

Utjecaj kompleksa kobalta(III) na nastajanje dekavanadata

Drempetić, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:521313>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-21**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Lucija Drempetić

UTJECAJ KOMPLEKSA KOBALTA(III) NA NASTAJANJE DEKAVANADATA

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre kemije

Zagreb, 2023. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom
prof. dr. sc. Marine Cindrić i neposrednim voditeljstvom
Dine Kuzmana, mag. chem.

Zahvale

Prije svega, veliko hvala mojoj mentorici, prof. dr. sc. Marini Cindrić, na savjetima, vremenu i strpljenju kroz izradu ovog diplomskog rada.

Hvala neposrednom voditelju diplomskog rada, Dini Kuzmanu, mag. chem. i Ljubici Ljubić na svakoj pomoći u laboratoriju i izvan njega.

Hvala mojoj obitelji što su me podupirali za vrijeme studija, pogotovo baki Ankici koja je bila moj najveći bodritelj.

Hvala svim mojim prijateljima i kolegama što su mi uljepšali studentske dane i što su me uvijek bili spremni saslušati i savjetovati.

Naposljetku, hvala Marku. Bez tebe ne bih bila tu gdje jesam.

We must try not to sink beneath our anguish, but battle on.

Sadržaj

SAŽETAK	VI
ABSTRACT	VII
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Vanadij	2
2.1.1. <i>Fizikalna i kemijska svojstva vanadija</i>	3
2.1.2. <i>Vanadati</i>	6
2.2. Izopolioksovanadati	8
2.2.1. <i>Dekavanadati</i>	9
2.3. Heteropolioksovanadati	12
2.3.1. <i>Molibdovanadati</i>	13
2.4. Polioksovanadati u biološkim sustavima	16
2.5. Kobalt	18
2.5.1. <i>Kompleksni spojevi kobalta(III)</i>	19
2.5.2. <i>Elektronske strukture kompleksnih spojeva kobalta(III)</i>	20
2.5.3. <i>Uloga kompleksnih spojeva kobalta(III) u nastajanju poliokso-metalata</i>	22
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. Materijali i instrumentne metode	23
3.1.1. <i>Materijali</i>	23
3.1.2. <i>Elementna analiza</i>	23
3.1.3. <i>Infracrvena spektroskopija (IR)</i>	23
3.1.4. <i>Termogravimetrijska analiza (TGA)</i>	24
3.1.5. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)</i>	24
3.1.6. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (SCXRD)</i>	24
3.2. Priprava ishodnih supstancija	25
3.2.1. <i>Priprava $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$</i>	25
3.2.2. <i>Priprava $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$</i>	25
3.3. Priprava poliokso-metalata	26
3.3.1. <i>Priprava $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</i>	27
3.3.2. <i>Priprava $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2 \text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</i>	29
3.3.3. <i>Priprava $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$</i>	30
3.3.4. <i>Priprava $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$</i>	30

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	31
4.1. Sinteza i karakterizacija $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32
4.1.1. Sintetski uvjeti	32
4.1.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku	32
4.1.3. Termogravimetrijska analiza	34
4.1.4. Infracrvena spektroskopija.....	35
4.2. Sinteza i karakterizacija $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.....	37
4.2.1. Sintetski uvjeti	37
4.2.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku	37
4.2.3. Termogravimetrijska analiza	39
4.2.4. Infracrvena spektroskopija.....	40
4.3. Sinteza i karakterizacija $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.....	42
4.3.1. Sintetski uvjeti	42
4.3.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku	42
4.3.3. Infracrvena spektroskopija.....	44
4.4. Sinteza i karakterizacija $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.....	46
4.4.1. Sintetski uvjeti	46
4.4.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku	46
4.4.3. Infracrvena spektroskopija.....	48
§ 5. ZAKLJUČAK	50
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	52
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	54
§ 8. DODATAK.....	XV
8.1. Analitički podatci za spoj $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	xv
8.2. Analitički podatci za spoj $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	xix
8.3. Analitički podatci za spoj $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	xx
8.4. Analitički podatci za spoj $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	xxi
8.5. Ostali podatci.....	xxii
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

UTJECAJ KOMPLEKSA KOBALTA(III) NA NASTAJANJE DEKAVANADATA

Lucija Drempetić

U okviru ovog diplomskog rada ispitan je utjecaj tetraamminoksalatokobaltovog(III) nitrata monohidrata te natrijeva molibdata na nastanak novih polioksometalatnih vrsta. Sintetizirana su četiri nova polioksometalatna spoja, od kojih tri sadrže dekavanadatne anione, dok jedan sadrži molibdovanadatni anion. Ti su spojevi priređeni različitim sintetskim postupcima u otopini kao što su: sinteza pri sobnoj temperaturi, sinteza uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese i hidrotermalna sinteza te tekućinom potpomognutim mljevenjem uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari. Svim je priređenim spojevima molekulska i kristalna struktura određena difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku te su okarakterizirani metodom elementne analize i infracrvene spektroskopije, a gdje je to bilo moguće, okarakterizirani su i metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i termičkom analizom.

(72 stranice, 34 slike, 10 tablica, 37 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

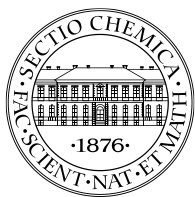
Ključne riječi: dekavanadati, kobalt(III), kompleksni spojevi, mehanokemijska sinteza potpomognuta tekućinom, molibdovanadati, polioksometalati, starenje potpomognuto parama

Mentor: prof. dr. sc. Marina Cindrić
Neposredni voditelj: Dino Kuzman, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Marina Cindrić
 2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
 3. doc. dr. sc. Adriana Kenđel
- Zamjena: prof. dr. sc. Željka Soldin

Datum diplomskog ispita: 14. rujna 2023. godine



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF COBALT(III) COMPLEX ON DECAVANADATE FORMATION

Lucija Drempetić

Within this diploma thesis, a study of the influence of tetraammineoxalatocobalt(III) nitrate monohydrate and sodium molybdate on the formation of new polyoxometalate species was examined. Four new complex compounds were synthesized, three of which contain decavanadate anions, while one contains molybdovanadate anion. The mentioned compounds were prepared by different synthetic methods in solution such as: synthesis at room temperature, synthesis with heating at the boiling point of the mixture and hydrothermal synthesis, as well as liquid-assisted grinding with vapour-assisted aging. The molecular and crystal structure of all the prepared compounds was determined by X-ray diffraction on a monocrystalline sample and they were characterized using elemental analysis and infrared spectroscopy, and where possible, they were also characterized by X-ray diffraction on a polycrystalline sample and thermal analysis.

(72 pages, 34 figures, 10 tables, 37 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: cobalt(III), complex compounds, decavanadates, liquid-assisted grinding, molybdovanadates, polyoxometalates, vapour-assisted aging

Mentor: prof. dr. sc. Marina Cindrić, Full Professor

Assistant mentor: Dino Kuzman, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Marina Cindrić, Full Professor
 2. Dr. Davor Kovačević, Full Professor
 3. Dr. Adriana Kenđel, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Željka Soldin, Full Professor

Date of exam: September 14th 2023

§ 1. UVOD

U kemiji vanadija(V), molibdena(VI) i volframa(VI) u vodenoj otopini dominira stvaranje metal-kisik klustera poznatih kao polioksometalati (POM-ovi). Otkrio ih je Berzelius, a već su skoro dva stoljeća predmet istraživanja brojnih znanstvenika.¹ POM-ovi tvore čiste anorganske, ali i hibridne organsko-anorganske spojeve, a građeni su od oktaedarskih MO_6 ($M = Mo, W, V, Nb, Ta$) ili $MM'O_6$ okso komponenti gdje M' može biti kation prijelaznog metala, primjerice $Co(II)$ ili $Ni(II)$, ali i kation elementa p -bloka poput $P(V)$ ili $As(V)$. Ovisno o njihovoj građi razlikujemo polioksometalate Kegginova, Andersonova i Dawsonova tipa.^{2,3} Zbog svoje specifične građe, elektronske strukture i kiselo-baznih svojstava izopolioksometalati, kao i heteropolioksometalati, nalaze primjenu u raznim područjima, od medicine do elektronike. Tako primjerice dekanadati, jedna od skupina ovih klusterskih vrsta, nalaze primjenu u katalizi, medicini i znanosti o materijalima.⁴ Prvo antitumorsko djelovanje POM-ova objavljeno je 1965. godine, a s godinama je dokazano da pokazuju i antivirusna i antibakterijska svojstva.² Također je poznato da se POM-ovi ubrajaju u spojeve čija je glavna primjena u homogenoj i heterogenoj katalizi u uvjetima zelene kemije.⁵

Cilj diplomskog rada bio je ispitati utjecaj kompleksnog spoja kobalta(III), $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$, na nastajanje i stabilnost dekanadata. Kation $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]^+$ može imati ulogu proutiona, ali i poslužiti kao predložak koji utječe na polimerizaciju. Ovaj se rad nadovezuje na ranije provedena istraživanja utjecaja kobaltovog kationa na stupanj polimerizacije u nastanku polioksomolibdata.^{4,5} Osim toga, ispitan je utjecaj sintetskog postupka te prisustva natrijeva molibdata, Na_2MoO_4 , na nastajanje dekanadata. Sinteza polioksometalatnih spojeva provedena je primjenom reakcija u vodenom mediju (sinteza pri sobnoj temperaturi, otopinska sinteza uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese, hidrotermalna sinteza) te mehanokemijskim reakcijama uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari. Dobiveni su produkti okarakterizirani difrakcijskim metodama (difrakcija na monokristalnom i polikristalnom uzorku), termogravimetrijskom analizom, elementnom analizom te infracrvenom spektroskopijom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Vanadij

Vanadij je dobro rasprostranjen element, iako ne postoji velik broj njegovih nalazišta.⁶ Otkrio ga je Andrés Manuel del Río y Fernandez 1801. godine u Meksiku.⁷ U prirodi dolazi u obliku minerala kao što su patronit, vanadinit i karnotit (slika 1).⁶ Osim toga, kao element u tragovima prisutan je u biljkama, životinjama, algama i bakterijama.⁸ Tlo i stijene u vulkanskim područjima obogaćeni su vanadijem, a pronađen je i u sirovoj nafti, asfaltu, tresetu i bitumenu. Takvo nakupljanje vanadija predstavlja potencijalne ekološke i zdravstvene probleme jer izgaranjem ugljena i nafte nastaju vanadijevi oksidi čije fino raspršene čestice mogu uzrokovati različite zdravstvene poteškoće. Osim toga, učinkoviti su katalizatori u oksidaciji sumporova(IV) oksida u sumporov(VI) oksid čime pridonose nastajanju sumporne kiseline, a time i kiselih kiša.⁷



Slika 1. Minerali vanadija: a) patronit,⁹ b) vanadinit,¹⁰ c) karnotit¹¹

Morska voda sadrži vanadij kao NaH_2VO_4 u koncentraciji između $30\text{--}35 \text{ nmol L}^{-1}$ što vanadij čini drugim po redu najrasprostranjenijim prijelaznim metalom u oceanima, a ispred njega samo je molibden kao molibdat, MoO_4^{2-} , koncentracije oko 100 nmol L^{-1} . Zbog relativno visoke zastupljenosti vanadija u morskoj vodi dostupan je algama kao nutrijent, čime ima neizravnu ulogu u globalnoj ravnoteži ozona.⁷

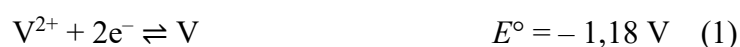
Vrlo čist vanadij je rijedak zbog svoje reaktivnosti, poput titanija, te reagira s kisikom i dušikom, ali i ugljikom pri povišenim temperaturama što je korisno u metalurškim procesima.⁶

Vanadij se komercijalno upotrebljava za proizvodnju čelika i lijevanog željeza, kojima daje kovkost i otpornost na udarce.^{6,12} Također, poboljšava čvrstoću titanija pa se često proizvode legure titanija i vanadija koje se koriste u konstrukciji zrakoplova.¹²

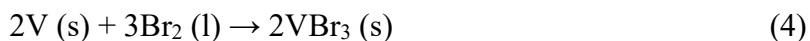
Legure vanadija, kroma i titanija koriste se za konstrukciju nuklearnih reaktora zbog velike izdržljivosti pri visokim temperaturama te su otporne na koroziju i ne reagiraju s alkalijskim metalima koji se ponekad koriste kao medij za izmjenu topline u nuklearnim reaktorima. Uz to, vanadij ima nizak apsorpcijski neutronske presjek i otporan je na oštećenja uzrokovana γ -zračenjem, što V/Cr/Ti legure čini superiornijima od nehrđajućeg čelika.¹²

2.1.1. Fizikalna i kemijska svojstva vanadija

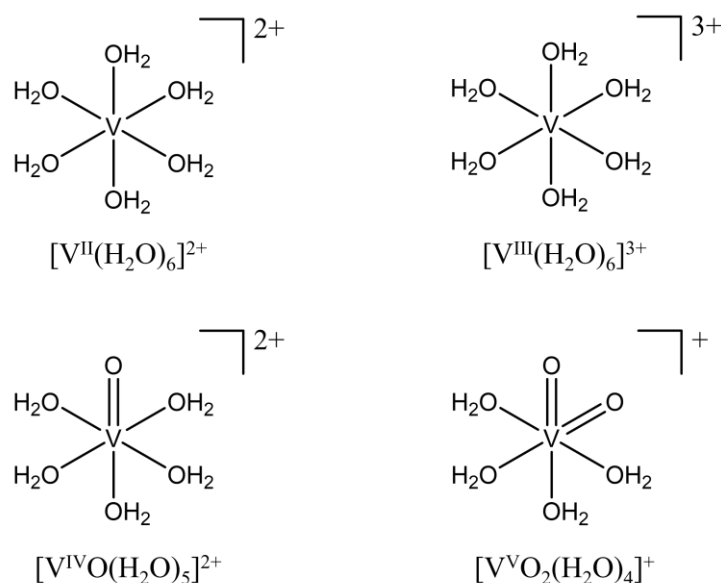
Čisti vanadij dobiva se de Boer-van Arkelovim postupkom, a prema nekim svojstvima (siva boja, čvrstoća i otpornost na koroziju) nalikuje titaniju.⁶ Jak je reducens (1) i u prisutnosti oksidansa presvlači se oksidnim filmom, što dovodi do njegove pasivizacije.¹³



Entalpija atomizacije vanadija iznosi $\Delta_a H^{\circ} (298 \text{ K}) = 514 \text{ kJ mol}^{-1}$, a talište mu je na otprilike 1700 °C.¹³ Ukoliko se vanadiju doda mala količina ugljika znatno se povisuje temperatura taljenja, budući da dolazi do nastajanja legure intersticijskog tipa.⁶ Ne reagira s lužinama i neoksidirajućim reagensima pri sobnoj temperaturi, osim s fluorovodičnom kiselinom, HF, a topljiv je u dušičnoj kiselini, HNO₃, koncentriranoj sumpornoj kiselini, H₂SO₄, i zlatotopci.¹³ Pri povišenim temperaturama reagira s većinom nemetala, kao što su halogenidi (2–5). Također, reagira s kisikom pri čemu nastaje smjesa oksida od kojih prevladava vanadijev(V) oksid, V₂O₅, ali i dušikom uz nastajanje intersticijskog nitrida VN, dok s arsenom, silicijem ili ugljikom tvori intersticijske i nestehiometrijske vrste.⁶



Uobičajena oksidacijska stanja vanadija su: +V, +IV, +III i +II, ali vanadij tvori spojeve i u oksidacijskom stanju (0) s π -akceptorskim ligandima (tablica 1).¹³ No, u kemiji vanadija ipak dominiraju spojevi vanadija(III), vanadija(IV) i vanadija(V).⁶ Za kemiju vanadija(IV) i vanadija(V) karakteristično je formiranje okso vrsta, a poznate kationske vrste $[V^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, $[V^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, $[V^{IV}O]^{2+}$ i $[V^VO_2]^+$ prikazane su na slici 2. Analogno titaniju i drugim prijelaznim elementima, vanadijevi halogenidi i oksohalogenidi pokazuju svojstva Lewisovih kiselina pa formiraju adukte s neutralnim ligandima i kompleksne halogenidne ione.¹⁴



Slika 2. Kationske vrste vanadija različitih oksidacijskih stanja koje nastaju u vodenoj otopini

U proučavanju spojeva vanadija koriste se različite spektroskopske metode. Tako se dijamagnetični vanadijev(V) ion ($[Ar] 3d^0$) najčešće ispituje ^{51}V NMR spektroskopijom uz druge spektroskopske tehnike, dok se paramagnetični vanadijev(IV) ion ($[Ar] 3d^1$) uglavnom proučava EPR spektroskopijom.^{2,15} Uz navedene tehnike, koriste se i FT-IR spektroskopija, UV/Vis spektroskopija, difrakcija rendgenskog zračenja i dr.^{2,16}

Tablica 1. Oksidacijska stanja i stehiometrija vanadija⁶

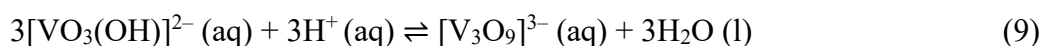
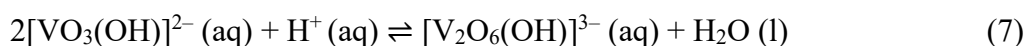
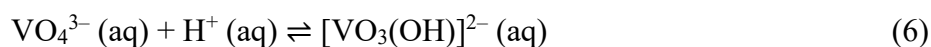
Oksidacijsko stanje	Koordinacijski broj	Geometrija	Primjer
- I	6	oktaedar	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, $\text{Li}[\text{V}(\text{bipy})_3] \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
0	6	oktaedar	$[\text{V}(\text{CO})_6]$, $[\text{V}(\text{bipy})_3]$
	7		$[\text{V}(\text{CO})_6\text{AuPPh}_3]$
+ I	6	oktaedar	$[\text{V}(\text{bipy})_3]^+$
		tetragonska piramida	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$
+ II	6	oktaedar	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$
+ III	3	trigonsko planarna	$[\text{V}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$
	4	tetraedar	$[\text{VCl}_4]^-$
	5	trigonska bipiramida	<i>trans</i> - $[\text{VCl}_3(\text{SMe}_3)_2]$, $[\text{VCl}_3(\text{NMe}_3)_2]$
	6 ^a	oktaedar	$[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, VF_3
+ IV	4	tetraedar	VCl_4 , $[\text{V}(\text{NEt}_2)_4]$, $[\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$
	5	kvadratna piramida	$[\text{VO}(\text{acac})_2]$
		trigonska bipiramida	$[\text{VO}(\text{SCN})_4]^{2-}$, VCl_5^- <i>trans</i> - $[\text{VOCl}_2(\text{NMe}_3)_2]$
	6 ^a	oktaedar	VO_2 (rutil), K_2VCl_6 , $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{py}]$
	8	dodekaedar	$[\text{VCl}_4(\text{diars})_2]$
+ V	4	tetraedar	VOCl_3
	5	trigonska bipiramida	VF_5 (g)
		kvadratna piramida	CsVOF_4
	6 ^a	oktaedar	VF_5 (s), $[\text{VF}_6]^-$, $[\text{VO}(\text{ox})_2]^{3-}$
7	pentagonska bipiramida	$[\text{VO}(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}^b$	

^a Najvažnija stanja.^b Sadrži i mono- i didentatno vezane $-\text{NO}_3$ skupine.

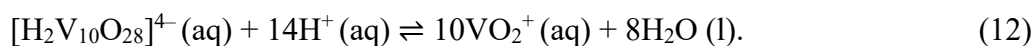
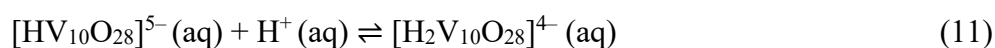
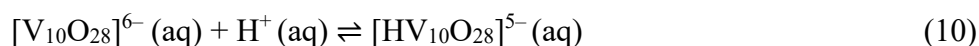
2.1.2. Vanadati

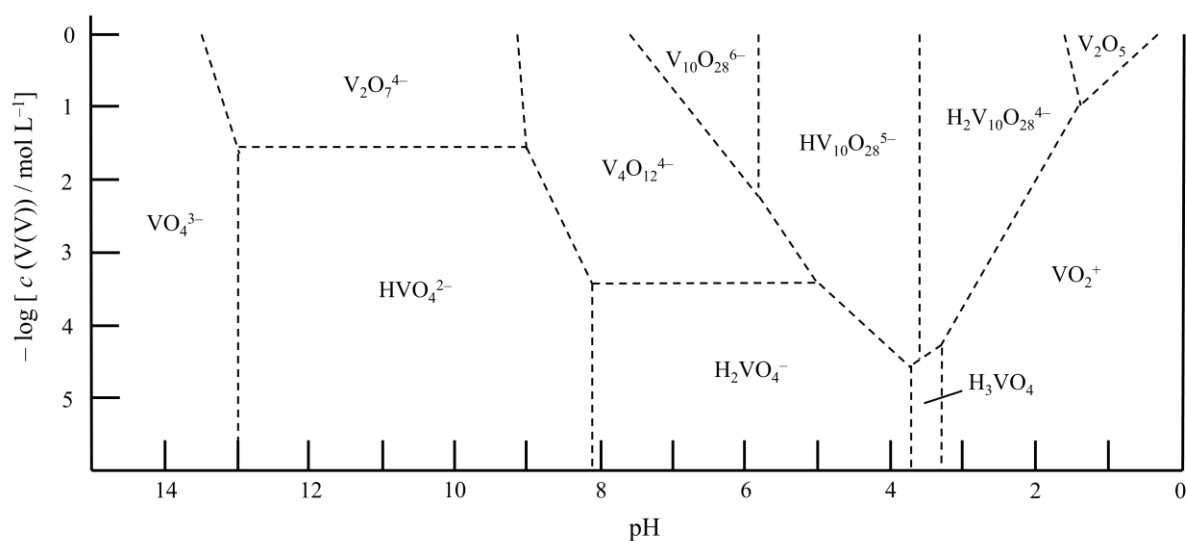
Otapanjem vanadijeva(V) oksida u vodenoj otopini natrijeva hidroksida nastaje bezbojna otopina u kojoj dolazi do nastanka ortovanadata, odnosno VO_4^{3-} vrste.^{17,18} Ta je vrsta dominantna u vrlo bazičnim uvjetima, što je vidljivo iz dijagrama prikazanog na slici 3.¹⁸⁻²⁰ Kako se bazičnost otopine smanjuje, odnosno kiselost povećava, tako dolazi do protonacije oksido skupine i kondenzacije ortovanadata uz eliminaciju molekule vode te nastajanja različitih poliokso vrsta (6–12).¹⁸ U rasponu vrijednosti pH otopine između 8 i 13 posebno su stabilni monovadati, divanadati i metavanadati, a divanadati (poznati i kao pirovanadati) najmanja su polioksovanadatna vrsta.¹⁷ Dakle, u razrijeđenim otopinama vanadija(V) dolazi do nastanka brojnih intermedijernih vrsta koje mogu biti protonirane (slika 3). Pri $\text{pH} \approx 6,5$ otopina vanadija(V) postaje jarko narančasta zbog nastanka dekanadatnih vrsta sve do $\text{pH} \approx 2$ kada dolazi do taloženja crveno-smeđeg V_2O_5 koji daljnjim zakiseljavanjem prelazi u dioksovanadijev(V) kation, odnosno $[\text{VO}_2]^+$.^{17,18}

U bazičnim uvjetima pretpostavlja se sljedeća ravnoteža:¹⁸



dok je za kisele uvjete pretpostavljena ravnoteža:¹⁸



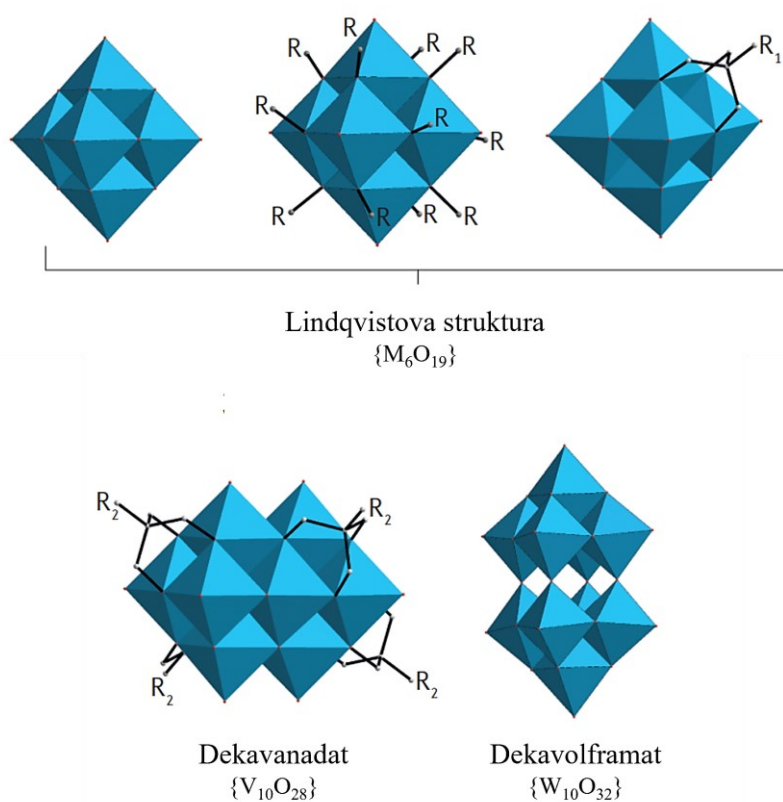


Slika 3. Približne koncentracije vanadija i vrijednosti pH otopine pri kojima je određena ionska vrsta vanadija(V) najstabilnija

Zbog složenih ravnoteža koje se uspostavljaju u otopini može doći do kristalizacije različitih vanadata, no njihova stehiometrija nije nužno odraz vrsta prisutnih u otopini. Moguća je ravnoteža između krutina i otopina bez da su u tim fazama prisutne jednake vrste, a ta se ravnoteža ponekad uspostavlja vrlo sporo. Ipak, iz narančaste se otopine vanadija(V) najčešće relativno brzo talože narančasti kristali koji su po kemijskom sastavu hidrati dekananadatih vrsta prisutnih u otopini. Međutim, ukoliko se takve otopine zagrijavaju moguće je izolirati i druge, slabije topljive vrste.¹⁸

2.2. Izopolioksovanadati

Polioksometalati klasa su anorganskih oksida, a prve je POM-ove opisao Berzelius 1826. godine. Iako su POM-ovi otkriveni početkom 19. st., njihova struktura i svojstva određeni su mnogo godina kasnije zahvaljujući razvoju modernih i sofisticiranih instrumentnih metoda.²¹ Ustanovljeno je da strukturu polioksometalata čine MO_6 oktaedarske komponente koje se međusobno povezuju kao što je prikazano na slici 4,² gdje je $M = V, Nb, Ta, Mo$ ili W .



Slika 4. Primjeri načina slaganja polioksometalatnih struktura²²

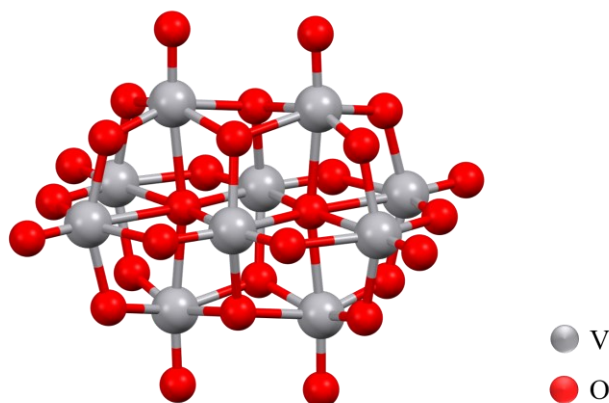
Zbog raznolikosti u veličini i strukturama POM-ova oni pokazuju različita svojstva i funkcije, a primjenu nalaze u katalizi, nanotehnologiji i medicini. Tako je prvo antikancerogeno djelovanje POM-ova zabilježeno je 1965. godine kada je Mukherjee opisao *in vivo* primjenu smjese $H_3[PW_{12}O_{40}]$, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ i kofeina na pacijentima koji boluju od raka probavnog sustava. To je potaknulo daljnja istraživanja lijekova na bazi POM-ova i mehanizama njihovih djelovanja. Iako POM-ovi pokazuju velik potencijal za inhibiciju različitih tumora, zbog nespecifičnih interakcija s biomolekulama i toksičnosti klinička upotreba im je ograničena.²³

2.2.1. Dekavanadati

Dekavanadati, opće formule $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$), podskupina su polioksometalata koji su karakteristični i za druge prijelazne metale d -serije poput niobija, tantala, molibdena i volframa.^{1,2,6,24} Dekavanadat ima duguljastu kompaktnu strukturu dimenzija $8,3 \times 7,7 \times 5,4 \text{ \AA}^3$ prikazanu na slici 5.²³

Kod dekavanadata postoje tri vrste ekvivalentnih vanadijevih atoma od kojih četiri leže izvan ravnine simetrije, četiri leže na ravnini simetrije, a dva su u središtu i svaki okružuje šest atoma kisika.^{6,16} Tri različita okruženja vanadijevih atoma mogu se razlikovati ^{51}V NMR spektroskopijom, a sami dekavanadat je zbog karakteristične žute ili jarko narančaste boje otopine moguće detektirati pri 360 i 400 nm UV/Vis spektroskopijom.²³

Dekavanadatni polianioni građeni su od dva središnja metalna centra i dvije skupine od četiri periferna MO_5 poliedra tetragonsko-piramidalne geometrije. Također, postoje četiri jedinstvene skupine kisikovih atoma koji povezuju atome metala na način da njih četrnaest povezuje dva metalna centra, osam ih je na perifernom položaju klustera polianiona i povezani su dvostrukom vezom na atom metala, četiri ih je povezano na tri metalna centra, dok su dva premošćujuća između šest metalnih atoma, čime daju atomu kisika oktaedarsku koordinaciju.^{6,16}



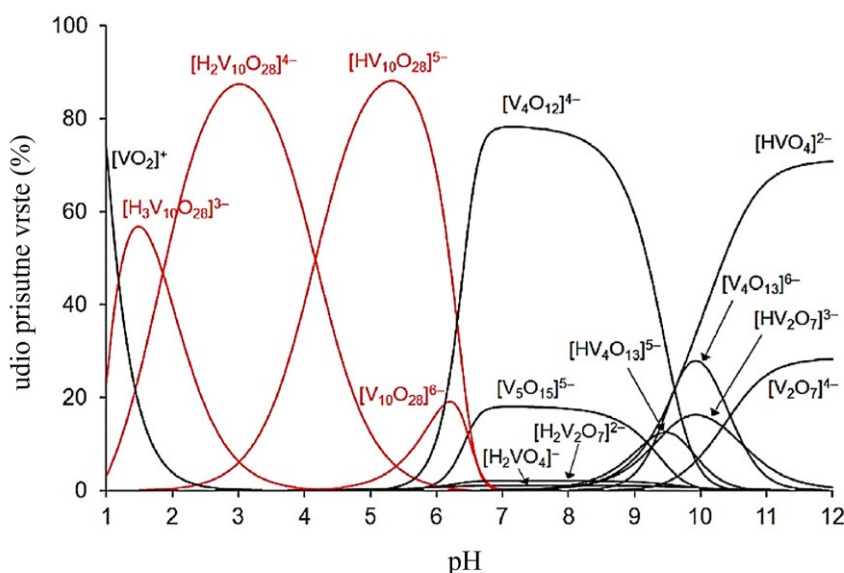
Slika 5. Struktura dekavanadata

Iako polioksovanadati najčešće sadrže vanadij u oksidacijskom stanju +V, otkriveni su i oni s mješovitim oksidacijskim stanjima vanadija, V(IV) te V(V). Takvi viševalentni polioksovanadati mogu biti građeni i od VO_5 kvadratno-piramidalnih gradivnih jedinki čime se razlikuju od klasičnih POM-ova što obogaćuje kemiju polioksovanadata.² Stoga je za očekivati

da polioksovanadati, kao što su dekavanadati, imaju raznolike aktivnosti zbog njihove bogate koordinacijske kemije.¹⁷

Dekavanadati su najstabilniji u rasponu vrijednosti pH između 2 i 7, u koncentriranoj otopini s obzirom na vanadij, kada je vidljivo narančasto obojenje otopine.^{16,23} No, ustanovljeno je da su dominantna vrsta u otopini čak i u neutralnim i bazičnim uvjetima gdje se očekuje da $\{V_{10}\}$ vrsta nije više termodinamički, već kinetički stabilna.²³ Ipak, podložni su promjenama tijekom vremena, pogotovo ako dolazi do promjena u vrijednosti pH ili koncentraciji otopine te mogu prijeći u druge stabilnije anione.^{1,16}

Promjenom vrijednosti pH otopine može doći do protonacije ili deprotonacije dekavanadata, što se može uočiti u ^{51}V NMR spektru, a time i do nastanka stabilnijih anionskih vrsta.¹⁶ Specijacijski profil (slika 6) prikazuje nekoliko protoniranih vrsta dekavanadata u rasponu vrijednosti pH od 2 do 6.²³ Zakiseljene narančaste otopine dekavanadata hidroliziraju zagrijavanjem ili kuhanjem neutralnih ili alkalnih otopina pri čemu dolazi do promjene boje i nastaju bezbojne otopine koje sadrže monomerne i oligomerne vanadate.²³ Ionske vrste u koje se dekavanadat u vodenoj otopini može transformirati su: VO_4^{3-} , $[V_2O_7]^{4-}$, $[V_4O_{12}]^{4-}$, $[V_5O_{14}]^{3-}$, kao i njihovi brojni protonirani oblici što je ilustrirano na slici 6.¹⁶



Slika 6. Ovisnost prisutnih vanadijevih(V) vrsta u otopini o vrijednosti pH, gdje je $c(V(V)) = 0,200 \text{ mol L}^{-1}$, crvenom bojom naznačene su dekavanadatne vrste²³

Polioksovanadati se stabiliziraju mrežom vodikovih veza koje tvore, pogotovo ako se radi o protoniranim dekanadatnim vrstama. Takve vrste mogu preko vodikovih veza ostvariti interakcije s brojnim biološkim molekulama. Ovo zapažanje može poslužiti za istraživanje okoline reverznih micela, budući da se njima stvara svojevrsni zaštitni kavez u stanici koji onemogućava razgradnju.¹⁷

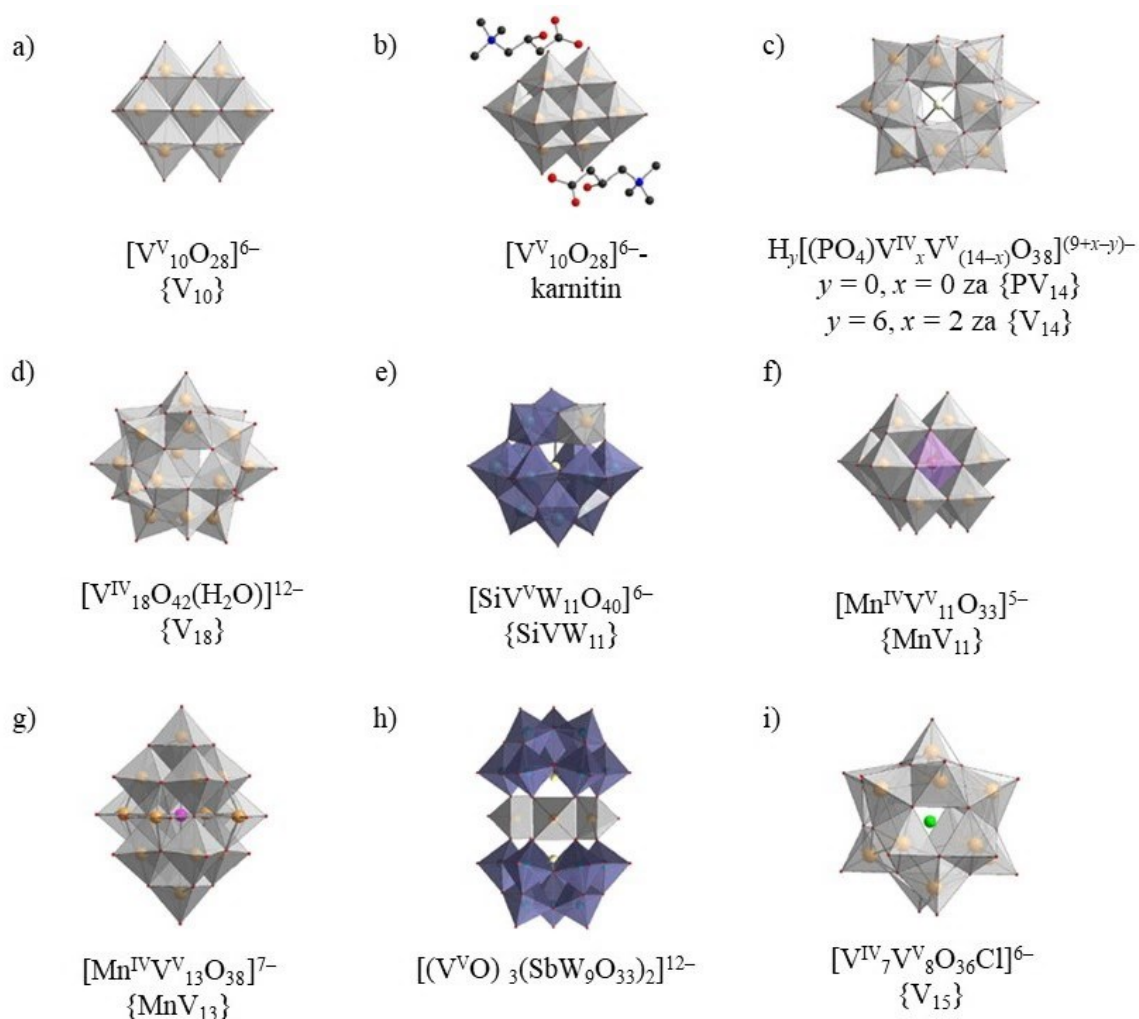
2.3. Heteropolioksovanadati

Osim izopolioksovanadata postoje spojevi u kojima se u strukturi polioksometalata jedan ili više metalnih oksoaniona $M=O$ ($M = W(IV), Mo(IV), V(V)$, itd.) mogu supstituirati ionima prijelaznih metala poput $Co(II)$ i $Mn(II)$ što je prikazano na slici 8g,^{2,24} a najčešće se radi o spojevima koji grade Kegginove, Andersonove ili Dawsonove strukture (slika 7).²²



Slika 7. Primjeri heteropolioksovanadatnih struktura²²

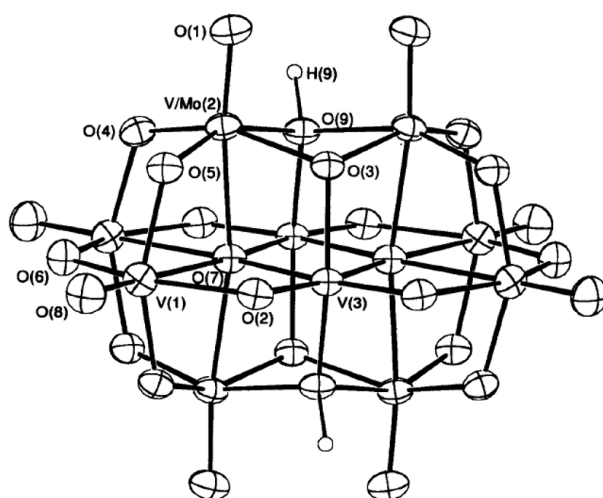
Izoliran je i velik broj dekavanadata u formi soli, opće formule $X_n[V_{10}O_{28}](H_2O)_n$, gdje X mogu biti: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cs^+ itd., koji mogu sadržavati od 16 do 22 molekule vode.¹⁶ Ako u nekoj vrsti polianiona dolazi do povezivanja MO_6 oktaedara (slika 8f i 8g) ili MO_4 tetraedara (slika 8c) oko heteroatoma, poput $P(V)$ ili $As(V)$,^{2,24} takvi se polianioni nazivaju heteropolianionima, npr. $[Mn^{IV}V_{13}O_{39}]^{9-}$.⁶

Slika 8. Različiti tipovi polioksovanadata²

2.3.1. Molibdovanadati

Polioksomolibdati i polioksovanadati dobro su istraženi, no o strukturama polioksomolibdovanadata relativno se malo zna. Poznato je da Mo(VI) i V(V) imaju slične ionske radijuse (0,73 i 0,68 Å) i koordinacije zbog čega se mogu očekivati različite kombinacije sastava i struktura njihovih okso aniona.²¹ Sustavnim promjenama u njihovom sastavu moguće je mijenjati njihova svojstva. Na primjer, zamjenom Mo(VI) s V(V) može se promijeniti redoks potencijal polioksometalata.²⁵

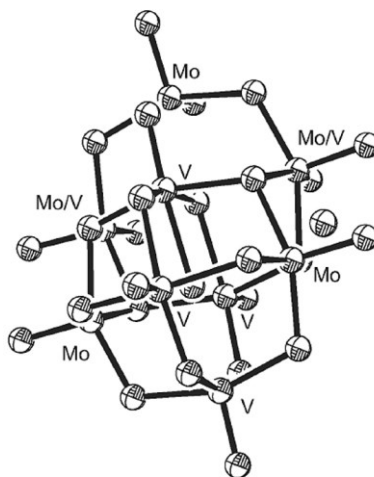
Primjer polioksomolibdovanata je kompleksni spoj kemijske formule $[N(CH_3)_4]_4[H_2MoV_9O_{28}]Cl \cdot 6H_2O$ u čijoj je strukturi samo jedan vanadij(V) supstituiran jednim molibdenom(VI) u perifernom položaju (engl. *capping site*), a u potpunosti su protonirani trostruko premošćujući atomi kisika, dok su dvostruko premošćujući kisikovi atomi protonirani u manjoj mjeri. Struktura kompleksnog aniona ovog spoja prikazana je na slici 9. Sve metal-metal udaljenosti u rasponu su vrijednosti od 3,065 do 3,207 Å, dok udaljenosti između vanadija i kisika odgovaraju vrijednostima poznatim iz literature, a koje ovise o vrsti okso liganda.^{21,26}



Slika 9. Prikaz $[H_2MoV_9O_{28}]^{3-}$ aniona²⁶

$(Hmorph)_6[Mo_4V_5O_{27}]Cl \cdot 6H_2O$ (morph = morfolin) prvi je primjer ove vrste molibdovanata koji je dobiven iz vodene otopine. Ovaj je spoj svojevrsni hibrid dekanadatne strukture u području bogatom vanadijem te β -oktamolibdatne strukture u regiji bogatoj molibdenom. Sačinjen je od devet MO_6 oktaedra koji dijele rubove s nasumično raspoređenim atomima molibdena i vanadija na dva periferna mjesta u području bogatom vanadijem. Kako je omjer $Mo : V = 4 : 5$, anion prikazan na slici 10 je asimetričan što ukazuje na statističku raspodjelu dvaju kiralnih $[Mo_4V_5O_{27}]^{5-}$ aniona. U području bogatom molibdenom protonirani su i terminalni i dvostruko premošćujući atomi kisika, dok su u području bogatom vanadijem protonirani samo dvostruko i trostruko premošćujući atomi kisika. Vodikove veze koje se tako ostvaruju rezultat su negativnog naboja na atomima kisika i steričkih učinaka voluminoznih morfolinijevih kationa te samog pakiranja u kristalnoj rešetci. U spoju $(Hmorph)_6[(V^{IV}, V^V, Mo_{10})-VO_{40}] \cdot 3H_2O$ kation je jednak kao i u potonjem primjeru, no omjer $Mo : V$ je veći. Ovaj je molibdovanadatni anion dobro poznate Kegginove strukture u kojoj je VO_4 tetraedar u

središtu, a okružuje ga dvanaest MO_6 oktaedara s nasumičnom raspodjelom 10Mo(VI), V(IV) i V(V) vrsta.²¹



Slika 10. Prikaz $[\text{Mo}_4\text{V}_5\text{O}_{27}]^{5-}$ aniona²¹

Primjeri molibdovanadata u kojima je na metalni centar koordiniran oksalatni anion kao ligand su: $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{24}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, čiji je anion sačinjen od šest $\{\text{MoO}_6\}$ i dvije $\{\text{VO}_6\}$ strukturne jedinice koje dijele stranicu strukture tipa $\gamma\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, i $[\text{H}_2\text{Mo}_2\text{V}_2\text{O}_{12}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, u kojem je anion strukture s $\{\text{M}_4\text{O}_{16}\}$ jezgrom tipičnom za sustav molibdat-ligand i vanadat-ligand. Didentatni oksalatni ligandi u oba su molibdovanadata vezani na vanadijeve ione te su u obje strukture molibdovanadatni anioni međusobno povezani brojnim vodikovim vezama koje se ostvaruju preko molekula vode i amonijevih iona.²¹

Uočeno je da su hibridni materijali temeljeni na polioksometalatima molibdena i vanadija specifičnih svojstva, poput POM-ova.²¹ Polioksomolibdovanadati od posebnog su interesa kao redoks-katalizatori, budući da se mogu reoksidirati molekulskim kisikom zbog čega su primjenjivi u različitim reakcijama oksidacije,^{21,25,27} a kako bi se procijenila željena molekulska struktura i morfologija te proširile primjene takvih materijala u katalizi, analitičkoj i kliničkoj kemiji, biokemiji, biomedicini, fotokemiji te u uređajima potrebno je razumjeti odnos između strukture i sinteze polioksomolibdata, hibridnih struktura polioksomolibdovanadata i njihove funkcionalizacije organskim ili anorganskim molekulama,²¹ zbog čega se intenzivno provode ispitivanja ovakvih sustava kako bi takvi materijali našli stvarnu primjenu.

2.4. Poliooksovanadati u biološkim sustavima

Lijekovi na bazi metala dugi se niz godina primjenjuju u liječenju različitih infekcija, neurodegenerativnih bolesti, dijabetesa i tumora. Neki od najučinkovitijih lijekova te vrste su cisplatin, karboplatin i oksaliplatin. No, zbog slabe apsorpcije tih lijekova, njihove nespecifičnosti i kemorezistencije ograničena im je klinička upotreba. Stoga se medicinska anorganska kemija usredotočuje na dizajn i sintezu novih lijekova na bazi metala koji prevladavaju navedene komplikacije.⁸ Jedan od metala koji se ispituje za tu svrhu upravo je vanadij.

Više od stotinu godina poznato je da vanadij pokazuje antidiabetička svojstva, čak i prije otkrića inzulina.^{2,28} Ta su svojstva uočena i kod jednostavnih soli vanadija, ali i manjih oksovanadata i poliooksovanadata poput $\{V_{10}O_{28}\}$.^{1,2,16} Nedavna istraživanja ukazuju na korisna svojstva poliooksovanadata u borbi protiv bakterija otpornih na lijekove, a osim antibakterijskih, pokazuju i antivirusna svojstva, ali i anti-HIV te antitumorsko djelovanje.^{2,3,16,29} Pretpostavlja se da su ta svojstva posljedica raznolikih načina koordinacije i oksidacijskih stanja vanadija.

Organski lijekovi, osim prolijekova, u ciljane organe dopijevaju nepromijenjeni, što nije slučaj kod lijekova na bazi metala zbog njihove specijacijske kemije. Tako u biološkim tekućinama lijek na bazi metala može biti podvrgnut različitim kemijskim promjenama, odnosno gotovo se svako molekularno svojstvo koje utječe na prepoznavanje i reaktivnost kompleksa s ciljnim biološkim makromolekulama može promijeniti.^{2,21} Takva kemijska promjena može biti: izmjena liganada, redoks reakcije na ionu metala, proteinima i metabolitima, hidroliza te metaboličke transformacije nakon vezanja iona metala na metabolite i proteine, a takve su promjene upravo predmet istraživanja.²

Antibakterijski mehanizmi djelovanja poliooksovanadata uključuju: promjene u morfologiji stanica, interferencije u prijenosu iona, inhibiciju sinteze mRNA te interferencije metaboličkih puteva i procesa signalizacije. Antivirusno se djelovanje pak temelji na: inhibiciji virusne mRNA polimeraze, inhibiciji vezanja virusa na stanicu domaćina, inhibiciju prodiranja virusa i interakcije s virusnim proteinima. Osim antibakterijskih i antivirusnih svojstava, proučavano je i antitumorsko djelovanje poliooksovanadata. Iako je mehanizam djelovanja još uvijek nepoznat, poznato je da uzrokuju promjene u morfologiji stanica i aktivaciju putova apoptoze.²

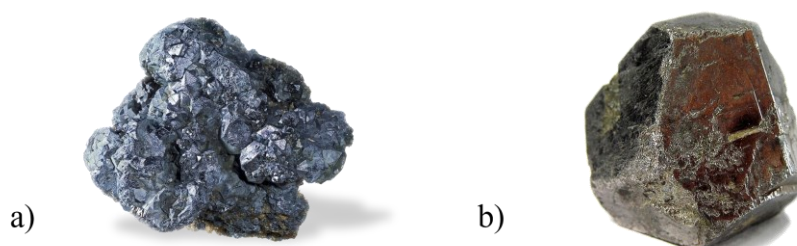
Nisu svi poliooksovanadati stabilni u fiziološkim uvjetima zbog čega je potrebno poznavati prisutnu vrstu kako bi joj se pravilno mogla pripisati biološka aktivnost. Stoga je potrebno u svakom istraživanju uzeti u obzir stabilnost poliooksovanadatne vrste u danim eksperimentalnim uvjetima. Nedostatak informacija o stabilnosti tih vrsta mogao bi dovesti do pogrešnog tumačenja njihovih učinaka u biomedicinskoj ili biološkoj primjeni. Primjerice, na inkubaciju poliooksovanadata proteinima ili izlaganje kulturama stanica tijekom duljih vremenskih razdoblja (do 72 h) i fiziološkoj temperaturi (37 °C) u vodenom mediju znatno mogu utjecati specifični eksperimentalni uvjeti pa treba najprije utvrditi je li vrsta u danim uvjetima stabilna i tek onda pripisati opažene učinke okarakteriziranom kemijskom spoju.²

Dekavanadat, $\{V_{10}O_{28}\}$, stabilan je izopoliooksovanadat pa je proučavanje njegove reaktivnosti i reaktivnosti njegovih derivata od velike važnosti kako bi se otkrili njegovi biološki učinci. Dekavanadat interagira s proteinima, odnosno enzimima poput protein tirozin fosfataze, ATP-aze P-tipa, RNA trifosfataze, miozina i aktina.²⁴ Otopine koje sadrže $\{V_{10}\}$ vrste i u kojima je prisutan V(V) žute su ili svjetlonarančaste boje, budući da apsorbiraju svjetlost valnih duljina između 600 i 400 nm pa se UV/Vis spektroskopija pokazala kao korisna metoda u ispitivanju i praćenju reakcija u kojima sudjeluju $\{V_{10}\}$ vrste. Ovom se tehnikom može pratiti stabilnost dekavanadata, čak i pri niskim koncentracijama (mmol L^{-1}) kakve su pronađene u ljudskom organizmu nakon njegove primjene.²

Potencijalno korištenje dekavanadata u medicini je široko, no i dalje se postupa s oprezom kod liječenja ljudi. Iako postoje dokazi da su vanadij i njegovi oksoanioni esencijalni nutrijenti zasad to još nije u potpunosti utvrđeno. Poznato je da visoke doze vanadija u tijelu mogu biti izuzetno toksične te da je većina vanadijevih spojeva štetna za ljudsko zdravlje. Razlog tome je slaba apsorpcija vanadijevih spojeva u gastrointestinalnom sustavu, a otkriveno je da dekavanadati i drugi oksovanadatni anioni utječu na raspodjelu metala u stanicama i aktivnost membranskih lipida, ali uzrokuju i oštećenje crijevnih tkiva te staničnih membrana ako su prisutni u visokim koncentracijama. Stoga se dekavanadati trebaju dalje proučavati kako bi se iskoristile njihove zdravstvene dobrobiti, ali i uklonili rizici koje mogu predstavljati za ljudsko tijelo.¹⁶

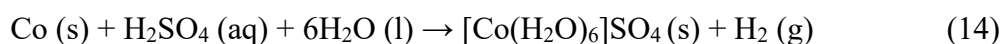
2.5. Kobalt

Kobalt je plavo-bijeli metal velike tvrdoće koji se u prirodi uvijek pojavljuje zajedno s niklom, a često i arsenom. Talište kobalta iznosi 1493 °C i feromagnetičan je metal, s Curijeovom temperaturom 1121 °C. Najvažniji minerali kobalta su smaltit (CoAs₂) i kobaltit (CoAsS) prikazani na slici 11, ali glavni tehnički izvori kobalta su arsenske rude nikla, bakra i olova.⁶



Slika 11. Minerali kobalta: a) smaltit,³⁰ b) kobaltit³¹

Standardni elektrodni potencijal Co²⁺/Co iznosi $E^\circ = -0,28$ V (13). Ne reagira s lužinama, ali polako se otapa u razrijeđenim mineralnim kiselinama (14), dok u kontaktu s koncentriranom dušičnom kiselinom dolazi do njegove pasivizacije. Pri povišenim temperaturama reagira s kisikom i vodenom parom čime nastaje kobaltov(II) oksid, CoO.^{6,13} Reagira s fluorom pri 247 °C i nastaje CoF₃, dok s klorom, bromom i jodom tvori binarni spoj opće formule CoX₂ (X = Cl, Br, I). S vodikom i dušikom ne reagira čak niti uz zagrijavanje, no može reagirati s borom, ugljikom, fosforom, arsenom i sumporom.¹³ Kako bi se proizvele vrlo reaktivne sitne čestice čistog kobalta potrebno je reducirati kobaltov(II) klorid, CoCl₂, s litijevim naftalenidom u dimetoksietanu,⁶ a fino usitnjeni kobalt je piroforan.¹³

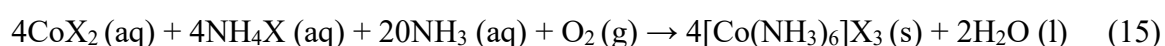


Najviše oksidacijsko stanje kobalta je +IV, ali za njegovu su kemiju najvažnija oksidacijska stanja +III i +II, dok se niža oksidacijska stanja mogu se pronaći u organometalnim spojevima s π -akceptorskim ligandima.¹³

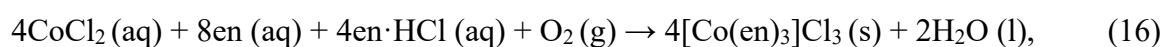
2.5.1. Kompleksni spojevi kobalta(III)

Zabilježen je velik broj kompleksnih spojeva kobalta(III). Budući da podliježu reakcijama izmjene liganada relativno sporo, temeljito su izučavani i većina znanja o izomeriji, vrstama reakcija i općenita saznanja o svojstvima oktaedarskih kompleksa temeljena su na istraživanjima kompleksa kobalta(III). Gotovo svi diskretni kompleksni spojevi kobalta(III) oktaedarske su geometrije, no poznati su i spojevi tetraedarske i planarne geometrije te geometrije kvadratne antiprizme.⁶

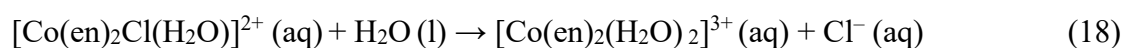
Kobalt(III) pokazuje poseban afinitet prema ligandima s dušikovim atomom kao donorom pa ne čudi da većina njegovih spojeva sadrži NH₃, etilendiaminske, NO₂ i SCN skupine. Uz to, česti su i kompleksi kobalta(III) s halogenidima i molekulama vode. Takvi spojevi obično nastaju reakcijama koje se odvijaju u nekoliko koraka, počevši s oksidacijom akva kompleksa kobalta(II) kisikom ili vodikovim peroksidom u prisutnosti željenog liganda, često uz površinski aktivan katalizator poput aktivnog ugljena. Primjerice, ako se kroz vodenu otopinu kobaltove(II) soli, CoX₂ (X = Cl, Br, NO₃), koja sadrži amonijak, odgovarajuću amonijevu sol i aktivni ugljen provodi kisik, moguće je prirediti heksaamminkobaltovu(III) sol uz dobar prinos (15). No, u odsutnosti aktivnog ugljena uglavnom dolazi do zamjene liganda čime mogu nastati produkti poput [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ i [Co(NH₃)₄(CO₃)]⁺.⁶



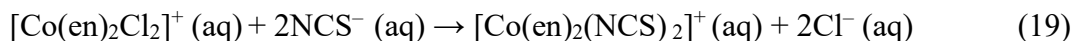
Sljedeća reakcija oksidacije (16) nalikuje prethodnom primjeru.⁶



gdje je en = C₂H₄(NH₂)₂. Sličnom reakcijom u kiselim uvjetima s HCl nastaje zelena sol *trans*-[Co(en)₃Cl₂][H₅O₂Cl₂], a HCl gubi zagrijavanjem. Ovaj *trans* izomer može prijeći u crveni *cis* izomer ukoliko dolazi do isparavanja neutralne vodene otopine između 90 i 100 °C. Oba se izomera zagrijavanjem u vodi okružuju molekulama vode i prelaze u akva komplekse (17–18).⁶



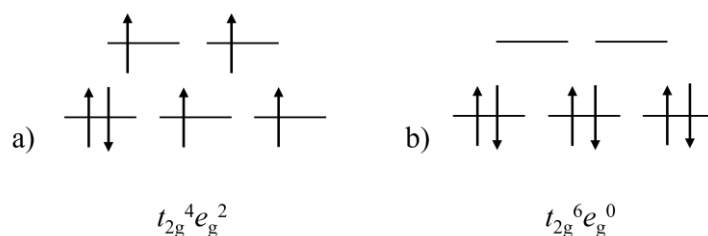
Ukoliko se otopini dodaju drugi anioni, poput NCS^- dolazi do nastajanja $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$ vrsta (19):⁶



Navedene reakcije ilustriraju samo djelić raznovrsne kemije kompleksnih spojeva kobalta(III) s ligandima koji koordinacijsku vezu ostvaruju preko dušikovih donorskih atoma. No, uz brojne mononuklearne amino-komplekse kobalta(III) važno je navesti i kompleksne spojeve u kojima hidrokso- (OH^-), perokso- (O_2^{2-}), amido- (NH_2^-) i imido- (NH^-) skupine imaju premošćujuću ulogu. Neki karakteristični spojevi ove vrste su: $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\mu\text{-O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\mu\text{-OH})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$, $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})_3\text{Co}(\text{OH})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ i $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NH}_2)_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$. Drugi važni kompleksni spojevi kobalta(III) su heksacijano kompleksi, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, i kompleksi u kojima su ligandi koordinirani preko kisikovih atoma. Neki od primjera takvih spojeva, odnosno iona su: $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{py})_2]^-$ i $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ (py = piridin, acac = acetilacetonat, tj. pentan-2,4-dionat).⁶

2.5.2. Elektronske strukture kompleksnih spojeva kobalta(III)

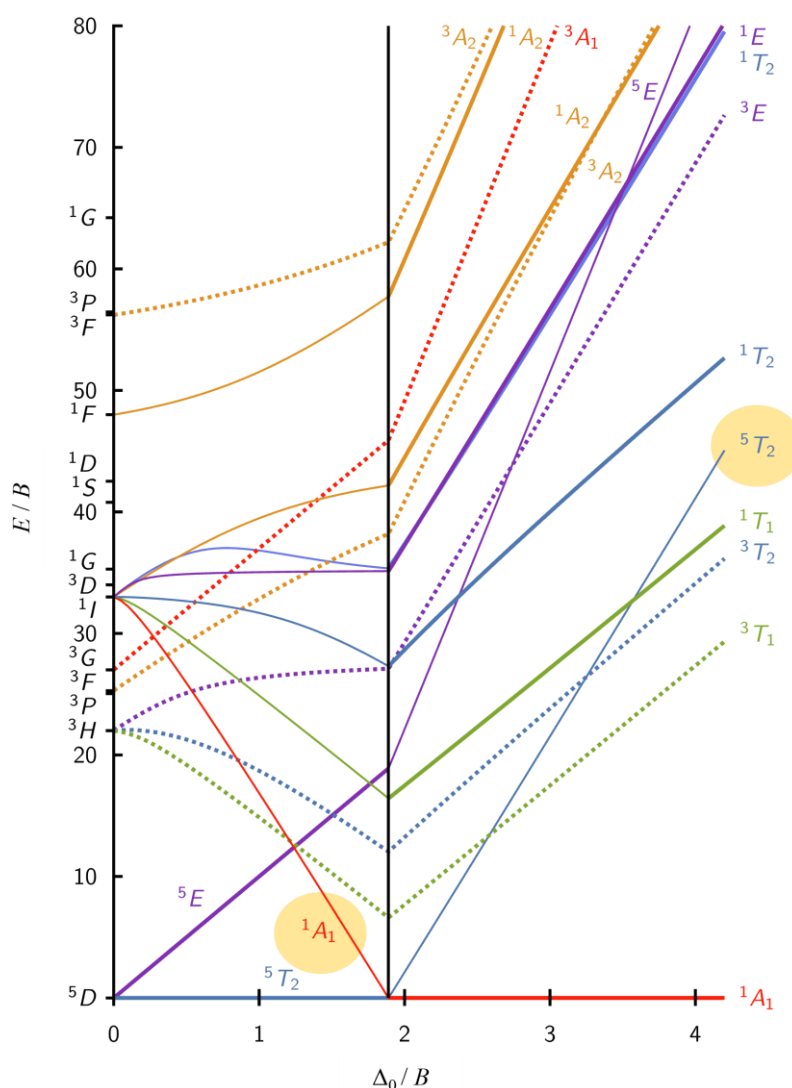
Slobodni ion kobalta(III), Co^{3+} , elektronske je konfiguracije $[\text{Ar}]3d^6$ zbog čega su prema teoriji kristalnog polja moguća dva razmještaja elektrona: $t_{2g}^4e_g^2$ i $t_{2g}^6e_g^0$ koji odgovaraju visokospinskoj, odnosno niskospinskoj konfiguraciji prikazanim na slici 12.



Slika 12. Različiti razmještaji elektrona d^6 elektronske konfiguracije:
a) visokospinska, b) niskospinska

Iz Tanabe-Sugano dijagrama prikazanog na slici 13, a koji pomaže predvidjeti apsorpciju elektromagnetskog zračenja koordinacijskih spojeva metala tetraedarskih i oktaedarskih

kompleksa, vidljivo je da $^1A_{1g}$ stanje koje odgovara visokoenergetskom singletnom stanju slobodnog iona naglo pada i siječe $^5T_{2g}$ stanje pri niskim vrijednostima E/B . Konstruirani dijagrami i eksperimentalno dobiveni spektroskopski podatci objašnjavaju činjenicu da su niskospinski oktaedarski kompleksni spojevi kobalta(III) najstabilniji i kinetički inertni, odnosno gotovo svi poznati kompleksi uključujući $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ su niskospinski te dijamagnetični, izuzev $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ i $[\text{CoF}_6]^{3-}$.^{6,32} Zbog navedenog ligandi vezani na Co(III) nisu labilni pa preparativne metode kompleksa kobalta(III) često uključuju oksidaciju odgovarajuće vrste kobalta(II), obično *in situ*.¹³



Slika 13. Tanabe-Sugano dijagram iona prijelaznog metala d^6 elektronske konfiguracije, $C = 4,5 B$ gdje su C i B Racahovi parametri³³

2.5.3. Uloga kompleksnih spojeva kobalta(III) u nastajanju polioksometalata

Kako bi se polioksometalati s velikim negativnim nabojem stabilizirali potrebni su im protuioni.⁴ Osim što protuioni stabiliziraju naboj, mogu imati i ulogu predloška te značajno utjecati na proces samoudruživanja i usmjeravati nastanak polioksometalatnih struktura.^{4,34} Općenito, predlošci mogu sadržavati informaciju potrebnu za organiziranje gradivnih jedinica kako bi se one povezale na specifičan način.³⁵ Ovisno o njihovoj veličini, naboju i topljivosti mogu stabilizirati gradivne jedinice u otopini i utjecati na strukturne značajke konačne vrste.⁴

Sinteza kojom upravljaju protuioni oslanja se na katione koji ne samo da ostvaruju elektrostatske interakcije, nego mogu i formirati usmjerene supramolekulske interakcije poput vodikove veze s makroanionom.³⁴ Stoga se kao protuioni ili izvori liganada mogu koristiti kompleksi prijelaznih metala prve prijelazne serije koji sadrže redoks-aktivne ligande poput oksalatnog, $C_2O_4^{2-}$, ili sulfitnog, SO_3^{2-} , aniona.^{4,34} Utvrđeno je da su voluminozni kationi korisni u sprječavanju brze agregacije polioksometalata, stabilizaciji intermedijernih gradivnih jedinica i usmjeravanju njihovog samoudruživanja u nove strukture.³⁴

Jedan od takvih kationa koji se koristio u sintezi brojnih polioksometalata jest $\{Co(NH_3)_n\}$. Takamizawa i sur. istraživali su njegovu ulogu kao anionskog receptora pri čemu kombinacija elektrostatskih interakcija, kao što su vodikove veze i ion-ion interakcije, omogućuje određenu selektivnost prema danim anionima.³⁴

Također je u tu svrhu korišten i $[Co(en)_3]^{3+}$ kation. U istraživanju Cindrić i sur. postulirano je da vrijednost pH otopine te sposobnost ostvarivanja vodikovih veza protuiona utječu na reakcije kondenzacije polioksomolibdata. To je dodatno potkrijepljeno izolacijom produkata $[Co(C_2O_4)(en)_2]_2[MoO_4] \cdot 9H_2O$ i $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_7O_{24}] \cdot 8H_2O$ dobivenim iz reakcija s $[Co(C_2O_4)(en)_2]^+$ i $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kao protuionima koje su provedene pri istim uvjetima pH otopine. U navedenom je istraživanju uočeno da dobivene polioksomolibdate stabiliziraju trodimenzijske mreže vodikovih veza koje se ostvaruju između izopolimolibdatnih aniona i $[Co(en)_3]^{3+}$ protuiona.⁵ Budući da je ovo područje istraživanja tek nedavno od interesa, potrebno je provesti još mnoga ispitivanja kako bi se u potpunosti odgonetnula uloga kompleksa kobalta(III) koju imaju u formiranju polioksometalata.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i instrumentne metode

3.1.1. Materijali

Otapala i polazne supstancije korištene u postupcima opisanim u ovom radu komercijalno su dostupni i upotrebljavani bez prethodnog pročišćavanja. Za pripravu dobivenih spojeva korišteni su:

amonijak, $w = 25 \%$ (p.a., *T.T.T.*), amonijev karbonat, $w = 99 \%$ (p.a., *T.T.T.*), amonijev metavanadat, $w = 99 \%$ (p.a., *Merck-Alkaloid*), etanol, $w = 96 \%$ (p.a., *Gram-Mol*), jantarna kiselina, $w = 99 \%$ (p.a., *AlfaAesar*), natrijev molibdat dihidrat, $w = 99 \%$ (p.a., *Kemika*), kobaltov(II) nitrat heksahidrat, $w = 99 \%$ (p.a., *Merck*), oksalna kiselina dihidrat, $w = 99,5 \%$ (p.a., *T.T.T.*), vodikov peroksid, $w = 30 \%$ (p.a., *T.T.T.*).

3.1.2. Elementna analiza

Uzorci izoliranih kompleksnih spojeva identificirani su metodom elementne mikroanalize u servisnom laboratoriju u okviru Zavoda za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković.

3.1.3. Infracrvena spektroskopija (IR)

FT-IR spektri uzoraka prikupljeni su ATR tehnikom (engl. *attenuated total reflectance*) pomoću instrumenta *Spectrum Two* proizvođača *PerkinElmer* (pri sobnoj temperaturi, u spektralnom području od 4000 cm^{-1} do 450 cm^{-1} uz razlučivanje od 2 cm^{-1}). Za obradu krivulja korišten je softverski paket *Spectrum 10.4.2*.

3.1.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza uzoraka provedena je pomoću *TG/DSC 3+* instrumenta proizvođača *Mettler Toledo*. Odgovarajuća mjerenja provedena su u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C u struji kisika, uz brzinu protoka plina od 50 mL min⁻¹. Brzina zagrijavanja uzorka iznosila je 10 K min⁻¹, a za mjerenja korištene su posudice od aluminijske oksida, Al₂O₃, zapremine 70 µL. Za obradu krivulja korišten je softverski paket *STARe*.

3.1.5. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Mjerenja difrakcije na praškastim uzorcima provedena su na stolnom difraktometru za polikristalne uzorke, model *Aeris* proizvođača *MalvernPanalytical*, u Bragg Brentano ("theta-theta") geometriji. Uzorak je nanesen u tankom sloju na pločicu silicija. Maksimumi intenziteta prikupljeni su u 2θ kutnom području od 5° do 50°, uz korak od 0,043° i 7,14° te uz CuK_α zračenje pri sobnoj temperaturi. Za obradu podataka korišten je softverski paket *DiffraCTWD*.

3.1.6. Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (SCXRD)

Podatci za uzorke sakupljeni su na difraktometru *XtaLAB Synergy-S diffractometer* s CuK_α (1,54184) zračenjem na 170 K. Podatci su obrađeni softverskim paketima *CrysAlis*, *WinGX* i *OLEX2*. Sve su strukture utočnjene programom *SHELX*. Ilustracije struktura načinjene su softverskim paketom *Mercury*.

3.2. Priprava ishodnih supstancija

3.2.1. Priprava $[Co(CO_3)(NH_3)_4]NO_3 \cdot 1/2H_2O$

U 24 mL vode otopi se 8,00 g amonijeva karbonata, $(NH_4)_2CO_3$, i u dobivenu se suspenziju doda 24 mL 25 %-tne otopine amonijaka uz miješanje. Zatim se u 12 mL destilirane vode otopi 6,00 g kobaltova(II) nitrata heksahidrata, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, i u to se polagano dodaje prethodno pripremljena amonijakalna otopina $(NH_4)_2CO_3$. Dodatkom otopine amonijeva karbonata u otopinu kobaltove(II) soli nastaje gusti ljubičasti talog koji se miješanjem otopi pri čemu zaostaje ružičasta otopina. U tako priređenu otopinu polagano se dodaje kap po kap 4 mL 30 %-tne otopine vodikova peroksida, H_2O_2 .

Dobivena se otopina upari na $2/3$ početnog volumena uz postepeno dodavanje 2,00 g amonijeva karbonata uz kontrolu temperature koja ne smije prijeći $70\text{ }^\circ\text{C}$. Reakcijska se smjesa profiltrira vruća i filtrat se stavi na ledenu kupelj. Nastali se kristalni produkt profiltrira i ispere s 2 mL hladne vode, a zatim i s 5 mL 96 %-tne otopine etanola te se osuši na zraku.

3.2.2. Priprava $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$

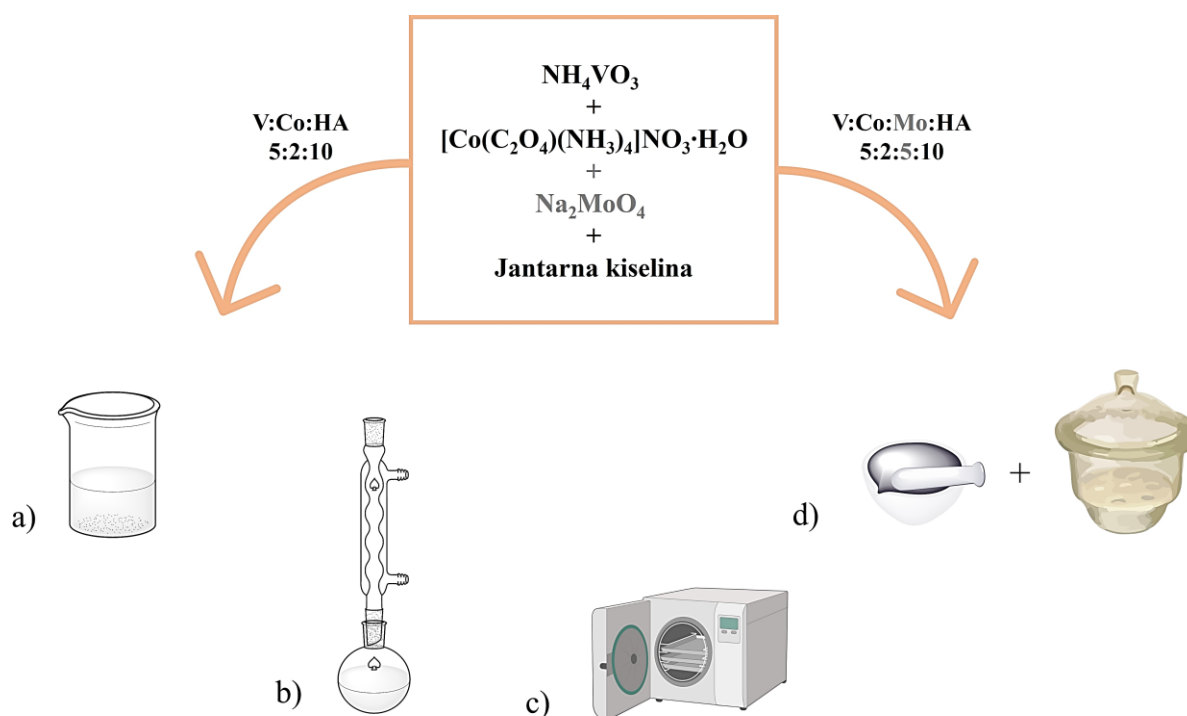
U 10 mL vode otopi se 1,00 g pripravljenog $[Co(CO_3)(NH_3)_4]NO_3 \cdot 1/2H_2O$, zagrije do $60\text{ }^\circ\text{C}$ uz lagano miješanje te se doda 0,50 g dihidrata oksalne kiseline, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Smjesa se zagrijava daljnjih 15 minuta nakon čega se ohladi na sobnu temperaturu. Ohlađena se smjesa profiltrira i dobiveni se ljubičasti produkt osuši.

Ljubičasti se produkt prekrystalizira u redestiliranoj vodi uz zagrijavanje do $60\text{ }^\circ\text{C}$, a zatim se profiltrira preko naboranog filter papira i ohladi do sobne temperature. Masa dobivenog $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ iznosi $m = 0,6057\text{ g}$ ($\eta = 9,25\text{ }%$).

3.3. Priprava polioksometalata

U istraživanju utjecaja tetraamminoksalatokobaltovog(III) nitrata monohidrata, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, na nastajanje dekavanadata korišteni su različiti sintetski postupci poput otopinske sinteze pri sobnoj temperaturi, otopinske sinteze uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese, sinteze u otopini pri povišenoj temperaturi i tlaku (hidrotermalna sinteza) i sinteze u čvrstom stanju (mljevenje uz dodatak otapala) uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari (slika 14).

Uz ispitivanje utjecaja kompleksnog spoja kobalta(III) na nastajanje polioksovanadata, željelo se utvrditi kakav je utjecaj natrijeva molibdata, Na_2MoO_4 , na nastanak konačnog produkta reakcije.



Slika 14. Shema sinteze polioksometalata: a) otopinska sinteza pri sobnoj temperaturi; b) otopinska sinteza uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese; c) hidrotermalna sinteza pri 110 °C; d) tekućinom potpomognuto mljevenje uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari

3.3.1. Priprava $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4][H_4V^{IV}_2V_8O_{28}] \cdot 6H_2O$

a) Otopinska sinteza pri sobnoj temperaturi

U čaši se u 10 mL vode otopi 60,5 mg amonijeva vanadata, NH_4VO_3 . U dobivenu se otopinu zatim doda 122,0 mg jantarne kiseline. U drugoj se čaši u 10 mL vode otopi 60,0 mg tetraamminoksalatokobaltovog(III) nitrata monohidrata, $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$, i dobivena se otopina pomiješa s prvotnom te se provjeri vrijednost pH otopine ($pH \approx 3,5$). Reakcijska se smjesa ostavi na sobnoj temperaturi u čaši prekrivenoj parafilmom.

Nakon dva dana iz reakcijske su smjese nastali narančasti kristali. Reakcijska je smjesa profiltrirana, a dobiveni je produkt ispran malim volumenom hladne vode. Masa nastalog produkta iznosi $m = 68,2$ mg ($\eta = 4,32$ %).

Ako se u reakcijsku smjesu u prvoj čaši, uz već navedene reaktante, doda i 125,0 mg natrijeva molibdata dihidrata, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, te se ta otopina pomiješa s otopinom $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ dolazi do promjene u vrijednosti pH otopine ($pH \approx 5$). Reakcijska se smjesa ostavi na sobnoj temperaturi u čaši prekrivenoj parafilmom.

Nakon pet dana iz reakcijske su smjese nastali narančasti kristali koji su profiltrirani i isprani malim volumenom hladne vode. Masa nastalog kristalnog produkta iznosi $m = 77,9$ mg ($\eta = 4,97$ %).

b) Otopinska sinteza uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese

U tikvici s okruglim dnom otopi se 60,0 mg $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ u 20 mL vode, doda 122,0 mg jantarne kiseline i 60,5 mg NH_4VO_3 . Smjesa se promiješa i provjeri se vrijednost pH otopine ($pH \approx 3,5$). Reakcijska se smjesa zagrijava uz povratno hladilo dva sata na temperaturi vrenja. Nakon dva sata reakcijska se smjesa ohladi na sobnu temperaturu i prebaci u čašu koja se zatvori parafilmom.

Nakon dva dana nastao je narančasti kristalni produkt. Reakcijska je smjesa profiltrirana i narančasti je produkt ispran malim volumenom hladne vode. Masa produkta iznosi $m = 80,6$ mg ($\eta = 5,10$ %).

Ukoliko se u reakcijsku smjesu doda 125,0 mg $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uz već navedene reaktante, vrijednost pH otopine se mijenja ($\text{pH} \approx 5$). Reakcijska se smjesa zagrijava uz povratno hladilo dva sata na temperaturi vrenja, nakon čega se ohladi na sobnu temperaturu i prebaci u čašu koja se zatvori parafilmom.

Nakon tri mjeseca iz otopine nastaje smjesa produkata mase $m = 63,7$ mg. Dobiveni su narančasti kristali i ružičaste kuglice.

c) Hidrotermalna sinteza pri 110 °C

U teflonskoj se posudici otopi 60,0 mg $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u 20 mL vode, nakon čega se u nju doda i 122,0 mg jantarne kiseline i 60,5 mg NH_4VO_3 . Reakcijska se smjesa promiješa, provjeri se vrijednost pH otopine ($\text{pH} \approx 3,5$) i posudica se zatvori te umetne u metalni držač koji se potom stavi u sušionik prethodno zagrijan na 110 °C. Nakon 90 minuta zagrijavanja, sušionik se isključi i posudica se ostavi hladiti u sušioniku. Reakcijska smjesa ohlađena na sobnu temperaturu prebaci se u čašu koja se zatvori parafilmom.

Idući dan nastao je kristalni produkt narančaste boje koji je profiltriran i ispran malim volumenom hladne vode. Masa nastalog produkta iznosi $m = 69,4$ mg ($\eta = 4,41$ %).

Kada se uz već navedene reaktante u teflonsku posudicu doda i 125,0 mg $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, provjeri se vrijednost pH otopine ($\text{pH} \approx 5$) i posudica se zatvori, umetne u metalni držač te se ponovi isti postupak kao i ranije. Reakcijska se smjesa ohlađena na sobnu temperaturu prebaci u čašu koja se zatvori parafilmom.

Nakon tri mjeseca iz otopine nastaje kristaliničan narančasti produkt. Nakon filtriranja i ispiranja produkta malim volumenom hladne vode određena mu je masa $m = 43,0$ mg ($\eta = 2,74$ %).

d) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz izlaganje produkta vodenoj pari

U metalnu posudicu doda se 60,0 mg $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60,5 mg NH_4VO_3 i 100 μL zasićene otopine jantarne kiseline. U posudicu je prije zatvaranja stavljena metalna kuglica i potom je položena na kuglični mlin. Mljevenje je provedeno uz frekvenciju od 25 Hz u trajanju

od 60 minuta. Nastali se narančasti produkt izvadi iz metalne posudice i premjesti u Petrijevu zdjelicu te ostavi stajati u atmosferi 100 %-tne vlažnosti.

Nakon 28 dana dolazi do nastanka naizgled praškastog produkta, no pod mikroskopom je vidljivo da su nastali sitni narančasti kristali za koje je usporedbom rendgenograma praha ustanovljeno da se radi o dekanadatu dobivenom u prethodno opisanim reakcijama.

Dodatkom 60,0 mg $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60,5 mg NH_4VO_3 , 125,0 mg $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 50 μL zasićene otopine jantarne kiseline u metalnu posudicu u koju je prije zatvaranja umetnuta metalna kuglica i postavljanjem te posudice na kuglični mlin, pokrene se mljevenje reakcijske smjese 60 minuta uz frekvenciju 25 Hz. Nastali se ljubičasti produkt izvadi iz metalne posudice i prebaci u Petrijevu zdjelicu te ostavi stajati u atmosferi 100 %-tne vlažnosti.

Nakon nekoliko dana nastaje smjesa produkata, od kojih je jedan kristaliničan i narančaste boje. Nakon daljnjeg stajanja produkta u reakcijskoj smjesi i izlaganja vlažnoj atmosferi dolazi do transformacije narančastih kristalića.

3.3.2. Priprava $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2 \text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tekućinom potpomognuto mljevenje uz izlaganje produkta vodenoj pari

U metalnu posudicu doda se 60,0 mg $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 60,5 mg NH_4VO_3 , 125,0 mg $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 50 μL zasićene otopine jantarne kiseline. U posudicu se prije zatvaranja umetne metalna kuglica, zatim se posudica položi na kuglični mlin. Započne se mljevenje uz frekvenciju od 25 Hz u trajanju od 60 minuta. Nastali se ljubičasti produkt izvadi iz metalne posudice i premjesti u Petrijevu zdjelicu te ostavi stajati u atmosferi 100 %-tne vlažnosti.

Nakon nekoliko dana nastaje smjesa produkata, od kojih je jedan žut i kristaliničan. Daljnjim stajanjem produkta u reakcijskoj smjesi i izlaganjem 100 %-tnoj vlažnosti atmosfere dolazi do transformacije nastalih žutih štapića.

3.3.3. Priprava $Na_3[H_3V_{10}O_{28}] \cdot 3H_2O$

Tekućinom potpomognuto mljevenje uz izlaganje produkta vodenoj pari

U metalnu se posudicu doda 60,0 mg $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$, 60,5 mg NH_4VO_3 , 125,0 mg $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, 50 μL zasićene otopine jantarne kiseline i metalna kuglica. Posudica se zatim položi na kuglični mlin uz pomoć kojeg se reakcijska smjese melje uz frekvenciju od 25 Hz u trajanju od 60 minuta. Nastali se ljubičasti produkt izvadi iz metalne posudice i premjesti u Petrijevu zdjelicu te ostavi stajati u atmosferi 100 %-tne vlažnosti.

Nakon nekoliko dana nastaje smjesa narančastih i žutih kristalnih produkata koji se transformiraju stajanjem u reakcijskoj smjesi i izlaganjem vlažnoj atmosferi. Ponovo nastaje smjesa produkata od kojih se mogu razabrati narančaste prizme.

3.3.4. Priprava $Na[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]_4[Mo_8V_5O_{40}] \cdot 9H_2O$

Tekućinom potpomognuto mljevenje uz izlaganje produkta vodenoj pari

U metalnu se posudicu doda 60,0 mg $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$, 60,5 mg NH_4VO_3 , 125,0 mg $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ i 50 μL zasićene otopine jantarne kiseline. Prije zatvaranja posudice u nju se umeće i metalna kuglica. Posudica se položi na kuglični mlin. Slijedi mljevenje reakcijske smjese 60 minuta uz frekvenciju 25 Hz. Nastali se ljubičasti produkt izvadi iz metalne posudice i prebaci u Petrijevu zdjelicu te ostavi stajati u atmosferi 100 %-tne vlažnosti.

Nakon nekoliko dana nastaje smjesa narančastih i žutih kristalnih produkata koji se transformiraju stajanjem u reakcijskoj smjesi i izlaganjem vlažnoj atmosferi. Ponovo nastaje smjesa produkata od kojih se mogu uočiti i ljubičasto-crveni štapići.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U okviru ovog diplomskog rada priređeno je četiri polioksometalatnih kompleksnih spojeva, od kojih su tri dekanadati: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**), a jedan od priređenih spojeva je molibdovanadat, $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Svim priređenim polioksometalatima određena je molekulska i kristalna struktura difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu. Osim toga, gotovo su svi pripremljeni spojevi identificirani temeljem podataka dobivenih elementnom (tablica 2) i termičkom analizom, podataka iz infracrvenih spektara te difraktograma praha. Zbog nedostatne količine nekih od priređenih produkata termogravimetrijsku analizu ((**3**) i (**4**)) te difrakciju rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku ((**2**), (**3**) i (**4**)) nije bilo moguće provesti.

Tablica 2. Rezultati elementne analize

	M_r	$w_e / \%$	$w_t / \%$
1. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1929,82	C: 4,55; H: 2,98; N: 11,56	C: 4,98; H: 3,34; N: 11,61
2. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1653,74	C: 2,87; H: 3,10; N: 6,53	C: 2,91; H: 3,17; N: 6,78
3. $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1083,44	H: 0,77	H: 0,84
4. $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2708,70	Nema podataka*	C: 3,55; H: 2,46; N: 8,28

*Količina uzorka nije bila dostatna za analizu.

4.1. Sinteza i karakterizacija $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

4.1.1. Sintetski uvjeti

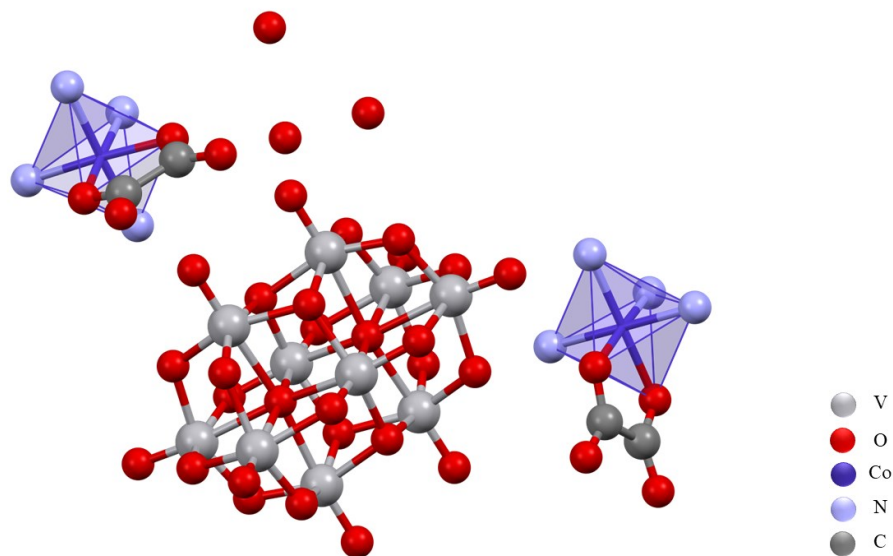
Spoj $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ priređen je u svim ispitanim sintetskim uvjetima: otopinska sinteza pri sobnoj temperaturi, otopinska sinteza uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese, sinteza u otopini pri povišenoj temperaturi i tlaku (hidrotermalna sinteza) i sinteza u čvrstom stanju (mljevenje uz dodatak otapala) uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari, bez i sa dodatkom natrijeva molibdata. No, ustanovljeno je da otopinskom sintezom uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese uz dodatak natrijeva molibdata nastaje smjesa navedenog produkta i ružičastih kuglica koje su zapravo nakupina sitnih štapčastih kristala koje nije bilo moguće razdvojiti iz smjese i okarakterizirati zbog njihove veličine. Usprkos tome snimljen je njihov infracrveni spektar (slika D6), a vrpce u području valnih brojeva oko 900 cm^{-1} upućuju da se najvjerojatnije radi o polioksu vrsti koja u strukturi sadrži molekule vode i/ili molekule amonijaka koje ostvaruju vodikove veze (široke vrpce iznad 3000 cm^{-1}).

4.1.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku

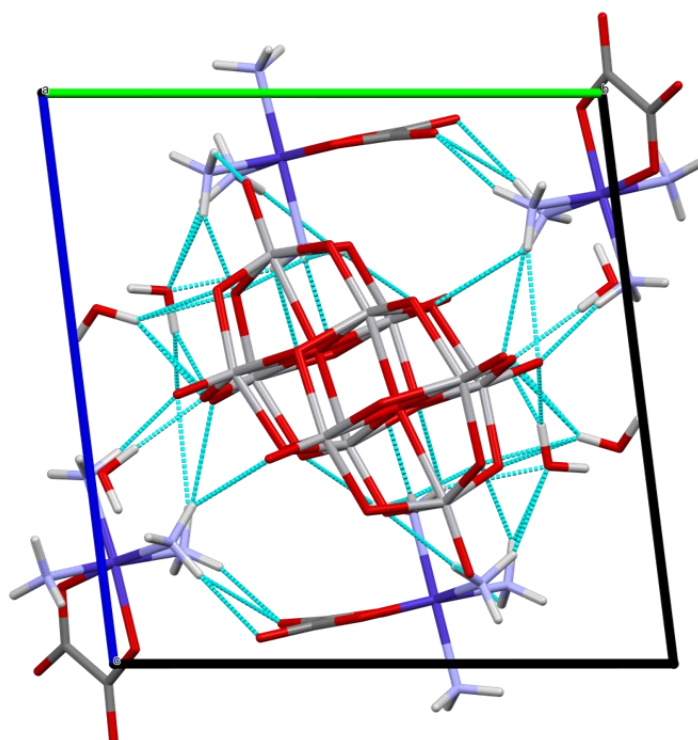
Molekulska i kristalna struktura kompleksnog spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utvrđena je difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (slike 15 i 16). Uzorak je izoliran iz reakcijske smjese u kojoj su $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jantarna kiselina bili podvrgnuti otopinskoj sintezi uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese (sinteza 3.3.1 b). Uzorak jediničnog kristala narančaste je boje i oblika pločice, a kristalizira u $P\bar{1}$ prostornoj grupi. Kristalografski podatci za pripremljeni spoj navedeni su u tablici D1. U asimetričnoj jedinici kompleksnog spoja (slika 15) nalaze se četiri oktaedarski koordinirana kompleksna kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, četverostruko protonirani dekanadat miješane valencije i šest molekula vode. Molekule vode, dekanadatni anion i kompleksni kation kobalta međusobno su povezani vodikovim vezama (slika 16).

Usporedbom difraktograma praha spojeva pripremljenih sintezama 3.3.1 a–c s generiranim difraktogramom praha za spoj $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (slike D2 i D3) vidljivo je da se oni podudaraju, što potvrđuje da navedeni spoj nastaje u svim ispitanim

sintetskim uvjetima. Ovo opažanje sugerira da u vodenoj otopini vanadija(V) pri ispitanim uvjetima prevladava upravo anion $[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}]^{4-}$.



Slika 15. Molekulska i kristalna struktura $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; vodikovi su atomi zbog jednostavnosti prikaza izostavljeni



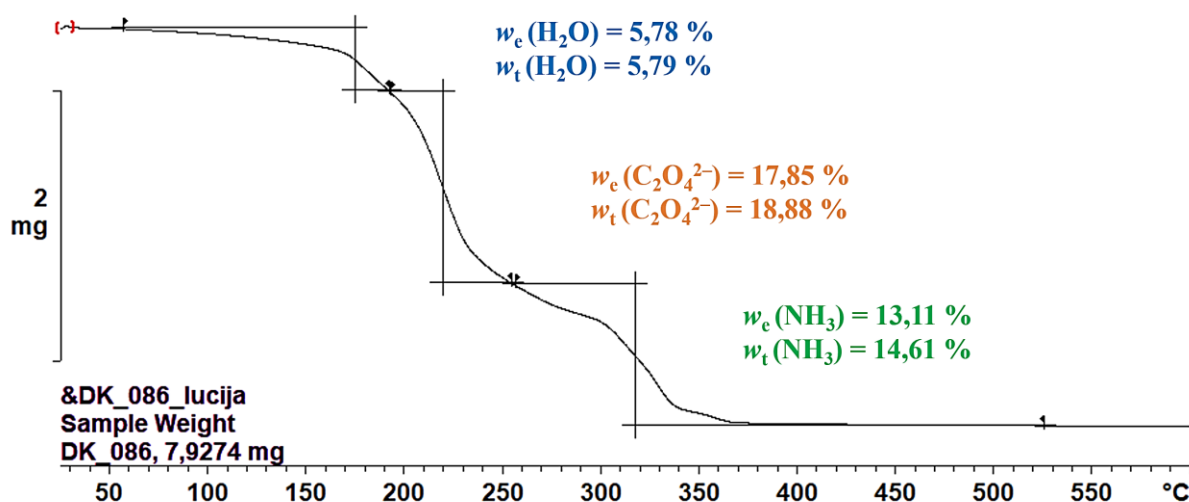
Slika 16. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž osi a ; plavim isprekidanim linijama prikazane su vodikove veze

4.1.3. Termogravimetrijska analiza

Uzorak pripremljenog spoja podvrgnut je i termogravimetrijskoj analizi (slika 17) pri čemu su uočena tri termička događaja. Prvi gubitak mase od 5,81 % detektiran je u temperaturnom intervalu od 99 do 192 °C. Teorijska vrijednost gubitka molekula vode iznosi 5,79 % iz čega se može zaključiti da u tom temperaturnom rasponu dolazi do gubitka svih šest molekula kristalizacijske vode.

Drugi termički događaj odvija se u rasponu temperatura od 193 do 258 °C, a gubitak mase iznosi 17,83 % što odgovara gubitku oksalatnih aniona ($w_t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 18,88\%$) u obliku ugljikova(IV) oksida. Dok se treći pad mase od 12,58 % može pripisati gubitku amonijaka u intervalu od 258 i 391 °C, budući da je izračunati gubitak mase 14,61 %.

Odnosno, drugi i treći korak predstavljaju raspad kationa pri čemu dolazi ili do nastanka smjese kobaltova(III) oksida i vanadijeva(V) oksida ($\Sigma w_t = 66,53\%$) ili smjese kobaltova(II) oksida i vanadijeva(V) oksida ($\Sigma w_t = 64,82\%$) jer je zbog prisutnih funkcijskih skupina uzorak u redukcijskoj sredini unatoč spaljivanju u struji kisika. Izgledniji je nastanak smjese kobaltova(II) oksida i vanadijeva(V) oksida obzirom da eksperimentalno određeni ostatak mase iznosi 63,14 %, no ne može se isključiti nastanak nestehiometrijskih oksida koji mogu objasniti razlike u eksperimentalnim i teorijskim vrijednostima masenih udjela.

Slika 17. Termogram spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

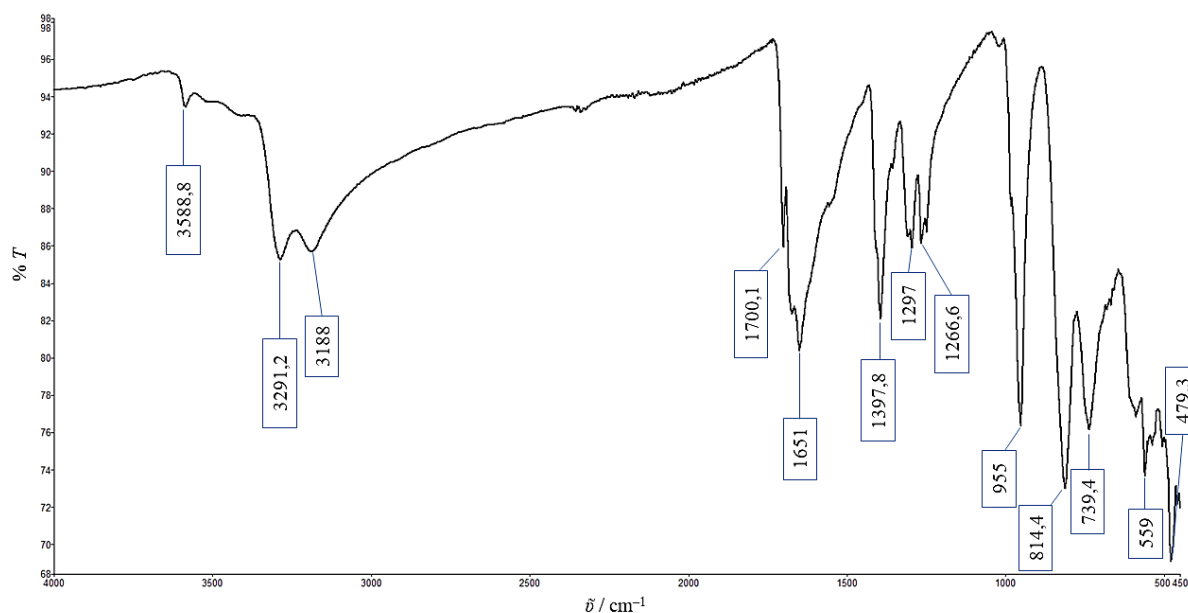
4.1.4. Infracrvena spektroskopija

Primjenom infracrvene spektroskopije dobiveni su podaci prikazani u tablici 3 koji su pomogli kod karakterizacije pripremljenog spoja te određivanja njegove strukture.^{36,37} Iz dobivenog infracrvenog spektra (slika 18) vidljive su široke vrpce pri 3588,8 i 3291,2 cm^{-1} koje odgovaraju antisimetričnim i simetričnim istezanjima O–H veza molekula vode. Pri 3188 cm^{-1} nalazi se još jedna široka vrpca koja odgovara istezanju N–H veza molekula amonijaka. Vrpce pri valnim brojevima između 1700,1 i 1266,6 cm^{-1} pripisuju se antisimetričnim i simetričnim istezanjima C=O veza i C–C veza oksalatnih iona te strižnim deformacijama N–H veza amonijaka. Vrpca pri 955 cm^{-1} karakteristična je za istezanje terminalnih V=O veza dekavanadatnog aniona, dok su između 814,4 i 479,3 cm^{-1} uočene deformacije izvijanja i zibanja N–H veza amonijaka te simetrična i antisimetrična istezanja V–O_b–V veza, gdje je O_b premošćujući kisikov atom dekavanadatnog iona. Usporedbom infracrvenih spektara spojeva pripremljenih sintezama 3.4.1 a–c (slike D4 i D5) vidljivo je da se oni poklapaju što navodi na zaključak da se navedenim sintetskim postupcima dobiva isti spoj.

Tablica 3. Karakteristične IR vrpce spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4][\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

δ / cm^{-1}	Funkcionalna skupina
3588,8	$\nu_{\text{as}} \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
3291,2	$\nu_{\text{s}} \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
3188	$\nu \text{N-H} (\text{NH}_3)$
1700,1	$\nu \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
1651	$\nu \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
1397,8	$\nu \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
1297	$\nu \text{C=O} + \nu \text{C-C} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ + $\delta_{\text{sc}} \text{H-N-H} (\text{NH}_3)$
1266,6	$\nu_{\text{s}} \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
955	$\nu \text{V=O}_t (\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}\})$
814,4	$\delta_{\text{tw}} \text{H-N-H} (\text{NH}_3) + \delta_{\text{rc}} \text{H-N-H} (\text{NH}_3) +$ $\nu_{\text{as}} \text{V-O}_b\text{-V} + \nu_{\text{s}} \text{V-O}_b\text{-V} (\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}\})$
739,4	
559	
479,3	

ν – istežanje; δ – deformacija; as – antisimetrično; s – simetrično; sc – striženje; wg – klaćenje; tw – izvijanje; rc – zibanje; t – terminalni, b – premošćujući

Slika 18. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4][\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

4.2. Sinteza i karakterizacija $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

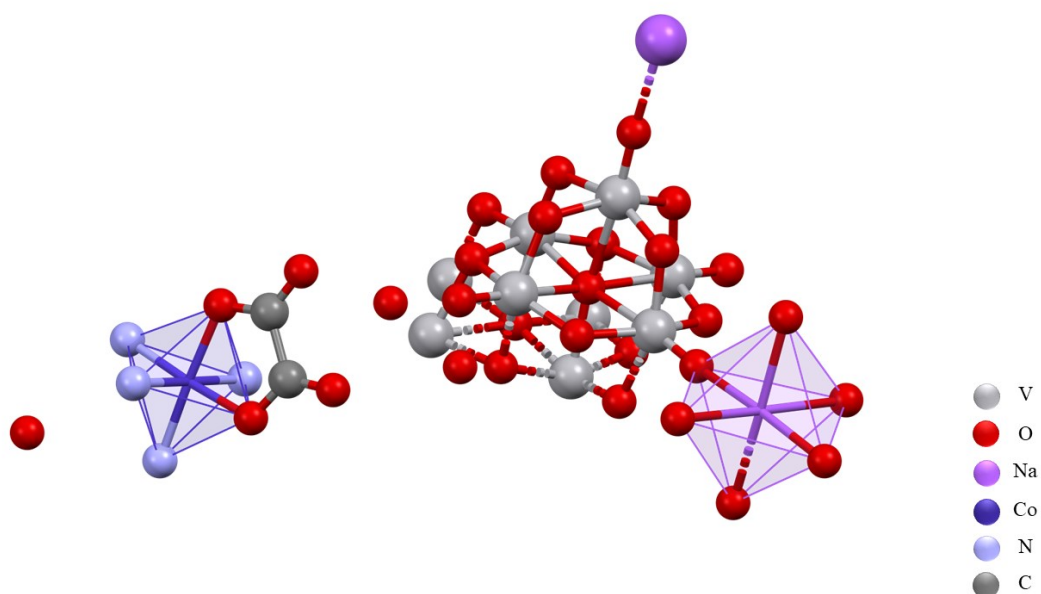
4.2.1. Sintetski uvjeti

Spoj $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ priređen je samo sintezom u čvrstom stanju (mljevenje uz dodatak otapala) uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari ukoliko je jedan od reaktanata bio natrijev molibdat. Spoj je dobiven kao smjesa u kojoj se nalazi i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

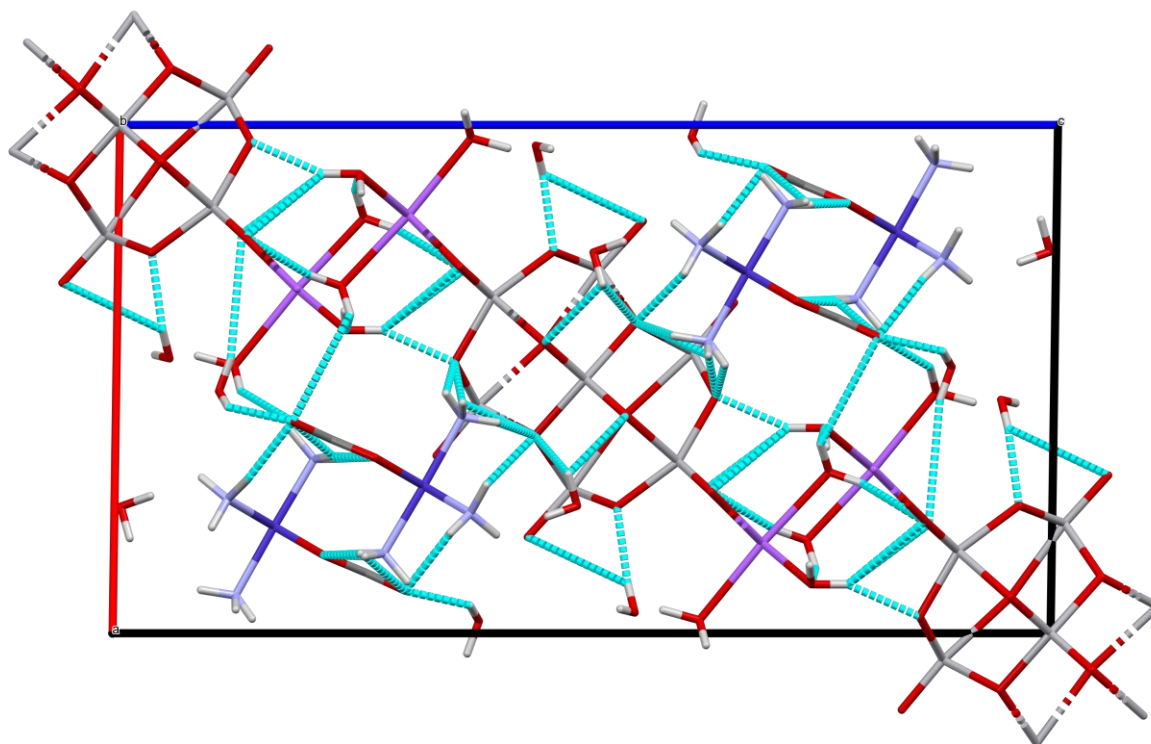
4.2.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku

Uzorak $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izoliran je iz reakcijske smjese u kojoj su $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jantarna kiselina bili podvrgnuti tekućinom potpomognutom mljevenju uz starenje potpomognuto parama otapala (sinteza 3.3.2). Molekulska i kristalna struktura dobivenog spoja utvrđena je difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (slike 19 i 20). Uzorak jediničnog kristala kristalizira u $I2/m$ prostornoj grupi te je štapićastog oblika i žute boje. Kristalografski podatci za pripremljeni spoj navedeni su u tablici D7. U asimetričnoj jedinici kompleksnog spoja (slika 19) nalaze se dva oktaedarski koordinirana kompleksna kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, oktaedarski koordiniran natrij, četverostruko protonirani dekanadat i četiri molekule kristalizacijske vode. Molekule vode, dekanadatni anion i kompleksni kation kobalta međusobno su povezani vodikovim vezama (slika 20).

Difraktogram praha priređenog spoja prikazan je na slici D10. Spomenuti difraktogram praha generiran je uz pomoć softverskog paketa *Mercury*, budući da količina nastalog uzorka nije bila dostatna za difrakciju rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.



Slika 19. Molekulska i kristalna struktura $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; vodikovi su atomi zbog jednostavnosti prikaza izostavljeni



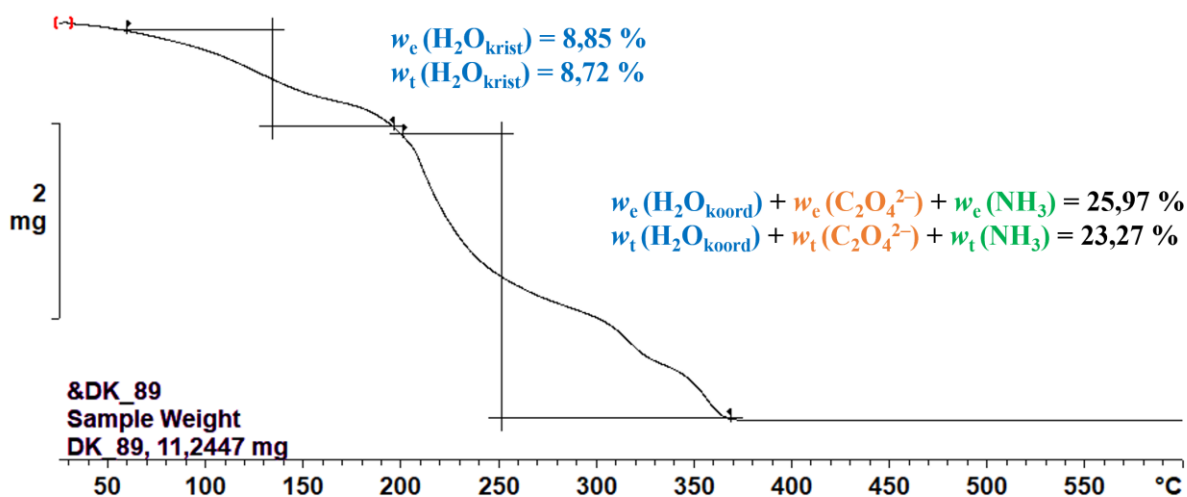
Slika 20. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž osi b ; plavim isprekidanim linijama prikazane su vodikove veze

4.2.3. Termogravimetrijska analiza

Uzorak $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ analiziran je i termogravimetrijski. Na slici 21 mogu se uočiti dva termička događaja, od kojih je drugi razvučen i sastoji se od nekoliko kontinuiranih raspada. Prvi je gubitak mase od 8,85 % detektiran u rasponu temperature od 57 do 194 °C. Teorijska vrijednost gubitka molekula kristalizacijske vode iznosi 8,72 % što sugerira da u prvom koraku dolazi do gubitka četiri molekula kristalizacijske vode.

Drugi se termički događaj odvija temperaturnom rasponu od od 198 do 370 °C, gdje ukupni gubitak mase iznosi 25,97 % što se može pripisati gubitku koordinacijske vode, oksalatnih aniona i amonijaka jer izračunata vrijednost gubitka mase iznosi 23,27 %.

Ostatak od 63,81 % od početne mase analiziranog uzorka odgovara ili smjesi kobaltova(II) oksida i vanadijeva(V) oksida ($\Sigma w_t = 65,02$ %) ili smjesi kobaltova(III) oksida i vanadijeva(V) oksida ($\Sigma w_t = 64,05$ %) jer je uzorak u redukcijskoj sredini zbog prisutnih funkcijskih skupina unatoč spaljivanju uzorka u struji kisika. Izglednije je potonje budući da su iznosi teorijskog i eksperimentalno određenog ostatka mase bližih vrijednosti, ali i u ovom je slučaju moguć je nastanak nestehiometrijskih oksida koji mogu objasniti razlike u eksperimentalnim i teorijskim vrijednostima masenih udjela.



Slika 21. Termogram spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

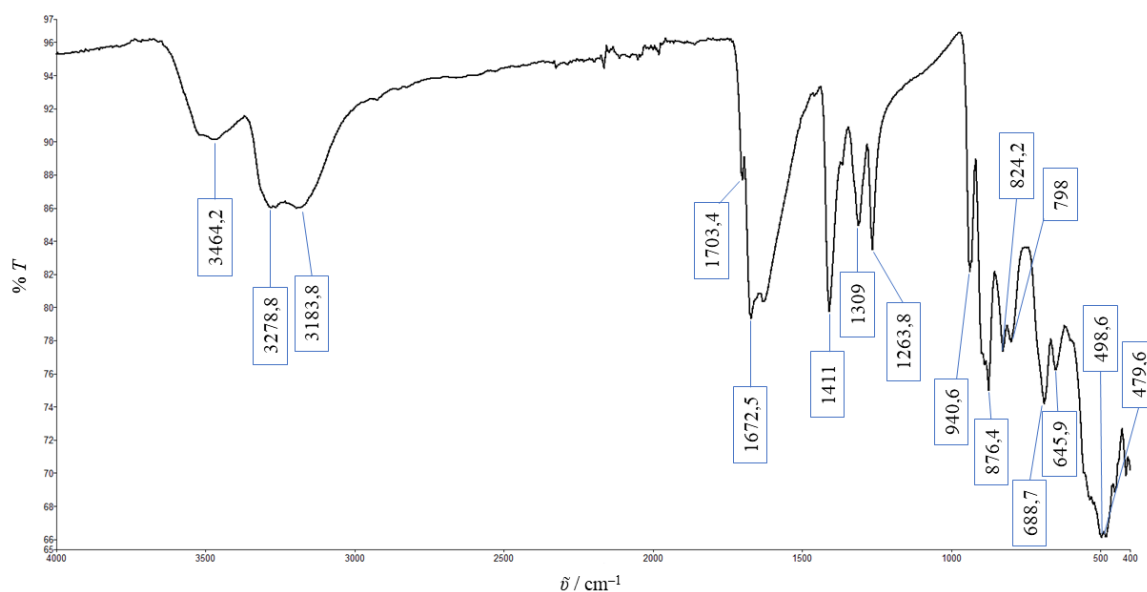
4.2.4. Infracrvena spektroskopija

Podatci prikupljeni infracrvenom spektroskopijom prikazani su u tablici 4. Iz dobivenog infracrvenog spektra sa slike 22 mogu se uočiti široke vrpce pri 3464,2 i 3278,8 cm^{-1} . Te vrpce odgovaraju antisimetričnim i simetričnim istezanjima O–H veza u molekulama kristalizacijske i koordinirane vode. Pri 3183,8 cm^{-1} nalazi također široka vrpca koja odgovara istezanju N–H veza molekula amonijaka. Vrpce pri 1703,4, 1672,5 i 1411 cm^{-1} pripisuju se antisimetričnim i simetričnim istezanjima C=O veza oksalatnih iona, uz vrpce pri 1309 i 1263,8 cm^{-1} . No, vrpca pri 1309 cm^{-1} može se pripisati i istezanju C–C veza u oksalatnim ionima, ali i deformacijama striženja N–H veza u amonijaku. Vrpca koja je karakteristična za istezanje terminalnih V=O veza dekanadatnog aniona nalazi se pri 940,6 cm^{-1} , dok su između 876,4 i 479,6 cm^{-1} uočene druge deformacije N–H veza amonijaka (izvijanje i zibanje), deformacije klaćenja, uvijanja i zibanja molekula vode, uz simetrična i antisimetrična istezanja V–O_b–V veza, gdje je O_b premošćujući kisikov atom dekanadatnog iona. Svi su sakupljeni podatci potpomogli kod karakterizacije sintetiziranog spoja i određivanja njegove strukture.^{36,37}

Tablica 4. Karakteristične IR vrpce spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

δ / cm^{-1}	Funkcionalna skupina
3464,2	$\nu_{\text{as}} \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
3278,8	$\nu_{\text{s}} \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
3183,8	$\nu \text{N-H} (\text{NH}_3)$
1703,4	$\nu \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
1672,5	$\nu \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
1411	$\nu \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
1309	$\nu \text{C=O} + \nu \text{C-C} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ + $\delta_{\text{sc}} \text{H-N-H} (\text{NH}_3)$
1263,8	$\nu \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
940,6	$\nu \text{V=O}_t (\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}\})$
876,4	$\delta_{\text{wg}} \text{H-O-H} (\text{H}_2\text{O}) + \delta_{\text{tw}} \text{H-O-H} (\text{H}_2\text{O}) +$ $\delta_{\text{rc}} \text{H-O-H} (\text{H}_2\text{O}) + \delta_{\text{tw}} \text{H-N-H} (\text{NH}_3) +$ $\delta_{\text{rc}} \text{H-N-H} (\text{NH}_3) + \nu_{\text{as}} \text{V-O}_b\text{-V} +$ $\nu_{\text{s}} \text{V-O}_b\text{-V} (\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}\})$
824,2	
798	
688,7	
645,9	
498,6	
479,6	

ν – istežanje; δ – deformacija; as – antisimetrično; s – simetrično; sc – striženje; wg – klaćenje; tw – izvijanje; rc – zibanje; t – terminalni, b – premošujući

Slika 22. Infracrveni spektar spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

4.3. Sinteza i karakterizacija $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

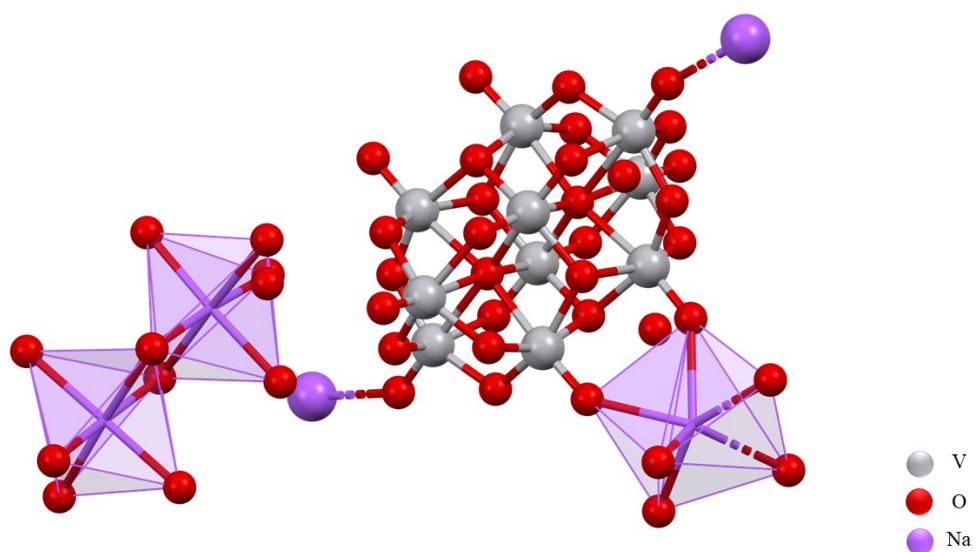
4.3.1. Sintetski uvjeti

Spoj $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dobiven je samo kada je korišten natrijev molibdat kao jedan od polaznih spojeva sintezom u čvrstom stanju (mljevenje uz dodatak otapala) uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari, gdje je došlo do transformacije prvotno dobivenih spojeva: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Uz navedeni spoj dobiven je i drugi produkt – molibdovanadat.

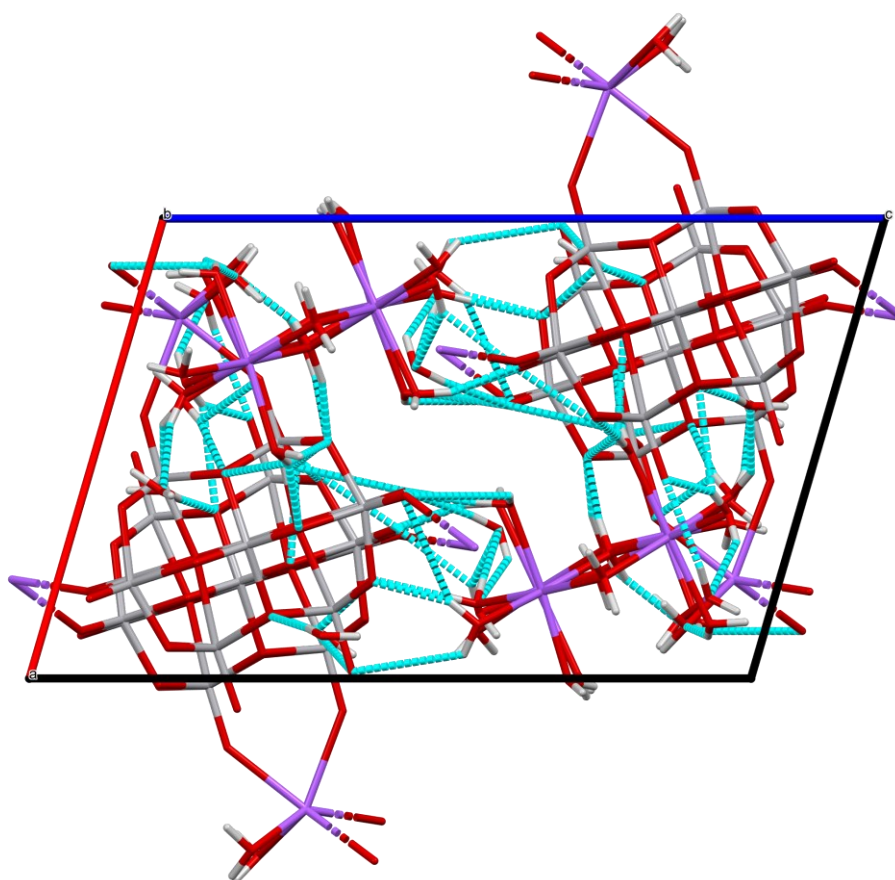
4.3.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku

Uzorak $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ izoliran je iz reakcijske smjese u kojoj su $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jantarna kiselina bili podvrgnuti tekućinom potpomognutom mljevenju uz starenje potpomognuto parama otapala (sinteza 3.3.3). Molekulska i kristalna struktura ovog spoja određena je difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (slike 23 i 24). Uzorak jediničnog kristala kristalizira u $P 2_1/n$ prostornoj grupi te je oblika narančastih prizma, a kristalografski su podatci za pripremljeni spoj navedeni u tablici D8. U asimetričnoj jedinici (slika 23) pripremljenog koordinacijskog polimera nalaze se dva oktaedarski koordinirana natrija i jedan koordinacije iskrivljene trostrane prizme, protonirani dekanadat i tri molekule vode. Molekule vode i polioksovanadatni anion međusobno su povezani vodikovim vezama (slika 24).

Difraktogram praha priređenog spoja prikazan je na slici D10, a generiran je uz pomoć softverskog paketa *Mercury* jer količina nastalog uzorka nije bila dovoljna za analizu, odnosno difrakciju rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.



Slika 23. Molekulska i kristalna struktura $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; vodikovi su atomi zbog jednostavnosti prikaza izostavljeni



Slika 24. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž osi *b*; plavim isprekidanim linijama prikazane su vodikove veze

4.3.3. Infracrvena spektroskopija

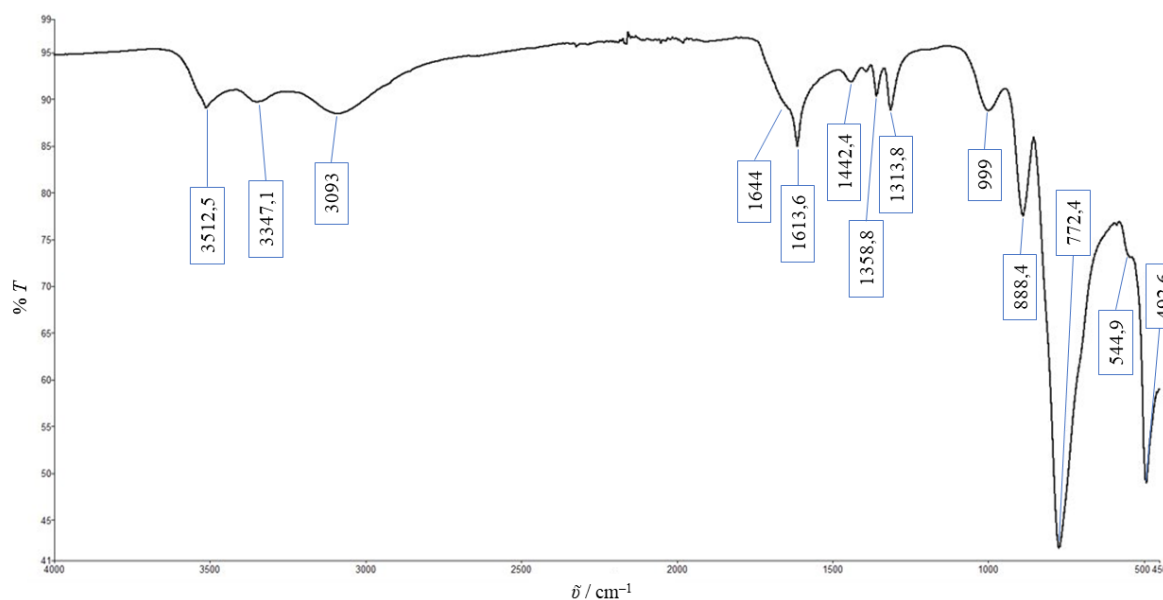
Iz infracrvenog spektra dobiveni su podaci koji su pomogli u karakterizaciji dobivenog spoja i određivanju njegove strukture, a prikazani su u tablici 5.^{36,37} Pripadajući infracrveni spektar vidljiv je na slici 25. Na spomenutom spektru vidljive su široke vrpce pri 3512,5 i 3347,1 cm^{-1} koje odgovaraju antisimetričnim i simetričnim istezanjima O–H veze u molekulama vode. Uz to, pri 1644 cm^{-1} nalazi se signal koji odgovara deformacijama striženja molekula vode. Pri 999 cm^{-1} nalazi se karakteristična vrpca istezanja terminalne V=O veze dekanadatnog aniona, dok su između 888,4 i 492,6 cm^{-1} uočene deformacije klaćenja, uvijanja i zibanja molekula vode te simetrična i antisimetrična istezanja V–O_b–V veza, gdje je O_b premošćujući kisikov atom dekanadatnog iona.

Uz navedene vrpce, infracrveni spektar sa slike 25 sadrži i vrpce koje odgovaraju vibracijama N–H veza te C=O i C–C veza koja najvjerojatnije potječu od molekula amonijaka i oksalatnog iona kobaltova kationa, $\{\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4\}$, što upućuje da su u analiziranom uzorku prisutne nečistoće.

Tablica 5. Karakteristične IR vrpce spoja $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

δ / cm^{-1}	Funkcionalna skupina
3512,5	$\nu_{\text{as}} \text{O-H (H}_2\text{O)}$
3347,1	$\nu_{\text{s}} \text{O-H (H}_2\text{O)}$
3093	$\nu \text{N-H (NH}_3)$
1644	$\delta_{\text{sc}} \text{H-O-H (H}_2\text{O)}$
1613,6	$\nu \text{C=O (C}_2\text{O}_4^{2-})$
1442,4	$\nu \text{C=O (C}_2\text{O}_4^{2-})$
1358,8	$\nu \text{C=O (C}_2\text{O}_4^{2-})$
1313,8	$\nu \text{C=O} + \nu \text{C-C (C}_2\text{O}_4^{2-})$
999	$\nu \text{V=O}_t (\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}\})$
888,4	$\delta_{\text{wg}} \text{H-O-H (H}_2\text{O)} + \delta_{\text{tw}} \text{H-O-H (H}_2\text{O)} +$ $\delta_{\text{rc}} \text{H-O-H (H}_2\text{O)} + \nu_{\text{as}} \text{V-O}_b\text{-V} +$ $\nu_{\text{s}} \text{V-O}_b\text{-V (\{V}_{10}\text{O}_{28}\})$
772,4	
544,9	
492,6	

ν – istezanje; δ – deformacija; as – antisimetrično; s – simetrično; sc – striženje; wg – klaćenje; tw – izvijanje; rc – zibanje; t – terminalni, b – premošćujući

Slika 25. Infracrveni spektar spoja $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nečist)

4.4. Sinteza i karakterizacija $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

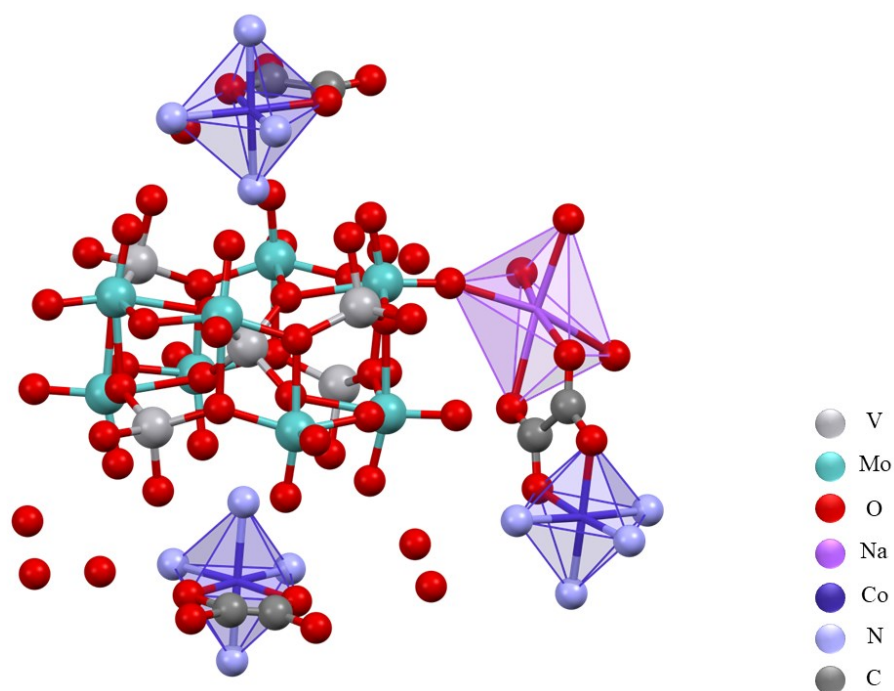
4.4.1. Sintetski uvjeti

Spoj $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ priređen je samo sintezom u čvrstom stanju (mljevenje uz dodatak otapala) uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari ukoliko je jedna od polaznih supstancija bio natrijev molibdat. Ovaj je heteropolioksometalat izoliran iz reakcijske smjese u kojoj je došlo do transformacije prvotno dobivenih spojeva: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a dobiven je uz $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

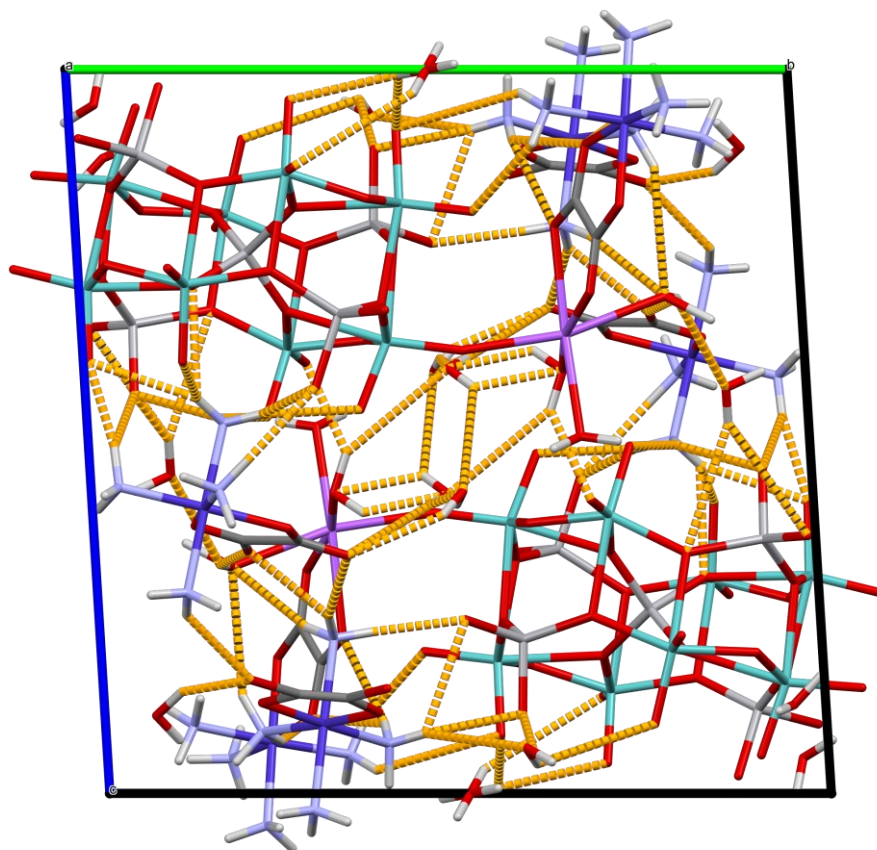
4.4.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku

Uzorak $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ izoliran je iz reakcijske smjese u kojoj su $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jantarna kiselina bili podvrgnuti tekućinom potpomognutim mljevenjem uz starenje potpomognuto parama otapala (sinteza 3.3.4). Molekulska i kristalna struktura dobivenog spoja određena je difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (slike 26 i 27). Uzorak jediničnog kristala kristalizira u $P\bar{1}$ prostornoj grupi. Pripravljene kristale ljubičaste su boje i oblika štapića, a kristalografski su podatci za $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ navedeni u tablici D9. U asimetričnoj jedinici (slika 26) pripremljenog kompleksa nalaze se četiri kompleksna kationa kobalta oktaedarske koordinacije, koordinirani natrij geometrije iskrivljenog oktaedra, molibdovanadatni anion i devet molekula vode. Molekule vode, kompleksni kation kobalta i molibdovanadatni anion međusobno su povezani vodikovim vezama (slika 27).

Difraktogram praha priređenog spoja (slika D10) generiran je pomoću softverskog paketa *Mercury* jer količina nastalog uzorka ponovo nije bila dovoljna za difrakciju rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.



Slika 26. Molekulska i kristalna struktura $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; vodikovi su atomi zbog jednostavnosti prikaza izostavljeni



Slika 27. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž osi b ; narančastim isprekidanim linijama prikazane su vodikove veze

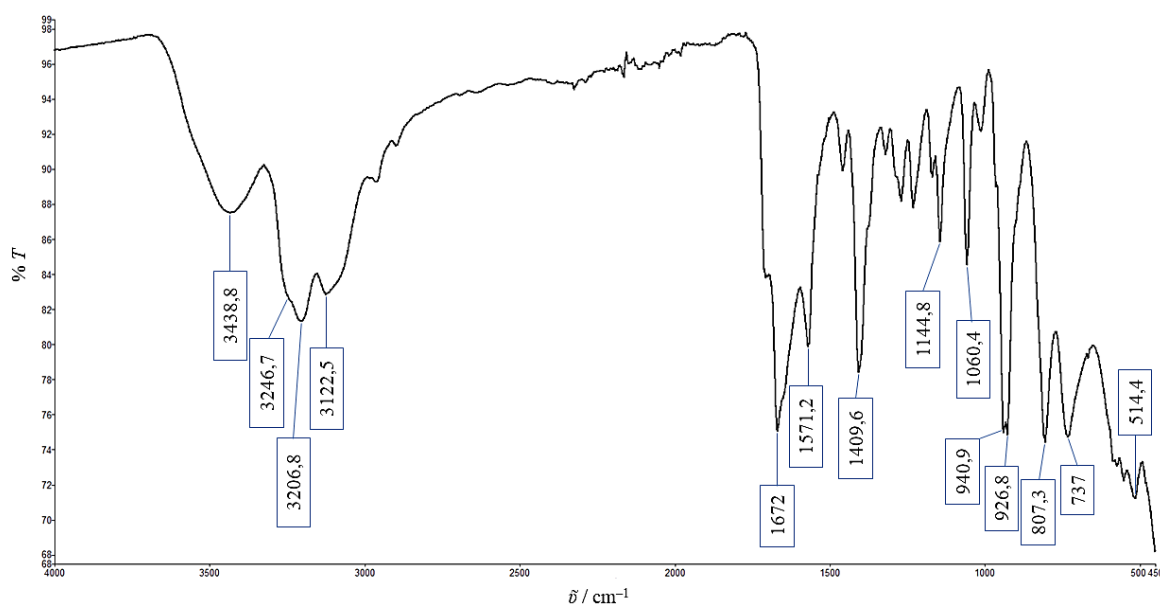
4.4.3. Infracrvena spektroskopija

Iz infracrvenog spektra dobiveni su podatci koji su prikazani u tablici 6. U infracrvenom spektru (slika 28) vidljive su široke vrpce pri 3438,8 i 3246,7 cm^{-1} koje odgovaraju antisimetričnim i simetričnim istežanjima O–H veza molekula vode. Pri 3206,8 cm^{-1} nalazi se još jedna široka vrpca koja odgovara istežanju N–H veza molekula amonijaka. Vrpce pri valnim brojevima između 1672 i 1060,4 cm^{-1} pripisuju se antisimetričnim i simetričnim istežanjima C=O veza i istežanjima C–C veza oksalatnih iona, uz vrpce koja odgovara deformacijama striženja N–H veza iz amonijaka. Vrpca pri 955 cm^{-1} karakteristična je za istežanje terminalnih V=O i Mo=O veza molibdovanadatnog iona, dok su između 814,4 i 479,3 cm^{-1} uočena simetrična te antisimetrična istežanja V–O_b–V i Mo–O_b–Mo veza, gdje je O_b premošćujući kisikov atom molibdovanadatnog iona. No, u tom se području nalaze i vrpce koje odgovaraju deformacijama izvijanja i zibanja N–H veza iz amonijaka. Dobiveni podatci potpomogli su kod karakterizacije sintetiziranog spoja i određivanja njegove strukture.^{36,37}

Tablica 6. Karakteristične IR vrpce spoja $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3438,8	$\nu_{\text{as}} \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
3246,7	$\nu_{\text{s}} \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
3206,8	$\nu_{\text{as}} \text{N-H} (\text{NH}_3)$
3122,5	$\nu_{\text{s}} \text{N-H} (\text{NH}_3)$
1672	$\nu \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
1571,2	$\nu \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
1409,6	$\nu \text{C=O} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
1144,8	$\nu \text{C-C} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
1060,4	$\nu \text{V=O}_t (\{\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}\})$
940,9	$\delta_{\text{tw}} \text{H-N-H} (\text{NH}_3) + \delta_{\text{rc}} \text{H-N-H} (\text{NH}_3) +$ $\nu \text{Mo=O}_t + \nu_{\text{as}} \text{V-O}_b\text{-V} + \nu_{\text{s}} \text{V-O}_b\text{-V} +$ $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_b\text{-Mo} + \nu_{\text{s}} \text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ $(\{\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}\})$
926,8	
807,3	
737	
514,4	

ν – istežanje; δ – deformacija; as – antisimetrično; s – simetrično; sc – striženje; wg – klaćenje; tw – izvijanje; rc – zibanje; t – terminalni, b – premošujući

Slika 28. Infracrveni spektar spoja $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

§ 5. ZAKLJUČAK

Reakcijama tetraamminoksalatokobaltovog(III) nitrata monohidrata, amonijeva vanadata i natrijeva molibdata u prisustvu jantarne kiseline uz primjenu različitih sintetskih uvjeta priređena su i identificirana četiri dosad nepoznata polioksometalatna spoja: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**) i $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Korišteni sintetski postupci uključivali su: otopinsku sintezu pri sobnoj temperaturi, otopinsku sintezu uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese, hidrotermalnu sintezu i sintezu u čvrstom stanju (mljevenje uz dodatak otapala) uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari. Mehanokemijska se metoda sinteze uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari pokazala najboljom metodom za pripremu uzoraka jediničnih kristala pogodnih za difrakciju rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku i pripremu različitih produkata iz iste reakcijske smjese, ukoliko je reakcijskoj smjesi dodan natrijev molibdat.

Bez dodatka natrijeva molibdata u svim ispitanim sintetskim uvjetima nastaje isti produkt, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kao i uz dodatak natrijeva molibdata kod otopinske sinteze pri sobnoj temperaturi, otopinske sinteze uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese te hidrotermalne sinteze što upućuje da u gotovo svim ispitanim uvjetima u otopini prevladava $[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}]^{4-}$ anion, a to sugerira da sintetski uvjeti ne utječu na ishod reakcije, već vrijednost pH.

U slučaju dodatka natrijeva molibdata kod tekućinom potpomognutog mljevenja uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari prvo dolazi do nastanka smjese produkta **1** i produkta **2**, a daljnjim izlaganjem reakcijske smjese parama otapala dolazi do transformacije produkata **1** i **2** te nastanka produkta **3** i produkta **4**.

Pripremljeni spojevi okarakterizirani su temeljem rezultata elementne i termogravimetrijske analize, podataka iz infracrvenih spektara i podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu te polikristalnom uzorku.

Korištenje kompleksnog kationa kobalta(III), $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$, pokazalo se pogodnim za sintezu polioksometalatnih sustava, budući da se on nalazi u tri od četiri sintetizirana spoja. U svim priređenim spojevima u kojima se nalazi navedeni kation vidljivo je

da ostvaruje vodikove veze s polioksometalatnim anionima, a te supramolekulske interakcije pridonose stabilizaciji nastalih struktura.

Osim toga, izoliran je i jedan koordinacijski polimer što sugerira da se polioksovanadatni anioni mogu međusobno povezivati u lance preko poveznica, odnosno *linkera*. U slučaju kompleksnog spoja $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ta poveznica su molekule vode koordinirane na natrijev kation.

Podatci dobiveni infracrvenom spektroskopijom u skladu su s literaturnim podacima za polioksometalatne spojeve te su, obzirom na položaj i intenzitet prisutnih vrpca, ukazivali na složenost polioksometalatne jezgre kao i na prisutnost vodikovih veza. Dok je termogravimetrijskom analizom pokazano da molekule kristalizacijske vode izlaze iz $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u temperaturnom intervalu između 70 i 200 °C što upućuje da ne ostvaruju jake vodikove veze s ostatkom molekule, čime su omogućene transformacije u različite polioksometalatne vrste uočene u slučaju mehanokemijske sinteze uz starenje i dodatak natrijeva molibdata.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

acac – acetilacetonat, pentan-2,4-dionat

ATP – adenzin trifosfat

ATR – prigušena totalna refleksija

bipy – bpiridin

diars – 1,2-bis(dimetilarsino)benzen

en – etilendiamin

EPR – elektronska paramagnetska rezonancija

FT-IR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

HIV – virus humane imunodeficijencije

IR – infracrvena spektroskopija

LAG – mljevenje potpomognuto tekućinom

morph – morfolin

mRNA – glasnička ribonukleinska kiselina

NEt₂– dietil nitrid

NMe₃ – trimetil nitrid

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

ox – oksalat

p.a. – *pro analysis*

POM – polioksometalat

PXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

py – piridin

RNA – ribonukleinska kiselina

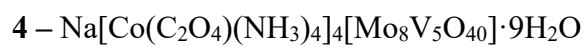
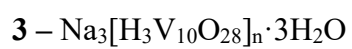
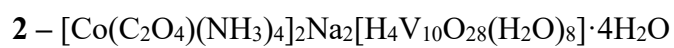
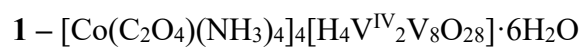
SCXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

SiMe₃ – trimetil silan

SMe₃ – trimetil sulfid

TG – termogravimetrijska analiza

UV/Vis – ultraljubičasta/vidljiva [spektroskopija]



§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. Sánchez-Lara, B. Martínez-Valencia, N. D. Corona-Motolinia, B. L. Sanchez-Gaytan, M. E. Castro, S. Bernès, M. A. Méndez-Rojas, F. J. Meléndez-Bustamante, E. González-Vergara, *New J. Chem.* **43** (2019) 17746–17755.
2. M. Aureliano, N. I. Gumerova, G. Sciortino, E. Garribba, A. Rompel, D. C. Crans, *Coord. Chem. Rev.* **447** (2021) 214143.
3. D. Thakre, S. R. Ali, S. Mehta, N. Alam, M. Ibrahim, D. Sarma, A. Mondal, M. De, A. Banerjee, *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 4285–4298.
4. V. Damjanović, D. Kuzman, V. Vrdoljak, S. Muratović, D. Žilić, V. Stilinović, M. Cindrić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 6763–6773.
5. V. Damjanović, J. Pisk, D. Kuzman, D. Agustin, V. Vrdoljak, V. Stilinović, M. Cindrić, *Dalton Trans.* **48** (2019) 9974–9983.
6. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo, M. Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*, Vol. 6. John Wiley & Sons, New Jersey, 1999, str. 714–974.
7. D. Rehder, *Metallomics* **7** (2015) 730–742.
8. V. A. Ferretti, I. E. León, *Inorganics* **10** (2022) 47.
9. <https://en.wikipedia.org/wiki/Patr%C3%B3nite> (datum pristupa 22. travnja 2023.)
10. <https://www.crystals.com/products/vanadinite-5-54?variant=33045717844002> (datum pristupa 22. travnja 2023.)
11. <https://www.irocks.com/minerals/species/buy-carnotite-fine-mineral-specimens-photos> (datum pristupa 22. travnja 2023.)
12. R. Gilligan, A. N. Nikoloski, *Miner. Eng.* **146** (2020) 106106.
13. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Vol. 3, Pearson Education Limited, London, 2008, str. 695–768.
14. F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic inorganic chemistry*, Vol. 3, John Wiley & Sons, New Jersey, 1995, str. 554–595.
15. D. C. Crans, A. S. Tracey, *Vanadium Compounds*. American Chemical Society, Colorado, 1998, str. 2–29.
16. S. J. Smiley, 2019. *The Analysis of Decavanadates and Their Transport through the Environment Using ⁵¹V NMR*. Doktorski rad. Miami University, Miami. 1–65.

17. Y. Hayashi, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 2270–2280.
18. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*. Vol. 3, John Wiley & Sons, New Jersey, 1972, str. 820–829.
19. X. Fan, *The fates of vanadium and sulfur introduced with petcoke to lime kilns*, Diplomski rad, University of Toronto, 2010, str. 33.
20. H. Michibata, T. Ueki, *Biomol. Concepts* **1** (2010) 97–107.
21. M. Cindrić, Z. Veksli, B. Kamenar, *Croat. Chem. Acta* **82** (2009) 345–362.
22. N. I. Gumerova, A. Rompel, *Nat. Rev. Chem.* **2** (2018) 0112.
23. A. Bijelic, M. Aureliano, A. Rompel, *Angew. Chem.* **131** (2019) 3008–3029.
24. M. Aureliano, N. I. Gumerova, G. Sciortino, E. Garribba, C. C. McLauchlan, A. Rompel, C. Crans, *Coord. Chem. Rev.* **454** (2022) 214344.
25. M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, M. Devčić, B. Kamenar, *J. Coord. Chem.* **55** (2002) 705–710.
26. N. Strukan, M. Cindrić, B. Kamenar, *Polyhedron* **16** (1997) 629–634.
27. M. Cindrić, N. Strukan, M. Devčić, B. Kamenar, K. Kamenar, *Inorg. Chem. Commun.* **2** (1999) 558–560.
28. K. Kamalasekaran, *Rev. Chim.* **72** (2021) 144–158.
29. J. C. Pessoa, S. Etcheverry, D. Gambino, *Coord. Chem. Rev.* **301** (2015) 24–48.
30. <https://en.wikipedia.org/wiki/Smaltite> (datum pristupa 8. svibnja 2023.)
31. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cobaltite-66342.jpg> (datum pristupa 8. svibnja 2023.)
32. P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, Vol. 5, Oxford University Press, Oxford, 2010, str. 493–497.
33. https://en.wikipedia.org/wiki/Tanabe%E2%80%93Sugano_diagram (datum pristupa 10. svibnja 2023.)
34. M. Cindrić, V. Stilinović, M. Rubčić, G. Medak, D. Šišak Jung, V. Vrdoljak, *Cryst. Eng. Comm.* **20** (2018) 1889–1898.
35. S. Thakurta, R. J. Butcher, G. Pilet, S. Mitra, *J. Mol. Struct.* **929** (2009) 112–119.
36. Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija*, nastavni materijal za kolegij Praktikum anorganske kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Kemijski odsjek, 1999, str. 14–31.

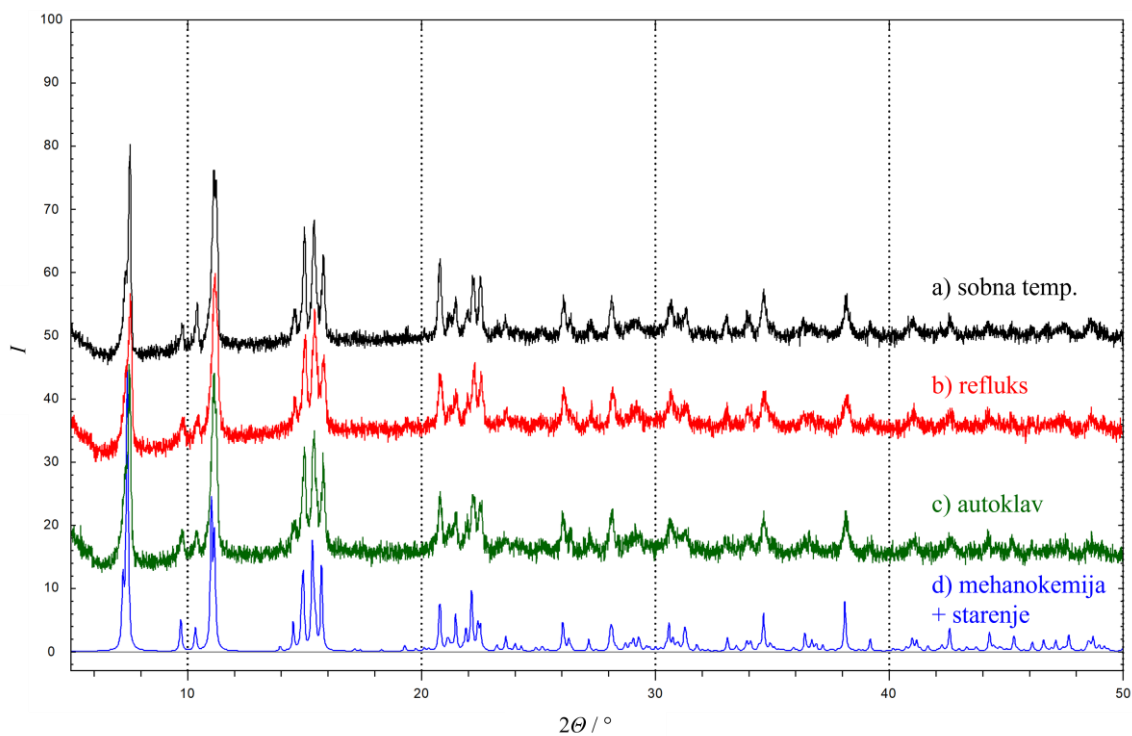
37. S. Miljanić, N. Galić, *Viši praktikum analitičke kemije I*, nastavni materijal za kolegij Viši praktikum analitičke kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Kemijski odsjek, 2018, str. 34–35.

§ 8. DODATAK

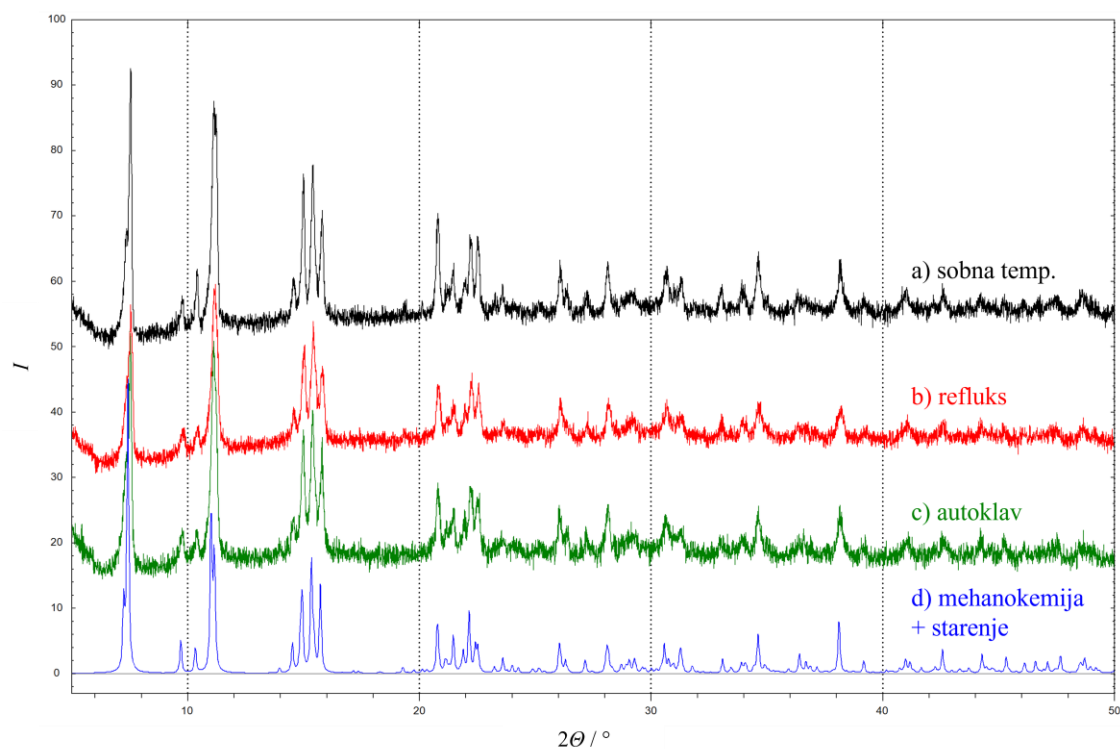
8.1. Analitički podatci za spoj $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tablica D1. Kristalografski podatci za spoj $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

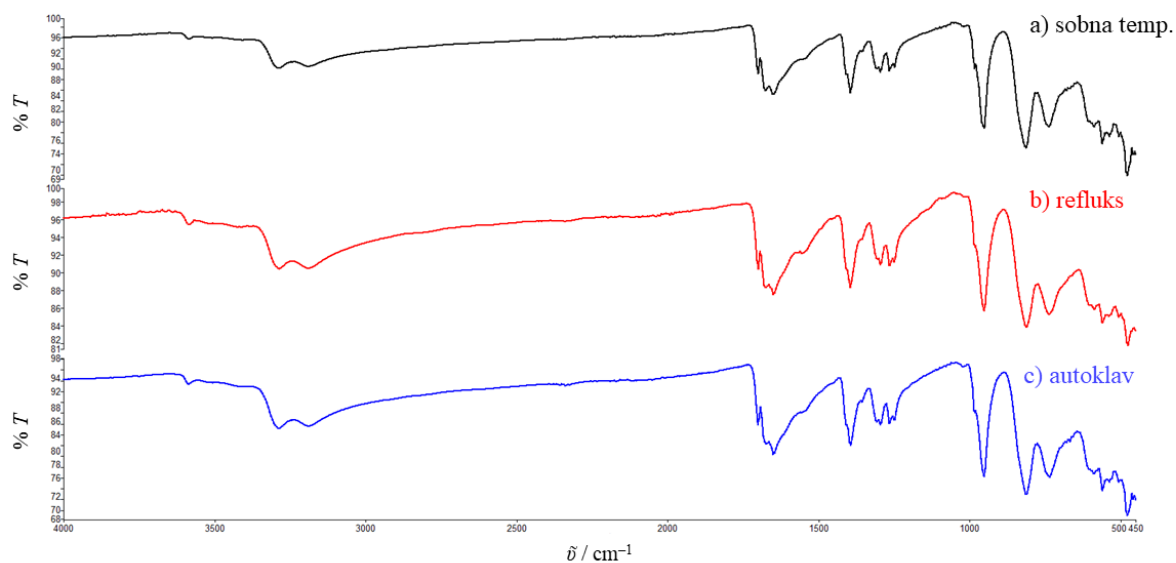
Kristalni sustav	Triklinski
Prostorna grupa	$P \bar{1}$
Volumen jedinične ćelije / Å^3	1345,16
Stranica a / Å	9,2247(4)
Stranica b / Å	12,5735(6)
Stranica c / Å	12,7801(7)
α / $^\circ$	78,493(4)
β / $^\circ$	73,756(4)
γ / $^\circ$	72,305(4)
Z	1
R – faktor / %	4,16



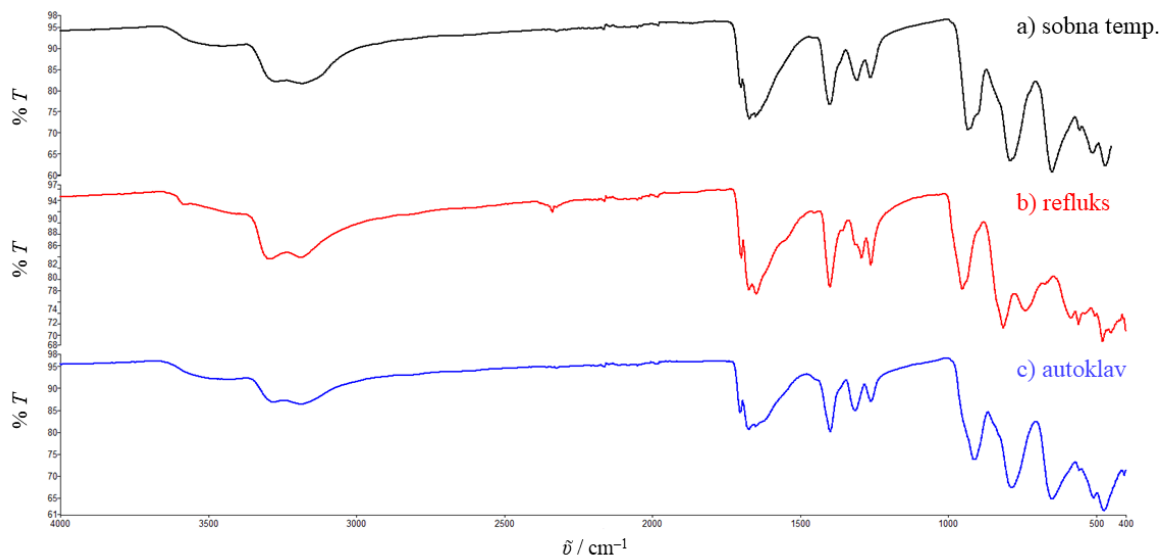
D2. Difraktogrami praha spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dobivenog bez dodatka natrijeva molibdata



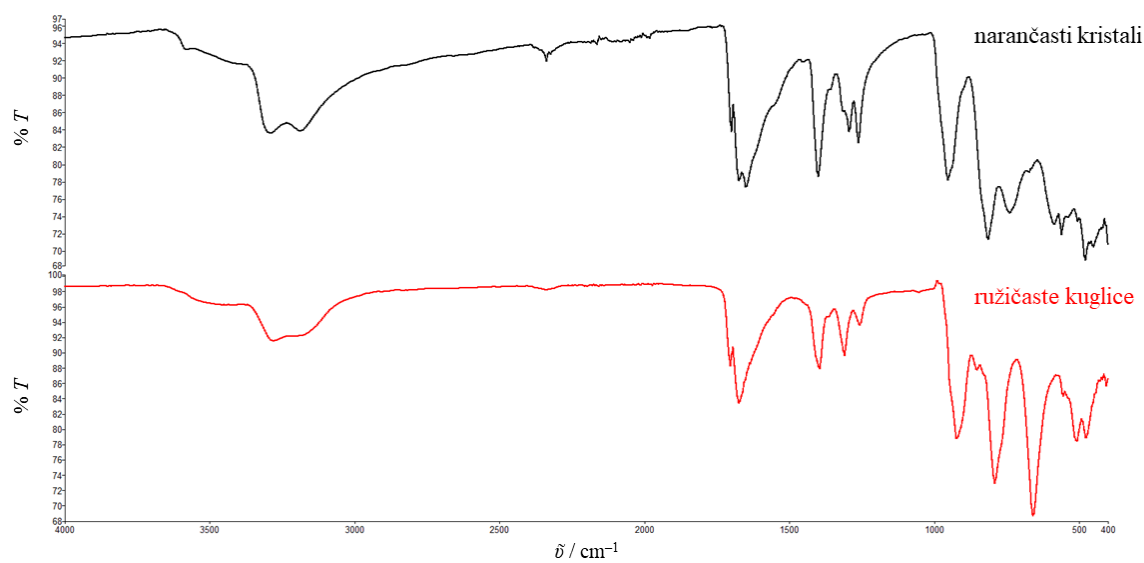
D3. Difraktogrami praha spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dobivenog uz dodatak natrijeva molibdata



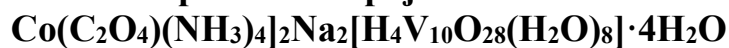
D4. Infracrveni spektri spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dobivenog bez dodatka natrijeva molibdata: a) otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi; b) otopinskom sintezom uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese; c) hidrotermalnom sintezom



D5. Infracrveni spektri spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dobivenog uz dodatak natrijeva molibdata: a) otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi; b) otopinskom sintezom uz zagrijavanje na temperaturi vrenja smjese; c) hidrotermalnom sintezom



D6. Infracrveni spektri spojeva iz smjese nastale sintetskim postupkom 3.4.1.b) uz dodatak natrijeva molibdata

8.2. Analitički podatci za spojTablica D7. Kristalografski podatci za spoj $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{Na}_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$I 2/m$
Volumen jedinične ćelije / Å^3	2519,96
Stranica a / Å	12,6118(3)
Stranica b / Å	8,5694(2)
Stranica c / Å	23,3192(6)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90,840(2)
$\gamma / ^\circ$	23,3192(6)
Z	2
R – faktor / %	7,76

8.3. Analitički podatci za spoj $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tablica D8. Kristalografski podatci za spoj $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

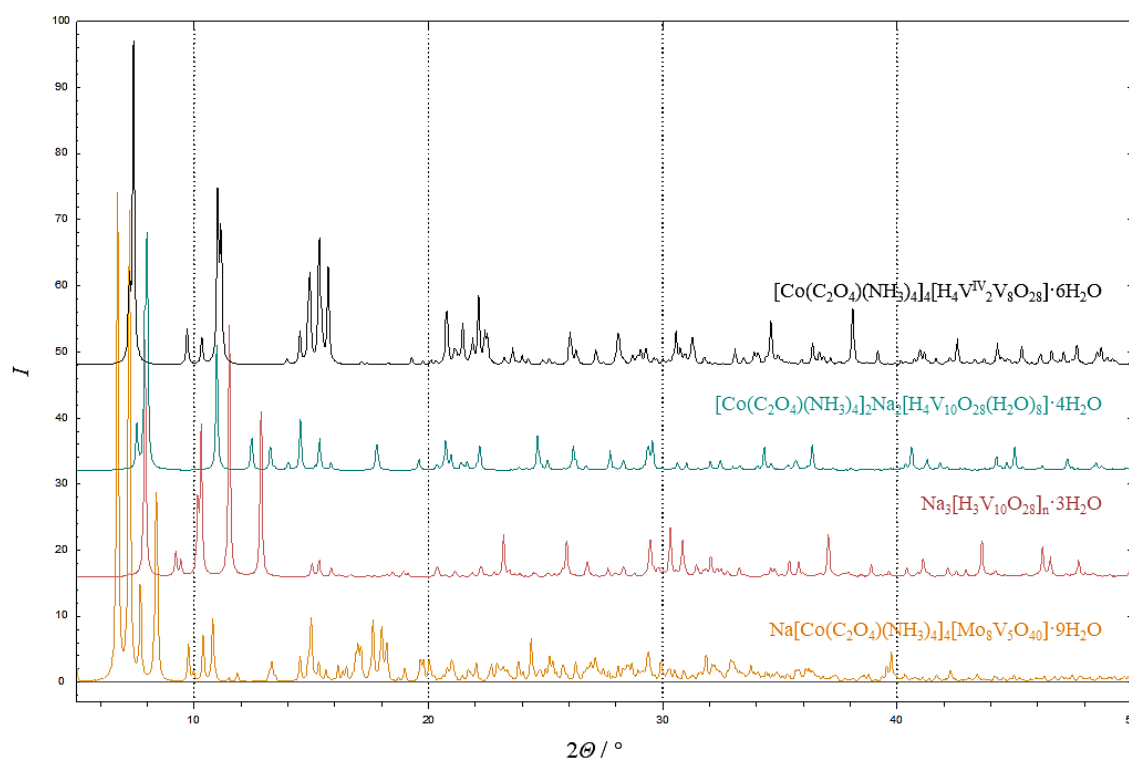
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/n$
Volumen jedinične ćelije / Å^3	3568,62
Stranica a / Å	12,0070(2)
Stranica b / Å	17,1087(2)
Stranica c / Å	18,0945(3)
α / $^\circ$	90
β / $^\circ$	106,246(2)
γ / $^\circ$	90
Z	4
R – faktor / %	7,65

8.4. Analitički podatci za spoj $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Tablica D9. Kristalografski podatci za spoj $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Kristalni sustav	Triklinski
Prostorna grupa	$P \bar{1}$
Volumen jedinične ćelije / Å^3	3769,29
Stranica a / Å	13,5318(4)
Stranica b / Å	16,9755(4)
Stranica c / Å	18,3976(4)
α / $^\circ$	97,443(2)
β / $^\circ$	100,348(2)
γ / $^\circ$	111,820(2)
Z	2
R – faktor / %	6,36

8.5. Ostali podatci



D10. Difraktogrami praha spojeva koji nastaju sintezom u čvrstom stanju (mljevenje uz dodatak otapala) uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Lucija Drempetić

Datum rođenja: 14. prosinca 1999.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2006.–2014. Osnovna škola Matije Gupca, Gornja Stubica

2014.–2018. Gimnazija Antuna Gustava Matoša, Zabok

2018.–2021. Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

2023. Erasmus+ stručna praksa, Martin Luther Universität, Halle-Wittenberg, Halle (Salle), Njemačka

Nagrade i priznanja

2022. Nagrada kemijskog odsjeka za znanstveno-istraživački rad studenta

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. Dan i noć na PMF-u