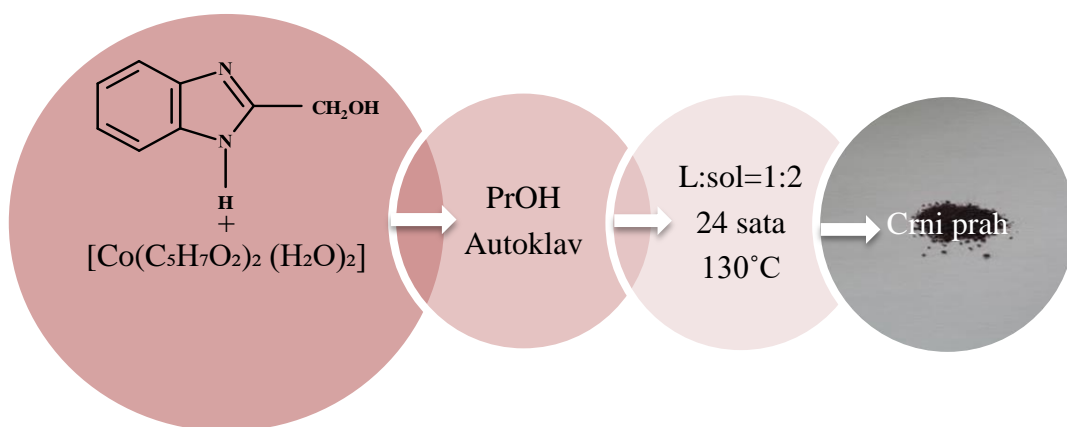
Otopi se 0,074 g (0,5 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanola i 0,070 g (0,25 mmol) kobaltovog(II) sulfata heptahidrata u 15 mL propan-1-ola. Dobivena otopina se prelije u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je prozirna i kobaltov(II) sulfat heptahidrat nije izreagirao, iz čega se može zaključiti da reakcija pod ovim uvjetima ne ide.



Shema 8. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka 1*H*-benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) sulfata heptahidrata u propan-1-olu u molarnom omjeru 2:1

3.3.3.5. *Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2*

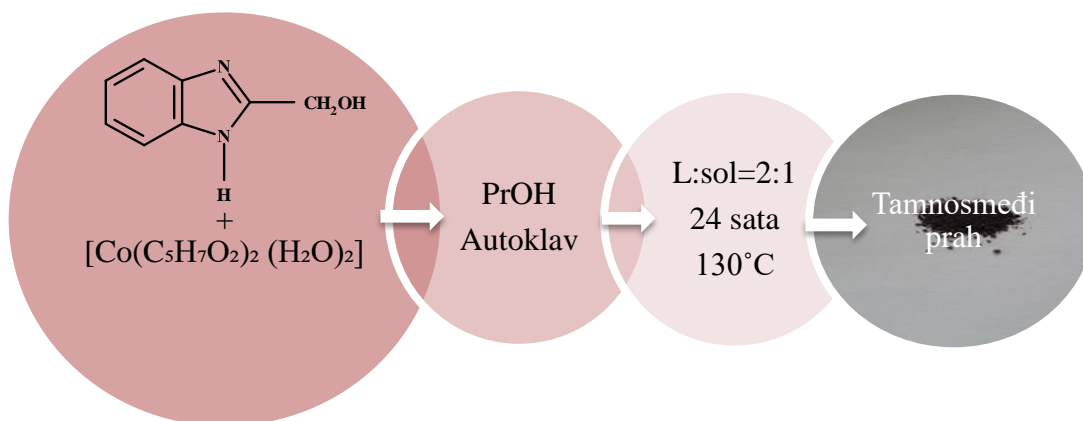
Otopi se 0,037 g (0,25 mmol) 1*H*-benzimidazol-2-metanola i 0,147 g (0,5 mmol) diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u 15 mL propan-1-ola. Dobivena otopina prelije se u teflonski spremnik, a spremnik se stavi u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je žuto-smeđe boje. Vakuum filtracijom izdvojeno je 0,041g crnog homogenog praha. Slika infracrvenog spektra i termogram produkta nalaze se u prilogu. (IR: Prilog 9., Tab 7.; TGA: Prilog 10.)



Shema 9. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka 1*H*-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u propan-1-olu u molarnom omjeru 1:2

3.3.3.6. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato)kobalta(II) u molarnom omjeru 2:1

Otopi se 0,074 g (0,5 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanola i 0,073 g (0,25 mmol) diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u 15 mL propan-1-ola. Otopina se prelije u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je žute boje. Vakuom filtracijom izdvojeno je 0,036 g tamno smeđeg praha. Slika infracrvenog spektra nalazi se u prilogu (Prilog 11., Tab 8.).



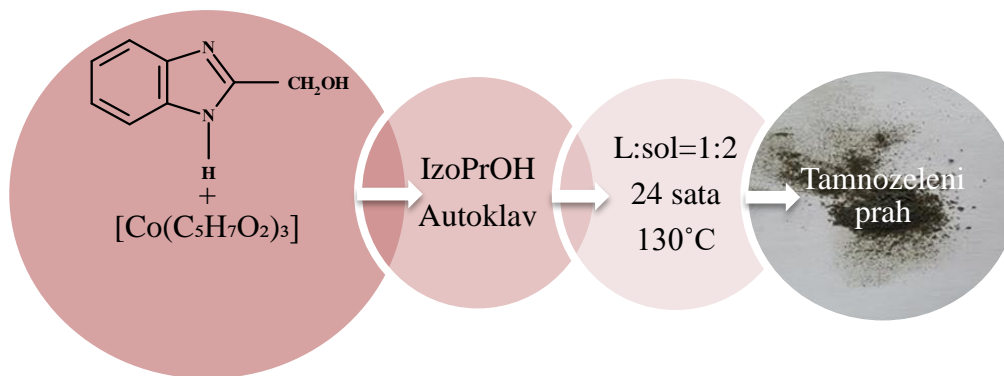
Shema 10. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka

1H-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u propan-1-olu u molarnom omjeru 2:1

3.3.4. Priprava kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom u propan-2-olu

3.3.4.1. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2

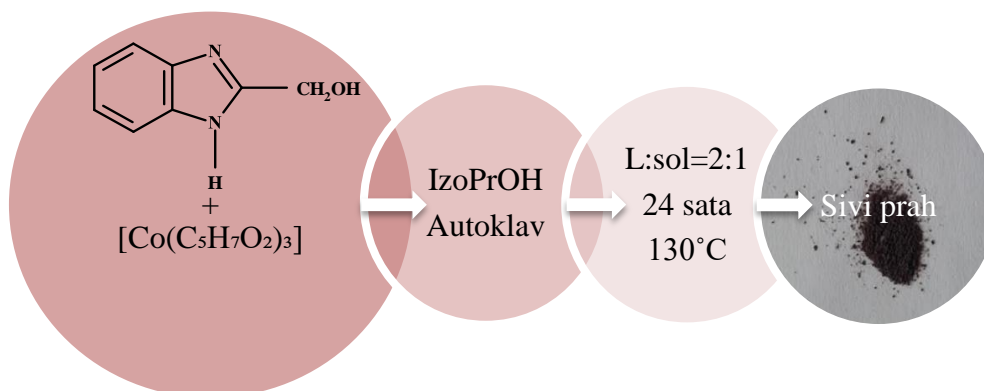
Otopi se 0,037 g (0,25 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanola i 0,178 g (0,5 mmol) tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u 15 mL propan-2-ola. Dobivena otopina prelije se u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je smeđe boje. Pomoću obične filtracije izolirano je 0,018 g tamnozelenog praha. Slika infracrvenog spektra nalazi se u prilogu (Prilog 14., Tab 9.).



Shema 11. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka 1*H*-benzimidazol-2-metanolu i *tris*(2,4-pentandionato) kobalta(III) u propan-2-olu u molarnom omjeru 1:2

3.3.4.2. *Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanolu i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 2:1*

Otopi se 0,074 g (0,5 mmol) 1*H*-benzimidazol-2-metanolu i 0,089 g (0,25 mmol) *tris*(2,4-pentandionato) kobalta(III) u 15 mL propan-2-olu. Dobivena otopina se prelije u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je žuto-smeđe boje. Običnom filtracijom izdvojeno je 0,006 g sivog praha. Slika infracrvenog spektra nalazi se u prilogu (Prilog 15., Tab 10.).



Shema 12. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka 1*H*-benzimidazol-2-metanolu i *tris*(2,4-pentandionato) kobalta(III) u propan-2-olu u molarnom omjeru 2:1

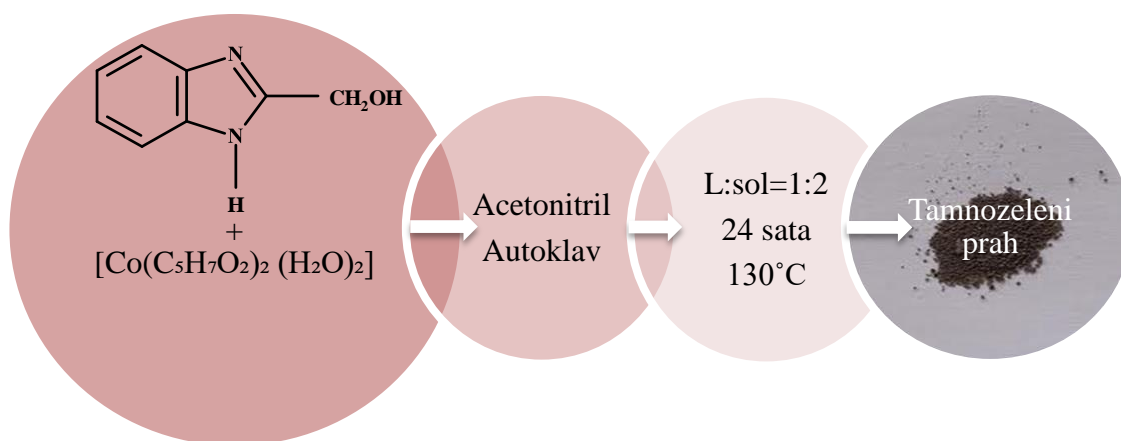
3.3.5. Priprava kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom u acetonitrilu

3.3.5.1. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanolom i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2

Otopi se 0,015 g (0,1 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanolom i 0,059 g (0,2 mmol) diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u 15 mL acetonitrila. Otopina se prelije u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je bistra, tamnozeleno boje. Vakuum filtracijom izdvojeno je 0,015 g tamnozelenog praha. Slika infracrvenog spektra i termogram nalaze se u prilogu (IR: Prilog 16., Tab 11.; TGA: Prilog 17.).



Sl.32. Matičnica nastala reakcijom 1H-benzimidazol-2-metanolom i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2 u acetonitrilu



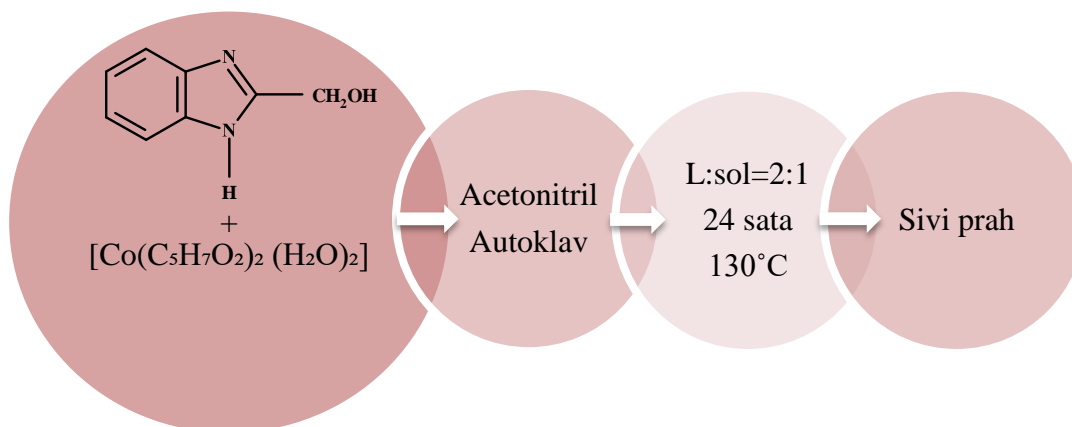
Shema 13. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka 1H-benzimidazol-2-metanolom i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u acetonitrilu u molarnom omjeru 1:2

3.3.5.2. *Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 2:1*

Otopi se 0,030 g (0,2 mmol) 1H-benzimidazol-2-metanola i 0,029 g (0,1 mmol) diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u 15 mL acetonitrila. Dobivena otopina se prelije u teflonski spremnik, a spremnik se potom stavlja u autoklav. Autoklav se zagrijava u sušioniku na 130 °C, 24 sata. Nakon hlađenja matičnica je mutna i smeđe je boje. Produkt je jako sitan, sive boje i ne može se izolirati vakuum filtracijom.



Sl.33. Matičnica nastala reakcijom 1H-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 2:1 u acetonitrilu



Shema.14. Shematski prikaz provedenog sintetskog postupka 1H-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u acetonitrilu u molarnom omjeru 2:1

4. RAZRADA I RASPRAVA

Solvotermalne sinteze primijenjene su u pokušaju pripreme kompleksa Co^{2+} i Co^{3+} s 1H-benzimidazol-2-metanolom modificirajući nekoliko faktora: ishodišnu sol ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$), otapalo (metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol i acetonitril) i molarni omjer metalne soli i liganda. Sve reakcije su provedene pri istoj temperaturi (130 °C) i u jednakom trajanju (24 sata). Otapala su odabrana s obzirom na njihova vrelišta, polarnost i topljivost reaktanata u njima.

Ishodišne soli odabrane su s obzirom na oksidacijsko stanje kobaltova iona. Također je bio važan i odabir aniona kiselinskog ostatka s obzirom na njegova bazična svojstva i time mogućnost deprotoniranja hidroksilne skupine liganda.

Većina provedenih reakcija dala je nove, homogene produkte od kojih su neki izolirani i identificirani IR i TGA instrumentalnim metodama.

Na temelju usporedbe IR spektara reaktanata i nastalih produkata, homogenosti i boji izoliranih produkata te termičkih svojstava produkata zaključeno je da se radi o novim kobaltovim spojevima. Vrlo sitni produkti nisu izolirani vakuum filtracijom, a te sinteze nisu ponovljene. Kristalični produkti nisu izolirani, iako se to očekivalo s obzirom na solvotermalni sintetski pristup.

Stoga je u okviru ovog Završnog rada izolirano i identificirano 8 produkata:

4.1. Reakcije u metanolu:

4.1.1. *Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2*

Infracrveni spektar izoliranog sirovog produkta tamnosmeđe boje razlikuje se od IR spektara samog liganda i polaznog kompleksa $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$. Opaža se pomak frekvencije vrpce istezanja u kompleksu u odnosu na njihov položaj u samom ligandu. Posebno široke vrpce istezanja koje odgovaraju vibracijama $-\text{NH}$ odnosno $-\text{OH}$ istezanja idu u prilog tezi da je ligand koordiniran na kobalt u neutralnom obliku (IR: Prilog 5., Tab.4.).

4.2. Reakcije u etanolu:

4.2.1. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2

Priprava ovog kompleksa zbivala se u analognim sintetskim uvjetima kao i prethodna reakcija u metanolu, ali je sirovi produkt izoliran kao sivi prah. IR spektar produkta razlikuje se od IR spektra liganda, ishodne soli i tamnosmeđeg produkta pripremljenog iz metanola (IR: Prilog 6., Tab.5.).

4.3. Reakcije u propan-1-olu:

4.3.1. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u molarnom omjeru 1:2

IR spektar tamnozelenog praha razlikuje se od spektara prahova dobivenih u metanolu i etanolu, a postojanje vrpce istezanja pri 3400 cm^{-1} i 2369 cm^{-1} ukazuje na koordiniranje liganda također u neutralnom obliku (IR: Prilog 7., Tab.6.).

Analiza TGA krivulje ukazuje na raspad kompleksa u jednom koraku pri čemu je ostatak od početne mase kompleksa od 3,180 mg iznosio 1,794 mg i definiran je kao zaostali crni talog pri $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ formule Co_3O_4 . Maseni udio kobalta u kompleksu stoga je izračunat i iznosi 40,38 % (TGA: Prilog 8.).

4.3.2. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2

Analogni uvjeti kao u prethodnoj reakciji, osim drugog prekursora kobaltove soli, dali su prema IR spektru i termogramu drugačiji produkt koji je izoliran kao crni prah. Oksidativni raspad spoja zbiva se u jednom koraku s zaostatkom mase od 45,910 % koji je identificiran kao Co_3O_4 i iznosi 2,613 mg. Maseni udio kobalta u kompleksu prema tim podacima iznosi 33,71 % (IR: Prilog 9., Tab.7., TGA: Prilog 10.).

4.3.3. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 2:1

Preklapanjem IR spektara ustanovljeno je da je izolirani sirovi produkt kao crni prah analogan kompleksu dobivenom pod jednakim sintetskim uvjetima kao i kompleks u kojem je stehiometrijski omjer liganda i kobaltove soli 1:2 (IR: Prilog 11., Tab.8., Prilog 12., Prilog 13.).

4.4. Reakcije u propan-2-olu:

4.4.1. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2

Produkt je izoliran kao tamnozeleni prah čiji IR spektar se razlikuje od kompleksa dobivenog analognom reakcijom u etanolu (IR: Prilog 14., Tab.9.).

4.4.2. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i tris(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 2:1

Produkt je izoliran kao sivi prah i identificiran IR spektroskopijom pri čemu je ustanovljeno da se nastali produkt razlikuje od drugih analognih produkata dobivenih u stehiometrijskom omjeru liganda 2:1, ali iz različitih soli i različitih otapala (IR: Prilog 15. Tab.10.).

4.5. Reakcije u acetonitrilu:

4.5.1. Reakcija 1H-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2

Tamnozeleni prah identificiran je IR spektroskopijom i TGA analizom. Oksidativni raspad kompleksa zbiva se u jednom koraku, a ostatak identificiran kao Co_3O_4 iznosi 30,213 % mase polaznog kompleksa (4,286 mg) što iznosi 1,295 mg odnosno udio kobalta u kompleksu iznosi 22,18 % (IR: Prilog 16., Tab.11., TGA: Prilog 17.).

5. ZAKLJUČAK

Opisane solvotermalne sinteze koje do sada nisu izvedene prilog su koordinacijskoj kemiji kobalta s navedenim ligandom i predstavljaju smjerokaz u daljnjim istraživanjima u sintetskoj koordinacijskoj kemiji kobalta. Solvotermalnim sintetskim postupkom očekivalo se pridobivanje kristaličnih produkata pogodnih za rentgensku strukturnu analizu u jediničnom kristalu.

Provedeno je niz sinteza u kojima se variralo otapalo (alkoholi, acetonitril) kao i ishodne soli kobalta (različita oksidacijska stanja kobalta, različit anion kiselinskog ostatka) kako bi se uvidjelo pod kojim sintetskim uvjetima dolazi do nastanka novih produkata.

U okviru ovog rada izolirano je 8 sirovih produkata koji su svi identificirani kao novi kompleksi kobalta na temelju boje, homogenosti i IR spektara, a tamo gdje je bilo dovoljno produkta i TGA metodom. Na temelju tih instrumentalnih metoda i njihovih ograničenja za sada se može izvesti zaključak da su produkti homoleptički te da je ligand 1*H*-benzimidazol-2-metanol koordiniran na kobalt u neutralnom obliku. Znatno postotak sadržaja kobalta u nastalim kompleksima (prema TGA analizi) upućuje na mogući zaključak o nastanku višenuklearnih kompleksa kobalta.

Ostali produkti ili nisu nastali pod zadanim sintetskim uvjetima ili ih nije bilo moguće izolirati vakuum filtracijom.

Ovako opsežne i brojne sinteze u okviru ovog Završnog rada predstavljaju smjer za daljnja istraživanja na ovim sustavima u smislu pridobivanja jediničnih kristala produkata koji su izolirani, provedbe reakcija u otapalu povratnim hladilom ili mehanokemijski kao dugim sintetskim pristupima ili variranjem uvjeta solvotermalne sinteze (vrijeme reakcije, temperatura).

6. LITERATURA

- [1] Ivan Filipović, Stjepan Lipanović: Opća i organska kemija, II. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1987., 1036.- 1041.
- [2] John Emsley: Vodič kroz elemente, Izvori, Zagreb, 2005., 207.- 209.
- [3] <http://www.pogodak.rs/putovanja/dolina-kraljeva/> od 15.4.2016.
- [4] Zora Popović, Osnove kemije organometalnih spojeva, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2012., 51.
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/Dicobalt_octacarbonyl od 28.4.2017.
- [6] https://en.m.wikipedia.org/wiki/Tetracobalt_dodecacarbonyl od 28.4.2017.
- [7] www.chm.bris.ac.uk/motm/cobalt-chloride/cobalt-chloridejs.htm
- [8] <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000001/the-equilibrium-between-two-coloured-cobalt-species?cmpid=CMP00005957> od 28.4.2017.
- [9] Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslava Krlež, Zagreb, 1980., 7. svezak, 176-183.
- [10] <https://dir.indiamart.com/impcat/cobalt-chloride.html> od 11.3.2017.
- [11] http://onyxmet.pl/?route=product/product&product_id=1271 od 20.5.2016.
- [12] <https://dir.indimart.com/impcat/cobalt-sulfate.html> od 11.3.2017.
- [13] <https://dir.indiamart.com/impcat/cobaltous-nitrate.html> od 11.3.2017
- [14] http://onyxmet.com/?route=product/product&path=70&product_id=1108 od 20.5.2016.
- [15] <http://www.indiamart.com/marutienterprise/> od 20.5.2016.
- [16] P.Gregory: 9.12- Metal Complexes as Speciality Dyes and Pigment, AVECIA Ltd., Manchester, UK , 550.
- [17] <http://pigmentseller.com/1-1-8b-pigment-red-122.html> od 15.6.2016.
- [18] <http://www.honorpigment.com/pigment-red-179-superfast-red-b> od 15.6.2016.
- [19] <http://italian.causticsodamanufacturers.com/sale-3876346-blue-s463-color-pigments-for-playground-surface-pigment-colorants-147-14-8.html> od 15.6.2016.

A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1*H*-benzimidazol-2-metanolom

- [20] <https://lilyabsinthe.com/2015/05/14/mauveine/> od 15.6.2016.
- [21] <http://www.peitpl.com/lac-dye.htm> od 28.4.2017.
- [22] <http://www.colorantshistory.org/TurkeyRed.html> 28.4.2017.
- [23] <http://www.kremer-pigmente.com/fr/404.html> od 15.6.2016.
- [24] http://popcoutureng.com/index.php?route=product/product&product_id=282 od 28.4.2017.
- [25] Đurđica Parac-Osterman, Boris Karaman: Osnove teorije bojenja tekstila, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2013, 112. i 208.
- [26] <https://dir.indiamart.com/impcat/direct-blue-dye.html?biz=20> od 28.4.2017.
- [27] <https://dir.indiamart.com/ahmedabad/solvent-dyes.html> od 11.3.2017.
- [28] <http://www.honorpigment.com/pigment-red-57-1---superfast-red-bgl> od 18.6.2016.
- [29] http://www.asianproducts.com/hotproduct/manufacture_c.i.-pigment-blue-15:6_1.htm od 18.6.2016.
- [30] <https://dir.indiamart.com/impcat/direct-blue-dye.html> od 11.3.2017.
- [31] <http://colourlex.com/project/cobalt-titanate-green/> od 14.5.2016.
- [32] <https://www.pinterest.com/pin/84231455510997028/> od 28.4.2017.
- [33] <http://colourlex.com/project/cerulean-blue/> od 14.5.2016.
- [34] <https://www.pinterest.com/explore/blue-dress-accessories/> od 28.4.2017.
- [35] <http://colourlex.com/project/cobalt-yellow/> od 14.5.2016.
- [36] <https://www.pinterest.com/pin/60235713744411283/> od 28.4.2017.
- [37] <http://colourlex.com/project/cobalt-violet/> od 14.5.2016.
- [38] <https://www.pinterest.com/pin/244179611022252012/> od 28.4.2017
- [39] <http://colourlex.com/project/smalt/> od 14.5.2016.
- [40] <https://www.pinterest.com/pin/157907530663972284/> od 28.4.2017.
- [41] <http://colourlex.com/project/cobalt-blue/> od 14.5.2016.
- [42] <http://www.theblondesalad.com/tag/bags> od 28.4.2017.

A. Judin: Solvothermalne sinteze kompleksa kobalta s 1*H*-benzimidazol-2-metanolom

[43] <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-black-8.html> od 20.6.2016.

[44] <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-black-1.html> od 20.6.2016

[45] Gérard Demazeau: Solvothermal Processes: Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends, ICMCB, CNRS-Université de Bordeaux, 87 Avenue du Dr. A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France, 999.-1004.

[46] Marijela Bašić, Helena Vibovec: Usporedba učinkovitosti ekstrakcije antocijana i tanina iz pokožice grožđa Plavac mali ionskim tekućinama i klasičnim postupcima ekstrakcije, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb 2013., 21.

[47] <http://austinpublishinggroup.com/analytical-pharmaceutical-chemistry/fulltext/ajapc-v1-id1009.php> od 28.4.2017.

[48] http://www.huntresearchgroup.org.uk/research/research_il_introduction.html od 28.4.2017.

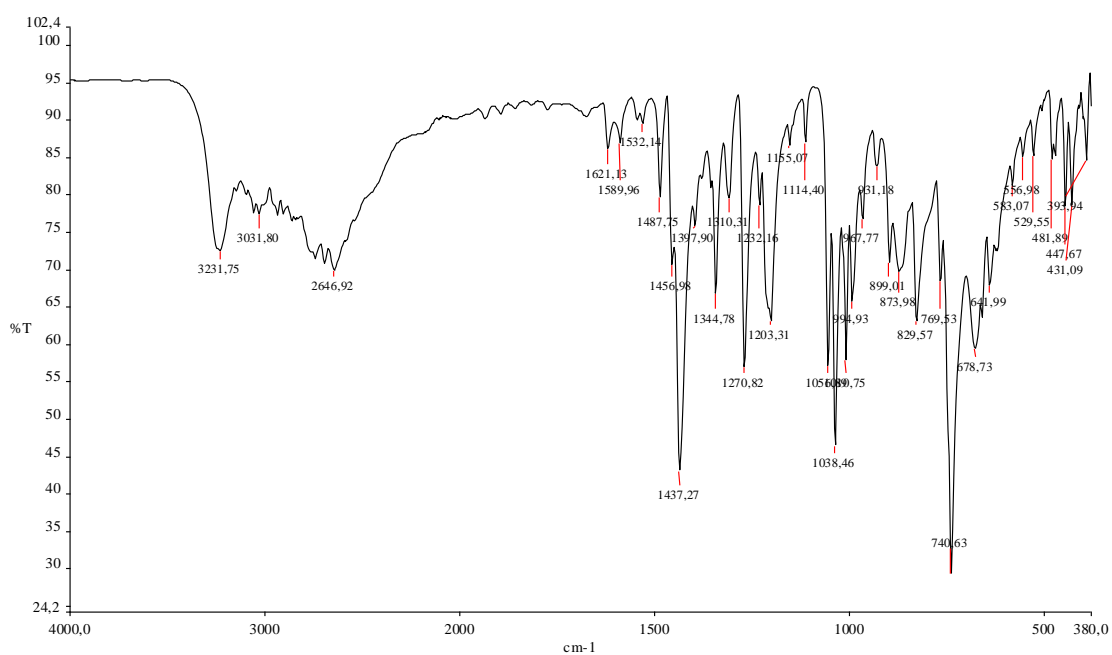
[49] T.Moller, Inorg. Synth., **5** (1957) 188., 39.

[50] Journal of Chemical Education, Volume 59, Number **5**, May 1982, 422-423.

7. PRILOZI



Prilog 1. Instrument spektrofotometar Perkin-Elmer Spectrum 100 i instrument za termičke analize Perkin Elmer Pyris 1 TGA Thermogravimetric analyzer

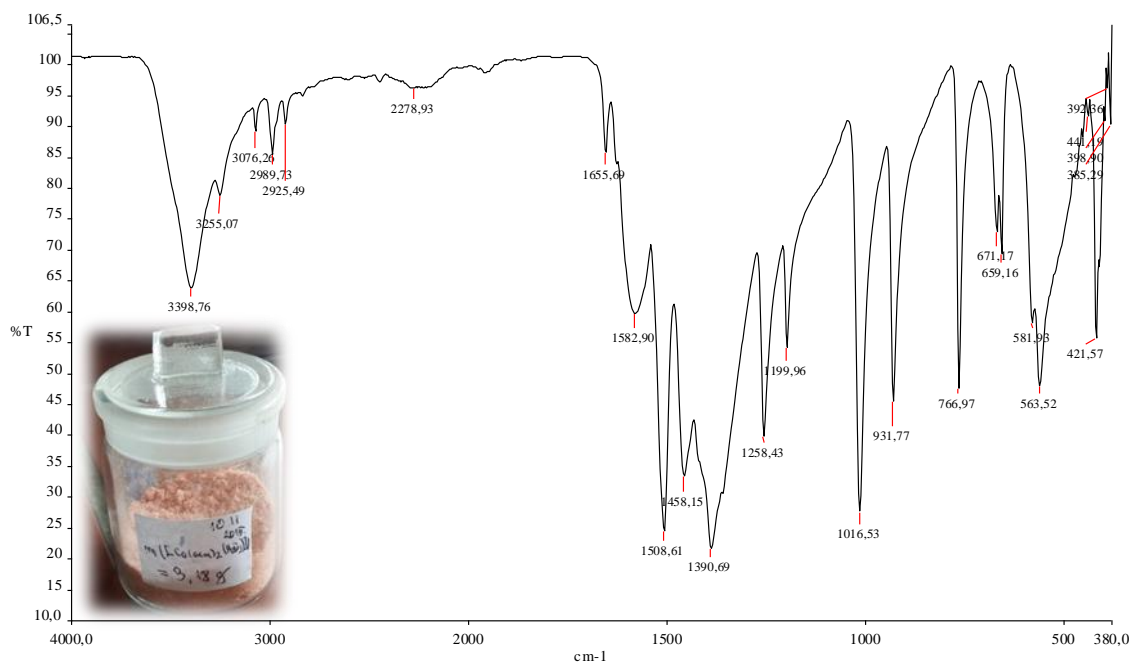


Prilog 2. Infracrveni spektar 1*H*-benzimidazol-2-metanol (liganda)

A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1H-benzimidazol-2-metanolom

Tab 1. Maksimumi infracrvenog spektra 1H-benzimidazol-2-metanola (liganda)

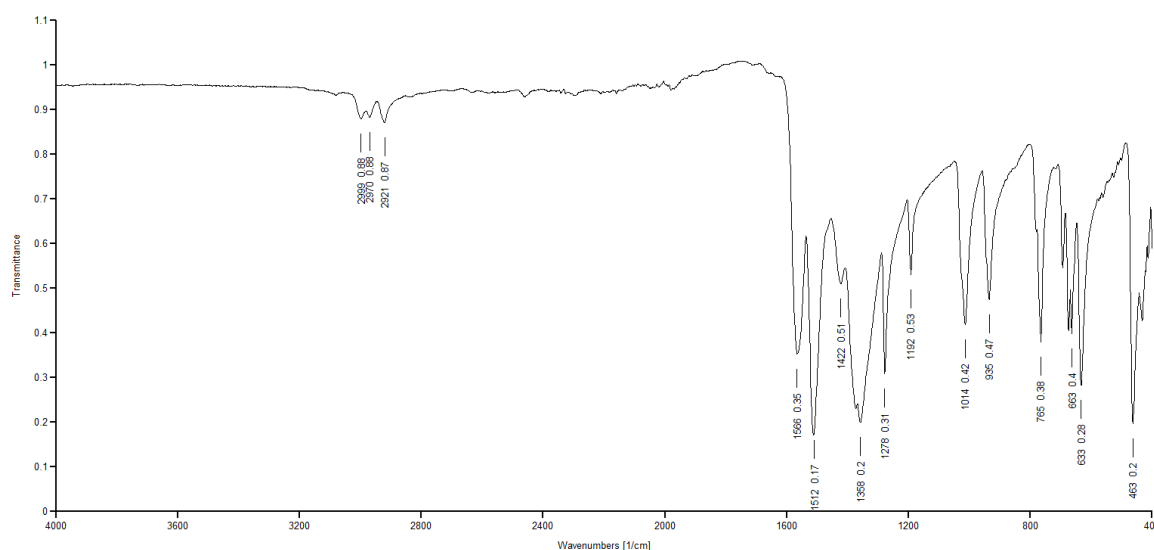
Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}
3232	1354	968	583
3032	1310	931	557
2647	1271	899	530
1621	1232	874	482
1590	1203	830	448
1532	1155	770	431
1488	1114	741	394
1457	1038	679	
1398	995	642	



Prilog 3. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Tab 2. Apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra [Co(C₅H₇O₂)₂(H₂O)₂]

Valni broj/ cm ⁻¹	Valni broj/ cm ⁻¹	Valni broj/ cm ⁻¹	Valni broj/ cm ⁻¹	Valni broj/ cm ⁻¹
3399	2279	1391	767	441
3255	1656	1258	671	422
3076	1583	1200	659	399
2990	1509	1016	582	392
2925	1458	932	564	385

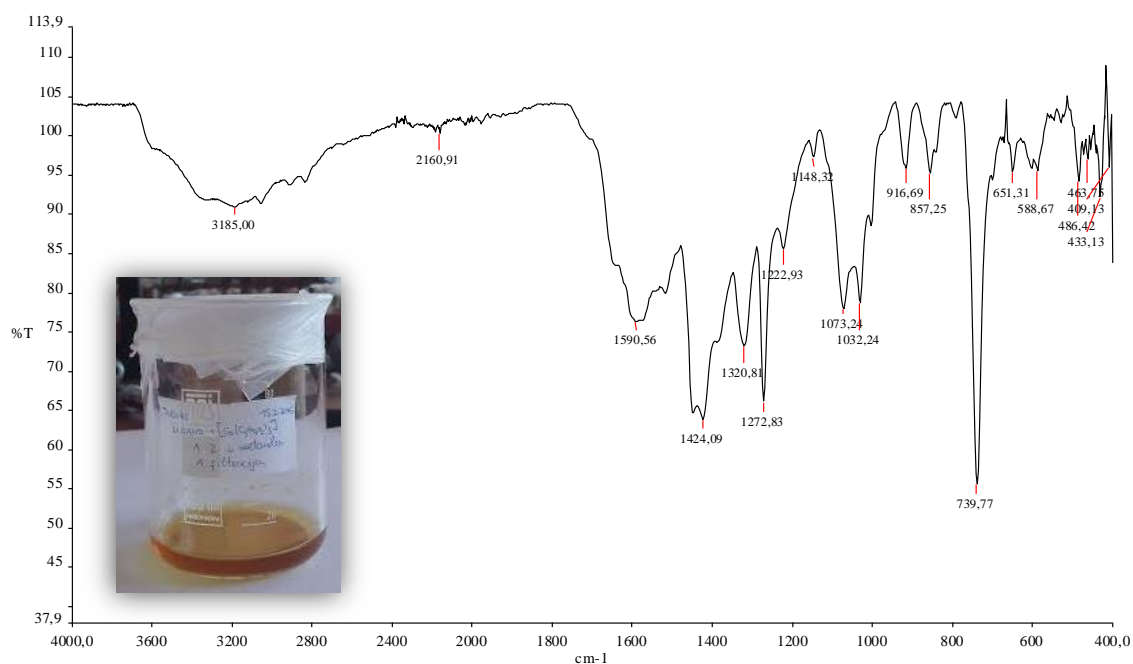


Prilog 4. Infracrveni spektar [Co(C₅H₇O₂)₃]

Tab.3. Apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra [Co(C₅H₇O₂)₃]

Valni broj/ cm ⁻¹	Valni broj/ cm ⁻¹	Valni broj/ cm ⁻¹
29991	14221	9350
29701	13580	7650
29211	12780	6630
15660	11921	6330
15120	10140	4630

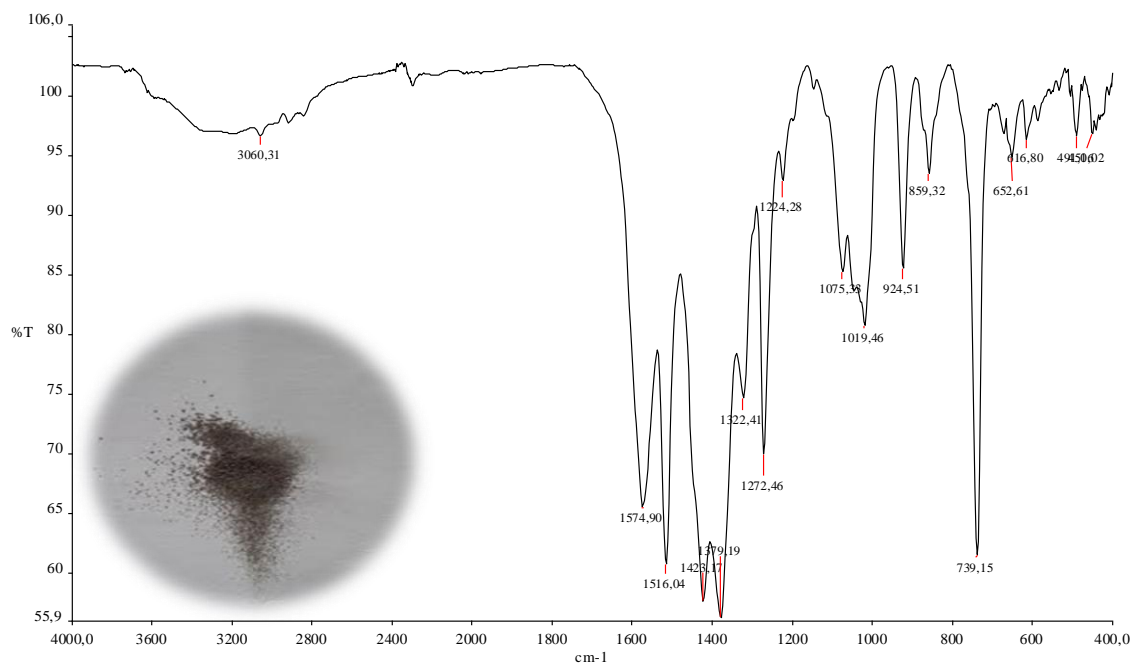
A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1*H*-benzimidazol-2-metanolom



Prilog 5. Infracrveni spektar produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanolu i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ u molarnom omjeru 1:2 u metanolu

Tab 4. Apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra 1*H*-benzimidazol-2-metanolu i *tris*(2,4-pentandionato) koblata(III) u molarnom omjeru 1:2 u metanolu

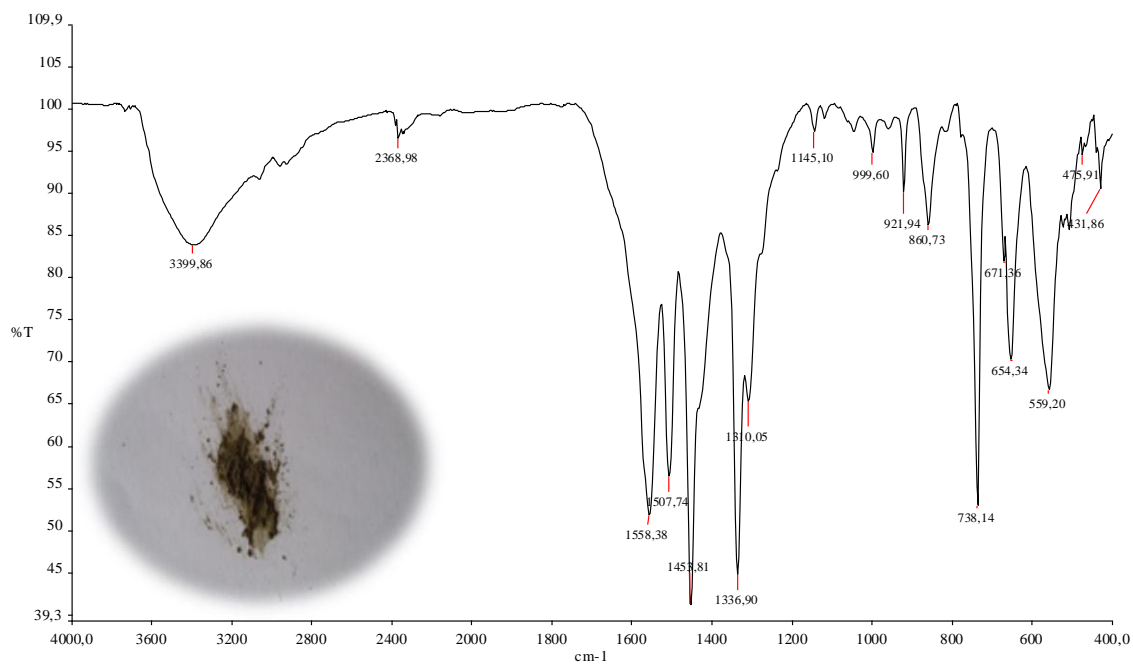
Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}
3185	1273	917	486
2161	1223	857	464
1591	1148	740	433
1424	1073	651	409
1321	1032	589	



Prilog 6. Infracrveni spektar produkata sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanol i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ u molarnom omjeru 1:2 u etanolu

Tab 5. Apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra 1*H*-benzimidazol-2-metanol i *tris*(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2 u etanolu

Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}
3060	1379	1075	739
1575	1322	1019	653
1516	1272	925	617
1424	1224	859	495

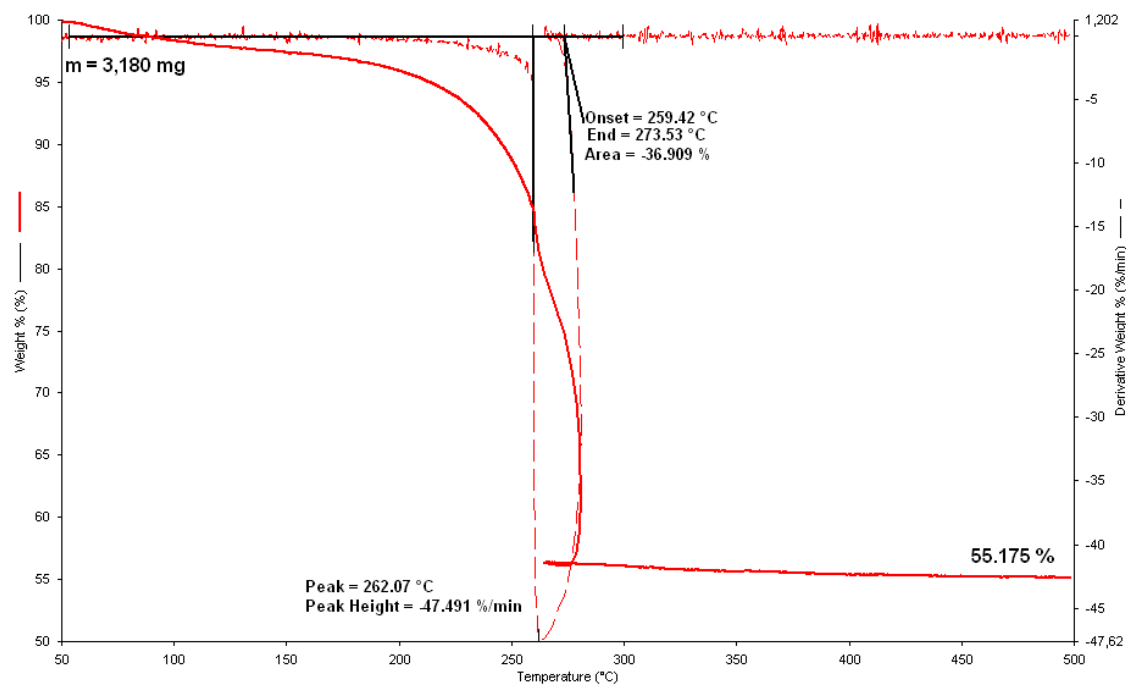


Prilog 7. Infracrveni spektar produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanolu i $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ u molarnom omjeru 1:2 u propan-1-olu

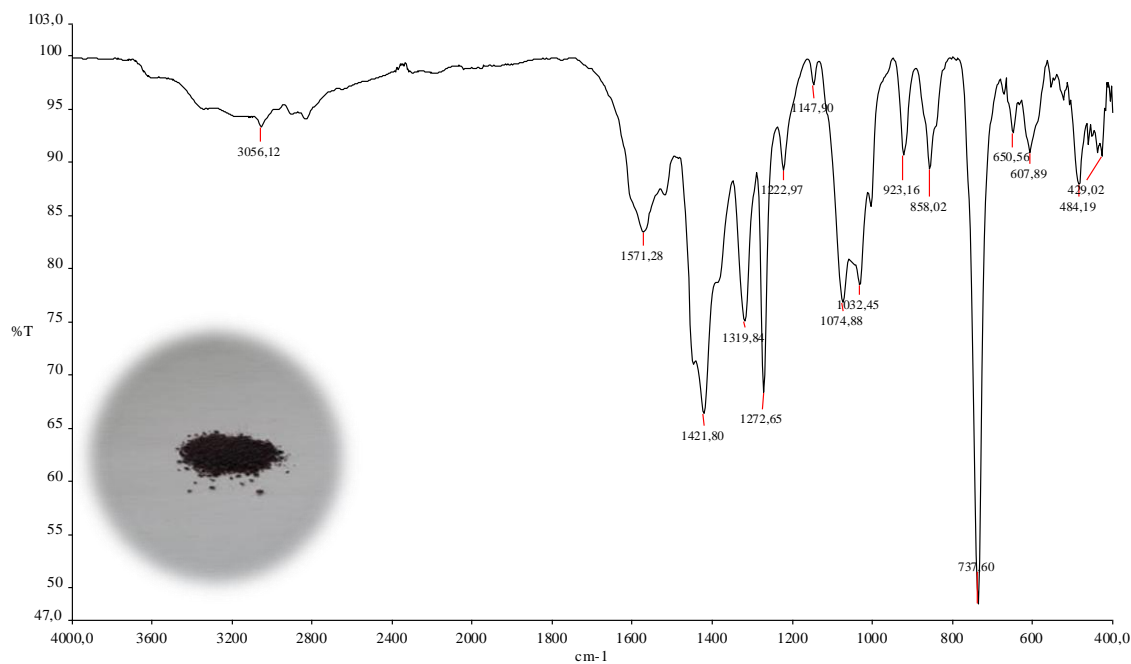
Tab 6. Apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra 1*H*-benzimidazol-2-metanolu i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u molarnom omjeru 1:2 u propan-1-olu

Valni broj/ cm ⁻¹	Valni broj/ cm ⁻¹	Valni broj/ cm ⁻¹
3400	1310	671
2369	1145	654
1558	1000	559
1508	922	476
1454	861	432
1337	738	

A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1*H*-benzimidazol-2-metanolom



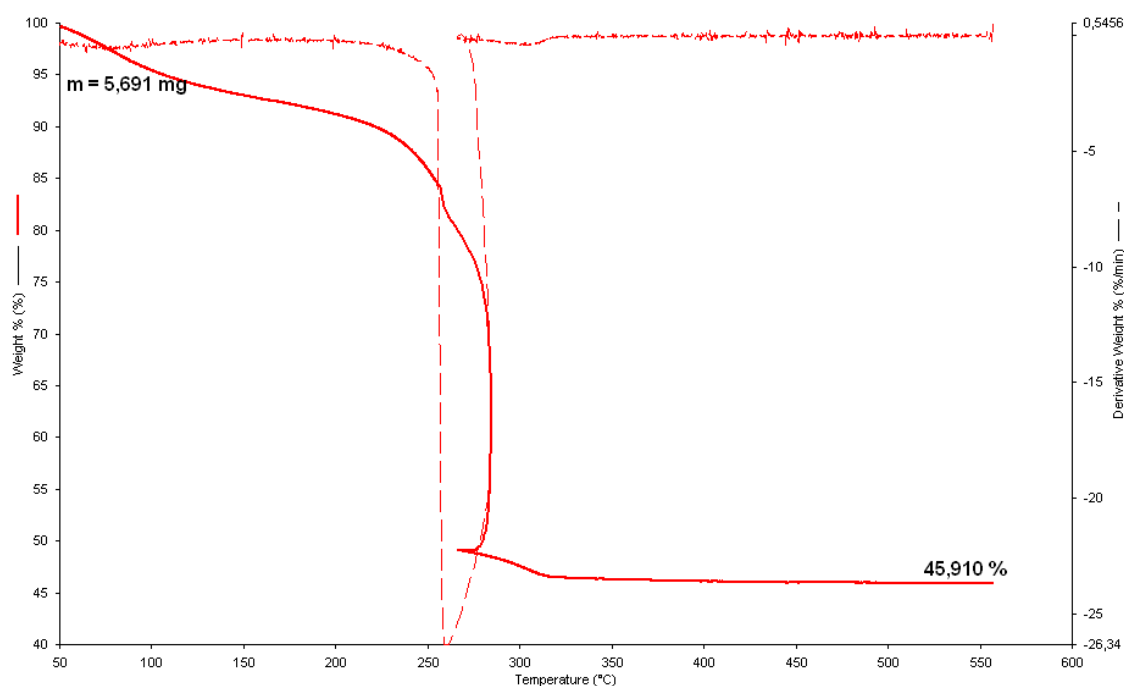
Prilog 8. Termogram produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanolu i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u molarnom omjeru 1:2 u propan-1-olu



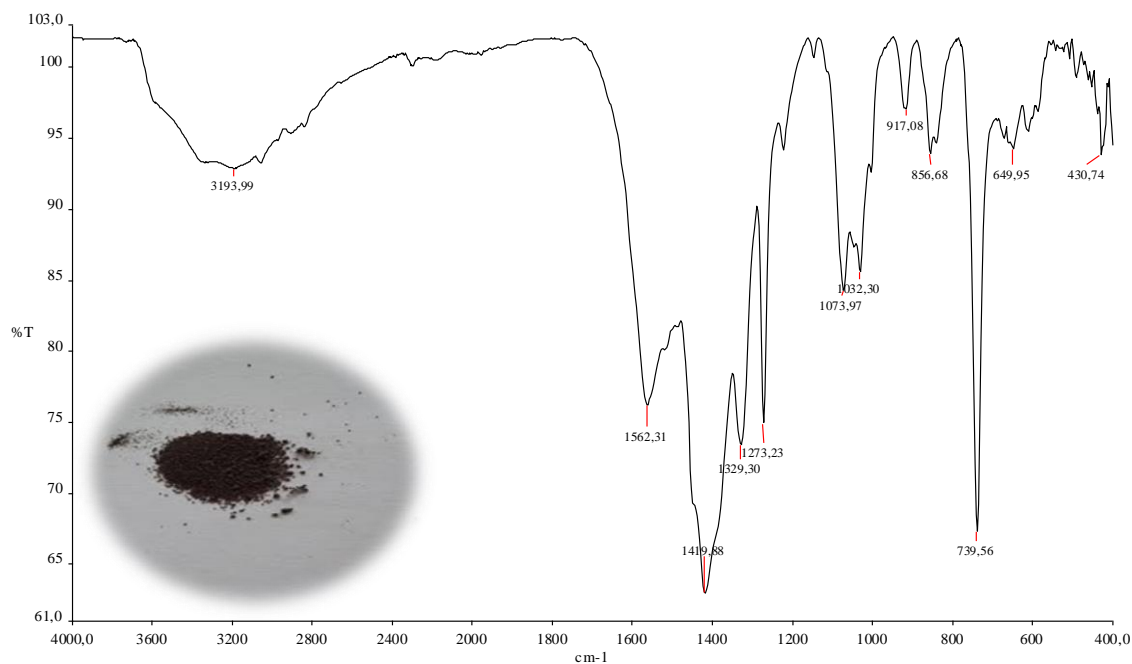
Prilog 9. Infracrveni spektar produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanolu i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ u molarnom omjeru 1:2 u propan-1-olu

Tab 7. Apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra 1*H*-benzimidazol-2-metanola i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$ u molarnom omjeru 1:2 u propan-1-olu

Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}
3056	1273	1032	651
1571	1223	923	608
1422	1148	858	484
1320	1075	738	429



Prilog 10. Termogram produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2 u propan-1-olu

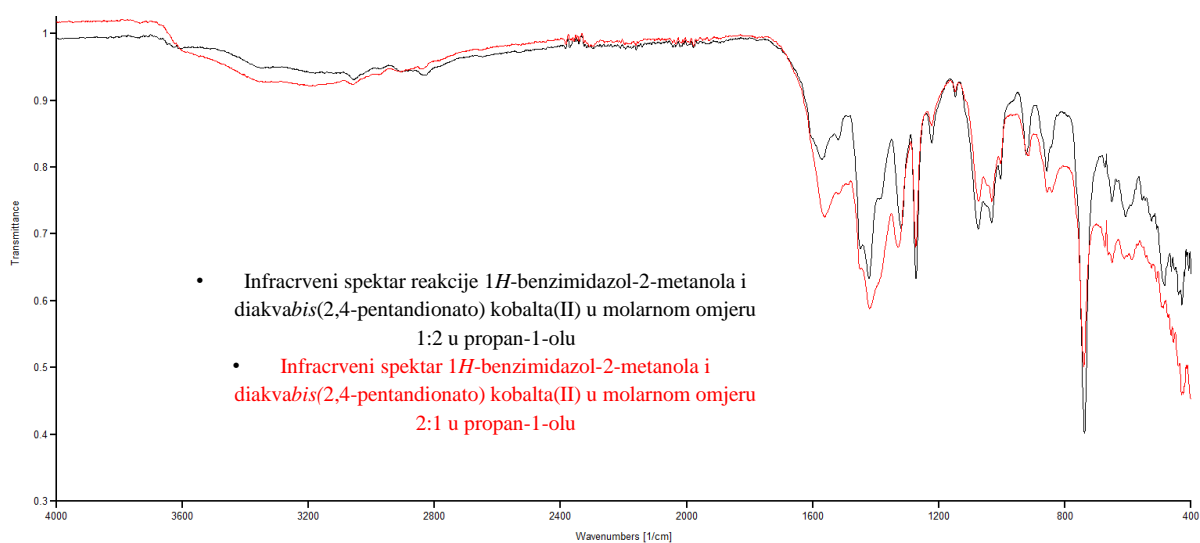


Prilog 11. Infracrveni spektar produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanola i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ u molarnom omjeru 2:1 u propan-1-olu

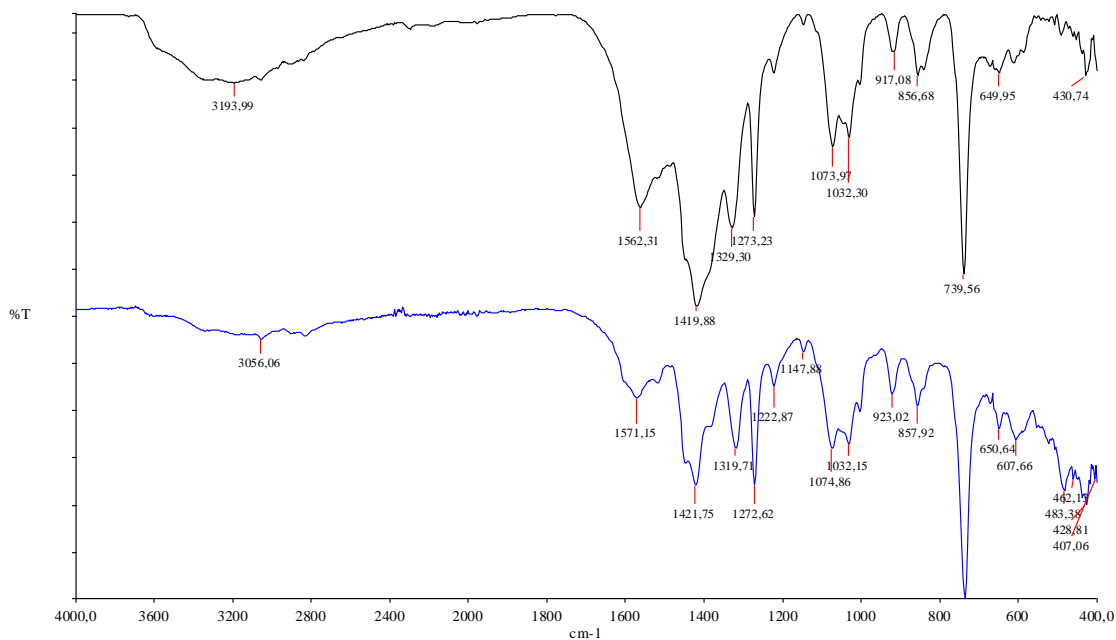
Tab 8. Apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra 1*H*-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 2:1 u propan-1-olu

Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}
3194	1032
1562	917
1420	857
1330	740
1273	650
1074	431

A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1*H*-benzimidazol-2-metanolom

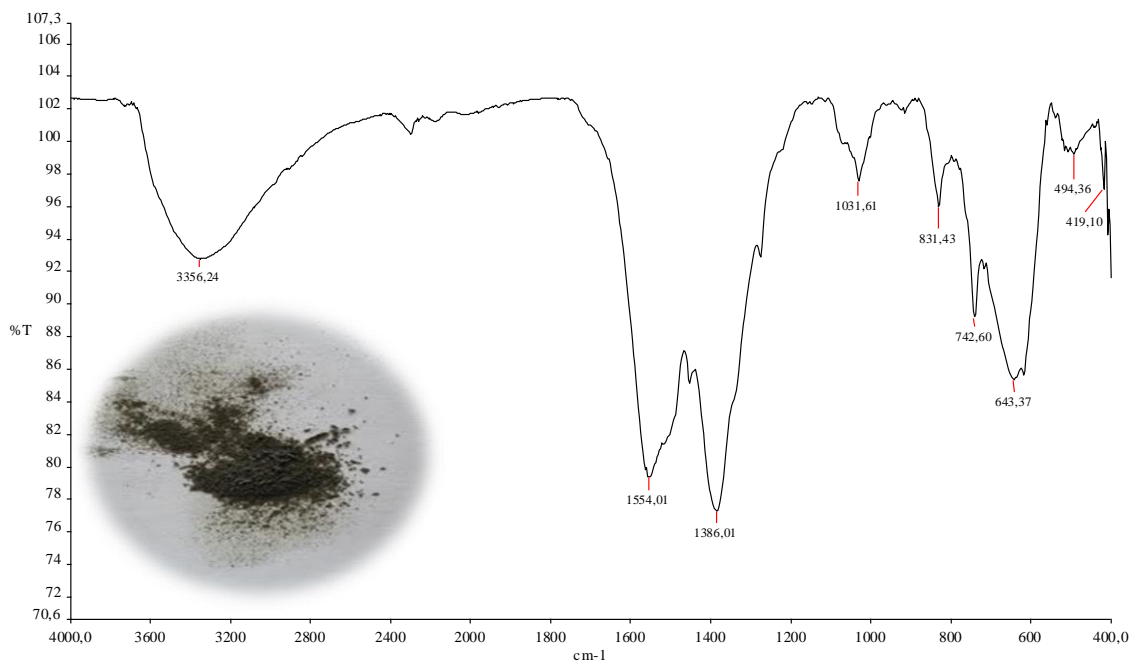


Prilog 12. Preklapljeni infracrveni spektri produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanol i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ u molarnim omjerima 1:2 i 2:1 u propan-1-olu



Prilog 13. Paralelni prikaz spektara produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanol i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ u molarnim omjerima 1:2 i 2:1 u propan-1-olu

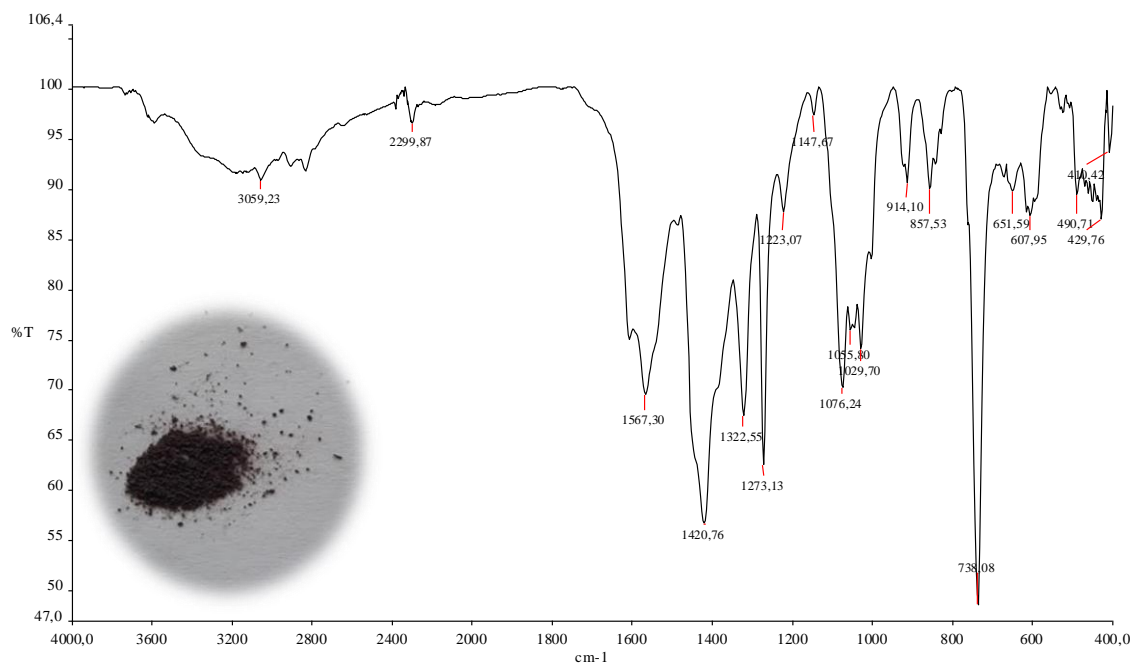
A. Judin: Solvotermalne sinteze kompleksa kobalta s 1*H*-benzimidazol-2-metanolom



Prilog 14. Infracrveni spektar produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanolom i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ u molarnom omjeru 1:2 u propan-2-olu

Tab 9. Apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra 1*H*-benzimidazol-2-metanolu i *tris*(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 1:2 u propan-2-olu

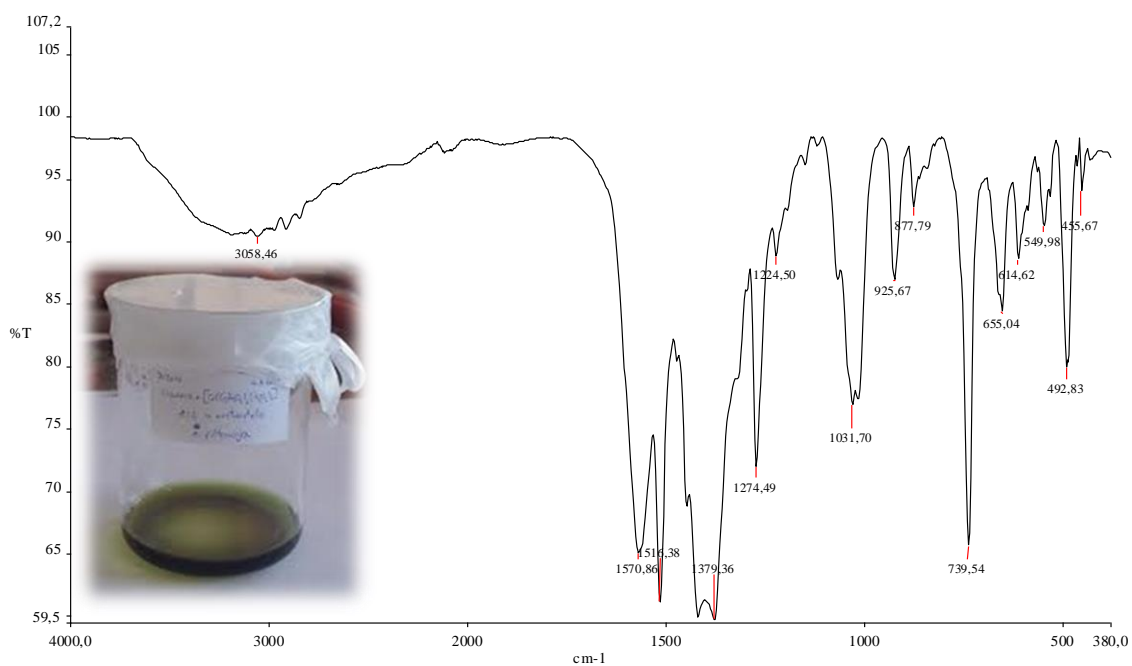
Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}
3356	1032	643
1554	831	494
1386	743	419



Prilog 15. Infracrveni spektar produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metnola i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ u molarnom omjeru 2:1 u propan-2-olu

Tab 10. Apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra 1*H*-benzimidazol-2-metnola i *tris*(2,4-pentandionato) kobalta(III) u molarnom omjeru 2:1 u propan-2-olu

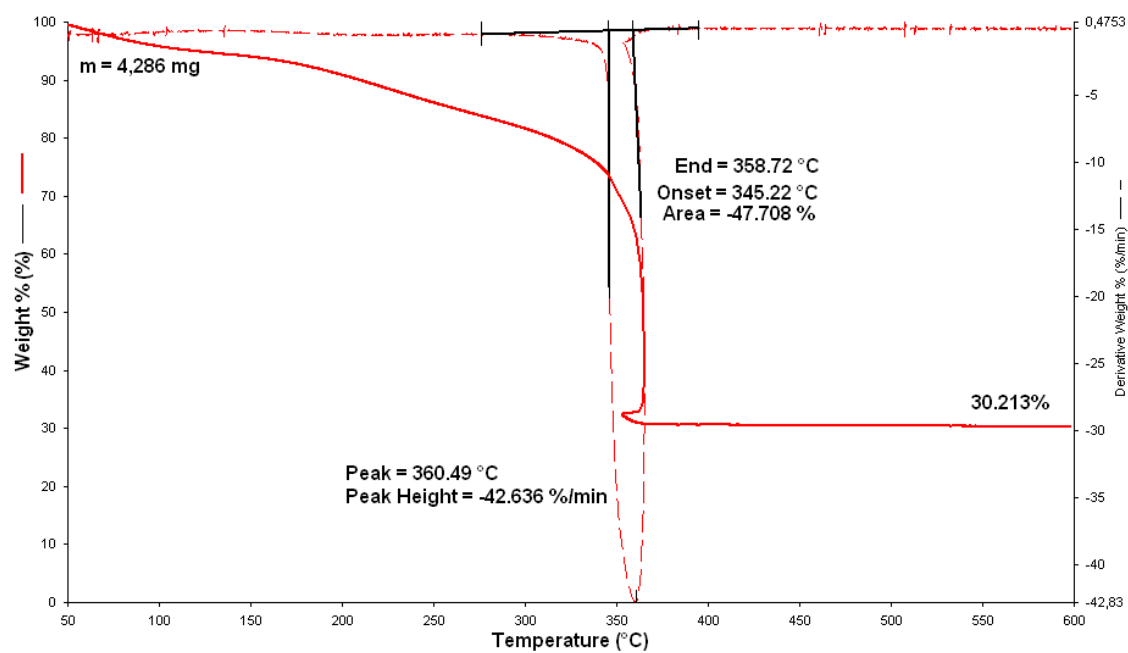
Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}
3059	1030
2300	914
1567	858
1421	738
1323	652
1273	608
1223	491
1148	430
1076	410
1056	



Prilog 16. Infracrveni spektar produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metnola i $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ u molarnom omjeru 1:2 u acetonitrilu

Tab 11. Apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra 1*H*-benzimidazol-2-metnola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2 u acetonitrilu

Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}	Valni broj/ cm^{-1}
3058	1225	655
1571	1032	615
1516	926	550
1379	878	493
1274	740	456



Prilog 17. Termogram produkta sinteze 1*H*-benzimidazol-2-metanola i diakvabis(2,4-pentandionato) kobalta(II) u molarnom omjeru 1:2 u acetonitrilu

8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam u Zagrebu 10. ožujka 1994. godine. Osnovnu školu završila sam u OŠ Jure Kaštelana i pohađala sam XIII. gimnaziju u Zagrebu.

Godine 2013. upisala sam preddiplomski studij Tekstilne tehnologije i inženjerstva i na drugoj godini odabrala smjer Tekstilna kemija, materijali i ekologija. Govorim i pišem engleski jezik, te znam osnove njemačkog jezika. U slobodno vrijeme bavim se čitanjem knjiga, šetanjem psa u prirodi i pohađam tečaj njemačkog jezika.