

Koordinacijski spojevi kobalta (II): sinteza, spektroskopska i elektrokemijska istraživanja

Pranjić, Jozo

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:167:525493>

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

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

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**KOORDINACIJSKI SPOJEVI KOBALTA(II): SINTEZA,
SPEKTROSKOPSKA I ELEKTROKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA**

DIPLOMSKI RAD

JOZO PRANJIĆ

Matični broj: 140

Split, prosinac 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ- KEMIJE

**KOORDINACIJSKI SPOJEVI KOBALTA(II): SINTEZA,
SPEKTROSKOPSKA I ELEKTROKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA**

DIPLOMSKI RAD

JOZO PRANJIĆ

Matični broj: 140

Split, prosinac 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

**COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT(II): SYNTHESIS,
SPECTROSCOPIC AND ELECTROCHEMICAL RESEARCH**

MASTER THESIS

JOZO PRANJIĆ
Parent number: 140

Split, December 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na XXV. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko- tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević

KOORDINACIJSKI SPOJEVI KOBALTA(II): SINTEZA, SPEKTROSKOPSKA I ELEKTROKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA

Jozo Pranjić, 140

Sažetak: Pripremljeni su koordinacijski polimeri kobaltovog(II) iona s miješanim ligandima: derivatima nikotinske kiseline (2-bromnikotinska kiselina ili 2-klornikotinska kiselina) te 1,2-bis(4-piridil)etanom ili 1,2-bis(4-piridil)etenom. Kao metalna sol korišten je kobaltov(II) nitrat heksahidrat, a kao otapala korišteni su DMF i voda. Spojevi su karakterizirani IR spektroskopijom, UV-Vis-NIR spektroskopijom termogravimetrijskom analizom (TGA), diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) te cikličkom voltametrijom. Dobiveni su koordinacijski polimeri molekulskih formula: $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$.

Kobaltov(II) ion oktaedarski je koordiniran s četiri O donirajuća liganda (karboksilatni kisici derivata nikotinske kiseline i/ili vode) i s dva piridinska dušikova atoma. Molekule 1,2-bis(4-piridil)etana i 1,2-bis(4-piridil)etena premošćuju kobaltove(II) ione dajući beskonačni jednodimenzijski polimerni lanac.

Ključne riječi: kobalt(II), koordinacijski polimeri, elektrokemija, ciklička voltametrija, spektroskopija

Rad sadrži: 54 strane, 41 slika, 10 tablica, 5 slika u prilogu, 29 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk - član - predsjednik
2. doc. dr. sc. Boris Marko Kukovec - član
3. doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević - član - mentor

Datum obrane: 20. 12. 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study in Chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. XXV

Mentor: Ivana Škugor Rončević, PhD, Assistant professor

COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT(II): SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND ELECTROCHEMICAL RESEARCH

Jozo Pranjčić, 140

Abstract: Coordination polymers of cobalt(II) ion with mixed ligands: nicotinic acid derivatives (2-bromonicotinic acid or 2-chloronicotinic acid) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane or 1,2-bis(4-pyridyl)ethene were prepared. Cobalt(II) nitrate hexahydrate was used as the metal salt, and DMF and water were used as the solvent. The compounds were characterized by IR spectroscopy, UV-Vis-NIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and cyclic voltammetry. Coordination polymers of molecular formulae were obtained: $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bpetene})]_n$, $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{1,2-bpetene})]_n$, $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-butane})]_n$.

The cobalt(II) ion is octahedrally coordinated with four donating O ligand (carboxylate oxygens of nicotinic acid derivatives and/or water and with two pyridine nitrogen atoms. Molecules of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane and 1,2-bis(4-pyridyl)ethene bridge cobalt(II) ions to give an infinite one-dimensional polymer chain.

Keywords: cobalt(II), coordination polymers, electrochemistry, cyclic voltammetry, spectroscopy

Thesis contains: 54 pages, 41 figures, 10 tables, 5 supplements, 29 references

Original in Croatian

Defense committee:

1. Marijo Buzuk – PhD, Associate professor - member - chair person
2. Boris-Marko Kukovec – PhD, Assistant professor - member
3. Ivana Škugor Rončević – PhD, Assistant professor - member - supervisor

Defense date: 20. December 2022.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko- tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Škugor Rončević, u razdoblju od lipnja 2022. do prosinca 2022.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada je sintetizirati koordinacijske polimere kobaltovog(II) iona s miješanim ligandima: derivatima nikotinske kiseline (2-bromnikotinska kiselina ili 2-klornikotinska kiselina) te 1,2-bis(4-piridil)etanom ili 1,2-bis(4-piridil)etenom a kao otapalo koristiti DMF i vodu.

Dobivene spojeve okarakterizirati cikličkom voltametrijom, IR spektroskopijom, UV-Vis-NIR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom (TGA) te diferencijalnom skenirajućom kalotimetrijom (DSC).

Odrediti molekulsku i kristalnu strukturu spojeva difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalu.

Zahvala

Veliku zahvalnost, u prvom redu moram dati, mentorici doc. dr. sc. Ivani Škugor Rončević na savjetima i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada. Zahvala ide i doc. dr. sc. Borisu Marku Kukovcu, zbog velike pomoći pri rješavanju struktura. Svim osobama koji su bili uz mene u ovom razdoblju. Također se zahvaljujem svojoj cijeloj obitelji bez koje ovo ne bi bilo moguće, koja me je još od malih nogu uvijek poticala da koračam naprijed i ne odustajem pred izazovima. Ovim putem im se želim na poseban način zahvaliti za sve što su činili, što čine i što će činiti za mene.

SAŽETAK

Pripravljene su koordinacijski polimeri kobaltovog(II) iona s miješanim ligandima: derivatima nikotinske kiseline (2-bromnikotinska kiselina ili 2-klornikotinska kiselina) te 1,2-bis(4-piridil)etanom ili 1,2-bis(4-piridil)etenom. Kao metalna sol korišten je kobaltov(II) nitrat heksahidrat, a kao otapalo korišteni su dimetilformamid, DMF i voda. Spojevi su karakterizirani IR spektroskopijom, UV-Vis-NIR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom (TGA), diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) te cikličkom voltametrijom. Dobiveni su koordinacijski polimeri molekulskih formula: $[\text{Co}(2\text{-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, $[\text{Co}(2\text{-Br-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, $[\text{Co}(2\text{-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$.

Kobaltov(II) ion oktaedarski je koordiniran s četiri O donirajuća liganda (karboksilatni kisici derivata nikotinske kiseline i/ili vode) i s dva piridinska dušikova atoma. Molekule 1,2-bis(4-piridil)etana i 1,2-bis(4-piridil)etena premošćuju kobaltove(II) ione dajući beskonačni jednodimenzijski polimerni lanac.

Ključne riječi: kobalt(II), koordinacijski polimeri, elektrokemija, ciklička voltometrija, spektroskopija

ABSTRACT

Coordination polymers of cobalt(II) ion with mixed ligands: nicotinic acid derivatives (2-bromonicotinic acid or 2-chloronicotinic acid) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane or 1,2-bis(4-pyridyl)ethene were prepared. Cobalt(II) nitrate hexahydrate was used as the metal salt, and DMF and water were used as the solvent. The compounds were characterized by IR spectroscopy, UV-Vis-NIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and cyclic voltammetry. Coordination polymers of molecular formulae were obtained: $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bpetene})]_n$, $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{1,2-bpetene})]_n$, $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-butane})]_n$.

The cobalt(II) ion is octahedrally coordinated with four donating O ligand (carboxylate oxygens of nicotinic acid derivatives and/or water) and with two pyridine nitrogen atoms. Molecules of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane and 1,2-bis(4-pyridyl)ethene bridge cobalt(II) ions to give an infinite one-dimensional polymer chain.

Keywords: cobalt(II), coordination polymers, electrochemistry, cyclic voltammetry, spectroscopy

Sadržaj

UVOD	1
1.OPĆI DIO	2
1.1.KOBALT	2
1.1.1 Koordinacijski spojevi kobalta (II).....	3
1.1.2 Koordinacijski spojevi kobalta(II) i derivata nikotinske kiseline	5
1.2 ELEKTROKEMIJSKE METODE	7
1.2.1 Voltometrija	8
1.2.2. Ciklička voltometrija	10
1.3. IR SPEKTROSKOPIJA.....	12
1.4. UV-Vis-NIR spektroskopija.....	14
1.4.1 Analiza diferencijalnom reflektirajućom integriranom sferom	15
1.5. Termička analiza	16
1.5.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)	17
1.5.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	18
2. EKSPERIMENTALNI DIO	20
2.1. Materijali i metode.....	20
2.2. Dobivanje koordinacijskog polimera kobalta(II) sa 2-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etenom u DMF-u i H ₂ O.....	21
2.3. Dobivanje koordinacijskog polimera kobalta(II) sa 2-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etenom u DMF-u i H ₂ O.....	22
2.4. Dobivanje koordinacijskog polimera kobalta(II) sa 2-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u DMF-u.....	22
2.5 Priprava otopina za elektrokemijska mjerenja	23
2.5.1. Priprava otopine kalijevog klorida (c = 0,1 M; V = 1000 mL)	23
2.5.2. Priprava ionske tekućine nBu ₄ NPF ₆ (c=0,1 M; V= 100 mL)	23
2.6. Aparatura i elektrodni materijal	24
2.6.2. Referentna elektroda, protuelektroda i radna elektroda.....	24
2.6.3 Priprema radne elektrode	25
3. REZULTATI I RASPRAVA	26
3.1. Karakterizacija koordinacijskog polimera [Co(2-Cl-nic) ₂ (1,2-bpeten)] _n	26
3.2. Karakterizacija koordinacijskog polimera [Co(2-Br-nic) ₂ (H ₂ O) ₂ (1,2-bpeten)×DMF] _n	31
3.3. Karakterizacija koordinacijskog polimera [Co(2-Cl-nic) ₂ (H ₂ O) ₂ (1,2-bpetan)] _n	35
3.4. Rezultati i rasprava spektrofotometrijskih mjerenja	39
3.5. Elektrokemijsko ponašanje pripremljenih suspenzija.....	41
4. ZAKLJUČAK.....	47
5.LITERATURA.....	48

6. DODATAK.....	51
6.1 IR spektri.....	51
6.2. TGA i DSC krivulje.....	52
6.3. UV-Vis-NIR spektri.....	53
6.4. Ciklički voltamogrami	53

UVOD

Zbog različitih funkcionalnih svojstava i mnogih mogućih primjena koordinacijskih polimera, npr. u katalizi, skladištenju plina i energije, odvajanju plinova, magnetizmu, luminiscenciji, molekulskim sensorima, biomedicinskom oslikavanju, itd. dizajn koordinacijskih polimera postao je važno polje kristalnog inženjerstva. Iako su u prošlosti opširno proučavana geometrijska i elektronska svojstva liganada i odgovarajućih metalnih iona, njihove koordinacijske preferencije još uvijek nisu do kraja istražene i shvaćene. Željenu koordinaciju kompleksa moguće je optimizirati pravilnim odabirom eksperimentalnih parametara, kao što su izbor: otapala, početne metalne soli, dodanih liganada, temperature, hidrotermalnih uvjeta, pH vrijednosti reakcijske smjese itd., i na taj način kontrolirati ishod kristalizacije.¹

Elektrokemijska svojstva koordinacijskih polimera zanemarena su u prošlosti, ali od nedavno privlače sve više interesa. Ciklička voltametrijka kao najčešće korištena elektrokemijska tehnika u karakterizaciji koordinacijskih polimera, pruža informacije o redoks aktivnosti dotičnih metalnih iona i liganada jednostavno se može koristiti za proučavanje svojstava elektrokemijskih senzora na bazi koordinacijskih polimera. Kao modifikatori površine elektrode koristi se koordinacijski polimeri zbog mogućnosti odvijanja reverzibilnih procesa koji uključuju prijelaz od jednog elektrona što im omogućuje medijaciju u prijenosu elektrona sa analita na elektrodu, npr. anionskih, kationskih ili organskih spojeva. Na elektrokemijsku osjetljivost koordinacijskih polimera općenito utječe vrsta odgovarajućeg metalnog iona i funkcionalnog organskog liganda. Na primjer, koordinacijski polimeri kobalta(II) smatraju se obećavajućim kandidatima za izradu elektrokemijskih senzora zbog niske cijene, visoke dostupnosti i odličnih elektrokatalitičkih performansi. S druge strane, prisutnost organskih liganada u koordinacijskim polimerima značajno doprinosi potencijalu oksidacije/redukcije budući da ti ligandi povećavaju brzinu prijenosa elektrona.

U ovom radu je opisana priprema triju koordinacijskih polimera kobaltovog(II) iona sa 2-bromnikotinskim, 2-klornikotinskim, 1,2-bis(4-piridil)etanskim i 1,2-bis(4-piridil)etanskim ligandima u DMF-u i u vodi kao otapalu. Sintetiziranim koordinacijskim polimerima Co(II) određena je molekulska i kristalna struktura: $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$, $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$ i $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bpetan})]_n$.

Voltametrijska mjerenja su provedena za tri dobivena koordinacijska polimera kako bi se istražila njihova različita elektrokemijska svojstva i kako bi se odredilo podrijetlo elektrokemijske različitosti.

1.OPĆI DIO

1.1.KOBALT

Kobalt je kemijski element atomskog (rednog) broja 27 i relativne atomske mase 58,933195. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Co. Kobalt je čeličnosive boje, vrlo tvrd, žilav, feromagnetičan metal. Kobalt kao i ostali elementi trijade željeza lako prelaze u pasivno stanje i za sva tri elementa je karakteristična pojava feromagnetizma. Kobalt ne pripada posebno rasprostranjenim elementima. Uglavnom se javlja u obliku arsenida i sulfida kao kobaltov sjajnik ili kobaltit ($\text{CoAs}_2 \times \text{CoS}_2$) i smaltit (CoS_2). Međutim, kobaltne rude rijetko gdje se nalaze samostalno. Obično se rude kobalta pojavljuju zajedno s rudama bakra i nikla.³Elektronska konfiguracija kobalta se prikazuje ovako: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$.



Slika1. Elementarni kobalt²

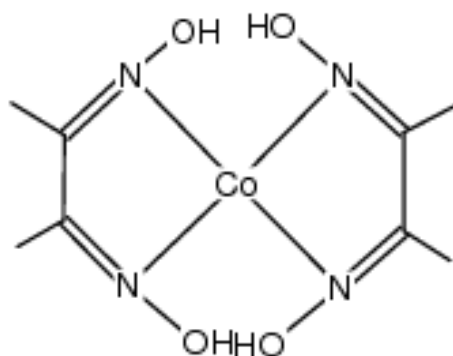
Tablica 1. Svojstva atoma i elementarne tvari kobalta, energije ionizacije, koeficijenti elektronegativnosti te standardni redoks potencijali

Redni broj	27
Metalni radijus/nm	0,125
Ionski radijus/nm	
M^{2+}	0,082
M^{3+}	0,064
Kristalna struktura	heksagonska gusta slagalina
Talište/ °C	1495
Vrelište/°C	2870
Gustoća/ gcm^{-3}	8,9
Energija ionizacije	
$E_i(I)$	7,86
$E_i(II)$	17,06
Koeficijent elektronegativnosti	1,8
Standardni redoks- potencijal, E°/V	
M^{2+}/M	-0,28
M^{3+}/M^{2+}	+1,92

1.1.1 Koordinacijski spojevi kobalta (II)

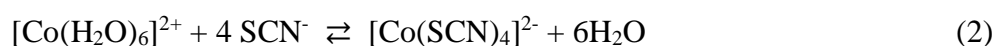
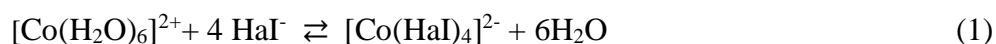
Kod koordinacijskih spojeva kobalt(II) poznati su oktaedarski (visoko- i niskospinski) koordinacijski spojevi, tetraedarski koordinacijski spojevi (svi visokospinski) i niskospinski kvadratni koordinacijski spojevi. Međutim i pored ove raznolikosti, broj koordinacijskih spojeva kobalta(II) ne dostiže, ni po broju, ni po važnosti kobaltove(III) koordinacijske spojeve.³

Koordinacijski spojevi kobalta(II) se uglavnom mogu podijeliti u 3 grupe: koordinacijski spojevi s kvadratnom, tetraedarskom i oktaedarskom strukturom. Od niskospinskih kvadratnih kompleksa može se spomenuti bis(dimetilglioksiamato)kobalt(II).

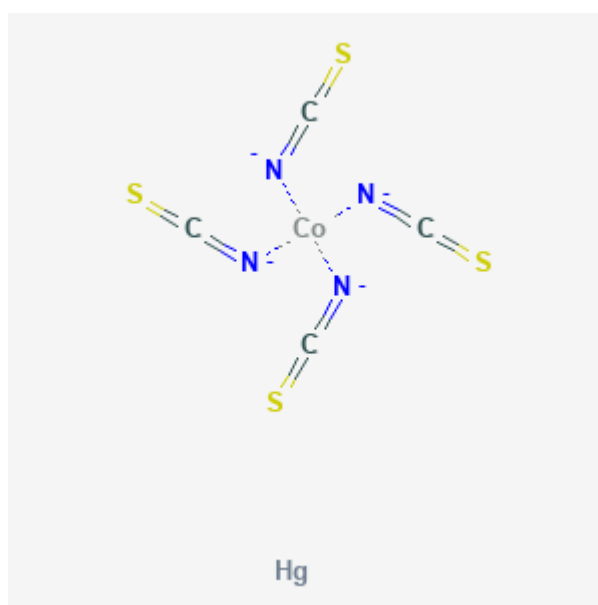


Slika 2. Strukturni prikaz kvadratne bis(dimetilglioksiamato)kobalt(II)⁴

Poznati su tetraedarski kompleksi sa halogenidnim ionom i tiocijanatnim ionom:

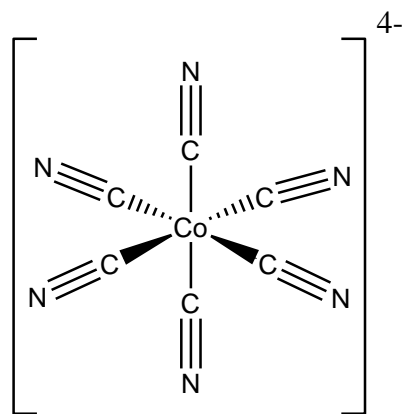


Tetratiocijanatokobaltat(II) ion i najveći dio tetrahalogenokobaltat(II) iona modre su boje i pripadaju visokospinskim kompleksima.³



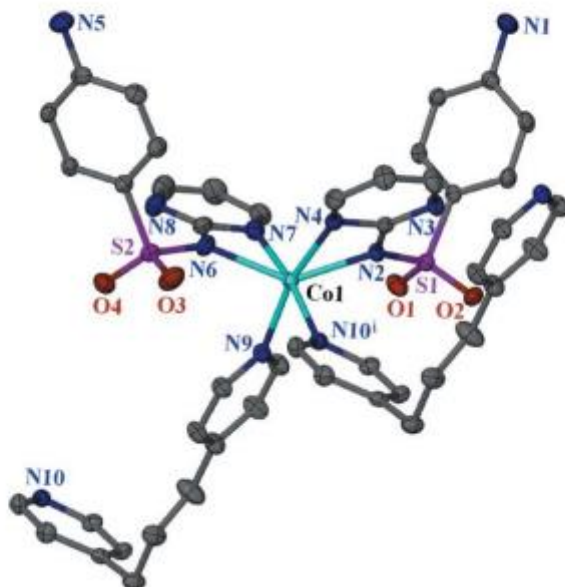
Slika 3. Strukturni prikaz tetraedarskog tetraizotiocijanatokobaltata(II) iona⁵

Oktaedarski koordinacijski spojevi kobalta(II) obuhvaćaju i visokospinske i niskospinske koordinacijske spojeve. Među visokospinske koordinacijske spojeve kobalta(II) ubrajamo heksaakvakobaltov(II) ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, a kao predstavnik niskospinskih koordinacijskih spojeva može se navesti heksacijanokobaltat(II) ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$.³



Slika 4. Strukturni prikaz oktaedarske strukture heksacijanokobaltat(II) iona

Postoji i primjer iskrivljene oktaedarske geometrije koju možemo vidjeti kod 1D koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2)_n]$ gdje su na kobaltov(II) iona vezana četiri atoma dušika iz četiri deprotonirana liganda sulfadiazina i dva atoma dušika iz dva premošćujuća 1,3– di(4–piridil)propan liganda.⁶



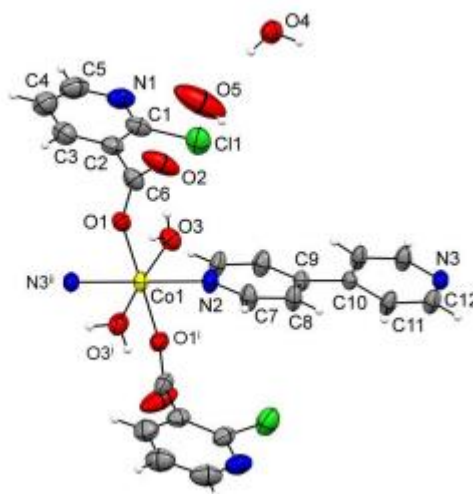
Slika 5. Iskrivljena oktaedarska geometrija Co(II) ⁶

1.1.2 Koordinacijski spojevi kobalta(II) i derivata nikotinske kiseline

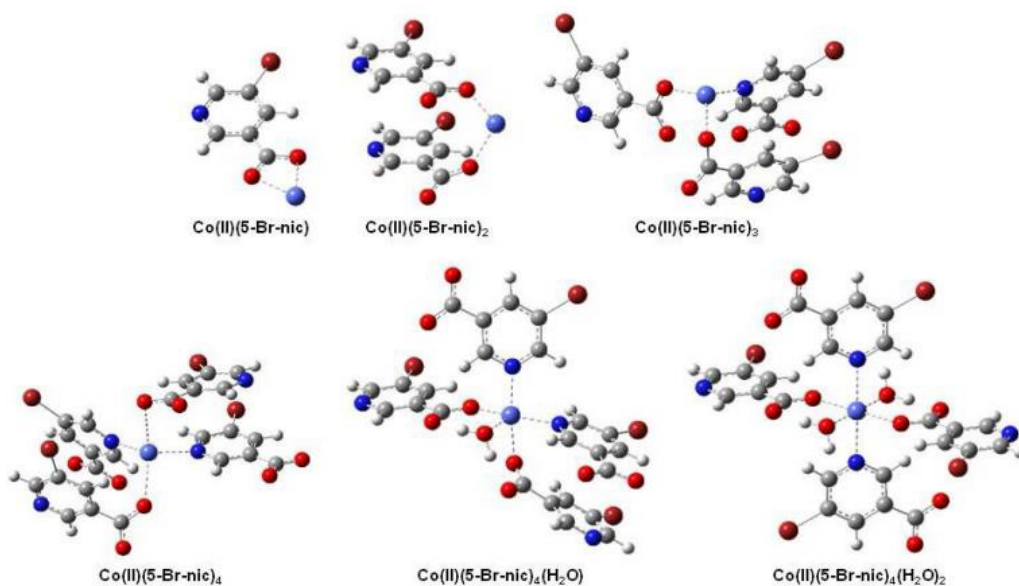
Sa strukturnog gledišta, haloderivati nikotinske kiseline (piridin-3-karboksilna kiselina) kao što je 2-klornikotinska kiselina (2-Cl-NicH) i 5-bromnikotinska kiselina

kiselina (5-Br-NicH) nude različite ali slične načine koordinacije prema metalnim ionima. 4,4'-bipiridin je korišten kao dodatni organski ligand kako bi se osiguralo stvaranje višeg polimera raznolike koordinacije.⁸

Klor i brom su vrlo slični supstituenti i slabi elektron akceptorski supstituenti pa se ne očekuju značajne razlike u sposobnosti koordinacije 3-karboksipiridina nakon što se ovi halogeni uvedu u strukturu. Ipak, ono što ispada kao vrlo važno je njihov relativni položaj unutar 3-karboksipiridinske jezgre, koja onda utječe i na elektrokemijske i na geometrijske značajke tako nastalih liganada. Konkretno, kada se klor nalazi u blizini COO⁻ skupine, kao u 2-Cl-nic, on sterički interferira s karboksilatom, što se vidi u značajnom uvijanju od oko 55° oko C-C veze koja ga povezuje s piridinskom jedinicom. Istovremeno, kada se brom postavi unutar 3-karboksipiridinske jezgre, kao što je u 5-Br-nic, rezultirajuća struktura je u osnovi ravna. Osim geometrijskih raznolikosti, ovo daje umjerene, ali ipak značajne razlike u elektrokemijskim značajkama koje utječu na njihove koordinacijske preference.⁸



Slika 6. Strukturni prikaz koordinacijskog spoja
 $\{[\text{Co}(2\text{-Cl-nic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n\}^8$



Slika 7. Prikaz struktura stabilnih koordinacijskih spojeva Co(II) s 5-Br-nic ligandom u vodenim otopinama koje sadrže 4,4'-bipiridin.⁸

1.2 ELEKTROKEMIJSKE METODE

Elektrokemija je grana kemije koja se koristi za ispitivanje reakcija koje uključuju prijenos elektrona. Elektrokemija povezuje protok elektrona s kemijskim promjenama. U anorganskoj kemiji, nastala kemijska promjena je često oksidacija ili redukcija metalnog kompleksa.

Reakcija na elektrodi: $R^+ + e^- \rightleftharpoons R$

U elektrokemijskoj redukciji, R^+ se reducira putem heterogenog prijenosa elektrona s elektrode; ali što je pokretačka snaga ovog procesa? Elektroda je električni vodič, obično od platine, zlata, žive ili staklastog ugljika. Kroz korištenje vanjskog izvora napajanja (kao što je potenciostat), napon se može primijeniti na elektrodu za modulaciju energije elektrona u elektrodi. Kada elektroni u elektrodi imaju veću energiju od elektrona u R^+ , elektron iz elektrode se prenosi na R^+ . Pokretačka snaga ove elektrokemijske reakcije je opet razlika u energiji između one u elektrodi i one R^+ .¹⁴

Elektrokemijske metode uključuju potenciometriju, voltometriju i kronoamperometriju. Impedancija je za proučavanje materijala i elektrokemijskih procesa od velike važnosti. Prednosti elektrokemijskih metoda je to što je signal električna struja i nije potrebna transformacija za prijenos informacija u upravljačke jedinice. Mjerenje se provodi u pripremljenoj elektrokemijskoj ćeliji gdje se nalaze uzorak i najmanje dvije elektrode. U principu, svako svojstvo ili vanjski parametar koji ima utjecaj na električnu

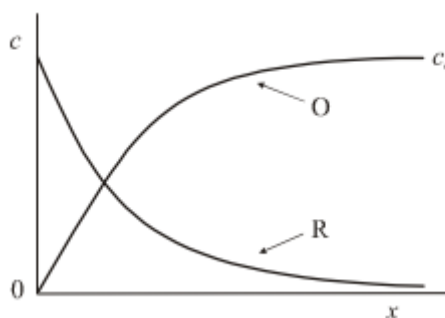
vodljivost elektrokemijskog sustava može se proučavati mjerenjem impedancije. Izmjereni podaci mogu pružiti informacije za čistu fazu, poput električne vodljivosti, dielektrične konstante ili pokretljivosti ravnotežne koncentracije nositelja naboja.⁹

Elektrokemijske metode mogu se primijeniti za pročišćavanje komunalnih i industrijskih voda te otpadnih voda. Jedini preduvjet za korištenje elektrokemijskih metoda je prethodno uklanjanje krupnih čestica i drugih fizičkih inkluzija iz vode, što se obično radi pomoću konvencionalnih tehnika.¹⁰

1.2.1 Voltometrija

Voltometrijske metode pripadaju u skupinu elektroanalitičkih postupaka u kojima je signal pobude električni napon. Signal odziva je struja ćelije, koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Otuda i naziv voltometrija kao skraćenica za voltamper-metrija. Oblik i vremenska ovisnost amplitude signala pobude može biti različit.¹¹ U voltimetriji, promjenjivi potencijal koji se naziva pobudnim ili eksicatijskim signalom, dovodi se na elektrokemijski članak koji sadrži mikroelektrodu. Taj pobudni signal stvara tipični strujni odziv na kojemu se temelji ova metoda. Dvije osnovne vrste voltetrije su voltetrija s linearnim porastom potencijala te ciklička voltetrija.

Voltetriju s linearnom promjenom potencijala i cikličku voltetriju otkrili su 1938. godine Matheson i Nichols, a teorijski opisali Randles i Ševčik. Voltetriju s linearnom promjenom potencijala nazivamo i kronoamperometrija s linearnom promjenom potencijala odnosno polarografija na stacionarnoj elektrodi. Grafički prikaz signala odziva voltetrije nazivamo voltamogram.



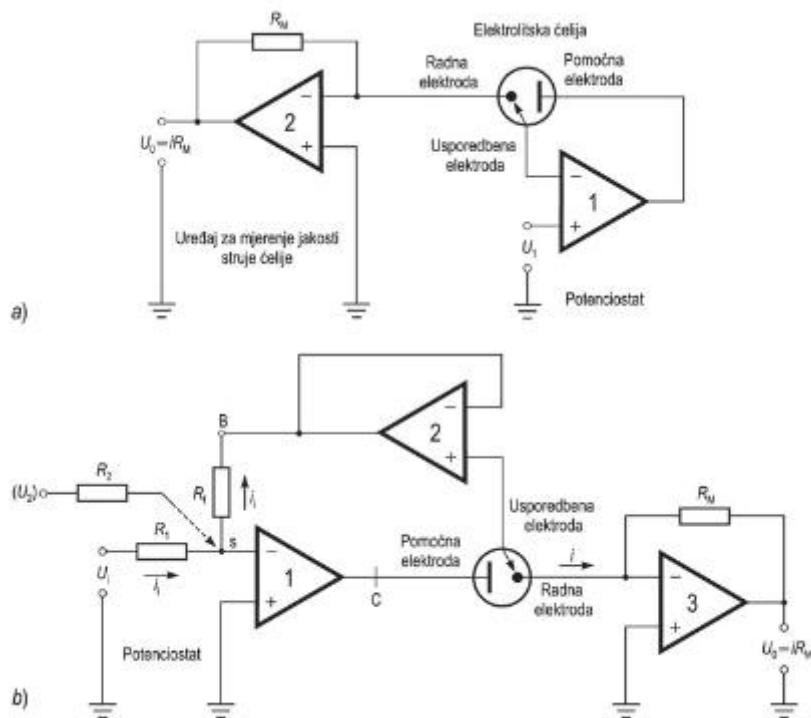
Slika 8. Koncentracijski profili O i R

Kvalitativno tumačenje oblika signala odziva voltetrije slijedi iz analogije s oblikom signala odziva klasične polarografije. Obje metode imaju isti signal pobude, tj.

linearno rastući napon. Razlikuju se u tome što u linearnoj voltametrijii rabimo radnu elektrodu stalne površine u otopini koja miruje (stacionarna elektroda), a u dc-polarografiji rabi se kapajuća živina elektroda kojoj se radna površina mijenja i neprestano obnavlja. Pri potencijalu radne elektrode, koji je znatno pozitivniji od formalnog elektrodnog potencijala redoks-sustava elektroaktivne vrste, kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Negativiranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije redukcije.¹¹ Primjer reakcije $O + Ze^- \rightleftharpoons R$ (3)

Blizu formalnog potencijala elektroaktivne vrste brzina redukcije znatno poraste. Počinje teći mjerljiva struja ćelije i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Zbog redukcije O uz površinu radne elektrode opada njegova koncentracija. Stoga se uz radnu elektrodu stvara određeni koncentracijski profil tvari O kao funkcija udaljenosti od površine elektrode. Zbog uspostavljene razlike u koncentraciji odvija se difuzija čestica O iz otopine prema površini elektrode. Istodobno se, zbog elektrodne reakcije redukcije, na površini elektrode stvara reducirani oblik elektroaktivne tvari (R). On difundira s površine elektrode u otopinu. Time se uspostavlja koncentracijski profil reduciranog oblika elektroaktivne vrste od površine elektrode prema unutrašnjosti otopine. Kada potencijal elektrode dostigne dovoljno negativnu vrijednost, nastaje trenutačna redukcija svih O čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Tada je koncentracija O na površini elektrode praktično nula. Pri tom potencijalu pojavljuje se maksimalni tok O čestica iz otopine prema površini elektrode. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa redukcije sve se više iscrpljuje O iz otopine uz površinu elektrode. Mijenja se, zapravo smanjuje, nagib profila koncentracije O i brzina difuzije opada. Postupno se kontinuirano smanjuje struja odziva. Stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha kao što pokazuje slika 8, a ne oblik klasičnoga polarograma.¹¹

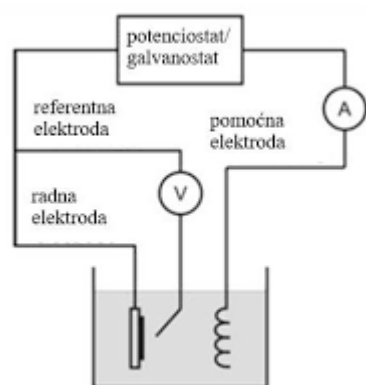
Potenciostat je elektronički uređaj za reguliranje amplitude i vremenske ovisnosti napona elektrokemijske ćelije prilikom elektrokemijskih mjerenja. Namješta se napon između radne elektrode i referentne elektrode i tako regulira elektrodni potencijal radne elektrode. Tako se na radnoj elektrodi mogu sukcesivno odvijati redukcija i oksidacija različitih redoks-sustava, ovisno o njihovu formalnom elektrodnom potencijalu.¹³



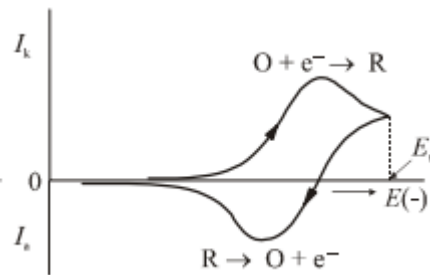
Slika 9. Shematski prikaz elektroničkog uređaja, a) s jednim operacijskim pojačalom zasnovan na načelu rada naponskoga slijedila s pojačanjem, b) zasnovan na naponskom zbrajanju¹³

1.2.2. Ciklička voltometrija

Ciklička voltometrija (CV) je moćna i popularna elektrokemijska tehnika koja se obično koristi za istraživanje procesa redukcije i oksidacije molekularnih vrsta. CV je također neprocjenjiv za proučavanje kemijskih reakcija pokrenutih prijenosom elektrona, što uključuje i katalizu.

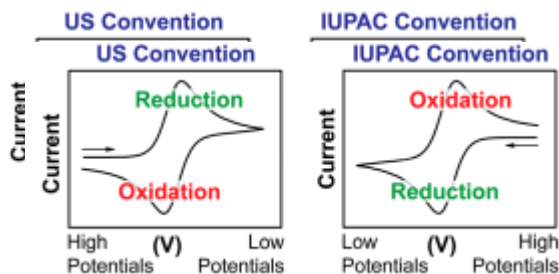


Slika 10. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije za voltometrijska mjerenja¹⁵



Slika 11. Prikaz cikličnog voltamograma ¹¹

Apscisa predstavlja parametar koji je nametnut sustavu, tj. primijenjeni potencijal (E), dok je ordinata odziv, tj. rezultirajuća struja (I). Obično se koriste dvije konvencije. Potencijalna os daje naznaku korištene konvencije, objašnjeno u slici 12.



Slika 12. Dvije konvencije korištene u prikazu podataka za CV¹⁴

Svaki voltamogram sadrži strelicu koja pokazuje smjer u kojem je potencijal skeniran za snimanje podataka. U cikličkoj voltametriji signal pobude mijenja smjer. Zapravo napon signala pobude se od početka mjerenja negativira, a zatim se kod određenog potencijala započinje pozitivirati. Promjene potencijala (pomak) u oba smjera su linearne. Kod polaznoga pomaka potencijala struja ćelija katodna je struja redukcije i ima isti oblik kao i u voltametriji. Na početku promjene smjera signala pobude proces redukcije O u R i dalje traje jer je potencijal elektrode, još uvijek, znatno negativniji od formalnog potencijala. Međutim, daljnjim pozitiviranjem potencijal elektrode približava se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces oksidacije, i to reduciranog oblika R redoks-sustava što je, uz površinu elektrode, stvoren procesom redukcije. Pojavljuje se anodna struja, tj. struja oksidacije. Struja ćelije tada je razlika katodne (pozitivne), tj. struje redukcije O, i anodne (negativne), tj. struje oksidacije R.¹¹ Signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom. Visina strujnog odziva u voltametriji i cikličkoj voltametriji ovisi o koncentraciji elektroreduktanda (O) u otopini, o broju razmijenjenih elektrona po čestici (z), o površini radne elektrode (A) i o čimbenicima koji

određuju brzinu difuzije, odnosno koncentracijski gradijent uz površinu elektrode, elektroduktanda (O) pri polaznom pomaku i elektrooksidanda (R) pri povratnom pomaku potencijala.¹¹ Potencijal vrha redukcije (E_{pk}), potencijal vrha oksidacije (E_{pa}) i vršne jakosti struje; i_{pk} i i_{pa} bitni su parametri u cikličkoj voltametriji. Potencijal vrha je vrijednost karakteristična za svaki spoj, a korelira s njegovom sposobnošću da prima ili daje elektrone.

Razlika potencijala strujnih vrhova je kriterij reverzibilnosti:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 2,303RT/n^{16}$$

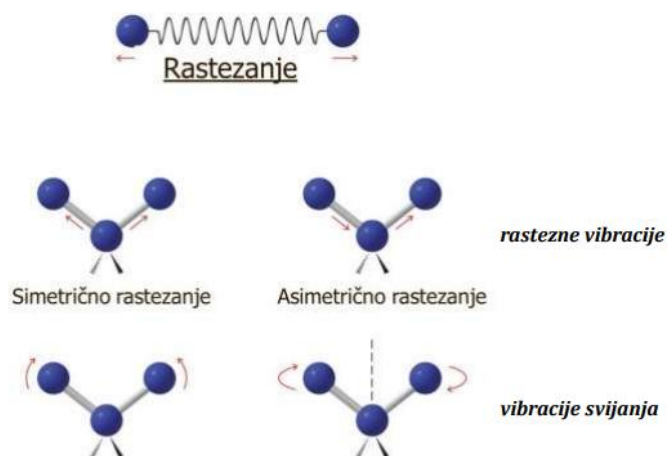
1.3. IR SPEKTROSKOPIJA

Jedna od najčešće korištenih spektroskopskih tehnika je infracrvena spektroskopija tj. IR spektroskopija. Riječ je o metodi koja koristi infracrveno područje (700 nm - 16 nm) elektromagnetskog spektra za određivanje prisustva funkcionalnih skupina u organskom spoju. Najčešće se koristi područje bliskog (NIR: 13 333–4000 cm^{-1}), te srednjeg (MIR: 4000 – 400 cm^{-1}) IR zračenja. U IR- spektroskopiji se koristi valni broj, umjesto valne duljine, koji se izražava u cm^{-1} , a proporcionalan je frekvenciji.¹⁷

IR spektroskopija otkriva frekvencije infracrvenog svjetla koje apsorbira molekula. Molekule nastoje apsorbirati te specifične frekvencije svjetlosti budući da one odgovaraju frekvenciji vibracije veza u molekuli.¹⁸

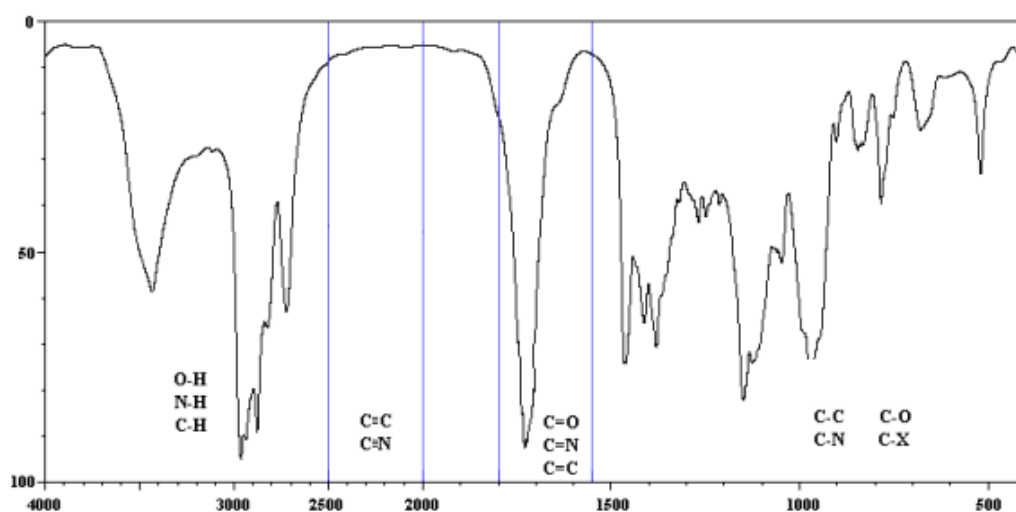
Energija potrebna za pobuđivanje veza koje pripadaju molekuli i njihovo vibriranje s većom amplitudom javlja se u infracrvenom području. Međutim, veza će komunicirati s elektromagnetskim infracrvenim zračenjem samo ako je polarna. Prisutnost odvojenih područja djelomičnog pozitivnog i negativnog naboja u molekuli omogućuje komponenti električnog polja elektromagnetskog vala da pobudi vibracijsku energiju molekule. Promjena vibracijske energije dovodi do druge promjene dipolnog momenta dane molekule. Intenzitet apsorpcije ovisi o polaritetu veze. Simetrične nepolarne veze u $\text{N}\equiv\text{N}$ i $\text{O}=\text{O}$ ne apsorbiraju zračenje, jer ne mogu djelovati s električnim poljem.¹⁸

Postoje sljedeće vrste vibracija. Prva vrsta vibracije je rastezanje, kojima odgovaraju veće vrijednosti valnog broja, a druga vrsta je svijanje ili deformacijske vibracije, kojima odgovaraju niži valni brojevi, a koje mogu biti simetrične i asimetrične.



Slika 13. Vrste vibracija¹⁹

IR spektar je u biti graf iscrtan s infracrvenom svjetlošću apsorbiranoj na Y-osi i izraženoj u postocima naspram valnom broju na X-osi.



Slika 14. Infracrveni spektar sa karakterističnim vrpčama²⁰

Instrumentacija za IR spektroskopiju se sastoji od sljedećih dijelova. Prvo se snop IR svjetla iz izvora dijeli na dva dijela i prolazi kroz referentni uzorak. Sada se obje ove zrake reflektiraju i prolaze kroz razdjelnik, a zatim kroz detektor. Na kraju, potrebno očitavanje se ispisuje nakon što procesor dešifrira podatke koji prolaze kroz detektor.¹⁸

Budući da voda ima dva visoka infracrvena apsorpcijska vrha, ne može se koristiti kao otapalo za IR spektroskopiju. Također, voda je polarno otapalo koje otapa pločice alkalijskog halogenida, koji se intenzivno koriste u IR. Infracrvena spektroskopija može analizirati male količine uzoraka (od 1 do 10 g). Gotovo sve organske i određene

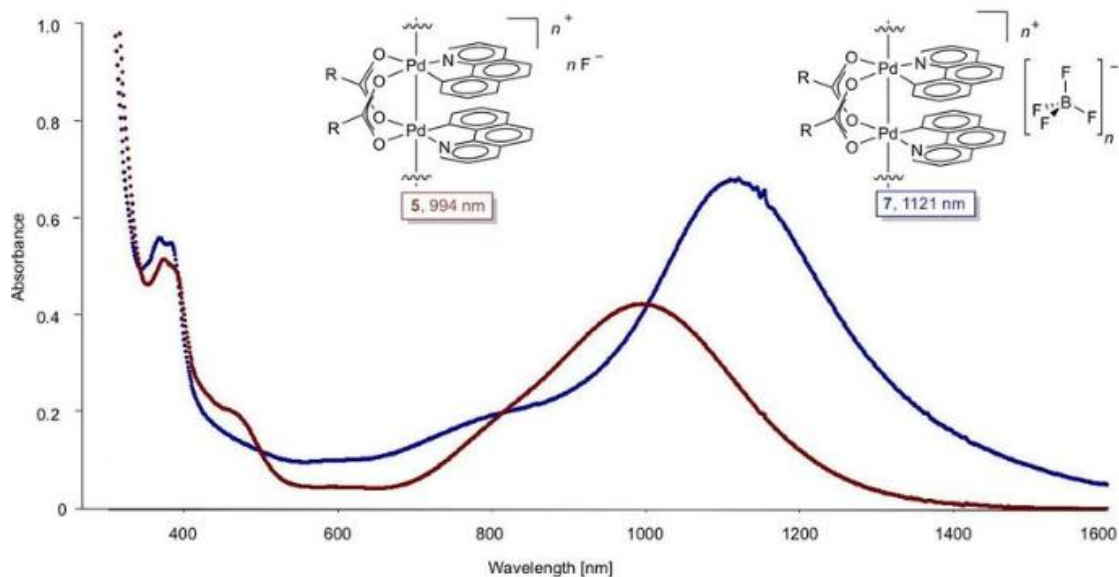
anorganske molekule mogu se analizirati pomoću infracrvene spektroskopije. Može se koristiti u kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi i ima širok raspon primjena. Ugljikov tetraklorid (CCl_4) i ugljikov disulfid (CS_2) najzastupljenija su otapala. Otapala za polarne materijale uključuju kloroform, metilen klorid, acetonitril i aceton. Kod infracrvene spektroskopije, kao termalni izvor svjetlosti koristi se šipka od silicijevog karbida promjera od 5 do 10 mm i duljine od 20 do 50 mm koja je zagrijana na 1000 do 1650°C.¹⁸

1.4. UV-Vis-NIR spektroskopija

Kada govorimo o ultraljubičastoj/vidljivoj spektrofotometriji, govorimo o energijama koje pobuđuju molekulu iz osnovnog u pobuđeno stanje, odnosno koje izazivaju elektronske prijelaze. Područja mjerenja UV/Vis spektrofotometara su obično 200-380 nm za ultraljubičasti (UV) i 380-780 nm za vidljivi (Vis) dio spektra.¹⁹

NIR spektroskopija je metoda izbora za kvantificiranje specifičnih sastojaka u tekućim uzorcima. Blisko infracrveno svjetlo kreće se od 750 nm do 2500 nm. Mjerenje apsorpcije u ovom specifičnom rasponu valnih duljina može se koristiti za određivanje sadržaja alkohola u širokom rasponu alkoholnih pića kao što su piva, vina, jaka alkoholna pića i likeri.²¹

Apsorpcija ultraljubičastog i vidljivog zračenja se pokazuje u obliku jedne elektronske apsorpcijske vrste ili više, od kojih je svaka građena od ogromnog broja blizu smještenih, ali i odvojenih linija. Svaka linija je rezultat prijelaza elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje. Radi velikog broja postojećih vibracijskih i rotacijskih energijskih stanja te neznatnih međusobnih razlika njihovih energija, broj linija koje obuhvaća tipična vrpca vrlo je velik, a njihov međusobni razmak minimalan.²²



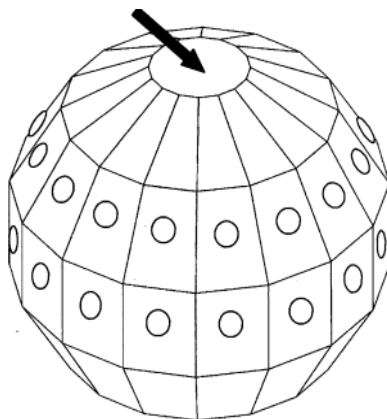
Slika 15. UV-Vis-NIR apsorpcijski spektri kompleksnog spoja Pd(III)

Instrument za UV-Vis apsorpcijsku spektroskopiju se nazivaju spektrofotometri. Prednosti spektrofotometara u apsorpcijskim mjerenjima su niska cijena, jednostavnost, robusnost, mogućnost prenošenja te lakoća održavanja. Nadalje, u analizama u kojima nije važna visoka spektralna čistoća, a što je često, točnost i preciznost mjerenja fotometrom slične su onima dobivenima spektrofotometrom. Loše strane fotometra su skućena višestranost, nemogućnost dobivanja cijelog spektra te veće efektivne vrpce.

1.4.1 Analiza diferencijalnom reflektirajućom integriranom sferom

Teorija integrirajućih sfera i njihova uporaba u širokom spektru primjena dobro je utvrđena u literaturi. Općenito, integrirajuća sfera je šuplja sferna komora s unutarnjom površinom koja je Lambertova ili difuzno odražavajuća. Svjetlost koja ulazi u integrirajuću sferu prolazi višestruke difuzne refleksije na unutarnjoj površini, što rezultira stvaranjem jedinstvenog svjetlosnog polja unutar sfere. Ova sakupljena svjetlost tada može poslužiti kao veličina za mjerenje (kao što je mjerenje snage lasera ili lampi) ili kao izvor ravnomjernog osvjetljenja. Posljednja se mogućnost koristi u sferi. Korištenje integrirajuće sfere kao uniformnog izvora UV zračenja može potencijalno riješiti jedan od glavnih izvora sustavne pogreške u trenutnom dizajnu UV komore, odnosno nejednoliko zračenje po dimenzijama uzorka. Da bi navedene jednadžbe bile točne i da bi se integrirajuća sfera uspješno koristila kao optički uređaj, važno je da

unutarnja površina kugle raspršuje svjetlost na Lambertov način po regiji valnih duljina od interesa.¹²



Slika 16. Shematski prikaz integrirajuće sfere - strelica prikazuje izvor UV zračenja visokog intenziteta²³

1.5. Termička analiza

Termička analiza je skupina tehnika u kojima se prati svojstvo uzorka u odnosu na vrijeme ili temperaturu dok je temperatura uzorka u određenoj atmosferi programirana. Program uključuje zagrijavanje ili hlađenje konstantnom brzinom promjene temperature ili održavanje temperature konstantnom.

Tijekom duge povijesti, izumljene su razne tehnike i termička analiza je korištena u mnogim poljima. U današnje vrijeme primjena toplinske analize širi se među mineralima, anorganskim tvarima, metalima, keramici, elektroničkim materijalima, polimerima, organskim tvarima, lijekovima, prehrambenim proizvodima i biološkim organizmima. Danas je termička analiza bitan alat za istraživanje i razvoj materijala, dok je kvaliteta sigurnosti jedna od "vrućih tema" u termičkoj industriji analiza.²⁴

Prvi eksperimenti termalne analize izrađeni su 1887. godine od strane Le Chateliera, a odnosili su se na istraživanje krivulje grijanja glinenih minerala. Krivulja grijanja je automatski snimljena pomoću galvanometra, fotografske ploče i sjeckalice svjetla. Trake su otisnute na fotografsku ploču sa svjetlosnom sjeckalicom, a interval traka odgovarao je brzini zagrijavanja. Diferencijalna toplinska analiza (DTA) izumljena je 1899. uvođenjem toplinski inertne tvari (referentni materijal) i mjerenjem temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala.²⁴

Godine 1915. osmišljena je druga tehnika termo analize, tj. mjerenje promjene mase (termogravimetrija TG), izumio ju je japanski fizičar Honda. Također je vrijedno

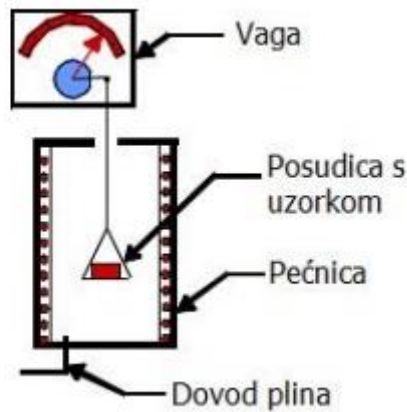
spomena da su 1925. godine, u kinetičke svrhe bili analizirani prvi TG podaci od strane japanskih inženjera elektrotehnike, Kujirai i Akahira, koji su izvršili kinetičku analizu toplinskog propadanja električni izoliranog materijala za predviđanje njihovog poluživota. Treća metoda izumljena prije drugog svjetskog rata bila je termodilatometrija.²⁴

Prvi veliki korak za termo analizu, posebno DSC, došao je 1960-ih s aplikacijama za polimere, čije je ponašanje prilikom taljenja bilo uglavnom promatrano u odnosu na njihovu morfologiju. U ovom polju, kvantitativno istraživanje provedeno je potpunom kalorimetrijskom primjenom DSC-a, a njegova teorijska osnova bila je uspostavljena prije ovog procvata.²⁴

1.5.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) ili termogravimetrija (TG) je tehnika gdje se masa polimera mjeri kao funkcija temperature ili vremena dok je uzorak podvrgnut programu kontrolirane temperature u kontroliranoj atmosferi. Temperaturni rasponi za TGA su tipično do 1000°C ili više, što je dovoljna gornja granica za primjenu kod polimera. Plin za čišćenje koji teče kroz aparaturu stvara atmosferu koja mora biti inertna, poput dušika, argona ili helija; oksidirajući, poput zraka ili kisika; ili reducirajući, kao što je 8 – 10% vodika u dušiku. Kod polimera je rijetko potrebna redukcijska atmosfera. Sadržaj vlage u plinu za pročišćavanje može varirati od suhog do zasićenog.²⁵

Osim temperaturnog programa, temperaturene rampe, vremena zadržavanja i maksimalne temperature, istraživači još odabiru posude za uzorke (aluminij, platina, čelik, bakar, zlato, staklo, kvarc, keramika ili aluminijev oksid), početnu veličinu uzorka i plinovito okruženje (inertno, oksidativno, reduktivno ili reaktivno). Prijenos topline i prijenos mase s plina za pročišćavanje u uzorak je najviši s plitkim slojem; međutim, preciznost je veća s većom početnom masom. Optimalni volumeni uzorka kreću se od 50-500 µL. Platinske tave podnose temperature do 1000°C. Međutim, keramičke tave su najbolje za uzorke fosfora jer fosfor reagira i razgrađuje Pt pod oksidativnom ili inertnom atmosferom. Plamen sagorijeva većinu organskih ili polimernih ostataka, dakle za ovu primjenu prikladna je Pt posuda. Za uzorke koji stvaraju staklaste ostatke koji se lijepe na površinu posuda, jeftine Al tave za jednokratnu upotrebu su prihvatljiv izbor.²⁶



Slika 17. Shematski prikaz TGA uređaja²⁷

1.5.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je termoanalitička tehnika u kojoj se razlika u količini topline potrebne za povećanje temperature uzorka i referentnog materijala mjeri u kao funkcija temperature. I uzorak i referentni materijal održavaju se na gotovo istoj temperaturi tijekom cijelog pokusa. Općenito, temperaturni program za DSC analizu osmišljen je tako da se temperatura držača uzorka linearno povećava kao funkcija vremena. Referentni materijal trebao bi imati dobro definiran toplinski kapacitet u rasponu temperatura za skeniranje. Postoje dvije različite vrste DSC-a: DSC s toplinskim fluksom koji mjeri razliku toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala i DSC s diferencijalnom snagom koji mjeri razliku u snazi koju dobije uzorak i referentni materijal.²⁸

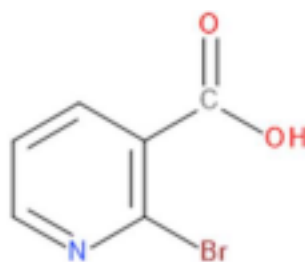
Temeljno načelo na kojem se temelji ova tehnika jest da kad uzorak prođe fizičku transformaciju poput faznih prijelaza, u njega će morati dospjeti više ili manje topline u odnosu na referentni materijal za održavanje obaju na istoj temperaturi. Hoće li manje ili više topline dolaziti do uzorka, ovisi o tome je li proces egzoterman ili endoterman. Na primjer, kada se čvrsti uzorak tali, trebat će mu dolaziti više topline kako bi svoju temperaturu povećavo istom brzinom kao referentni materijal. To je posljedica apsorpcije topline u uzorku koji prolazi kroz endotermički fazni prijelaz iz krutine u tekućinu. Slično, kad uzorak prolazi kroz egzotermne procese (kao npr. kristalizacija) potrebno je manje topline za podizanje temperature uzorka. Promatrajući razliku u protoku topline između

uzorka i referentnog materijala, kalorimetri za diferencijalno skeniranje mogu mjeriti količinu topline apsorbiranu ili oslobođenu tijekom takvih prijelaza.²⁸

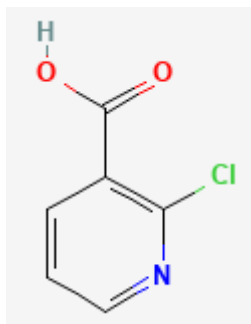
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali i metode

Kemikalije korištene za sintezu odgovarajućih kompleksa su: kobaltov(II) nitrat heksahidrat (97,7%) proizvođača Alfa Aesar, 2-klornikotinska kiselina (98%), 2-bromnikotinska kiselina (98%), 1,2-bispiridiletan (97%) i 1,2-bis(4-piridil)eten (1,2-bispiridiletan) (97%) proizvođača Sigma–Aldrich. Destiliranu vodu i dimetilformamid (DMF) koristili smo kao otapala.



Slika 18. Strukturna formula 2-bromnikotinske kiseline



Slika 19. Strukturna formula 2-klornikotinske kiseline

Kemikalije korištene za elektrokemijsku karakterizaciju odgovarajućih kompleksa su: kalijev klorid, dimetilsulfoksid, tetrabutilamonijev heksafluorofosfat i dušična kiselina.

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 MoK α ($\lambda=0,71073$ Å).

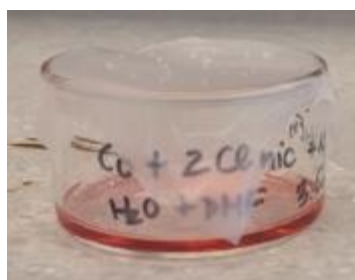
IR spektri pripremljenih spojeva snimljeni su na Shimadzu IRAffinity-1 FTIR spektrometru tehnikom KBr pastile u intervalu 4000–400 cm^{-1} .

Termogravimetrijska (TG) i diferencijalna termalna analiza (DTA) priređenih spojeva provedena je u analizatoru Shimadzu DTG-60H. Brzina grijanja bila je 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Prilikom analize uzorci su zagrijavani u platinskim lončićima do 800 $^{\circ}\text{C}$, u atmosferi sintetskog zraka, uz brzinu protoka plina od 50 mL min^{-1} .

Ciklički voltamogrami snimljeni su na elektrodi od staklastog ugljika, GCE (0.283 cm^2). Korišten je potencijostat (Autolab PGSTAT 302N) spojen na osobno računalo (PC), kojim se upravlja pomoću GPES 4.9 Softwarea (EcoChemie).

2.2. Dobivanje koordinacijskog polimera kobalta(II) sa 2-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etenom u DMF-u i H₂O

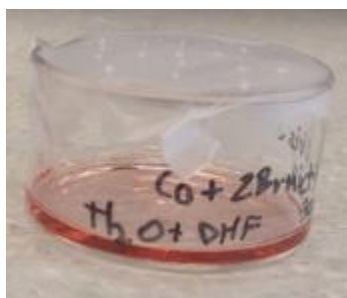
2-klornikotinska kiselina (0,05 g, 0,32 mmol) otopi se u 2 mL DMF, 1,2-bispiridiletan (0,0291 g, 0,16 mmol) otopi se u 1 mL DMF i kobaltov(II) nitrat heksahidrat (0,0684 g, 0,16 mmol) otopi se u 2 mL H₂O pomoću ultrazvučne kupelji. Prvo se pomiješaju otopine dvaju liganada te se potom smjesa liganada polako dodaje u otopinu kobaltovog(II) nitrata heksahidrata uz miješanje. Dobivena otopina je ružičaste boje. Ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi i atmosferskom zraku do pojave produkta. Dobiveni kristali se filtriraju vakuum filtracijom, ispiru matičnicom te suše u eksikatoru iznad CaCl₂. Nakon sušenja produkt se važe. Prinos: 0,0603 g (34%).



Slika 20. Dobivena otopina reakcije kobalta(II) sa 2-klornikotinskom kiselinom te 1,2-bis(4-piridil)etenom

2.3. Dobivanje koordinacijskog polimera kobalta(II) sa 2-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etenom u DMF-u i H₂O

2-bromnikotinska kiselina (0,05 g, 0,248 mmol) otopi se u 2 mL DMF, 1,2-bispiridiletan (0,0228 g, 0,16 mmol) otopi se u 1 mL DMF i kobaltov(II) nitrat heksahidrat (0,0364 g, 0,16 mmol) otopi se u 2 mL H₂O pomoću ultrazvučne kupelji. Prvo se pomiješaju otopine dvaju liganada te se potom smjesa liganada polako dodaje u otopinu kobaltovog(II) nitrata heksahidrata uz miješanje. Dobivena otopina je ružičaste boje. Ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi i atmosferskom zraku do pojave produkta. Dobiveni kristali se filtriraju vakuum filtracijom, ispiru matičnicom te suše u eksikatoru iznad CaCl₂. Nakon sušenja produkt se važe. Prinos: 0,0356 g (27%).



Slika 21. Dobivena otopina reakcije kobalta(II) sa 2-bromnikotinskom kiselinom te 1,2-bis(4-piridil)etenom

2.4. Dobivanje koordinacijskog polimera kobalta(II) sa 2-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u DMF-u

2-klornikotinska kiselina (0,05 g, 0,32 mmol) otopi se u 2 mL DMF, 1,2-bis(4-piridil)etan (0,0299 g, 0,16 mmol) otopi se u 1 mL DMF i kobaltov(II) nitrat heksahidrat (0,0468 g, 0,16 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 otopina je boje ciklame. Ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi i atmosferskom zraku do pojave produkta. Dobiveni kristali se filtriraju vakuum filtracijom, ispiru matičnicom te suše u eksikatoru iznad CaCl₂. Nakon sušenja produkt se važe. Prinos: 0,0179 g (19%).



Slika 22. Prikaz koordinacijskog polimera kobalta(II) sa 2-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom pod svjetlosnim mikroskopom

Spojevi su karakterizirani IR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom (TGA) te diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC).

2.5 Priprava otopina za elektrokemijska mjerenja

2.5.1. Priprava otopine kalijevog klorida ($c = 0,1 \text{ M}$; $V = 1000 \text{ mL}$)

Otopina kalijevog nitrata je pripravljena otapanjem 7.4551 g KCl u 1 L destilirane vode. Tako pripravljena otopina ima koncentraciju od 0,1 M.

2.5.2. Priprava ionske tekućine $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($c=0,1 \text{ M}$; $V= 100 \text{ mL}$)

Otopina $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ je pripravljena otapanjem 3.8744 g $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ prethodno sušenog 24 h na 70° u 100 mL DMSO. Tako pripravljena otopina ima koncentraciju od 0,1 M.

2.6. Aparatura i elektrodni materijal

2.6.1. Elektrokemijska ćelija

Kao elektrokemijsku ćeliju koristili smo troelektrodnu elektrokemijsku ćeliju, koja se priprema na sljedeći način. Prvo se ispire 0,5 M dušičnom kiselinom, radi uklanjanja nečistoća iz prethodnih mjerenja. Zatim se slijedno ispire sa vodovodnom, destiliranom te manjom količinom elektrolita.



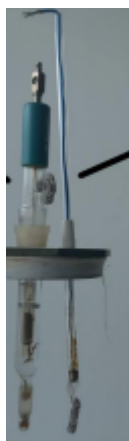
Slika 23. Prikaz elektrokemijske ćelije

2.6.2. Referentna elektroda, protuelektroda i radna elektroda

Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika, GCE (0.283 cm^2). Kao protuelektroda korištena je namotana platinska žica, a kao referentna elektroda korištena je elektroda srebro/srebrov(I) klorid (Ag/AgCl).



Slika 24. Prikaz radne elektrode



Slika 25. Prikaz referentne i protuelektrode

2.6.3 Priprema radne elektrode

GC elektroda pripremljena je mehanički na sljedeći način: poliranje pastom od Al_2O_3 veličine čestica $1\ \mu\text{m}$, zatim $0,05\ \mu\text{m}$ i ispiranje destiliranom vodom.

3. REZULTATI I RASPRAVA

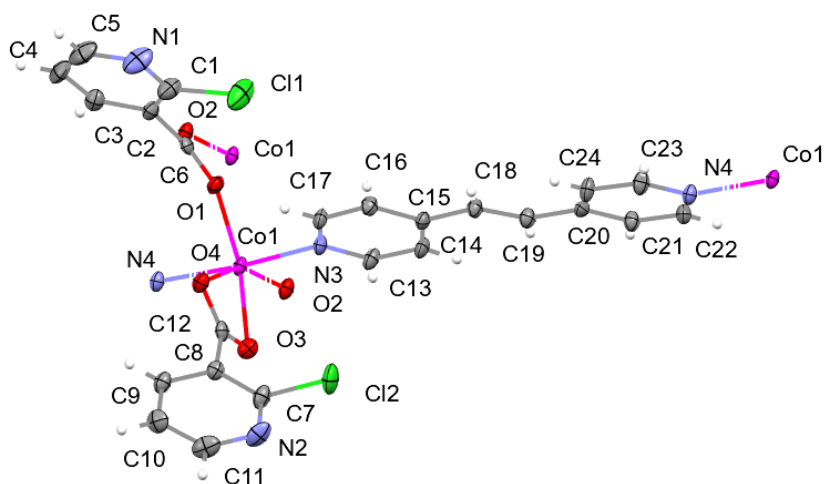
3.1. Karakterizacija koordinacijskog polimera

[Co(2-Cl-nic)₂(1,2-bpeten)]_n

Reakcijom kobalta(II) sa 2-Cl-nic i 1,2-bpetenom, u molarnom omjeru 1:2:1 dolazi do formiranja koordinacijskog polimera molekulske formule [Co(2-Cl-nic)₂(1,2-bpeten)]_n (**1**).

Tablica 2. Eksperimentalni podaci XRD analize

Kemijska formula	[Co(2-Cl-nic) ₂ (1,2-bpeten)] _n
M_r	554,24
Kristalni sustav, prostorna grupa	Monoklinski, $P2_1/n$
a, b, c (Å)	8,5457(5), 10,8708(4), 23,9461(12)
α, β, γ (°)	90, 99,424(5), 90
V (Å ³)	2194,54(19)
Z	4
Temperatura (K)	170(2)
Gustoća (g/cm ³)	1,677
Apsorpcijski koeficijent	1,068
Duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
Tip zračenja	Mo $K\alpha$
$R [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0544
wR [svi podatci]	0,0982



Slika 26. Molekulska struktura $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$ (**1**)

Asimetrična jedinica sadrži kobaltov(II) ion, dva 2-Cl-nic liganda i jednu molekulu 1,2-bpetena. Kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O1 i O2ⁱ atomima (iz dva različita *O,O'*-premošćujuća 2-kloronikotinatna liganda), s O3 i O4 atomima karboksilata (iz *O,O'*-kelatirajućeg 2-kloronikotinatnog 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–Co1–N4ⁱⁱ 175,93(11)°), simetrijski operatori: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ii) $x-1, y+1, z$.

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

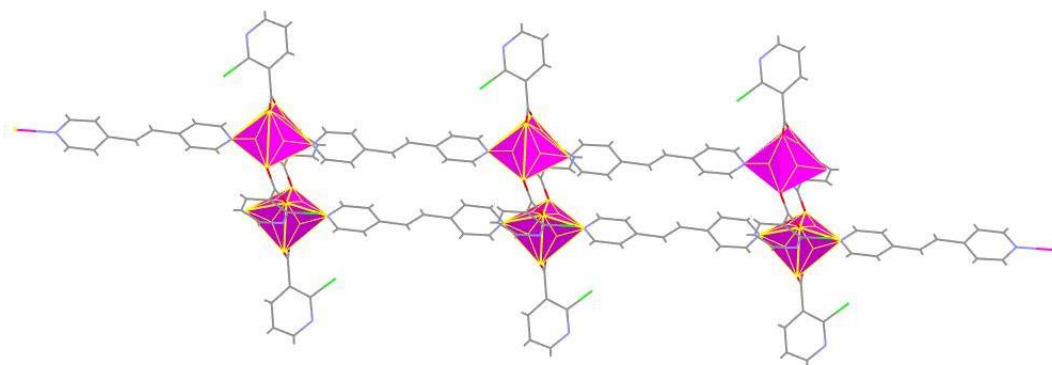
Co1–O1	2,016(3)
Co1–O2 ⁱ	2,050(2)
Co1–O3	2,150(3)
Co1–N3	2,193(3)
Co1–N4 ⁱⁱ	2,195(3)
Co1–O4	2,245(2)

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

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

O1–Co1–O2 ⁱ	121,18(11)
O1–Co1–O3	144,43(10)
O2 ⁱ –Co1–O3	93,69(10)
O1–Co1–N3	87,86(11)
O2 ⁱ –Co1–N3	88,30(11)
O3–Co1–N3	86,26(10)
O1–Co1–N4 ⁱⁱ	88,19(10)
O2 ⁱ –Co1–N4 ⁱⁱ	94,58(10)
O3–Co1–N4 ⁱⁱ	96,41(11)
N3–Co1–N4 ⁱⁱ	175,93(11)
O1–Co1–O4	84,98(10)
O2 ⁱ –Co1–O4	153,56(10)
O3–Co1–O4	59,89(9)
N3–Co1–O4	88,99(10)
N4 ⁱⁱ –Co1–O4	89,69(10)

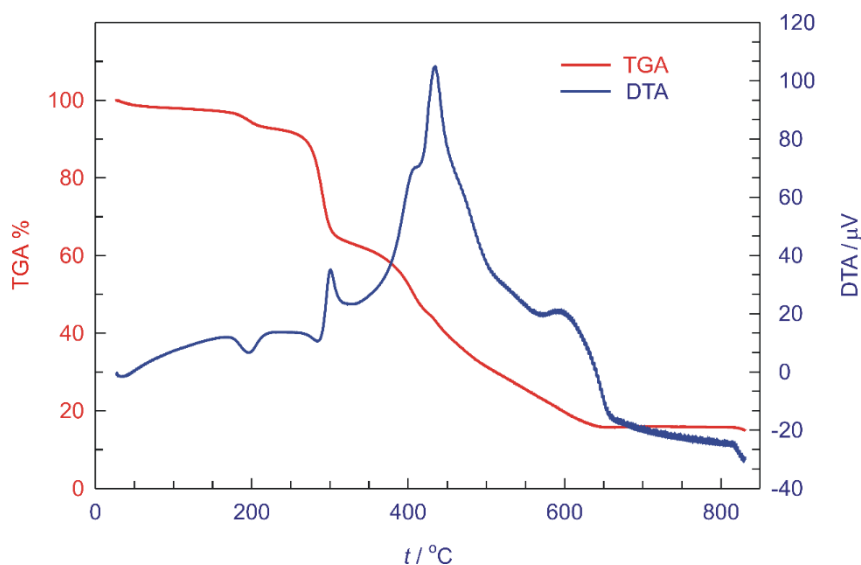
Simetrijski operatori: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ii) $x-1, y+1, z$



Slika 27. Beskonačni dvostruki 1D polimerni lanac spoja $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bis(4-piridil)eten})]_n$

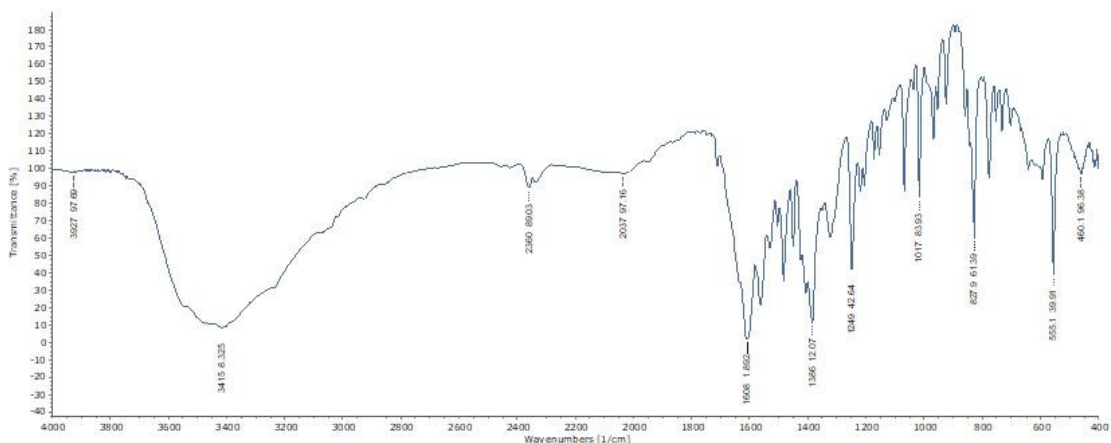
Kobaltovi(II) ioni su naizmjenično povezani premošćujućim ligandima 1,2-bpetena duž [001] smjera, dok su susjedni kobaltovi(II) ioni povezani duž [010] smjera preko *O,O'*-premošćujućeg 2-Cl-nic liganda dajući beskonačni dvostruki 1D polimerni lanac u smjeru [001]. Unutar spomenutog polimernog lanca postoje dvije vrste

centrosimetričnih prstenova. Jedan je osmeročlani prsten koji nastaje između dva kobaltova(II) iona i dva *O,O'*-premošćujuća 2-klornikotinatna liganda. Drugi je makrociklički tridesetočlani prsten koji nastaje između četiri kobaltova(II) iona, dva *O,O'*-premošćujuća 2-Cl-nic liganda i dva premošćujuća liganda 1,2-bpetena. Ovaj se lanac u 3D strukturu povezuje slabim π - π interakcijama između 2-Cl-nic piridinskih prstenova.



Slika 28. DTA i TGA krivulje za $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$

$[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$ se raspada u 4 nedovoljno razlučena koraka razgradnje. Raspad započinje na 106 °C, a završava na 594 °C. U temperaturnom intervalu od 25 °C-250 °C spoj gubi molekulu klornikotinske kiseline- $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cl}$ (eksperimentalni gubitak mase 28,1%, teorijski gubitak mase 28,2%). U koraku kojem odgovara egzotermni pik na 298 °C dolazi do gubitka molekule CO_2 (eksperimentalni gubitak mase 7,5%, teorijski gubitak mase 7,9%). U zadnjem koraku u temperaturnom intervalu od 433 °C-594 °C dolazi do gubitka 1,2 bisEn + $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ (eksperimentalni gubitak mase 41,9%, teorijski gubitak mase 46,8%).



Slika 29. IR spektar $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$

IR vrpca na 1608 cm^{-1} odgovara asimetričnom istežanju karboksilata, dok IR vrpca na 1386 cm^{-1} odgovaraju simetričnom istežanju karboksilata. Razlika asimetričnog i simetričnog istežanja iznosi 222 cm^{-1} i odgovara kelatno vezanom odnosno bidentantnom premošćujućem 2-Cl-nic ligandu. IR vrpca na $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ odgovara C=N istežanju unutar piridinskih prstenova a IR vrpca pri 555 cm^{-1} odgovara istežanju C-N_(izvan ravnine).²⁹

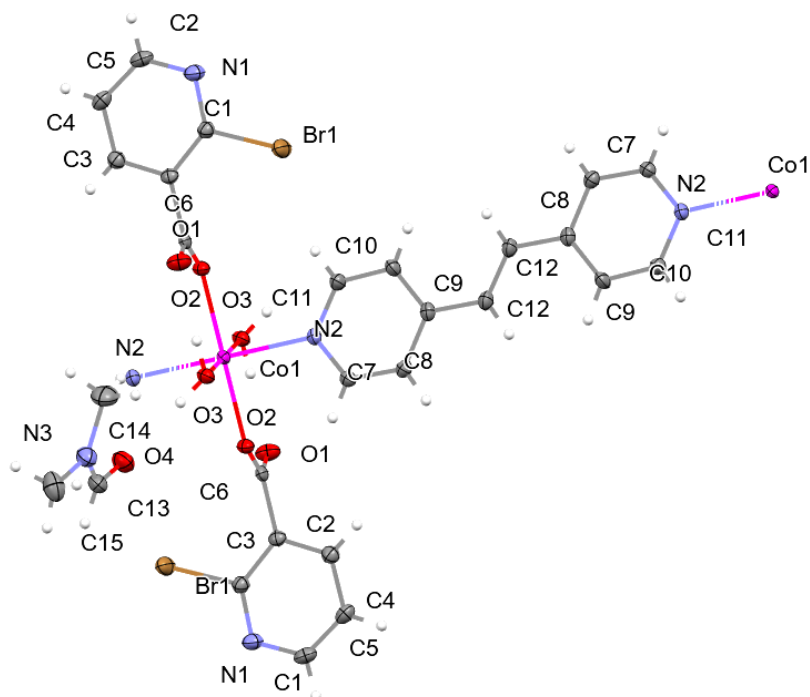
3.2. Karakterizacija koordinacijskog polimera

$[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{1,2-bpeten})\times\text{DMF}]_n$

Reakcijom kobalta(II) sa 2-Br-nic i 1,2-bpetenom, u molarnom omjeru 1:2:1 dolazi do formiranja koordinacijskog polimera molekulske formule $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{1,2-bpeten})\times\text{DMF}]_n$ (**2**).

Tablica 5. Eksperimentalni podaci XRD analize

Kemijska formula	$[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{1,2-bpeten})\times\text{DMF}]_n$
M_r	825,38
Kristalni sustav, prostorna grupa	Triklinski, $P-1$
a, b, c (Å)	7,4530(10), 11,1339(10), 11,3754(10)
α, β, γ (°)	60,828(10), 88,6090(10), 88,614(10)
V (Å ³)	823,887(17)
Z	1
Temperatura (K)	170(2)
Gustoća (g/cm ³)	1,664
Apsorpcijski koeficijent	3,005
Duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
Tip zračenja	Mo $K\alpha$
$R [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0201
wR [svi podatci]	0,0479



Slika 30. Molekulska struktura $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten})\times\text{DMF}]_n$ (**2**)

Asimetrična jedinica sadrži kobaltov(II) ion, dva 2-Br-nic liganda, dvije molekule vode, jednu molekulu 1,2-bpetena i jednu molekulu kristalno vezanog DMFa. Kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O1^i i O1 atomima dva 2-bromnikotinatna liganda, s O3 i O3^i atomima kisika dviju molekula vode, u ekvatorijalnoj ravnini te s piridinskim N2^i i N2 atomima (iz dvije različite molekule 1,2-bpetena koje premošćuju atome kobalta) koji su smješteni u aksijalnom položaju ($\text{N2}^i\text{-Co1-N2}$ $89,69(10)^\circ$), simetrijski operator: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$.

Tablica 6. Geometrijski parametri – duljina veza oko centralnog kobaltovog(II) iona (\AA)

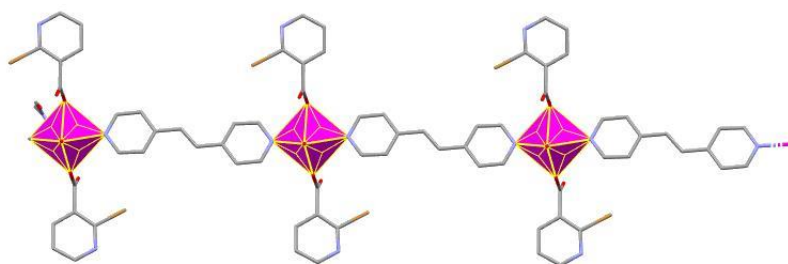
Co1-O1^i	2,0799(3)
Co1-O1	2,0799(2)
Co1-O3	2,1239(3)
Co1-O3^i	2,1239(3)
Co1-N2^i	2,1726(3)
Co1-N2	2,1726(2)

Simetrijski operator: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$

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

O1 ⁱ -Co1-O1	121,18(11)
O1 ⁱ -Co1-O3	144,43(10)
O1-Co1-O3	93,69(10)
O1 ⁱ -Co1-O3 ⁱ	87,86(11)
O1-Co1-O3 ⁱ	88,30(11)
O3-Co1-O3 ⁱ	86,26(10)
O1 ⁱ -Co1-N2 ⁱ	88,19(10)
O1-Co1-N2 ⁱ	94,58(10)
O3-Co1-N2 ⁱ	96,41(11)
O3 ⁱ -Co1-N2 ⁱ	175,93(11)
O1 ⁱ -Co1-N2	84,98(10)
O1-Co1-N2	153,56(10)
O3-Co1-N2	59,89(9)
O3 ⁱ -Co1-N2	88,99(10)
N2 ⁱ -Co1-N2	89,69(10)

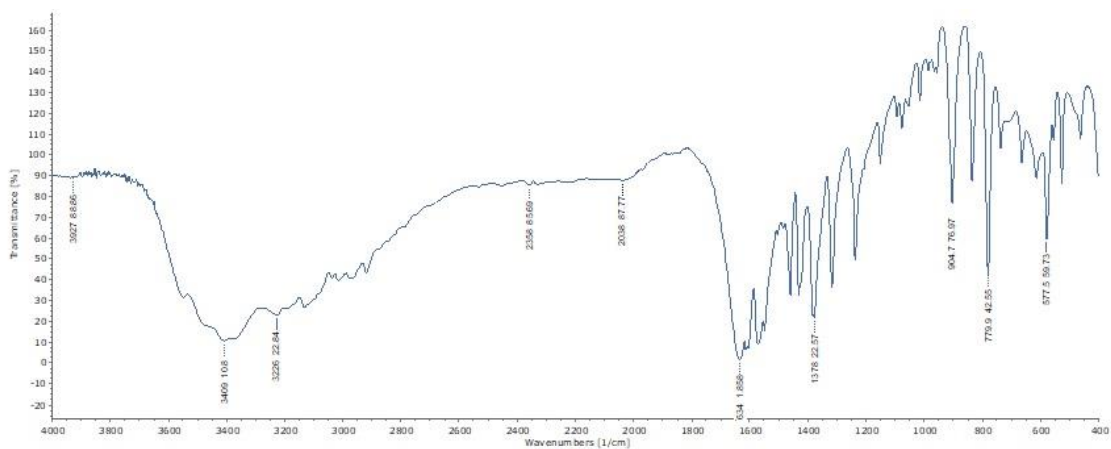
Simetrijski operator: (i) -x+1, -y+2, -z+1



Slika 31. Beskonačni jednostruki 1D polimerni lanac spoja $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten}) \times \text{DMF}]_n$ (2)

Kobaltovi(II) ioni su naizmjenično povezani premošćujućim ligandima 1,2-bpetena duž [001] smjera dajući jednostruki beskonačni 1D polimerni lanac. Ovaj se lanac u 3D

strukturu povezuje slabim π - π interakcijama između 2-Br-nic piridinskih prstenova i vodikovim vezama.



Slika 32. IR spektar $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten})\times\text{DMF}]_n$

IR vrpca na 1634 cm^{-1} odgovara asimetričnom istežanju karboksilata, dok IR vrpca na 1378 cm^{-1} odgovaraju simetričnom istežanju karboksilata. Razlika asimetričnog i simetričnog istežanja iznosi 256 cm^{-1} i odgovara monodentantnom 2-Br-nic ligandu. IR vrpca na $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ odgovara C=N istežanju unutar piridinskih prstenova a IR vrpca pri 577 cm^{-1} odgovara istežanju C–N(izvan ravnine).²⁹

3.3. Karakterizacija koordinacijskog polimera

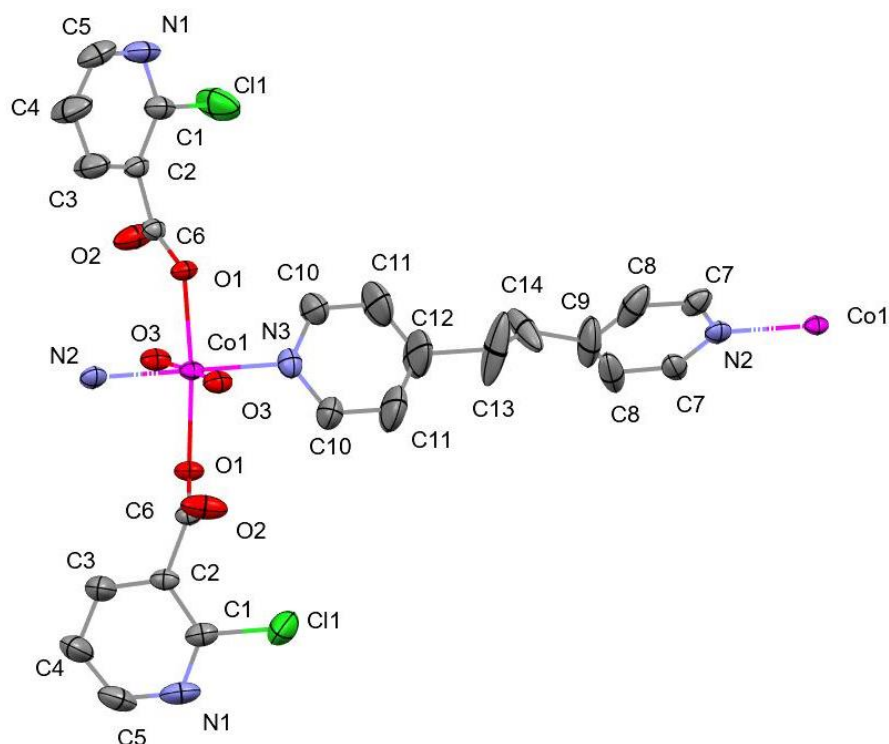
[Co(2-Cl-nic)₂(H₂O)₂(1,2-bpetan)]_n

Reakcijom kobalta(II) sa 2-Cl-nic i 1,2-bpetanom, u molarnom omjeru 1:2:1 dolazi do formiranja koordinacijskog polimera molekulske formule [Co(2-Cl-nic)₂(H₂O)₂(1,2-bpetan)]_n (**3**).

Reakcijom kobalta(II) sa 2-Cl-nic i 1,2-bpetenom, u molarnom omjeru 1:2:1 dolazi do formiranja koordinacijskog polimera molekulske formule [Co(2-Cl-nic)₂(1,2-bpeten)]_n

Tablica 8. Eksperimentalni podaci XRD analize

Kemijska formula	[Co(2-Cl-nic) ₂ (H ₂ O) ₂ (1,2-bpetan)] _n
M_r	588,25
Kristalni sustav, prostorna grupa	Ortorompski, $Pbcn$
a, b, c (Å)	17,5116(2), 13,6581(2), 10,6078(10)
α, β, γ (°)	90, 90, 90
V (Å ³)	2537,12(5)
Z	4
Temperatura (K)	170(2)
Gustoća (g/cm ³)	1,540
Apsorpcijski koeficijent	0,934
Duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
Tip zračenja	Mo $K\alpha$
$R [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0574
wR [svi podatci]	0,1449



Slika 33. Molekulska struktura $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (**3**)

Asimetrična jedinica sadrži kobaltov(II) ion, dva 2-Cl-nic liganda, dvije molekule vode i jednu molekulu 1,2-bpetana. Kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s O1 i O1ⁱ atomima dva 2-klornikotinatna liganda, s O3ⁱ i O3 atomima kisika dviju molekula vode, u ekvatorijalnoj ravnini te s piridinskim N2 i N3 atomima (iz dvije različite molekule 1,2-bpetana koje premošćuju atome kobalta) koji su smješteni u aksijalnom položaju (N2–Co1–N3 180,0°), simetrijski operator: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

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

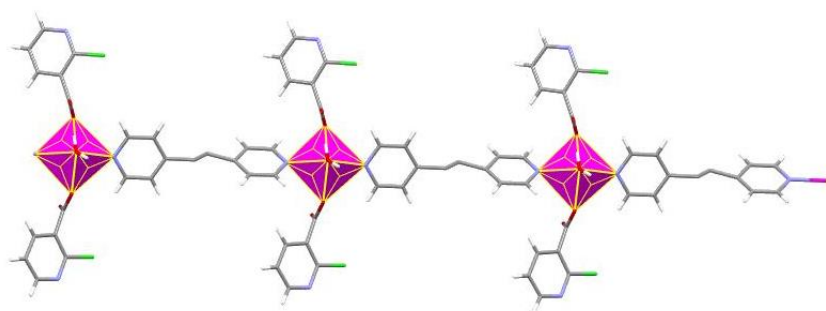
Co1–O3 ⁱ	2,088(3)
Co1–O3	2,088(2)
Co1–O1	2,111(3)
Co1–O1 ⁱ	2,111(3)
Co1–N3	2,149(3)
Co1–N2	2,149(2)

Simetrijski operator: (i) $-x+1, y, -z+3/2$

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

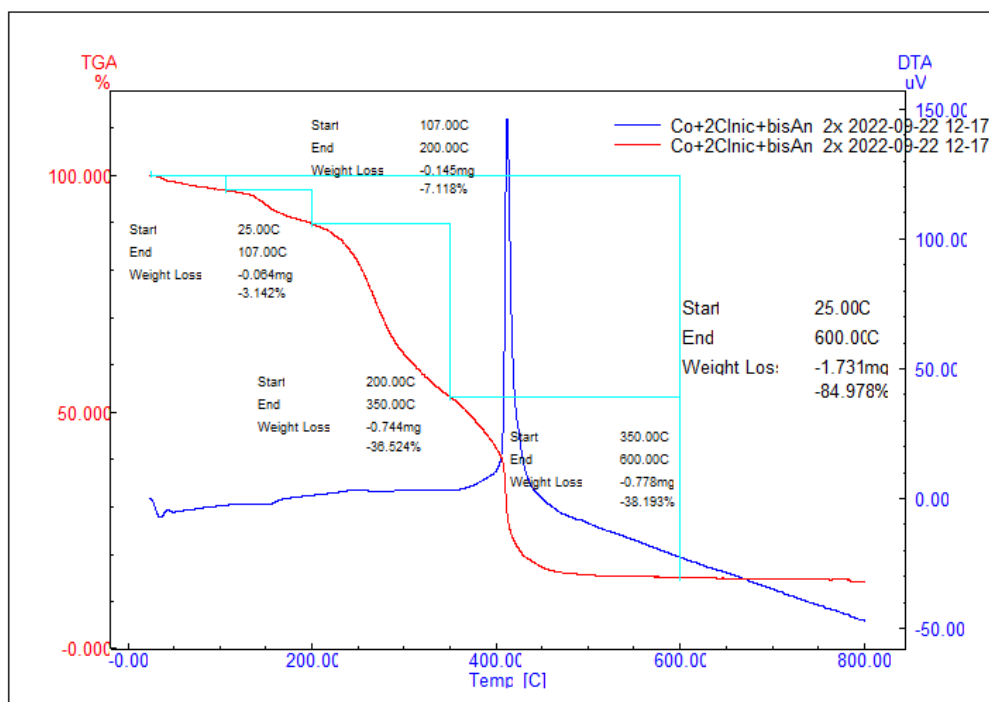
O3 ⁱ -Co1-O3	174,19(15)
O3 ⁱ -Co1-O1	91,04(9)
O3-Co1-O1	88,66(9)
O3 ⁱ -Co1-O1 ⁱ	88,66(9)
O3-Co1-O1 ⁱ	91,04(9)
O1-Co1-O1 ⁱ	174,10(13)
O3 ⁱ -Co1-N3	92,90(7)
O3-Co1-N3	92,90(7)
O1-Co1-N3	92,95(6)
O1 ⁱ -Co1-N3	92,95(6)
O3 ⁱ -Co1-N2	87,10(7)
O3-Co1-N2	87,10(7)
O1-Co1-N2	87,05(6)
O1 ⁱ -Co1-N2	87,05(6)
N3-Co1-N2	180,0

Simetrijski operator: (i) $-x+1, y, -z+3/2$



Slika 34. Beskonačni jednostruki 1D polimerni lanac spoja $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{1,2-bpetan})]_n$

Kobaltovi(II) ioni su naizmjenično povezani premošćujućim ligandima 1,2-bpetana duž [001] smjera dajući jednostruki beskonačni 1D polimerni lanac. Ovaj se lanac u 3D strukturu povezuje slabim π - π interakcijama između 2-Cl-nic piridinskih prstenova i vodikovim vezama.

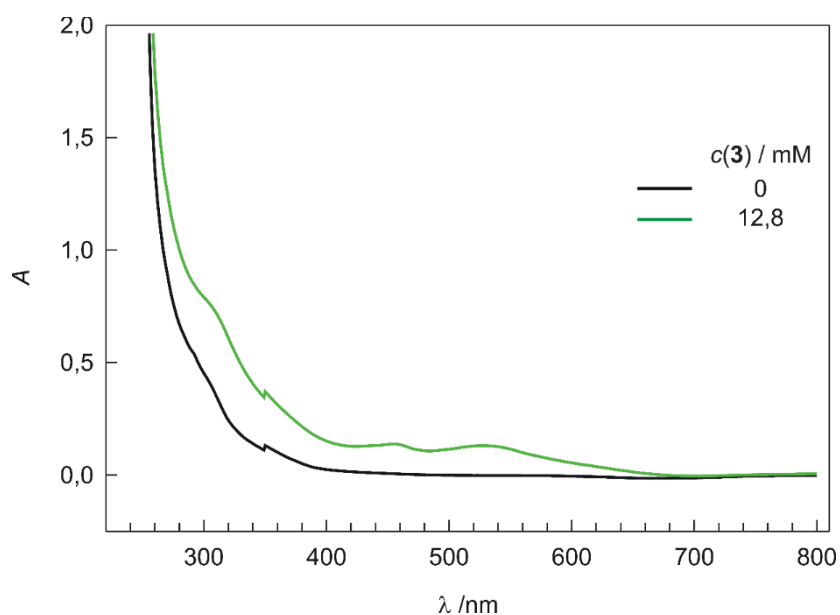


Slika 35. TGA i DSC krivulje za $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$

$[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ se raspada u tri koraka razgradnje. Raspad započinje na 107°C , a završava na 600°C . U prvom koraku kojem odgovara temperaturni interval od 25°C - 200°C spoj gubi dvije koordinacijske molekule vode (eksperimentalni gubitak mase $10,26\%$, teorijski gubitak mase $6,13\%$). U drugom koraku kojem odgovara temperaturni interval od 200°C - 350°C dolazi do gubitka dvije molekule 2-Cl-nic liganda (eksperimentalni gubitak mase $38,52\%$, teorijski gubitak mase $42,35\%$). U zadnjem koraku u temperaturnom intervalu od 350°C - 600°C dolazi do gubitka jedne molekule 1,2-bpetan liganda (eksperimentalni gubitak mase $38,19\%$, teorijski gubitak mase $30,63\%$).

3.4. Rezultati i rasprava spektrofotometrijskih mjerenja

Kompleksni spoj $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (**3**) karakteriziran je i UV-vis-NIR spektroskopijom. Za mjerenje elektronskih apsorpcijskih spektara kompleksa **3** pripremljena je suspenzija kompleksa **3** u DMF (5 mg $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ u 500 μL DMF). Određeni volumen suspenzije dodavan je u kivetu koja je sadržavala 500 μL DMF. Spektri su snimljeni na Cary 5000 spektrofotometru uz korištenje kvarcnih kiveta s brzinom od 1500 nm min^{-1} i u rasponu od 200-800 nm.



Slika 36. UV-Vis-NIR spektar za $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$

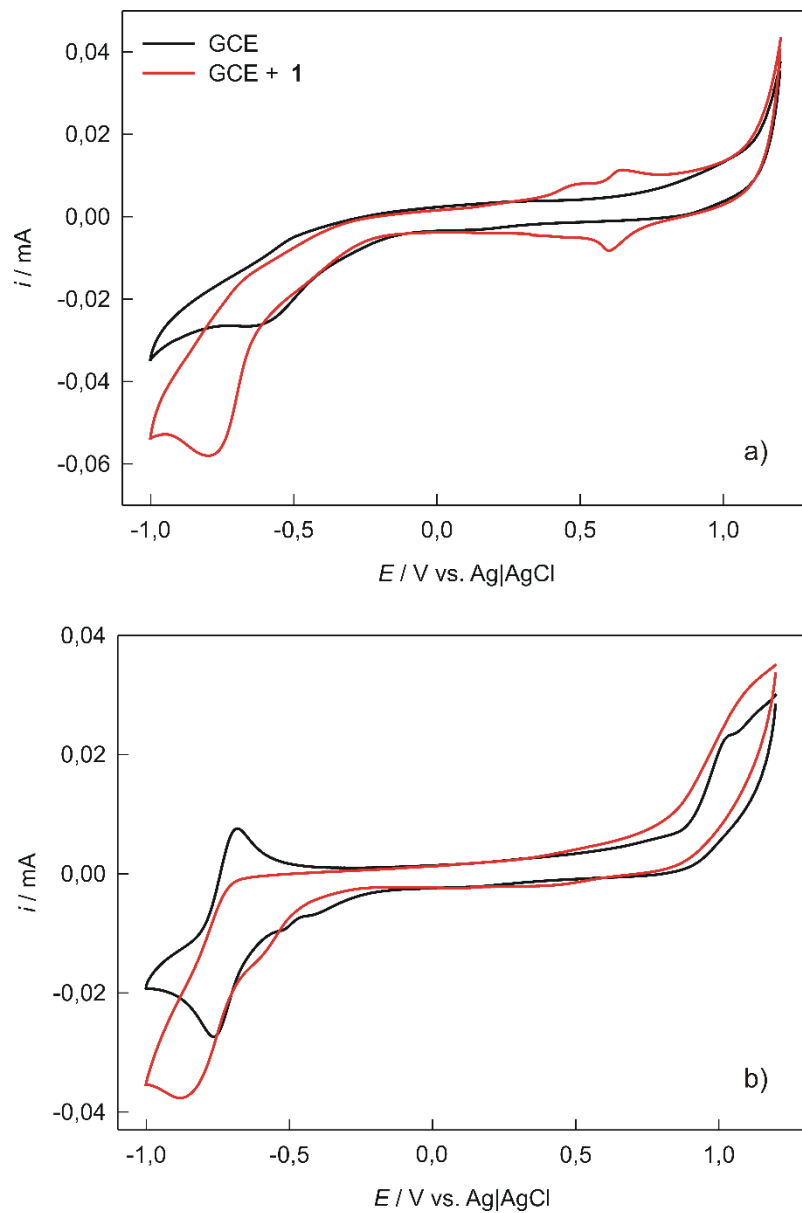
Spektar kompleksnog spoja $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ pokazao je dvije glavne apsorpcijske vrpce, na 455 i 530 nm. Prva apsorpcijska vrpca, koja se obično nalazi u rasponu od 420-480 nm, pripisuje se intraligandnom $\pi-\pi^*$ prijelazu odnosno prijenosu naboja unutar liganada, dok je druga, na 530 nm, posljedica dopuštenih prijelaza elektrona liganada na metal odnosno $d-d$ veze.

Spektri suspenzija kompleksa $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ (**1**) te kompleksa $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten})\times\text{DMF}]_n$ (**2**) u DMF (5 mg u 500 μL DMF) pokazuju porast apsorpcije u cijelom promatranom spektralnom području povećanjem koncentracije koordinatnog spoja u suspenziji (kompleks $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$, Slika S3.) odnosno u odnosu na sam DMF (kompleks $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2-$

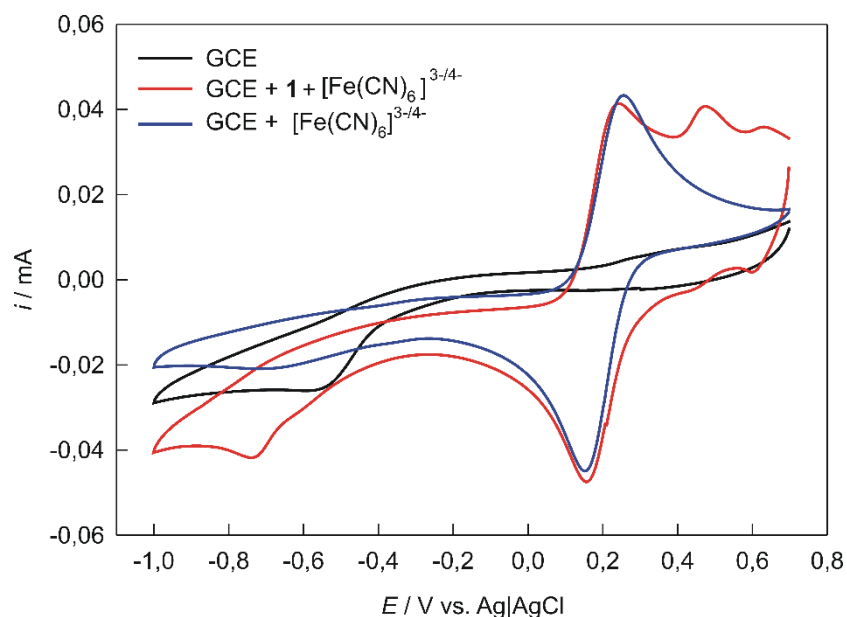
bpeten) \times DMF] $_n$, Slika S4.). Kod spektra kompleksa [Co(2-Br-nic) $_2$ (H $_2$ O) $_2$ (1,2-bpeten) \times DMF] $_n$ se na valnoj duljini \sim 560 nm nazire apsorpcijska vrpca karakteristična za dopušteni prijelaz elektrona liganda na centralni metalni ion (Slika S4.).

3.5. Elektrokemijsko ponašanje pripremljenih suspenzija

Elektrokemijska karakterizacija pripremljenih kompleksnih spojeva (1–3) provedena je cikličkom voltametrijom u DMSO uz korištenje $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (sušen pod sniženim tlakom na 70°C 24 h prije upotrebe, $c = 0.1\text{ M}$), kao i u 0.1 M otopini KCl, pH 7 u atmosferi dušika korištenjem troelektrodne elektrokemijske ćelije s radnom elektrodom od staklastog ugljika, GCE (0.283 cm^2), namotanom platinskom žicom kao protuelektrodom i srebro/srebrov(I) klorid (Ag/AgCl) elektrodom kao referentnom elektrodom. Otopina kalijevog heksacijanoferat(II) trihidrat korištena je kao interni standard. Elektrokemijska mjerenja izvršena su s potencijostatom Autolab PGSTAT 302N spojenim na osobno računalo (PC) kojim se upravljalo pomoću GPES 4.9 Softwarea (EcoChemie). GCE prije mjerenja pripremana je mehanički poliranjem pastom od Al_2O_3 veličine čestica $1\ \mu\text{m}$, zatim $0,05\ \mu\text{m}$ i ispiranjem destiliranom vodom. Mehanički pripremljena elektroda modificirana je nakapavanjem ($20\ \mu\text{L}$) suspenzije pripremljenih kompleksnih spojeva u dimetilformamidu (5 mg u $500\ \mu\text{L}$ DMFa) i sušenjem na 50°C 20 minuta. Ciklički voltamogrami (3 ciklusa) snimani su u području potencijala od -1.0 V do $+1.2\text{ V}$ vs. Ag|AgCl u 0.1 M otopini KCl odnosno DMSO/ 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1} . Prije mjerenja elektrolit je propuhan dušikom. Mjerenja su provedena polazeći od E_{ocp} u katodnom smjeru do -1.0 V , zatim u povratno anodnom smjeru do potencijala od 1.2 V . Na svim slikama prikazan je treći ciklus cikličkog voltamograma.



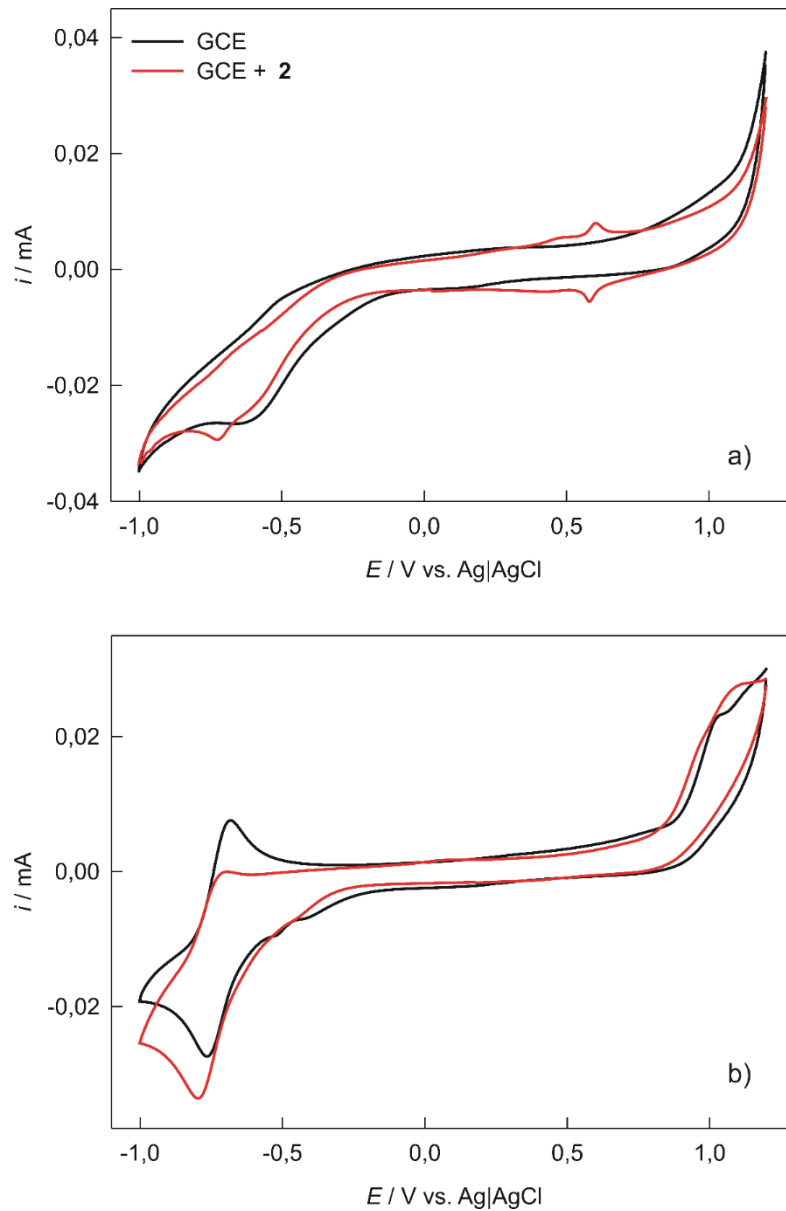
Slika 37. Ciklički voltamogrami snimljeni na GCE u a) 0.1 M KCl i b) DMSO/0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ za $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$ brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1} .



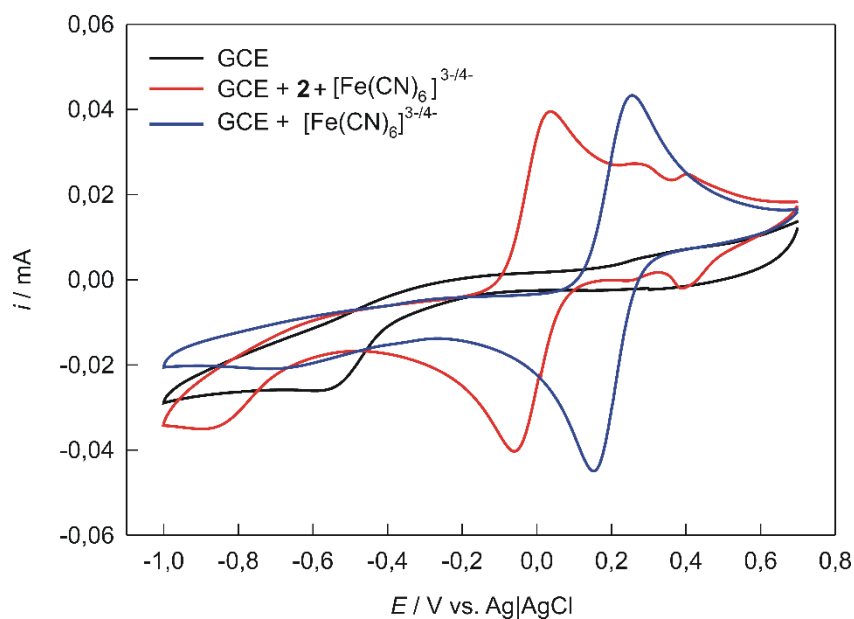
Slika 38. Ciklički voltamogrami snimljeni na GCE u 0.1 M KCl za $[\text{Co}(2\text{-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ uz dodatak $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ u otopinu (1×10^{-4} M) brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1} .

Ciklički voltamogrami snimljeni na GCE za $[\text{Co}(2\text{-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ u katodnom dijelu sadrže redukcijski strujni maksimum na potencijalu od 0,60 V koji se može pripisati redukciji centralnog metalnog iona a u anodnom dijelu sadrže oksidacijski strujni maksimum na potencijalu od 0,64 V, koji se može pripisati oksidaciji centralnog metalnog iona Co(II) u Co(III) (Slika 37.). $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = 0,04 \text{ V}$

Ciklički voltamogrami snimljeni na GCE za $[\text{Co}(2\text{-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ uz dodatak $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ u otopinu (1×10^{-4} M) sadrže karakteristični reverzibilni pik koji odgovara Fe(III)/Fe(II) paru, $E_{p,a} = 0,246 \text{ V}$, $E_{p,k} = 0,158 \text{ V}$ i prosječni formalni potencijal, $E_{1/2}$ od 0,202 V. ΔE_p vrijednost iznosi 0.088 V. Omjer katodne i anodne vršne struje ($i_{p,k}/i_{p,a}$) je 1,148, a omjer anodne i katodne vršne struje ($i_{p,a}/i_{p,k}$) je 0,871.



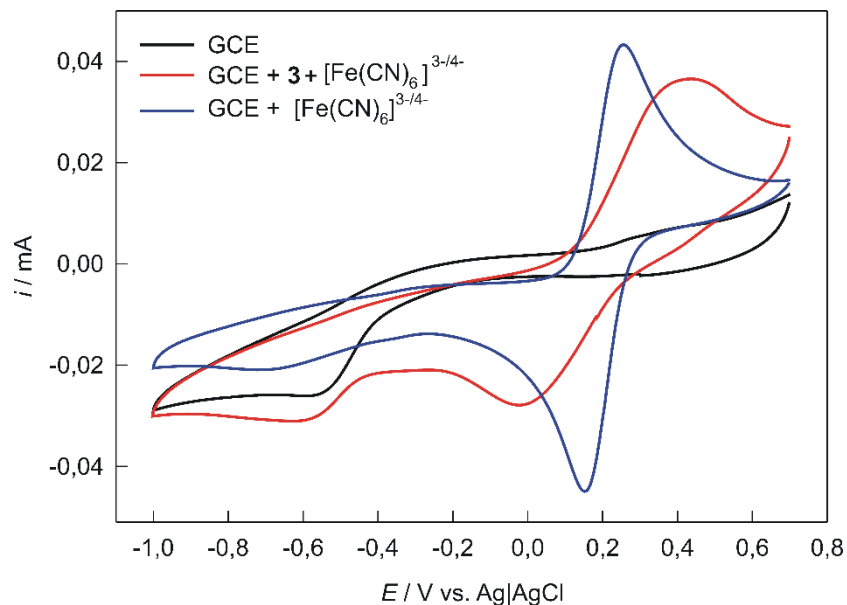
Slika 39. Ciklički voltamogrami snimljeni na GCE u a) 0.1 M KCl i b) DMSO/0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ za $[\text{Co}(2\text{-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten})\times\text{DMF}]_n$ brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1} .



Slika 40. Ciklički voltamogrami snimljeni na GCE u 0.1 M KCl za $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten})\times\text{DMF}]_n$ uz dodatak $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ u otopinu (1×10^{-4} M) brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1} .

Ciklički voltamogrami snimljeni na GCE za $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten})\times\text{DMF}]_n$ u katodnom dijelu sadrže redukcijski strujni maksimum na potencijalu od 0,58 V koji se može pripisati redukciji centralnog metalnog iona a u anodnom dijelu sadrže oksidacijski strujni maksimum na potencijalu od 0,60 V, koji se može pripisati oksidaciji centralnog metalnog iona Co(II) u Co(III) (Slika 39.). $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = 0,02$ V U katodnom dijelu pojavljuje se također redukcijski strujni maksimum na potencijalu $-0,73$ V koji se može pripisati redukciji liganda.

Ciklički voltamogrami snimljeni na GCE za $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten})\times\text{DMF}]_n$ uz dodatak $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ u otopinu (1×10^{-4} M) sadrže karakteristični reverzibilni pik koji odgovara Fe(III)/Fe(II) paru, $E_{p,a} = 0,027$ V, $E_{p,k} = -0,059$ V i prosječni formalni potencijal, $E_{1/2}$ od $-0,016$ V. ΔE_p vrijednost iznosi 0,086 V. Omjer katodne i anodne vršne struje ($i_{p,k}/i_{p,a}$) je 1,015, a omjer anodne i katodne vršne struje ($i_{p,a}/i_{p,k}$) je 0,991.



Slika 41. Ciklički voltamogrami snimljeni na GCE u 0.1 M KCl za $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ uz dodatak $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ u otopinu (1×10^{-4} M) brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1} .

Pripremljeni kobaltov kompleks $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ djeluje kao inhibitor budući da je strujni vrh koji odgovara paru Fe(III)/Fe(II) dobivenom na GCE koja nije modificirana suspezijom kobaltovog kompleksa $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ značajno viši.

Dodatkom $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (1×10^{-4} M) u otopinu elektrolita (0,1 M KCl) za kompleksni spoj $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ kao i kompleksni spoj $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten}) \times \text{DMF}]_n$ dobivaju se izražajni strujni vrhovi s nižim oksidacijskim potencijalima kao i nižim ΔE_p vrijednostima odnosno nižim prosječnim formalnim potencijalima upućujući na elektrokatalitički učinak pripremljenih kobaltovih kompleksa **1** i **2**.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazana je sinteza triju koordinacijskih polimera kobalta(II) i njihova karakterizacija elektrokemijskim metodama, termičkom analizom (TGA/DTA), infracrvenom te UV-Vis-NIR spektroskopijom.

TGA/DTA krivuljama i IR spektrima potvrđena je koordinacija centralnog metalnog iona kao i načini vezanja liganada odnosno potvrđena je, difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu određena, molekulska i kristalna struktura pripremljenih spojeva.

U svim pripremljenim koordinacijskim polimerima; $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ (**1**), $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten})\times\text{DMF}]_n$ (**2**), $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (**3**) kobaltov(II) ion je oktaedarski koordinirani. Za razliku od koordinacijskih polimera $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten})\times\text{DMF}]_n$ (**2**) i $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (**3**), kod koordinacijskog polimera $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(1,2\text{-bpeten})]_n$ (**1**) kobaltov(II) ion nije koordiniran s dvije molekule vode te za razliku od koordinacijskih polimera (**2**) i (**3**), koji tvore beskonačni jednostruki 1D polimerni lanac, koordinacijski polimer (**1**) tvori beskonačni dvostruki 1D polimerni lanac.

Ciklički voltamogrami snimljeni na GCE za svaki sintetizirani koordinacijski polimer u katodnom dijelu sadrže redukcijski strujni maksimum koji se može pripisati redukciji centralnog metalnog iona a u anodnom dijelu sadrže oksidacijski strujni maksimum koji se može pripisati oksidaciji centralnog metalnog iona, Co(II) u Co(III).

Dodatak $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ u otopinu kalijevog klorida upućuje na elektrokatalizatorski učinak pripremljenih kobaltovih kompleksa **1** i **2** dok pripremljeni kobaltov kompleks $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (**3**) djeluje kao inhibitor Fe(III)/Fe(II) redoks reakcije.

5. LITERATURA

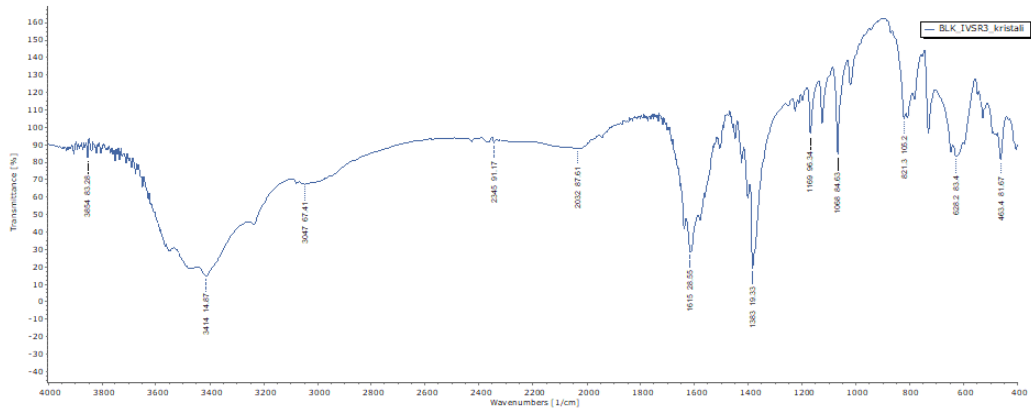
- (1) I. Škugor Roncevic, N. Vladislavic, N. Chatterjee, V. Sokol, C. L. Oliver and B.-M. Kukovec, *Chemosensors* **9** (2021) 352–364.
- (2) <https://hr.wikipedia.org/wiki/Kobalt#/media/Datoteka:Cobalt-sample.jpg>
(pristupljeno 15.09.2022)
- (3) I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II*, Školska knjiga, Zagreb, 1991, pp. 1036–1058.
- (4) https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.chemsrc.com%2Fen%2Fcas%2F3252-99-1_944142.html&psig=AOvVaw2pL2O-Gwmw1XwwZx26zjCT&ust=1668696574805000&source=images&cd=vfe&ved=0CBAQjRxqFwoTCOC646T5svsCFQAAAAAdAAAAABAE (pristupljeno 17.09.2022)
- (5) <https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fpubchem.ncbi.nlm.nih.gov%2Fcompound%2F16211640&psig=AOvVaw3AWhANkQSwrv1zDONVaxJY&ust=1668697780870000&source=images&cd=vfe&ved=0CBAQjRxqFwoTCPiTs-P9svsCFQAAAAAdAAAAABAE> (pristupljeno 17.09.2022.)
- (6) <https://www.echemi.com/products/pd180521111575-potassium-hexacyanocobaltateiii.html> (pristupljeno 17.09.2022)
- (7) Y. Y. Zhao, X. H. Zhao, J. Zhang, J. G. Pan and X. Li, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **69** (2013) 1096–1099.
- (8) L. Hok, E. Lluch Sanchez, R. Vianello, B. M. Kukovec and Z. Popović, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2021) 1470–1480.
- (9) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855739192500025>
(pristupljeno 01.10.2022)
- (10) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128114629000025>
(pristupljeno 02.10.2022)
- (11) I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb, 1995, pp. 391–405.
- (12) D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999, pp. 453–461., 542–546.
- (13) <https://tehnicki.lzmk.hr/clanak.aspx?id=5361> (pristupljeno 05.10.2022.)
- (14) N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart and J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **95** (2018) 197–206.

- (15) https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Frepozitorij.chemija.unios.hr%2Fislandora%2Fobject%2Fkemos%253A364%2Fdatastream%2FPDF%2Fview&psig=AOvVaw0pK4ucr64uKNsefCa-qBj0&ust=1668722977855000&source=images&cd=vfe&ved=0CBAQjRxqFwoTCLjuvtjbs_sCFQAAAAAdAAAAABAD (pristupljeno 14.10.2022)
- (16) S. R. Collinson and M. Schröder, *Nickel: Inorganic & Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons, University of Nottingham, Nottingham, 2011.
- (17) Da-Wen Sun, *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*, 1. izd., Elsevier, 2009
- (18) <https://byjus.com/chemistry/infrared-spectroscopy/> (pristupljeno 20.10.2022.)
- (19) I. Škorić, Molekulska spektroskopija nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2016.
- (20) https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.fkit.unizg.hr%2F_download%2Frepository%2FNastavni_tekst_Molekulska_spektroskopija.pdf&psig=AOvVaw0mVadFvm2kil6AybnZlwdc&ust=1668776209997000&source=images&cd=vfe&ved=0CBAQjRxqFwoTCIDI2PuhtfsCFQAAAAAdAAAAABAE (pristupljeno 20.10.2022)
- (21) <https://wiki.anton-paar.com/hr-hr/bliska-infracrvena-spektroskopija-nir/> (pristupljeno 25.10.2022.)
- (22) https://www.researchgate.net/figure/UV-vis-NIR-absorption-spectra-of-PdIII-wires-UV-vis-NIR-absorption-spectra-of_fig7_51822855 (pristupljeno 25.10.2022.)
- (23) J. Chin, E. Byrd, N. Embree, J. Garver, B. Dickens, T. Finn and J. Martin, *Rev Sci Instrum.* **75** (2004) 4951–4959.
- (24) T. Ozawa, *Thermochim Acta* **355** (2000) 35–42.
- (25) R. B. Prime, H. E. Bair, S. Vyazovkin, P. K. Gallagher and A. Riga, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Wiley Online Library, 2008, 241–317.
- (26) N. Saadatkah, A. C. Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, J. Chaouki, *Can J Chem Eng* **98** (2020) 34–43.
- (27) V. Tomljanović, Termogravimetrijska analiza uzoraka titanijevog dioksida i cinkovog oksida, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju

- (28) https://hmn.wiki/hr/Differential_scanning_calorimetry (pristupljeno 25.10.2022.)
- (29) N. Kazuo, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2008

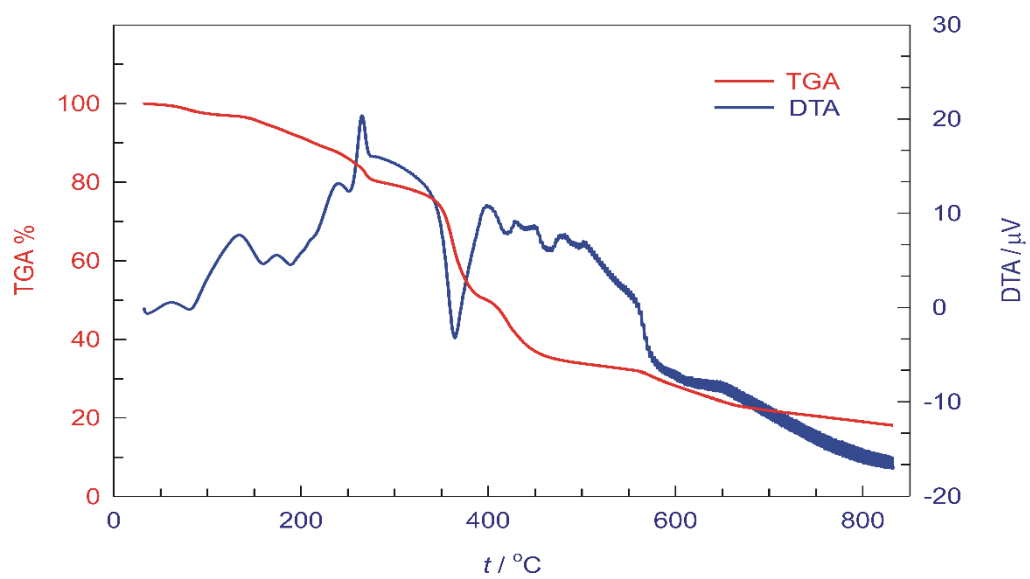
6. DODATAK

6.1 IR spektri



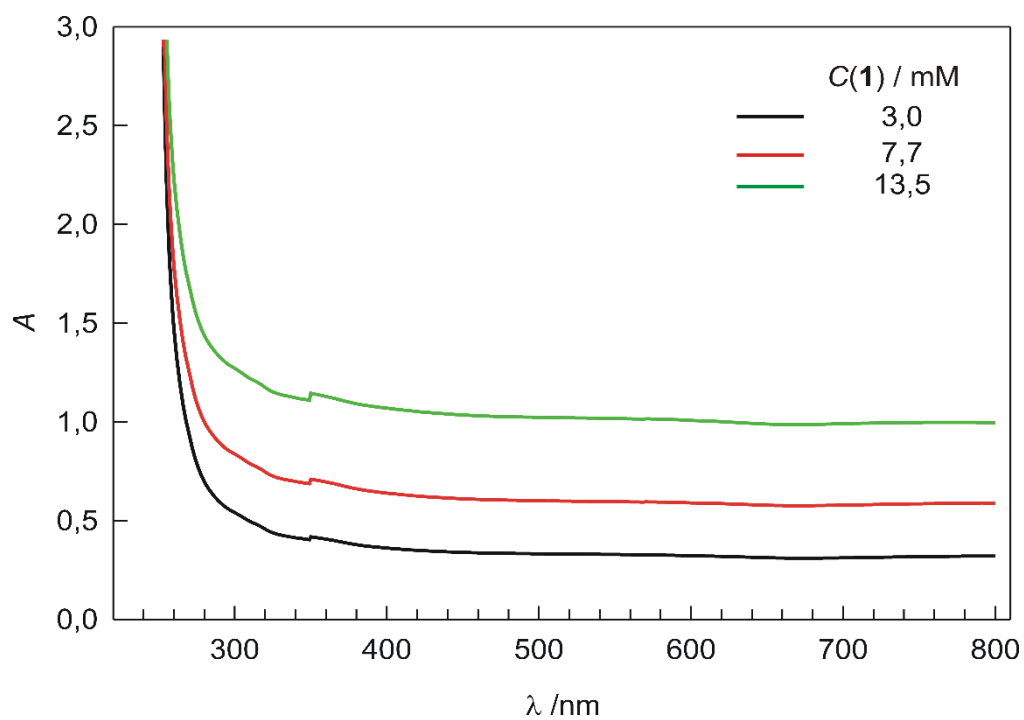
Slika S1. $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (3)

6.2. TGA i DSC krivulje

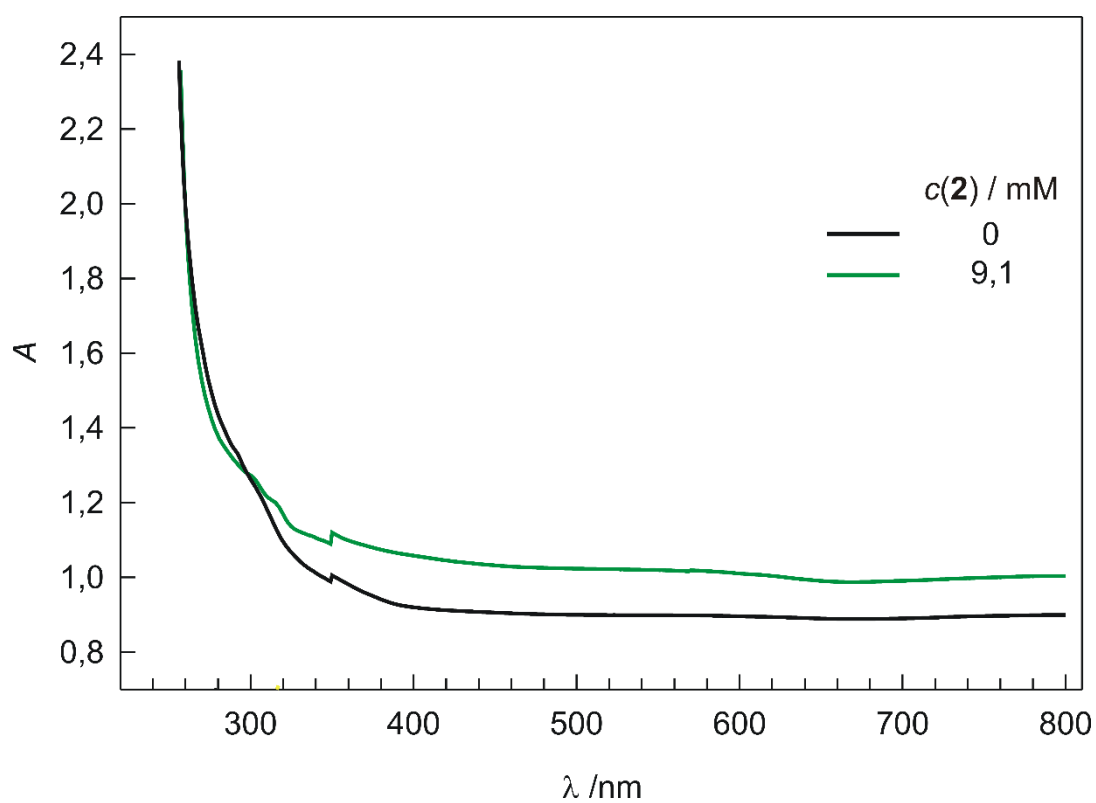


Slika S2. $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpeten})\times\text{DMF}]_n$ (**2**)

6.3. UV-Vis-NIR spektri

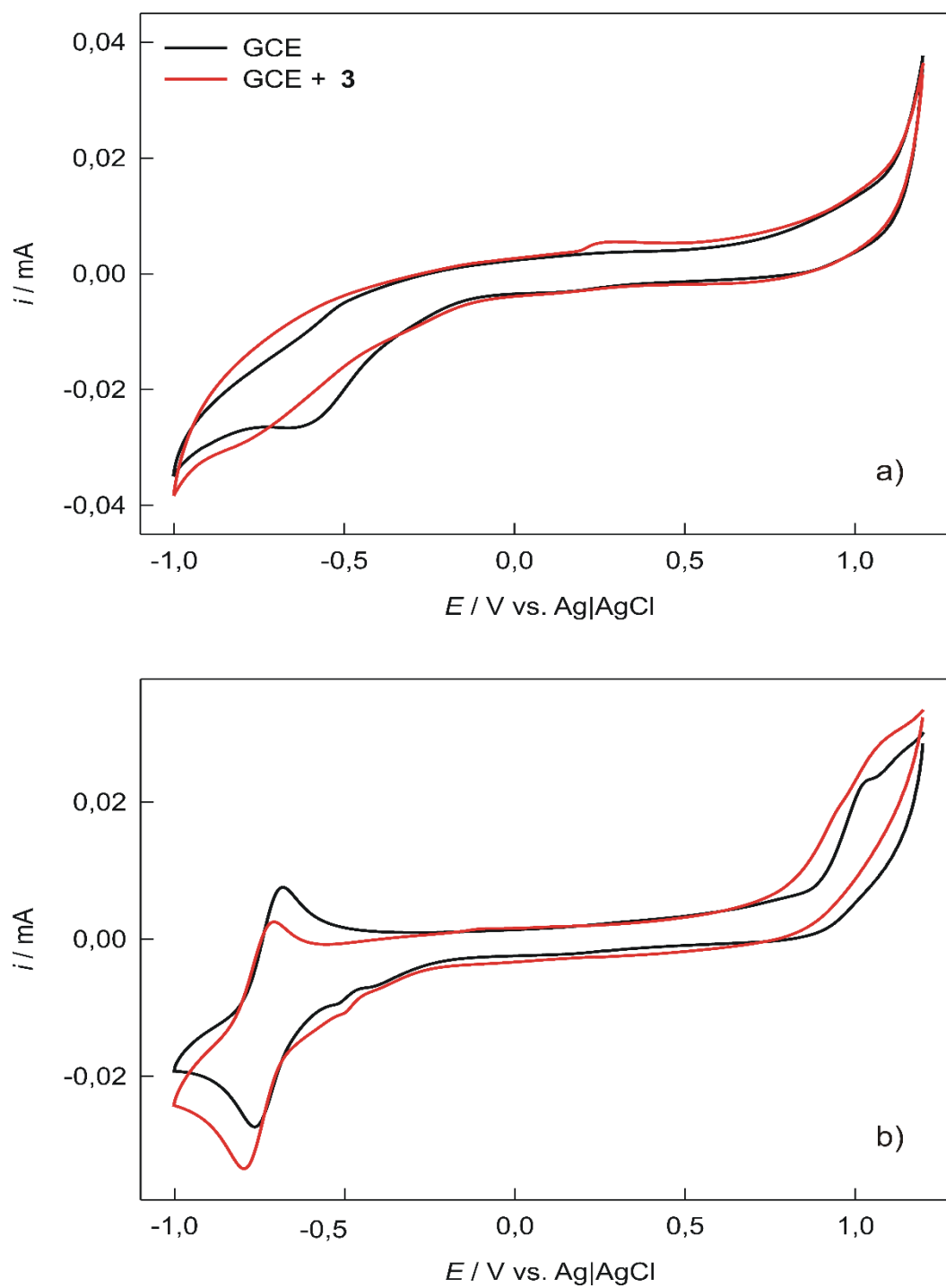


Slika S3. $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{1,2-bpeten})]_n$ (**1**)



Slika S4. $[\text{Co}(\text{2-Br-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{1,2-bpeten}) \times \text{DMF}]_n$ (**2**)

6.4. Ciklički voltamogrami



Slika S5. $[\text{Co}(\text{2-Cl-nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bpetan})]_n$ (**3**)