

# Koordinacijski polimeri mangana(II) s odabranim halogenim derivatima nikotinske kiseline

---

**Pensa, Anamaria**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*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:167:335542>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KOORDINACIJSKI POLIMERI MANGANA(II) S ODABRANIM  
HALOGENIM DERIVATIMA NIKOTINSKE KISELINE**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANAMARIA PENSA**  
**Matični broj studenta: 108**

**Split, ožujak 2021.**



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

**KOORDINACIJSKI POLIMERI MANGANA(II) S ODABRANIM**  
**HALOGENIM DERIVATIMA NIKOTINSKE KISELINE**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANAMARIA PENZA**  
**Matični broj studenta: 108**

**Split, ožujak 2021.**

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

**COORDINATION POLYMERS OF A MANGANESE(II) WITH  
THE SELECTED HALODERIVATES OF NICOTINIC ACID**

**MASTER THESIS**

**ANAMARIA PENSA**

**Parent number: 108**

**Split, March 2021**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemije, smjer: Organska kemija i biokemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 15. prosinca 2020.

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

### KOORDINACIJSKI POLIMERI MANGANA(II) S ODABRANIM HALOGENIM DERIVATIMA NIKOTINSKE KISELINE

Anamaria Pensa, 108

**Sažetak:** Pripravljene su koordinacijski polimeri mangana(II) i odabranih halogenih derivata nikotinske kiseline (2-bromnikotinska, 5-bromnikotinska i 6-klornikotinska kiselina) te 4,4'-bipiridina i 1,2-bis(4-piridil)etana. Manganov(II) klorid tetrahidrat korišten je kao metalna sol u sintezama, a voda, etanol i N,N'-dimetilformamid (DMF) korišteni su kao otapala u sintezama. Dobiveni produkti karakterizirani su IR spektroskopijom i termogravimetrijski (TGA), a maseni udio mangana(II) u produktima određen je UV/Vis spektrofotometrijski. Određene su molekulske formule dvaju koordinacijskih polimera  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (**1**) i  $\{[\text{Mn}(5 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4' - \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**). Pretpostavlja se da je manganov(II) ion oktaedarski koordiniran s dva *O*-monodentatno vezana nikotinatna liganda, dvije molekule vode te s dvije molekule 4,4'-bipiridina u molekularnim strukturama dobivenih polimera te da molekule 4,4'-bipiridina premošćuju manganove(II) ione pri čemu nastaju jednodimenzijanski polimerni lanci. U kristalnim strukturama prisutne su kokristalizacijske molekule 4,4'-bipiridina (spoj **1**) odnosno 4,4'-bipiridina i vode (spoj **2**).

**Ključne riječi:** koordinacijski polimeri, mangan(II), 2-bromnikotinska kiselina, 5-bromnikotinska kiselina, 6-klornikotinska kiselina, IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA)

**Rad sadrži:** 45 stranica, 17 slika, 4 tablice, 10 slika u dodatku, 12 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 18. ožujka 2021.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf) formatu pohranjen** u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, Split.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology in Split

Graduated study in Chemistry, branch: Organic Chemistry and Biochemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by 8th electronic session of the Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, held on the 15th December, 2020.

Advisor: Assist. Prof. Boris-Marko Kukovec

### COORDINATION POLYMERS OF A MANGANESE(II) WITH THE SELECTED HALODERIVATES OF NICOTINIC ACID

Anamaria Pensa, 108

**Abstract:** Coordination polymers of manganese(II) and selected nicotinic acid haloderivatives (2-bromonicotinic, 5-bromonicotinic and 6-chloronicotinic acid) and 4,4'-bipyridine and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane were prepared. Manganese(II) chloride tetrahydrate was used as the metal salt, whilst water, ethanol, and *N, N'*-dimethylformamide (DMF) were used as solvents in the syntheses. The obtained products were characterized by IR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). The mass fractions of manganese(II) in the prepared compounds were determined by UV/Vis spectrophotometry. The molecular formulae of two coordination polymers were determined as  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (**1**) and  $\{[\text{Mn}(5 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4' - \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**). It is proposed that the manganese(II) ion is octahedrally coordinated with two *O*-monodentate nicotinate ligands, two water molecules and with two 4,4'-bipyridine molecules in the molecular structures of the obtained polymers. The 4,4'-bipyridine molecules bridge the manganese(II) ions leading to the formation of one-dimensional polymeric chains. There are 4,4'-bipyridine molecules of crystallization in the crystal structure of compound **1** and 4,4'-bipyridine and water molecules of crystallization in the crystal structure of compound **2**.

**Keywords:** coordination polymers, manganese(II), 2-bromonicotinic acid, 5-bromonicotinic acid, 6-chloronicotinic acid, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA)

**Thesis contains:** 45 pages, 17 figures, 4 tables, 10 supplementary figures, 12 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** 18<sup>th</sup> March 2021

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





*Diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Borisa-Marka Kukovca, u razdoblju od svibnja 2020. do ožujka 2021. godine.*

## ZAHVALA

*Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću i Andrei Paut, mag. chem., na analizama mangana u pripremljenim uzorcima te Azri Đulović, mag. chem., na pomoći pri snimanju IR spektara spojeva. Također zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković i Mateji Pisačić, mag. chem., s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, kao i doc. dr. sc. Mići Jakiću na snimljenim TGA krivuljama. Zahvaljujem i laborantici, Nives Politeo, ing., na pruženoj pomoći i podršci tijekom izrade eksperimentalnog dijela ovog rada.*

*Posebno zahvaljujem mentoru, doc. dr. sc. Borisu-Marku Kukovcu, na razumijevanju, strpljenju i savjetima pruženim prilikom izrade i pisanja ovog rada.*

*Svi koji ste vjerovali u mene, čak i u onim trenucima u kojima sam i sama posumnjala u sebe, svima vama posvećujem ovaj rad i želim vam reći jedno veliko hvala od srca.*

*„Bog će nam dati oraščice, ali nam ih neće otvoriti.“*

*J. W. von Goethe*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada je sintetizirati koordinacijske polimere mangana(II) i odabranih halogenih derivata nikotinske kiseline (2-bromnikotinske kiseline, 5-bromnikotinske kiseline i 6-klornikotinske kiseline) te 4,4'-bipiridina i 1,2-bis(4-piridil)etana. Maseni udio mangana u dobivenim spojevima potrebno je odrediti UV/Vis spektrofotometrijski, a nakon toga pripravljene spojeve karakterizirati IR spektroskopijom i termogravimetrijski (TGA). Pomoću rezultata dobivenih navedenim metodama potrebno je pretpostaviti molekulske strukture pripremljenih koordinacijskih polimera.

## SAŽETAK

Pripravljani su koordinacijski polimeri mangana(II) i odabranih halogenih derivata nikotinske kiseline (2-bromnikotinska, 5-bromnikotinska i 6-klornikotinska kiselina) te 4,4'-bipiridina i 1,2-bis(4-piridil)etana. Manganov(II) klorid tetrahidrat korišten je kao metalna sol u sintezama, a voda, etanol i N,N'- dimetilformamid (DMF) korišteni su kao otapala u sintezama. Dobiveni produkti karakterizirani su IR spektroskopijom i termogravimetrijski (TGA), a maseni udio mangana(II) u produktima određen je UV/Vis spektrofotometrijski. Određene su molekulske formule dvaju koordinacijskih polimera  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (**1**) i  $\{[\text{Mn}(5 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4' - \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**). Pretpostavlja se da je manganov(II) ion oktaedarski koordiniran s dva *O*-monodentatno vezana nikotinatna liganda, dvije molekule vode te s dvije molekule 4,4'-bipiridina u molekulskim strukturama dobivenih polimera te da molekule 4,4'-bipiridina premošćuju manganove(II) ione pri čemu nastaju jednodimenzijski polimerni lanci. U kristalnim strukturama prisutne su kokristalizacijske molekule 4,4'-bipiridina (spoj **1**) odnosno 4,4'-bipiridina i vode (spoj **2**).

**Ključne riječi:** koordinacijski polimeri, mangan(II), 2-bromnikotinska kiselina, 5-bromnikotinska kiselina, 6-klornikotinska kiselina, IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA)

## SUMMARY

Coordination polymers of manganese(II) and selected nicotinic acid haloderivatives (2-bromonicotinic, 5-bromonicotinic and 6-chloronicotinic acid) and 4,4'-bipyridine and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane were prepared. Manganese(II) chloride tetrahydrate was used as the metal salt, whilst water, ethanol, and *N, N'*-dimethylformamide (DMF) were used as solvents in the syntheses. The obtained products were characterized by IR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). The mass fractions of manganese(II) in the prepared compounds were determined by UV/Vis spectrophotometry. The molecular formulae of two coordination polymers were determined as  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (**1**) and  $\{[\text{Mn}(5 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4' - \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**). It is proposed that the manganese(II) ion is octahedrally coordinated with two *O*-monodentate nicotinate ligands, two water molecules and with two 4,4'-bipyridine molecules in the molecular structures of the obtained polymers. The 4,4'-bipyridine molecules bridge the manganese(II) ions leading to the formation of one-dimensional polymeric chains. There are 4,4'-bipyridine molecules of crystallization in the crystal structure of compound **1** and 4,4'-bipyridine and water molecules of crystallization in the crystal structure of compound **2**.

**Keywords:** coordination polymers, manganese(II), 2-bromonicotinic acid, 5-bromonicotinic acid, 6-chloronicotinic acid, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA)

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Mangan.....	2
1.2. Mangan(II) .....	3
1.2.1. Koordinacijski spojevi mangana(II).....	5
1.3. IR spektroskopija.....	10
1.3.1. UV/Vis spektroskopija.....	11
1.4. Termička analiza .....	12
1.4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) ili termogravimetrija (TG) .....	13
1.4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	13
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
2.1. Materijali i metode .....	15
2.2. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola .....	18
2.2.1. Dobivanje koordinacijskog polimera mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola, $\{[Mn(2 - Brnic)_2(4,4' - bpy)(H_2O)_2] \cdot 2(4,4' - bpy)\}_n$ (1).....	18
2.2.2. Dobivanje koordinacijskog polimera mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola, $\{[Mn(5 - Brnic)_2(4,4' - bpy)(H_2O)_2] \cdot 4,4' - bpy \cdot 2H_2O\}_n$ (2).....	18
2.2.3. Reakcija mangana(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola .....	19
2.3. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u N, N'- dimetilformamidu (DMF) .....	20
2.3.1. Dobivanje koordinacijskog polimera mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u, $\{[Mn(2 - Brnic)_2(4,4' - bpy)(H_2O)_2] \cdot 2(4,4' - bpy)\}_n$ (1).....	20
2.3.2. Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u .....	20
2.4. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola .....	21
2.4.1. Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola.....	21
2.4.2. Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola.....	21

2.4.3.	<i>Reakcija mangana(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola</i> .....	21
2.5.	Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola (1:2:2).....	22
2.5.1.	<i>Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola (1:2:2)</i> .....	22
2.5.2.	<i>Dobivanje koordinacijskog polimera mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola (1:2:2),</i> $\{[Mn(5 - Brnic)_2(4,4' - bpy)(H_2O)_2] \cdot 4,4' - bpy \cdot 2H_2O\}_n$ (2).....	22
2.6.	Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode .....	23
2.6.1.	<i>Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode</i> .....	23
2.6.2.	<i>Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode</i> .....	23
2.6.3.	<i>Reakcija mangana(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode</i> .....	24
2.7.	Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2) .....	24
2.7.1.	<i>Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)</i> .....	24
2.7.2.	<i>Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)</i> .....	25
2.8.	Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom (1,2-bpe) u smjesi DMF-a i vode .....	25
2.8.1.	<i>Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode</i> .....	25
2.8.2.	<i>Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode</i> .....	25
2.8.3.	<i>Reakcija mangana(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode</i> .....	26
2.9.	Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom (1,2-bpe) u smjesi DMF-a i vode (1:2:2) .....	26
2.9.1.	<i>Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)</i> .....	26
2.9.2.	<i>Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)</i> .....	27
2.9.3.	<i>Reakcija mangana(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)</i> .....	27
3.	REZULTATI I RASPRAVA.....	28



3.1.	Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera	
	$\{[Mn(2 - Brnic)_2(4,4' - bpy)(H_2O)_2] \cdot 2(4,4' - bpy)\}_n$ ( <b>1</b> ).....	29
3.2.	Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera	
	$\{[Mn(5 - Brnic)_2(4,4' - bpy)(H_2O)_2] \cdot 4,4' - bpy \cdot 2H_2O\}_n$ ( <b>2</b> ).....	32
4.	ZAKLJUČAK .....	35
5.	LITERATURA.....	36
6.	DODATAK.....	37
6.1.	IR spektri.....	37
6.2.	TGA krivulje .....	42

## UVOD

Jedna od glavnih zadaća kemije kao znanstvene discipline je sinteza novih materijala. U organskoj sintezi cilj je sintetizirati nove molekule povezivanjem atoma pomoću kovalentnih veza. Za razliku od toga, u supramolekulskoj kemiji sinteza se zasniva na međusobnom povezivanju molekula međumolekulskim interakcijama. Ono što su u organskoj sintezi atomi, u supramolekulskoj sintezi su molekule, a ono što je u organskoj sintezi molekula, u supramolekulskoj sintezi je kristal. Može se reći da je ono što je za organsku kemiju sinteza, za supramolekulsku kemiju je kristalno inženjerstvo. Supramolekulska kemija nastala je u dvadesetom stoljeću, kao posljedica velikog napretka znanosti. Postala je brzorastuće područje eksperimentalne kemije, a uz to još je i interdisciplinarno područje. Broj znanstvenika zainteresiranih za ovo područje sve je veći, a primjena sve šira – od različitih materijala, preko lijekova do različitih reagensa i katalizatora. S obzirom na širinu primjene i interes industrije, u prvi plan su stavljena svojstva materijala, a time i građevnih jedinica od kojih su načinjeni. Principi supramolekulske kemije su molekulsko prepoznavanje i samoudruživanje koji se primjenjuju u sintezi novih materijala. Tu dva ili više spojeva stupaju u međusobnu interakciju kroz različite međumolekulske veze čime nastaju velike molekulske nakupine ili tzv. „supramolekule“ [1,2].

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Mangan

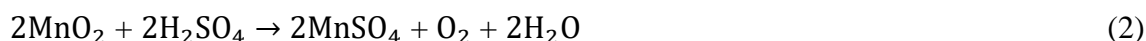
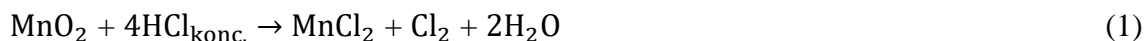
Mangan je kemijski element kojeg je krajem osamnaestog stoljeća izolirao švedski znanstvenik Johann Gahn. Ime je dobio od latinske riječi *magnes* što znači magnet jer se smatralo da je piroluzit ( $\text{MnO}_2$ ) vrsta magnezita. To je sivobijeli metal sličan željezu, ali tvrdi i krtiji. Udisanje manganova praha, para ili spojeva, osobito viših oksida može biti smrtonosno. Mangan je po rasprostranjenosti u Zemljinoj kori dvanaesti element. U prirodi se pojavljuje u obliku manganita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), piroluzita ( $\text{MnO}_2$ ), hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), rodokrozita ( $\text{MnCO}_3$ ) i psilomelana ( $\text{BaMn}_9\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ ) [3].

Mangan je prijelazni metal koji se nalazi unutar sedme skupine periodnog sustava elemenata. Elektronska konfiguracija atoma mangana je  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ . Elementarni mangan može se dobiti redukcijom rude s aluminijem. Kao feromangan troši se u velikim količinama u metalurgiji. Mangan čeliku izvanredno povećava tvrdoću i otpornost na trošenje te se od njega izrađuju željezničke tračnice i čeljusti drobilica. Pojavljuje se u četirima alotropskim modifikacijama:  $\alpha$ -mangan,  $\beta$ -mangan,  $\gamma$ -mangan i  $\delta$ -mangan. Pri sobnoj temperaturi najstabilnija je kubična  $\alpha$ -modifikacija ( $\alpha$ -mangan). Poznato je dvadeset izotopa mangana, a samo je jedan stabilan ( $^{55}\text{Mn}$ ) i javlja se u prirodi. Na višim temperaturama spaja se s većinom metala. Pri sobnoj temperaturi s nemetalima praktički ne reagira, a pri višoj temperaturi snažno reagira s raznim elementima npr. halogenim elementima, kisikom, sumporom, dušikom i ugljikom.

Manganovi spojevi pokrivaju niz oksidacijskih stanja od 2 do 7, a većina ih je obojena i paramagnetična. Spojevi nižih oksidacijskih stanja bazičniji su i imaju izraženiji ionski karakter, dok su kiselost i kovalentni karakter osobine spojeva mangana viših oksidacijskih stanja [3].

## 1.2. Mangan(II)

Soli mangana(II) dobivaju se iz manganova(IV) oksida,  $\text{MnO}_2$ , različitim metodama. Karakteristične su blijedoružičaste boje ili bezbojne. Zagrijavanjem manganova(IV) oksida,  $\text{MnO}_2$ , u reakciji s odgovarajućom koncentriranom kiselinom nastaju topljivi  $\text{MnCl}_2$  i  $\text{MnSO}_4$ . Reakcije su prikazane jednadžbama (1) i (2). Na taj način komercijalno se proizvodi sulfat koji se često pojavljuje kao hidrat,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [4].

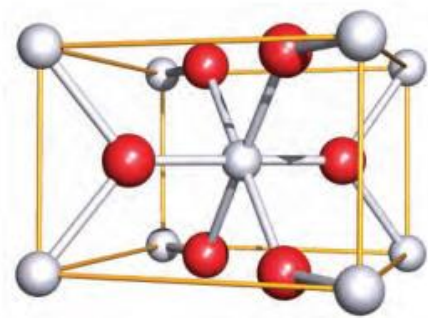


Netopljivi manganov karbonat,  $\text{MnCO}_3$ , dobiva se taloženjem iz otopina koje sadrže  $\text{Mn}^{2+}$ . Tako dobiveni karbonat je onečišćen s hidroksidom. Čisti  $\text{MnCO}_3$  može se dobiti reakcijom manganova(II) acetata ili hidroksida sa superkritičnim  $\text{CO}_2$ .

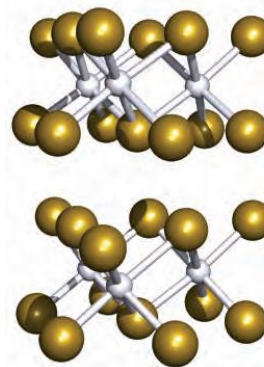
Poznata su sva četiri halogenida mangana(II). Hidrati  $\text{MnF}_2$  i  $\text{MnBr}_2$  dobivaju se iz  $\text{MnCO}_3$  i vodene otopine HF ili HBr, a bezvodne soli se zatim dobivaju dehidratacijom hidratnih soli.  $\text{MnCl}_2$  dobiva se gore navedenom reakcijom (1), a  $\text{MnI}_2$  izravnom reakcijom (3) mangana i joda.



Flourid posjeduje kristalnu rešetku rutila, a bromid, klorid i jodid posjeduju strukturu  $\text{CdI}_2$ . Na slici 1 prikazana je kristalna rešetka  $\text{MnF}_2$ . Atomi mangana prikazani su sivom bojom, a atomi floura prikazani su crvenom bojom. Na slici 2 prikazana su dva sloja rešetke  $\text{MnX}_2$ , X = Br, Cl, I.  $\text{Mn}^{2+}$  ioni su prikazani u sivoj, a u zlatnoj boji prikazani su ioni  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ili  $\text{I}^-$  [4].

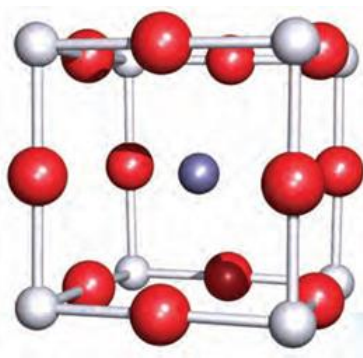


Slika 1. Kristalna rešetka  $\text{MnF}_2$ .



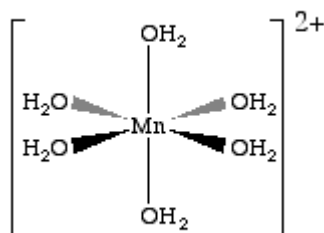
Slika 2. Dva sloja rešetke  $\text{MnX}_2$ ,  
X = Br, Cl, I.

Manganovi(II) halogenidi daju niz složenijih spojeva. Reakcijom  $\text{MnF}_2$  s  $\text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) nastaje  $\text{M}[\text{MnF}_3]$ , sol perovskitne strukture, npr.  $\text{KMnF}_3$ . Perovskit je mineral kalcijevog titanata. Naziv perovskit primjenjuje se na klasu spojeva koji imaju istu vrstu kristalne strukture kao  $\text{CaTiO}_3$ , poznata i kao perovskitna struktura.  $\text{KMnF}_3$  posjeduje jediničnu ćeliju perovskita koja je prikazana na slici 3. Atomi K su prikazani ljubičastom, atomi F crvenom, a atomi Mn svjetlosivom bojom [4].



Slika 3. Jedinična ćelija  $\text{KMnF}_3$ .

Redukcijom manganovog oksida, npr.  $\text{MnO}_2$  ili  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  s  $\text{H}_2$  pri povišenim temperaturama nastaje  $\text{MnO}$ , koji se također dobiva i termičkom razgradnjom manganova(II) oksalata.  $\text{MnO}$  je netopljiv u vodi, a topljiv je u kiselinama i daje blijedoružičaste otopine koje sadrže kation  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , prikazan na slici 4. UV/Vis spektar  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sadrži nekoliko apsorpcijskih vrpca, slabijeg intenziteta za faktor  $\approx 10^2$  u odnosu na apsorpcijske vrpce drugih metalnih iona  $3d$  niza [4].



Slika 4. Strukturna formula iona  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

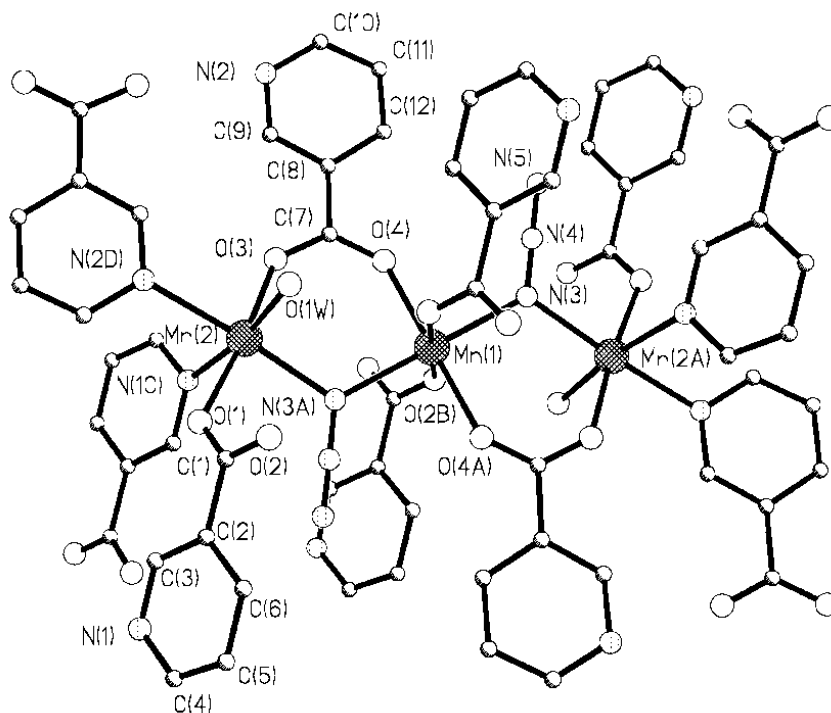
Za oksidaciju spojeva Mn(II) u kiselj otropini potreban je snažan oksidans kao što je perjodat dok je u bazičnim medijima oksidacija lakša jer je hidratni  $Mn_2O_3$  daleko manje topljiv nego  $Mn(OH)_2$ . Kada se alkalijski hidroksid doda u otropinu soli Mn(II), uz prisutnost zraka, bijeli talog  $Mn(OH)_2$  brzo potamni uslijed oksidacije na zraku.

### 1.2.1. Koordinacijski spojevi mangana(II)

Kompleksi prijelaznih metala premošteni azidima dosta su istraživani u posljednjem desetljeću zbog svojih magnetskih svojstava i potencijalne primjene. Za pripremu tih kompleksa korišten je niz sintetskih metoda koje daju komplekse s različitom koordinacijom liganada. Koordinacijski način „end-to-end (EE)“ omogućuje interakcije antiferomagnetske izmjene a „end-on (EO)“ omogućuje interakcije feromagnetske izmjene. Povezivanjem metalnih iona ovakvim koordinacijskim načinima liganada nastaju dinuklearne, trinuklearne i tetranuklearne vrste odnosno jednodimenzijski, dvodimenzijski i trodimenzijski koordinacijski polimeri.

Do sada nije zabilježen niti jedan azidno premošteni trinuklearni kompleks mangana(II). S druge strane, karboksilatno premošteni trinuklearni manganovi kompleksi često su istraživani kao modeli različitih metaloenzima i često pokazuju antiferomagnetske interakcije. Istraženo je i nekoliko kompleksa koji sadrže miješane azidne i karboksilatne premošćujuće ligande. [5]

Kristalna struktura koordinacijskog polimera  $[Mn_3(N_3)_2(NTA)_4(H_2O)_2]_n$  (NTA = nikotinat) sastoji se od trinuklearnih podjedinica premoštenih miješanim  $\mu$ -1,1-azidnim i  $\mu$ -karboksilatnim-O ionima te povezanim u trodimenzijsku strukturu koja ima feromagnetska svojstva. Rentgenska strukturna analiza pokazuje da se navedeni polimer sastoji od trodimenzijske kovalentne mreže sastavljene od linearnih Mn(II) podjedinica u kojima svaki manganov(II) ion ima iskrivljenu oktaedarsku koordinaciju (slika 5). Središnji atom Mn(1), smješten u centru simetrije, koordiniran je s dva *trans*-dušikova atoma iz dva azidna iona i s četiri atoma kisika iz nikotinata. Krajnji atomi Mn(2) i Mn(2A) koordinirani su s  $\mu$ -1,1-azidnim atomom dušika, s dva dušikova atoma iz dvije karboksilatne skupine nikotinata, s dva kisikova atoma iz druge dvije karboksilatne skupine nikotinata te s molekulom vode. Molekula vode vezana je vodikovim vezama s dva atoma kisika iz susjednih nikotinatnih liganada [5].

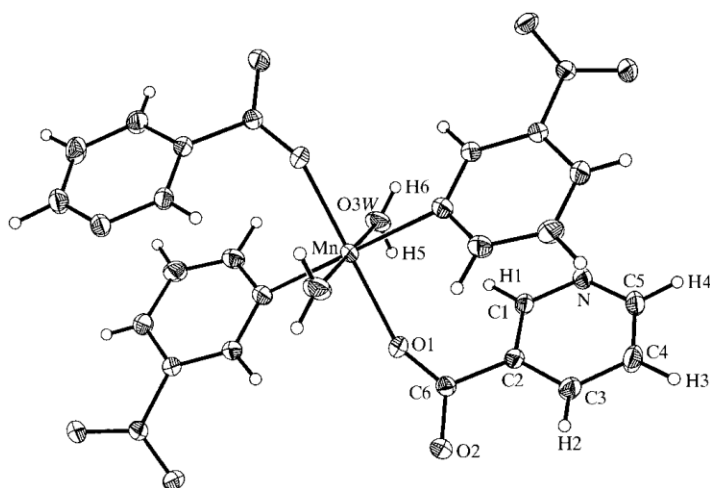


Slika 5. Molekulska struktura koordinacijskog polimera  $[\text{Mn}_3(\text{N}_3)_2(\text{nta})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .

Posljednjih godina koordinacijski polimeri privukli su mnogo pozornosti zbog njihovih novih magnetskih svojstava, a pripremaju se povezivanjem metalnih iona s multidentatnim ligandima pomoću kovalentnih veza kako bi nastali jednodimenzijski, dvodimenzijski ili trodimenzijski spojevi.

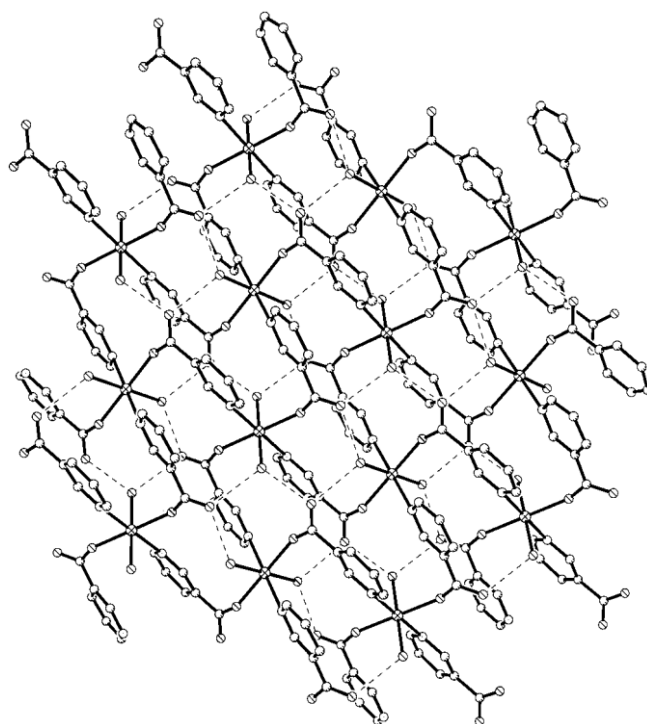
Kristalnu strukturu  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , (nic je 3-piridinkarboksilat, odnosno nikotinat,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$ ), čine dvodimenzijske (2D) mreže sastavljene od manganovih(II) iona (u centru simetrije) i premošćujućih nikotinatnih liganada. U svakoj mreži su također prisutne i vodikove veze između molekula vode i karboksilatnih skupina te stabiliziraju strukturu. Navedene 2D mreže povezane su van der Waalsovima slabim privlačnim silama u trodimenzijску strukturu.

Struktura  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  prikazana je na slici 6. Manganov(II) ion nalazi se u središtu oktaedra i koordiniran je s dva atoma dušika iz piridinskih prstenova, dva kisikova atoma iz karboksilatnih skupina i dva atoma kisika iz molekula vode. Svi odgovarajući parovi atoma liganada leže u *trans* položajima. Vezni kutovi oko manganovog(II) iona blago su iskrivljeni u odnosu na idealne vrijednosti za oktaedar ( $90^\circ$  i  $180^\circ$ ) [6].



Slika 6. Molekulska struktura  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .

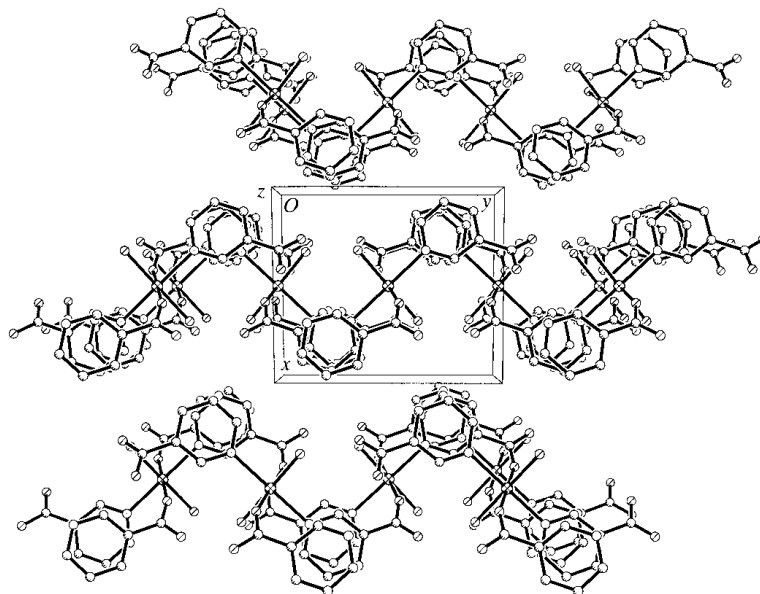
Na slici 7 prikazana je dvodimenzijska polimerna struktura  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ . U 2D mreži svaki nikotinatni ligand povezuje dva manganova(II) iona preko jednog kisikovog atoma iz karboksilatne skupine i dušikovog atoma iz piridinskog prstena. Sve molekule vode i nekoordinirani kisikovi atomi iz karboksilatnih skupina sudjeluju u stvaranju vodikovih veza unutar 2D mreže koje doprinose stabilizaciji strukture.



Slika 7. Dvodimenzijska polimerna struktura  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .

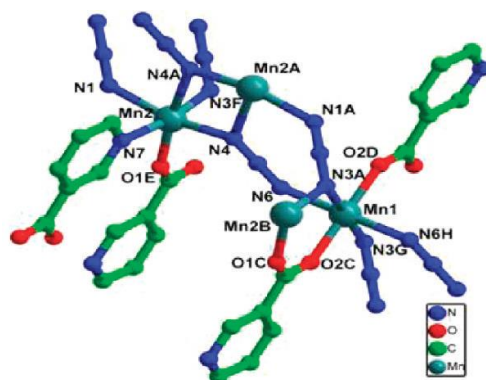


Na slici 8 prikazana je kristalna struktura polimera  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (pogled duž  $c$  osi). 2D mreže su poredane duž osi  $c$  i povezane van der Waalsovima slabim privlačnim silama u trodimenzijsku strukturu [6].



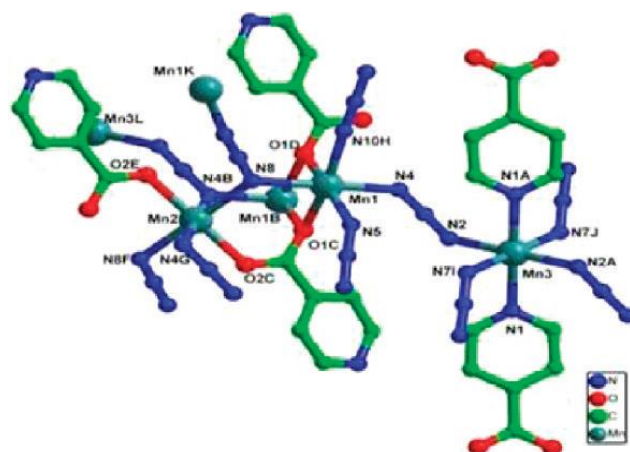
Slika 8. Kristalna struktura polimera  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .

Reakcije manganovih(II) iona s azidnim ligandima u prisutnosti nikotinske ili izonikotinske kiseline daju dva manganova(II) koordinacijska polimera s azidima,  $[\text{Mn}_3(\text{L}^1)_2(\text{N}_3)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (a) i  $[\text{Mn}_3\text{L}^2(\text{N}_3)_3]_n$  (b), gdje je  $\text{L}^1$  nikotinat, a  $\text{L}^2$  izonikotinat, s različitim strukturama [7].



Slika 9. Koordinacijsko okruženje mangana(II) u spoju (a).

Na slici 9 prikazan je manganov(II) ion smješten u centru simetrije s oktaedarskim koordinacijskim okruženjem. Ekvatorijalnu ravninu čine četiri atoma dušika iz četiri azidna iona, a aksijalnu ravninu zauzimaju dva atoma kisika iz dva  $L^1$  liganda.

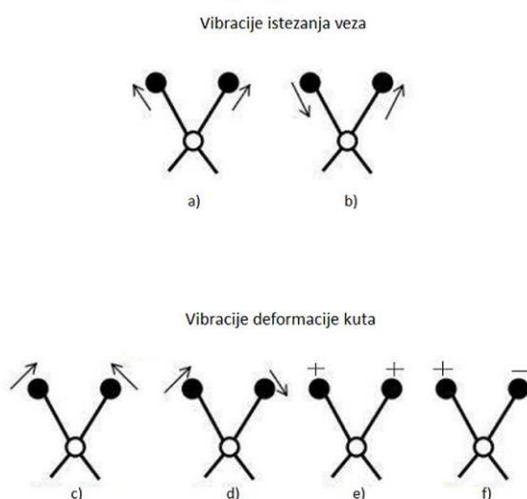


Slika 10. Koordinacijsko okruženje mangana(II) u spoju (b).

Na slici 10 prikazani su oktaedarski koordinirani manganovi(II) ioni s tri različita koordinacijska okruženja. Mn1 i Mn2 ioni koordinirani su s dva atoma kisika iz  $L^2$  liganda i četiri atoma dušika iz azidnih iona (u *cis*-položaju za Mn1 ion i *trans*-položaju za Mn2 ion). Šest atoma dušika vezana su na ion Mn3, pri čemu dva potječu iz dva  $L^2$  liganda, a ostala četiri iz azidnih iona [7].

### 1.3. IR spektroskopija

Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i tvari. Infracrvena (IR) spektroskopija instrumentna je metoda kojom se mogu identificirati funkcionalne skupine prisutne u molekuli. Kada se govori o IR spektroskopiji, podrazumijeva se područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . IR spektroskopija nedestruktivna je metoda i relativno lako se mogu dobiti spektri uzoraka u sva tri agregatna stanja: plinovitom, tekućem i krutom. Identifikacija nepoznatog spoja temelji se na postojanju područja spektra koje nazivamo "otisak prsta". Svaki spoj u tom području ima karakterističan spektar koji ne pokazuje niti jedna druga tvar. IR spektar prikazuje ovisnost intenziteta apsorbiranog svjetla o valnoj duljini. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veza (istezanje veza, deformacije veznih kutova) u molekuli, odnosno frekvencije upadnog zračenja i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije. Faktori koji određuju apsorpcijski položaj su jačina veze, masa atoma u vezi (uz istu jakost veze) i vrsta vibracije, a jačina veze određuje se iz energija disocijacije promatrane molekule. Molekulske vibracije mogu biti vibracije istežanja ili vibracije savijanja odnosno deformacije u kojima dolazi do promjene kuta između dvije veze koje vibriraju. Istezanje može biti simetrično ili antisimetrično, a kod deformacija veznih kutova razlikujemo zibanje, striženje, uvijanje i klaćenje. Zibanje i striženje su vibracije savijanja u ravnini, a ostale su van ravnine [8].



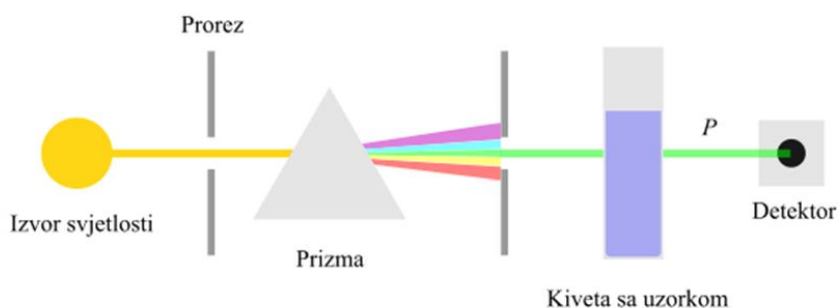
Slika 11. Prikaz molekularnih vibracija: a) simetrično istežanje, b) antisimetrično istežanje, c) srtiženje, d) zibanje, e) klaćenje, f) uvijanje.

Uzorak se najčešće priprema u obliku suspenzije (u parafinskom ulju), KBr pastile ili otopine. KBr je higroskopan, a higroskopnost tvari otežava pripremu dobre pastile. Višak uzorka u pastili može uzrokovati preveliku apsorpciju infracrvenog zračenja. Uzorak je potrebno dobro homogenizirati prilikom miješanja s kalijevim bromidom kako bi se pripravila kvalitetna pastila za uspješno snimanje infracrvenog spektra. Kod usitnjavanja kristalnih uzoraka može doći do transformacije polimorfa u neke druge polimorfe [9,10].

### 1.3.1. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija najčešće je korištena spektrofotometrijska tehnika za određivanje koncentracije otopljenih tvari koje uzrokuju obojenje otopina. Obuhvaća dio elektromagnetskog spektra valnih duljina od oko 370 do 780 nm (~ 400–800 nm) [9].

Kod metalnih kompleksa apsorpcijom zračenja dolazi do prijelaza  $d$  i  $f$  elektrona. Također dolazi do prijenosa naboja s liganda na metal i s metala na ligand. UV/Vis spektroskopijom mogu se analizirati tekući i čvrsti uzorci. Za analizu tekućih uzoraka koriste se kivete od kvarca (propusnost 200–700 nm) te kivete od stakla i plastike (samo za vidljivo zračenje). Odabire se otapalo koje ne apsorbira u željenom području. Čvrsti uzorci se pripremaju za analizu ekstrakcijom ili otapanjem u pogodnom otapalu ili se direktno snimaju u čvrstom stanju. UV/Vis spektrofotometar se sastoji od izvora zračenja, monokromatora i detektora, a pojednostavljena shema prikazana je na slici 12.



Slika 12. Pojednostavljena shema UV/Vis spektrofotometra.

Kvantitativna analiza UV/Vis spektroskopijom temelji se na primjeni Lambert-Beerovog zakona:

$$\log (I_0/I) = A = \epsilon bc,$$

gdje je  $A$  – apsorbancija,  $b$  – debljina sloja uzorka,  $c$  – koncentracija tvari u otopini,  $\epsilon$  – molarni apsorpcijski koeficijent.

UV/Vis spektar nastaje bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini. Kod analize metalnih kompleksa najčešće se uzorak razara te se metal prevodi u oksidacijsko stanje pogodno za analizu. Metal u pogodnom oksidacijskom stanju se potom kompleksira s odgovarajućim ligandom te se tom kompleksu mjeri apsorbancija pri pogodnoj valnoj duljini [9].

#### **1.4. Termička analiza**

Termička analiza definira se kao skupina tehnika kojima se prate fizička i kemijska svojstva uzorka (tvar ili smjesa tvari) u funkciji vremena i/ili temperature pri čemu je uzorak podvrgnut programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi. Prema svojstvu koje se prati razlikuje se veći broj tehnika termičke analize. Kao što je već navedeno, ispitivana tvar se kod snimanja podvrgava programiranoj promjeni temperature. Pod programiranom promjenom temperature najčešće se podrazumijeva zagrijavanje ili hlađenje uzorka konstantnom brzinom promjene. Promjenom temperature u uzorku dolazi do promjene fizičkih i/ili kemijskih svojstava koja se prati mjerenjem promjene različitih fizičko-kemijskih veličina. Promjene svojstava detektiraju se pomoću odgovarajućih senzora, prevode u električki signal i prenose u računalo u kojem se podaci obrađuju i ispisuju. Kao rezultat termičke analize, dobiva se grafički prikaz ovisnosti promatranog svojstva o temperaturi ili vremenu koji se naziva termoanalitička krivulja. Zagrijavanjem uzorka dolazi do promjene fizikalnih i kemijskih svojstava tog uzorka [11].

Najraširenije i najčešće primjenjivane metode termičke analize su:

- Termogravimetrijska analiza (TGA)
- Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)
- Diferencijalna termička analiza (DTA)
- Termomehanička analiza (TMA)

#### **1.4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) ili termogravimetrija (TG)**

Jedna od najviše korištenih metoda termičke analize je termogravimetrijska analiza. To je metoda kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu (izotermna TGA) ili temperaturi (neizotermna TGA). Uzorak se zagrijava u kontroliranoj atmosferi dušika ili kisika. Promjene u masi događaju se naglo i pri specifičnim temperaturama i odgovaraju pucanjima kemijskih veza te dolazi do izdvajanja vode ili plinovitih produkata npr. ugljikov dioksid. U svrhu termogravimetrijskih mjerenja koristi se termovaga. Termogravimetrijskom analizom se uglavnom prate reakcije termičkog raspada i oksidacije te procesi isparavanja, sublimacije i desorpcije [11].

#### **1.4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)**

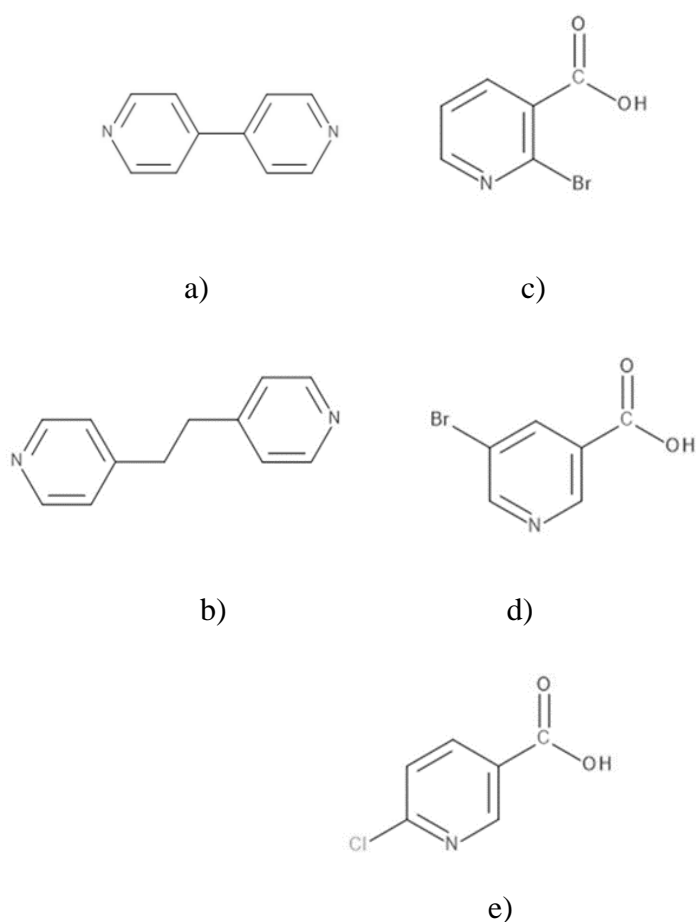
Diferencijalna pretražna kalorimetrija instrumentna je tehnika za mjerenje toplinskih svojstava materijala i njihovu karakterizaciju. To je tehnika kod koje se prati ovisnost toplinskih efekata o temperaturi. Princip rada temelji se na tome da se programiranom brzinom zagrijava ili hladi uzorak i inertni referentni materijal. Mjeri se razlika u energiji koja je potrebna da bi se i uzorak i referentna tvar držale na istoj temperaturi. Za vrijeme mjerenja nema temperaturne razlike između ispitivanog i

referentnog uzorka, a da bi se to dogodilo treba dovesti ili odvesti određenu količinu topline, koja se registrira kao pik na DSC krivulji. Prilikom zagrijavanja ili hlađenja ispitivanog uzorka događaju se fazni prijelazi ili neki drugi procesi u ispitivanoj tvari. Zbog tih promjena dolazi do endotermnih ili egzotermnih efekata u ispitivanoj tvari, u odnosu na referentnu tvar. DSC analiza omogućava razlikovanje egzotermnih od endotermnih promjena, određivanje tališta, vrelišta, temperature kristalizacije, temperature polimorfnih prijelaza [11].

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali i metode

Za sintezu koordinacijskih polimera korištene su kemikalije: manganov(II) klorid tetrahidrat (98%) proizvođača Alfa Aesar, 4,4'-bipiridin (98%), 1,2-bis(4-piridil)etan (97%), 2-bromnikotinska kiselina (97%), 5-bromnikotinska kiselina (98%) i 6-klornikotinska kiselina (99%) proizvođača Sigma-Aldrich. Strukturne formule korištenih kemikalija prikazane su na slici 13, a na slici 14 prikazane su u originalnoj ambalaži. Kemikalije nisu dodatno pročišćavane prije uporabe. Etanol, voda i DMF koriste se kao otapala.



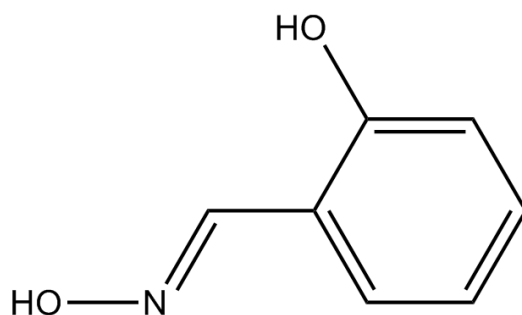
Slika 13. Strukturne formule korištenih kemikalija: a) 4,4'-bipiridin; b) 1,2-bis(4-piridil)etan; c) 2-bromnikotinska kiselina; d) 5-bromnikotinska kiselina; e) 6-klornikotinska kiselina.





Slika 14. Korištene kemikalije u originalnoj ambalaži.

Mangan(II) u pripremljenim spojevima, nakon razaranja u koncentriranoj dušičnoj kiselini, određen je UV/Vis spektrofotometrijski na temelju reakcije mangana(II) i saliciladoksima pri pH 7. Struktura saliciladoksima prikazana je na slici 15. Apsorbancije su mjerene na UV/Vis spektrofotometru Cary 60, Agilent Technologies.



Slika 15. Strukturna formula liganda saliciladoksima.

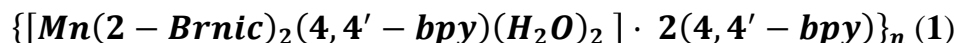
IR spektri pripremljenih spojeva snimljeni su na Shimadzu IRAffinity-1 FTIR spektrometru tehnikom KBr pastile u intervalu 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

TGA krivulje spojeva snimljene su na instrumentu Pyris 1, PerkinElmer u temperaturnom intervalu 50-600  $^{\circ}\text{C}$  u atmosferi dušika uz brzinu zagrijavanja od 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  i protok plina od 20  $\text{mL min}^{-1}$ . Korištena je posudica od platine, početne mase uzoraka su bile oko 5 mg.

TGA krivulje liganada snimljene su na instrumentu Mettler-Toledo TGA/DSC 3+ u temperaturnom intervalu 25-600  $^{\circ}\text{C}$  u atmosferi dušika uz brzinu zagrijavanja od 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  i protok plina od 50  $\text{mL min}^{-1}$ . Korištena je posudica od  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , početne mase uzoraka su bile oko 2 mg.

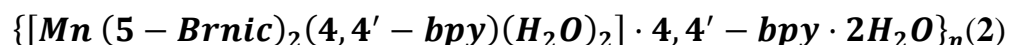
## 2.2. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola

### 2.2.1. Dobivanje koordinacijskog polimera mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola,



2-bromnikotinska kiselina (0,1501 g; 0,2475 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (dodatkom razrijeđenog amonijaka kap po kap do pH 7 otopina se razbistri), 4,4'-bipiridin (0,0577 g; 0,1238 mmol) otopi se u etanolu (2 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0734 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Konačni pH otopine je 6. Dobivena blago žućkasto blijeda bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire prvo s matičnicom, a zatim s 1 mL etanola te se suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,0698 g (30%);  $w(Mn)_{\text{eksp.}} = 4,89\%$ ,  $w(Mn)_{\text{teor.}} = 5,71\%$ . IR vrpce ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3053(m), 3007(m) [ $\bar{\nu}(C - H)$ ], 1602(s) [ $\bar{\nu}(COO^-)_{\text{asim.}}$ ], 1533(s) [ $\bar{\nu}(C = N)$ ], 1490(w) [ $\bar{\nu}(C = C)$ ], 1515(s) [ $\bar{\nu}(COO^-)_{\text{sim.}}$ ], 1220(m), 1078(w), 1047(w), 1006(s) [ $\bar{\nu}(C - O)$ ], 856(w), 810(s), 731(w), 630(m) [ $\bar{\nu}(C - Br)$ ], 565(w), 497(w). Intenziteti navedenih IR vrpce prikazani su oznakama: s(strong) - jako, m(medium) - srednje i w(weak) - slabo [12].

### 2.2.2. Dobivanje koordinacijskog polimera mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola,



5-bromnikotinska kiselina (0,1504 g; 0,2475 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (dodatkom razrijeđenog amonijaka kap po kap do pH 7 otopina se razbistri), 4,4'-bipiridin (0,0581 g; 0,1238 mmol) otopi se u etanolu (2 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0729 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi

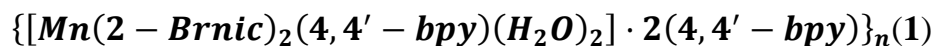
(2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Konačni pH otopine je 6. Dobivena blago žućkasto blijeda bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire prvo s matičnicom, a zatim s 1 mL etanola te se suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,1001g (63%);  $w(\text{Mn})_{\text{eksp.}} = 5,82\%$ ,  $w(\text{Mn})_{\text{teor.}} = 5,52\%$ . IR vrpce ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3327(m) [ $\bar{\nu}(\text{C} - \text{H})$ ], 1602(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}}$ ], 1554(m) [ $\bar{\nu}(\text{C} = \text{N})$ ], 1431(w) [ $\bar{\nu}(\text{C} = \text{C})$ ], 1388(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$ ], 1298(m), 1128(w), 1047(w), 1091(s), 1028(w) [ $\bar{\nu}(\text{C} - \text{O})$ ], 908(w), 883(s), 781(w), 738(m) [ $\bar{\nu}(\text{C} - \text{Br})$ ], 692(w).

### ***2.2.3. Reakcija mangana(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola***

6-klornikotinska kiselina (0,0506 g; 0,3174 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (dodatkom razrijeđenog amonijaka kap po kap do pH 6,5 otopina se razbistri), 4,4'-bipiridin (0,0249 g; 0,1587 mmol) otopi se u etanolu (2 mL) i manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0318 g; 0,1587 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Konačni pH otopine je 6,5. Dobivena bistra i bezbojna otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,018 g).

### 2.3. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u *N,N'*-dimetilformamidu (DMF)

#### 2.3.1. Dobivanje koordinacijskog polimera mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u,



2-bromnikotinska kiselina (0,1504 g; 0,2475 mmol), 4,4'-bipiridin (0,0578 g; 0,1238 mmol) i manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0738 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena bistra blago žućkasta otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire prvo s matičnicom, a zatim s 0,5 mL DMF-a te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,0588 g (21%) ;  $w(Mn)_{eksp.} = 3,09\%$ ,  $w(Mn)_{teor.} = 5,71\%$ . IR vrpce ( $\bar{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3055(m), 3008(m) [ $\bar{\nu}(C - H)$ ], 1602(s) [ $\bar{\nu}(COO^-)_{asim.}$ ], 1533(s) [ $\bar{\nu}(C = N)$ ], 1490(w) [ $\bar{\nu}(C = C)$ ], 1515(s) [ $\bar{\nu}(COO^-)_{sim.}$ ], 1220(m), 1078(w), 1047(w), 1006(s) [ $\bar{\nu}(C - O)$ ], 856(w), 812(s), 731(w), 628(m) [ $\bar{\nu}(C - Br)$ ], 565(w), 499(w).

#### 2.3.2. Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u

5-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2475 mmol), 4,4'-bipiridin (0,0193 g; 0,1238 mmol) i manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0248 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 1 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli. Dobivena blago žućkasto blijeda otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0340 g,  $w(Mn)_{eksp.} = 15,75\%$ ).

## **2.4. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola**

### ***2.4.1. Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola***

2-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2475 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0194 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 2 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0242 g; 0,1238 mmol) otopi se u etanolu (1 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena blago zamućena otopina žućkasto bijele boje ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni spoj odvoji se vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja spoj se važe (0,0065g,  $w(\text{Mn})_{\text{eksp.}} = 15,36\%$ ).

### ***2.4.2. Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola***

5-bromnikotinska kiselina (0,0502 g; 0,2475 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0194 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 2 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0245 g; 0,1238 mmol) otopi se u etanolu (1 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena blago zamućena žućkasto bijela otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Nastala je vrlo mala količina produkta kojeg nije bilo moguće profiltrirati.

### ***2.4.3. Reakcija mangana(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i etanola***

6-klornikotinska kiselina (0,0504 g; 0,3174 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0248 g; 0,1587 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 2 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0313 g; 0,1587 mmol) otopi se u etanolu (1 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje doda otopini metalne soli.

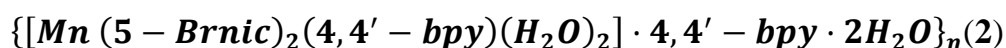
Dobivena blago zamućena otopina žućkasto bijele boje ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni spoj se odvoji vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja spoj se važe (0,014 g,  $w(\text{Mn})_{\text{eksp.}} = 13,84\%$ ).

## **2.5. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola (1:2:2)**

### ***2.5.1. Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola (1:2:2)***

2-bromnikotinska kiselina (0,0504 g; 0,2475 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (dodatkom razrijeđenog amonijaka kap po kap do pH 6,5 otopina se razbistri), 4,4'-bipiridin (0,0383 g; 0,1238 mmol) otopi se u etanolu (2 mL) i manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0247 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Konačni pH otopine je 6,5. Dobivena bistra i blago žućkasta otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0136g).

### ***2.5.2. Dobivanje koordinacijskog polimera mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola (1:2:2),***



5-bromnikotinska kiselina (0,1503 g; 0,2475 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (dodatkom razrijeđenog amonijaka kap po kap do pH 6 otopina se razbistri), 4,4'-bipiridin (0,1160 g; 0,1238 mmol) otopi se u etanolu (2 mL) i manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0732 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (2 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Konačni pH otopine je 6. Dobivena bistra i blago

žučkasto blijeda otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Produkt se odvoji vakuum filtracijom, ispire prvo s matičnicom, a zatim s 1 mL etanola te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,0708g (35%);  $w(\text{Mn})_{\text{eksp.}} = 10,40\%$ ,  $w(\text{Mn})_{\text{teor.}} = 6,53\%$ . IR vrpce ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3327(m) [ $\bar{\nu}(\text{C} - \text{H})$ ], 1602(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}}$ ], 1556(m) [ $\bar{\nu}(\text{C} = \text{N})$ ], 1433(w) [ $\bar{\nu}(\text{C} = \text{C})$ ], 1390(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$ ], 1298(m), 1128(w), 1091(s), 1028(w) [ $\bar{\nu}(\text{C} - \text{O})$ ], 908(w), 883(s), 781(w), 738(m) [ $\bar{\nu}(\text{C} - \text{Br})$ ], 692(w), 574(w).

## **2.6. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode**

### ***2.6.1. Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode***

2-bromnikotinska kiselina (0,0503 g; 0,2475 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0193 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0245 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bistra blago žučkasta otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Nastala je vrlo mala količina produkta kojeg nije bilo moguće profiltrirati.

### ***2.6.2. Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode***

5-bromnikotinska kiselina (0,0500 g; 0,2475 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0194 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0246 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bistra i bezbojna otopina ostavi se da polako isparava na



sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0122g).

### ***2.6.3. Reakcija mangana(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode***

6-klornikotinska kiselina (0,0500 g; 0,3174 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0246 g; 0,1587 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0314 g; 0,1587 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bistra blago žućkasta otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0121g).

## **2.7. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)**

### ***2.7.1. Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)***

2-bromnikotinska kiselina (0,0502 g; 0,2475 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0385 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0244 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bistra blago žućkasta otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0211g).

### ***2.7.2. Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)***

5-bromnikotinska kiselina (0,0500 g; 0,2475 mmol) i 4,4'-bipiridin (0,0193 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0244 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bistra i bezbojna otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispiri matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0221g).

### **2.8. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom (1,2-bpe) u smjesi DMF-a i vode**

#### ***2.8.1. Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode***

2-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2475 mmol) i 1,2-bis(4-piridil)etan (0,0227 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0243 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bezbojna bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispiri matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0211g).

#### ***2.8.2. Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode***

5-bromnikotinska kiselina (0,0500 g; 0,2475 mmol) i 1,2-bis(4-piridil)etan (0,0228 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a

manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0244 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a potom se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bezbojna i bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0155g).

### ***2.8.3. Reakcija mangana(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode***

6-klornikotinska kiselina (0,0500 g; 0,3174 mmol) i 1,2-bis(4-piridil)etan (0,0293 g; 0,1587 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0314 g; 0,1587 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bistra blago žućkasta otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispire matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0182g).

## **2.9. Reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom, 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom (1,2-bpe) u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)**

### ***2.9.1. Reakcija mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)***

2-bromnikotinska kiselina (0,0503 g; 0,2475 mmol) i 1,2-bis(4-piridil)etan (0,0457 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0243 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bistra i bezbojna otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se

vakuum filtracijom, ispiri matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0261g).

### ***2.9.2. Reakcija mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)***

5-bromnikotinska kiselina (0,0501 g; 0,2475 mmol) i 1,2-bis(piridil)etan (0,0457 g; 0,1238 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0243 g; 0,1238 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bistra i bezbojna otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispiri matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0111g).

### ***2.9.3. Reakcija mangana(II) sa 6-klornikotinskom kiselinom i 1,2-bis(4-piridil)etanom u smjesi DMF-a i vode (1:2:2)***

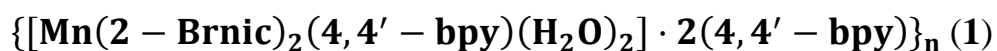
6-klornikotinska kiselina (0,0500 g; 0,3174 mmol) i 1,2-bis(4-piridil)etan (0,0587 g; 0,1587 mmol) otope se u DMF-u (svaki spoj pojedinačno u 5 mL), a manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0317 g; 0,1587 mmol) otopi se u destiliranoj vodi (5 mL). Prvo se pomiješaju otopine liganda, a zatim se smjesa liganada kap po kap uz miješanje dodaje otopini metalne soli. Dobivena bistra i bezbojna otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave produkta. Dobiveni produkt odvoji se vakuum filtracijom, ispiri matičnicom te suši u eksikatoru. Nakon sušenja produkt se važe (0,0213g).

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

Istražene su reakcije mangana(II) s 2-bromnikotinskom, 5-bromnikotinskom ili 6-klornikotinskom kiselinom u prisustvu 4,4'-bipiridina ili 1,2-bis(4-piridil)etana u različitim otapalima (ukupno dvadeset i jedna reakcija). Zbog tehničkih i vremenskih ograničenja maseni udio mangana(II) određen je UV/Vis spektrofotometrijski u trinaest pripremljenih spojeva. Za daljnju analizu odabrani su produkti četiri reakcije. U dvije reakcije, od trinaest, uzorak je uništen prilikom razgradnje, a u preostalih sedam reakcija dobiven je previsoki maseni udio mangana koji ne daje smislenu empirijsku formulu.

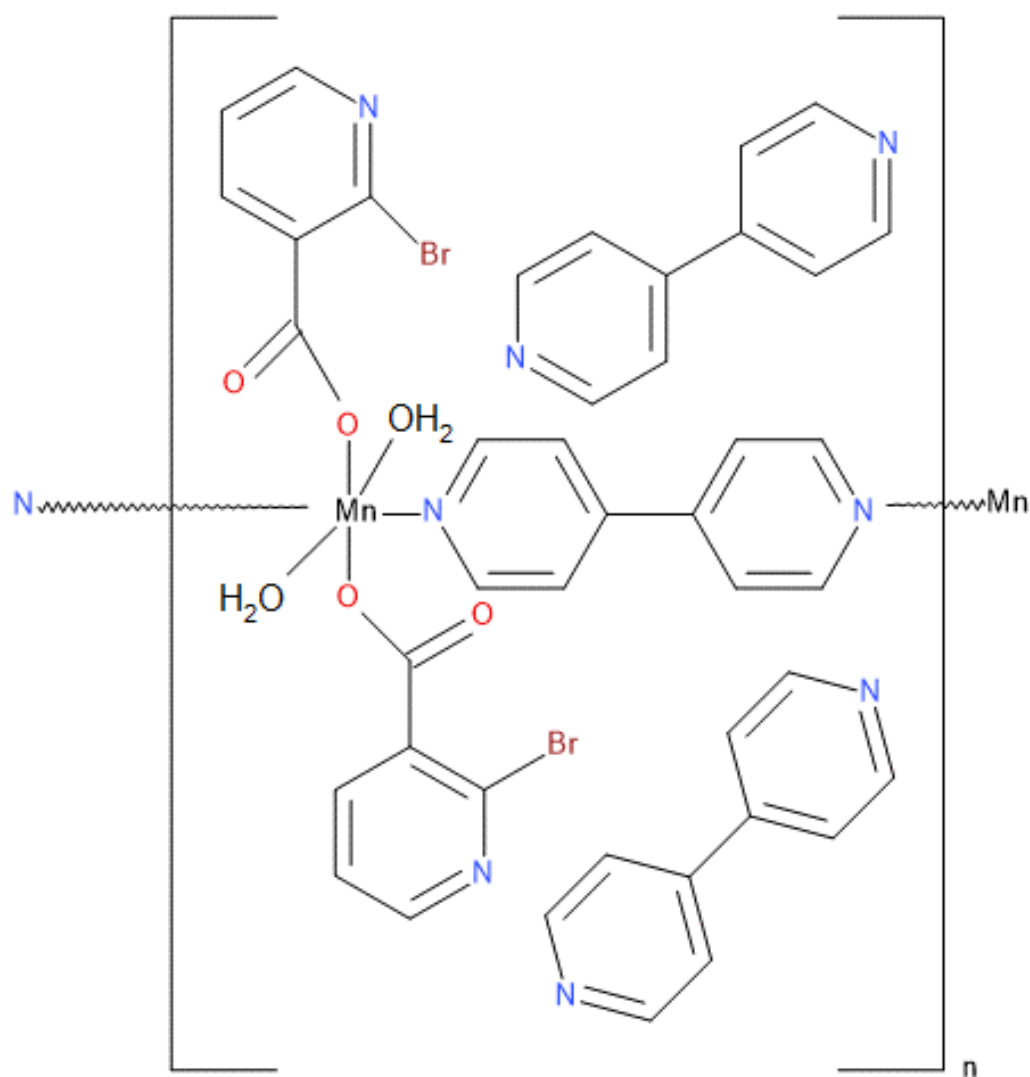
Temeljem analiza pretpostavljeno je da reakcijom mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola te reakcijom mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u dolazi do nastajanja istog koordinacijskog polimera,  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (**1**). Također se pretpostavlja da se reakcijom mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola te reakcijom mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola (omjeri 1:2:1 i 1:2:2), nastaje isti koordinacijski polimer,  $\{[\text{Mn}(5 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4' - \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**). U različitim uvjetima sinteze nastaju isti polimeri. Polimer **1** nastaje reakcijom istih reaktanata u različitim otapalima (smjesa vode i etanola odnosno DMF), a polimer **2** reakcijom istih reaktanata u istom otapalu ali pri različitim omjerim 4,4'-bipiridina u odnosu na manganov(II) klorid tetrahidrat.

### 3.1. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera



Koordinacijski polimer pretpostavljene molekulske formule  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (1), nastaje u reakciji mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola pri pH 6. Isti koordinacijski polimer također nastaje reakcijom mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u ( $w(\text{Mn})_{\text{teor.}} = 5,71\%$ ,  $w(\text{Mn})_{\text{eksp.}} = 4,89\%$ ).

Temeljem IR vrpci i TGA krivulja pretpostavljena je molekulska struktura spoja koja je prikazana na slici 16.



Slika 16. Pretpostavljena molekulska struktura  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (1).

Manganov(II) ion oktaedarski je koordiniran s dva *O*-monodentatno vezana 2-bromnikotinatna liganda, dvije molekule 4,4'-bipiridina te dvije koordinirane molekule vode. Molekule 4,4'-bipiridina premošćuju manganove(II) ione pri čemu nastaje jednodimenzijski polimerni lanac. Pretpostavlja se da su dvije kokristalizacijske molekule 4,4'-bipiridina po ponavljajućoj polimernoj jedinici u strukturi vezane samo slabim interakcijama.

Temeljem IR spektra spoja može se pretpostaviti način vezanja 2-bromnikotinatnog liganda na manganov(II) ion. IR vrpce pri 1603 cm<sup>-1</sup> i 1415 cm<sup>-1</sup> odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju karboksilata. Njihova razlika iznosi 188 cm<sup>-1</sup> što ukazuje na monodentatno vezanje karboksilata [10, 12]. IR vrpca pri 1533 cm<sup>-1</sup> odgovara istežanju C=N veza unutar piridinskih prstenova u spoju. IR vrpce pri 1714 cm<sup>-1</sup> i 1404 cm<sup>-1</sup> odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju karboksilne skupine u nevezanom ligandu 2-BrnicH. Simetrično i antisimetrično istežanje u ligandu i u spoju nisu pri istom valnom broju već postoji pomak koji ukazuje na vezanje liganda na ion mangana(II) preko atoma kisika. Vrpce pri 3091 cm<sup>-1</sup> i 3161 cm<sup>-1</sup> u IR spektru liganda ukazuju na O-H istežanje iz karboksilne skupine. Odabrane IR vrpce u spoju **1** prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Odabrane IR vrpce u  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (**1**).

$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{asim.}})/\text{cm}^{-1}$		$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$		$\Delta(\text{COO}^-_{\text{asim.}} - \text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$		$\bar{\nu}(\text{C=N})/\text{cm}^{-1}$		$\bar{\nu}(\text{O-H})/\text{cm}^{-1}$
<b>1</b>	2-BrnicH	<b>1</b>	2-BrnicH	<b>1</b>	2-BrnicH	<b>1</b>	2-BrnicH	2-BrnicH
1603	1714	1415	1404	188	310	1533	1544	3091, 3161

Polimer  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (**1**) raspada se u dva koraka (tablica 2). U prvom koraku, koji se odvija pri temperaturi 375 °C, spoj gubi dvije molekule vode i dvije molekule 4,4'-bipiridina (teoretski gubitak mase 36,19%; eksperimentalni gubitak mase 36,27%). Temperatura od 582 °C odgovara drugom koraku

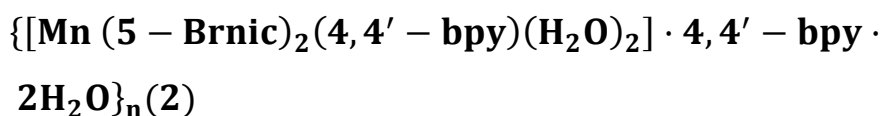
u raspadu spoja u kojem se izdvaja molekula 4,4'-bipiridina (teoretski gubitak mase 16,22%; eksperimentalni gubitak mase 17,59%).

Tablica 2. TGA rezultati za  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (**1**).

	Temperatura / °C	Gubitak mase / %		Koraci raspada spoja
		teor.	eksper.	
1.	375	36,19	36,27	dvije molekule vode i dvije molekule 4,4'-bipiridina
2.	582	16,22	17,59	molekula 4,4'-bipiridina

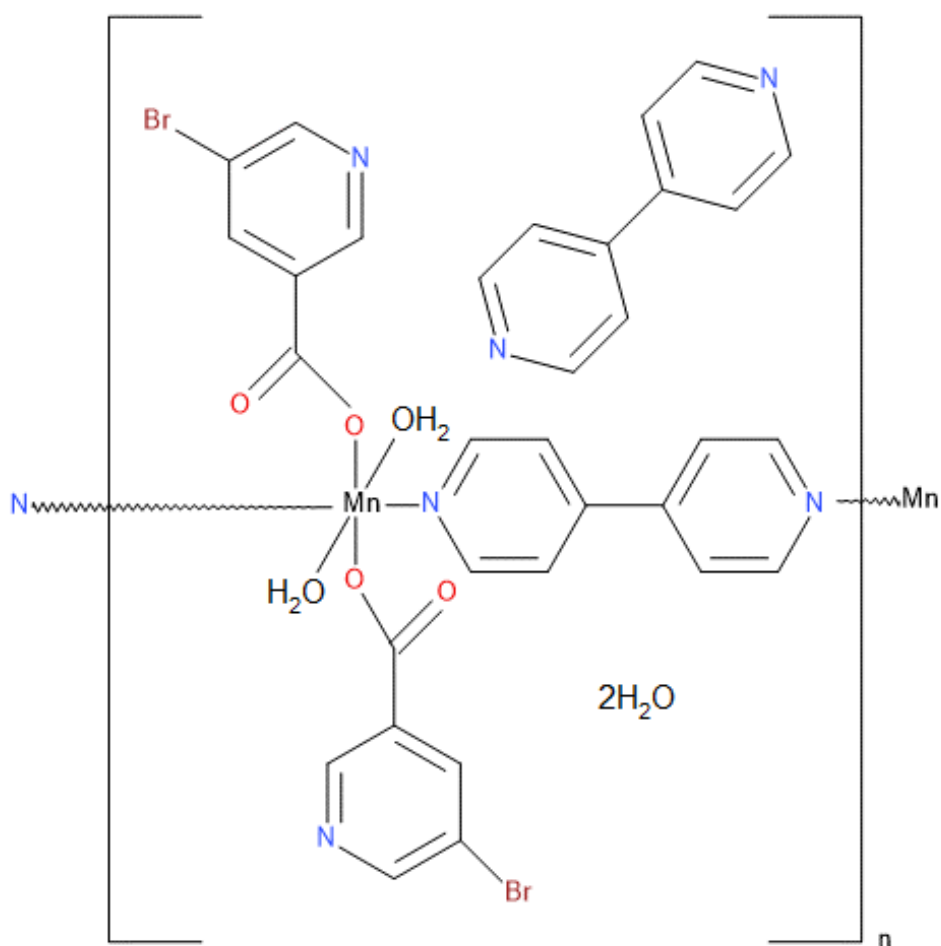


### 3.2. Priprava i karakterizacija koordinacijskog polimera



Koordinacijski polimer pretpostavljene molekulske formule,  $\{[\text{Mn}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (2), nastaje reakcijom mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola pri pH 6. Isti koordinacijski polimer nastaje i u reakciji mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola u omjeru 1:2:2 pri pH 6 ( $w(\text{Mn})_{\text{teor.}} = 6,53\%$ ,  $w(\text{Mn})_{\text{eksp.}} = 5,82\%$ ).

Temeljem IR vrpci i TGA krivulja pretpostavljena je molekulska struktura spoja koja je prikazana na slici 17.



Slika 17. Pretpostavljena molekulska struktura  $\{[\text{Mn}(\text{5-Brnic})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4'\text{-bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (2).

Manganov(II) ion oktaedarski je koordiniran s dva *O*-monodentatno vezana 5-bromnikotinatna liganda, dvije molekule 4,4'-bipiridina te dvije koordinirane molekule vode. Molekule 4,4'-bipiridina premošćuju manganove(II) ione pri čemu nastaje jednodimenzijski polimerni lanac. Pretpostavlja se da su dvije kokristalizacijske molekule vode i jedna kokristalizacijska molekula 4,4'-bipiridina po ponavljajućoj polimernoj jedinici u strukturi vezane samo slabim interakcijama.

Temeljem IR spektra spoja može se pretpostaviti način vezanja 5-bromnikotinatnog liganda na manganov(II) ion. IR vrpce pri 1603 cm<sup>-1</sup> i 1388 cm<sup>-1</sup> odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju karboksilata. Njihova razlika iznosi 215 cm<sup>-1</sup> što ukazuje na monodentatno vezanje karboksilata [10, 12]. IR vrpca pri 1554 cm<sup>-1</sup> odgovara istežanju C=N veza unutar piridinskih prstenova u spoju. IR vrpce pri 1678 cm<sup>-1</sup> i 1292 cm<sup>-1</sup> odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju karboksilne skupine u nevezanom ligandu 5-BrnicH. Simetrično i antisimetrično istežanje u ligandu i u spoju nisu pri istom valnom broju već postoji pomak koji ukazuje na vezanje liganda na ion mangana(II) preko atoma kisika. Vrpce pri 3034 cm<sup>-1</sup> i 3074 cm<sup>-1</sup> u IR spektru liganda ukazuju na O-H istežanje iz karboksilne skupine. Odabrane IR vrpce u spoju **2** prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Odabrane IR vrpce u  $\{[\text{Mn}(5 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4' - \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**).

$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{asim.}})/\text{cm}^{-1}$		$\bar{\nu}(\text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$		$\Delta(\text{COO}^-_{\text{asim.}} - \text{COO}^-_{\text{sim.}})/\text{cm}^{-1}$		$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$		$\bar{\nu}(\text{O}-\text{H})/\text{cm}^{-1}$
<b>2</b>	5-BrnicH	<b>2</b>	5-BrnicH	<b>2</b>	5-BrnicH	<b>2</b>	5-BrnicH	5-BrnicH
1603	1678	1388	1292	215	386	1554	1579	3034, 3074



raspada se u dva koraka (tablica 4). U prvom koraku, koji se odvija pri temperaturi 202 °C, spoj gubi četiri molekule vode (teoretski gubitak mase 8,57%; eksperimentalni gubitak mase 7,84%). Temperatura od 416 °C odgovara drugom koraku u raspadu spoja u kojem

se izdvajaju dvije molekule 4,4'-bipiridina (teoretski gubitak mase 37,13%; eksperimentalni gubitak mase 30,94%) .

Tablica 4. TGA rezultati za  $\{[\text{Mn}(\text{5-Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4' - \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (2).

	Temperatura / °C	Gubitak mase / %		Koraci raspada spoja
		teor.	eksper.	
1.	202	8,57	7,84	četiri molekule vode
2.	416	37,13	30,94	dvije molekule 4,4'-bipiridina

## 4. ZAKLJUČAK

Polimer  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (**1**) nastaje u reakciji mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola pri pH 6 te reakcijom mangana(II) s 2-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u DMF-u. Polimer  $\{[\text{Mn}(5 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4' - \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**) nastaje u reakciji mangana(II) s 5-bromnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom u smjesi vode i etanola pH 6 i pri različitim omjerima 4,4'-bipiridina u odnosu na mangan(II) (1:1 i 2:1).

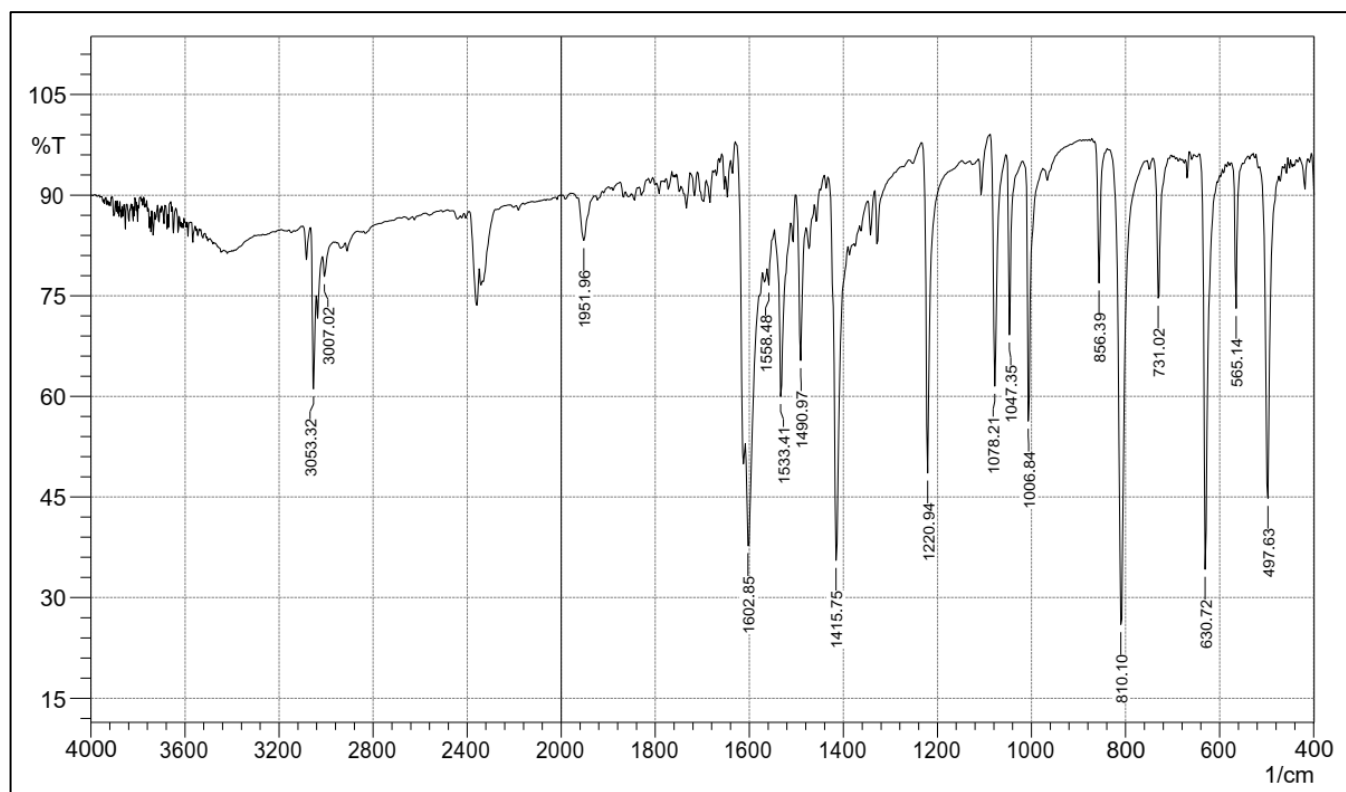
Pretpostavlja se da su manganovi(II) ioni u oba polimera oktaedarski koordinirani s dva *O*-monodentatno vezana 5-bromnikotinatna, odnosno 2-bromnikotinatna liganda, dvije molekule 4,4'-bipiridina te dvije koordinirane molekule vode. Razlika u valnim brojevima antisimetričnog i simetričnog istežanja karboksilata potvrđuje monodentatno vezanje u oba pripravljena spoja. Na temelju rezultata TG analize, pretpostavljeno je da spoj **1** u molekulskoj strukturi ima dvije kristalizacijske molekule 4,4'-bipiridina po ponavljajućoj polimernoj jedinici, a spoj **2** ima dvije kristalizacijske molekule vode i jednu kristalizacijsku molekulu 4,4'-bipiridina, koje su vezane samo slabim interakcijama.

## 5. LITERATURA

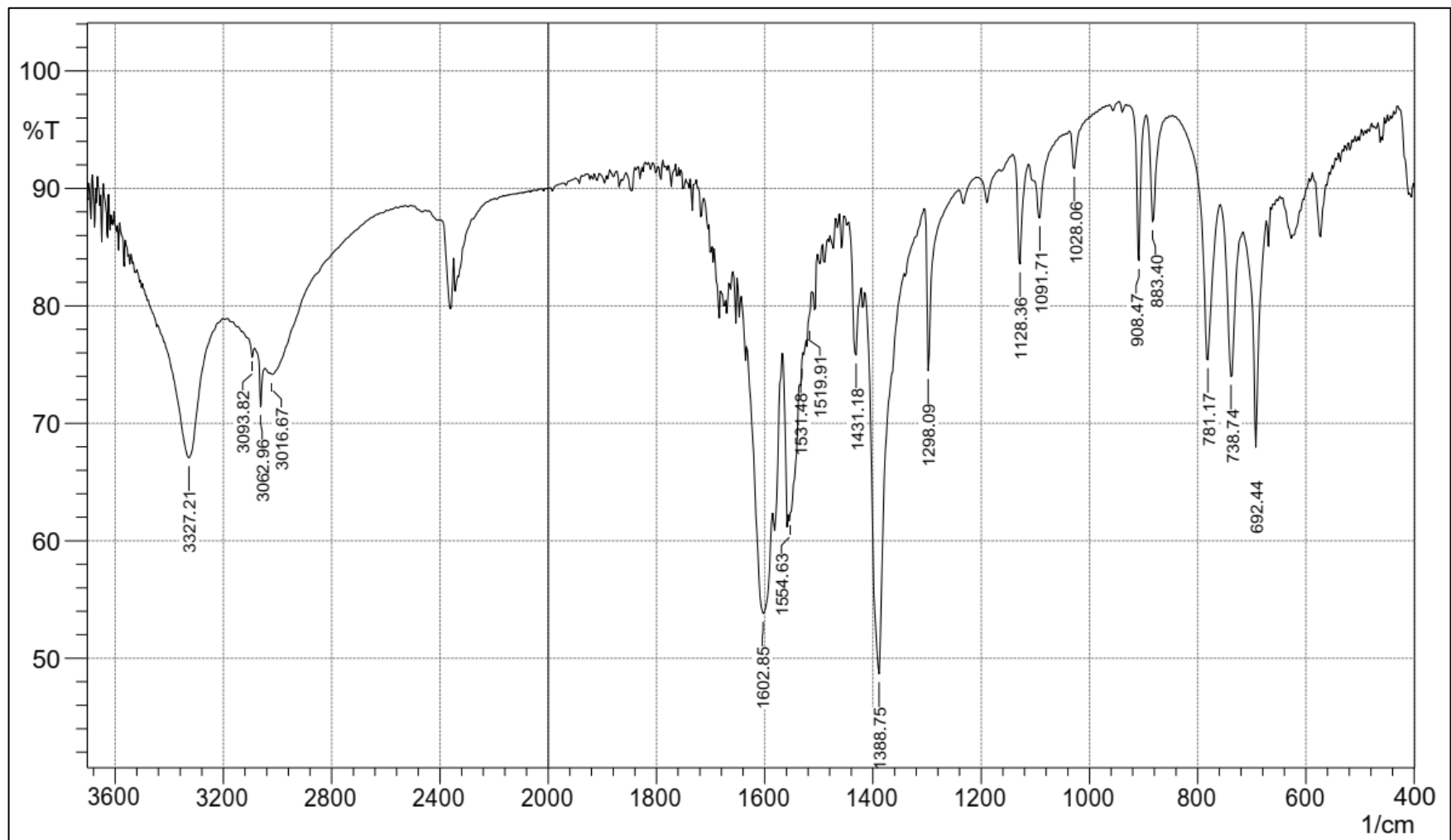
- [1] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2000**, p. 4-5.
- [2] M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2005**, 47, 5825–5829.
- [3] R. D. W. Kemmitt R. D. Peacock, *The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium 1st Edition*, Pergamon, New York, **1973**.
- [4] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry, Second edition*, Pearson Education Limited, Essex, **2005**, p. 152-153, 616-617.
- [5] H. Chen, Z. Mao, S. Gaoc and X. Chen, *Chem. Commun.* **2001**, 2320–2321.
- [6] X. Hao, Y. Wei, Q. Liu and S. Zhang, *Acta Cryst.* **2000**, C56, 296–298.
- [7] L. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1448–1454.
- [8] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Thieme, United States, **2007**, p. 962-990.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2009**.
- [10] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2009**.
- [11] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, Oxford, **2008**.
- [12] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227-250.

## 6. DODATAK

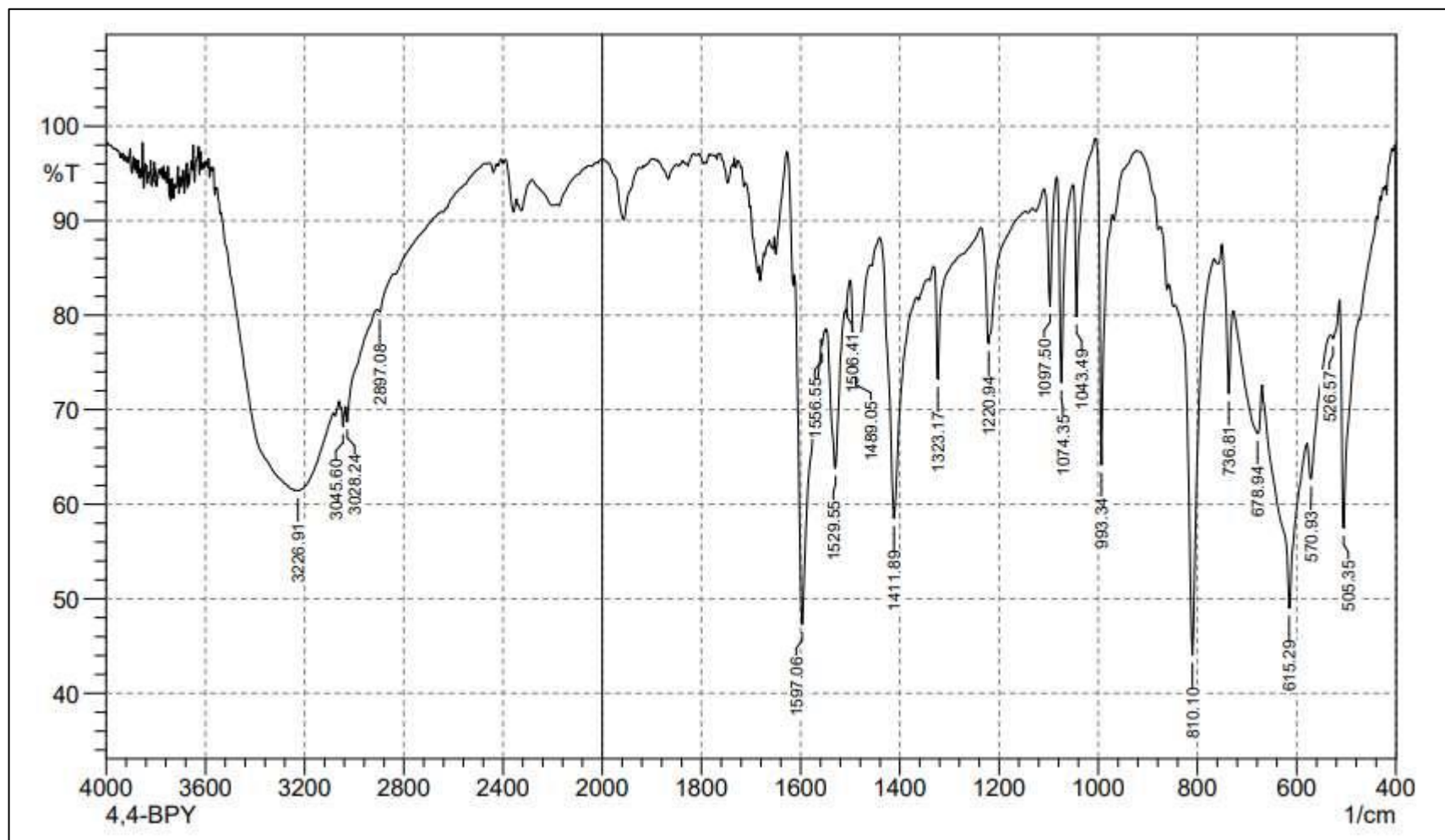
### 6.1. IR spektri



Slika S1.  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (1).

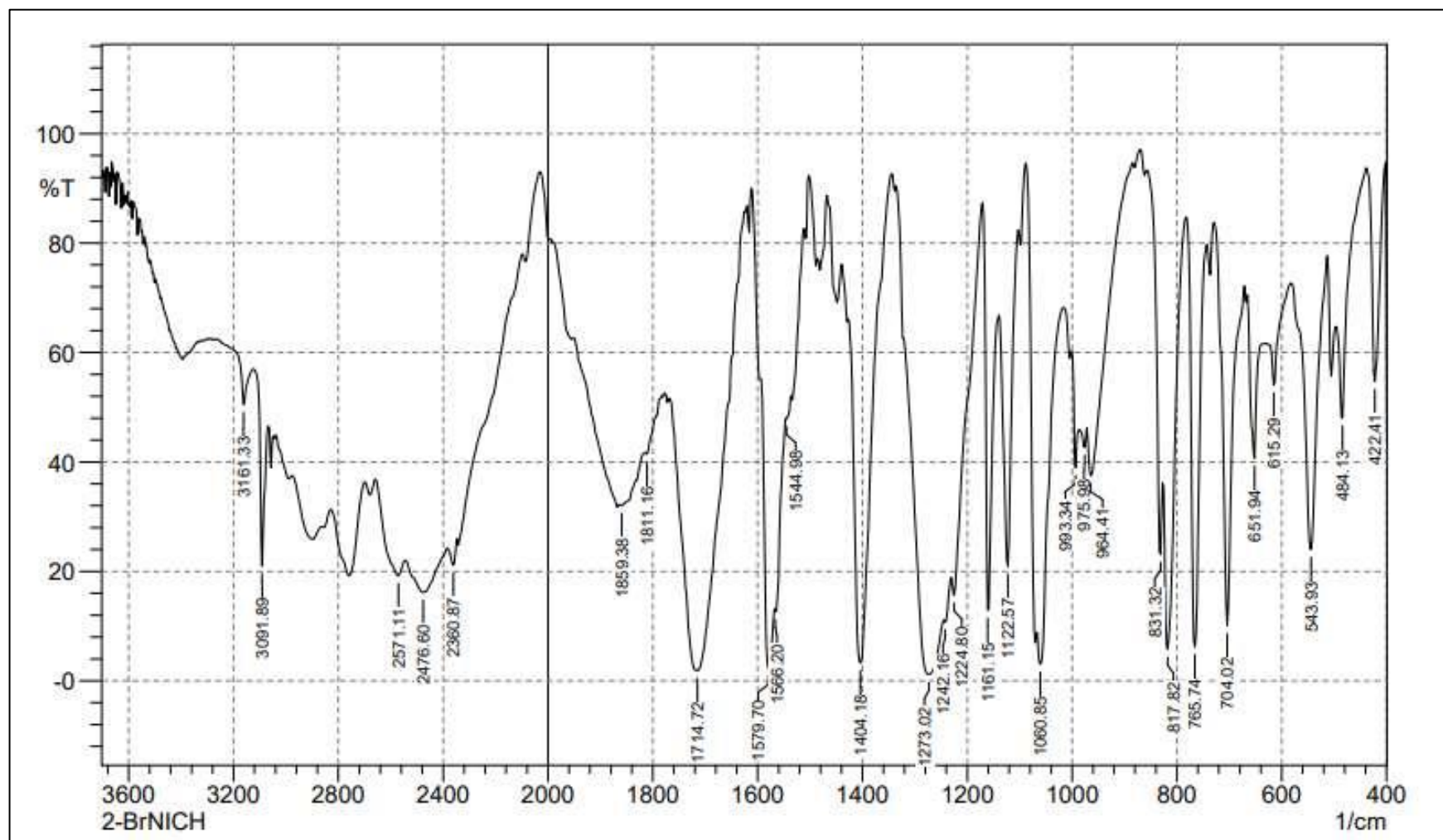


Slika S2.  $\{[\text{Mn}(5 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4' - \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n(2)$ .

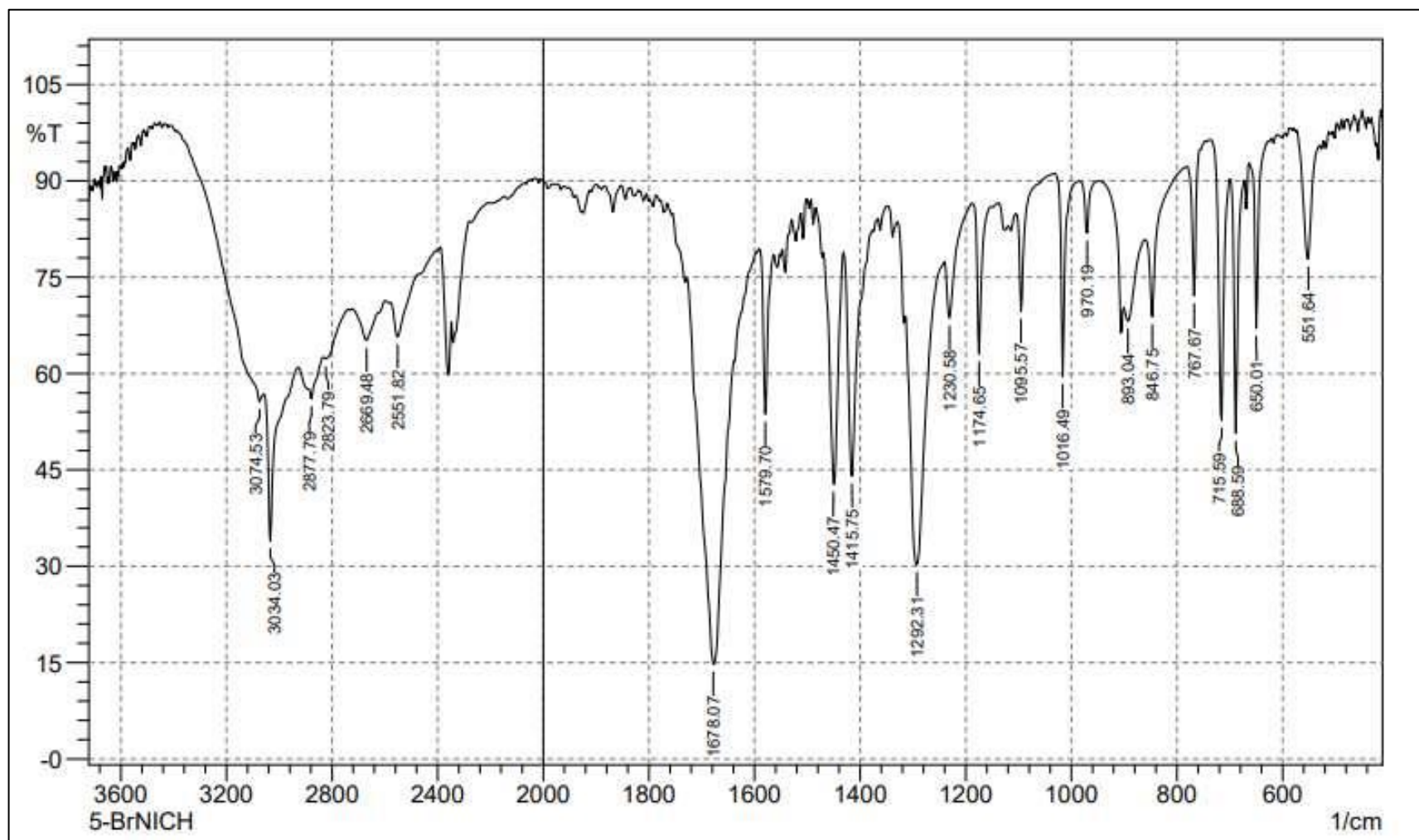


Slika S3. 4,4'-bipiridin.



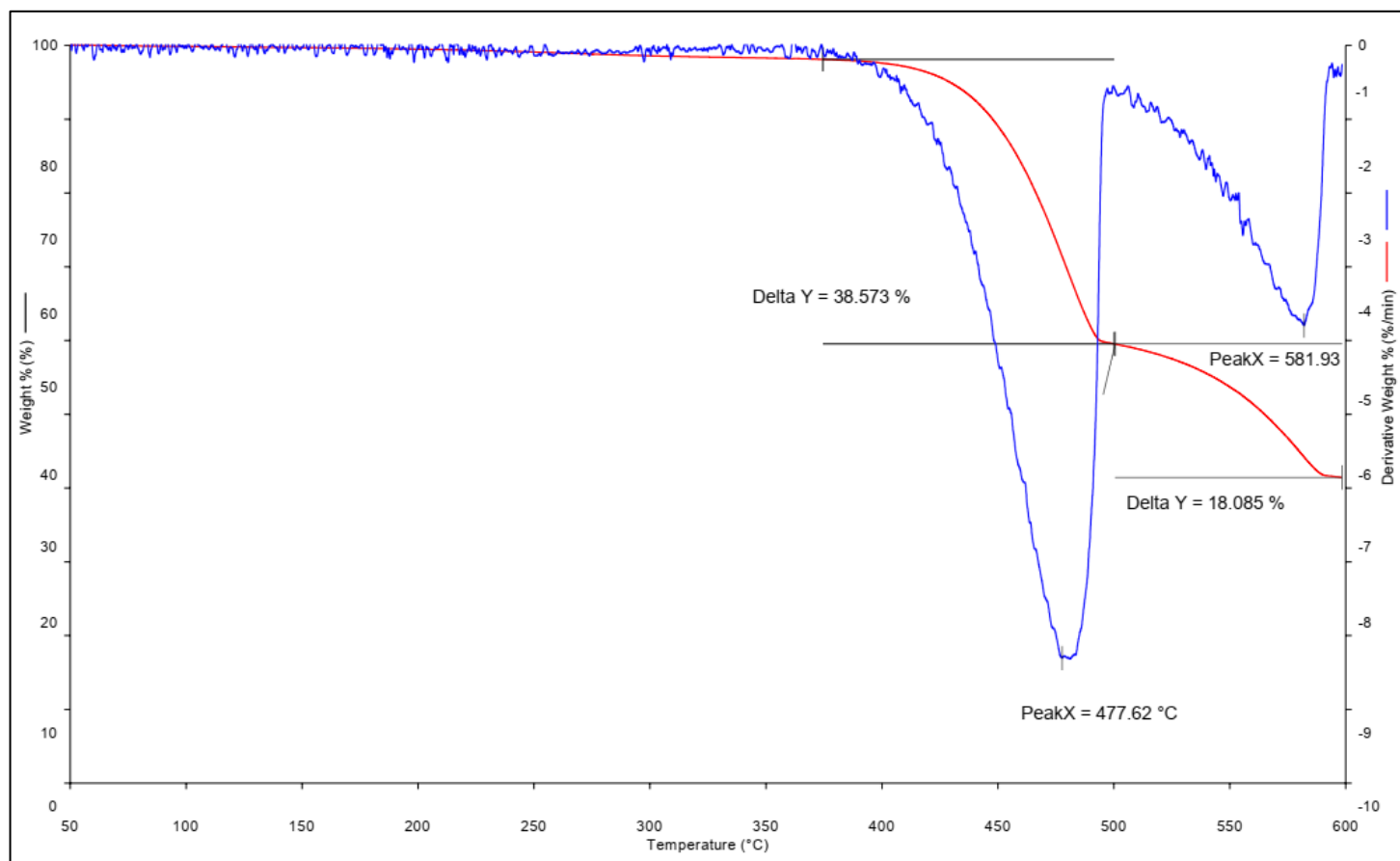


Slika S4. 2-bromnikotinska kiselina.

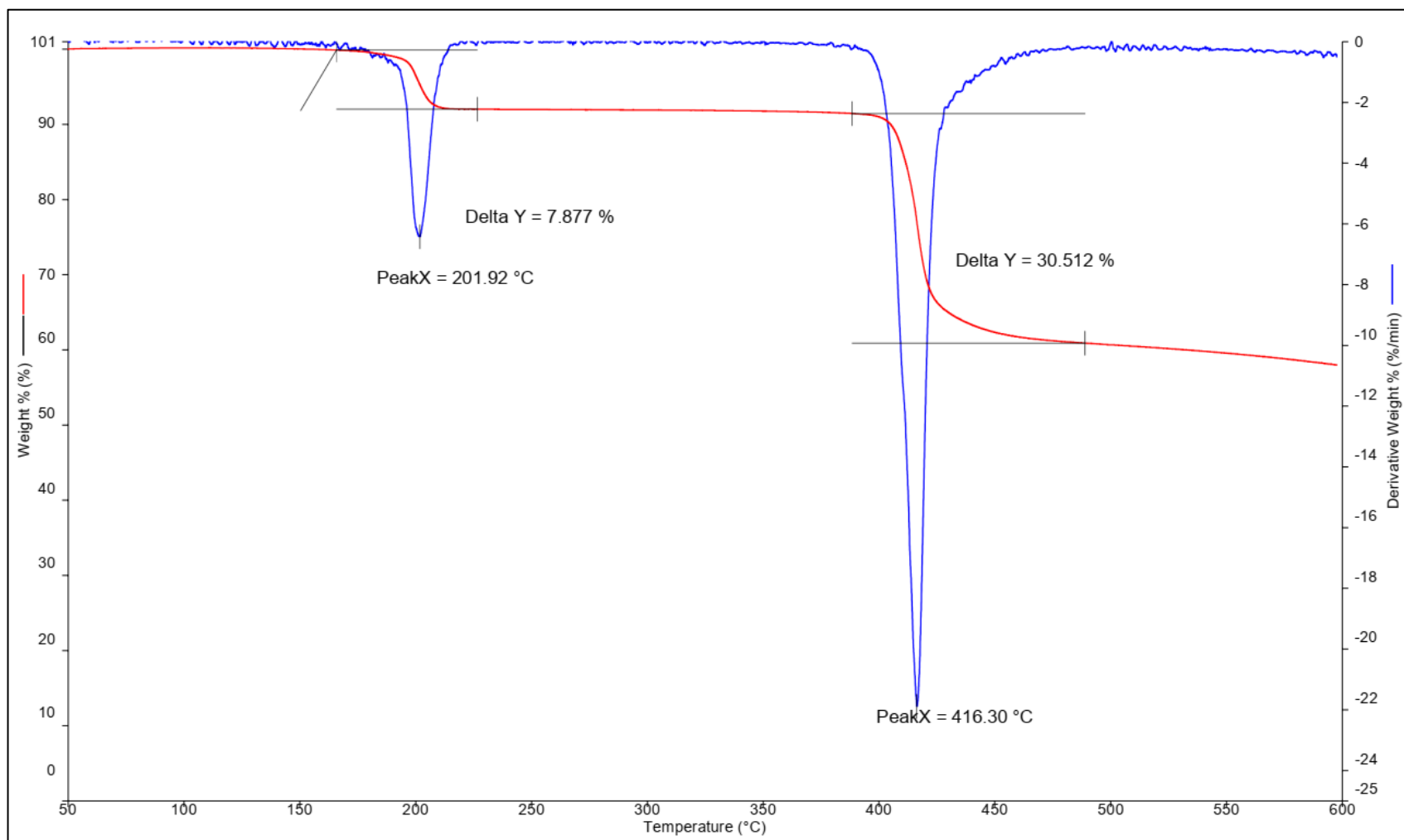


Slika S5. 5-bromnitotinska kiselina.

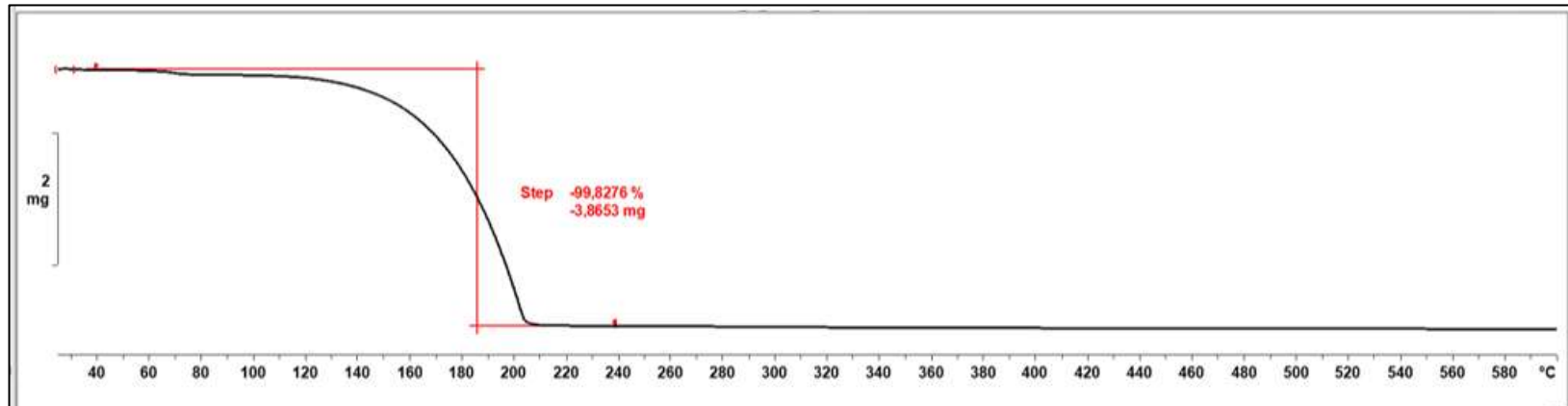
## 6.2. TGA krivulje



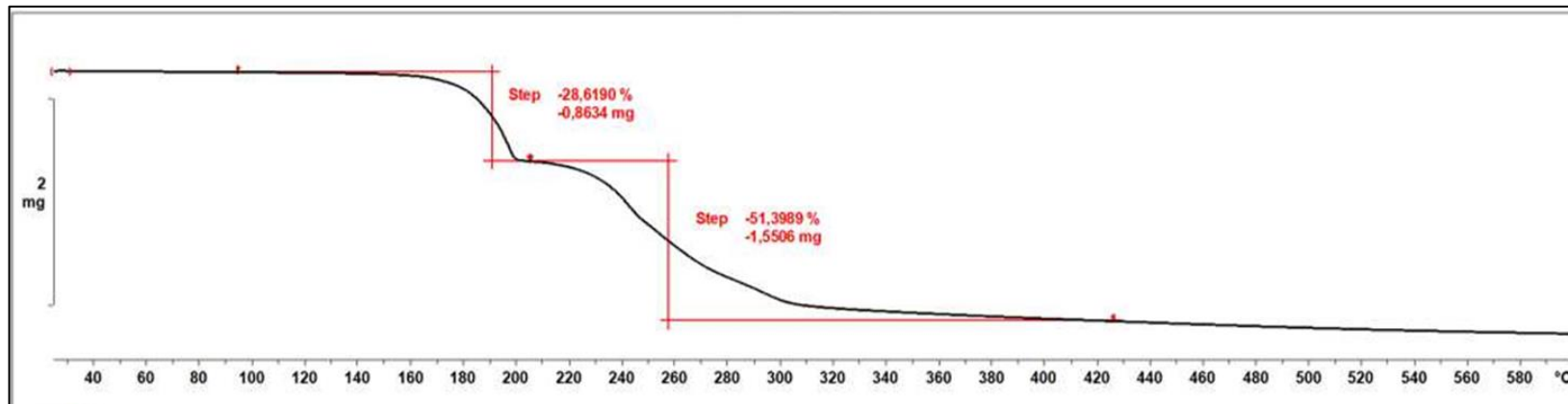
Slika S6.  $\{[\text{Mn}(2 - \text{Brnic})_2(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(4,4' - \text{bpy})\}_n$  (1).



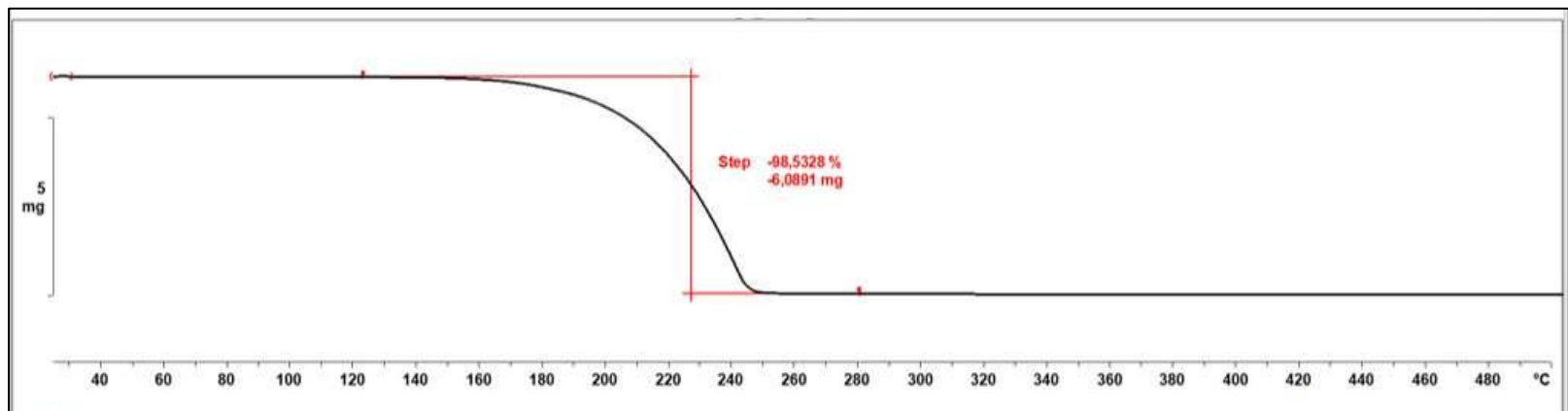
Slika S7.  $\{[\text{Mn} (5 - \text{Brnic})_2 (4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4,4' - \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (2).



Slika S8. 4,4'-bipiridin.



Slika S9. 2-bromnikotinska kiselina.



Slika S10. 5-bromnikotinska kiselina.