

Sinteza i kristalne strukture koordinacijskih polimera kobalta(II) s odabranim halonikotinatima i bispiridilnim ligandima

Brajica, Lara

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:434075>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-01**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**SINTEZA I KRISTALNE STRUKTURE KOORDINACIJSKIH POLIMERA
KOBALTA(II) S ODABRANIM HALONIKOTINATIMA I BISPIRIDILNIM
LIGANDIMA**

DIPLOMSKI RAD

**LARA BRAJICA
Matični broj: 146**

Split, studeni 2022.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE
ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA**

**SINTEZA I KRISTALNE STRUKTURE KOORDINACIJSKIH POLIMERA
KOBALTA(II) S ODABRANIM HALONIKOTINATIMA I BISPIRDILNIM
LIGANDIMA**

DIPLOMSKI RAD

**LARA BRAJICA
Matični broj: 146**

Split, studeni 2022.

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

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF COBALT(II)
COORDINATION POLYMERS WITH SELECTED HALONICOTINATES AND
BISPYRIDYL LIGANDS**

MASTER THESIS

**LARA BRAJICA
Parent number: 146**

Split, November 2022

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Diplomski studij Kemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

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

Mentor: doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec

SINTEZA I KRISTALNE STRUKTURE KOORDINACIJSKIH POLIMERA KOBALTA(II) S ODABRANIM HALONIKOTINATIMA I BISPIRIDILNIM LIGANDIMA

Lara Brajica, 146

Sažetak:

Pripremljeni su koordinacijski polimeri kobaltovog(II) iona s miješanim ligandima - derivatima nikotinske kiseline (6-bromnikotinska kiselina (6-BrnicH) i 6-klornikotinska kiselina (6-ClnicH)) te bispiridilnim ligandima 1,2-bis(4-piridil)etanom (1,2-bpetan) i 1,2-bis(4-piridil)etenom (1,2-bpeten). Kao otapalo korišten je N,N-dimetilformamid, DMF. Dobiveni su koordinacijski polimeri: $[\text{Co}(6\text{-BrnicH})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$, $[\text{Co}(6\text{-BrnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ i $[\text{Co}(6\text{-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$. U $[\text{Co}(6\text{-BrnicH})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$, kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O1 i O2 atomima karboksilata iz O,O'-kelatirajućeg 6-bromnikotinatnog liganda, s O3 i O4 atomima iz dva različita O,O'-premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda te s piridinskim N3 i N4 atomima iz dvije različite molekule 1,2-bis(4-piridil)etana. U $[\text{Co}(6\text{-BrnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O3 i O4 atomima karboksilata iz O,O'-kelatirajućeg 6-bromnikotinatnog liganda, s O1 i O2 atomima iz dva različita O,O'-premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda te s piridinskim N3 i N4 atomima iz dvije različite molekule 1,2-bis(4-piridil)etena. U $[\text{Co}(6\text{-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O3 i O4 atomima karboksilata iz O,O'-kelatirajućeg 6-klornikotinatnog liganda, s O1 i O2 atomima iz dva različita O,O'-premošćujuća 6-klornikotinatna liganda te s piridinskim N3 i N4 atomima iz dvije različite molekule 1,2-bis(4-piridil)etena. Molekule 1,2-bpetana i 1,2-bpetena premošćuju kobaltove(II) ione dajući beskonačni jednodimenzijski polimerni lanac. Spojevi su karakterizirani IR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom (TGA) te diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Kristalne strukture navedenih spojeva određene su metodom difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalu.

Ključne riječi: koordinacijski polimeri, kobalt(II), 6-bromnikotinska kiselina, 6-klornikotinska kiselina, 1,2-bis(4-piridil)etan, 1,2-bis(4-piridil)eten, IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA), rentgenska strukturna analiza na monokristalu

Rad sadrži: 52 strane, 35 slika, 13 tablica, 9 slika u prilogu, 18 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Vesna Sokol, predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević, član
3. Doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec, mentor

Datum obrane: 4. studenog 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

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

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis was approved by the Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25, held on the 18th March 2022.

Mentor: Assist. Prof. Boris-Marko Kukovec

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF COBALT(II) COORDINATION POLYMERS WITH SELECTED HALONICOTINATES AND BISPYRIDYL LIGANDS

Lara Brajica, 146

Summary:

Cobalt(II) coordination polymers with nicotinic acid derivatives (6-bromonicotinic (6-BrnicH) and 6-chloronicotinic acid (6-ClnicH)) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (1,2-bpethane) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethene (1,2-bpethene) were prepared. The solvent used was N,N-dimethylformamide, DMF. The obtained coordination polymers were [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpethane)]_n, [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpethene)]_n and [Co(6-ClnicH)₂(1,2-bpethene)]_n. In [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpethane)]_n, the cobalt(II) ion is octahedrally coordinated by O1 and O2 carboxylate atoms of the *O,O'*-chelating 6-bromonicotinate ligand, by O3 and O4 atoms from two different *O,O'*-bridging 6-bromonicotinate ligand and by pyridine N3 and N4 atoms from two different molecules of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. In [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpethene)]_n, the cobalt(II) ion is octahedrally coordinated by O3 and O4 carboxylate atoms of the *O,O'*-chelating 6-bromonicotinate ligand, by O1 and O2 atoms from two different *O,O'*-bridging 6-bromonicotinate ligand and by pyridine N3 and N4 atoms from two different molecules of 1,2-bis(4-pyridyl)ethene. In [Co(6-ClnicH)₂(1,2-bpethene)]_n, the cobalt(II) ion is octahedrally coordinated by O3 and O4 carboxylate atoms of the *O,O'*-chelating 6-chloronicotinate ligand, by O1 and O2 atoms from two different *O,O'*-bridging 6-chloronicotinate ligand and by pyridine N3 and N4 atoms from two different molecules of 1,2-bis(4-pyridyl)ethene. The bridging 1,2-bpethane and 1,2-bpethene ligands connect cobalt(II) ions into infinite one-dimensional polymeric chains. The compounds were characterized by IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The crystal structures of these compounds were determined by the single-crystal X-ray structural analysis.

Key words: coordination polymers, cobalt(II), 6-bromonicotinic acid, 6-chloronicotinic acid, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, 1,2-bis(4-pyridyl)ethene, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), single-crystal X-ray diffraction

Thesis contains: 52 pages, 35 figures, 13 tables, 9 supplementary materials, 18 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Prof. Vesna Sokol, chair
2. Assist. Prof. Ivana Škugor Rončević, member
3. Assist. Prof. Boris-Marko Kukovec, mentor

Defence date: 4 November 2022

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Borisa–Marka Kukovca, u razdoblju od ožujka do listopada 2022. godine.

ZAHVALA

Posebnu zahvalnost izražavam svom mentoru doc. dr. sc. Borisu-Marku Kukovcu na pruženoj pomoći, savjetima i prenesenom znanju tijekom izrade diplomskog rada.

Hvala svim mojim prijateljima i kolegama koji su uljepšali mojih pet godina studiranja i učinili ih nezaboravnim.

I na kraju, najveća hvala mojoj obitelji na neizmjernoj podršci bez koje sve ovo što sam do sada postigla ne bi bilo moguće.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada je pripremiti koordinacijske polimere kobalta(II) s miješanim ligandima: 6-bromnikotinskom kiselinom (6-BrnicH) ili 6-klornikotinskom kiselinom (6-ClnicH) te 1,2-bis(4-piridil)etanom (1,2-bpetan) ili 1,2-bis(4-piridil)etenom (1,2-bpeten) u *N,N*-dimetilformamidu (DMF) kao otapalu. Dobiveni su koordinacijski polimeri $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(\text{1,2-bpetan})]_n$, $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$ i $[\text{Co}(\text{6-ClnicH})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$. Dobiveni spojevi karakteriziraju se IR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom (TGA) te diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Također je određena molekulska i kristalna struktura spojeva difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu.

SAŽETAK

Pripravljani su koordinacijski polimeri kobaltovog(II) iona s miješanim ligandima - derivatima nikotinske kiseline (6-bromnikotinska kiselina (6-BrnicH) i 6-klornikotinska kiselina (6-ClnicH)) te bispiridilnim ligandima 1,2-bis(4-piridil)etanom (1,2-bpetan) i 1,2-bis(4-piridil)etenom (1,2-bpeten).

Kao otapalo korišten je N,N-dimetilformamid, DMF. Dobiveni su koordinacijski polimeri: $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$, $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ i $[\text{Co}(\text{6-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$.

U $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$, kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O1 i O2 atomima karboksilata iz *O,O'*-kelatirajućeg 6-bromnikotinatnog liganda, s O3 i O4 atomima iz dva različita *O,O'*-premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda te s piridinskim N3 i N4 atomima iz dvije različite molekule 1,2-bis(4-piridil)etana. U $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, kobaltov (II) ion je oktaedarski koordiniran s O3 i O4 atomima karboksilata iz *O,O'*-kelatirajućeg 6-bromnikotinatnog liganda, s O1 i O2 atomima iz dva različita *O,O'*-premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda te s piridinskim N3 i N4 atomima iz dvije različite molekule 1,2-bis(4-piridil)etana. U $[\text{Co}(\text{6-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O3 i O4 atomima karboksilata iz *O,O'*-kelatirajućeg 6-klornikotinatnog liganda, s O1 i O2 atomima iz dva različita *O,O'*-premošćujuća 6-klornikotinatna liganda te s piridinskim N3 i N4 atomima iz dvije različite molekule 1,2-bis(4-piridil)etana. Molekule 1,2-bpetana i 1,2-bpetena premošćuju kobaltove(II) ione dajući beskonačni jednodimenzijski polimerni lanac. Spojevi su karakterizirani IR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom (TGA) te diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Kristalne strukture navedenih spojeva određene su metodom difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalu.

Ključne riječi: koordinacijski polimeri, kobalt(II), 6-bromnikotinska kiselina, 6-klornikotinska kiselina, 1,2-bis(4-piridil)etan, 1,2-bis(4-piridil)eten, IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA), rentgenska strukturna analiza na monokristalu

SUMMARY

Cobalt(II) coordination polymers with nicotinic acid derivatives (6-bromonicotinic (6-BrnicH) and 6-chloronicotinic acid (6-ClnicH)) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (1,2-bpethane) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethene (1,2-bpethene) were prepared. The solvent used was N,N-dimethylformamide, DMF. The obtained coordination polymers were $[\text{Co}(6\text{-BrnicH})_2(1,2\text{-bpethane})]_n$, $[\text{Co}(6\text{-BrnicH})_2(1,2\text{-bpethene})]_n$ and $[\text{Co}(6\text{-ClnicH})_2(1,2\text{-bpethene})]_n$. In $[\text{Co}(6\text{-BrnicH})_2(1,2\text{-bpethane})]_n$, the cobalt(II) ion is octahedrally coordinated by O1 and O2 carboxylate atoms of the *O,O'*-chelating 6-bromonicotinate ligand, by O3 and O4 atoms from two different *O,O'*-bridging 6-bromonicotinate ligand and by pyridine N3 and N4 atoms from two different molecules of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. In $[\text{Co}(6\text{-BrnicH})_2(1,2\text{-bpethene})]_n$, the cobalt(II) ion is octahedrally coordinated by O3 and O4 carboxylate atoms of the *O,O'*-chelating 6-bromonicotinate ligand, by O1 and O2 atoms from two different *O,O'*-bridging 6-bromonicotinate ligand and by pyridine N3 and N4 atoms from two different molecules of 1,2-bis(4-pyridyl)ethene. In $[\text{Co}(6\text{-ClnicH})_2(1,2\text{-bpethene})]_n$ the cobalt(II) ion is octahedrally coordinated by O3 and O4 carboxylate atoms of the *O,O'*-chelating 6-chloronicotinate ligand, by O1 and O2 atoms from two different *O,O'*-bridging 6-chloronicotinate ligand and by pyridine N3 and N4 atoms from two different molecules of 1,2-bis(4-pyridyl)ethene. The bridging 1,2-bpethane and 1,2-bpethene ligands connect cobalt(II) ions into infinite one-dimensional polymeric chains. The compounds were characterized by IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The crystal structures of these compounds were determined by the single-crystal X-ray structural analysis.

Key words: coordination polymers, cobalt(II), 6-bromonicotinic acid, 6-chloronicotinic acid, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, 1,2-bis(4-pyridyl)ethene, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), single-crystal X-ray diffraction

SADRŽAJ

UVOD	1
1. Kobalt(II)	2
1.1. Koordinacijski spojevi kobalta(II)	5
1.2. Koordinacijski polimeri	13
1.3. Pregled koordinacijskih polimera s nikotinatnim ligandima	14
2. EKSPERIMENTALNI DIO	25
2.1. Reakcije kobalta(II) sa 6-BrnicH, 6-ClnicH, 1,2-bpetanom i 1,2-bpetenom u DMF-u	25
2.1.1. Dobivanje koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$	25
2.1.2. Dobivanje koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$	25
2.1.3. Dobivanje koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{6-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$	26
3. REZULTATI I RASPRAVA	27
3.1. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{6-Br-nic})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (1)	27
3.2. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ (2)	31
3.3. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{6-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ (3)	35
3.4. IR SPEKTRI I TGA/DSC KRIVULJE	39
3.4.1. Koordinacijski polimer $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (1)	39
3.4.2. Koordinacijski polimer $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ (2)	40
3.4.3. Koordinacijski polimer $[\text{Co}(\text{6-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ (3)	41
4. ZAKLJUČAK	42
5. LITERATURA	43
6. DODATAK	44
6.1. IR spektri	44
6.2. TGA/DSC krivulje	51

UVOD

Koordinacijski polimeri postaju sve značajniji dio kemijskog inženjeringa kako zbog svojih svojstava tako i zbog toga što imaju jako široku primjenu [1].

Koordinacijski polimeri definiraju se kao beskonačni nizovi metalnih iona koji se ligandima povezuju u lance, mreže ili u trodimenzijske strukture [2,3].

Obzirom na organizaciju građevnih jedinica mogu se podijeliti na:

- 1) Jednodimenzijske (1D) polimere u kojima je metalni ion koordiniran s dvije molekule liganda te dolazi do stvaranja beskonačnih lanaca;
- 2) Dvodimenzijske (2D) polimeri u kojima je metalni ion koordiniran s tri ili četiri molekule liganda, a polimer se širi u ravnini;
- 3) Trodimenzijske (3D) polimeri u kojima metalni ioni imaju veće koordinacijske brojeve, a polimer se širi u tri dimenzije [4].

Mogu se koristiti u katalizi, skladištenju plina i energije, odvajanju plinova, kao magnetski i luminescencijski materijali, kao molekulski senzori i u biomedicinskom snimanju. Iako su koordinacija metalnih iona i odgovarajuća geometrijska i elektronska svojstva liganda već proučavana, još uvijek nije sve u potpunosti objašnjeno. Također se istražuje i supramolekulsko povezivanje spomenutih polimera kako bi se što više shvatile slabe interakcije među njima kao što su vodikove veze, halogenske veze ili π - π interakcije [1].

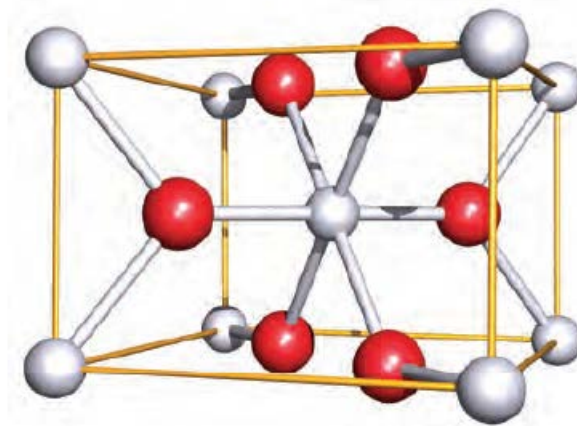
Kako bi se dobili koordinacijski polimeri željenih svojstava i željene strukture potrebno je odabrati idealne eksperimentalne parametre: pogodno otapalo, prikladni metalni ion, prikladne ligande, temperaturu, hidrotermalne uvjete, pH reakcijske smjese itd [1].

Piridinkarboksilne kiseline (piridin-2-karboksilna, piridin-3-karboksilna i piridin-4-karboksilna kiselina) i njihovi derivati s elektron-donirajućim i elektron-akceptorskim skupinama (2-kloronikotinati, 6-kloronikotinati, 6-fluoronikotinati i 5-bromonikotinati) su često korišteni ligandi u sintezi novih koordinacijskih polimera te nude različite, ali i slične načine koordinacije metalnog iona [5].

1. Kobalt(II)

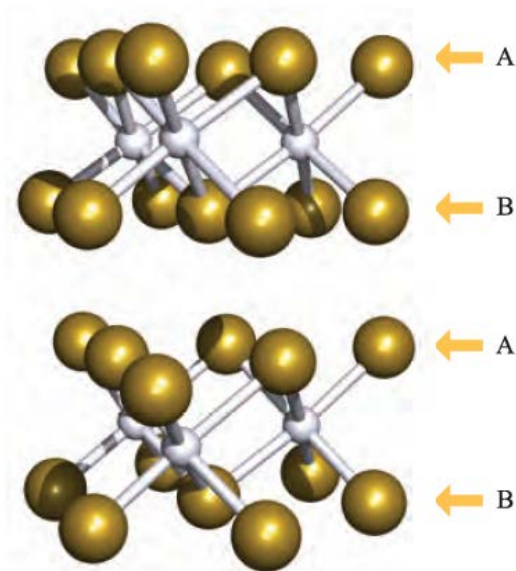
Kobalt(II) gradi velik broj različitih, jednostavnih spojeva. Reagira sa sva četiri poznata halogenida.

Kobaltov(II) fluorid dobiva se reakcijom bezvodnog CoCl_2 s HF pri 570 K. Ružičaste je boje, slabo topljiv, sa strukturom rutila (slika 1).



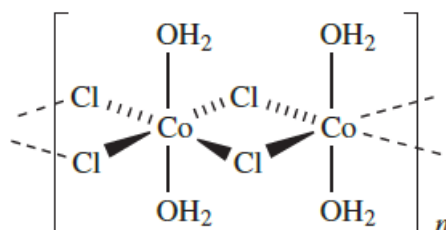
Slika 1. Struktura rutila (atomi metala prikazani su sivom bojom, a nemetala crvenom bojom) [6].

Kobaltov(II) klorid dobiva se izravnom reakcijom između kobalta i klora. Plave je boje i ima rešetkastu strukturu koja nalikuje strukturi CdI_2 (slika 2).



Slika 2. Dijelovi dvaju slojeva CdI_2 (atomi metala prikazani su bijelom bojom, a nemetala zlatnom bojom) [6].

CoCl₂ stajanjem na zraku u prisutnosti vlage poprima ružičastu boju. Iz vodene otopine CoCl₂ mogu se iskristalizirati brojni hidrati. Hidrati tamnoružičaste boje koriste se kao polazni spojevi u mnogim reakcijama s Co(II), ali i u komercijalne svrhe. CoCl₂·6H₂O sadrži *trans*-[CoCl₂·(H₂O)₄] i dvije molekule vode povezane vodikovim vezama. CoCl₂·4H₂O sadrži molekule [CoCl₂(H₂O)₄] povezane također vodikovim vezama, dok CoCl₂·2H₂O ima oktaedarsku strukturu i povezuje se u lanac (slika 3).



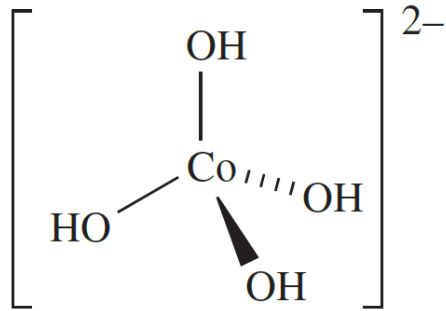
Slika 3. Hidrat CoCl₂·2H₂O povezan u lanac [6].

Kobaltov(II) bromid dobiva se izravnom reakcijom između kobalta i broma pri povišenim temperaturama. Zelene je boje i ima rešetkastu strukturu koja nalikuje na strukturu CdI₂ (slika 2) ili CdCl₂. CoBr₂ je dimorfni spoj, topljiv u vodi, a može se kristalizirati kao dihidrat ljubičasto-plave boje ili kao heksahidrat crvene boje.

Kobaltov(II) jodid nastaje reakcijom između Co i HI uz zagrijavanje. Plavo-crne je boje i ima strukturu koja nalikuje na slojevitu strukturu CdI₂. I CoBr₂·6H₂O i CoI₂·6H₂O sadrže oktaedarski koordinirani Co(II) i to upravo u obliku [Co(H₂O)₆]²⁺ [6].

Kobaltov(II) oksid dobiva se izravnom reakcijom metala s kisikom uz povišenu temperaturu. Može se dobiti i pirolizom karbonata ili nitrata. Maslinasto-zelene je boje, slabo topljiv i aniferomagnetičan pri sobnoj temperaturi [7]. CoO ima strukturu koja nalikuje na strukturu NaCl. Komercijalno se koristi kao pigment u industriji stakla i keramike [6]. Kada se zagrije na temperaturu od 400-500°C prelazi u Co₃O₄, oksid koji sadrži i ione Co(II) i ione Co(III) te nije zabilježeno postojanje čistog Co₃O₄ [7].

Kobaltov(II) hidroksid jedan je od najpoznatijih spojeva kobalta(II). Ružičaste je ili plave boje, ovisno o uvjetima, a ružičasti oblik je stabilniji. Stajanjem na zraku plavi Co(OH)₂ prelazi u ružičasti. Smatra se da je to posljedica promjene koordinacije središnjeg Co(II) atoma. Co(OH)₂ je amfoteran i otapa se samo u vrućim koncentriranim bazama dajući [Co(OH)₄]²⁻ (slika 4) [6].



Slika 4. Struktura iona $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ [6].

Kobaltov(II) sulfid dobiva se dodavanjem sulfidnih iona ili H_2S u otopinu kobaltovih(II) iona. CoS je krutina crne boje. Dobro je topljiv, ali stajanjem na zraku smanjuje mu se topljivost u kiselinama i oksidira u oblik $\text{Co}(\text{OH})\text{S}$ [7].

1.1. Koordinacijski spojevi kobalta(II)

Kobalt(II) gradi veliki broj kompleksa s različitim strukturama, a najčešće su oktaedarska i tetraedarska struktura [7].

Primjeri nekih geometrija molekula :

- Linerana: $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$
- Trigonska planarna: $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$
- Tetraedarska: $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CoI}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NCS}-N)_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_3(\text{NCMe})]^-$
- Kvadratna planarna: $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{pc})]$
- Trigonska bipiramidalna: $[\text{Co}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}(\text{SMe})]^+$
- Kvadratna piramidalna: $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$
- Oktaedar: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$
- Pentagonalna bipiramidalna: $[\text{Co}(15\text{-kruna-5})\text{L}_2]^{2+}$ (L = H₂O ili MeCN)
- Dodekaedar: $[\text{Co}(\text{NO}_3-O, O')_4]^{2-}$ [6],

gdje je:

Me = metilna skupina

Ph = fenil, C₆H₅

en = 1,2-etandiamin

pc = ftalocijanin

U tablici 1 prikazana su sva oksidacijska stanja kobalta, kao i najčešće geometrijske strukture [7].

Tablica 1. Oksidacijska stanja i stereokemija kobalta [7].

Oksidacijsko stanje	Koordinacijski broj	Geometrija	Primjer
Co(-I)	4	Tetraedar	[Co(Co) ₄] ⁻ , Co(CO) ₃ NO
Co (0)	4	Tetraedar	K ₄ [Co(CN) ₄], Co(PMe ₃) ₄
Co(I), <i>d</i> ⁸	4	Tetraedar	CoBr(PR ₃) ₃
	5 ^a	Trigonska bipiramida	[Co(NCR) ₅] ⁺ , [Co(CO) ₃ (PR ₃) ₂] ⁺ , HCo(PF ₃) ₄ ^b
	6	Oktaedar	[Co(bipy) ₃] ⁺
Co(II), <i>d</i> ⁷	2	Linearna	Co[N(SiMe ₃) ₂] ₂ [8]
	4 ^a	Tetraedar	[CoCl ₂] ²⁻ , CoBr ₂ (PR ₃) ₂ , Co(II) u Co ₃ O ₄
	5	Trigonska bipiramida	[Co(Me ₆ tren)Br] ⁺
	5	Kvadratna piramida	[Co(ClO ₄)(MePh ₂ AsO) ₄] ⁺
	6 ^a	Oktaedar	CoCl ₂ , [Co(NH ₃) ₆] ²⁺
	8	Dodekaedar	(Ph ₄ As) ₂ [Co(NO ₃) ₄]
Co(III), <i>d</i> ⁶	4	Tetraedar	u 12-heteropolivolframati
	6 ^a	Oktaedar	[Co(en) ₂ Cl ₂] ⁺ , [Cr(CN) ₆] ³⁻ , ZnCo ₂ O ₄ , CoF ₃ , [CoF ₆] ³⁻
Co(IV), <i>d</i> ⁵	6	Oktaedar	[CoF ₆] ²⁻
Co(V), <i>d</i> ⁴	4	Tetraedar	K ₃ CoO ₄

gdje je:

Me = metilna skupina

R = alkilna ili arilna skupina

bipy = biperidin

tren = tris-(2-aminoetil)amin, N(CH₂CH₂NH₂)₃

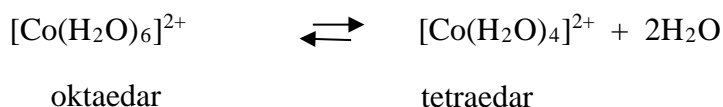
Ph = fenil, C₆H₅

en = etilendiamin, H₂NCH₂CH₂NH₂

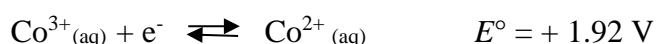
^a Najčešća stanja

^b CoP₄ tvori gotovo pravilan tetraedar

Zbog male razlike u energiji stabilizacije između oktaedarskih i tetraedarskih kompleksa često se javljaju dva spoja koja imaju iste ligande, a različite geometrije kobalta(II) i u ravnoteži su [5]. Tako npr. vodene otopine soli sadrže oktaedarski koordinirani ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ koji je u ravnoteži s tetraedarski koordiniranim ionom $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je dominantni ion.



Dok je $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ stabilan, ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ lako oksidira.



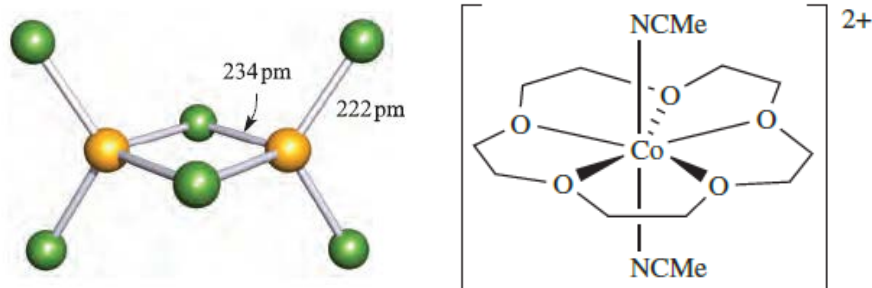
Isto je i s amino kompleksima.

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ može se dobiti iz otopine $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ iona u inertnoj atmosferi. Ion $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ je stabilan i može se izolirati u velikom broju soli. Najčešća je sol $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$, narančaste boje. Difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu utvrđena je duljina veze između kobalta i dušika i iznosi 213 pm.

Stabilne tetraedarske komplekse $[\text{CoX}_4]^-$ kobalt(II) formira s monodentantnim ligandima (X) kao što su Cl, Br, I. Npr. dodatkom koncentrirane HCl u ružičastu otopinu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ nastaje $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ intenzivno plave boje. Poznate su mnoge soli $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Najpoznatiji je Cs_3CoCl_5 , koji je zapravo $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ i ne sadrži $[\text{CoCl}_5]^{3-}$.

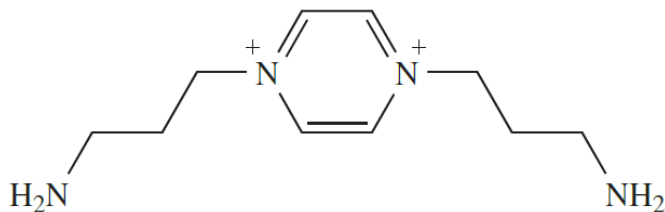
I $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ su visokospinski kompleksi s velikim magnetskim momentom kao i većina kompleksa koji sadrže Co(II). μ_{eff} za oktaedarske komplekse je između 4.3-5.2 μ_B , a za tetraedarske komplekse između 4.2-4.8 μ_B .

Klor može premostiti dva kobaltova atoma u dinuklearnim spojevima kao što je $[\text{Co}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (slika 5), ali i u višenuklearnim spojevima kao što je već spomenuti polimer kobaltovog(II) klorida dihidrata.



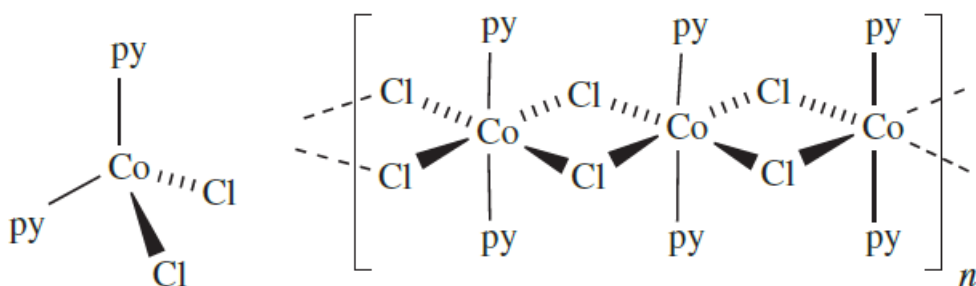
Slika 5. Struktura kompleksa $[\text{Co}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (određena rentgenskom difrakcijom) i pripadajućeg kationa u soli $[\text{Co}(\text{15-kruna-5})(\text{NCMe}_2)]^{2+}$ (atomi kobalta su prikazani žutom, a klora zelenom bojom) [6].

Još jedan poznati tetraedarski kompleks je $[\text{Co}(\text{NCS-N})_4]^{2-}$ (slika 6). On se može izolirati kao plavi $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ ($\mu_{\text{eff}} = 4.40 \mu_{\text{B}}$) ili kao $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS-N})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\mu_{\text{eff}} = 4.38 \mu_{\text{B}}$). $[\text{Co}(\text{NCS-N})_4]^{2-}$ reagira i sa živom(II) dajući netopljivu sol koja se koristi kao standard za mjerenje magnetske susceptibilnosti. Navedeni ion također može s kationom na slici 5 dati sol crvene boje.



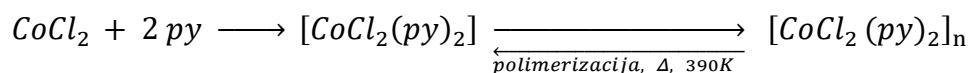
Slika 6. Ion s kojim $[\text{Co}(\text{NCS-N})_4]^{2-}$ daje sol crvene boje [6].

Kompleks $[\text{CoCl}_2(\text{py})_2]$ se može javiti u dva oblika (slika 7). U prvom Co(II) je tetraedarski koordiniran (plavo obojen). Drugi oblik je polimer u kojem je Co(II) oktaedarski koordiniran (ljubičasto obojen).

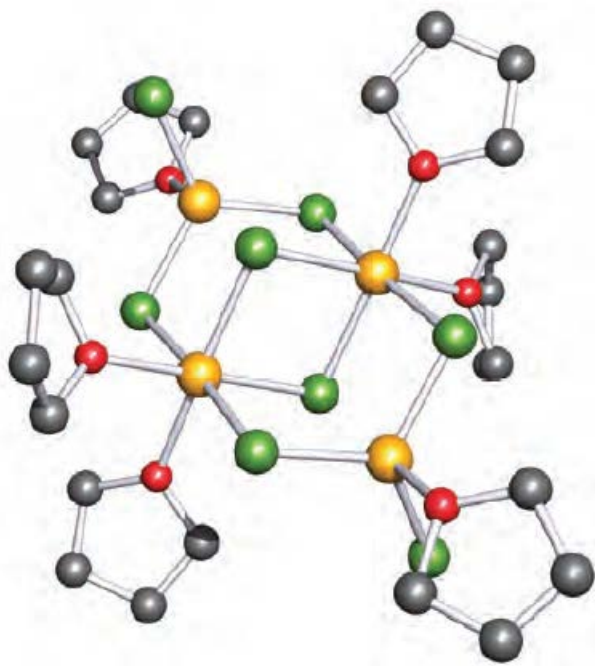


Slika 7. Dva oblika kompleksa $[\text{CoCl}_2(\text{py})_2]$ (py = piridin) [6].

Stajanjem na zraku naveden oblici mogu prelaziti jedan u drugi kao što je prikazano u jednadžbi:

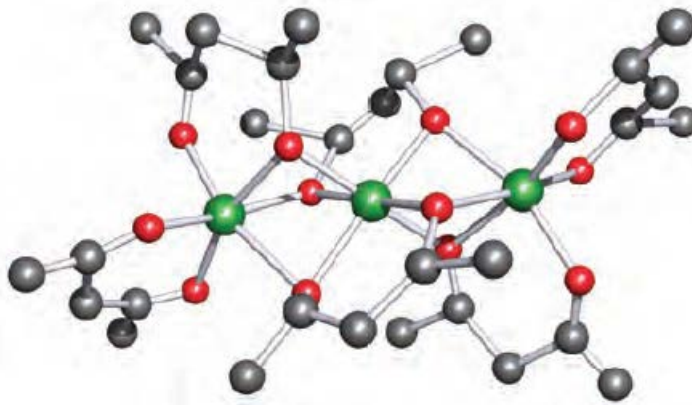


Refluksiranjem otopine CoCl_2 i THF-a nastaje tamnoplavi tetranuklearni $[\text{Co}_4\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_6(\text{THF})_6]$ kompleks (slika 8). U ovom kompleksu dva su atoma kobalta koordinirana tetraedarski, a dva oktaedarski.



Slika 8. Kompleks $[\text{Co}_4\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_6(\text{THF})_6]$ (atomi vodika su izostavljeni, a atomi kobalta su prikazani žutom, klora zelenom, ugljika sivom, a kisika crvenom bojom) [6].

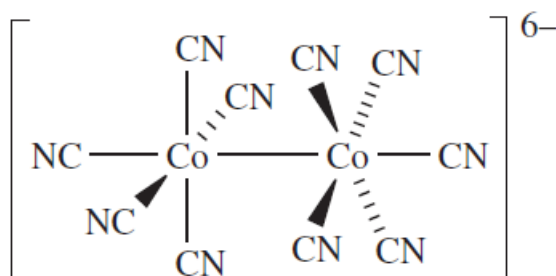
Klor je primjer liganda koji može biti terminalan ili premošćujući. Primjer takvog kompleksa je $[\text{Co}(\text{acac})_2]$. Nastaje reakcijom između CoCl_2 , acetilacetona i $\text{Na}[\text{O}_2\text{CMe}]$ u metanolu. U čvrstom stanju, ova bezvodna sol je tetramer plave boje koji strukturom podsjeća na trimer $[\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_3]$ (slika 9).



Slika 9. Struktura $[\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_3]$ (atomi nikla prikazani su zelenom, ugljika sivom, a kisika crvenom bojom) [6].

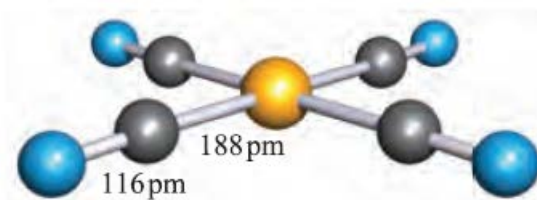
Kobalt s cijanidnim ionima gradi komplekse koji imaju kvadratno piramidalnu geometriju ili kvadratno planarnu geometriju. Dodatkom $[\text{CN}]^-$ iona u vodenu otopinu Co^{2+} iona u suvišku nastaje $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$. Ovaj se kompleks javlja češće od $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ koji i nije izoliran.

Interesantne soli kobalta i cijanida su smeđi $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$ koji je paramagnetičan i ljubičasti $\text{K}_6[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]$ koji je dijamagnetičan. $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ ion sadrži jednostruku Co–Co vezu (slika 10).



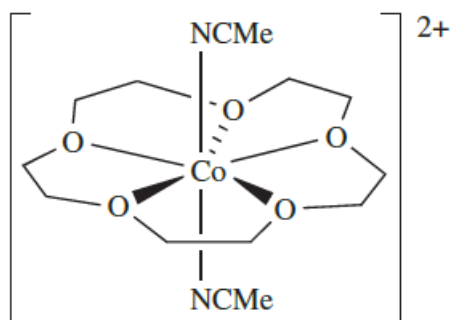
Slika 10. Ion $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ s jednostrukom Co-Co vezom [6].

Poznat je i kompleks $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ (slika 11). On ima kvadratno planarnu strukturu. Rijetki je primjer kompleksa s kobaltom(II) u kojem geometriju molekule ne nameće sam ligand, već centralni metalni ion. Gradi soli s velikim kationima kao što je $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$.



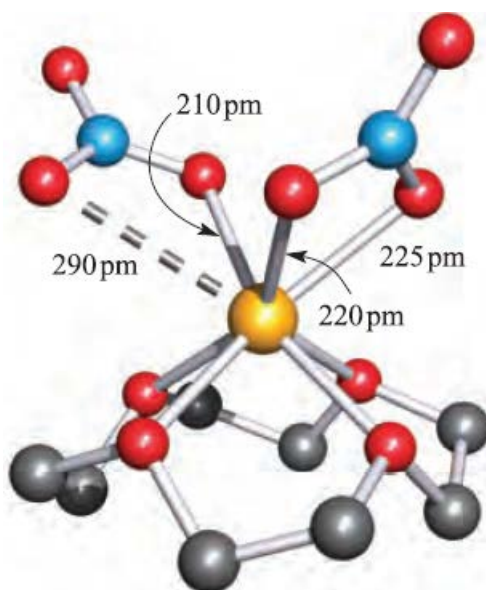
Slika 11. Struktura kompleksa $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ (određena rentgenskom difrakcijom) u soli $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Co}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{DMF}$ (atom kobalta je prikazan žutom, dušika plavom, a ugljika sivom bojom) [6].

Najveći koordinacijski brojevi Co(II) su 7 i 8. Obzirom da su makrociklički ligandi koordinacijski ograničeni, uzrokuju stvaranje pentagonalne piramidalne strukture s koordinacijskim brojem 7. Primjeri takvih kompleksa su $[\text{Co}(\text{15-kruna-5})(\text{NCMe})_2]^{2+}$ (slika 12) i $[\text{Co}(\text{15-kruna-5})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.



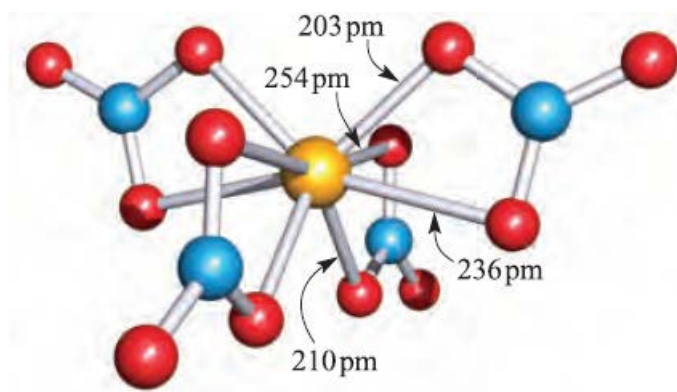
Slika 12. Kompleks $[\text{Co}(\text{15-kruna-5})(\text{NCMe})_2]^{2+}$ [6].

U kompleksu $[\text{Co}(12\text{-kruna-4})(\text{NO}_3)_4]$ kobalt ima koordinacijski broj 7 (slika 13).



Slika 13. Kompleks $[\text{Co}(12\text{-kruna-4})(\text{NO}_3)_4]$ (atom kobalta je prikazan žutom, dušika plavom, ugljika sivom, a kisika crvenom bojom) [6].

U kompleksu $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, donorski atomi su dodekaedarski raspoređeni (slika 14). Svaki $[\text{NO}_3]^-$ ligand je asimetrično vezan s jednim kisikom pri čemu je s jednim vezan mnogo jače nego s drugim [6].



Slika 14. Kompleks $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ (atom kobalta je prikazan žutom, dušika plavom, a kisika crvenom bojom) [6].

1.2. Koordinacijski polimeri

Koordinacijski polimeri se mogu definirati kao beskonačni nizovi metalnih iona koji su povezani ligandima (uglavnom organskim) u beskonačni lanac (1D struktura), mrežu (2D struktura) ili 3D strukturu. Koordinacijski se polimeri najčešće prikazuju kao skupina točki, odnosno čvorova koji predstavljaju molekulu ili ion, a isti se opisuju obzirom na povezivanje s drugim čvorovima. Povezivanjem čvorovi daju mreže s različitim oblicima i topologijama. Da bi se opisala neka mreža potrebno je odrediti najmanju petlju u mreži (ona kojom se dolazi od jednog čvora i natrag do istog) i to prema nomenklaturi (n , p ; n - najkraća petlja, p - povezanost svakog čvora s drugim). Određivanje topologije je osnova opisa mreže u odnosu na geometriju obzirom da dvije mreže mogu izgledati skroz različito, a da su čvorovi jednako povezani [2,3].

1D polimeri strukturno su najnezanimljiviji, ali često prisutni u prirodi kao i u literaturi [9].

Metalni ioni koji imaju kvadratnu ili oktaedarsku koordinaciju u *cis* položaju mogu imati:

- 1) cik-cak strukturu
- 2) spiralnu strukturu
- 3) strukturu ljestvi

Najčešća je cik-cak struktura, dok je spiralna struktura rjeđa i uvijek kiralna čak i kada njene komponente nisu.

Kod polimera s 2D strukturom u kojima metalni ioni imaju planarnu geometriju ili su oktaedarski koordinirani, najčešća je kvadratna mreža čija se topologija opisuje nomenklaturom (4,4).

U koordinacijskim polimerima s 3D strukturom metali (čvorovi) koji su tetraedarski koordinirani s linearnim ligandima daju polimere dijamantne strukture, dok oktaedarski koordinirani metali (čvorovi) s linearnim ligandima uglavnom daju tzv. α -Po strukture.

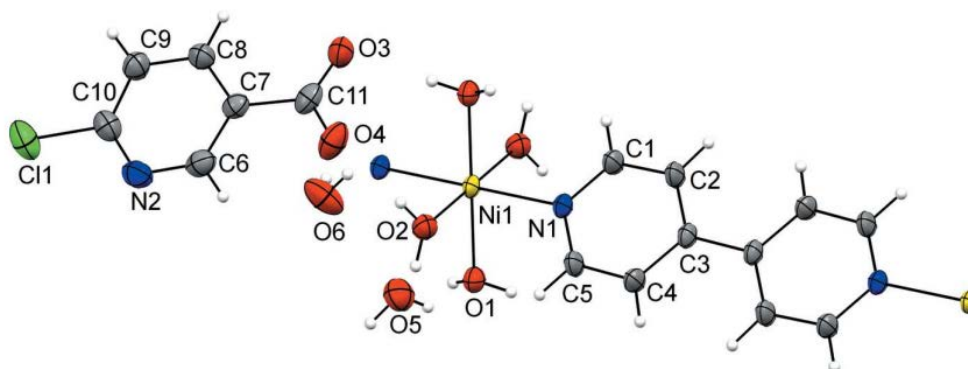
U većini koordinacijskih polimera kao čvorovi se koriste prijelazni metali jer imaju dobro poznatu geometriju, dok se za povezivanje čvorova koriste uglavnom organski ligandi. Prilikom sinteze polimera jako je važna veličina i oblik spomenutih liganada. Oni mogu biti kratki (OH⁻, CN⁻ i halogenidi), srednje dugi (bipiridini i aromatski karboksilati) ili dugi (sintetiziraju se pomoću nitrilnih, piridinskih i karboksilatnih grupa) ligandi [2,3].

1.3. Pregled koordinacijskih polimera s nikotinatnim ligandima

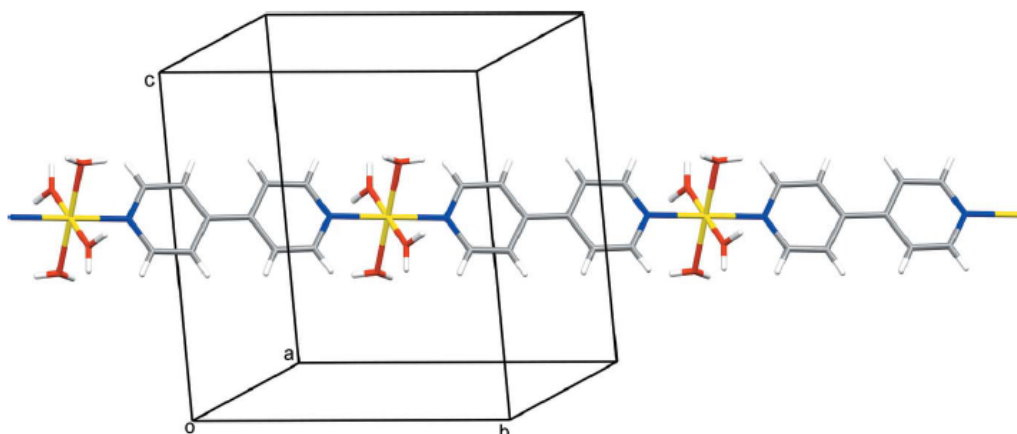
Do sada je sintetiziran velik broj koordinacijskih polimera s nikotinatnim ligandima koji kao središnji metalni ion sadrže niklove(II) i kobaltove(II) ione.

Koordinacijski polimer niklovog(II) iona sa 6-klornikotinom i 4,4'-bipiridinom kao ligandima, pripremljen je reakcijom niklovog(II) sulfata heptahidrata, 6-klornikotinske kiseline i 4,4'-bipirdina u smjesi vode i etanola. Spoj koji nastaje sadrži jednodimenzijski polimerni $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ kation, dva 6-kloronikotinatna liganda i četiri kristalizacijske molekule vode u jednoj ponavljajućoj polimernoj jedinici. Niklov(II) ion u polimernom kationu oktaedarski je koordiniran s četiri atoma kisika iz molekula vode i s dva dušikova atoma koja potječu iz 4,4'-bipiridina (slika 15).

4,4'-bipiridin ligandi premošćuju niklove(II) ione u beskonačni 1D polimerni lanac koji se proteže duž kristalografske osi *b* (slika 16) [10].

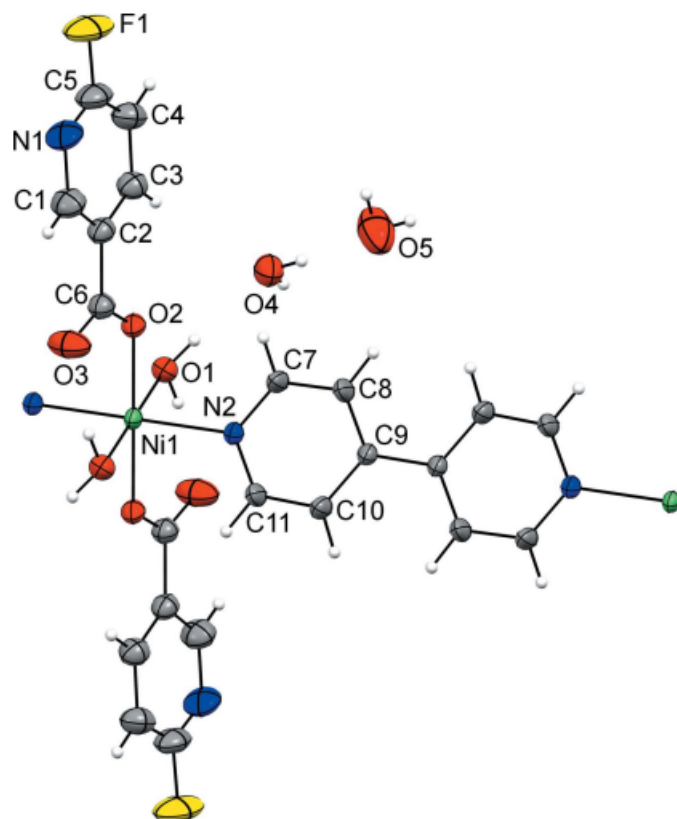


Slika 15. Molekulska struktura koordinacijskog polimera koji sadrži $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ kation, 6-klornikotinatni anion i kristalizacijske molekule vode [10].

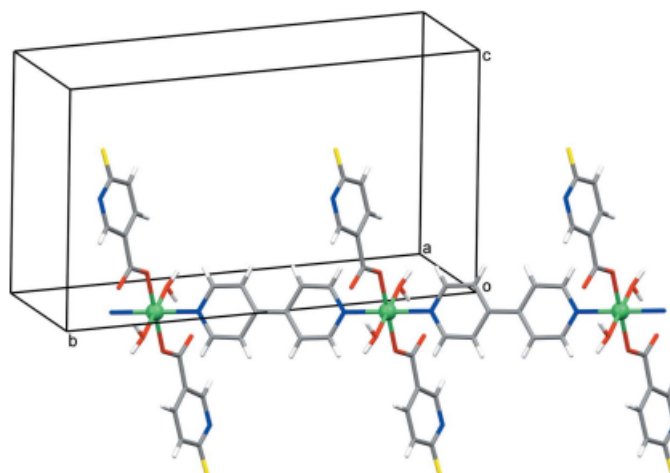


Slika 16. Beskonačni 1D polimerni lanac $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ kationa koji se proteže duž kristalografske osi b [10].

Jednodimenzionalni koordinacijski polimer nikla(II) sa 6-fluornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom kao ligandima, molekulske formule $\{[\text{Ni}(6\text{-Fnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ pripremljen je reakcijom niklova(II) sulfata heptahidrata, 6-fluornikotinske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_4\text{FNO}_2$) i 4,4'-bipiridina ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) u smjesi vode i etanola. Niklov(II) ion je oktaedarski koordiniran s atomima kisika iz dvije molekule vode, dva atoma kisika iz *O*-monodentantno vezanih 6-fluornikotinskih liganada i s dva dušikova atoma iz premošćujućih 4,4'-bipiridinskih liganada, formirajući *trans* izomer (slika 17). 4,4'-bipiridin ligandi premošćuju niklove(II) ione u beskonačni 1D polimerni lanac koji se proteže duž smjera [1-1-0] (slika 18) [11].

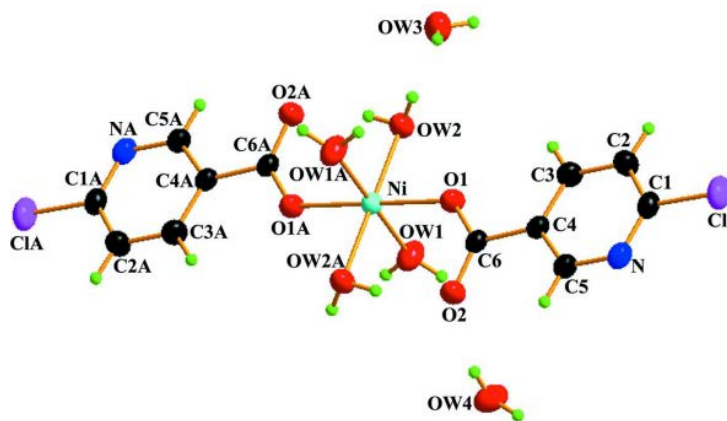


Slika17. Ponavljajuća polimerna jedinica koordinacijskog polimera $\{[\text{Ni}(\text{6-Fnic})_2(4,4\text{'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ [11].



Slika 18. Beskonačni 1D polimerni lanac koordinacijskog polimera $\{[\text{Ni}(\text{6-Fnic})_2(4,4\text{'-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ [11].

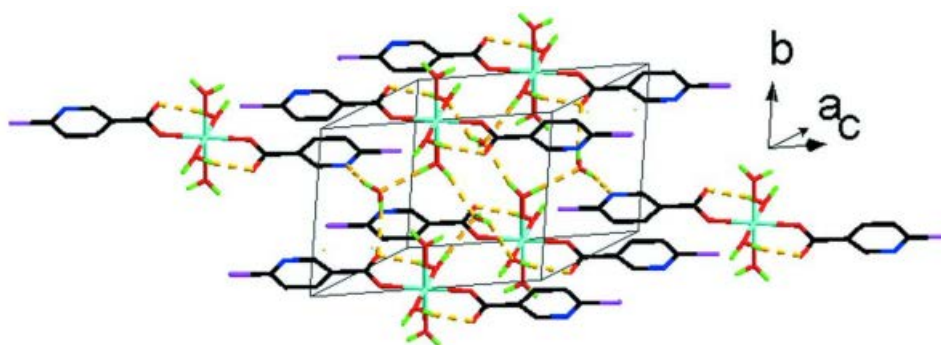
Tetraakvabis(6-kloropiridin-3-karboksilato- κO)niklov(II) tetrahidrat pripremljen je dodatkom reakcijske smjese niklovog(II) sulfata heksahidrata i 6-kloropiridinske kiseline u 20 mL vode sa 20 kapi otopine natrijevog hidroksida (0,1 mol/L) uz jednosatno miješanje. Na kraju se iznad pripremljene otopine pažljivo doda sloj 95% etanola. Dobiveni su zeleni kristali. Asimetrična jedinica navedenog kompleksa sadrži polovicu niklovog(II) iona koji leži na centru simetrije, 6-kloropiridin-3-karboksilatni anion, dvije koordinirane molekule vode i dvije kristalizacijske molekule vode. Niklov(II) ion je oktaedarski koordiniran s dva kisikova atoma iz dvije molekule 6-kloropiridin-3-karboksilatnog liganda u aksijalnom položaju [Ni–O = 2,0335(12) Å] i četiri molekule vode u ekvatorijalnoj ravnini [Ni–O = 2,0742(16) Å i 2,0814(12) Å] (slika 19). Vezni kutovi oko centralnog niklovog(II) iona nalaze se u rasponu od 88,8° do 91,2° [12].



Slika 19. Molekulska struktura tetraakvabis(6-kloropiridin-3-karboksilato- κO)niklovog(II) tetrahidrata; simetrijski operator (A) $-x, -y, 1 - z$ [12].

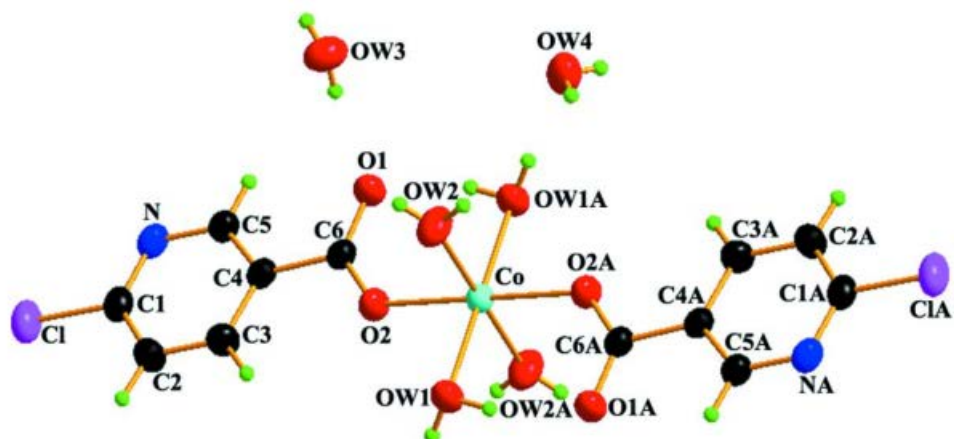
6-kloropiridin-3-karboksilatni ligandi su na niklov(II) ion vezani monodentantno preko karboksilatnih kisikovih atoma.

Stvaraju se jake intramolekulske vodikove veze tipa O–H \cdots O između koordiniranih O2 atoma vode i nekoordiniranih karboksilatnih O2 atoma, kao i šest jakih intermolekulskih vodikovih veza tipa O–H \cdots O i O–H \cdots N tvoreći trodimenzionalnu supramolekulsku strukturu (slika 20) [12].



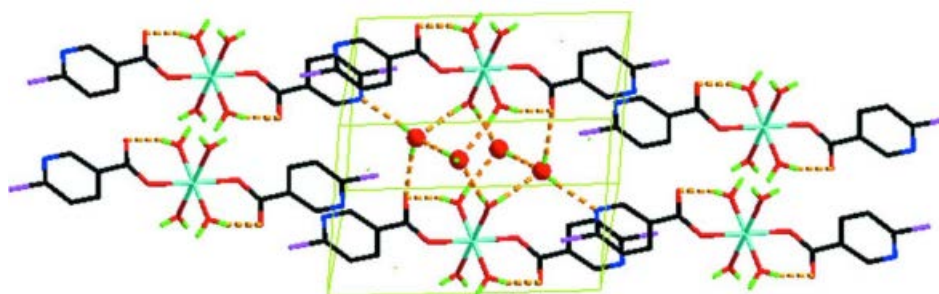
Slika 20. Trodimenzionalna supramolekulska struktura tetraakvabis(6-kloropiridin-3-karboksilato- κO)niklovog(II) tetrahidrata. Svi su atomi prikazani kao izotropne kugle proizvoljne veličine. H atomi vezani za C atome izostavljeni su radi jasnoće, a vodikove veze prikazane su žutim isprekidanim linijama [12].

Tetraakvabis(6-kloropiridin-3-karboksilato- κO)kobaltov(II) tetrahidrat pripremljen je dodatkom reakcijske smjese kobaltovog acetata tetrahidrata i 6-kloronikotinske kiseline u 20 mL vode s 8 kapi otopine natrijevog hidroksida (0,1 mol/L) uz miješanje od 30 minuta. Na kraju se iznad pripremljene otopine pažljivo doda sloj 95%-tnog etanola. Dobiveni su veliki ružičasti kristali. U navedenom kristalu kobaltov(II) ion ima blago iskrivljenu oktaedarsku geometriju i smješten je na centru simetrije. Četiri atoma kisika iz četiri koordinacijske molekule vode određuju ekvatorijalnu ravninu, dok dva atoma kisika iz dvije molekule 6-kloropiridin-3-karboksilatna liganda određuju aksijalni položaj (slika 21). Duljine Co–O veze nalaze se u rasponu 2,0723(14)-2,1162(15) Å. O–Co–O vezni kutovi nalaze se u rasponu 87,98(6)-92,02(6)°. 6-kloropiridin-3-karboksilatni ligandi su monodentantno vezani na kobaltov(II) ion preko karboksilatnog O atoma [13].



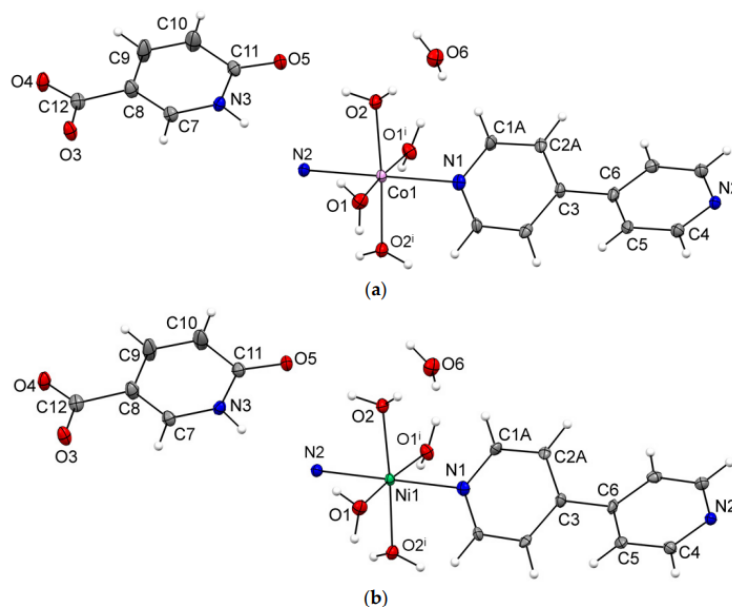
Slika 21. Molekulska struktura tetraakvabis(6-kloropiridin-3-karboksilato- κO)kobaltovog(II) tetrahidrata; simetrijski operator (A) $1-x, -y, 1-z$ [13].

Trodimenzijsku supramolekulsku strukturu formira šest jakih intermolekulskih O–H···O i O–H···N vodikovih veza i dodatne intramolekulske O–H···O vodikove veze (slika 22).



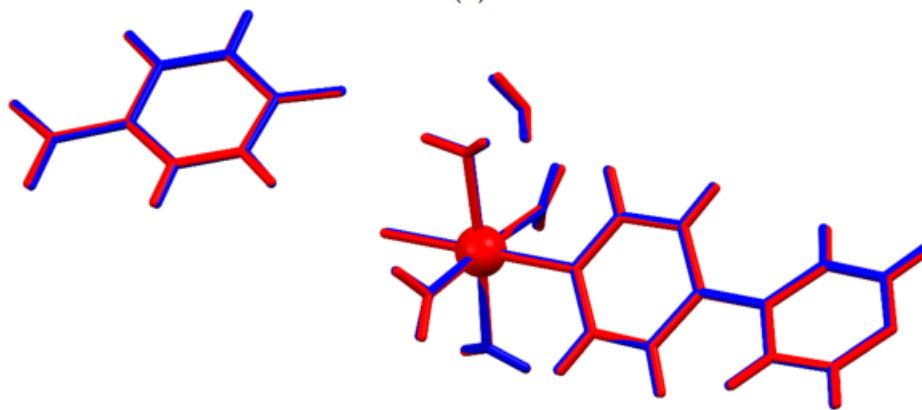
Slika 22. Trodimenzionalna supramolekulska struktura tetraakvabis(6-kloropiridin-3-karboksilato- κO)kobaltovog(II) tetrahidrata. Svi su atomi prikazani kao izotropne kugle proizvoljne veličine. H atomi vezani za C atome izostavljeni su radi jasnoće, a vodikove veze prikazane su žutim isprekidanim linijama [13].

Koordinacijski polimeri kobaltovog(II) i niklovog(II) iona sa 6-oksonikotinatom i 4,4'-bipiridinom kao ligandima molekulskih formula $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (a) i $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (b) pripremljeni su reakcijom kobaltovog(II) nitrata heksahidrata, odnosno niklovog(II) nitrata heksahidrata, 6-hidroksinikotinatne kiseline i 4,4'-bipiridina u smjesi etanola i vode pod hidrotermalnim uvjetima. U oba slučaja asimetrična jedinica sadrži polovicu metalnog iona, dvije koordinirane molekule vode, 6-oksonikotinatni anion, polovicu 4,4'-bipiridina i kristalizacijsku molekulu vode. Molekulske strukture sadrže jednodimenzijske polimerne katione: $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ kation za prvi spoj i $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ za drugi spoj. Po ponavljajućoj polimernoj jedinici oba spoja sadrže dvije kristalizacijske molekule vode i dva 6-oksonikotinatna aniona u keto-tautomernom obliku (s protoniranim piridinskim dušikom) (slika 23) [1].



Slika 23. Molekulska struktura koordinacijskih polimera $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (a) i $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (b). Simetrijski operator (i): $-x+1, y, -z+3/2$ [1].

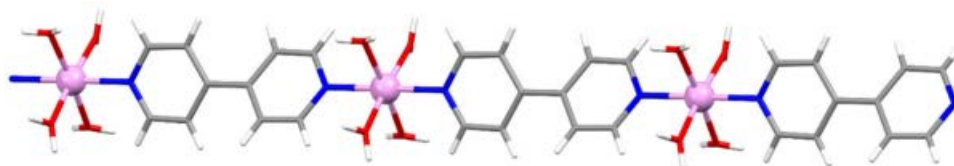
Preklapanjem molekula može se vidjeti da su spojevi a) i b) izostrukturni (slika 24). Štoviše, oba spoja kristaliziraju u istoj prostornoj grupi ($C2/c$) s istim parametrima jedinične ćelije.



Slika 24. Preklopljene molekulske strukture polimera $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**a**) i $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**b**) [1].

Oba metalna iona u polimernim $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ i $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ kationima oktaedarski su koordinirana s četiri atoma O iz molekula vode (O1, O2, O1ⁱ i O2ⁱ) te s dva atoma N iz dvije molekule 4,4'-bipiridina (N1 i N2) u *trans* položaju (N1–M–N2 = 180°); (M= Co, Ni).

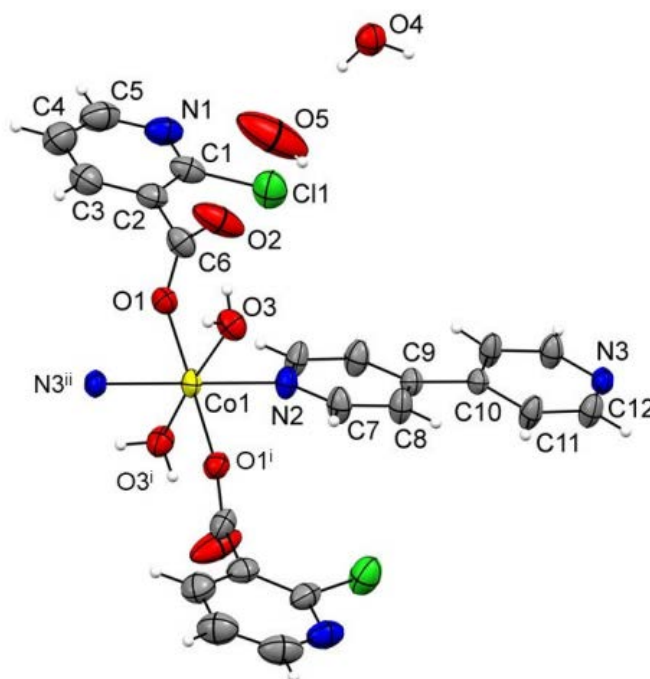
Beskonačni jednodimenzijski lanac koji se proteže duž [0-1-0] osi nastaje premošćivanjem metalnih(II) iona premošćujućim 4,4'-bipiridinskim ligandima (slika 25) [1].



Slika 25. Beskonačni 1D $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ koji se proteže duž osi [0-1-0] [1].

Također, pripremljena su i dva strukturno različita koordinacijska polimera kobalta(II) s 4,4'-bipiridinom i 2-klornikotinatom, odnosno 5-bromnikotinatom kao ligandima, pod istim eksperimentalnim uvjetima. Cilj je bio odrediti utječe li izbor halogenog elemenata (klor ili brom), kao i njihov položaj na aromatskom prstenu nikotinatnih liganda, na strukturne razlike polimera i samu koordinaciju metalnog iona. Dobiveni su koordinacijski polimeri molekulskih formula: $\{[\text{Co}(2\text{-Cl-nic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**c**) i $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4] [\text{Co}(5\text{-Br-nic})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**d**) [5].

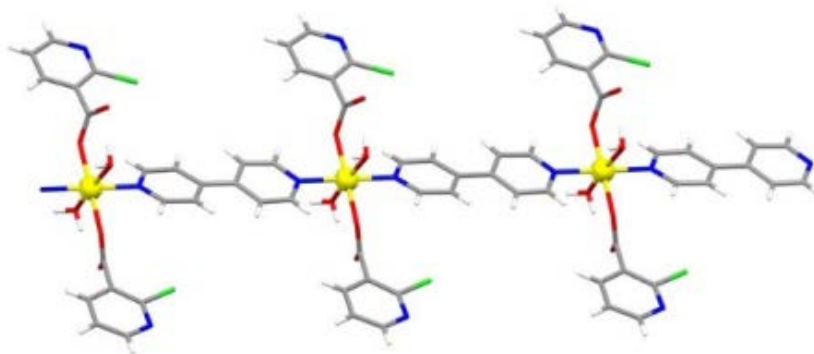
U prvom koordinacijskom polimeru (c) kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s dva *O*-monodentantno vezana kisikova atoma (O1 i O1ⁱ) iz dvije molekule 2-klornikotinatna liganda, dva atoma kisika (O3 i O3ⁱ) iz dvije molekule vode te s dva dušikova atoma (N2 i N3ⁱⁱ) iz dvije molekule 4,4'-bipiridina (slika 26); simetrijski operator (i) $-x+1, y, -z+3/2$; (ii) $x, y+1, z$.



Slika 26. Molekulska struktura koordinacijskog polimera

$\{[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (c). Simetrijski operator (i) $-x+1, y, -z+3/2$; (ii) $x, y+1, z$ [5].

4,4'-bipiridinski ligandi premošćuju kobaltove(II) ione u beskonačni jednodimenzijski polimerni lanac koji se proteže duž smjera (slika 27) $[0-1-0]$.

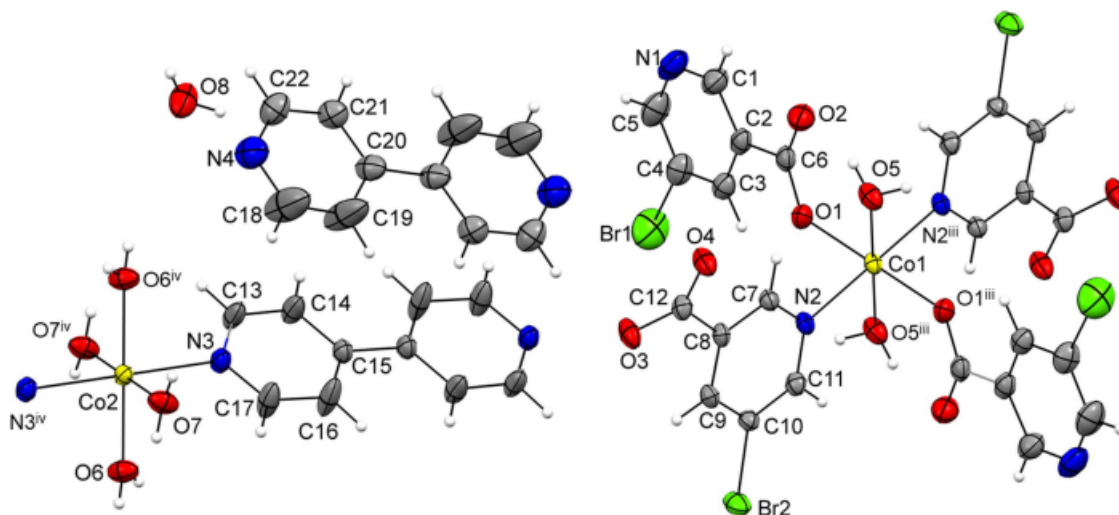


Slika 27. Beskonačni 1D lanac

$\{[\text{Co}(2\text{-Cl-nic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**c**) koji se proteže duž smjera $[0-1-0]$ [5].

Drugi koordinacijski polimer (**d**) sadrži jednodimenzijskii polimerni $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ kation, $[\text{Co}(5\text{-Br-nic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ anion, jednu kristalizacijsku molekulu 4,4'-bipiridina i dvije kristalizacijske molekule vode po polimernoj jedinici.

Kobaltov(II) ion je u polimernom $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ kationu oktaedarski koordiniran s četiri kisikova atoma (O_6 , O_7 , O_6^{iv} i O_7^{iv}) iz četiri molekule vode i s dva dušikova atoma (N_3 i N_3^{iv}) u *trans* položaju. U $[\text{Co}(5\text{-Br-nic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ anionu, kobalt(II) je oktaedarski koordiniran s dva *O*-monodentantno vezana karboksilatna kisikova atoma (O_1 i O_1^{iii}), dva *N*-monodentantno vezana piridinska dušikova atoma (N_2 i N_2^{iii}) iz četiri molekule 5-bromnikotinatna liganda te s dva kisikova atoma (O_5 i O_5^{iii}) iz dvije molekule vode (slika 28); simetrijski operator (iii) $-x, -y+1, -z+1$ i (iv) $-x, -y, -z$.

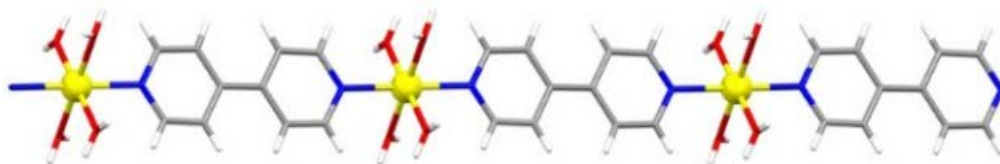


Slika 28. Molekulska struktura koordinacijskog polimera

$\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4] [\text{Co}(5\text{-Br-nic})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**d**);

Simetrijski operator (iii) $-x, -y+1, -z+1$ i (iv) $-x, -y, -z$ [5].

4,4'-bipiridinski ligandi premošćuju kobaltove(II) ione, u $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ kationu, u beskonačni jednodimenzijski polimerni lanac koji se proteže duž smjera [0-1-0] (slika 29).



Slika 29. Beskonačni 1D lanaca $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ kationa u $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4 [\text{Co}(5\text{-Br-nic})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**d**) koji se proteže duž smjera [0-1-0] [5].

Na temelju ovog rada može se zaključiti da na strukturne karakteristike koordinacijskih polimera ne utječe izbor halogenog elementa (klor ili brom), već njihov položaj na aromatskom prstenu nikotinatnog liganda [5].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Reakcije kobalta(II) sa 6-BrnicH, 6-ClnicH, 1,2-bpetanom i 1,2-bpetenom u DMF-u

Kemikalije, proizvođača Sigma-Aldrich, korištene za dobivanje koordinacijskih polimera nisu pročišćene prije upotrebe.

2.1.1. Dobivanje koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(\text{1,2-bpetan})]_n$

6-BrnicH (0,1008 g, 0,4965 mmol) otopi se u 2 mL DMF, 1,2-bpetan (0,0465 g, 0,2524 mmol) otopi se u 2 mL DMF i kobaltov(II) nitrat heksahidrat (0,0684 g, 0,2351 mmol) otopi se u 2 mL DMF. Prvo se pomiješaju otopine dvaju liganada te se potom smjesa liganada polako dodaje u otopinu kobaltovog(II) nitrata heksahidrata uz miješanje. Dobivena reakcijska smjesa se ostavi da polako isparava na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku 25 dana. Dobiveni ružičasti kristali se filtriraju vakuum filtracijom, ispiru matičnicom te suše na zraku. Nakon sušenja produkt se važe. Prinos: 0,0346 g (23%).

2.1.2. Dobivanje koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$

6-BrnicH (0,1005 g, 0,4950 mmol) otopi se u 2 mL DMF, 1,2-bpeten (0,0454 g, 0,2491 mmol) otopi se u 2 mL DMF i kobaltov(II) nitrat heksahidrat (0,0699 g, 0,2402 mmol) otopi se u 2 mL DMF. Prvo se pomiješaju otopine dvaju liganada te se potom smjesa liganada polako dodaje u otopinu kobaltovog(II) nitrata heksahidrata uz miješanje. Dobivena reakcijska smjesa se ostavi da polako isparava na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku 25 dana. Dobiveni bezbojni kristali se filtriraju vakuum filtracijom, a preostala roza matična otopina se ponovno ostavi da polako isparava još 13 dana. Nastaju ružičasti kristali željenog produkta uz popratne bezbojne kristale. Tako dobiveni kristali se filtriraju vakuum filtracijom, ispiru matičnicom te suše na zraku. Kontaminirajući bezbojni kristali ručno se uklone, a željeni produkt se važe. Prinos: 0,0042 g (3%).

2.1.3. Dobivanje koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{6-ClnicH})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$

6-ClnicH (0,1022 g, 0,6487 mmol) otopi se u 2 mL DMF, 1,2-bpeten (0,0583 g, 0,3199 mmol) otopi se u 2 mL DMF i kobaltov(II) nitrat heksahidrat (0,0934 g, 0,3210 mmol) otopi se u 2 mL DMF. Prvo se pomiješaju otopine dvaju liganada te se potom smjesa liganda polako dodaje u otopinu kobaltovog(II) nitrata heksahidrata uz miješanje. Dobivena reakcijska smjesa se ostavi da polako ispara na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku 25 dana. Dobiveni svjetlo ružičasti kristali se filtriraju vakuum filtracijom, ispiru matičnicom te suše na zraku. Nakon sušenja produkt se važe. Prinos: 0,0319g (17,94%).

2.2. Identifikacija i karakterizacija pripremljenih spojeva

IR spektri snimljeni su na instrumentu Shimadzu (IR Prestige-21, FTIR-8400S), tehnikom KBr pastile u intervalu $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

TGA/DSC krivulje snimljene su na instrumentu Mettler–Toledo TGA/DSC 3+, u temperaturnom intervalu $25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi dušika uz brzinu zagrijavanja od $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ i protok plina od 50 mL min^{-1} . Masa uzoraka je bila oko 2-5 mg, a korištene su posudice od aluminijevog oksida.

Intenziteti difrakcijskih maksimuma prikupljeni su pomoću četverokružnog difraktometra XtaLAB Synergy-S Dualflex s PhotonJet (Mo) mikrofokusnim izvorom rentgenskog zračenja i HyPix-6000HE area detektorom, pri temperaturi od 170(2) K uz korištenje molibdenskog zračenja $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,71073\text{ \AA}$). Mjerenja su kontrolirana i izvedena pomoću programa CrysAlisPRO [14], a redukcija podataka je napravljena istim programom. Iz dobivenih eksperimentalnih podataka određeni su parametri jedinične ćelije, a kristalne strukture su riješene pomoću programa SHELXT [15], a utočnjene pomoću programa SHELXL [16]. Prikazi kristalnih struktura su napravljeni pomoću programa MERCURY [17].

Osnovni kristalografski parametri i podaci o snimanju, rješavanju i utočnjavanju kristalnih struktura su prikazani u tablicama 2, 5 i 8.

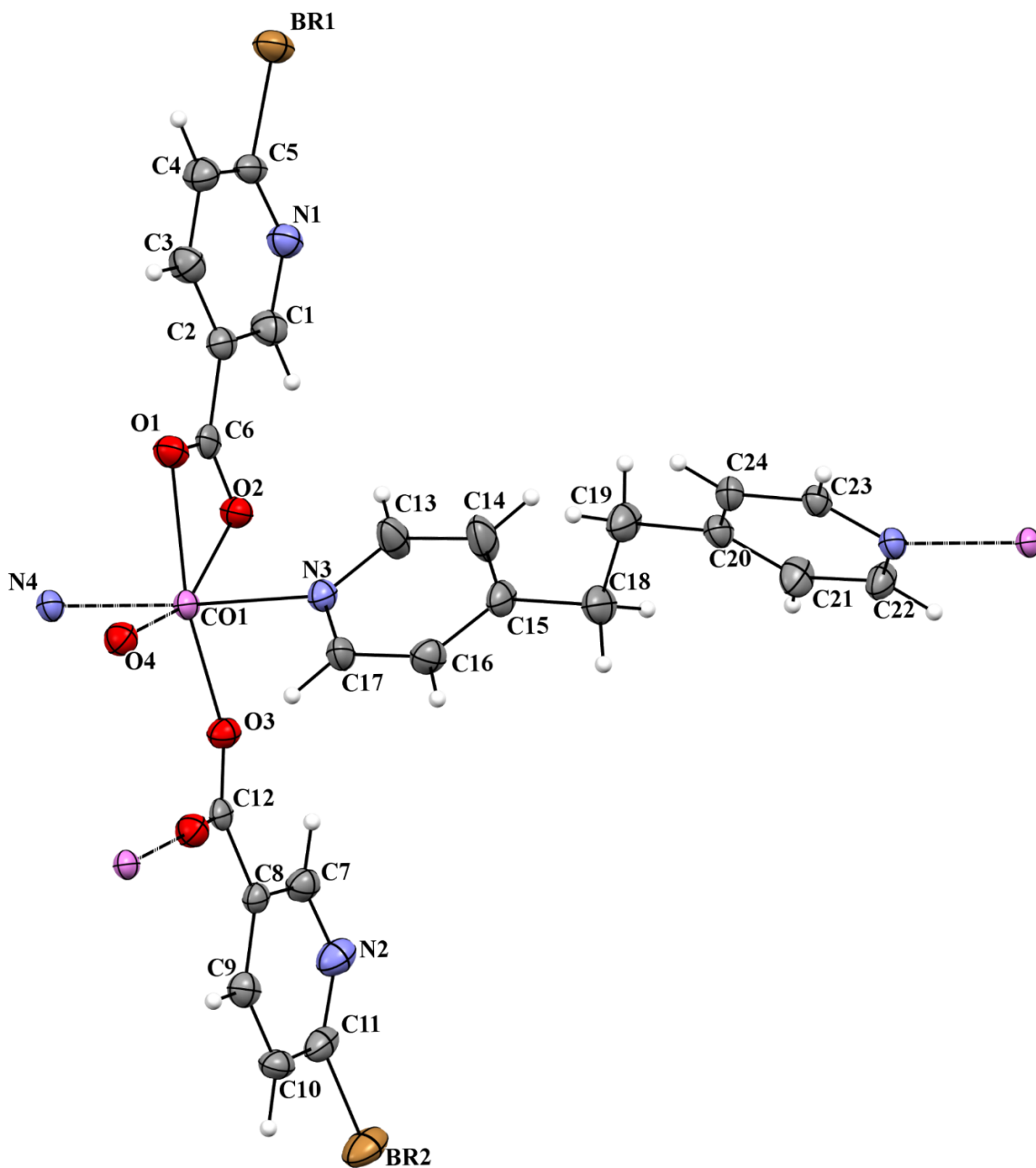
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera [Co(6-Br-nic)₂(1,2-bpetan)]_n (1)

Reakcijom kobalta(II) sa 6-BrnicH i 1,2-bpetanom, u molarnom omjeru 1:2:1, u DMF-u kao otapalu dolazi do nastajanja koordinacijskog polimera molekulske formule [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpetan)]_n (slika 30) (1).

Tablica 2. Eksperimentalni podaci.

Kemijska formula	[Co(6-BrnicH) ₂ (1,2-bpetan)] _n
M_r	645,105
Kristalni sustav, prostorna grupa	Monoklinski, $P2_1/c$
a, b, c (Å)	11,6250(4), 15,4993(5), 13,6672(5)
α, β, γ (°)	90, 106,553(4), 90
V (Å ³)	2360,49(15)
Z	4
Temperatura (K)	170(2)
Gustoća (g/cm ³)	1,815
Apsorpcijski koeficijent	4,153
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
Tip zračenja	Mo $K\alpha$
$R [I \geq 2 \sigma(I)]$	0,0556
wR [svi podaci]	0,0823



Slika 30. Molekulska struktura $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpetana})]_n$ (**1**); simetrijski operatori:

(i) $-x+2, -y, -z+2$; (ii) $x, y, z-1$.

Asimetrična jedinica sadrži kobaltov(II) ion, dva 6-BrnicH liganda i jednu molekulu 1,2-bpetana. Kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O1 i O2 atomima karboksilata (iz *O,O'*-kelatirajućeg 6-bromnikotinatnog liganda), s O3 i O4ⁱ atomima (iz dva različita *O,O'*-premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda) u ekvatorijalnoj ravnini te s piridinskim N3 i N4ⁱⁱ atomima (iz dvije različite molekule 1,2-bpetana koje premošćuju atome kobalta) koji su smješteni u aksijalnim položajima (N4ⁱⁱ–Co–N3, 176,84(12)°).

Geometrijski parametri (duljine veza i kutovi oko centralnog kobaltovog(II) iona dani su u tablicama 3 i 4; simetrijski operatori: (i) $-x+2, -y, -z+2$; (ii) $x, y, z-1$.

Tablica 3. Geometrijski parametri – duljine veza oko centralnog kobaltovog(II) iona (Å).

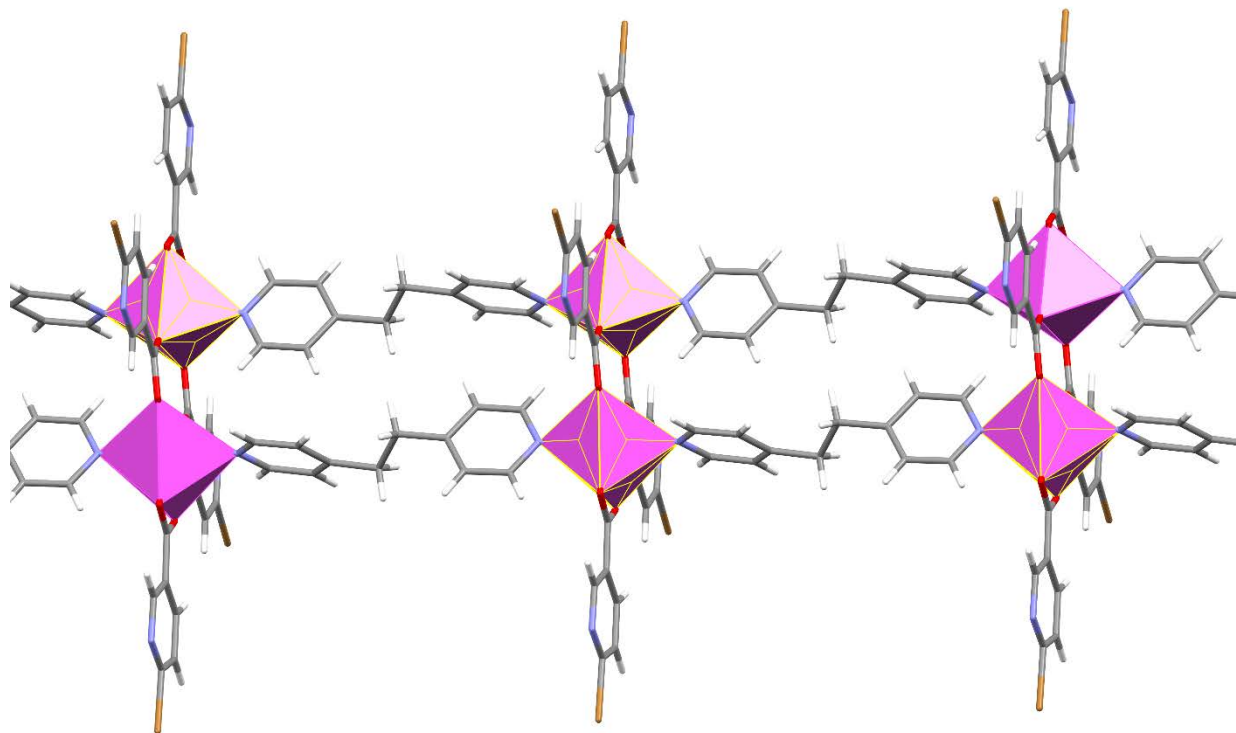
Co1–O1	2,167(3)
Co1–O2	2,201(3)
Co1–O3	2,052(3)
Co1–O4 ⁱ	2,016(3)
Co1–N3	2,156(3)
Co1–N4 ⁱⁱ	2,148(3)

Simetrijski operatori: (i) $-x+2, -y, -z+2$; (ii) $x, y, z-1$

Tablica 4. Geometrijski parametri – kutovi oko centralnog kobaltovog(II) iona (°).

O4 ⁱ –Co1–O3	104,91(11)
O4 ⁱ –Co1–N4 ⁱⁱ	88,91(11)
O3–Co1–N4 ⁱⁱ	92,08(11)
O4 ⁱ –Co1–N3	91,41(11)
O3–Co1–N3	90,87(11)
N4 ⁱⁱ –Co1–N3	176,84(12)
O4 ⁱ –Co1–O1	96,91(11)
O3–Co1–O1	158,16(11)
N4 ⁱⁱ –Co1–O1	87,34(11)
N3–Co1–O1	89,50(11)
O4 ⁱ –Co1–O2	157,04(11)
O3–Co1–O2	97,83(10)
N4 ⁱⁱ –Co1–O2	87,14(10)
N3–Co1–O2	91,36(11)
O1–Co1–O2	60,33(10)

Simetrijski operatori: (i) $-x+2, -y, -z+2$; (ii) $x, y, z-1$



Slika 31. Beskonačni dvostruki 1D polimerni lanac spoja
 $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (**1**).

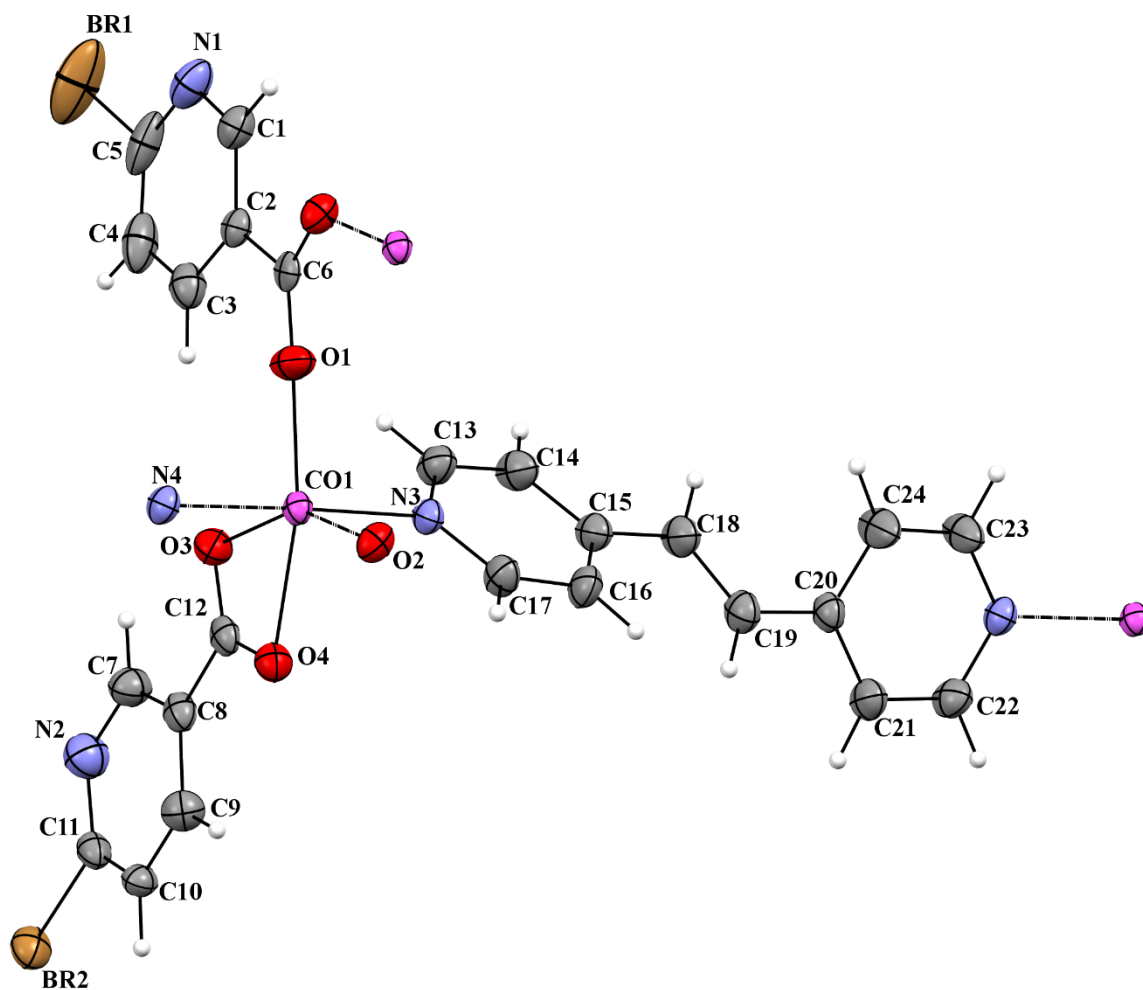
Kobaltovi(II) ioni su naizmjenično povezani premošćujućim ligandima 1,2-bpetana duž [001] smjera, dok su susjedni kobaltovi(II) ioni povezani duž [010] smjera preko O, O' -premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda dajući beskonačni dvostruki 1D polimerni lanac u smjeru [001]. Unutar spomenutog polimernog lanca postoje dvije vrste centrosimetričnih prstenova. Jedan je osmeročlani prsten koji nastaje između dva kobaltova(II) iona i dva O, O' -premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda. Drugi je makrociklički trideseteročlani prsten koji nastaje između četiri kobaltova(II) iona, dva O, O' -premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda i dva premošćujuća liganda 1,2-bpetana (slika 31). Ovaj se lanac u 3D strukturu povezuje slabim π - π interakcijama između 6-bromnikotinatnih piridinskih prstenova.

3.2. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpeten)]_n (2)

Reakcijom kobalta(II) sa 6-BrnicH i 1,2-bpetena, u molarnom omjeru 1:2:1, u DMF-u kao otapalu dolazi do nastajanja koordinacijskog polimera molekulske formule [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpeten)]_n (slika 32) (2).

Tablica 5. Eksperimentalni podaci.

Kemijska formula	[Co(6-BrnicH) ₂ (1,2-bpeten)] _n
M_r	643,10
Kristalni sustav, prostorna grupa	Monoklinski, $P2_1/c$
a, b, c (Å)	11,1134(4), 16,1731(6), 13,7057(5)
α, β, γ (°)	90, 105,363(4), 90
V (Å ³)	2375,41(16)
Z	4
Temperatura (K)	170(2)
Gustoća (g/cm ³)	1,798
Apsorpcijski koeficijent	4,126
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
Tip zračenja	Mo $K\alpha$
$R [I \geq 2 \sigma(I)]$	0,0369
wR [svi podaci]	0,0838



Slika 32. Molekulska struktura $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ (**2**); simetrijski operatori:

(i) $-x, -y+1, -z$; (ii) $x, y, z-1$.

Asimetrična jedinica sadrži kobaltov(II) ion, dva 6-BrnicH liganda i jednu molekulu 1,2-bpetena. Kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O3 i O4 atomima karboksilata (iz O, O' -kelatirajućeg 6-bromnikotinskog liganda), s O1 i O2ⁱ atomima (iz dva različita O, O' -premošćujuća 6-bromnikotinskog liganda) u ekvatorijalnoj ravnini te s piridinskim N3 i N4ⁱⁱ atomima (iz dvije različite molekule 1,2-bpetena koje premošćuju atome kobalta) koji su smješteni u aksijalnim položajima (N3–Co–N4ⁱⁱ, $177.42(10)^\circ$). Geometrijski parametri (duljine veza i kutovi oko centralnog kobaltovog(II) iona dani su u tablicama 6 i 7; simetrijski operatori: (i) $-x, -y+1, -z$; (ii) $x, y, z-1$).

Tablica 6. Geometrijski parametri – duljine veza oko centralnog kobaltovog (II) iona (Å).

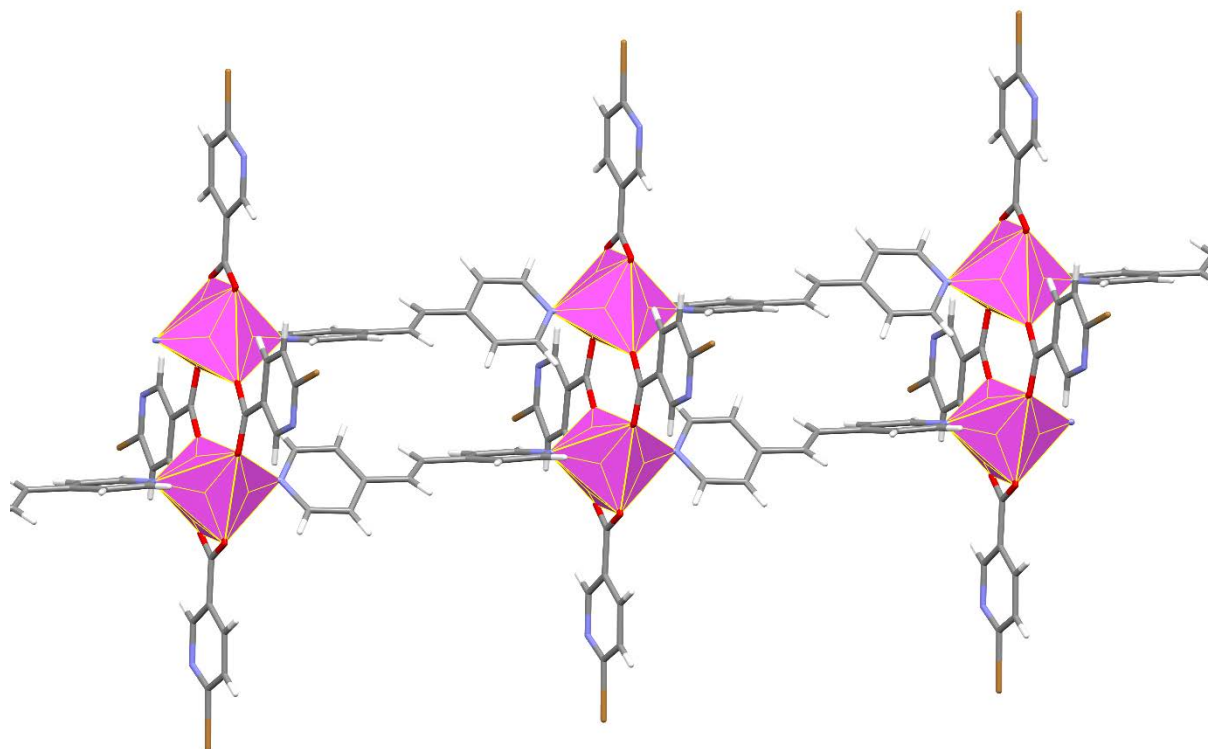
Co1–O1	2,010(2)
Co1–O2 ⁱ	2,037(2)
Co1–O3	2,184(2)
Co1–O4	2,182(2)
Co1–N3	2,157(3)
Co1–N4 ⁱⁱ	2,170(3)

Simetrijski operatori: (i) -x, -y+1, -z; (ii) x, y, z-1

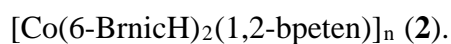
Tablica 7. Geometrijski parametri – kutovi oko centralnog kobaltovog (II) iona (°).

O1–Co1–O2 ⁱ	111,96(10)
O1–Co1–N3	89,16(10)
O2 ⁱ –Co1–N3	91,36(10)
O1–Co1–N4 ⁱⁱ	92,31(10)
O2 ⁱ –Co1–N4 ⁱⁱ	90,05(10)
N3–Co1–N4 ⁱⁱ	177,42(10)
O1–Co1–O4	155,15(10)
O2 ⁱ –Co1–O4	92,69(9)
N3–Co1–O4	87,08(9)
N4 ⁱⁱ –Co1–O4	90,69(10)
O1–Co1–O3	95,06(10)
O2 ⁱ –Co1–O3	152,96(9)
N3–Co1–O3	87,81(10)
N4 ⁱⁱ –Co1–O3	89,94(10)
O4–Co1–O3	60,27(9)

Simetrijski operatori: (i) -x, -y+1, -z; (ii) x, y, z-1



Slika 33. Beskonačni dvostruki 1D polimerni lanac spoja



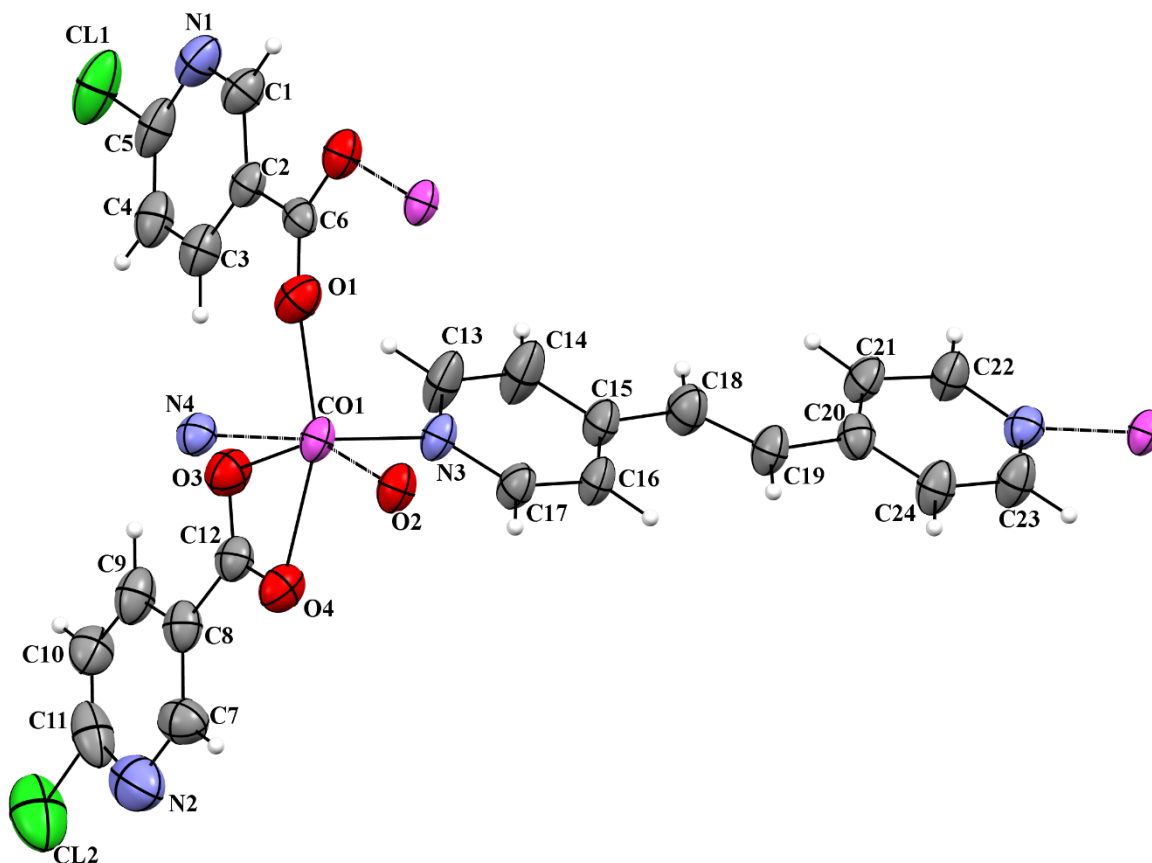
Kobaltovi(II) ioni su naizmjenično povezani premošćujućim ligandima 1,2-bpetena duž [001] smjera, dok su susjedni kobaltovi(II) ioni povezani duž [010] smjera preko O,O' -premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda dajući beskonačni dvostruki 1D polimerni lanac u smjeru [001]. Unutar spomenutog polimernog lanca postoje dvije vrste centrosimetričnih prstenova. Jedan je osmeročlani prsten koji nastaje između dva kobaltova(II) iona i dva O,O' -premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda. Drugi je makrociklički trideseteročlani prsten koji nastaje između četiri kobaltova(II) iona, dva O,O' -premošćujuća 6-bromnikotinatna liganda i dva premošćujuća liganda 1,2-bpetena (slika 33). Ovaj se lanac u 3D strukturu povezuje slabim vezama, specifičnim π - π interakcijama između 6-bromnikotinskih piridinskih prstenova.

3.3. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera [Co(6-ClnicH)₂(1,2-bpeten)]_n (**3**)

Reakcijom kobalta(II) sa 6-ClnicH i 1,2-bpetenom, u molarnom omjeru 1:2:1, u DMF-u kao otapalu dolazi do nastajanja koordinacijskog polimera molekulske formule [Co(6-ClnicH)₂(1,2-bpeten)]_n (slika 34) (**3**).

Tablica 8. Eksperimentalni podaci.

Kemijska formula	[Co(6-ClnicH) ₂ (1,2-bpeten)] _n
M_r	554,253
Kristalni sustav, prostorna grupa	Triklinski, <i>P</i> -1
a, b, c (Å)	10,1776(8), 11,1597(9), 11,1843(7)
α, β, γ (°)	87,640(6), 70,343(7), 79,285(7)
V (Å ³)	1175,10(16)
Z	2
Temperatura (K)	170(2)
Gustoća (g/cm ³)	1,566
Apsorpcijski koeficijent	0,997
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
Tip zračenja	Mo $K\alpha$
$R [I \geq 2 \sigma(I)]$	0,1014
wR [svi podaci]	0,2915



Slika 34. Molekulska struktura $[\text{Co}(\text{6-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ (**3**); simetrijski operatori:

(i) $-x+1, -y+1, z$; (ii) $x-1, y+1, z$.

Asimetrična jedinica sadrži kobaltov(II) ion, dva 6-ClnicH liganda i jednu molekulu 1,2-bpetena. Kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O3 i O4 atomima karboksilata (iz *O,O'*-kelatirajućeg 6-klornikotinatna liganda), s O1 i O2ⁱ atomima (iz dva različita *O,O'*-premošujuća 6-klornikotinatna liganda) u ekvatorijalnoj ravnini te s piridinskim N3 i N4ⁱⁱ atomima (iz dvije odvojene molekule 1,2-bpetena koje premošuju atome kobalta) koji su smješteni u aksijalnim položajima (N4ⁱⁱ-Co-N3, 177.21(2)°). Geometrijski parametri (duljine veza i kutovi oko centralnog kobaltovog(II) iona dani su u tablicama 9 i 10; simetrijski operatori: (i) $-x+1, -y+1, z$; (ii) $x-1, y+1, z$.

Tablica 9. Geometrijski parametri – duljine veza oko centralnog kobaltovog (II) iona (Å).

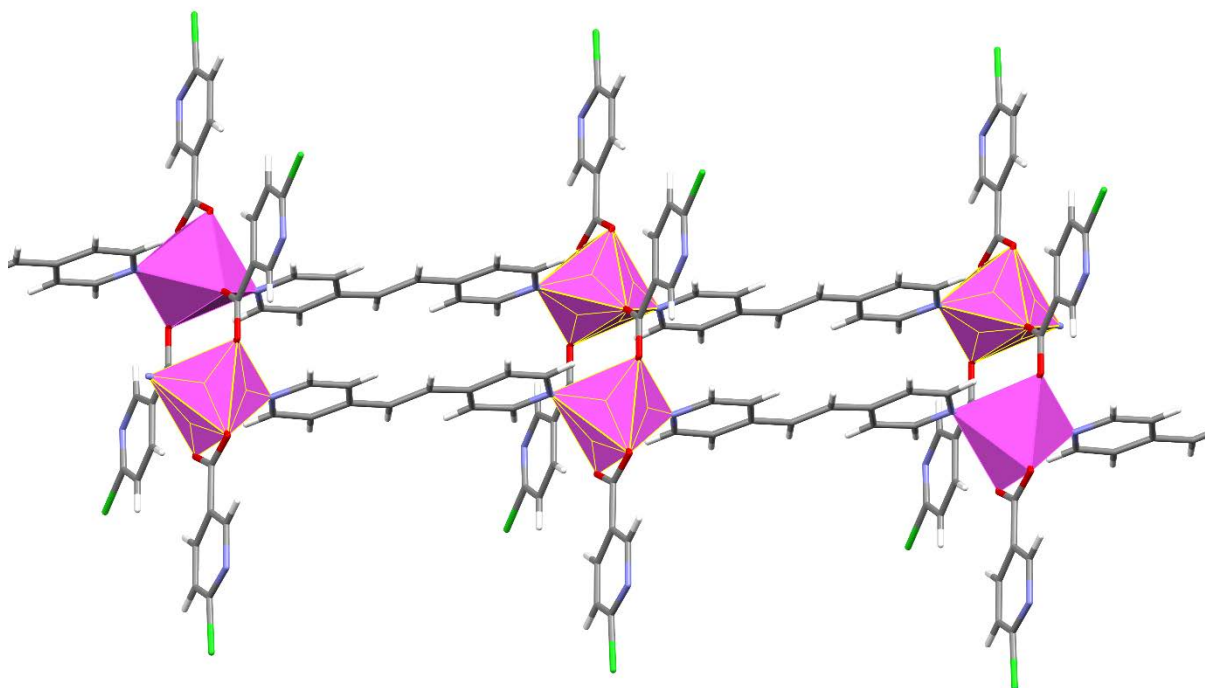
Co1–O1	2,040(6)
Co1–O2 ⁱ	2,060(5)
Co1–O3	2,162(6)
Co1–O4	2,222(5)
Co1–N3	2,153(6)
Co1–N4 ⁱⁱ	2,146(6)

Simetrijski operatori: (i) $-x+1, -y+1, z$; (ii) $x-1, y+1, z$

Tablica 10. Geometrijski parametri – kutovi oko centralnog kobaltovog (II) iona (°).

O1–Co1–O2 ⁱ	122,2(2)
O1–Co1–N4 ⁱⁱ	88,2(2)
O2–Co1–N4 ⁱⁱ	88,8(2)
O1–Co1–N3	89,2(2)
O2 ⁱ –Co1–N3	91,9(2)
N4 ⁱⁱ –O1–N3	177,2(2)
O1–Co1–O3	89,7(2)
O2 ⁱ –Co1–O3	148(2)
N4 ⁱⁱ –Co1–O3	91(2)
N3–Co1–O3	89,8(2)
O1–Co1–O4	148, 8(2)
O2 ⁱ –Co2–O4	88,8(2)
N4 ⁱⁱ –Co1–O4	89,4(2)
N3–Co1–O4	93,4(2)
O3–Co1–O4	59,2(2)

Simetrijski operatori: (i) $-x+1, -y+1, z$; (ii) $x-1, y+1, z$



Slika 35. Beskonačni dvostruki 1D polimerni lanac spoja
 $[\text{Co}(6\text{-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]$ (**3**).

Kobaltovi(II) ioni su naizmjenično povezani premošćujućim ligandima 1,2-bpetena duž [001] smjera, dok su susjedni kobaltovi(II) ioni povezani duž [010] smjera, preko O,O' -premošćujuća 6-klornikotinatna liganda dajući beskonačni dvostruki 1D polimerni lanac u smjeru [001]. Unutar spomenutog polimernog lanca postoje dvije vrste centrosimetričnih prstenova. Jedan je osmeročlani prsten koji nastaje između dva kobaltova(II) iona i dva O,O' -premošćujuća 6-klornikotinatna liganda. Drugi je makrociklički trideseteročlani prsten koji nastaje između četiri kobaltova(II) iona, dva O,O' -premošćujuća 6-klornikotinatna liganda i dva premošćujuća 1,2-bpetena (slika 35). Ovaj se lanac u 3D strukturu povezuje slabim vezama odnosno π - π interakcijama između 6-klornikotinatnih piridinskih prstenova.

3.4. IR SPEKTRI I TGA/DSC KRIVULJE

3.4.1. Koordinacijski polimer [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpetan)]_n (**1**)

Na temelju IR spektra spoja mogu se potvrditi načini vezanja 6-BrnicH liganda na kobaltov(II) ion. IR vrpce na 1616 cm⁻¹ i 1579 cm⁻¹ odgovaraju asimetričnom istežanju karboksilata, dok IR vrpce na 1402 i 1352 cm⁻¹ odgovaraju simetričnom istežanju karboksilata u spoju (**1**). Za nevezani 6-bromnikotinatni ligand, IR vrpce na 1679 i 1420 cm⁻¹ odgovaraju asimetričnom i simetričnom istežanju karboksilata. U 6-bromnikotinatnom ligandu razlika asimetričnog i simetričnog istežanja iznosi 259 cm⁻¹, dok u spoju razlike iznose 214 i 227 cm⁻¹. Obzirom da je za bidentante ligande koji su kelatno vezani razlika $\Delta_{(asim.-sim.)}$ manja od $\Delta_{(asim.-sim.)}$ za nevezani spoj možemo zaključiti da vrijednost od 214 cm⁻¹ odgovara kelatno vezanom 6-bromnikotinatnom ligandu. S druge strane, za premošćujuće bidentante ligande razlika $\Delta_{(asim.-sim.)}$ ima veće vrijednosti od kelatirajućih liganda. Dakle vrijednost od 227 cm⁻¹ odgovara bidentanom premošćujućem 6-bromnikotinatnom ligandu [18].

IR vrpca na 1535 cm⁻¹ odgovara C=N istežanju unutar piridinskih prstenova koji se nalaze u spoju **1**, dok se za nevezane ligande 6-bromnikotinat i 1,2-bpetan nalaze na 1579, odnosno 1596 cm⁻¹. Budući da oba liganda imaju C=N istežanje ne može se znati na koji se točno ligand odnosi IR vrpca u spoju (**1**) (tablica 11).

Tablica 11. Odabrane IR vrpce u [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpetan)]_n (**1**).

	$\underline{\nu}(\text{COO}^-_{asim.})/\text{cm}^{-1}$		$\underline{\nu}(\text{COO}^-_{sim.})/\text{cm}^{-1}$		$\Delta[\underline{\nu}(\text{COO}^-_{asim.})-\underline{\nu}(\text{COO}^-_{sim.})]/\text{cm}^{-1}$		$\underline{\nu}(\text{C=N})/\text{cm}^{-1}$
Spoj 1	1616	1579	1402	1352	214	227	1535
6-BrnicH	1679		1420		259		1579
1,2-bpetan	-		-		-		1596

Na temelju TGA/DSC krivulja može se zaključiti da se koordinacijski polimer [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpetan)]_n (**1**) raspada u dva koraka. U prvom koraku, koji se odvija u temperaturnom intervalu 230-490 °C, spoj **1** gubi jednu molekulu 6-bromnikotinatnog liganda (teoretski gubitak mase 31,31%; eksperimentalni gubitak mase 28,37%). Ovom koraku odgovara egzotermni pik na DSC krivulji pri 240 °C. U drugom koraku, koji se odvija u temperaturnom intervalu 490-1003 °C, spoj gubi i drugu molekulu 6-

bromnikotinatnog liganda (teoretski gubitak mase 31,31%; eksperimentalni gubitak mase 25,85%).

3.4.2. Koordinacijski polimer [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpeten)]_n (**2**)

Na temelju IR spektra spoja mogu se potvrditi načini vezanja 6-bromnikotinatnih liganada na kobaltov(II) ion. IR vrpce na 1620 cm⁻¹ i 1607 cm⁻¹ odgovaraju asimetričnom istežanju karboksilata, dok IR vrpce na 1407 i 1358 cm⁻¹ odgovaraju simetričnom istežanju karboksilata u spoju (**2**). Za nevezani 6-bromnikotinatni ligand, IR vrpce na 1679 i 1420 cm⁻¹ odgovaraju asimetričnom i simetričnom istežanju karboksilata. U 6-bromnikotinatnom ligandu razlika asimetričnog i simetričnog istežanja iznosi 259 cm⁻¹, dok u spoju razlike iznose 213 i 249 cm⁻¹. Obzirom da je za bidentante ligande koji su kelatno vezani razlika $\Delta_{(asim.-sim.)}$ manja od $\Delta_{(asim.-sim.)}$ za nevezani spoj, možemo zaključiti da vrijednost od 213 cm⁻¹ odgovara kelatno vezanom 6-bromnikotinatnom ligandu. S druge strane, za premošćujuće bidentante ligande, razlika $\Delta_{(asim.-sim.)}$ ima veće vrijednosti od kelatirajućih liganda, ali blizu vrijednosti za nevezani ligand. Dakle vrijednost od 249 cm⁻¹ odgovara bidentantnom premošćujućem 6-bromnikotinatnom ligandu [18].

IR vrpca na 1579 cm⁻¹ odgovara C=N istežanju liganda 6-bromnikotinata u spoju (**2**) (tablica 12).

Tablica 12. Odabrane IR vrpce u [Co(6-BrnicH)₂(1,2-bpeten)]_n (**2**).

Spoj 2	$\underline{\nu}(\text{COO}^-_{asim.})/\text{cm}^{-1}$		$\underline{\nu}(\text{COO}^-_{sim.})/\text{cm}^{-1}$		$\Delta[\underline{\nu}(\text{COO}^-_{asim.})-\underline{\nu}(\text{COO}^-_{sim.})]/\text{cm}^{-1}$		$\underline{\nu}(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$
	1620	1607	1407	1358	213	249	1579
6-BrnicH	1679		1420		259		1579
1,2-bpetan	-		-		-		1617

3.4.3. Koordinacijski polimer [Co(6-ClnicH)₂(1,2-bpeten)]_n (**3**)

Na temelju IR spektra spoja mogu se potvrditi načini vezanja 6-klornikotinatnih liganada na kobaltov(II) ion. IR vrpce na 1607 cm⁻¹ i 1593 cm⁻¹ odgovaraju asimetričnom istežanju karboksilata, dok IR vrpce na 1415 i 1361 cm⁻¹ odgovaraju simetričnom istežanju karboksilata u spoju (**3**). Za nevezani 6-klornikotinatni ligand, IR vrpce na 1681 i 1420 cm⁻¹ odgovaraju asimetričnom i simetričnom istežanju karboksilata. Za 6-klornikotinat razlika asimetričnog i simetričnog istežanja iznosi 261 cm⁻¹, dok u spoju razlike iznose 192 i 232 cm⁻¹. Obzirom da je za bidentante ligande koji su kelatno vezani razlika $\Delta_{(asim.-sim.)}$ manja od $\Delta_{(asim.-sim.)}$ za nevezani spoj možemo zaključiti da vrijednost od 192 cm⁻¹ odgovara kelatno vezanom 6-klornikotinatnom ligandu. S druge strane, za premošćujuće bidentante ligande razlika $\Delta_{(asim.-sim.)}$ ima veće vrijednosti od kelatirajućih liganda, ali blizu vrijednosti za nevezani ligand. Dakle vrijednost od 232 cm⁻¹ odgovara bidentantnom premošćujućem 6-klornikotinatnom ligandu [18].

IR vrpca na 1500 cm⁻¹ odgovara C=N istežanju unutar piridinskih prstenova koji se nalaze u spoju (**3**), dok se za nevezane ligande 6-klornikotinat i 1,2-bpeten nalaze na 1583, odnosno 1617 cm⁻¹. Budući da oba liganda imaju C=N istežanje ne može se znati na koji se točno ligand odnosi IR vrpca u spoju (**3**) (tablica 13).

Tablica 13. Odabrane IR vrpce u [Co(6-ClnicH)₂(1,2-bpeten)]_n (**3**).

	$\underline{\nu}(\text{COO}^-_{asim.})/\text{cm}^{-1}$		$\underline{\nu}(\text{COO}^-_{sim.})/\text{cm}^{-1}$		$\Delta[\underline{\nu}(\text{COO}^-_{asim.})-\underline{\nu}(\text{COO}^-_{sim.})]/\text{cm}^{-1}$		$\underline{\nu}(\text{C=N})/\text{cm}^{-1}$
Spoj 3	1607	1593	1415	1361	192	232	1501
6-ClnicH	1681		1420		261		1583
1,2-bpetan	-		-		-		1617

Na temelju TGA/DSC krivulje može se zaključiti da do raspada koordinacijskog polimera [Co(6-ClnicH)₂(1,2-bpeten)]_n (**3**) dolazi u temperaturnom intervalu 290-1000 °C. Pri tome spoj gubi dvije molekule 6-klornikotinatnog liganda (teoretski gubitak mase 56,48%; eksperimentalni gubitak mase 57,44%). Ovom raspadu odgovaraju dva egzotermna pika na DSC krivulji na temperaturama od 260 i 290 °C.

4. ZAKLJUČAK

Prilikom korištenja smjese DMF-a i vode nastaju samo bijeli kristali, dok traženi produkti: $[\text{Co}(6\text{-BrnicH})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$, $[\text{Co}(6\text{-BrnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, te $[\text{Co}(6\text{-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, nastaju kada se koristi samo čisti DMF.

Koordinacijski polimer nikla(II) sa 6-fluornikotinatom i 4,4'-bipiridinom [11], kao i koordinacijski polimer kobalta(II) s 2-klornikotinatom i 4,4'-bipiridinom [5] su strukturno najsličniji spojevi dobivenim koordinacijskim polimerima. Oba koordinacijska polimera daju beskonačne jednostruke 1D polimerne lance u kojima su metalni ioni premošćeni s 4,4'-bipiridinskim ligandima i koordinirani s *O*-monodentantnim ligandima (6-fluornikotinatom ili 2-klornikotinatom) te sadrže koordinirane molekule vode.

Koordinacijski polimeri dobiveni i opisani u ovom radu daju beskonačne dvostruke 1D polimerne lance u kojima su kobaltovi(II) ioni naizmjenično povezani premošćujućim ligandima 1,2-bpetana, odnosno 1,2-bpetena dok su susjedni kobaltovi(II) ioni povezani *O,O'*-premošćujućim ligandima (6-bromnikotinatom ili 6-klornikotinatom).

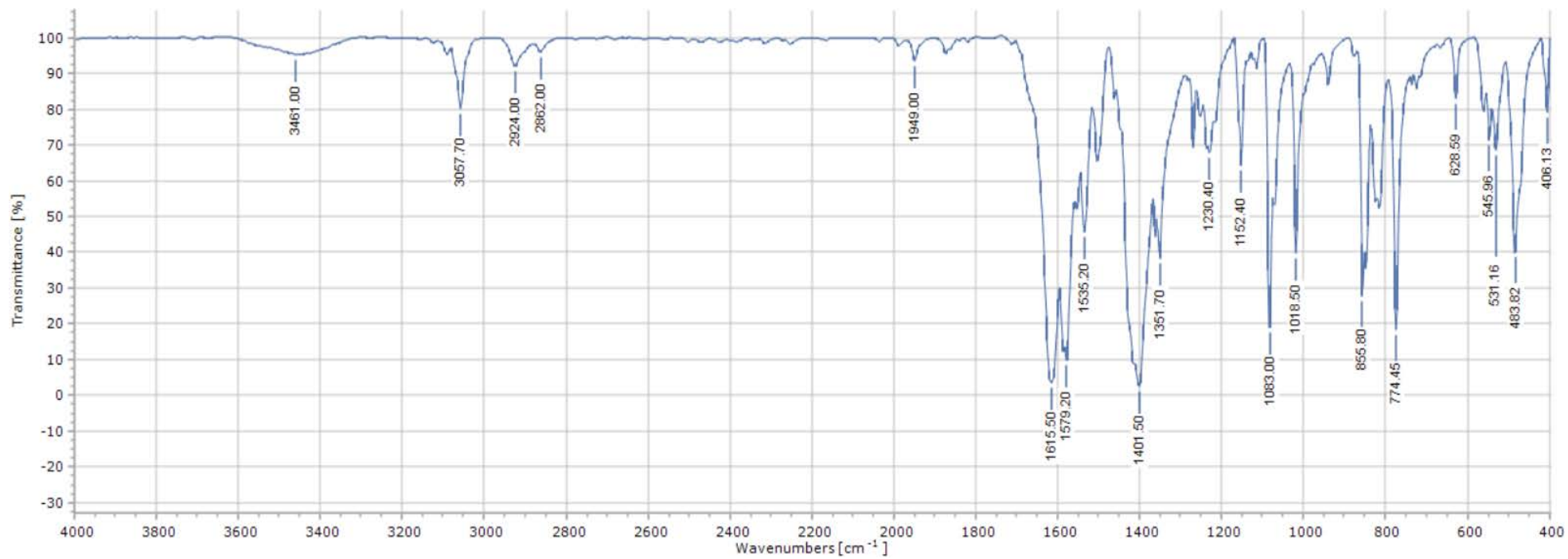
Obzirom da je u svim navedenim kombinacijama dobiven isti strukturni tip polimera može se zaključiti da niti vrsta halogena u nikotinatima (brom ili klor), niti vrsta bispiridilnog liganda ne utječu na tip nastalog polimera.

5. LITERATURA

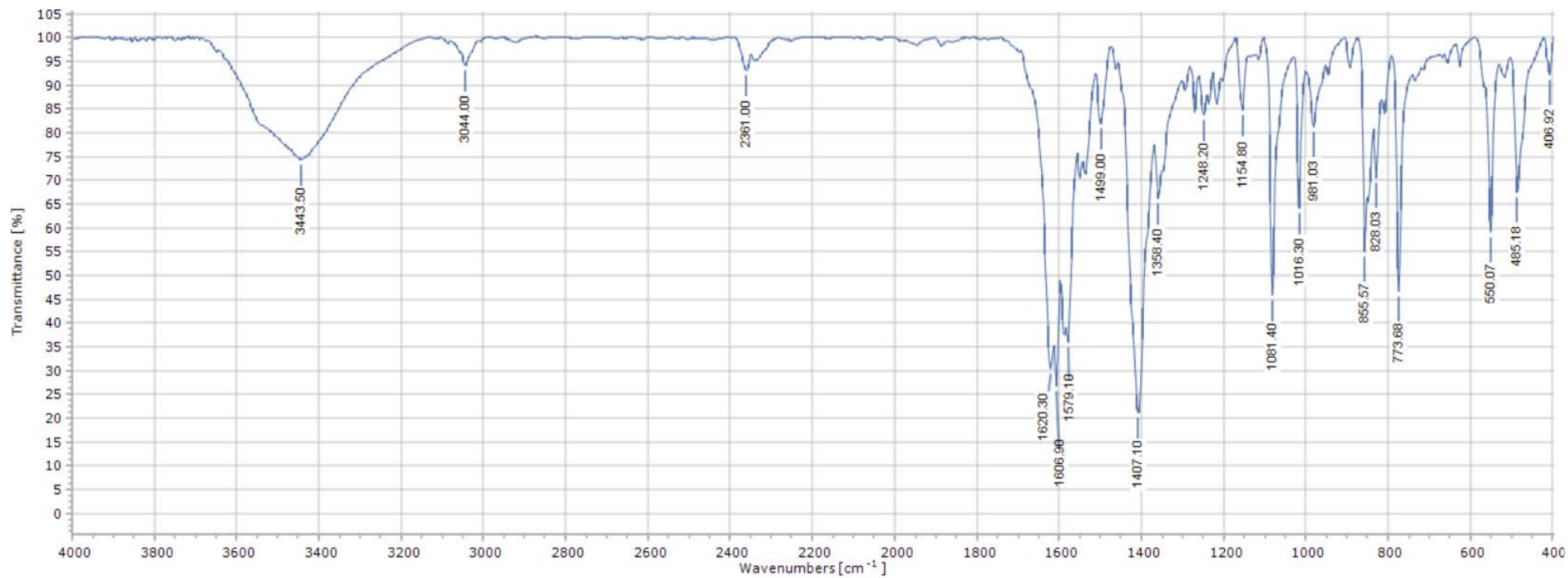
- [1] I. Škugor Rončević, N. Vladislavić, N. Chatterjee, V. Sokol, C. L. Oliver, B. M. Kukovec, *Chemosensors*. **2021**, 9, 352-364.
- [2] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, West Sussex, England, **2009**, 261-287.
- [3] J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, West Sussex, England, **2007**, 210-225.
- [4] S. R. Batten, S. M. Neville, D.R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, RSC Publishing, Victoria, Australia, **2009**, 19-29.
- [5] L. Hok, E. L. Sanchez, R. Vianello, B.M. Kukovec, Z. Popović, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 15 1470-1480.
- [6] C. E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow, England, **2005**, 624-630.
- [7] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, United States of American, **1972**, 874-890.
- [8] D. C. Bradley, K. J. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2058-2059.
- [9] A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 2128-2131.
- [10] N. Politeo, M. PISAČIĆ, M. ĐAKOVIĆ, V. Sokol, B. M. Kukovec, *Acta Cryst.* **2020**, E76, 599-604.
- [11] N. Politeo, M. PISAČIĆ, M. ĐAKOVIĆ, V. Sokol, B. M. Kukovec, *Acta Cryst.* **2020**, E76, 500-505.
- [12] Q.-H. Xia, Z.-F. Guo, L. Liu, J.-Q. Lv, B. Li, *Acta Cryst.* **2012**, E68, 500-505.
- [13] Q.-H. Xia, Y. Zhang, L. Liu, L.-F. Shi, B. Li, *Acta Cryst.* **2012**, E68.
- [14] Rigaku Oxford Diffraction Ltd. *CrysAlis^{PRO}*: Abingdon, Oxfordshire, England, 2022.
- [15] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, A71, 3-8.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, C71, 3-8.
- [17] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, 53, 226-235.
- [18] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**, 62-67.

6. DODATAK

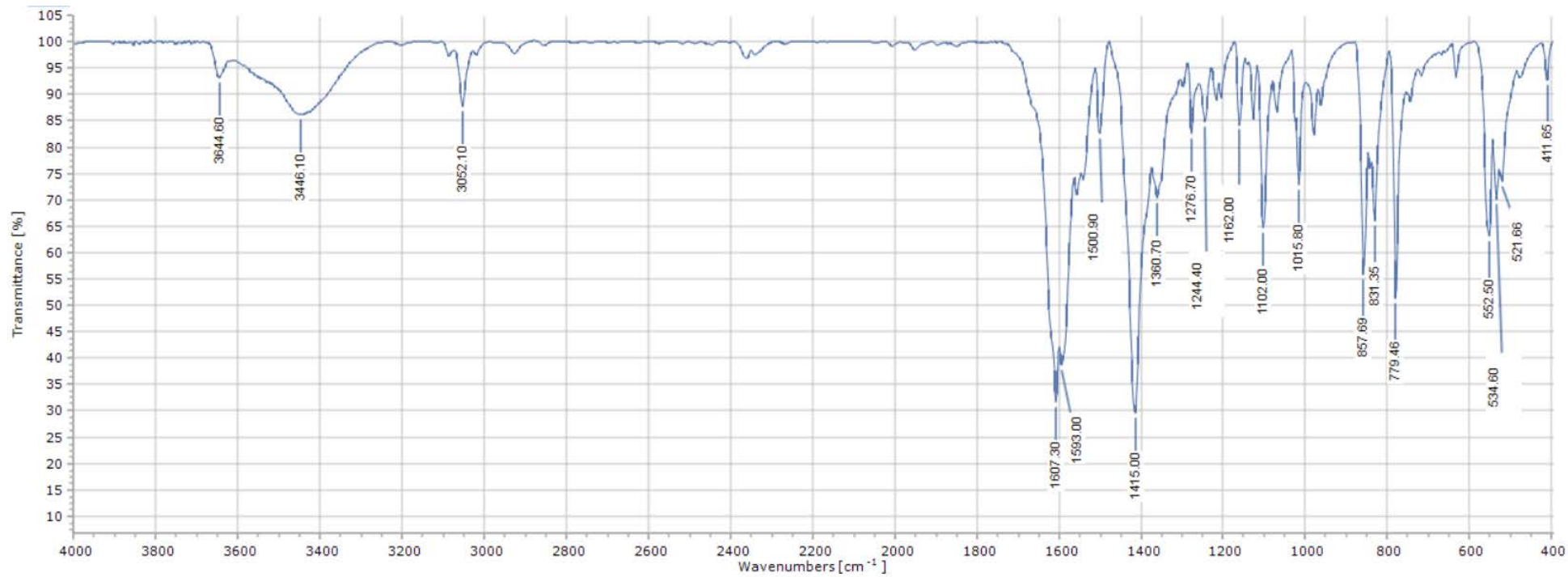
6.1. IR spektri



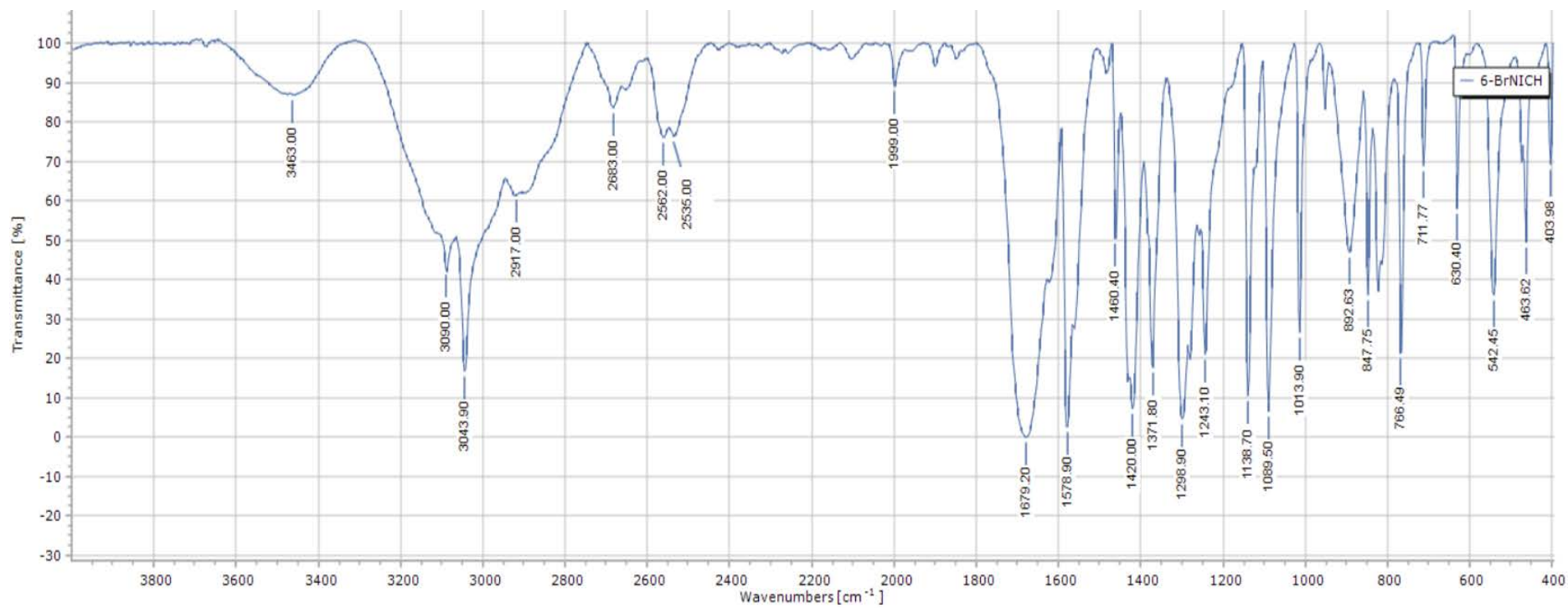
Slika S1. $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2 (1,2\text{-bpetan})]_n$ (1).



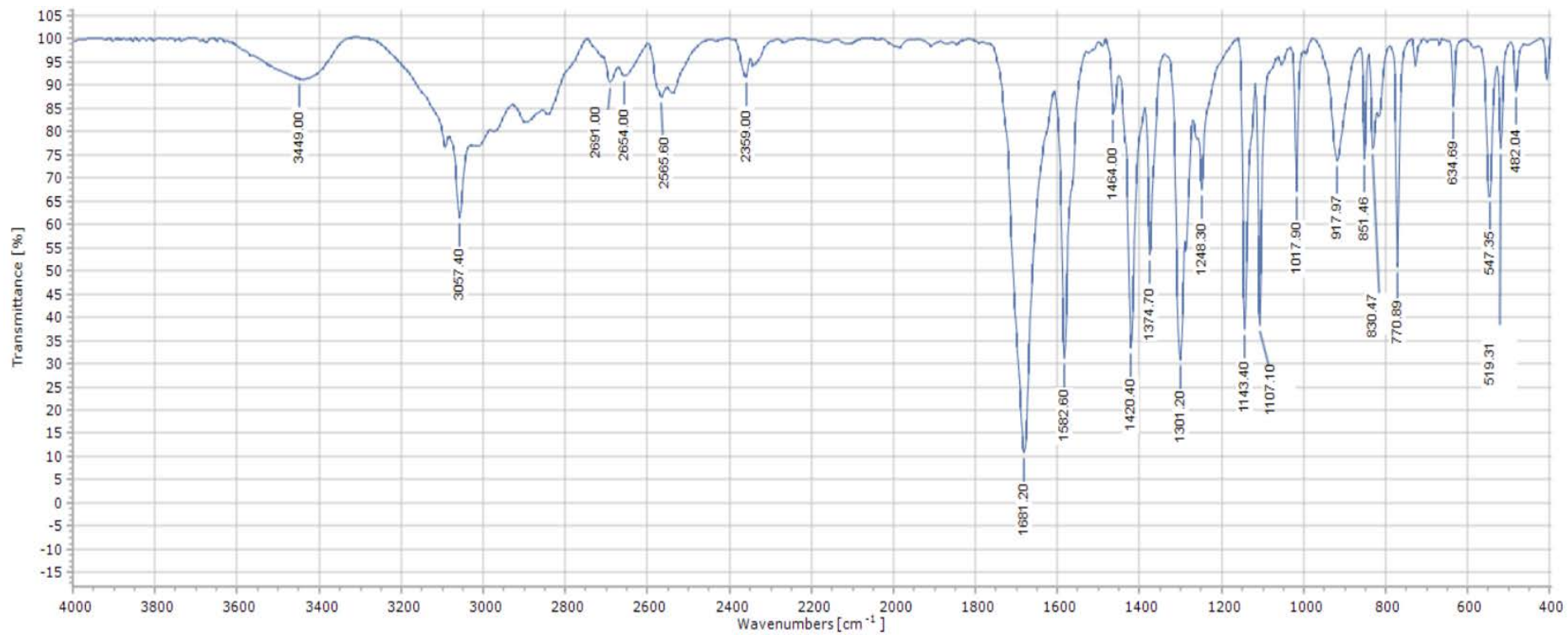
Slika S2. [Co(6-BrnicH)₂ (1,2-bpeten)]_n (2).



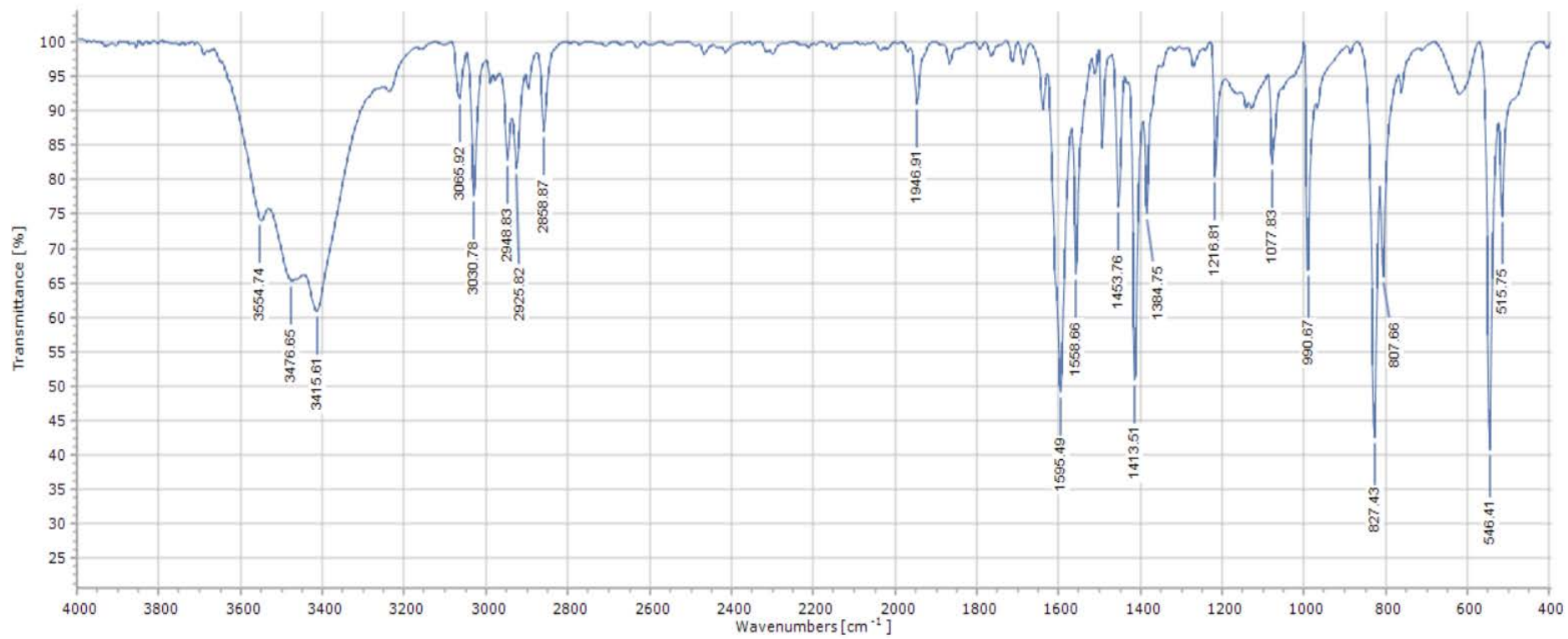
Slika S3. [Co(6-ClnicH)₂(1,2-bpeten)_n (3).



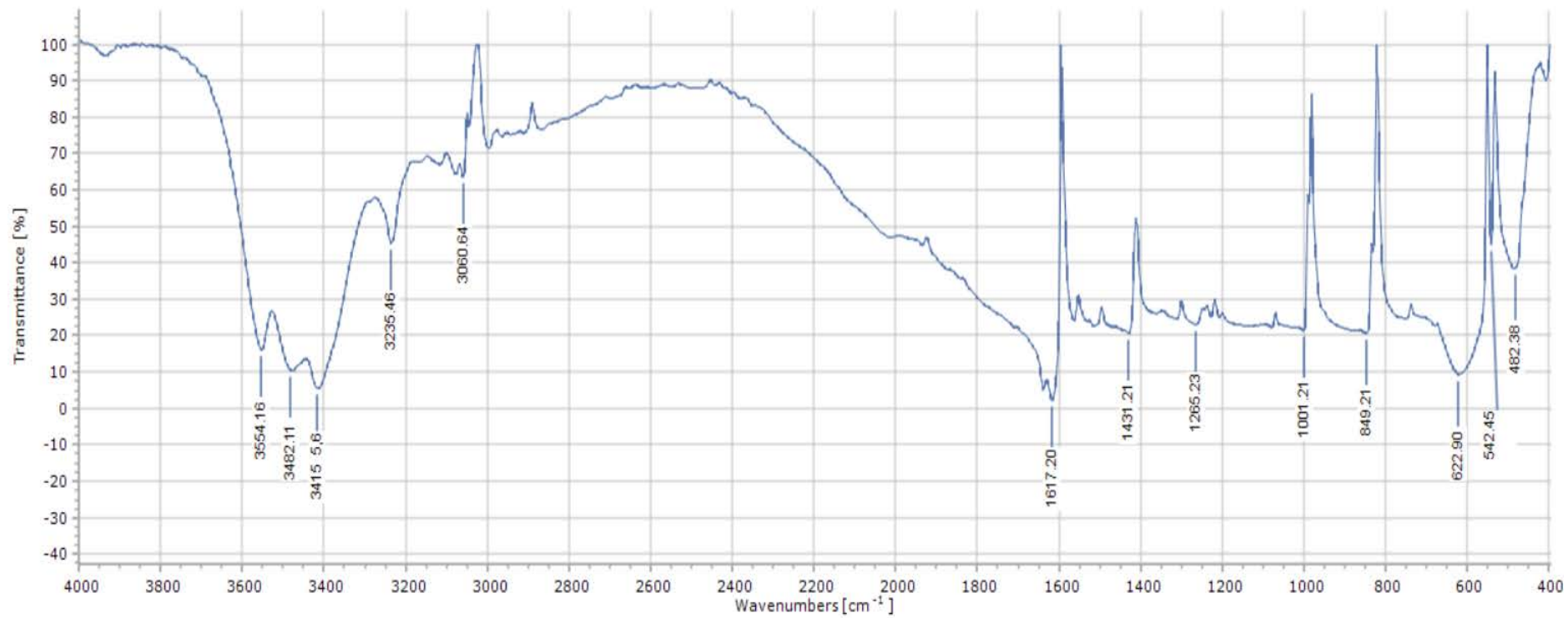
Slika S4. 6-bromnitotinska kiselina.



Slika S5. 6-klornikotinska kiselina.

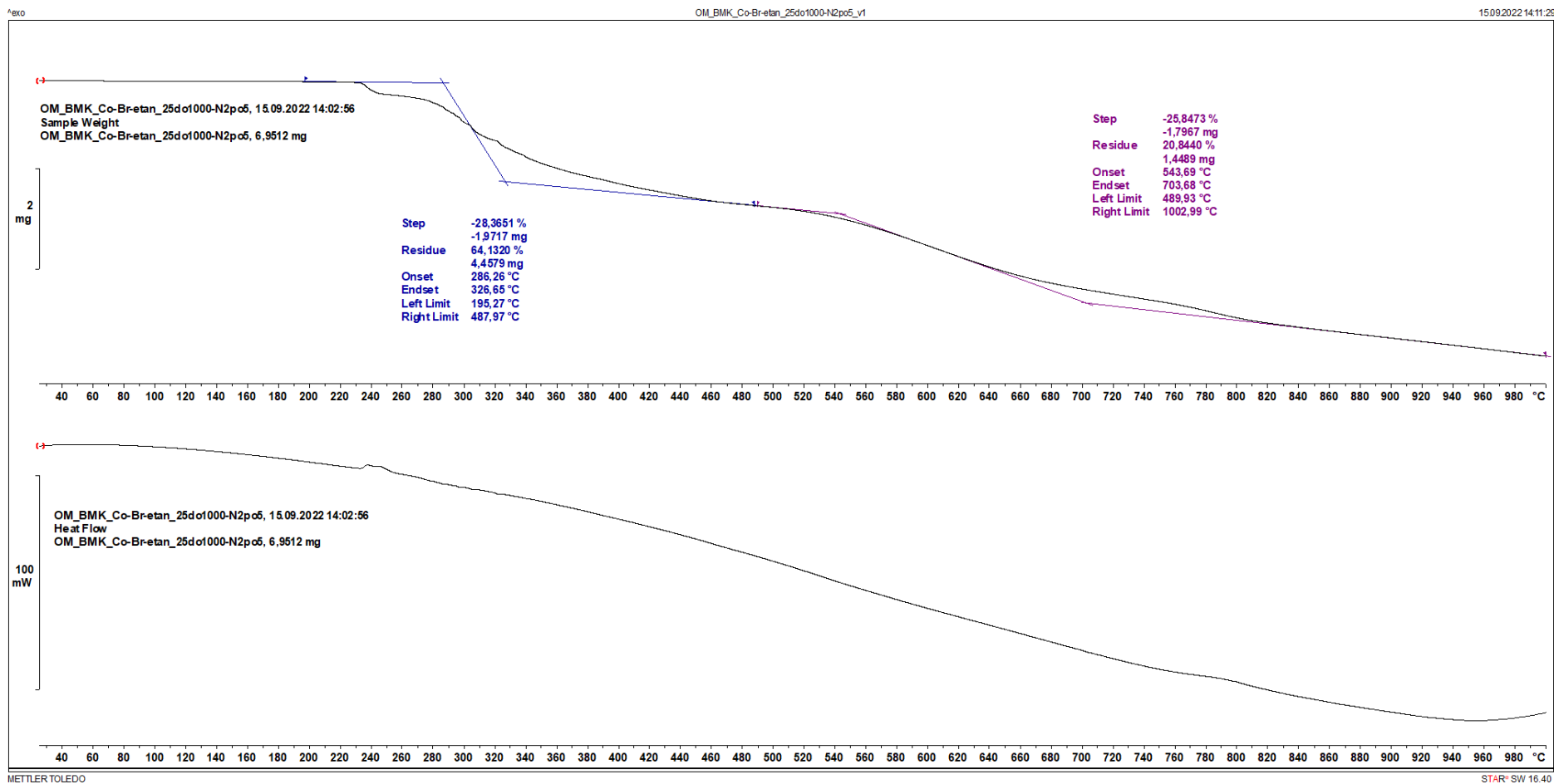


Slika S6. 1,2-bis(4-piridil)etan.

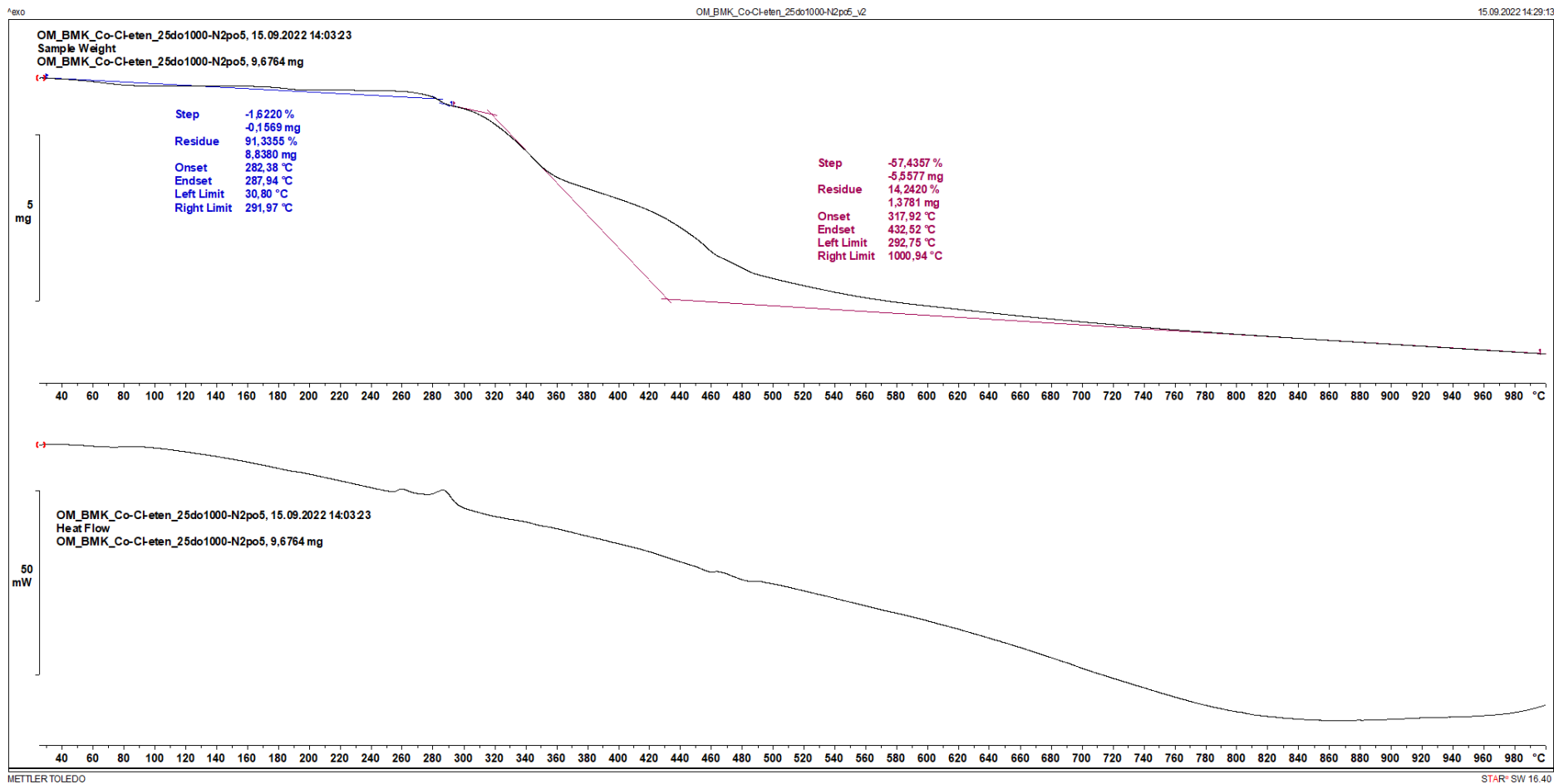


Slika S7. 1,2-bis(4-piridil)eten.

6.2. TGA/DSC krivulje



Slika S8. $[\text{Co}(\text{6-BrnicH})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (**1**).



Slika S9. $[\text{Co}(\text{6-ClnicH})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ (3).