

Reakcije nastajanja oksalatomolibdata s Co(III) etilendiaminskim kationima

Medak, Glorija

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:217:821903>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-29**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Glorija Medak

**REAKCIJE NASTAJANJA
OKSALATOMOLIBDATA S Co(III)
ETILENDIAMINSKIM KATIONIMA**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistra(e) kemije

Zagreb, 2018.

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.

Diplomski rad izrađen je u okviru HRZZ projekta *Metalosupramolekulske strukture i
anorgansko-organski polioksometalatni hibridi* (IP-06-2016-4221)

Zahvale

Prije svega zahvaljujem svojim roditeljima jer su uvijek stajali iza mene i mojih postupaka, i jer su od mene napravili to što jesam. Hvala bratu na svim monolozima i ispadima koje je sa strpljenjem odslušao. Hvala najbližoj rodbini, što uvijek znam da su tu.

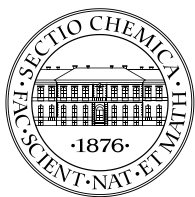
Zahvaljujem profesorici Marini Cindrić na potpori, razumijevanju i strpljenju, a posebno zato što mi je radom u labosu u protekle tri godine pružila priliku da toliko toga naučim.

Hvala mojim najbližim prijateljima, što su mi druga obitelj.

Sadržaj

SAŽETAK.....	VII
ABSTRACT	VIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Kompleksni spojevi kobalta(III).....	2
2.1.1. <i>Kobalt u biološkim sustavima</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Kompleksni spojevi kobalta(III) s aminima kao N-donorskim ligandima.....</i>	<i>4</i>
2.1.3. <i>Kompleksni spojevi kobalta(III) s miješanim O– i N–donorskim ligandima.....</i>	<i>6</i>
2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI).....	9
2.2.1. <i>Molibden u biološkim sustavima.....</i>	<i>9</i>
2.2.2. <i>Primjena kompleksnih spojeva molibdena.....</i>	<i>11</i>
2.2.3. <i>Diokso kompleksni spojevi molibdena(VI) s O-donorskim ligandima.....</i>	<i>12</i>
2.2.4. <i>Heteropolioksomolibdati: Heksamolibdokobaltati Andersonovog tipa.....</i>	<i>13</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Sinteza polaznih spojeva.....	16
3.1.1. <i>Sinteza [Co(EDDA)(en)]Cl.....</i>	<i>16</i>
3.1.2. <i>Sinteza $K_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$.....</i>	<i>16</i>
3.1.3. <i>Sinteza $K_2[MoO_3(ox)(H_2O)] \cdot H_2O$.....</i>	<i>17</i>
3.2. Sinteza kompleksa [Co(EDDA)(en)]Cl s oksalatomolibdatima	17
3.2.1. <i>Reakcije u otopini: sinteza $[Co(EDDA)(en)]_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (1a).....</i>	<i>17</i>
3.2.2. <i>Reakcija u otopini: sinteza $[Co(EDDA)(en)]_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (1b).....</i>	<i>18</i>
3.2.3. <i>Reakcije u čvrstom stanju: Mehanokemijska sinteza.....</i>	<i>18</i>
3.3. Identifikacija produkata.....	19
3.3.1. <i>Infracrvena spektroskopija.....</i>	<i>19</i>
3.3.2. <i>Termogravimetrijska analiza</i>	<i>19</i>
3.3.3. <i>Difrakcija rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku.....</i>	<i>19</i>
3.3.4. <i>Difrakcija rentgenskih zraka na jediničnom kristalu.....</i>	<i>19</i>
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1. Sinteza i identifikacija kompleksa $[Co(EDDA)(en)]_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$.....	20
4.1.1. <i>Uvjeti nastajanja.....</i>	<i>20</i>
4.1.2. <i>Kristalna struktura.....</i>	<i>20</i>
4.1.3. <i>Karakterizacija produkta.....</i>	<i>23</i>

4.2. Sinteza i identifikacija kompleksa [Co(EDDA)(en)]₂[Mo₂O₅(ox)₂(H₂O)₂] · 4H₂O.....	25
4.2.1. <i>Uvjeti nastajanja</i>	25
4.2.2. <i>Kristalna struktura</i>	25
4.2.3. <i>Karakterizacija produkta</i>	27
4.3. Sinteza i identifikacija [CoEDDA(en)]₂(enH₂)[CoMo₆O₁₈(OH)₆]·3H₂O.....	29
4.3.1. <i>Uvjeti nastajanja</i>	29
4.3.2. <i>Kristalana struktura</i>	29
§ 5. ZAKLJUČAK	33
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI)	34
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	35
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XIX



SAŽETAK

REAKCIJE NASTAJANJA OKSALATOMOLIBDATA S Co(III) ETILENDIAMINSKIM KATIONIMA

Glorija Medak

U okviru ovog diplomskog rada ispitivani su uvjeti nastajanja kompleksnih soli s $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]^+$ kationom i oksalatomolibdatima, $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ i $[\text{MoO}_3(\text{ox})]^{2-}$, kao anionima. Reakcije su provedene u otopini i to pri sobnoj temperaturi te u uvjetima povišenog tlaka i temperature te mehanokemijski, odnosno u čvrstom stanju s i bez dodatka male količine otapala, vode, odnosno acetona. Reakcije provedene u otopni dale su kao produkte dihidratni i tetrahidratni solvat $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Reakcije s $[\text{MoO}_3(\text{ox})]^{2-}$ u vodenoj otopini nisu dale produkt, no mehanokemijskom sintezom uz dodatak male količine acetona u kombinaciji sa starenjem kao produkt reakcije dobiven je $[\text{CoEDDA}(\text{en})]_2(\text{enH}_2)[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Svi izolirani produkti identificirani su na osnovi rezultata kemijske analize, termogravimetrijske analize i podataka iz infracrvenih spektara. Izoliranim kompleksima određena je i molekulska i kristalna struktura metodom difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu.

(50 stranica, 30 slika, 5 tablica, 22 literaturna navoda, izvornik je na hrvatskom jeziku)

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: heteropoliokso-metalati, kompleksi kobalta(III), kristalna struktura, mehanokemija, oksalatomolibdati

Mentor: prof. dr. sc. Marina Cindrić, znanstvena savjetnica u trajnom zvanju

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Marina Cindrić
 2. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
 3. doc. Dr. sc. Ivan Kodrin
- Zamjena: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Datum diplomskog ispita: 6. lipnja 2018



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

FORMATION REACTIONS OF OXALATOMOLYBDATES WITH Co(III) ETHYLENEDIAMINE CATIONS

Glorija Medak

In this diploma thesis we researched conditions for formation of complex salts containing $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]^+$ as cation and oxalatomolybdates, $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ i $[\text{MoO}_3(\text{ox})]^{2-}$, as anions. Reactions were conducted in solution at room temperature, in the conditions of high pressure and high temperature, and in the solid state as liquid assisted grinding with water or acetone. Reactions in the solution resulted in formation of dihydrate and tetrahydrate solvate of $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Reactions with $[\text{MoO}_3(\text{ox})]^{2-}$ in water solution didn't result in the formation of product, but liquid assisted grinding with few drops of acetone in the combination with aging resulted in formation of $[\text{CoEDDA}(\text{en})]_2(\text{enH}_2)[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. All products were identified by chemical analysis, termogravimetric analysis and infrared spectroscopy. Crystal and molecular structure of isolated products was determined using single crystal X-ray diffraction.

(50 pages, 30 figures, 5 tables, 22 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) complexes, crystal structure, heteropolyoxometalates, mechanochemistry, oxalatomolybdates

Mentor: Dr. Marina Cindrić, Full Professor

Reviewers:

1. Dr. Marina Cindrić, Full Professor
 2. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor
 3. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Višnja Vrdoljak, Full Professor

Date of exam: June 6th 2018.

§ 1. UVOD

Tijekom proteklih sto godina kemija kompleksnih spojeva je doživjela „*znanstvenu renesansu*“ i više nije samo ograničena na njihovu karakterizaciju i razumijevanje svojstava, nego se u novije vrijeme okreće sustavnom razvoju sintetskih metodologija. Razvojem kristalnog inženjerstva javlja se sve veća potreba za razumijevanjem načina na koji se građevne podjedinice povezuju i čimbenika o kojima povezivanje ovisi, a sve u svrhu ugađanja željenih svojstava nastalih produkata. Posljedično tomu razvila su se dva smjera: otkriće novih makroionskih podjedinica i ispitivanje parametara koji utječu na njihovo međusobno povezivanje.

Jedan od ključnih čimbenika koji utječu na povezivanje makroanionskih podjedinica je odabir kationa. Ukoliko kao kation odaberemo kompleksni spoj, njegova uloga više nije samo kompenzacija naboja već formiranje supramolekulskih interakcija s makroanionom, kao što su vodikove veze, koje utječu na daljnje povezivanje u veće građevne blokove. Variranje atoma donora vodikove veze i dentatnosti liganda koordiniranih na kation su jednostavne modifikacije koje prilikom međusobnog povezivanja građevnih blokova mogu imati monumentalni utjecaj.

Kemija oksalatomolibdatnih aniona je relativno slabo istraženo područje. Za razliku od polioskomolibdata njihova polimerizacija je dijelom zakočena jer oksalatni ligand koordiniran na molibdenski kation nema tendenciju koordiniranja na drugi metalni preko preostala dva karbonilna kisika, što omogućava supramolekulsko povezivanje s ligandima koordiniranima na drugi metalni centar. Podešavanjem koordinacijske sfere makrokationa i pH moguće je utjecati na polimerizaciju oksalatomolibdatnih podjedinica.¹

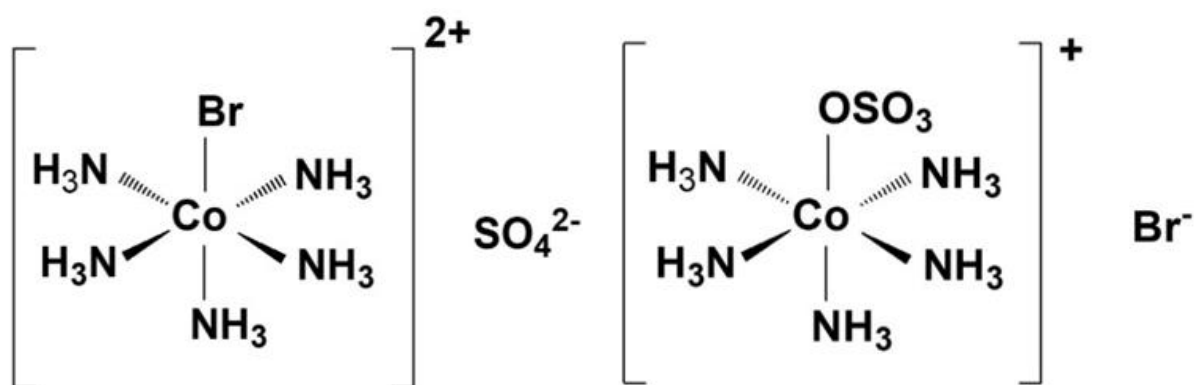
Cilj ovoga rada bio je ispitati supramolekulski utjecaj etilendiamin(etilendi-amindiacetato) kobaltova(III) kationa na povezivanje dinuklearnih i polinuklearnih oksalatomolibdata. Reakcije su rađene u vodenim otopinama na sobnoj temperaturi i pri povišenom tlaku i temperaturi, te mehanokemijskom sintezom u kombinaciji sa starenjem u atmosferi zasićenoj vodenom parom. Nastali produkti okarakterizirani su difrakcijom X-zraka na jediničnom kristalu, difrakcijom X-zraka na polikristalnom uzorku, infracrvenom spektroskopijom, te elementnom i termogravimetrijskom analizom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kompleksni spojevi kobalta(III)

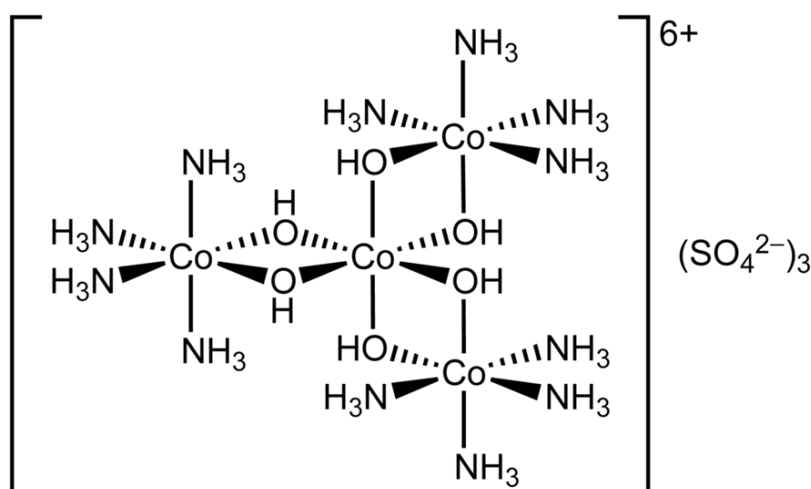
Kobalt je prvi metal otkriven nakon pretpovijesnog perioda. Iako su njegovi spojevi već u brončanom dobu i drevnom Egiptu korišteni kao pigmenti prilikom bojanja stakla, glazura i keramika, plava boja je dugi niz godina bila krivo pripisivana spojevima bizmuta s kojim se često nalazi u smjesi u rudama kobalta. Ime je dobio prema njemačkoj riječi „*kobold*“, što znači goblin. Naime, osim bizmuta kobaltne rude sadrže i značajne količine arsena, koji taljenjem prelazi u otrovni arsenov(III) oksid, zbog čega su bile predmet praznovjerja među rudarima.²

Kompleksi kobalta su brojni i dobro istraženi prvenstveno zbog njihove uloge u teorijskom razvoju kemije kompleksnih spojeva. Iako su danas poznati kompleksi u svim oksidacijskim stanjima od -1 do +4, kompleksnom kemijom kobalta ipak dominiraju spojevi s oksidacijskim stanjem +3.



Slika 1. Primjer ionizacijske izomerije.

Upravo je na kobaltovim(III) kompleksima s amonijakom A. Werner uočio postojanje primarne i sekundarne koordinacijske sfere (slika 1), te postojanje optičke izomerije kod spojeva koji ne sadrže ugljik (slika 2).



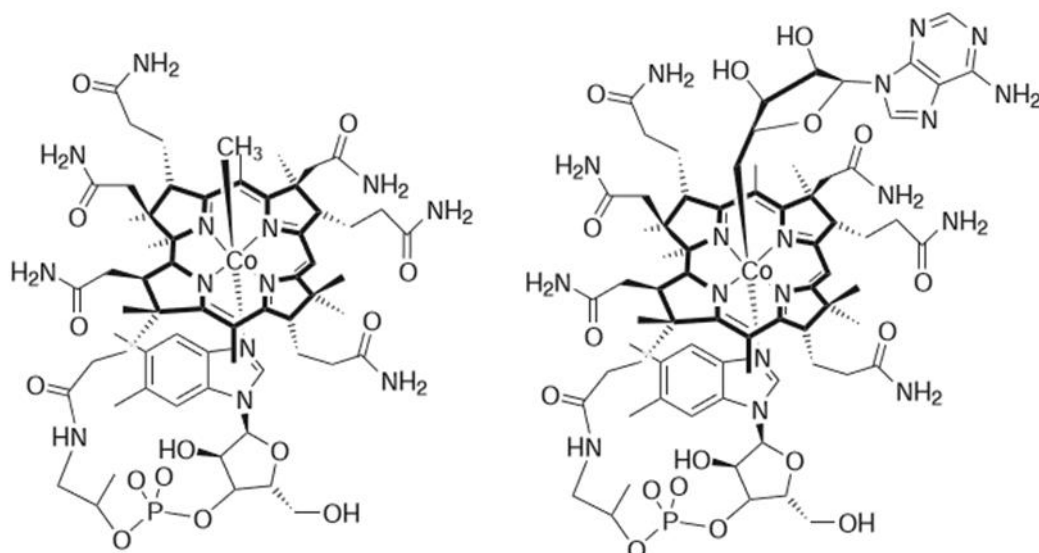
Slika 2. Heksol – prvi kiralni spoj koji ne sadrži ugljik.

2.1.1. Kobalt u biološkim sustavima

Kobalt je jedan od esencijalnih elemenata u ljudskom organizmu. Njegovo postojanje u ljudskom organizmu u sastavu vitamina B₁₂ prvi put je uočeno krajem 40-ih godina prošloga stoljeća. Unatoč spoznaji da novootkriveni vitamin sadrži kobalt, ostatak njegove strukture je bio potpuno nepoznat, što je predstavljalo značajne probleme prilikom rješavanja kristalne strukture. Struktururu je nekoliko godina kasnije metodom difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu uspješno riješila D. Hodgkin, zbog čega je 1955. godine nagrađena Nobelovom nagradom za kemiju.

Okosnicu strukture vitamina B₁₂ i ostalih derivata kobalamina čini oktaedarski koordiniran kobaltni kation koji se nalazi u središtu deriviranog tetraazamakrocikličkog korinskog prstena, dok varijacija liganda na šestom koordinacijskom mjestu (cijanid, hidroksil, metilna skupina ili 5'-deoksiadenozil) definira biološku ulogu cijelog spoja. Kobalamin je nužan kao koenzim metilmalonil-CoA mutazi, te za pretvorbu homocisteina u metionin. Još je 50-ih godina uočena povezanost između nedostatka vitamina B₁₂ i perniciozne anemije, no danas je poznato da uzrokuje i razne tipove neuropatije. Iako jedino bakterije mogu sintetizirati korinski prsten, a time i vitamin B₁₂, ljudski organizam je u mogućnosti prevesti fiziološki neaktivne forme, kao što su cijanokobalamin i hidroksilkobalamin, u fiziološki aktivne (slika 3).³

Dugo godina su derivati kobalamina bili jedini poznati spojevi u biološkim sustavima. Spoznaja da eukariotske stanice posjeduju specifične proteine za transport, kao što su transkobalamin i haptokorin, te receptore koji reguliraju količinu kobaltnih iona, potaknula je razvoj kemije kobaltonih kompleksa kao potencijalnih agensa za antiproliferaciju tumorskih stanica s idejom da jednoga dana zamijene puno toksičnije varijante kao što je *cisplatin*.⁴



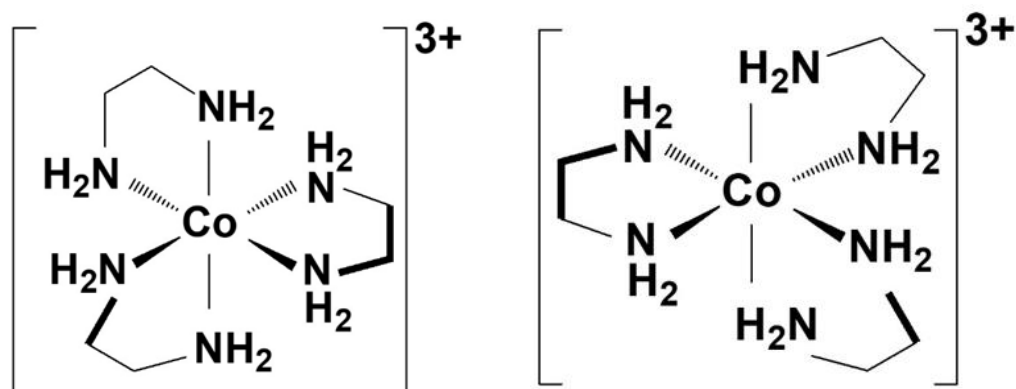
Slika 3. Struktura metil-kobalamina i 5'-deoksiadenozil-kobalamina.

2.1.2. Kompleksni spojevi kobalta(III) s aminima kao N-donorskim ligandima

Od svih kompleksnih spojeva kobalta(III) zasigurno najproučavaniji su aaminski kompleksi. Iako malen radijus kationa i preferirano oktaedarsko okruženje onemogućavaju nastajanje kompleksa sa svim poznatim aminima, skoro svi izolirani kompleksi su termički i atmosferski izrazito stabilni. Posebnu važnost imaju kompleksi s monodentano i didentano koordiniranim aminima.

Heksaamminkobaltov(III) kation jedan je od najjednostavnijih kompleksa elemenata prve prijelazne serije. Odsustvo konformacijske izomerije čini ga idealnim modelom za kvantno mehaničke izračune prijenosa elektrona i simulacije molekulske mehanike. Kao i većina aaminskih kompleksa kobalta(III) supstitucijski je inertan, pa su njegovi derivati pogodni za određivanje konstanti hidrolize za ostale monodentatne ligande (tablica 1).

Osim monodentatnih temeljito su proučavani i kompleksi DNA s didentanim ligandima, kao što je etilendiamin. Kiralnost $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ kationa rezultira različitim načinima vezanja ovisno o tome o kojem je izomeru riječ. Iako obje forme (slika 5) uzrokuju konformacijsku promjenu iz B-DNA u A-DNA u regijama bogatima gvaninom, $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ostvaruje puno jače interakcije s velikim utorom DNA.



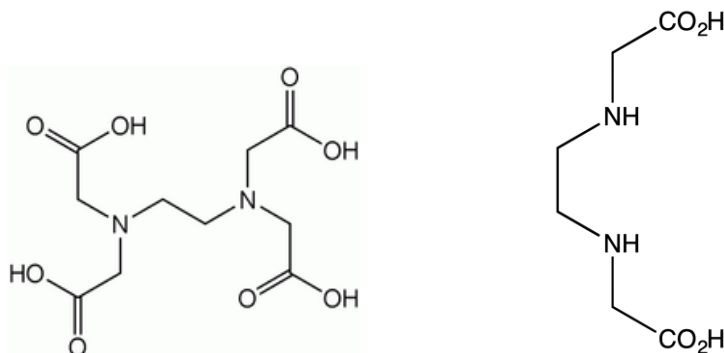
Slika 5. (*A*)-*tris*(etilendiammin)kobaltov(III) kation i (*Δ*)-*tris*(etilendiammin)kobaltov(III) kation.

Osim primjene u biološkim sustavima, istraživanja kemije kompleksnih spojeva kobalta(III) danas su usmjerena prema pronalasku labilnih liganada, koji su dobre izlazne skupine u supstitucijski inertnim sustavima. Jedan od prvih liganda s tim opaženim svojstvom je perkloratni anion (ClO_4^-), no zbog rizika pri radu s tako jakim oksidansom, daljnja istraživanja su usmjerena na manje opasne vrste kao što su CF_3SO_3^- i OTeF_5 .

2.1.3. Kompleksni spojevi kobalta(III) s miješanim *O*- i *N*-donorskim ligandima

Kobalt(III) gradi čitav niz kompleksa s ligandima koji su ujedno *O*- i *N*-donori. Najčešće korišteni miješani donorski ligandi su aminokiseline, amino alkoholi, amino-eteri, amino fosfati, amino fenolati, te njihovi amidni i iminski derivati. Razlika u veličini samih liganda i broju donorskih atoma omogućava povezivanje od jednostavnog kelatnog do polidentatnog koordiniranja preko svih donorskih atoma.

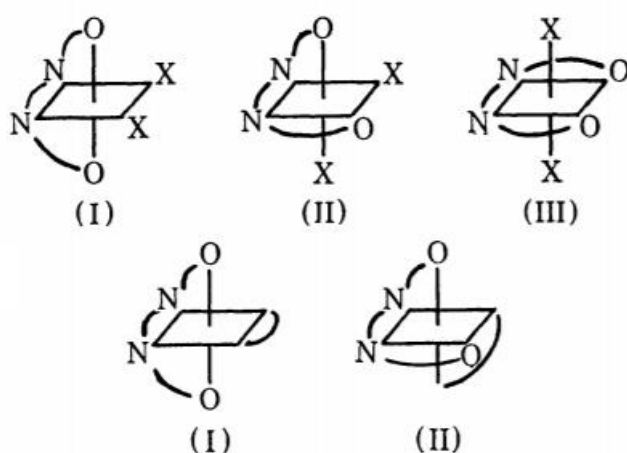
Posebno su zanimljive aminopolikarboksilne kiseline (APCA), koje kelatiraju čitav niz metalnih iona i čiju je selektivnost moguće ugađati zamjenom skupina vezanih na atom dušika.



Slika 6. Etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA) i etilendiamindioctena kiselina (EDDA).

Najpoznatiji i literaturno daleko najproučavaniji je kompleks s heksadentatnom etilendiamintetraoctenom kiselinom (EDTA), zbog svoje primjene u kompleksometrijskim titracijama, no poznati su i kompleksi kobalata(III) s njenim tetradentanim (etilendiamindioctena kiselina – EDDA) i tridentatnim (etilediaminoctena kiselina – EDMA) analogima (slika 6).

Za razliku od ostalih kompleksa s tetradentatnim ligandima, broj kompleksa kobalata(III) s etilendiamin-N,N'-dioctenom kiselinom je relativno malen. Razlog tome je prvenstveno jako dobra topljivost nastalih spojeva. Ukoliko topljivost pokušamo smanjiti dodatkom otapala, kao što je etanol, u koncentriranu reakcijsku smjesu, nastali produkti su gotovu uvijek ulja ili izrazito higroskopni materijali. Osim toga postoji mogućnost nastajanja tri različita stereoizomera s monodentanim i dva s didentanim ligandima (slika 7), što dodatno otežava dobivanje čistog produkta.



Slika 7. Prostorni izomeri kobalta(III) s EDDA : (I) α -cis (II) β -cis (III) *trans*.

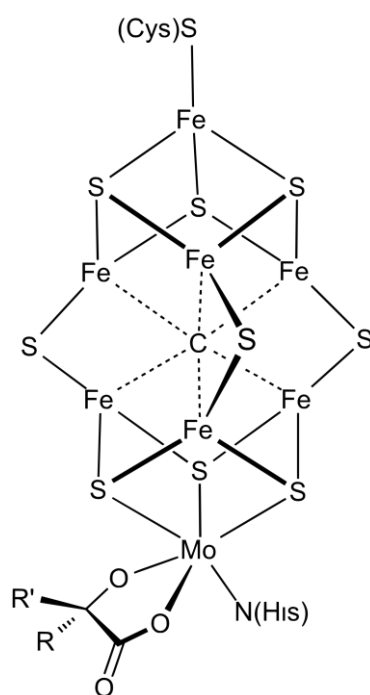
Iako su izolirani svi osim β -cis izomera, u svim reakcijama preferencijalno nastaju α -cis izomeri s varirajućim udjelom ostalih. Njihovo iskorištenje je moguće poboljšati povišenjem temperature, no unatoč tome i dalje nije poznato što utječe na koordinaciju EDDA na kobaltova(III) kationa.⁹

2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI)

Iako je postojanje njegovih ruda bilo poznato još starim Grcima, da se doista radi o novom elementu potvrdio je tek u 18. stoljeću C. W. Scheele. Njegova najrasprostranjenija ruda, molibdenit (MoS_2), ostavljala je tragove na papiru pa je isprva bila zamijenjena s grafitom, a kasnije i s galenitom (PbS), zbog čega je i dobio ime po grčkoj riječi „*molybdos*“ što znači olovo.¹⁰ Iako kao i svi elementi druge prijelazne serije preferira viša oksidacijska stanja, do danas su uspješno izolirani kompleksi u svim oksidacijskim stanjima od 0 do +VI.

2.2.1. Molibden u biološkim sustavima

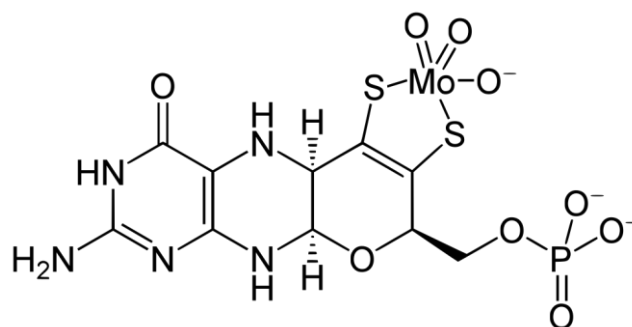
Kemija molibdena(VI) je izrazito bogata i raznovrsna a što je prvenstveno posljedica široke primjene kao i važnosti molibdena u živom svijetu. Molibden je jedini esencijalni element druge prijelazne serije. Njegova prisutnost u biološkim sustavima prvi put je otkrivena u sklopu $\text{MoFe}_7\text{S}_9\text{C}$ centra (slika 8), koji se nalazi u nitrogenazi. Iako je struktura katalitičkog centra u potpunosti riješena tek 2011. godine, oksidacijska stanja željeza i molibdena su i dalje nepoznanica.¹¹



Slika 8. Katalitički centar nitrogenaze¹².

Poznato je da sadrži željezo(II) i željezo(III) u nepoznatom omjeru, te molibden(IV). Najnovija istraživanja pak upućuju de se molibden nalazi u oksidacijskom stanju +3.¹³

Osim što je dio katalitičkog centra nitrogenaze, njegovi kompleksi s pterinom (slika 9) služe kao kofaktori za enzime kao što su ksantin oksidaza, dimetil-sulfoksid reduktaza, sulfid oksidaza, nitrat reduktaza itd.

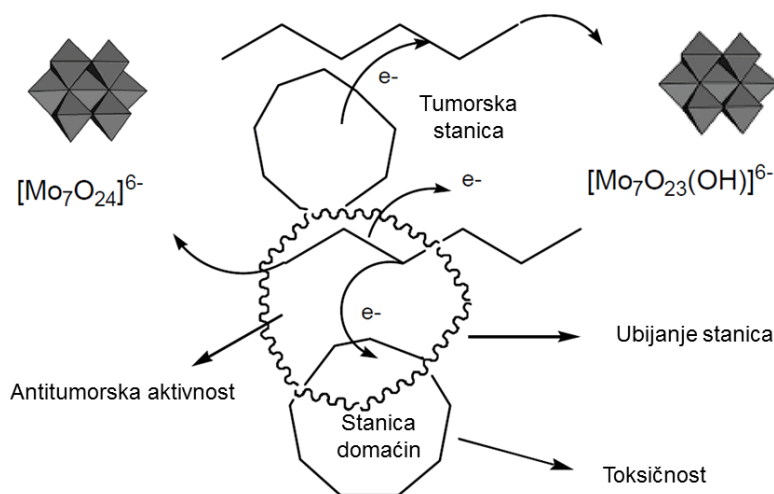


Slika 9. Molibdopterinski kofaktor¹⁴.

Pronađeno je da se katalitička oksidacija sulfita odvija reakcijom potpuno oksidiranog Mo(VI) centra sulfidnim ionom, pri čemu dolazi do prijenosa dvaju elektrona s aniona na metalni centar. Mo(IV) nastao redukcijom se regenerira oksidacijom Fe(II) iz citokroma *c* u polazni Mo(VI). Prijenos elektrona s Mo(IV) na dva iona Fe(II) se odvija u dva stupnja, pri čemu prvo nastaje Mo(V), a zatim Mo(VI), što je potvrđeno elektronskom paramagnetskom rezonancijom. Ova istraživanja su usko povezana s rentgenskom strukturnom analizom proteina s kofaktorom u raznim stupnjevima katalizirane reakcije (kao npr. s koordiniranim sulfidnim ili sulfatnim anionom na metalni centar, s koordiniranom molekulom vode ili nekim sličnim ligandom). Također, s razvojem modernih tehnologija sve su značajnija istraživanja proteina kojima je genetskim manipulacijama ciljano izmijenjena primarna struktura, u svrhu proučavanja utjecaja aminokiselina bliskih reakcijskom središtu, a time i kofaktoru na reaktivnost i selektivnost.

Daljnja istraživanja uloge i utjecaja molibdena na biološke sustave svakako su potaknuta otkrićem antitumorskog djelovanja polioksomolibdata. To svojstvo je prvi put uočeno na $(\text{NH}_3\text{Pr}^i)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, koji je poznat još pod nazivom PM-8. Ulaskom u

stanicu dolazi do redukcije molibdenena u heptamolibdatnium centru iz +VI u +V. Nastali $[\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})]^{6-}$ ubija tumorske stanice pokretanjem cikličkih oksido-redukcijskih reakcija, koje rezultiraju smrću stanice (slika 10).

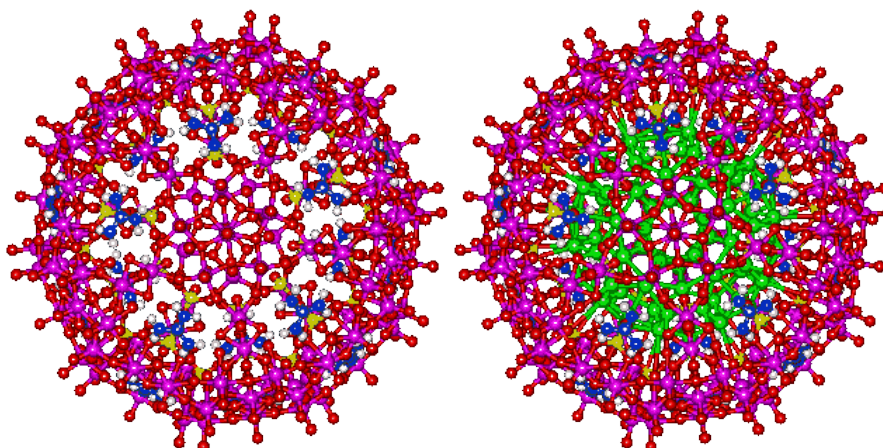


Slika 10. Pretpostavljeni antitumorski mehanizam polioksomolibdata.

Ključnu ulogu u antitumorskom djelovanju, pri dozama koje nisu citotoksične, ima oblik aniona koji je najčešće Andersonovog tipa ili V-oblika. Postoje i naznake o direktnom utjecaju polioksomolibdata na pokretanje mehanizma apoptoze u tumorskim stanicama.¹⁵

2.2.2. Primjena kompleksnih spojeva molibdena

Organska sinteza je danas gotovo nezamisliva bez kompleksa molibdena kao katalizatora. U novije vrijeme poseban naglasak je na kemiji polioksomolibdata, molibdenovih spojeva u supramolekulskim sustavima kao i primjeni u elektronici zbog zanimljivih elektro-optičkih svojstava.



Slika 11. Polioksomolibdat bez i sa zarobljenom nanokapljicom vode (zeleno).¹⁶

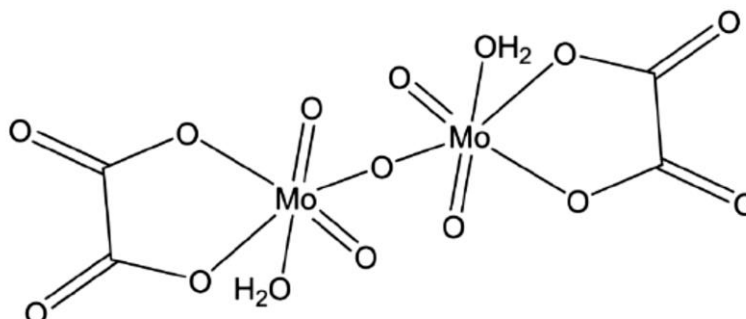
Kod molibdena susrećemo se s kompleksnim spojevima u svim oksidacijskim stanjima od 0 do +VI, od kojih su najbrojniji oni u višim oksidacijskim stanjima, +V i +VI. Posebno je zanimljiva kemija molibdena(VI) i njegovih oksokompleksa s tetraedarskim molibdatnim anionom, $\{\text{MoO}_4\}^{2-}$, kao osnovnom građevnom jedinicom. Prisutnost vodikovih veza ima važnu ulogu u kemiji okso vrsta molibdena(VI) pa su tako primjerice u solima $\{\text{MoO}_4\}^{2-}$ aniona s 2-aminoetilamonijevim ili gvanidinijevim kationom opažene jake vodikove veze. Protonacijom $\{\text{MoO}_4\}^{2-}$ aniona u kiselim uvjetima ima za posljedicu nastajanje miješanih hidrokso i akva kompleksnih vrsta koje pri višim koncentracijama, reakcijama kondenzacije daju polioksomolibdate (slika 11).

2.2.3. Diokso kompleksni spojevi molibdena(VI) s O-donorskim ligandima

Diokso kompleksi molibdena(VI) nalaze svoju primjenu kao katalizatori u reakcijama oksidacije, senzori, lijekovi ili modeli za složene biološke metaloenzime. Okso skupine se uvijek nalaze u *cis* položaju, što u infracrvenim spektrima rezultira s dvije karakteristične vrpce $\nu(\text{MoO}_2)$ u području od 800 do 970 cm^{-1} . Najčešće se pripremaju reakcijama supstitucije ili adicije na spojevima kao što su MoO_2X_2 , $\text{Mo}_2\text{X}_2\text{L}_2$ (X = halogenid, L = H_2O) ili $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$.

Za diokso komplekse s O-donorskim ligandima karakteristična je deformirana oktaedarska geometrija, dok su tetraedarski kompleksi rijetki, primjerice $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2]$ i $[\text{MoO}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{HL}]$ (L = $\text{OC}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_{2-2,6}$). Daleko najproučavaniji kompleks je $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ koji

ima značajnu primjenu u organskoj sintezi kao katalizator u Meyer–Schuster pregradnji i selektivnoj oksidaciji alkohola u aldehide.¹⁷



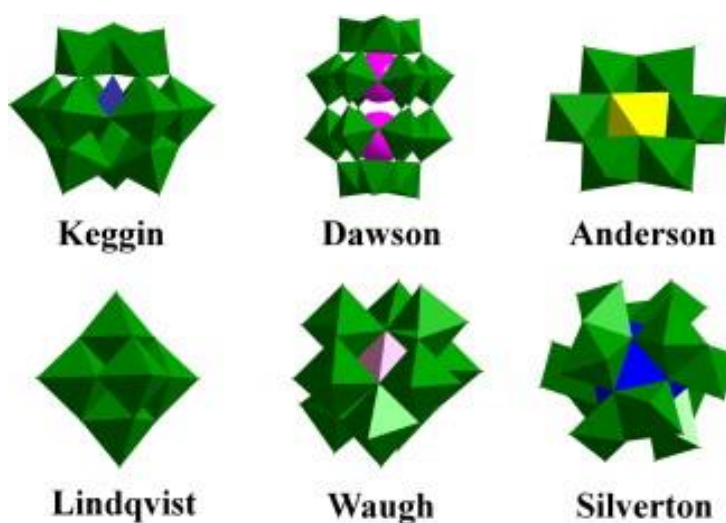
Slika 12. Struktura $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ aniona.

Dinuklearni okso kompleksi nisu karakteristični za kemiju molibdena(VI). Rijetki poznati primjeri su isprva krivo okarakterizirani kao primjerice „mononuklearni“ diokso i triokso kateholatni kompleksi, za koje se kasnije ispostavilo da se radi o dimernim molekulama, te oksalatni kompleksi $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ i $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (slika 12). Ispitivanja oksalato kompleksa s $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ anionom pokazala su da se ovisno o kationu kut Mo—O—Mo smanjuje s veličinom kationa. Tako u nizu alkalijskih soli on u slučaju kalijeve i rubidijeve soli iznosi 180° , dok u slučaju cezijeve on iznosi $144,7^\circ$.¹⁸

Jedno od važnih svojstava ove vrste spojeva je i njihova fotokemijska osjetljivost koja dovodi do parcijalne redukcije pojedinih atoma u niže stabilno oksidacijsko stanje, +V. Kod $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ uočeno je da stajanjem na svjetlu mijenja boju iz bijele u ružičastu dok $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ mijenja boju u plavu. Fotokemijska osjetljivost ovih okso vrsta određena je prirodom metalnog centra ali i liganda koji se veže na molibden.

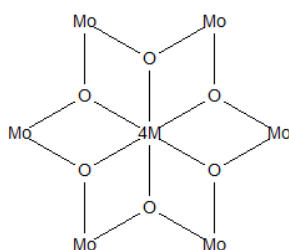
2.2.4. Heteropolioksomolibdati: Heksamolibdokobaltati Andersonovog tipa

Osim polioksomolibdata, postoji i cijeli niz heteropoliokso metalatnih spojeva, koji osim molibdena sadrže još neki element. Naglo rastući broj spojeva u ovom području stvorio je potrebu za klasifikacijom prema nekoliko osnovnih strukturnih motiva (slika 13).



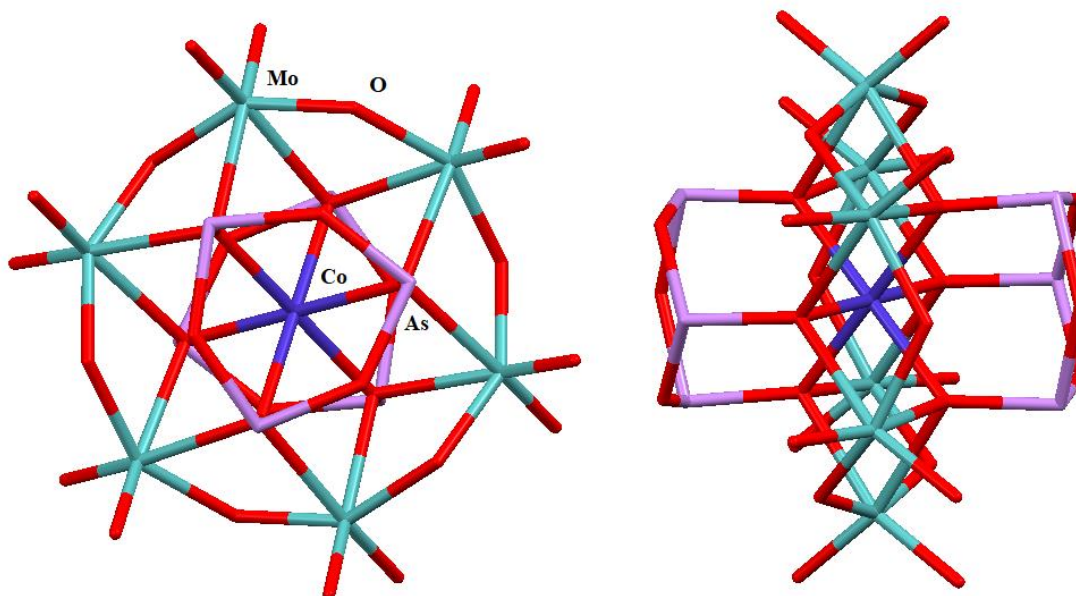
Slika 13. Najčešći strukturni motivi u polioksometalatima.¹⁹

Tako je za polioksomolibdate Andersonovog tipa karakteristično da u središtu imaju oktaedarski koordiniran heteroatom, koji je preko zajedničkih bridova povezan sa šest oktaedarski koordiniranih atom molibdena. U *Cambridge Structural Database*-u (CSD) danas postoji 299 spojeva koji sadrže takav motiv (slika 14), a od toga njih samo 4 u svom središtu kao heteroatom imaju kobalt.²⁰



Slika 14. Motiv pretrage.

Literaturno najviše opisana metoda za sintezu takvih spojeva je hidrotermalna sinteza u teflonskim autkolavima uz strogu kontrolu pH i uz $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kao ishodne supstancije. Od do danas poznatih struktura samo jedna u središtu heksamolibdatnog prstena ima kobaltov(II) kation dok preostale tri sadrže kobalt(III). Ono u čemu se razlika u oksidacijskom stanju prvenstveno manifestira je geometrija oko metalnog centra.²¹



Slika 15. Jedini poznati heksamolibdokobaltatni(II) anion u CDS-u²²

Kod svih kompleksa koji sadrže kobalt(III) kutovi i duljine veza su izrazito deformirane u odnosu na pravilni oktaedar, dok kod kompleksa s kobaltom(II) (slika 15) iako dolazi do blage deformacije kutova, duljine veza Co–O u aksijalnom i ekvatorijalnom položaju su jednake. Štoviše, vrijednosti duljine veza u aksijalnom položaju su nešto manje od onih u ekvatorijalnom što je posljedica blage Jahn-Tellerove deformacije karakteristične za niskospinsku d^7 elektronsku konfiguraciju.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Svi polazni spojevi i otapala (tablica 2.) korišteni su bez prethodnog pročišćavanja.

Tablica 2. Popis korištenih kemikalija

Naziv spoja	Čistoća	Proizvođač
Etilendiamin-N,N'-dioctena kiselina	≥98%	Sigma-Aldrich
Oksalna kiselina dihidrat	≥99%	Sigma-Aldrich
MoO ₃	≥99,5%	Sigma-Aldrich
K ₂ (C ₂ O ₄) · H ₂ O	≥98,5%	Sigma-Aldrich
Etanol	95%	Gram-mol
Aceton	99,5%	Gram-mol
CoCl ₂ · 6H ₂ O	98%	Sigma-Aldrich
Etilendiamin	≥99,5%	Sigma-Aldrich
KCl	≥99%	Sigma-Aldrich

3.1. Sinteza polaznih spojeva

3.1.1. Sinteza [Co(EDDA)(en)]Cl

U tikvicu za odsisavanje se doda 1,15g kobaltova(II) klorida heksahidrata, 0,9 g etilendiamindioctene kiseline, 0,4 g (0,44 mL) etilendiamina i 0,25 g aktivnog ugljena u 40 mL vode. Kroz reakcijsku smjesu se četiri sata propuhuje zrak, a potom se sadržaj tikvice profiltrira (plava vrpca) u čašu kako bi se uklonio aktivni ugljen. Nastala otopina se uz miješanje magnetskoj miješalici i uz zagrijavanje upari na volumen od 15 mL, nakon čega se ohladi na sobnu temperaturu i ostavi stajati u frižideru. Nakon par sati na dnu čaše dolazi do nastanka vlaknastog [Co(EDDA)(en)]Cl koji se odvoji od otopine filtracijom pri sniženom tlaku. Nastali produkt (1,2 g, $\eta = 75\%$) se ostavi sušiti na zraku.⁹

3.1.2. Sinteza K₂[Mo₂O₅(ox)₂(H₂O)₂] · H₂O

U zasebnim čašama se otopi 0,75 g kalijeva klorida i 1,26 g oksalne kiseline dihidrata u 10 mL vode. Otopine se pomiješaju u okrugloj tikvici zajedno s 1,46 g molibdenovog (VI)

oksida te se nastala reakcijska smjesa zagrijava pet sati uz povratno hladilo. Nakon toga se otopina filtrira u čašu, kako bi se uklonio zaostali molibdenov(VI) oksid, i ostavi kristalizirati na sobnoj temperaturi. Nakon par dana iz otopine se filtracijom pri sniženom tlaku izolira 2,33 g ($\eta = 80\%$) bijelog kristalnog produkta, koji se ispere vodom i ostavi sušiti zaštićeno od svjetla.¹⁸

3.1.3. Sinteza $K_2[MoO_3(ox)(H_2O)] \cdot H_2O$

U zasebnim čašama se otopi 0,184 g kalijeva oksalata i 0,144 g molibdenovog(VI) oksida u 10 mL vode. Otopine se pomiješaju u okrugloj tikvici te se nastala smjesa zagrijava tri sata uz povratno hladilo. Na dnu tikvice dolazi do nastanka bijelog kristaličnog produkta koji se izolira iz otopine filtracijom pri sniženom tlaku, ispere vodom i ostavi sušiti na tamnom mjestu.¹⁸

3.2. Sinteza kompleksa $[Co(EDDA)(en)]Cl$ s oksalatomolibdatima

3.2.1. Reakcije u otopini: sinteza $[Co(EDDA)(en)]_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (**1a**)

a) Reakcija pri sobnoj temperaturi

U staklenoj čaši se u 10 mL vode otopi 0,1 mmol $K_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ i 0,2 mmol $[Co(EDDA)(en)]Cl$. U nastalu otopinu se doda 1 mL 95 %-tnog etanola, te se reakcijska smjesa zapečati parafilmom i ostavi stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana iz otopine se filtracijom izoliraju tamno ružičaste pločice (**1a**) koje se ostave sušiti na zraku (66,61 mg, $\eta = 60\%$).

b) Reakcija pri povišenom tlaku i temperaturi

Isti produkt (**1a**) je moguće dobiti i zagrijavanjem otopine jednake koncentracije 90 minuta u autoklavu na 110 °C, nakon čega se reakcijska smjesa postepeno ohladi i ostavi kristalizirati na sobnoj temperaturi. Do kristalizacije produkta dolazi nakon par tjedana (49,19 mg, $\eta=45\%$). Rezultati kemijske analize: računato za $[Co(EDDA)(en)]_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$ w(C) = 21,713%; w(H) = 4,009%; w(N) = 10,128%; eksperimentalno dobiveno: w(C) = 20,98%; w(H) = 4,12%; w(N) = 9,79%;

3.2.2. Reakcija u otopini: sinteza $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1b**)

Reakcija pri povišenoj temperaturi

U okrugloj tikvici se u 10 mL vode otopi 0,1 mmol $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 0,2 mmol $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]\text{Cl}$, te se reakcijska smjesa zagrijava uz povratno hladilo 2 i pol sata. Nastala otopina se prebaci u staklenu čašu, zapečati parafilmom i ostavi stajati na sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko tjedana iz otopine se filtracijom izoliraju ružičaste prizme (**1b**).

Rezultati kemijske analize: računato za $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w(C) = 21,028%; w(H) = 4,235%; w(N) = 9,809%; eksperimentalno dobiveno: w(C) = 21,20%; w(H) = 4,16%; w(N) = 9,88%;

3.2.3. Reakcije u čvrstom stanju: Mehanokemijska sinteza

a) Reakcija $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]\text{Cl}$ s $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

U ahatnom tarioniku se 15-ak minuta melje 0,1 mmol $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ s 0,2 mmol $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]\text{Cl}$, nakon čega se nastali produkt prebaci u Petrijevu zdjelicu i ostavi stajati u eksikatoru na 100 % relativne vlažnosti. Nakon tri tjedna dolazi do nastanka tamno ružičastih pločica (**1a**).

b) Sinteza $[\text{CoEDDA}(\text{en})]_2(\text{enH}_2)[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

U čeličnu posudicu se doda 0,05 mmol $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$, 0,1 mmol $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]\text{Cl}$, tri kapi acetona i čelična kuglica, te se zatvorena posudica stavi na kuglični mlin. Nakon sat i pol vremena nastali ljubičasto-ružičasti prah se prebaci u Petrijevu zdjelicu i ostavi stajati u eksikatoru na 100% relativne vlažnosti. Nakon mjesec dana dolazi do nastanka tamnih ljubičasto-ružičastih kristala (**2**).

Rezultati kemijske analize: računato za $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{H}_2\text{en}][\text{CoMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $w(\text{C}) = 12,562\%$; $w(\text{H}) = 3,045\%$; $w(\text{N}) = 8,138\%$; eksperimentalno dobiveno: $w(\text{C}) = 12,61\%$; $w(\text{H}) = 2,98\%$; $w(\text{N}) = 8,07\%$;

3.3. Identifikacija produkata

3.3.1. Infracrvena spektroskopija

FT-IR spektri su snimljeni na Perkin Elmer Spectrum Two FTIR spektrometru koristeći tehniku unutrašnje refleksije (ATR).

3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza je izvedena na električnoj termovagi Mettler TG 50, u nosaču od aluminijske s probušenim poklopcem. Mjerenja su izvedena u atmosferi dušika s brzinom zagrijavanja od $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.3.3. Difrakcija rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku

Difraktogrami praha prikupljeni su na Panalytical X'Change difraktometru za polikristalni uzorak koristeći Bragg-Brentanovu geometriju i Cu-K_α zračenje, na nosaču od silicija. Refleksi su prikupljeni u području $2\theta = 5\text{-}40^\circ$ s pomacima od $0,03^\circ$ sa zadržavanjem od 1,5 s na pojedinom koraku.

3.3.4. Difrakcija rentgenskih zraka na jediničnom kristalu

Kao izvor rentgenskog zračenja korištena je anoda od molibdena ($\lambda = 0,7107\text{ \AA}$). Difrakcijski refleksi su prikupljeni na Oxford Diffraction Xcalibur CCD difraktometru. Kristalne strukture su riješene koristeći WinGX programski paket.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza i identifikacija kompleksa



4.1.1. Uvjeti nastajanja

$[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1a**) kristalizira u obliku tamno ružičastih pločica. Dihidratni solvat $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ je moguće prirediti iz $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]\text{Cl}$ postupcima opisanima u poglavlju 3.2.1.

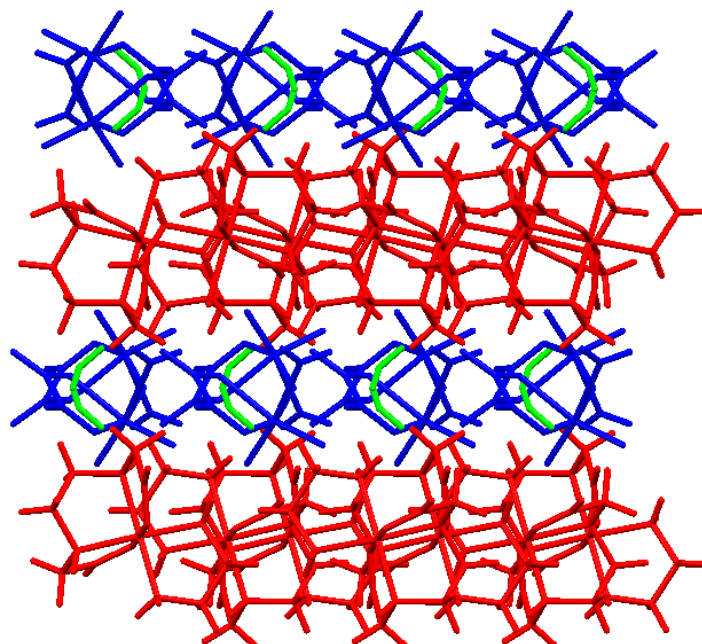
Reakcija je prvotno provedena pri većem razrjeđenju, no nakon što ni nakon nekoliko mjeseci nije došlo do nastanka produkta, volumen otapala je smanjen na minimalan volumen potreban za otapanje reaktanata. Nakon što pomiješamo otopine reaktanata i ostavimo reakcijsku smjesu stajati pri sobnoj temperaturi, nakon sat vremena dolazi do nastanka bijelog pahuljastog taloga na dnu čaše. Nakon par tjedana dolazi do transformacije taloga u tamno ružičaste kristale.

Dodatak etanola, u netom priređenu reakcijsku smjesu, skraćuje vrijeme potrebno za kristalizaciju na manje od tjedan dana. Provođenje reakcije u teflonskom autoklavu pri povišenom tlaku i temperaturi, iako daje isti produkt, ne skraćuje vrijeme potrebno za njegovu kristalizaciju. Produkt **1a** također nastaje starenjem na 100% relativne vlažnosti nakon mljevenja u ahatnom tarioniku i bez dodatka tekućine (slika D1).

4.1.2. Kristalna struktura

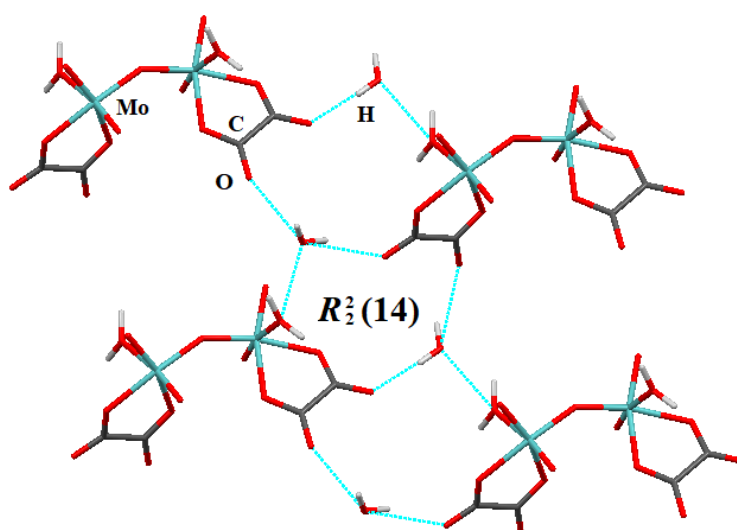
Iz reakcijske smjese u poglavlju 3.2.1. izolirane su tamno ružičaste pločice za koje je difrakcijom na jediničnom kristalu ustanovljeno da se radi o $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Produkti nastali reakcijama pri povišenom tlaku i temperaturi, te reakcijama u čvrstom stanju identificirani su usporedbom njihovih difraktograma s onim generiranim iz kristalne strukture **1a**.

Spoj kristalizira u prostornoj grupi $P 2_1/c$. Promatrajući njegovo pakiranje duž kristalografske osi a možemo uočiti da se kobaltovi(III) makrokationi i oksalatnomolibdatne podjedinice slažu u slojeve paralelne s kristalografskom osi b (slika 16).



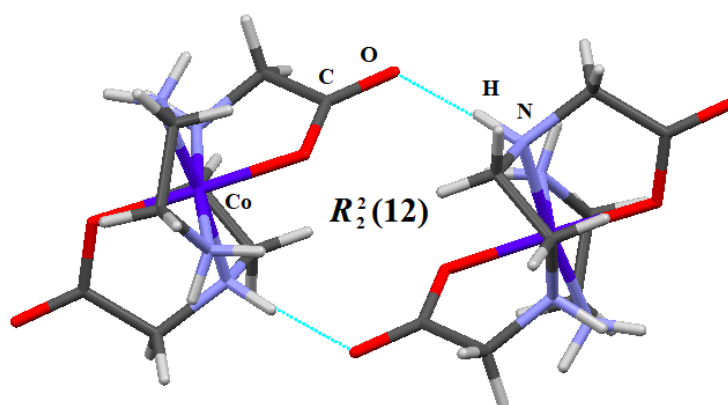
Slika 16. Pakiranje kompleksa **1a** duž kristalografske osi a : $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]^+$ (crveno), $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (plavo) i H_2O (zeleno).

Dvije molekule vode unutar kristalne strukture ostvaruju supramolekulske interakcije isključivo s $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ podjedinicama formirajući vodikove veze sa slobodnim karbonilnim kisicima oksalatnog liganda i molekulama vode koordiniranim na molibdenov kation (slika 17).



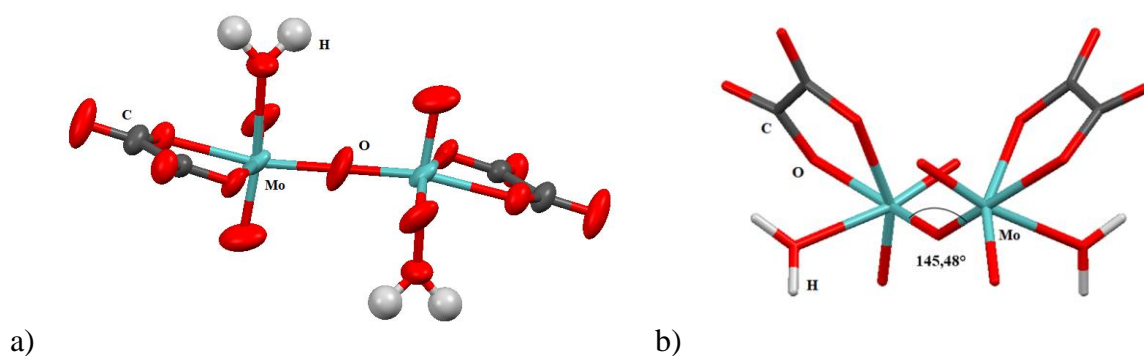
Slika 17. Mreža vodikovih veza u kristalnoj strukturi kompleksa **1a**.

Podjedinice se međusobno povezuju vodikovim vezama preko etilendiamina koordiniranog na kobaltov(III) kation i okso-skupine na molibdenskom centru, te preko jednog od aaminskih dijelova EDDA i slobodnih karbonilnih kisika oksalatnog liganda. Druga –N–H skupina formira vodikove veze s nekoordiniranim karboksilnim kisikom susjednog $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]^+$, stvarajući supramolekulske dimere (slika 18).



Slika 18. Vodikove veze među $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]^+$ podjedinicama u kristalnoj strukturi kompleksa **1a**.

Promotrimo li strukturu $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ aniona možemo primijetiti da je došlo do promjena u vrijednosti Mo–O–Mo kuta. Kod soli koje sadrže manje katione, kao što su natrij i kalij, taj kut iznosi 180° , dok kod većih kationa njegova vrijednost pada, pa tako za cezij iznosi $144,7^\circ$. Isti trend prate i soli s kompleksnim makrokationima (slika 19).



Slika 19. Kut Mo–O–Mo u kristalnoj strukturi a)

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i b) **1a**.

Iz kristalne strukture **1a** jasno vidimo da za $[\text{CoEDDA}(\text{en})]^+$ kation taj kut iznosi $145,48^\circ$, što je jako slično vrijednostima dobivenima za cezijeve soli. Uzrok minimalnog strukturnog pomaka vjerojatno leži u supramolekulskom povezivanju oksalatomolibdata s makrokationskim podsjedinicama.

4.1.3. Karakterizacija produkta

Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Nastalom produktu snimljen je infracrveni spektar, te su asignirane karakteristične vrpce (slika D2, tablica D1). Prisutnost kristalne vode u strukturi rezultira slabo razlučenom vrpcom na $3\,417\text{ cm}^{-1}$, koja odgovara O–H istezanju kristalne vode, dok je O–H istezanje vode koordinirane na molibdenski centar vidljivo na $3\,281\text{ cm}^{-1}$. Oštre vrpce pri $3\,223$ i $3\,144\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju istezanju N–H veze u etilendiaminu i EDDA. Vrpca na $2\,919\text{ cm}^{-1}$ odgovara asimetričnom istezanju C–H unutar $-\text{CH}_2$ skupine. Oštra vrpca na $1\,700\text{ cm}^{-1}$ i vrpca s ramenom na $1\,652\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju C=O istezanju oksalata i karboksilnog dijela EDDA.

Također je vidljiva i oštra vrpca jakog intenziteta na 918 cm^{-1} , koja odgovara istezanju Mo=O terminalnih skupina, te Mo–O–Mo savijanje na 782 cm^{-1} .

Termogravimetrijska analiza

Također je ispitana i termička stabilnost nastalog produkta (slika D3, tablica D2). Gubitak mase u prvom koraku (7,27%), koji odgovara dehidraciji, slaže se s računatim udjelom vode (6,51%). Iz podataka je vidljivo da je koordinativna veza između molekula vode i molibdenskog centra izrazito slaba, te one isparavaju zajedno s molekulama vode zarobljenima u kristalnoj rešetci. U sljedećem koraku dolazi do simultane pirolize liganada koordiniranih na metalne centre i kao konačni produkt razgradnje nastaje miješani oksid pretpostavljene formule CoMoO_4 (40,39%), što je u skladu s teorijskim izračunima (39,57%). Ljubičasta boja upućuje da osim molibdena(VI) i koblata(III) oksid sadrži i određenu količinu kobalta(II), koja je nastala kao posljedica oksidacije oksalatnog aniona u ugljikov(IV) oksid.

4.2. Sinteza i identifikacija kompleksa



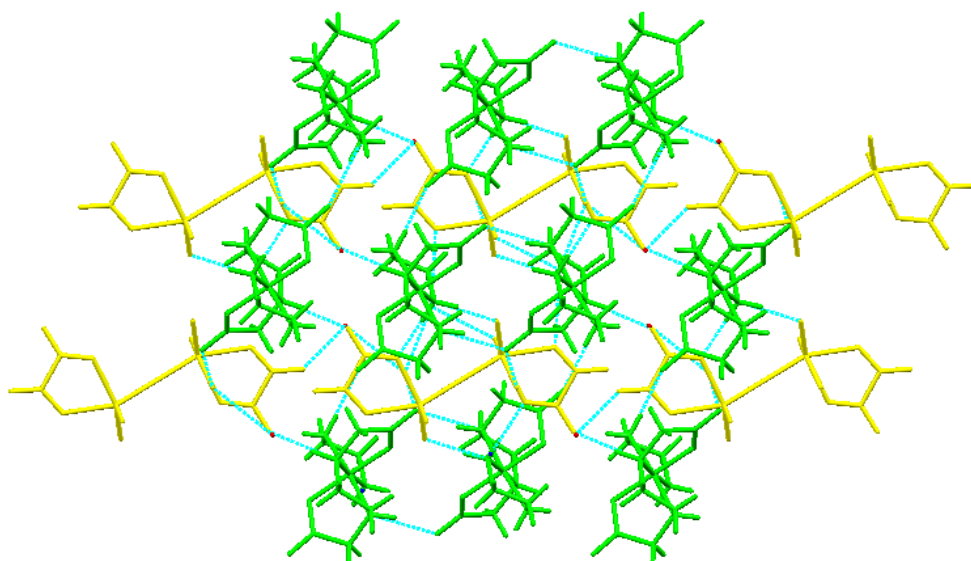
4.2.1. Uvjeti nastajanja

$[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1b**) kristalizira u obliku ružičastih prizmi. Za razliku od dihidrata, jedini zasada poznati način dobivanja tetrahidratnog solvata je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.2., što upućuje da je $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ preferirana forma. Iz reakcijske smjese koja je zagrijavana 3 sata na temperaturi vrelišta otopine, nakon nekoliko tjedana dolazi do kristalizacije smjese kompleksa **1b** i sitnih tamnih kristala. Smjesu produkata nije bilo moguće razdvojiti na temelju razlike u topljivosti te nije bilo moguće provesti kemijsku i termičku analizu. Mehaničkim postupkom izdvojeno je nekoliko kristala kompleksa **1b** koji su podvrgnuti difrakciji rendgenskog zračenja.

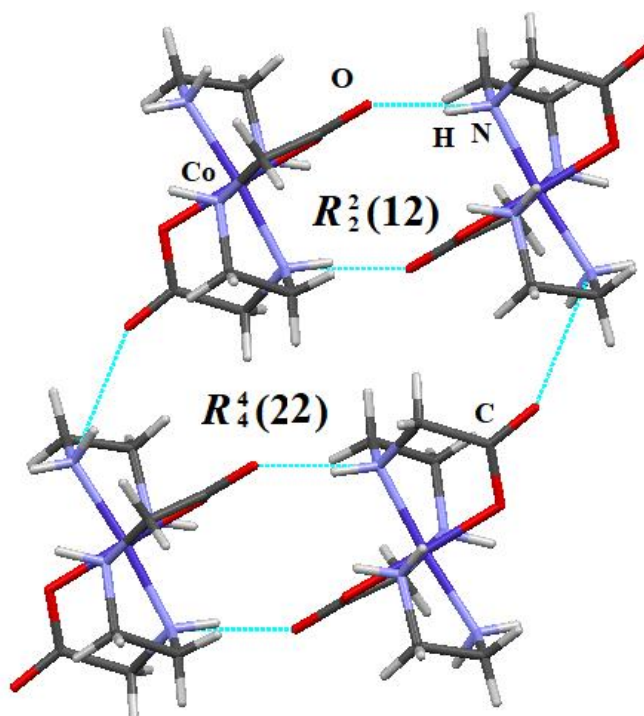
4.2.2. Kristalna struktura

Za ružičaste prizme izolirane iz reakcijske smjese, koja je odstajala na sobnoj temperaturi nekoliko tjedana, difrakcijom na jediničnom kristalu ustanovljeno je da se radi o kompleksu $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tetrahidratni solvat kristalizira u prostornoj grupi P -1. Promatrajući njegovo pakiranje duž kristalografske osi *b* možemo uočiti da se kobaltovi(III) makrokationi i oksalatnomolibdatne podjedinice slažu u slojeve paralelne s kristalografskom osi *c* (slika 20). Kao i kod dihidratnog solvata -N-H dio EDDA liganda formira vodikove veze s nekoordiniranim karboksilnim kisikom susjednih $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]^+$, stvarajući supramolekulske dimere, koji se međusobno povezuju u lance N-H...O vodikovim vezama između dušika iz etilendiamna i karbonilnog kisika EDDA (slika 21). Druga -N-H skupina iz EDDA stvara vodikove veze s nekoordiniranim karbonilnim kisikom oksalatnomolibdatnih podjedinica.

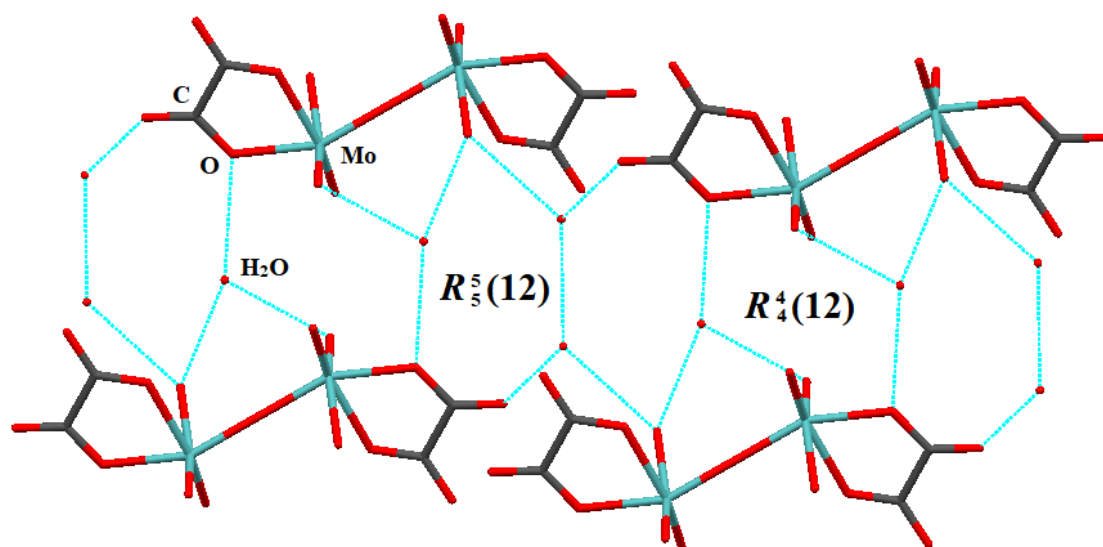


Slika 20. Pakiranje kompleksa **1b** duž kristalografske osi *b*: $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]^+$ (zeleno), $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (žuto) i H_2O (crveno i plavo).



Slika 21. Vodikove veze među $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]^+$ podjedinicama u kristalnoj strukturi kompleksa **1b**.

Ono u čemu se kristalne strukture dihidratne i tetrahidratne forme najviše razlikuju su međumolekulske interakcije s molekulama vode u kristalnoj strukturi. Polovica molekula vode povezana je vodikovim vezama s kisikom oksalatnog liganda preko kojega je koordiniran na metalni centar, te molekulom vode vezanom na molibden(VI) i okso-skupinom (slika 22). Preostale dvije molekule vode povezane su vodikovim vezama međusobno te s nekoordiniranim karbonilnim dijelom oksalatnog liganda i molekulom vode koordiniranom na molibden(VI).



Slika 22. Mreža vodikovih veza u kristalnoj strukturi kompleksa **1b**.

4.2.3. Karakterizacija produkta

Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Nastalom produktu snimljen je infracrveni spektar, te su asignirane karakteristične vrpce (slika D4, tablica D3). Prisutnost kristalne vode u strukturi rezultira slabom razlučenom vrpcom slabog intenziteta na 3473 cm^{-1} , koja odgovara O–H istezanju kristalne vode, dok je O–H istezanje vode koordinirane na molibdenski centar vidljivo na 3321 cm^{-1} . Oštre vrpce slabog intenziteta na 3286 i 3236 cm^{-1} odgovaraju istezanju N–H veze u etilendiaminu i EDDA. Tupa vrpca slabog intenziteta na 2910 cm^{-1} odgovara asimetričnom istezanju C–H unutar –CH₂ skupine. Oštri dublet na 1700 cm^{-1} i vrpca s ramenom na 1622 cm^{-1} odgovaraju C=O istezanju oksalata i karboksilnog dijela EDDA. Također je vidljiva i oštra vrpca srednje jakog

intenziteta na 902 cm^{-1} , koja odgovara istezanju Mo=O terminalnih skupina, te oštra vrpca srednje jakog intenziteta Mo–O–Mo savijanja na 792 cm^{-1} .

4.3. Sinteza i identifikacija $[\text{CoEDDA}(\text{en})]_2(\text{enH}_2)[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

4.3.1. Uvjeti nastajanja

$[\text{CoEDDA}(\text{en})]_2(\text{enH}_2)[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) kristalizira u obliku tamnih ružičasto-ljubičastih pločica. Produkt je moguće prirediti iz $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]\text{Cl}$ postupkom mehanokemijske sinteze opisanom u poglavlju 3.2.3. b) uz relativno slabo iskorištenje zbog raspada dijela reaktanata na molibdenov(VI) oksid. Ukoliko provodimo mehanokemijsku sintezu potpomognutu tekućinom uz nekoliko kapi vode, ne dolazi do nastanka produkta već do transformacije $[\text{MoO}_3(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ u molibdenov(VI) oksid. Iako do njegove kristalizacije dolazi u atmosferi sa 100%-tnom vlažnošću zraka, produkt nastaje isključivo ako je prilikom mehanokemijske sinteze dodano nekoliko kapi acetona.

Koristeći iste polazne supstancije, $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]\text{Cl}$, napravljena je i otopinska sinteza pri sobnoj temperaturi u 10 mL vode, no ni nakon više od četiri mjeseca nije došlo do kristalizacije produkta. Miješanjem reaktanata nije došlo do nastanka pahuljastog bijelog taloga, koji je karakterističan međuprodukt za soli oksalatomolibdata(VI) s N-donorskim kompleksima kobalta(III), zbog čega možemo zaključiti da pri danim uvjetima reakcija ne ide.

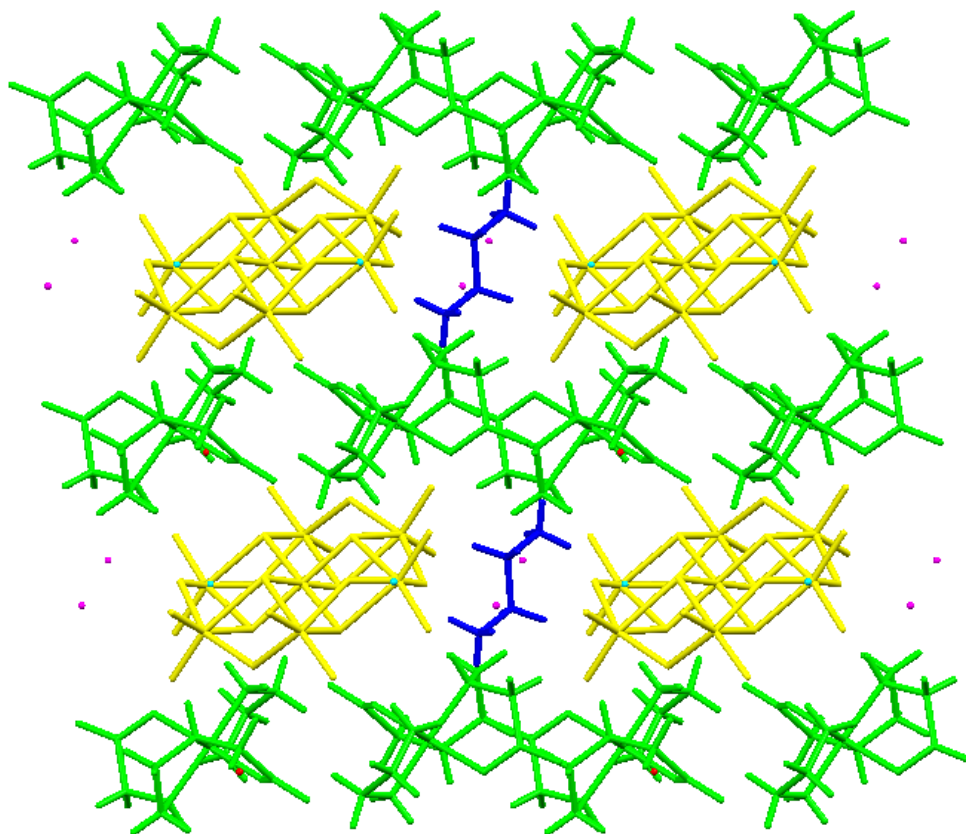
4.3.2. Kristalana struktura

Za ružičasto-ljubičaste pločice izolirane iz reakcijske smjese, koja je nakon mehanokemijske sinteze potpomognute acetonom odstajala nekoliko tjedana na 100% RH, difrakcijom na jediničnom kristalu ustanovljeno je da se radi o $[\text{CoEDDA}(\text{en})]_2(\text{enH}_2)[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Spoj kristalizira u prostornoj grupi P $\bar{1}$. Promatrajući njegovo pakiranje duž kristalografske osi *b* možemo primijetiti da se podjedinice slažu u naizmjenične slojeve paralelne s *c* osi (slika 23). U jednom sloju su $[\text{CoEDDA}(\text{en})]^+$ kationi, dok drugi sloj sačinjavaju naizmjenično posloženi dvostruko protonirani etilendiamini i heksamolibdatikobaltatne(II) podjedinice.

Položaj molekula kristalne vode u strukturi najbolje je vidljiv promotrimo li strukturu duž kristalografske osi *a*. Iako kristalna struktura sadrži tri simetrijski ne ekvivalentne

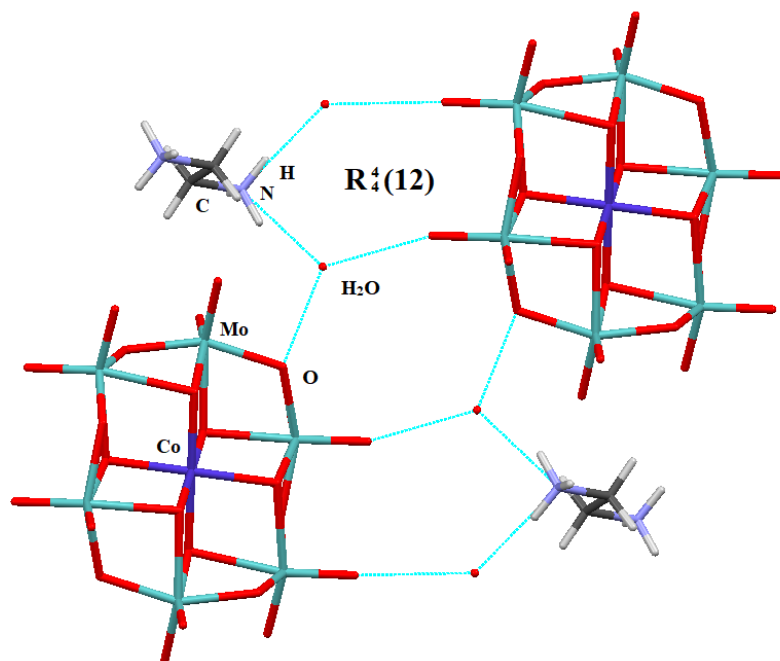
molekule vode, dvije ostvaruju vodikove veze s okso-skupinama na molibdenskom centru, dvostruko premošćujućim kisikom i aminskim dijelom etilendiamina, dok treća formira diskretnu vodikovu vezu s preostalim dvostruko premošćujućim kisicima (slika 24).



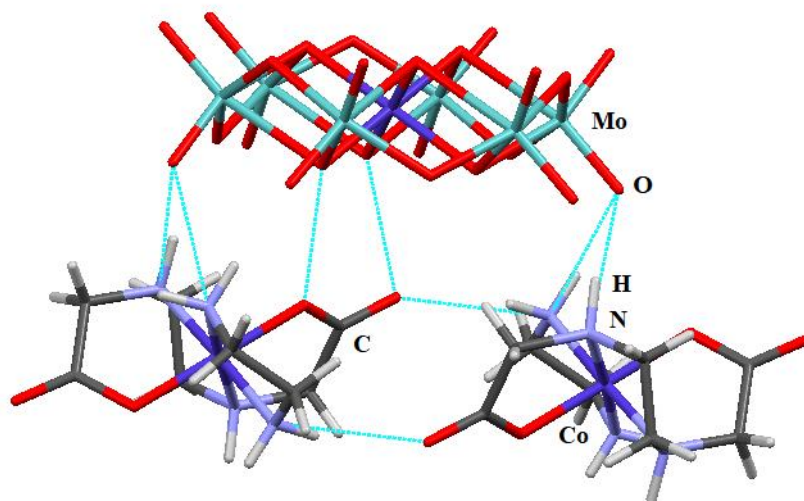
Slika 23. Pakiranje u kristalnoj strukturi $[\text{CoEDDA}(\text{en})]_2(\text{enH}_2)[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ duž kristalografske osi b : $[\text{CoEDDA}(\text{en})]^+$ (zeleno), $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{4-}$ (žuto), enH_2^{2+} (plavo) i H_2O (ružičasto, tirkizno i crveno).

Heksamolibdatokobaltatne(II) i $[\text{CoEDDA}(\text{en})]^+$ podjedinice se međusobno supramolekulski pvezuju bifurkiranom vodikovom vezom s aminskim djelovima EDDA i etilendiamina, kao donorima, i okso-skupinom na molibdenskom centru kao dvostrukim akceptorom (slika 25). Osim toga, oba karboksilna kisika iz EDDA služe kao akceptori vodikove veze u interakciji s protoniranim trostrukopremošćujućim atomima kisika. Slično kao i kod $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i

$[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, podjedinice $[\text{CoEDDA}(\text{en})]^+$ se međusobno povezuju vodikovim vezama preko aminskog dijela etilendiamina i nekoordiniranog karboksilnog kisika EDDA.

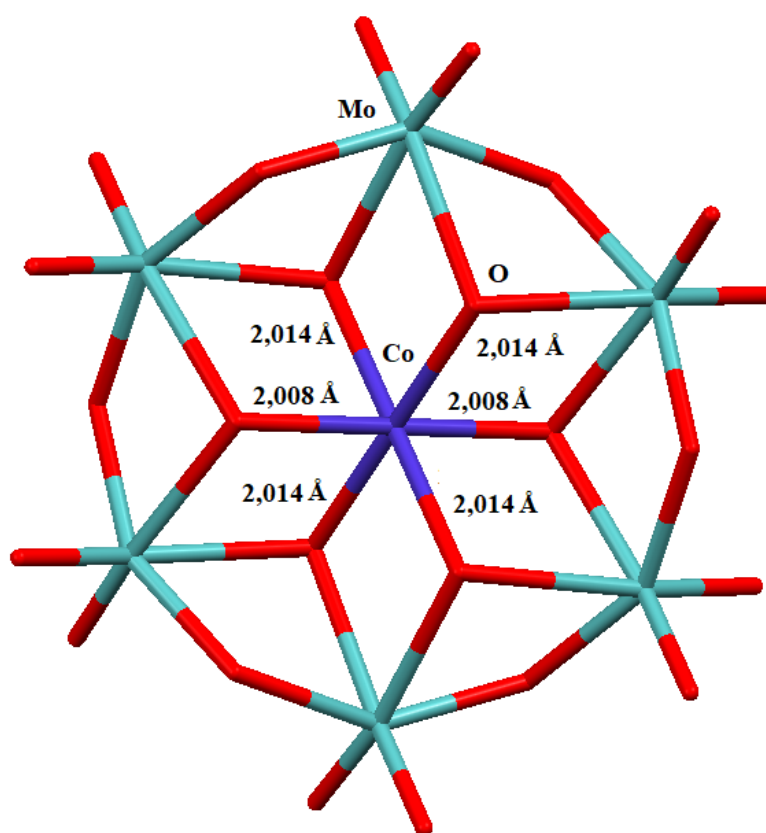


Slika 24. Mreža vodikovih veza u kristalnoj strukturi kompleksa 2.



Slika 25. Vodikove veze među $[\text{CoEDDA}(\text{en})]^+$ i $[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}]^{4-}$ podjedinicama u kristalnoj strukturi **2**.

Ono što je posebno zanimljivo je koordinacijski poliedar kobalta(II) u središtu oksomolibdatnih skupina. Vrijednosti O–Co–O kutova odudaraju od idealnih za oktaedar, no pogledamo li duljine veza možemo uočiti skraćenje Co–O veza u aksijalnom položaju (slika 26), što je posljedica Jahn-Tellerovog efekta karakterističnog za niskospinsku d^7 elektronsku konfiguraciju.



Slika 26. Duljine Co–O veza u heksamolibdatokobaltatnom(II) anionu.

§ 5. ZAKLJUČAK

Reakcijama $K_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ i $[Co(EDDA)(en)]Cl$ u vodenoj otopini pri različitim uvjetima dobivena su dva solvata; $[Co(EDDA)(en)]_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ i $[Co(EDDA)(en)]_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$. Provedena je i mehanokemijska sinteza pri različitim uvjetima koristeći iste polazne spojeve i nastao je $[Co(EDDA)(en)]_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ kao jedini produkt.

- $[Co(EDDA)(en)]_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ je preferirani produkt u gotovo svim reakcijama što upućuje na činjenicu da je stabilniji od tetrahidratnog solvata.
- $[Co(EDDA)(en)]_2[Mo_2O_5(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ kristalizira jedino kao produkt reakcije provedene višesatnim zagrijavanjem na temperaturi vrelišta otopine i stajanjem na sobnoj temperaturi.

Reakcijom $K_2[MoO_3(ox)(H_2O)] \cdot H_2O$ i $[Co(EDDA)(en)]Cl$ u vodenoj otopini ne dolazi do nastanka produkta. Koristeći iste polazne spojeve provedena je i mehanokemijska sinteza pri različitim uvjetima u kombinaciji sa starenjem na 100% relativne vlažnosti. Kao jedini produkt izoliran je $[CoEDDA(en)]_2(enH_2)[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 3H_2O$.

- Jedina do sada poznata metoda dobivanja $[CoEDDA(en)]_2(enH_2)[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 3H_2O$ je mehanokemijska sinteza potpomognuta tekućinom (LAG) s nekoliko kapi acetona.
- Ukoliko prilikom LAG sinteze dodamo nekoliko kapi vode sav $[MoO_3(ox)(H_2O)]^{2-}$ je prešao u molibdenov(VI) oksid, što upućuje na ključan utjecaj otapala kao katalizatora u mehanokemijskoj sintezi oksalatamolibdata.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

EDDA – etilendiamindioctena kiselina

en – etilendiamin

enH₂²⁺ – dvostrukoprotonirani etilendiaminski kation

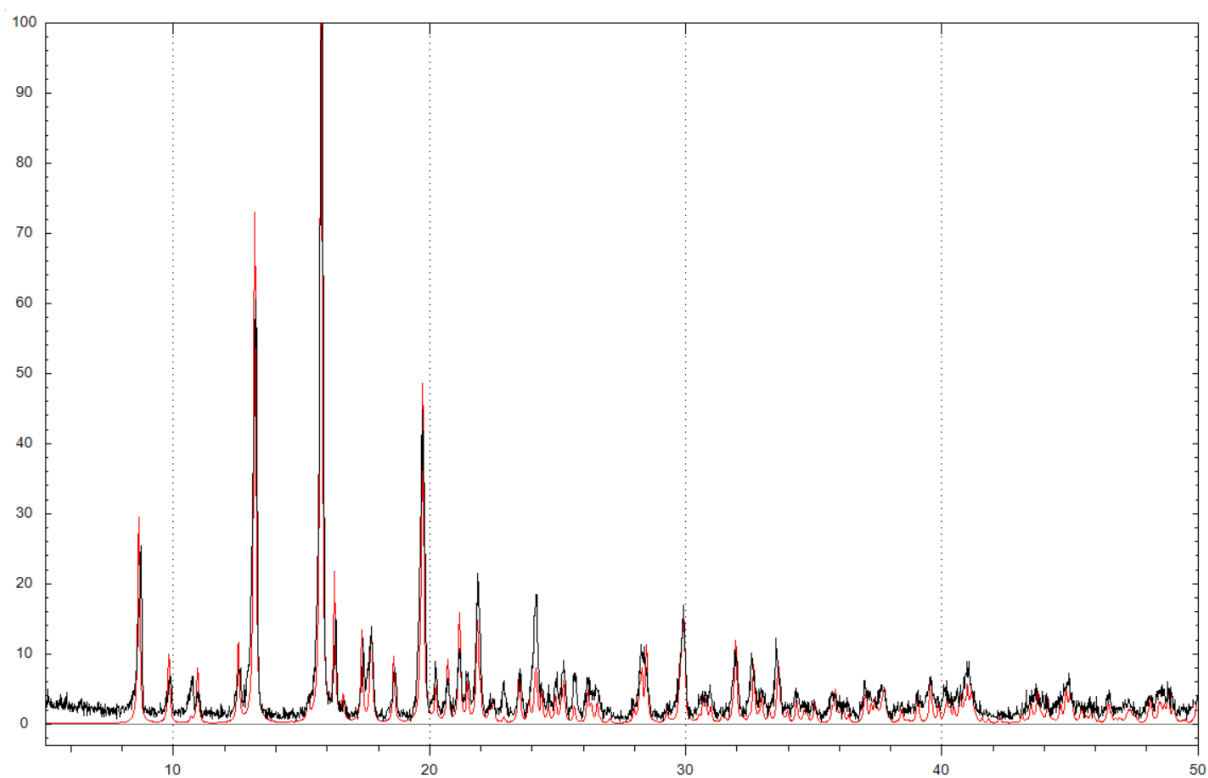
ox – oksalatni anion

§ 7. LITERATURNI IZVORI

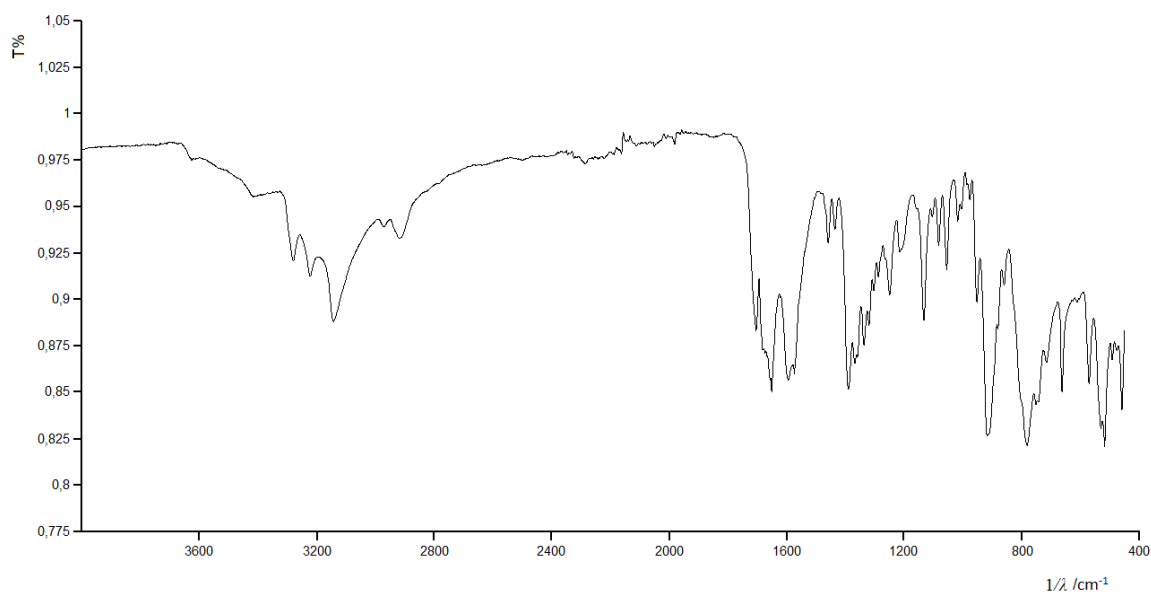
1. M. Cindrić, V. Stilinović, M. Rupčić, G. Medak, D. Šišak Jung, V. Vrdoljak, *CrystEngComm* **20** (2018) 1889-1898.
2. W. H. Dennis, *Metallurgy: 1863-1963*, Transaction Publishers, Chicago, 1963, str. 255.
3. J. A. McCleverty, T.J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*, vol. 6, 2nd ed., Elsevier Science, 2003., 21-49.
4. C.R. Munteanu, K. Suntharalingam, *Dalton Trans.* **44** (2015) 13796.-13808.
5. F. Takusagawa, J. Shaw, G. W. Everett, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3107-3112.
6. H. Robinskon, A. H.-J. Wang, *Nucleic Acids Research* **24** (1996) 676-682.
7. <http://biologicalexceptions.blogspot.hr/2013/10/dna-is-as-easy-as-b-z.html> (19. Svibnja 2018.)
8. <https://en.wikipedia.org/wiki/Neomycin> (19. Svibnja 2018.)
9. K. Kuroda, K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** (1971) 1034-1039.
10. J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press Inc., New York, 2001, str. 262-265.
11. K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **334** (2011) 974-977.
12. <https://en.wikipedia.org/wiki/FeMoco> (20. Svibnja 2018.)
13. R. Bjornsson, M. U. Delgado-Jamine, F. A. Lima, D. Sippel, J. Schleiser, T. Weyhermüller, O. Einsle, F. Neese, S. DeBeer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **641** (2015) 65-71.
14. https://bs.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Molybdenum_cofactor.svg (20. Svibnja 2018.)
15. H. Yanagie, A. Ogata, T. Hisa, T. Yamase, M. Eriguchi, *Biomedicine & Pharmacotherapy* **60** (2006) 349-352.
16. A. Müller, H. Bögge and E. Diemann, *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 52.-53.
17. J. A. McCleverty, T.J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*, vol. 4, 2nd ed., Elsevier Science, 2003., 416.-444.
18. M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, M. Devčić, Z. Veksil, B. Kamenar, *Inorganica Chim. Acta* **304** (2000) 260.-267.
19. S. Omwoma, C. T. Gore, Y. Ji, C. Hu, Y. Song, *Coord. Chem. Rev.* **286** (2015) 17-29.

-
20. The Cambridge Structural Database C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* (2016). B72, 171-179
 21. X. Zhang, J. Xu, J. Yu, J. Lu, Y. Xu, Y. Chen, T. Wang, X. Yu, Q. Yang, Q. Hou, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 1949-1956.
 22. Q. He, E. Wang, *Inorganica Chim. Acta* 295 (1999) 244–247.

§ 8. DODATAK



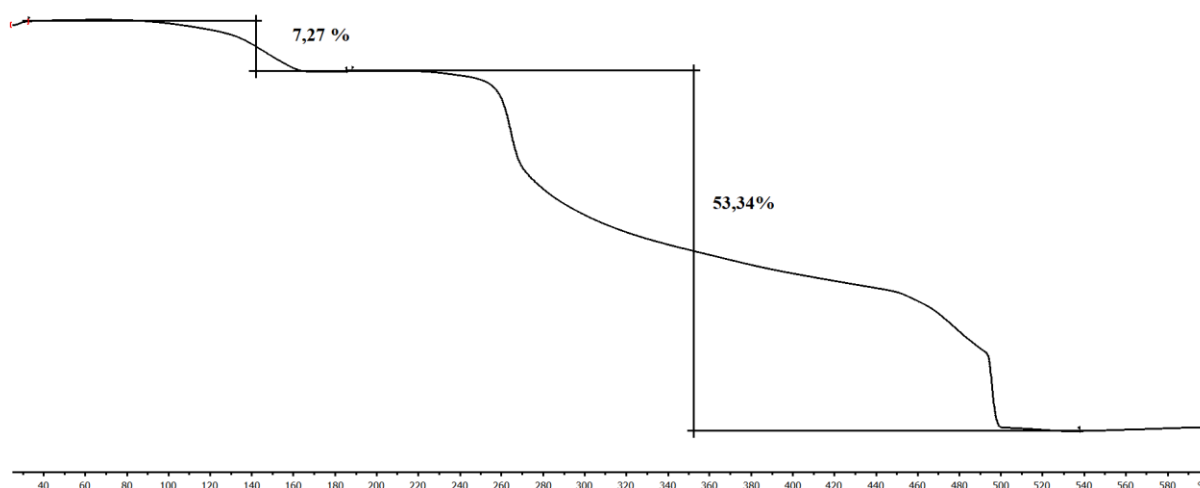
Slika 1. Usporedba difraktograma mehanokemijskog produkta (crno) s generiranim iz kristalne strukture $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})_2][\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (crveno)



Slika 2. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

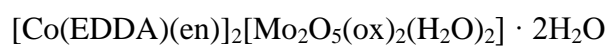
Tablica 1. Karakteristične vrpce u infracrvenom spektru spektru
 $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$1/\lambda / \text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3 417	$\nu_s \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
3 281	$\nu_s \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
3 223 i 3 144	$\nu_s \text{N-H}$
2 919	$\nu_{as} \text{C-H} (\text{CH}_2)$
1 700 i 1 652	$\nu_s \text{C=O}$
918	$\nu_s \text{Mo=O}$
782	$\delta \text{Mo-O-Mo}$

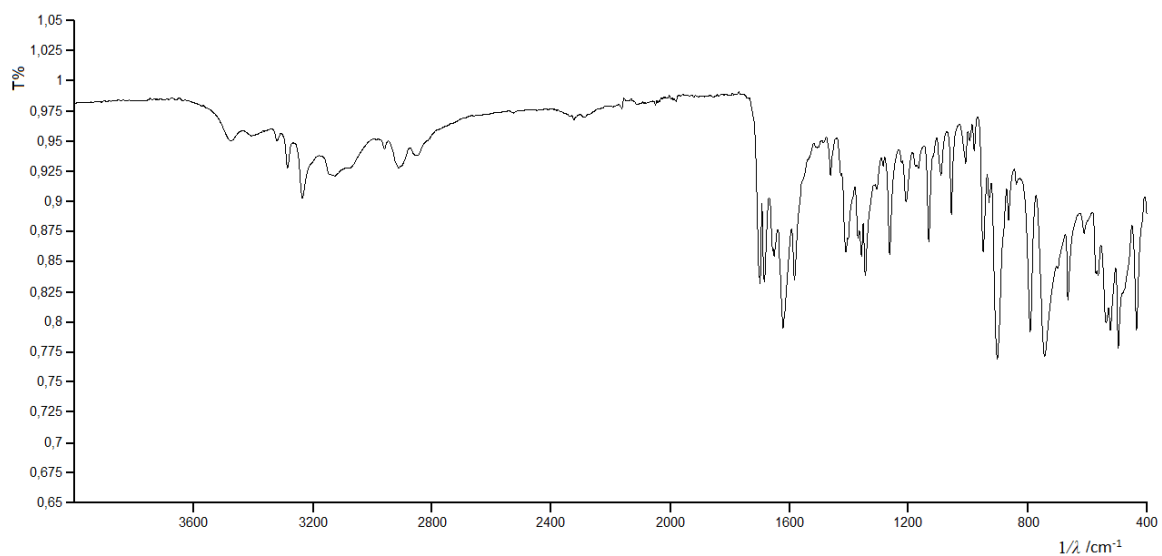


Slika 3. Termogram $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tablica 2. Računati i eksperimentalni podatci za termogram



Temperatura/ °C	Eksperimentalno	Računato	Korak
91-170	7,27 %	6,51%	Dehidracija
218-530	53,34%	53,92%	Prioliza



Slika 4. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tablica 3. Karakteristične vrpce u infracrvenom spektru spektru
 $[\text{Co}(\text{EDDA})(\text{en})]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$1/\lambda / \text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
3 473	$\nu_s \text{O-H (H}_2\text{O)}$
3 321	$\nu_s \text{O-H (H}_2\text{O)}$
3 286 i 3 236	$\nu_s \text{N-H}$
2 910	$\nu_{as} \text{C-H (CH}_2\text{)}$
1 700 i 1 622	$\nu_s \text{C=O}$
902	$\nu_s \text{Mo=O}$
792	$\delta \text{Mo-O-Mo}$

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Glorija Medak

Datum rođenja: 15. veljače 1995.

Mjesto rođenja: Metković

Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola Stjepana Radića, Metković

2009.–2013. Gimnazija Metković, Metković

2013.–2016. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2016.–2018. Diplomski studij kemije, Anorganska i analitička kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Nagrade i priznanja

2018. Predan rad na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade 2018.

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013.–2018. Otvoreni dan kemijskog odsjeka

2014.–2017. Primatijada

2018. STEM Games

Publikacije

1. M. Cindrić, V. Stilinović, M. Rupčić, G. Medak, D. Šišak Jung, V. Vrdoljak, *CrystEngComm* **20** (2018) 1889-1898.