

Istraživanje utjecaja mono- i dikarboksilnih kiselina na nastajanje polioksomolibdata

Kuzman, Dino

Doctoral thesis / Doktorski rad

2024

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:217:663950>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-10**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Dino Kuzman

**Istraživanje utjecaja mono- i dikarboksilnih kiselina
na nastajanje polioksomolibdata**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Dino Kuzman

**Study of the influence of mono- and dicarboxylic
acids on the formation of polyoxomolybdates**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:
Dr. Marina Cindrić, Professor
Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Zagreb, 2024.

Ponajprije jedno veliko hvala mojim mentorima dr. sc. Marini Cindrić i dr. sc. Vladimiru Stilinoviću na vodstvu i trudu te na svim kemijskim i nekemijskim savjetima te ugodnoj radnoj atmosferi. Posebne zahvale „mentorki“ što je imala puno razumijevanja i strpljenja!

Hvala dr. sc. Višnji Vrdoljak na pomoći i savjetima.

Hvala kolegama sa ZOAK-a i Odsjeka na svojoj pomoći i savjetima.

Hvala mojim prijateljima koji su bili uz mene i uz koje je sve bilo lakše; Mirni, Karlu, Antunu, Davidu, Katarinama, Marku, Ani, Ediju, Nei,...

Posebna zahvala Ozani na administrativnoj i moralnoj podršci ☺

I veliko hvala mojoj obitelji na pruženoj podršci i svemu što su mi omogućili!

Ova je disertacija izrađena na Zavodu za Opću i Anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog Fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić i izv. prof. dr. sc. Vladimira Stilinovića u sklopu projekta IP-06-2016-4221 „Metalosupramolekulske strukture i anorgansko-organski polioksometalatni hibridi“ financiranog od strane Hrvatske zaklade za Znanost.

Sadržaj

SAŽETAK	XIII
ABSTRACT.....	XV
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Polioksometalati.....	3
2.1.1. Izopolioksomolibdati.....	4
2.1.2. Heteropolioksomolibdati.....	16
2.2. Sinteza polioksomolibdata	21
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
3.1. Materijali i metode.....	26
3.1.1. Termogravimetrijska analiza.....	26
3.1.2. Infracrvena spektroskopija.....	26
3.1.3. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije	27
3.1.4. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima.....	27
3.1.5. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima.....	27
3.1.6. Elementna analiza.....	27
3.2. Priprava izo- i heteropolioksomolibdata	28
3.2.1. Priprava ishodnih spojeva.....	29
3.2.1.1. Priprava $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	29
3.2.1.2. Priprava $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	29
3.2.2. Priprava izopolioksomolibdata uz dodatak karboksilne kiseline.....	30
3.2.2.1. Reakcije pri sobnoj temperaturi.....	30
3.2.2.2. Reakcije pri povišenoj temperaturi	40
3.2.2.3. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku.....	47
3.2.3. Priprava izopolioksomolibdata u čvrstom stanju uz dodatak karboksilne kiseline	54
3.2.3.1. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i monokarboksilne kiseline: mravlje, octene ili propionske	54
3.2.3.2. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske ili jantarne.....	54
3.2.3.3. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i monokarboksilne kiseline: mravlje, octene ili propionske	55
3.2.3.4. Mehanokemijske reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske ili jantarne	56

3.2.4. Priprava heteropolioksomolibdata u otopini uz dodatak malonske kiseline	58
3.2.4.1. Reakcije pri sobnoj temperaturi.....	58
3.2.4.2. Reakcije pri povišenoj temperaturi	60
3.2.4.3. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku.....	61
3.2.5. Priprava heteropolioksomolibdata u čvrstom stanju uz dodatak malonske kiseline	64
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....	65
4.1. Utjecaj vrste i koncentracije monokarboksilne kiseline na nastajanje izopolioksomolibdata	66
4.1.1. Reakcije u vodenim otopinama.....	67
4.1.1.1. Reakcije pri sobnoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$	67
4.1.1.2. Reakcije pri sobnoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$	68
4.1.1.3. Reakcije pri povišenoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$	70
4.1.1.4. Reakcije pri povišenoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$	77
4.1.1.5. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$...	78
4.1.1.6. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$	78
4.1.2. Reakcije u čvrstom stanju.....	79
4.1.2.1. Reakcije u čvrstom stanju uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$	79
4.1.2.2. Reakcije u čvrstom stanju uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$	79
4.2. Utjecaj vrste i koncentracije dikarboksilne kiseline na nastajanje izopolioksomolibdata..	80
4.2.1. Reakcije u vodenim otopinama.....	80
4.2.1.1. Reakcije pri sobnoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$	80
4.2.1.2. Reakcije pri sobnoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$	83
4.2.1.3. Reakcije pri povišenoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$	87
4.2.1.4. Reakcije pri povišenoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$	90
4.2.1.5. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$...	90
4.2.1.6. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$	92
4.2.2. Reakcije u čvrstom stanju.....	93
4.2.2.1. Reakcije u čvrstom stanju uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$	93
4.2.2.2. Reakcije u čvrstom stanju uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$	93
4.3. Utjecaj sintetske metode na nastajanje heteropolioksomolibdata	94
4.3.1. Priprava heteropolioksomolibdata pri sobnoj temperaturi.....	94
4.3.2. Priprava heteropolioksomolibdata pri povišenoj temperaturi	96
4.3.3. Priprava heteropolioksomolibdata pri povišenoj temperaturi i tlaku.....	96
4.3.4. Priprava heteropolioksomolibdata u čvrstom stanju	99
4.4. Sumarni rezultati, termogravimetrijska (TG) i spektroskopska (ATR-IR) istraživanja..	101
§ 5. ZAKLJUČAK.....	106

§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	109
§ 7. DODATAK	I
§ 8. ŽIVOTOPIS	XXXII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

ISTRAŽIVANJE UTJECAJA MONO- I DIKARBOKSILNIH KISELINA NA NASTAJANJE POLIOKSOMOLIBDATA

Dino Kuzman
Horvatovac 102a, Zagreb, 10000

U sklopu ove disertacije provedeno je istraživanje utjecaja sintetskih uvjeta na nastajanje izo- i heteropolioksomolibdata (POMo). Za pripremu POMo korišten je anion $[\text{MoO}_4]^{2-}$ te dva kompleksna kobaltova(III) kationa – $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$. Reakcije su provedene u vodenoj otopini (pri sobnoj temperaturi, pri povišenoj temperaturi te pri povišenoj temperaturi i tlaku) i u čvrstom stanju (mljevenje potpomognuto malom količinom tekućine uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari). Istraživan je utjecaj dodatka mono- i dikarboksilnih kiselina (mravlja, octena, propionska, oksalna, malonska i jantarna) i pH te prekursora heteroatoma (kroma, kobalta, nikla, bakra, aluminijska, silicija, germanija i telurija) na nastanak POMo. Dobiveno je 26 novih spojeva koji su identificirani i okarakterizirani na temelju elementne, termičke (TG), spektroskopske (ATR-IR) i rendgenske (PXRD) analize. Molekulska i kristalna struktura 25 priređenih spojeva određena je difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

(117+XXXV stranica, 65 slika, 56 tablica, 192 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: izopolioksomolibdati, heteropolioksomolibdati, kompleksi kobalta(III), sinteza, rendgenska strukturalna analiza, termogravimetrijska analiza

Mentori: prof. dr. sc. Marina Cindrić
izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Rad prihvaćen: 3. srpnja 2024.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Dominik Cinčić,
2. dr. sc. Ivan Halasz, zn. savj.
3. prof. dr. sc. Danijela Ašperger



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

STUDY OF THE INFLUENCE OF MONO- AND DICARBOXYLIC ACIDS ON THE FORMATION OF POLYOXOMOLYBDATES

Dino Kuzman
Horvatovac 102a, Zagreb, 10000

As part of this dissertation, the influence of synthetic conditions on the formation of iso- and heteropolyoxomolybdates (POMo) was investigated. $[\text{MoO}_4]^{2-}$ anion and two complex cobalt(III) cations – $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ and $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ were used for the preparation of POMo. The reactions were carried out in aqueous solution (at room temperature, at elevated temperature and at elevated temperature and pressure) and in the solid state (grinding assisted by a small amount of solvent and exposing the reaction mixture to water vapor). The influence of the addition of mono- and dicarboxylic acids (formic, acetic, propionic, oxalic, malonic and succinic) and pH as well as heteroatom precursors (chromium, cobalt, nickel, copper, aluminum, silicon, germanium and tellurium) on the formation of POMo was investigated. 26 new compounds were obtained, which were identified and characterized based on elemental, thermal (TG), spectroscopic (ATR-IR) and X-ray (PXRD) analysis. The molecular and crystal structure of 25 prepared compounds was determined by X-ray diffraction on a single crystal.

(117+XXXV pages, 65 figures, 56 tables, 192 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: isopolyoxomolybdates, heteropolyoxomolybdates, cobalt(III) complexes, synthesis, X-ray structure analysis, thermogravimetric analysis

Supervisor: Dr. Marina Cindrić, Professor
Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Thesis accepted: 3rd July 2024.

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Professor
2. Dr. Ivan Halasz, Senior Scientist
3. Dr. Danijela Ašperger, Professor

§ 1. UVOD

U posljednjih nekoliko desetljeća interes i potražnja za funkcionalnim materijalima korisnih kemijskih i fizikalnih svojstava doveli su do otkrića velikog broja novih industrijski važnih spojeva. Poliokso-metalati (POM) velika su skupina oksoklastera prijelaznih metala koji se ističu svojom strukturnom raznolikošću i zanimljivim svojstvima te svoju primjenu pronalaze u katalizi, biotehnologiji, nanotehnologiji, elektrokemiji i medicini.^{1,2,3} Razvoj suvremenih visoko-razlučivih instrumentnih tehnika te sintetskih metoda omogućio je proučavanje različitih utjecaja na nastajanje POM-ova u svrhu dizajna novih materijala željenih struktura i svojstava.

Prema široko prihvaćenoj klasifikaciji, POM se dijele na izopolimetalate $[M_mO_y]$ ukoliko sadrže jednu vrstu metala te na heteropolimetalate $[X_rM_mO_y]$ koji sadrže dodatni heteroatom. Za raznoliku primjenu POM je zaslužna njihova redoks aktivnost – često se nazivaju “spremnicima elektrona” zbog svog visokog kapaciteta skladištenja i otpuštanja elektrona.⁴ Nadalje, funkcionalizacija POM-ova organskim ligandima otvara mogućnost kovalentnog vezanja višeelektronske redoks aktivne POM jezgre na (bio)organske molekule ili metalne katione. Takvi organsko-anorganski hibridi su se pokazali izuzetno korisnima u proizvodnji funkcionalnih površina i surfaktanata te u homogenoj i heterogenoj katalizi.⁵

Poliokso-molibdati (POMo) čine podvrstu POM-ova različitih struktura – od malih molekula koje sadrže nekoliko kondenziranih $\{MoO_6\}$ jedinica pa do velikih struktura sastavljenih od preko stotinu molibdenovih iona. Takvi anioni nastaju kondenzacijom $\{MoO_4\}$ gradivnih jedinica. Najčešće metode pripreme poliokso-molibdata polaze od zakiseljavanja vodenih otopina koje sadrže anion MoO_4^{2-} . Na sam proces samoudruživanja aniona utječu temperatura, pH-vrijednost otopine, dodatak liganada ili templata, koncentracija reaktanata, ionska jakost, itd.⁶ Osim što je prisutnost protuiona nužna za postojanje ovakvih vrsta, s obzirom da oni kompenziraju njihov negativni naboj, oni mogu značajno utjecati na nuklearnost i strukturu konačnog produkta reakcije.^{7,8} Protuioni mogu stabilizirati međuprodukte koji nastaju u otopini te na taj način usmjeravaju tijek reakcije prema strukturno različitim produktima. Primjerice, poznato je da korištenjem različitih makrokationa kobalta(III) dolazi do nastanka polioksoaniona različitih stupnjeva polimerizacije ovisno o broju donora i akceptora vodikove veze makrokationa.⁹

Uzevši u obzir sve parametre koji utječu na nastajanje polioksometalata, kristalno inženjerstvo pruža cijeli spektar mogućnosti sinteze materijala željenih svojstava. Međutim, korelacija između reakcijskih ishoda i sintetskih postupaka predstavlja velik izazov za kemiju polioksometalata. Iako se hidrotermalna sinteza koristi kao najčešća metoda za pripravu polioksometalata,^{10,11} u zadnjih nekoliko godina pozornost se sve više pridaje mehanokemijskoj sintezi i izlaganju krute smjese atmosferi pare otapala.^{12,13,14} Za razliku od otopinske sinteze, mehanokemija privlači pažnju zbog svoje jednostavnosti, efikasnosti i održivosti. Kombinacijom mehanokemije i izlaganju reakcijske smjese pari otapala, smanjuje se potrošnja otapala, električne energije, suvišak reaktanata te žestoki uvjeti sinteze. Općenito takav sintetski put prati nastanak visoko solvatiranih (uglavnom amorfnih) međuprodukata koji se transformiraju u manje solvatirane konačne (kristalne) produkte, što također omogućuje praćenje transformacije amorfnih međuprodukata u kristalne produkte s ciljem potpunijeg razumijevanja mehanizma nastajanja polioksometalatnih vrsta.¹⁵

U ovoj doktorskoj disertaciji proučavat će se različiti sintetski uvjeti i njihov utjecaj na nastajanje POMo različite nuklearnosti te su postavljene sljedeće hipoteze:

1. Na nastajanje POMo utječe priroda kationa. U svrhu potvrde hipoteze koristit će se kompleksni kationi $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$,
2. Primjenom odgovarajućeg sintetskog postupka moguće je utjecati na smjer reakcije i nukleaciju POMo. Sinteze će se odvijati u vodenoj otopini pri sobnoj temperaturi, pri povišenoj temperaturi, pri povišenoj temperaturi i tlaku te mljevenjem u čvrstom stanju uz izlaganje produkta vodenoj pari,
3. Dodatak prekursora drugih metala u otopinu koja sadrži POMo anione dovodi do nastanka heteropolioksomolibdata. Istražit će se utjecaj dodatka spojeva metala p- i d-bloka na nastajanje heteroPOMo,
4. Na nastajanje POMo utječe vrsta i količina dodane mono- ili dikarboksilne kiseline. Istraživat će se utjecaj dodatka različite količine tri monokrboksilne (mravlje, octene i propionske) i tri dikarboksilne (oksalne, malonske i jantarne).

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Poliokso-metalati

Poliokso-metalati (POM) mogu se opisati kao slagaline $\{MO_n\}$ poliedara povezanih zajedničkim vrhovima, bridovima ili stranicama. Karakteristični su za kemiju molibdena, volframa, vanadija te u manjoj mjeri niobija i tantala u njihovim najvišim oksidacijskim stanjima. Metalni ion M^{n+} nalazi se u koordinacijskom poliedru kisikovih atoma, najčešće oktaedra, kvadratne piramide ili tetraedra, pomaknut od središta prema jednom od vrhova ili bridova poliedra. Taj pomak posljedica je nastanka terminalne veze između metala i kisika koja ima $d\pi$ - π karakter. Postoji nekoliko skupina poliokso-metalata – izopoliokso-metalati, ukoliko se sastoje od jedne vrste metalatnih iona, te heteropoliokso-metalati ako u sastav aniona ulazi i više različitih iona metala (ili nemetala). Prikazati ih se može općim formulama $[M_mO_y]^{n-}$ za izopoliokso-metalate i $[X_xM_mO_y]^{n-}$ za heteropoliokso-metalate, gdje je M ion molibdena, volframa, vanadija, niobija ili tantala u najvišem oksidacijskom stanju (elektronske konfiguracije d^0 i d^1), a X je centralni heteroatom, koji može biti element p-, d- ili f-bloka elemenata periodnog sustava.

Većina poliokso-metalatnih struktura, od jednostavnih dinuklearnih pa do kompleksnijih struktura koje sadrže nekoliko stotina metalnih centara, sastavljena je od oktaedara povezanih zajedničkim bridovima. D. L. Kepert je ukazao na to da će se oktaedri povezivati tako da odbijanje metalnih iona dvaju susjednih oktaedara bude najmanje moguće. To se postiže ili pomicanjem metalnih iona od središta oktaedra ili slaganjem oktaedara na način da ioni ne leže na istom pravcu već se nalaze pod kutem od 60° ili 90° . U polinuklearnim strukturama se stoga oktaedri povezuju tako da svaki oktaedar dijeli dva brida iste plohe sa susjednim oktaedrima. Posljedica takvog slaganja je raspored oktaedara koji sadrže najviše dva terminalna kisika, što je primjetio W. N. Lipscomb. Kad bi polianion sadržavao oktaedar s tri ili više terminalna kisikova atoma, on bi vrlo lako mogao disocirati od ostatka aniona jer jaki *trans*-utjecaj terminalnog kisikovog atoma produljuje i slabi veze metala i premošćujućeg kisika. Iako poliokso-metalati nastaju slaganjem oktaedara, u skladu s Kepertovim i Lipscombovim pravilima, do danas nisu pronađeni jednostavni di-, tri- i tetra molibdati koji sadrže isključivo diskretne anione sačinjene od oktaedara $\{MO_6\}$ povezanih zajedničkim bridovima.¹⁶⁻²⁰

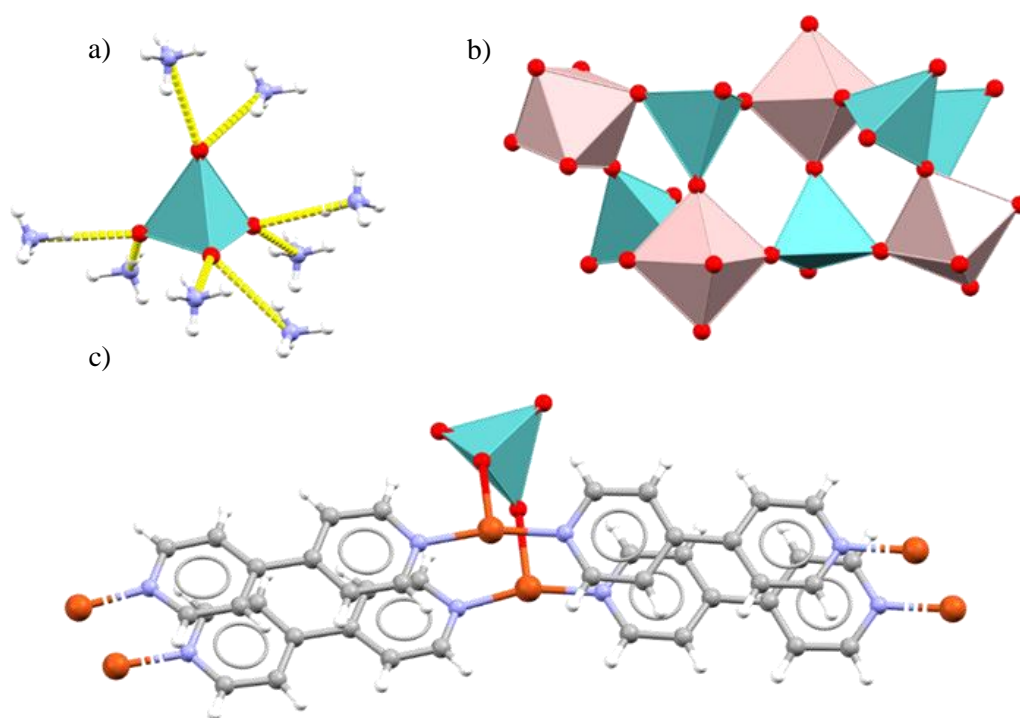
2.1.1. Izopolioksomolibdati

Od početka razvoja kemije polioksomolibdata (POMo) do danas, strukturno je okarakteriziran velik broj izopolioksomolibdatnih aniona. U anionima je molibden najčešće koordiniran oktaedarski ili tetraedarski, a nešto rijede ima koordinacijski broj pet pri čemu kisikovi atomi tvore kvadratnu piramidu ili trigonsku bipiramidu oko metalnog centra.

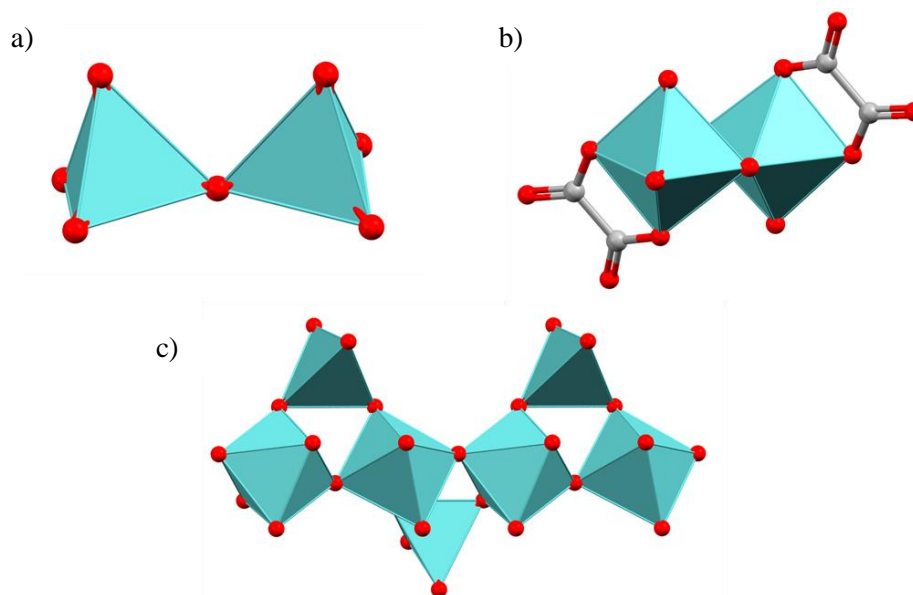
Najjednostavniji oksoanion molibdena $[\text{MoO}_4]^{2-}$ u čvrstom stanju i vodenoj otopini tetraedarske je građe (Slika 2.1.1). U vodenim otopinama $[\text{MoO}_4]^{2-}$ dominantna je vrsta pri visokim vrijednostima pH te tvori soli s mono-, di- i trivalentnim kationima. Izoliran je u obliku jednostavnih natrijevih, kalijevih te amonijevih soli, ali i soli s organskim kationima, kompleksnim kationima te metalima d- i p-bloka.^{21–28} U uvjetima izrazito niskog pH stabilni su monomerni kationi $[\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (ili kraće $[\text{MoO}_2(\text{OH})]^+$ i $[\text{MoO}_2]^{2+}$) koji tvore soli s anorganskim kationima ili kompleksne vrste s organskim ligandima.²⁹ Molibdatni anioni također mogu koordinirati metalne ione preko kisikovih atoma te kao takvi mogu, uz organske ligande, poslužiti kao gradivne jedinice u sintezi organsko-anorganskih hibrida.³⁰

Za razliku od molibdatnog aniona, dimolibdatni $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$, trimolibdatni $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ i tetramolibdatni $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ anioni prisutni su u vodenim otopinama pri uvjetima autogenog tlaka i temperaturi između 170 i 190 °C te pH 7 i 5.³¹ S obzirom da u vodenim otopinama navedeni anioni nisu stabilni, njihove soli uglavnom se dobivaju iz talina molibdenova(VI) oksida i soli odgovarajućeg kationa.

U čvrstom stanju diskretni dimolibdatni anion pronađen je u strukturi tetrabutilamonijeva molibdata, a građen je od dva tetraedra povezana zajedničkim vrhom, dok su u alkalijским ($\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ i $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) i amonijevim ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) solima prisutni lanci oktaedara $\{\text{MoO}_6\}$ povezani bridovima ili vrhovima i premošteni tetredrima $\{\text{MoO}_4\}$.^{32–36} Uz korištenje organskih liganada, također je izolirano nekoliko funkcionaliziranih dimolibdatnih vrsta, prvenstveno oksalatomolibdata, čija okosnica su oktaedri povezani zajedničkim vrhom ili bridom (Slika 2.1.2).^{9,15}

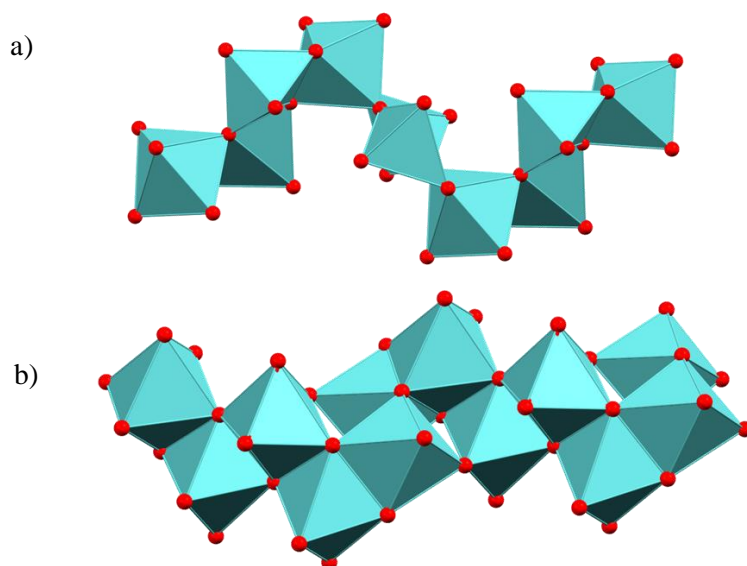


Slika 2.1.1. Prikaz aniona $[\text{MoO}_4]^{2-}$ prisutnog u: a) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; b) $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; c) $[\text{CuL}]_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (L = 4,4'-bipiridin).



Slika 2.1.2. Prikaz: a) diskretnog aniona $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ prisutnog u tetrabutilamonijevoj soli; b) aniona $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$; c) polimernog aniona $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ prisutnog u natrijevoj soli.

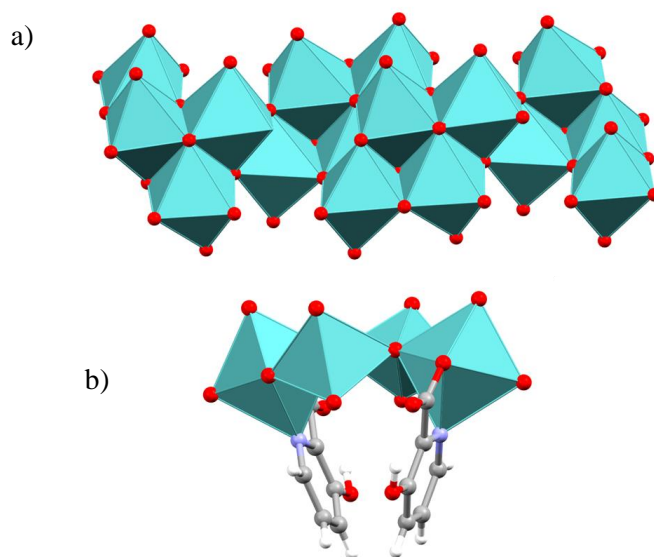
Polimerni trimolibdatni anioni $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ izolirani su u čvrstom stanju kao soli alkalijskih metala (K, Rb, Cs) te amonijeve i etilendiaminijeve soli. Jednodimenzionalni lanci u navedenim solima se strukturno razlikuju – dok soli alkalijskih metala te amonijeve soli sadrže oktaedre i kvadratne piramide povezane bridovima, molibdati u etilendiaminijevim solima sastavljeni su isključivo od oktaedara $\{\text{MoO}_6\}$ (Slika 2.1.3).^{37–40}



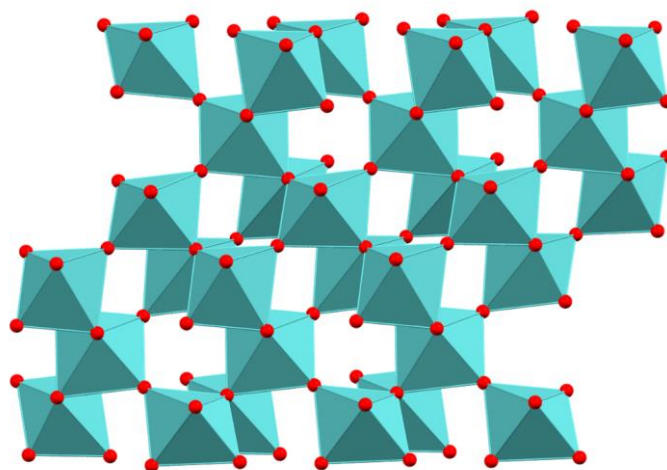
Slika 2.1.3. Prikaz aniona $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ prisutnog u: a) $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$; b) $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Mo}_3\text{O}_{10}$.

Kao i u slučaju trimolibdata, tetramolibdati kristaliziraju kao soli alkalijskih metala (Li, K, Rb, Cs). U strukturi $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ skupine od četiri oktaedra $\{\text{MoO}_6\}$ sa gotovo koplanarnim centralnim atomima dijele bridove tvoreći na taj način lance (Slika 2.1.4).⁴¹ Izolirani su i tetramolibdatni anioni funkcionalizirani organskim ili halogenidnim ligandima, primjerice $[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_2]^{2-}$ i $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{C}_4\text{O}_4)_4]^{4-}$.^{42–44}

Pentamolibdatni anion formule $[\text{HMo}_5\text{O}_{17}]^{3-}$, usprkos njegovoj nestabilnosti, izoliran je i karakteriziran kao tetrabutilamonijeve sol.⁴⁵ Cezijev i rubidijev pentamolibdat sadrže polimerni anion $\{\text{Mo}_5\text{O}_{16}\}$ koji je također prisutan i u solima s organskim kationima (anilinijev, etilendiaminijev, piperazinijev, metilamonijev). U navedenim spojevima oktaedri molibdatnih podjedinica tvore slojevite strukture međusobno povezane kationima (Slika 2.1.5).^{46–50}



Slika 2.1.4. Prikaz strukture aniona: a) $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ prisutnog u $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$; b) $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_2]^{2-}$.

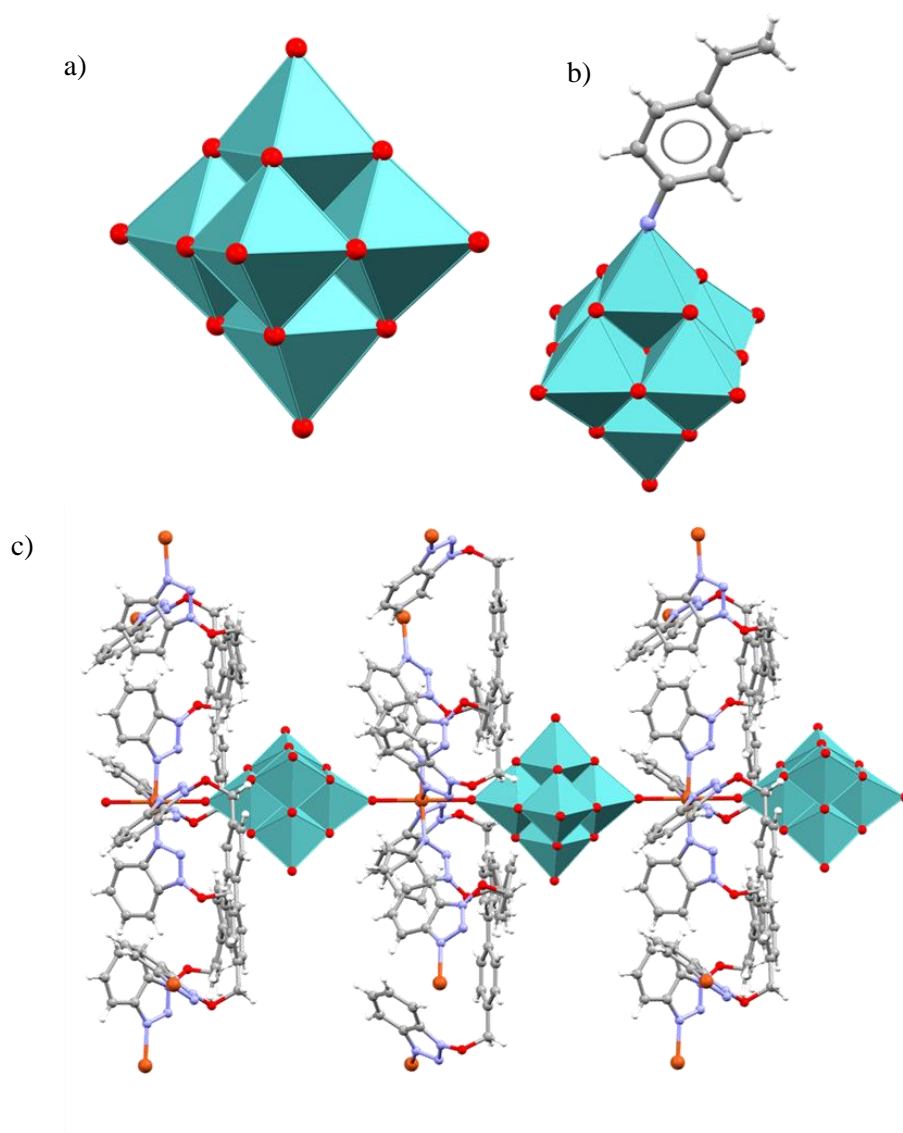


Slika 2.1.5. Prikaz strukture dvodimenzionalnog sloja aniona $[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-}$ prisutnog u pentamolibdatnim solima.

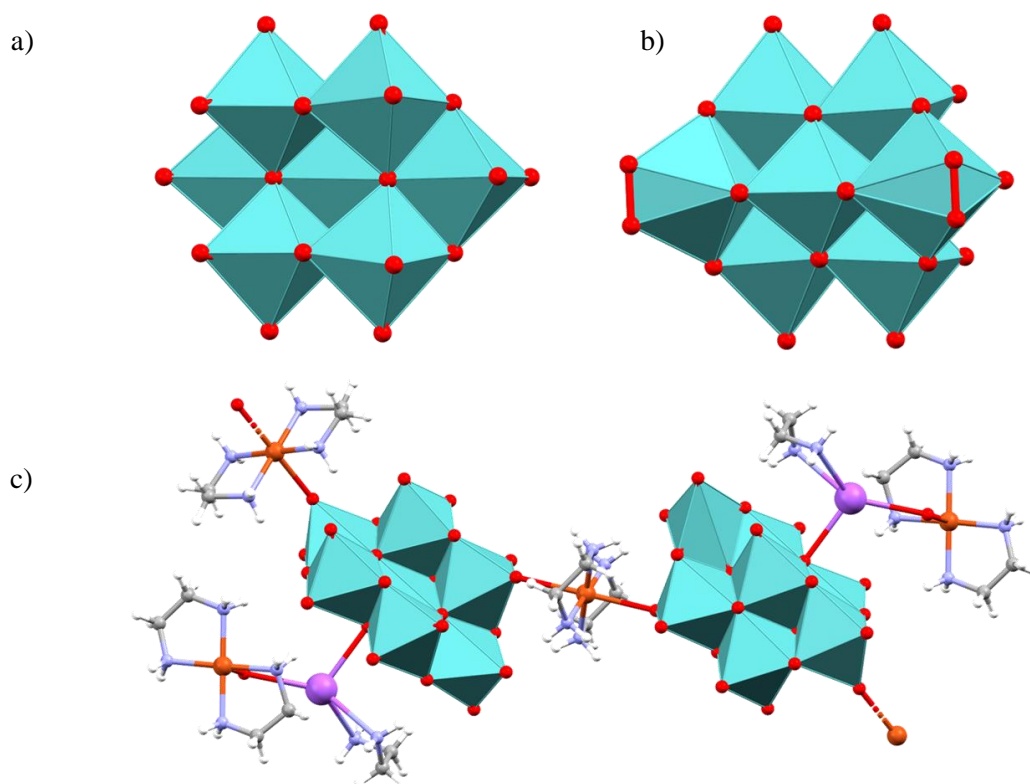
Heksamolibdatni anion $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (Lindqvistov tip) izoliran je u čvrstom stanju, a struktura mu se temelji na šest monomernih MoO^t jedinica (O^t – terminalni kisikov atom), za razliku od *cis*- MoO_2^t kao u prethodno opisanim molibdatima. Posljedično, atomi kisika u heksamolibdatnom anionu tvore kubičnu gustu slagalinu s atomima molibdena u oktaedarskim šupljinama. Svaki molibden okružen je sa šest kisikovih atoma (jedan terminalni, jedan centralni i četiri premošćujuća) poprimajući iskrivljenu oktaedarsku geometriju – molibdenov atom je pomaknut prema terminalnom kisikovom atomu. Šest oktaedara $\{\text{MoO}_6\}$ dijeli

zajednički vrh u centralnom kisikovom atomu te svaki dijeli četiri brida sa susjednim oktaedrima (Slika 2.1.6).⁵¹ U vodenim otopinama nisu prisutni u značajnim koncentracijama što upućuje na potrebu korištenja otapala s manjim dielektričnom konstantom (aceton, acetonitril, etanol, dimetilformamid).⁵² Kemija heksamolibdatnog aniona vrlo je dobro istražena te su priređene i izolirane mnoge njegove soli s metalnim, organskim i kompleksnim kationima te organsko-anorganski supramolekulski hibridi.^{11,53–50} Sposobnost heksamolibdatnog aniona da se ponaša kao ligand te njegova funkcionalizacija (primjerice imido, hidrazido, nitrido, diazenido, nitrozilo, ciklopentadienilo ligandima) dovela je do izolacije velikog broja strukturno različitih vrsta s potencijalno širokom primjenom što ih čini važnom skupinom spojeva u istraživanjima kemije polioksomolibdata.^{61–70}

Poznato je da je glavni produkt koji nastaje zakiseljavanjem vodene otopine koja sadrži anion $[\text{MoO}_4]^{2-}$ heptamolibdat („paramolibdat“) $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Heptamolibdat i njegove protonirane vrste $\text{H}_x[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{(6-x)-}$ stabilne su u području pH oko 2,5 – 5,5.²⁹ U čvrstom stanju izolirane su brojne soli heptamolibdata s alkalijskim i zemnoalkalijskim metalima, amonijevim kationima, organskim te kompleksnim kationima, kao i koordinacijski polimeri te organsko-anorganski supramolekulski hibridi.^{46,71–83} Anion se sastoji od sedam nepravilnih oktaedara $\{\text{MoO}_6\}$ koji dijele zajedničke bridove i vrhove te svaki oktaedar sadrži dvije kratke (oko 1,75 Å), dvije duge (oko 2.20 Å) te dvije veze Mo–O srednje duljine (oko 1,95 Å). Karakteristični *cis*- MoO_2^{\dagger} raspored može se uočiti oko molibdenovih atoma, uključujući i središnji koji sadrži dvije kratke (oko 1,75 Å) Mo–O^b veze (O^b – premošćujući kisikov atom) koje su kraće od očekivanog za vezu molibdena i premošćujućeg kisikovog atoma (Slika 2.1.7).⁷¹

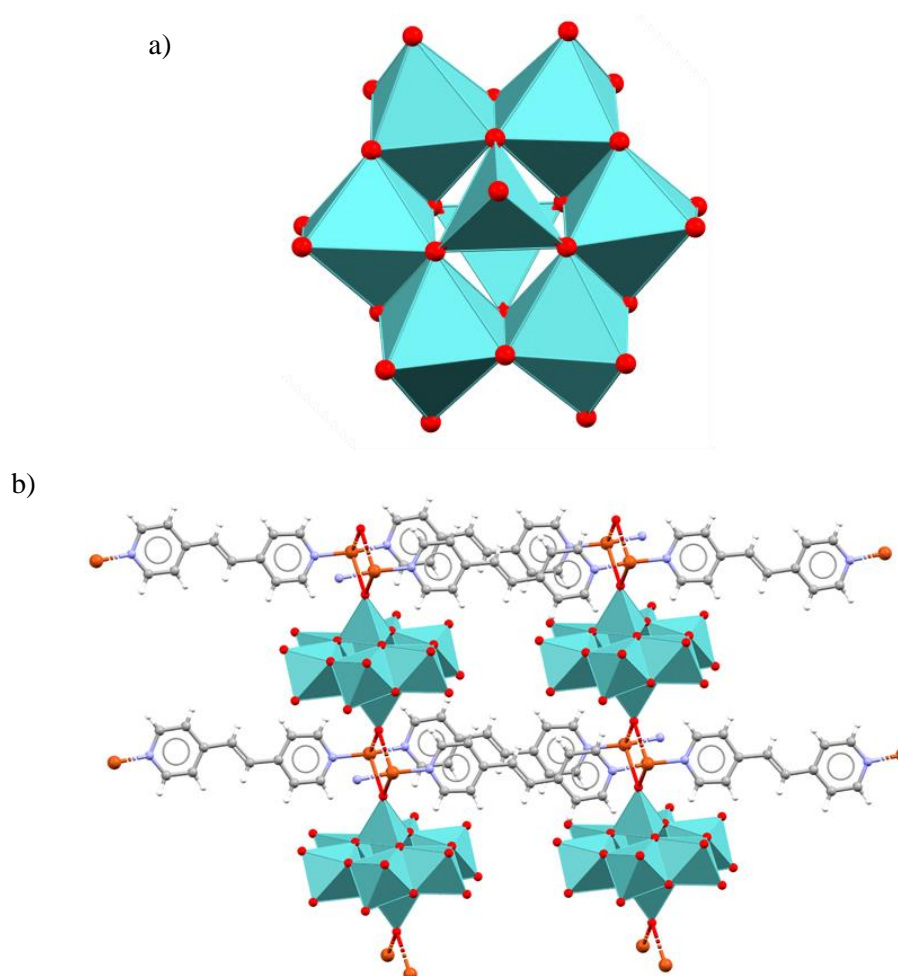


Slika 2.1.6. Prikaz strukture: a) heksamolibdatnog aniona $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$; b) funkcionaliziranog aniona $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)]^{2-}$; c) koordinacijskog polimera $[\text{CuL}_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]$ ($\text{L} = 4,4'$ -bis(1H-benzotriazoloksimetil)bifenil).



Slika 2.1.7. Prikaz strukture: a) heptamolibdatnog aniona $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$; b) aniona $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2]^{6-}$ funkcionaliziranog perokso ligandima; c) koordinacijskog polimera $(\text{NH}_4)_n[\text{Cu}(\text{en})_2]_n[\text{Na}(\text{en})\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{Mo}_7\text{O}_{24})_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (en = etilendiamin).

Kemiju oktamolibdatnih aniona odlikuje bogata strukturna raznolikost. Općenito su stabilni u području pH 1 – 5. Prvi jasni dokazi o postojanju izomera oktamolibdata opisani su 1970. godine, a dobiveni su na temelju podataka infracrvene spektroskopije.⁸⁴ Najzastupljeniji izomeri su α - i β -oktamolibdati koji se mogu selektivno izolirati u čvrstom stanju iz vodenih otopina. α - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ taloži s velikim organskim kationima (primjerice $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$) u području pH između 3 i 4.⁸⁵ Građen je od šest oktaedara $\{\text{MoO}_6\}$ koji povezivanjem preko zajedničkih bridova tvore prsten te su na prsten vezana dva tetraedra $\{\text{MoO}_4\}$ preko tri zajednička vrha dok je četvrti atom kisika u tetraedru terminalan. Oktaedri oko molibdenovog atoma su nepravilni – sadrže dvije karakteristične kratke terminalne molibden-kisik veze u *cis* položaju, dvije duge veze molibdena i trostruko premošćujućeg kisikovog atoma te dvije veze molibdena i dvostruko premošćujućeg kisikovog atoma srednje duljine. Poznati su i primjeri funkcionaliziranih α -izomera kao i koordinacijskih polimera te organsko-anorganskih supramolekulskih hibrida (Slika 2.1.8).^{86–91}



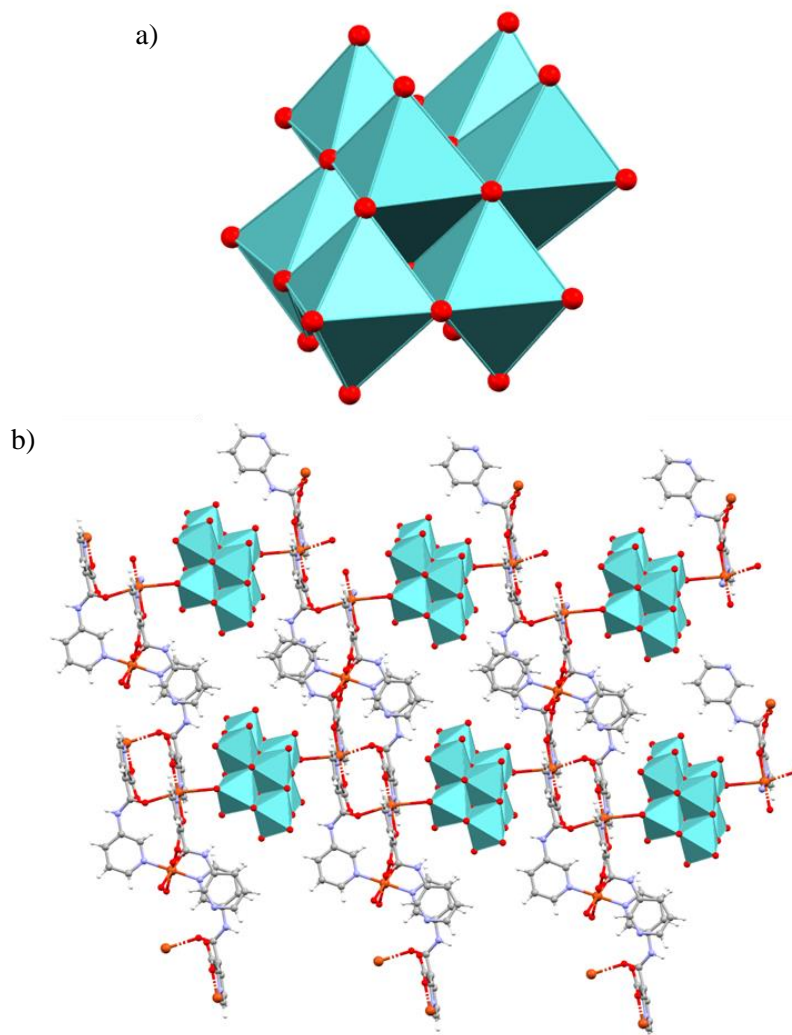
Slika 2.1.8. Prikaz strukture: a) aniona α - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$; b) koordinacijskog polimera $[\{\text{Cu}(\text{bpe})\}_4(\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bpe = 1,2-bis(4-piridil)etilen).

Za razliku od α -izomera, soli β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ talože iz otopina nižih pH-vrijednosti (2–3), ali u manjoj mjeri β -izomer je prisutan i u otopinama pri višim pH-vrijednostima (do 5,5). Ramanovom spektroskopijom pokazano je da oba izomera istovremeno postoje u području pH 3–4, dok je u acetonitrilu dokazana njihova izomerizacija te je predložen mehanizam pretvorbe dviju formi iz jedne u drugu koji se odvija preko triju međuprodukata okarakteriziranih kao $\alpha\gamma$ -, γ - i $\gamma\beta$ -strukture.^{92,93}

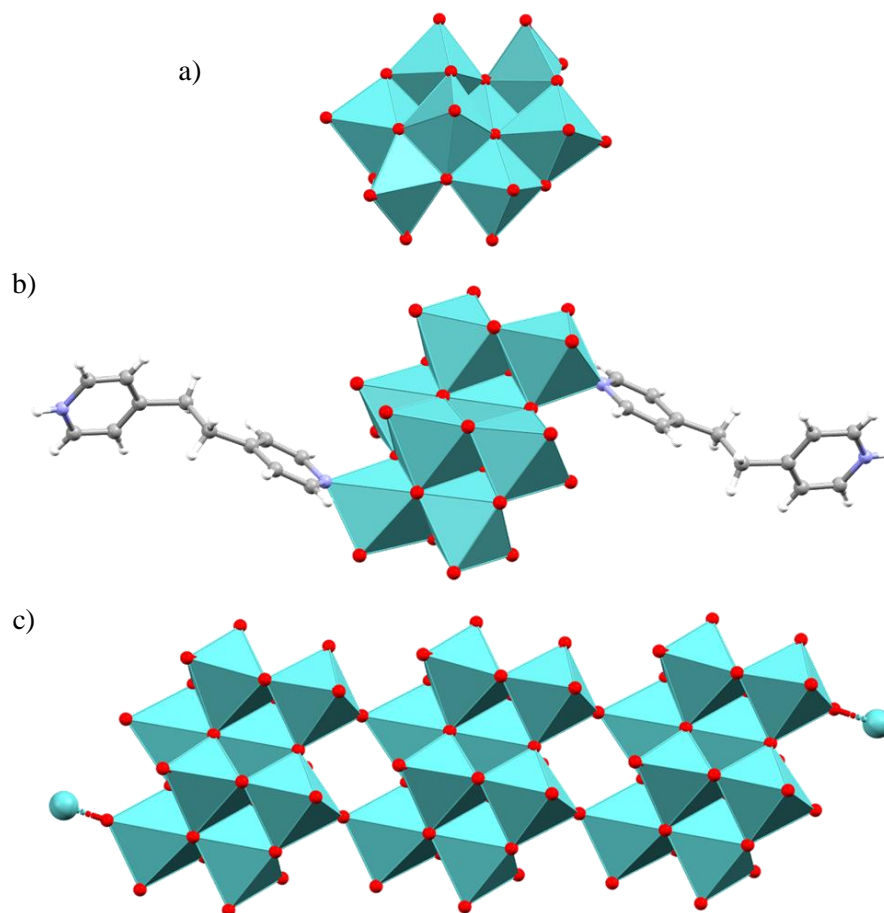
β -Izomer građen je od osam oktaedara $\{\text{MoO}_6\}$ čiji kisikovi atomi također slijede karakteristični raspored oko molibdenova atoma – dvije kratke terminalne veze molibden–kisik u *cis*-položaju, nasuprot njima dvije duge veze u *cis*-položaju te dvije veze srednje duljine u *trans*-položaju. Sastavni dio su mnogih soli, koordinacijskih polimera te organsko-anorganskih supramolekulskih hibrida (Slika 2.1.9).^{94–102}

Anion γ -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ prvi je puta izoliran kao sol kationa [Me₃N(CH₂)₆NMe₃]²⁺ početkom 90-ih godina čime je potvrđeno da se γ -izomer nalazi u energetskom minimumu što čini mehanizam međusobne pretvorbe α - i β -izomera vjerodostojnim. Polianion građen je od šest oktaedara {MoO₆} čija koordinacijska sfera strukturno odgovara nepravilnom oktaedarskom razmještaju kisikovih atoma oko molibdena, kao što je slučaj u prethodno navedenim izomerima. Osim oktaedara povezanih bridovima, sadrži i dva atoma molibdena s trigonsko bipiramidalnom geometrijom kisikovih atoma. U trigonskoj bipiramidi na atom molibdena koordinirana su dva terminalna atoma kisika, dva dvostruko premošćujuća te jedan trostruko premošćujući (Slika 2.1.10.a).¹⁰³

Strukturu sličnu anionu γ -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ poprimaju mnogi oktamolibdatni anioni kod kojih dolazi do dodatne koordinacije na pentakoordinirani atom molibdena pri čemu on prelazi u oktaedar. Slijedeći Lipscombova pravila, šesto koordinacijsko mjestu na tom molibdenu ne može zauzeti terminalni kisikov atom jer bi to značilo da bi molibden tada imao tri terminalna kisikova atoma, stoga i γ -[Mo₈O₂₈]⁸⁻ nije izoliran kao diskretni anion. Međutim u čvrstom stanju su izolirane soli koje sadrže γ -oktamolibdatne anione gdje je na šesto koordinacijsko mjesto spomenutog molibdenovog atoma vezana –OH skupina, molekula vode ili neki drugi *O*- ili *N*-donorni ligand, ili dolazi do polimerizacije preko terminalnih atoma kisika (Slika 2.1.10.b, c).^{104–116}

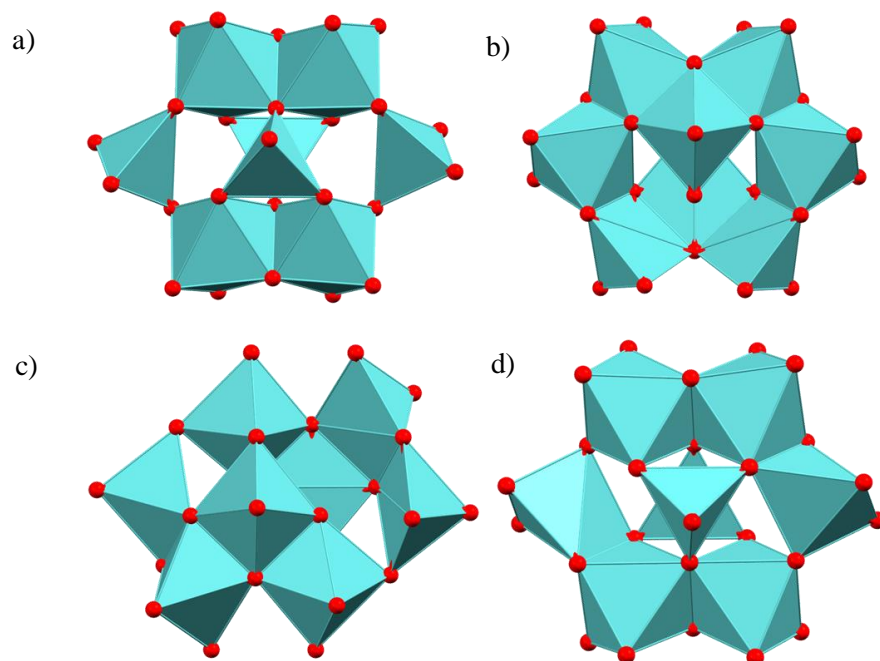


Slika 2.1.9. Prikaz strukture: a) aniona β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻; b) koordinacijskog polimera H₂[{Cu₃(pcap)₄(H₂O)₂(β -Mo₈O₂₆)]·10H₂O (pcap = 3-(2-piridinkarboksilato)amidopiridin).



Slika 2.1.10. Prikaz strukture: a) aniona γ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$; b) funkcionaliziranog aniona γ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Hbpe})_2]^{2-}$ (bpe = 1,2-bis(4-piridil)etan); c) polimernog aniona γ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]_n^{4-}$.

Osim opisanih izomera oktamolibdata, izolirani su još i δ -, ε -, ζ -, ξ -, η - i θ -izomeri; strukture odabranih izomera prikazane su na slici 2.1.11.

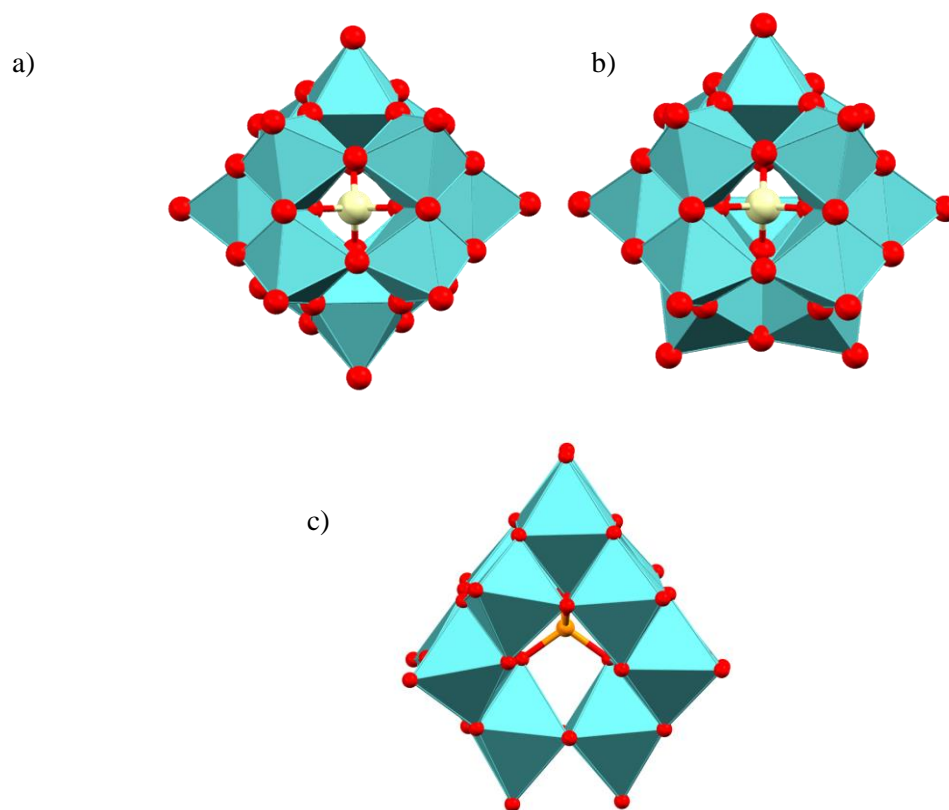


Slika 2.1.11. Prikaz strukture: a) aniona δ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$; b) aniona ϵ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$; c) aniona ξ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$; d) aniona θ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$.

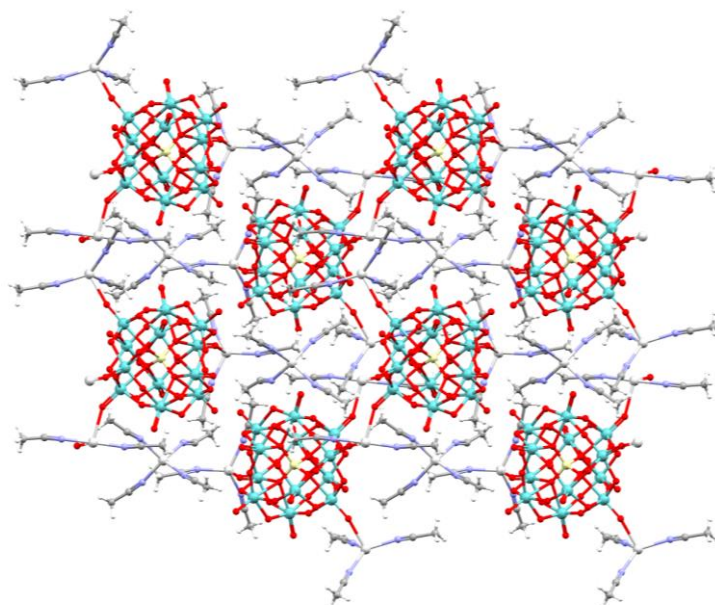
2.1.2. Heteropolioksomolibdati

Molibden(VI) tvori širok spektar poliokso vrsta koje sadrže jedan ili više elemenata koji nisu molibden, kisik ili vodik – heteropolioksomolibdate. Molibdenovu prilagodljivost da tvori strukture sa mnoštvom drugih metala ili nemetalnih hetero atoma nadilazi samo volfram. Do danas je izolirano i karakterizirano desetak različitih tipova polioksomolibdata od kojih je bitno istaknuti anione Kegginovog, Wells-Dawsonovog, Silvertonovog, Waughovog, Andersenovog te Standbergovog tipa.

Heteropolioksomolibdati Kegginovog tipa opće formule $[XMo_{12}O_{40}]^{(8-x)-}$ ($X = Si, Ge, P, As, Sb, S$; $x =$ oksidacijsko stanje X) građeni su od centralnog tetraedra $\{XO_4\}$ okruženog s četiri trimera $\{Mo_3O_{13}\}$ povezanih zajedničkim vrhovima koji se sastoje od tri oktaedara $\{MoO_6\}$ međusobno povezanih bridovima. Zakretanjem jedne, dvije, tri ili sve četiri skupine $\{Mo_3O_{13}\}$ za 60° oko osi C_3 dobivaju se α -, β -, γ -, δ - i ϵ -stereoizomeri (Slika 2.1.12.). Od tih pet stereoizomera, α -Kegginov je najzastupljeniji i najistraživaniji.^{117,118} Konstantna potražnja za novim funkcionalnim materijalima potaknula je razvoj spojeva baziranih na polioksometalatima, posebice na polioksomolibdatima koji sadrže prijelazne metale. Koordinacijski polimeri temeljeni na polioksomolibdatima Kegginovog tipa među zastupljenijima su u navedenoj klasi spojeva. Radi se o Lewisovim kiselinama s podesivim redoks-svojstvima koje interagiraju s prijelaznim metalima u prisutnosti organskih liganada tvoreći jednodimenzionalne lance, dvodimenzionalne slojeve ili trodimenzionalne mreže. Na taj način se povezuju poželjna svojstva svih triju sastavnica u jedinstvenom polioksomolibdatnom derivatu (Slika 2.1.13.).¹¹⁹



Slika 2.1.12. Prikaz strukture: a) α -Kegginovog aniona; b) β -Kegginovog aniona; c) ϵ -Kegginovog aniona

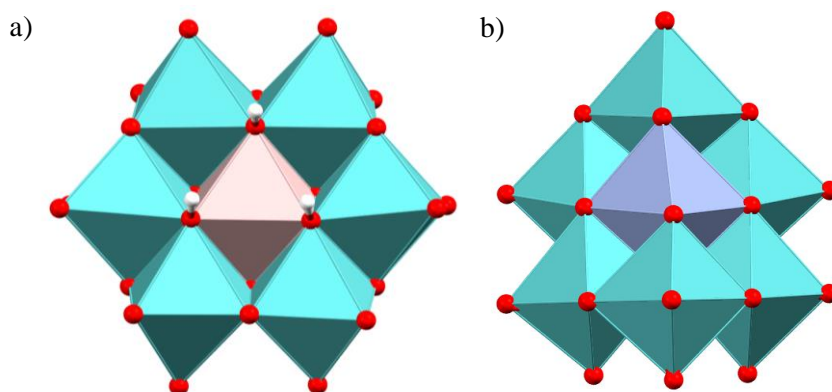


Slika 2.1.13. Prikaz pakiranja koordinacijskog polimera $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{Ag}_3(\text{CH}_3\text{CN})_8(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})]$ u kristalu.¹²⁰

Heteropolioksomolibdati Andersonovog tipa sastoje se od centralnog oktaedra $\{XO_6\}$ okruženog sa šest oktaedara $\{MoO_6\}$ s kojima dijeli zajedničke bridove. Kisikovi atomi u klusteru povezuju metalne centre koordinirajući ih na tri načina: šest trostruko premošćujućih kisikovih atoma (μ_3-O) koji povezuju centralni heteroatom s dva molibdenova atoma; šest dvostruko premošćujućih kisikovih atoma (μ_2-O) koji povezuju dva molibdenova atoma; dva terminalna kisikova atoma koordinirana na svaki molibdenov atom (Slika 2.1.14.a). Nadalje, strukutra Andersenovog polioksomolibdata može se podijeliti na dva podtipa, ovisno o tome je li šest trostruko premošćujućih atoma protonirano ili ne. Struktura tipa A ima svih šest μ_3-O atoma deprotonirano te je opća formula tipa A $[XMo_6O_{24}]^{(12-x)-}$ dok su μ_3-O atomi u strukturi tipa B protonirani te je opća formula $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{(6-x)-}$ ($X = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, itd.; x =$ oksidacijsko stanje X).¹²¹ 1967. godine otkrivena je i neplanarna konfiguracija Andersonovog tipa nazvana β -izomerom. Za razliku od planarnog α -izomera, β -izomer ima dva četverostruko premošćujuća kisikova atoma (μ_4-O) koji koordiniraju tri molibdenova atoma i heteroatom, dva trostruko premošćujuća kisikova atoma (μ_3-O) koji koordiniraju dva molibdenova atoma i heteroatom i dva dvostruko premošćujuća atoma kisika (μ_2-O) koji koordiniraju molibdenov atom i centralni heteroatom (Slika 2.1.14.b).^{122,123}

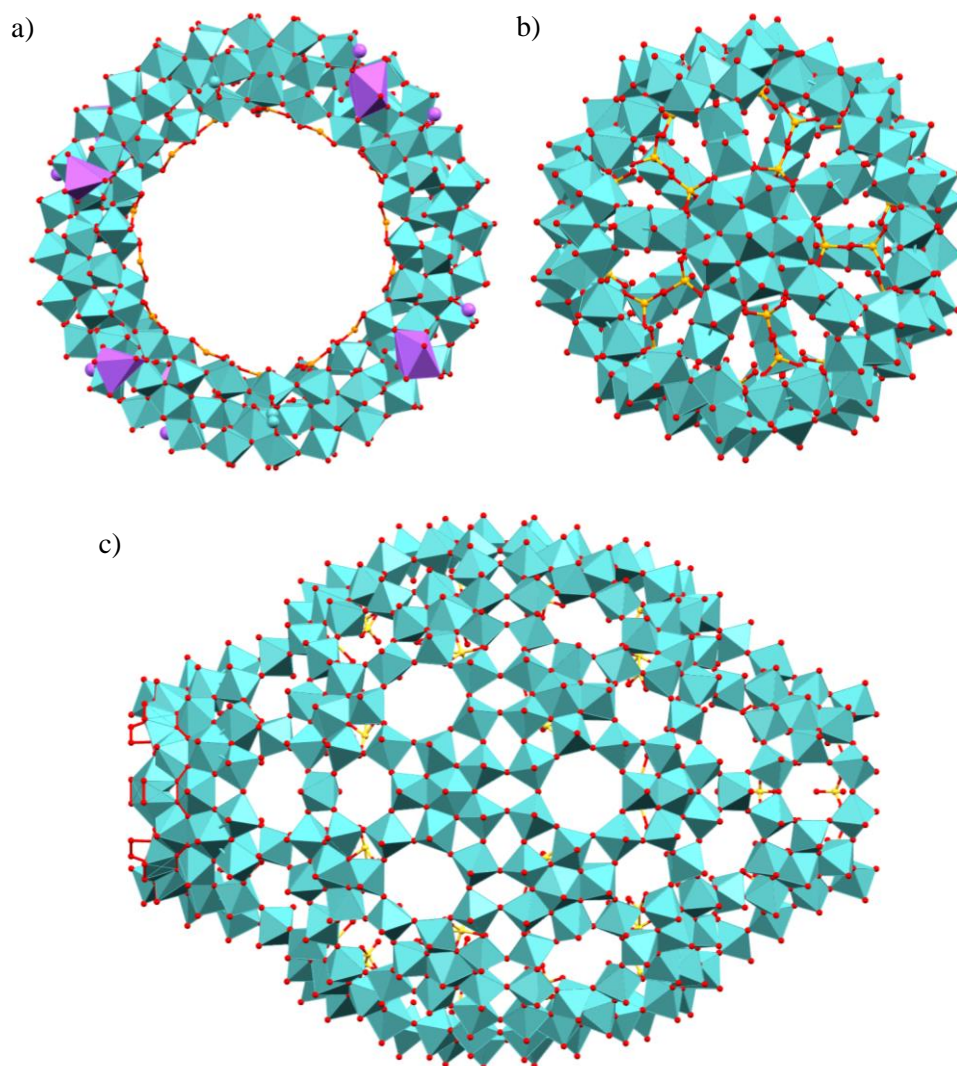
Važno svojstvo polioksomolibdata Andersonovog tipa je mogućnost uklapanja velikog broja različitih heteroatoma što bitno utječe na njihova svojstva. U literaturi su poznate strukture Andersonovog tipa polioksomolibdata s većinom prijelaznih metala prve skupine te nekoliko elemenata p-bloka, a uklapanje heteroatoma u njihovu strukturu uvelike ovisi o naboju i polumjeru heteroatoma, topljivosti prekursora te stabilnosti produkta.¹²⁴⁻¹²⁸

Većina polioksomolibdata Andersonovog tipa pripravlja se u slabo kiselim ili neutralnim uvjetima, a njihova primjena određena je njihovom nestabilnošću. Funkcionalizacija organskim molekulama je bitna strategija za dobivanje spojeva željenih svojstava i veće stabilnosti te u posljednjih dvadeset godina prati ubrzani razvoj.^{129.}



Slika 2.1.14. Prikaz strukture: a) α -Andersonovog aniona tipa B; b) β -Andersonovog aniona.

Istraživanja utjecaja sintetskih postupaka i kristalizacijskih uvjeta na nastajanje polioksomolibdata rezultirali su otkrićem pripreve polioksomolibdata nanometarskih dimenzija. Procesom samoudruživanja malene gradivne jedinice $\{\text{MoO}_4\}$ tetraedara mogu tvoriti strukture i s preko nekoliko tisuća nevodikovih atoma koje se veličinom mogu usporediti s proteinima.¹³⁰ Dodatak funkcionalnih skupina, kao što su sulfati, acetati te uklapanjem drugih metala u strukturu polioksomolibdata rezultira nastankom spojeva različitih topologija i svojstava.¹³¹ Najpoznatiji spojevi tog tipa su molibdenska kola koja sadrže oko 150 metalnih centara (Slika 2.1.15.a), molibdenske sfere koje sadrže oko 130 metalnih centara (Slika 2.1.15.b) te kombinacije prethodna dva tipa koji se zbog njihova izgleda nazivaju „nano-limun“ i sadrže oko 360 molibdenovih atoma (Slika 2.1.15.c).¹³²



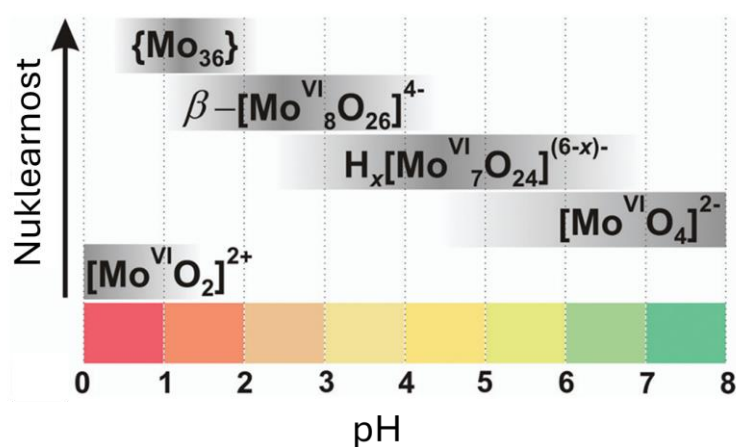
Slika 2.1.15. Prikaz strukture: a) molibdenskog kola; b) molibdenske sfere; c) „nano-limuna“.

2.2. Sinteza polioksomolibdata

Procesi samoudruživanja i različite interakcije aniona $[\text{MoO}_4]^{2-}$ te njihova transformacija u vrste više nuklearnosti glavne su pokretačke sile odgovorne za nastajanje polioksomolibdata.¹⁰ POMo se mogu reverzibilno slagati i razlagati premještanjem i reorganizacijom komponenti od kojih su sastavljeni, a to ovisi o širokom rasponu vanjskih utjecaja kao što su pH-vrijednost reakcijskog medija, koncentracija reaktanata, prisustvo liganada ili templatnih agenasa (predložaka), temperatura, tlak itd. Već mala promjena navedenih parametara može utjecati na kompleksne ravnoteže u reakcijskoj smjesi i tako potaknuti stvaranje drugačijih vrsta u otopini. Prisustvo kationa također je ključno za postojanje polioksomolibdata pošto oni stabiliziraju njihov negativni naboj, ali i utječu na procese samoudruživanja prilikom nastajanja POMo. Ovisno o njihovoj veličini i naboju, kationi mogu stabilizirati međuprodukte u otopini što utječe na strukturu konačnog produkta. Identifikacija međuprodukata, koji su obično maskirani procesom samoudruživanja tijekom nastanka POMo, važan je pothvat u kemiji POMo koji omogućuje bolje razumijevanje reakcijskih mehanizama njihova stvaranja. Kompleksi metala prve prijelazne serije koji sadrže reaktivne ligande (npr. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-}) mogu se upotrijebiti kao protuioni ili kao izvor predložaka koji usmjeravaju proces samoudruživanja prema nastajanju različitih struktura te utječu na elektronska svojstva POMo.¹³³⁻¹³⁵

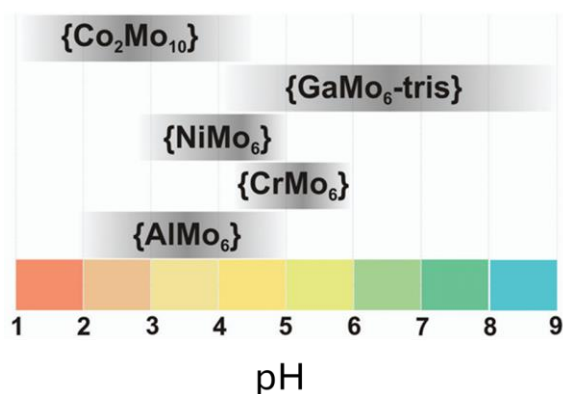
Utjecaj pH-vrijednosti reakcijskog medija na nastajanje različitih POMo vrsta u otopini intenzivno se proučava od 1970-ih godina.¹⁶ Razvoj sintetskih metoda te metoda detekcije omogućili su bolje razumijevanje i bolji uvid u pH-ovisne procese samoudruživanja. Uobičajeno je da se POMo detaljno karakteriziraju u čvrstom stanju te se na temelju strukturnih informacija tvore pretpostavke o njihovom ponašanju u otopini. Nakon otapanja u vodenom mediju, POMo anioni mogu podlijegati protonaciji, hidrolizi i/ili redoks procesima što dovodi do nastajanja vrsta različitih svojstava.^{136,137} Međutim, spoj izoliran u kristalnoj formi ne mora nužno sadržavati polioksu vrstu najzastupljeniju u otopini. Primjerice, di- i trimolibdati se mogu izolirati iz otopine molibdata pri pH 7, usprkos tome što je u tim uvjetima dominantni anion $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Za primjenu i istraživanje POMo spojeva u vodenoj otopini potreban je temeljit uvid kroz identifikaciju svih ravnotežnih konstanti i pojedinih specijacijskih profila kako bi se razumjeli reakcijski mehanizmi nastajanja POMo.¹³⁸ Provedena su brojna istraživanja o ponašanju POMo u vodenoj otopini koja su rezultirala specijacijskim dijagramima POMo vrsta pri različitim pH-vrijednostima, a koji služe kao smjernica prilikom njihove sinteze.

Specijacijski dijagram izopolioksomolibdata prikazan je na slici 2.2.1. sa koje je vidljivo koja POMo vrsta je prisutna u najvećoj koncentraciji pri određenoj pH-vrijednosti. Prvi produkt koji nastaje zakiseljavanjem vodene otopine koja sadrži anion $[\text{MoO}_4]^{2-}$ je heptamolibdat $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ čiji maksimum koncentracije je pri oko pH 5 te se može protonirati daljnjim zakiseljavanjem. Njegove protonirane forme te oktamolibdatni anion su prisutni pri pH-vrijednostima 2.5 do 5.5. Smanjenjem pH povećava se nuklearnost POMo vrsta te su $\{\text{Mo}_{18}\}$ i $\{\text{Mo}_{36}\}$ najzastupljeniji pri pH 1, zajedno s kationom $[\text{MoO}_2]^{2+}$ koji je stabilan pri pH-vrijednostima nižima od 1.¹³⁶



Slika 2.2.1. Specijacijski dijagram izopolioksomolibdata u vodenoj otopini s koncentracijom Mo(VI) $0,1 - 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$.¹³⁶

Na sličan način može se prikazati hidrolitička stabilnost heteropolioksomolibdata (Slika 2.2.2). Hetero POMo Andersonovog tipa stabilni su u pH području 3,5 do 6,0, s rijetkim iznimkama spojeva tog tipa koji su stabilni pri nižim pH-vrijednostima.¹³⁶

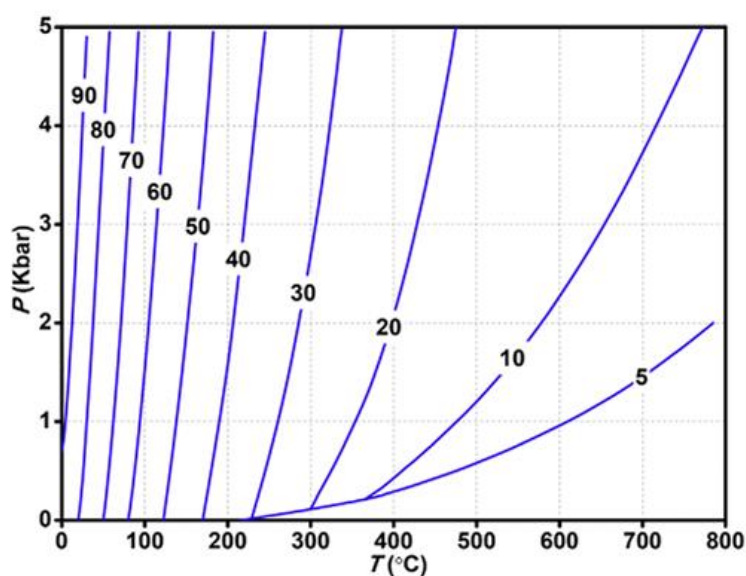


Slika 2.2.2. Hidrolitička stabilnost hetero POMo Andersonovog tipa - $\{\text{AlMo}_6\} - [\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$; $\{\text{CrMo}_6\} - [\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$; $\{\text{NiMo}_6\} - [\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$; $\{\text{GaMo}_6\text{-tris}\} - [\text{GaMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}\}]^{3-}$; $\{\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\} - [\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$.¹³⁶

Važnost uloge kiseline kao predloška i sintetske metode pri pripravi POMo dokazana je istraživanjem reakcijskih uvjeta u kojima nastaju $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{en})_3]_5\text{Na}[\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\mu\text{-Mo}_8\text{O}_{26})\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) iz natrijeva molibdata, odgovarajućeg kompleksnog kationa kobalta(III) uz dodatak jantarne kiseline. Mehanokemijskim reakcijama dobiven je spoj $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a reakcijama u otopini dobiven je spoj $[\text{Co}(\text{en})_3]_5\text{Na}[\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\mu\text{-Mo}_8\text{O}_{26})\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Iako jantarna kiselina ne ulazi u sastav navedenih spojeva, njeno prisustvo bilo je esencijalno za formiranje POMo veće nuklearnosti iz aniona $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Ako se upotrijebi klorovodična kiselina, nije došlo do nastanka kristalnih produkata. Strukturno, jantarna je kiselina dobar donator i/ili akceptor vodikove veze, ali se može ponašati i kao ligand koji koordinira metalne centre kelatno ili premošćujuće te moguće na taj način pospješuje kondenzaciju POMo.⁸³

Općenito, sintetski put za pripravu POMo ne zahtijeva mnogo koraka te se često odvija u jednom koraku (eng. *one-pot* sinteza). Primjerice, kao što je prije spomenuto, zakiseljavanjem vodene otopine koja sadrži natrijev molibdat moguće je pripremiti POMo različite nuklearnosti u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine. To je i razlog zašto se POMo uglavnom pripravljaju u vodenom mediju te se sinteza može provesti uz prisustvo jednostavnih organskih ili anorganskih kationa. Jedan od parametara koji također utječe na nastanak različitih vrsta je temperatura zbog čega se koriste različiti sintetski postupci prilikom kojih je moguća kontrola temperature, primjerice sinteza pri povišenoj temperaturi, mikrovalna sinteza, sinteza pri povišenoj temperaturi i tlaku (hidrotermalna i solvotermalna sinteza). Sintaza pri povišenoj temperaturi i tlaku je u posljednjih nekoliko desetljeća često upotrebljavana metoda za sintezu

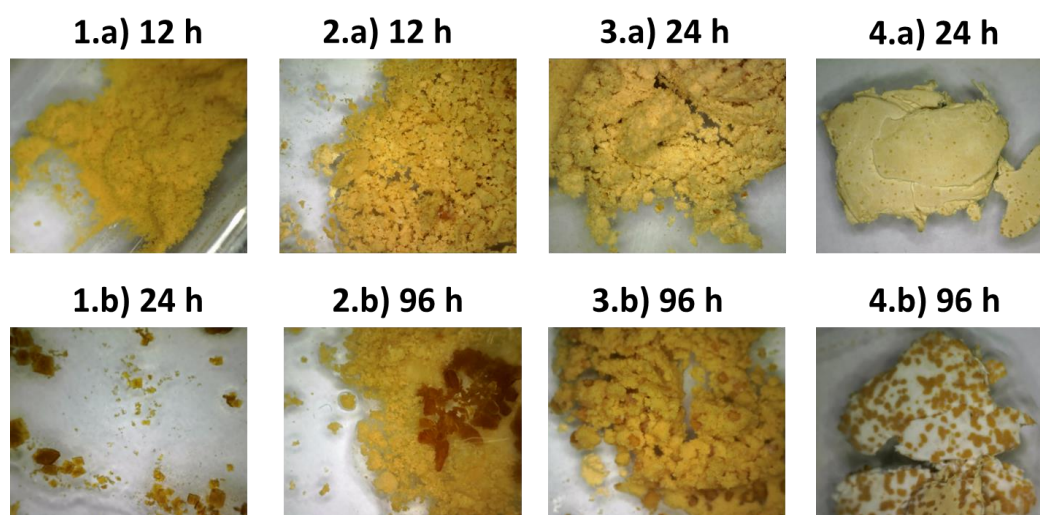
POMo, a posebice koordinacijskih polimera temeljenih na POMo.¹³⁹ Pri povišenoj temperaturi i tlaku se prilikom hidrotermalne sinteze mijenjaju svojstva vode kao otapala, primjerice, gustoća, površinska napetost, viskoznost i dielektrična konstanta se smanjuju, a tlak para i ionski produkt vode se povećava. Na Slici 2.2.3. prikazana je ovisnost dielektrične konstante vode o temperaturi i tlaku. Plavim linijama su označene temperature i tlakovi pri kojima je dielektrična konstanta vode jednaka. Stoga se hidrotermalnim uvjetima ubrzavaju reakcije između kompleksnih iona, značajno mijenjaju redoks svojstva sudionika reakcije te mijenja topljivost prekursora i međuprodukata.¹⁴⁰



Slika 2.2.3. Ovisnost dielektrične konstante vode o temperaturi i tlaku.¹⁴⁰

Sve popularnija alternativa otopinskoj sintezi u pripravi POMo su reakcije u čvrstom stanju mehanokemijski ili izlaganju krute reakcijske smjese atmosferi zasićenoj parom otapala. Razvoj sintetskih postupaka u čvrstom stanju posebno je bitan iz aspekta „zelene kemije“ zbog konstantne potražnje postupaka koji su sigurni za okoliš i održivi. Mehanokemijska sinteza, koja se odvija mljevenjem reaktanata u kugličnom mlinu, energetski je povoljna metoda te se također ne koriste velike količine otapala i suviška reaktanata što smanjuje nastanak neželjenih produkata.¹⁴¹ Do sada je u literaturi opisano nekoliko primjera sinteze POMo mljevenjem ili izlaganjem reaktanata pari otapala. Zhao i suradnici su mljevenjem potpomognutim ionima i malom količinom tekućine (eng. *ion- and liquid-assisted grinding*, ILAG; *liquid-assisted grinding*, LAG) sintetizirali P_{Mo}V_ρ-ZIF (P_{Mo}V = H₄P_{Mo}₁₁V_O₄₀, H₅P_{Mo}₁₀V₂O₄₀, H₆P_{Mo}₉V₃O₄₀, *ρ*-ZIF = zeolitna imidazolna mreža *ρ* topologije), zeolitnu mrežu u koju

je uklopljen odgovarajući POMo, koja se koristi kao katalizator za selektivnu oksidaciju sulfida u sulfokside.¹³ Serija oksalatomolibdata sintetizirana je mljevenjem potpomognutim malom količinom tekućine uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari pri sobnoj temperaturi, metodom koja se pokazala uspješnom u sintezi POMo, a transformacija amorfni međuprodukata u konačni kristalni polioksomolibdat (Slika 2.2.4.) praćena je *in situ* difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku.¹⁵ Osim što su mehanokemijske reakcije manje štetne za okoliš te su energetski isplativije od klasične otopinske sinteze, jednostavnost njihove primjene još je jedan razlog porasta popularnosti metode. Primjerice kontrolom i ugađanjem stehiometrijskog omjera reaktanata te korištenoe tekućine, ukoliko se koristi ILAG ili LAG metoda, reakcija se može usmjeriti prema nastanku željenog produkta, što su pokazali Wilke i Casati¹⁴² mehanokemijskom sintezom heptamolibdata i fosfomolibdata Kegginovog i Strandbergovog tipa.



Slika 2.2.4. Transformacija amornog praha u kristalni produkt nakon izlaganja vodenoj pari 12, 24 ili 96 sati u pripravi: 1.a) i 1.b) $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{ox})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 2.a) i 2.b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{ox})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 3.a) i 3.b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_4(\text{ox})_4][\text{MoO}_3(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
 4.a) i 4.b) $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{MoO}_2(\mu\text{-O})(\text{ox})_2][\text{MoO}_3(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.¹⁵

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Komercijalno dostupne kemikalije – natrijev molibdat dihidrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), amonijev karbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), kobaltov(II) nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), amonijak (NH_3 , $w = 25\%$), vodikov peroksid (H_2O_2 , $w = 30\%$), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $w = 96\%$), mravlja kiselina (HCOOH , $w = 85\%$), octena kiselina (CH_3COOH , $w = 99,5\%$), propionska kiselina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $w = 99,5\%$), oksalna kiselina dihidrat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), malonska kiselina ($\text{H}_4\text{C}_3\text{O}_4$), jantarna kiselina ($\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_4$), kromov(III) nitrat nonahidrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), kobaltov(II) klorid heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), niklov(II) klorid heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), bakrov(II) klorid dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aluminijev(III) klorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), natrijev silikat (Na_2SiO_3), germanijev(IV) oksid (GeO_2) i telurna kiselina (H_6TeO_6) (Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Kemika, Carlo Erba, Merck i T.T.T.) korištene su bez pročišćavanja.

3.1.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska (TGA–SDTA) analiza provedena je na instrumentu *Mettler Toledo TG/DSC 3+ Stare System*. Uzorci su zagrijavani u lončićima od Al_2O_3 u struji kisika (50 mL/min), u temperaturnom rasponu između $25\text{ }^\circ\text{C}$ i $600\text{ }^\circ\text{C}$. Brzina zagrijavanja bila je $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Obrada podataka termogravimetrijske analize izvršena je programskim paketom *Mettler Toledo STAR^e 16.30*.¹⁴³ Termičkom razgradnjom uzorci su prevedeni u okside metala te su na temelju dobivenih podataka o masi izračunati udjeli metala u priređenim spojevima.

3.1.2. Infracrvena spektroskopija

Svi ATR-IR spektri snimljeni su pri sobnoj temperaturi na instrumentu *Perkin Elmer Spectrum Two* FTIR spektrometru s dijamantnim dodatkom. Snimljeni su metodom prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR) u rasponu valnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} . Podatci su obrađeni programom *OMNIC 9*¹⁴⁴ ili *Spectrum*¹⁴⁵ i prikazani kao ovisnost transmitancije uzorka o valnom broju.

3.1.3. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije

Jednodimenzijски ^{13}C NMR spektri snimljeni su na spektrometru *Bruker Avance III HD 400* frekvencije 400 MHz. Uzorci su otopljeni u smjesi NaOH i D_2O te mjereni u 5 mm NMR cijevčicama pri 298 K s tetrametilsilanom kao unutarnjim standardom. Koncentracija uzoraka bila je 10 mg mL^{-1} .

3.1.4. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima

Podatci difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima prikupljeni su na difraktometru *Oxford Diffraction Xcalibur3 CCD* s MoK_α zračenjem ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ili na difraktometru *XtaLAB Synergy-S* s CuK_α zračenjem ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) zračenjem, pri sobnoj ili sniženoj temperaturi. Prikupljanje i redukcija podataka izvršena je programskim paketom *CrysAlis*.¹⁴⁶ Za rješavanje, utočnjavanje i analizu kristalnih struktura korišten je programski paket *SHELX*¹⁴⁷ integriran u program *WinGX*¹⁴⁸ i *OLEX2*¹⁴⁹. Za vizualizaciju struktura korišteni su programski paketi *PLATON*¹⁵⁰ i *Mercury*.¹⁵¹

3.1.5. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima

Podatci difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima prikupljeni su na difraktometru *Malvern Panalytical Aeris* Bragg-Brentanove geometrije pri čemu je korišteno CuK_α zračenje ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Uzorci su nanešeni na nosač od silicija. Difraktogrami polikristalnih uzoraka prikupljeni su pri sobnoj temperaturi u rasponu $2\theta = 5 - 50^\circ$ s korakom od $0,043^\circ$ i ekspozicijom 1,5 s po koraku. Podatci su prikupljeni i vizualizirani pomoću programa *Malvern Panalytical HighScore Software Suite*.¹⁵²

3.1.6. Elementna analiza

Kemijska analiza ugljika, vodika, dušika i natrija provedena je u Laboratoriju za analitičku kemiju Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu i Laboratoriju za analitičku kemiju Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

3.2. Priprava izo- i heteropolioksomolibdata

Tablica 1. Oznake spojeva priređenih u disertaciji.

Spoj	Molekulska formula spoja
1	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
2	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
3	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$
7	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$
8	$[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
9	$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
10	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
11	$[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{17}(\text{HCO}_3)(\text{H}_3\text{C}_3\text{O}_4)(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
12	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma I)
13	$(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{5n}[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n \cdot 8n\text{H}_2\text{O}$
14	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
15	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
16	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_8[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
17	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma II)
18	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{2n}[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$
19	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]_n \cdot 9n\text{H}_2\text{O}$
20	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
21	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
22	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
23	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
24	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
25	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
26	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{MoO}_4)_2(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{NH}_3)_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.2.1. Priprava ishodnih spojeva

3.2.1.1. Priprava $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵³

U suspenziju amonijeva karbonata, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, u vodi (8 g u 24 mL) dodano je 24 mL 25 %-tne otopine amonijaka uz miješanje. Zatim je u 12 mL destilirane vode otopljeno 6 g kobaltova(II) nitrata heksahidrata, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, i u to je polagano dodavana prethodno pripremljena amonijakalna otopina $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Dodatkom otopine amonijeva karbonata u otopinu kobaltove(II) soli nastao je gusti ljubičasti talog koji se miješanjem otopio pri čemu je zaostala ružičasta otopina. U tako priređenu otopinu polagano je dodavana, kap po kap, 30 %-tne otopine vodikova peroksida, H_2O_2 (4 mL). Dobivena je otopina uparena na 2/3 početnog volumena uz postepeno dodavanje 2 g amonijeva karbonata i kontrolu temperature ispod 70 °C. Reakcijska je smjesa vruća profiltrirana i filtrat je ohlađen na ledenoj kupelji. Nastali je kristalni produkt ofiltriran i ispran s 2 mL vode, a zatim i s 5 mL 96 %-tne otopine etanola te je osušen na zraku.

3.2.1.2. Priprava $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁴

U 10 mL vode otopljen je 1 g $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Nastala otopina zagrijana je do 60 °C uz lagano miješanje te je u nju dodano 0,5 g dihidrata oksalne kiseline, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Smjesa je zagrijavana daljnjih 15 minuta nakon čega je ohlađena na sobnu temperaturu. Dobiveni ljubičasti produkt je ofiltriran i osušen. Osušeni produkt je prekrystaliziran iz vode uz zagrijavanje do 60 °C.

3.2.2. Priprava izopolioksomolibdata uz dodatak karboksilne kiseline

3.2.2.1. Reakcije pri sobnoj temperaturi

U vodenu otopinu kompleksne soli Co(III) (0,205 mmol u 15 mL) dodana je vodena otopina natrijeva molibdata dihidrata (0,517 mmol u 5 mL) i karboksilne kiseline. Dobivena smjesa ostavljena je stajati pri sobnoj temperaturi.

3.2.2.1.a. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i monokarboksilne kiseline: mravlje, octene ili propionske

Vodena otopina $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, karboksilne kiseline (mravlja, octena ili propionska) (1,22 mmol) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ostavljena je stajati na sobnoj temperaturi. Nakon dva mjeseca nastala je smjesa produkata, nestabilnih crvenih prizmatskih kristala spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) i stabilnih crvenih pločica $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Isti produkti izolirani su i u reakcijama s većim množinama kiseline, 2,44, 7,93 ili 15,90 mmol. Vrijednosti pH priređenih otopina bile su između 2,5 i 4 (mravlja kiselina), 3 i 5 (octena kiselina), odnosno 3,5 i 5,5 (propionska kiselina). Dobiveni jedinični kristali spojeva **1** i **2** mehanički su odvojeni za potrebe analiza. Sumarni podatci za reakcije s monokarboksilnim kiselinama dani su u tablici 2, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize te podatci iz infracrvenih spektara dani su u tablicama 3, 4 i 5.

Tablica 2. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak monokarboksilne kiseline pri sobnoj temperaturi

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg
Mravlja	1,22	4,0	Smjesa 1 i 2	93 (smjesa)
	2,44	3,5		87 (smjesa)
	7,93	3,0		104 (smjesa)
	15,90	2,5		104 (smjesa)
Octena	1,22	5,0	Smjesa 1 i 2	113 (smjesa)
	2,44	4,5		110 (smjesa)
	7,93	3,5		101 (smjesa)
	15,90	3,0		105 (smjesa)
Propionska	1,22	5,5	Smjesa 1 i 2	102 (smjesa)
	2,44	4,5		89 (smjesa)
	7,93	4,0		98 (smjesa)
	15,90	3,5		107 (smjesa)

Tablica 3. Rezultati elementne analize za spojeve 1 i 2

Spoj	$w(\text{C}) / \%$	$w(\text{H}) / \%$	$w(\text{N}) / \%$
1 $\text{C}_8\text{H}_{72}\text{Co}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{54}$	4,17 (4,25)	2,72 (3,21)	9,88 (9,92)
2 $\text{C}_8\text{H}_{68}\text{Co}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{52}$	4,18 (4,32)	3,15 (3,08)	9,98 (10,08)

Tablica 4. Rezultati termogravimetrijske analize za spojeve 1 i 2

Spoj	$w(\text{Co}) / \%$	$w(\text{Mo}) / \%$
1 $\text{C}_8\text{H}_{72}\text{Co}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{54}$	10,43 (10,43)	33,97 (33,96)
2 $\text{C}_8\text{H}_{68}\text{Co}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{52}$	10,46 (10,60)	34,09 (34,51)

Tablica 5. Odabrani apsorpcijski maksimumi iz infracrvenih spektara za spojeve **1** i **2**

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}_t)$	$\tilde{\nu}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$	$\tilde{\nu}(\text{N}-\text{H})$ + $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{H})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{O})$
1	924	841	3180	1645	1384
$\text{C}_8\text{H}_{72}\text{Co}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{54}$	888		3434		
2	935	846	3178	1645	1393
$\text{C}_8\text{H}_{68}\text{Co}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{52}$	887		3442		

3.2.2.1.b. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske ili jantarne

Vodena otopina $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oksalne kiseline (1,22 mmol) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ostavljena je stajati na sobnoj temperaturi. Nakon 45 dana iz otopine čija je pH-vrijednost iznosila 2,5 bilo je moguće izolirati crveni produkt u formi prizmatskih kristala, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**). Nastali kristalni produkt je ofiltriran i sušen do konstantne mase. Povećanjem koncentracije oksalne kiseline (2,44, 7,93 ili 15,9 mmol) i promjene pH-vrijednosti otopine na 0,5-2, nakon tri dana dobiven je crveni pločasti kristalni produkt $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) koji je ofiltriran i osušen do konstantne mase. Kristali produkata **3** i **4** bili su pogodni za difrakcijske eksperimente na jediničnom kristalu.

Miješanjem vodenih otopina $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline (1,44, 2,44 ili 7,93 mmol) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ momentalno nastaje ružičasti prah, a nakon nekoliko sati kristaliziraju nestabilne crvene prizme spoja **1**. Vrijednosti pH otopina bile su između 1,5 i 3,0. Dobiveni kristali su mehanički odvojeni za potrebe analiza. Ako se ružičasti prah u smjesi s kristalima **1** ostavi stajati na sobnoj temperaturi, nakon dva mjeseca dolazi do potpune transformacije praha u monokristalni produkt **1**. U reakciji koja je provedena uz dodatak 15,90 mmol malonske kiseline, također nastaje ružičasti prah koji se transformira u produkt **1** te nekoliko tamnocrvenih poliedarskih kristala spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{SiMO}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**) koji su mehanički odvojeni i osušeni te korišteni za analize.

Miješanjem vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jantarne kiseline (1,22 mmol) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gotovo momentalno je nastao ružičasti praškasti produkt, a pH-vrijednost otopine iznosila je 4,5. Stajanjem ružičastog praškastog produkta u matičnici na

sobnoj temperaturi nakon četiri dana došlo je do potpune transformacije praha u ružičasti produkt u formi pločastih kristala, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**6**), koji je ofiltriran, ispran hladnom vodom i osušen. Ružičasti prah dobiven je i u reakciji s 2,44 mmol jantarne kiseline pri pH-vrijednosti otopine 3,5. Stajanjem reakcijske smjese četiri dana na sobnoj temperaturi, ružičasti prah se transformirao u nestabilne crvene prizme spoja **1**. Kada se pH-vrijednost otopine smanji na 3, odnosno 2,5 dodatkom 7,93 ili 15,90 mmol jantarne kiseline u roku od 24 sata dolazi do transformacije ružičastog praha u ružičaste prizme spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (**7**).

Sumarni podatci reakcija s dikarboksilnim kiselinama dani su u tablici 6, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize kao i podatci iz infracrvenih spektara produkata **3** – **7** dani su u tablicama 7, 8 i 9. Rezultati elementne i termogravimetrijske analize te infracrvene spektroskopije za spoj **1** podudarali su se s podacima prikazanim u tablicama 3, 4 i 5.

Tablica 6. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak dikarboksilne kiseline pri sobnoj temperaturi

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Oksalna	1,22	2,5	3	48 (77,00)
	2,44	2,0	4	81 (80,01)
	7,93	1,5		78 (77,16)
	15,90	1,0		86 (85,08)
Malonska	1,22	3,0	1	42 (28,75)
	2,44	2,5		53 (36,29)
	7,93	2,0		30 (20,54)
	15,90	1,5	1 i 5	56 (38,34) i 10 (8,32)
Jantarna	1,22	4,5	6	98 (82,49)
	2,44	3,5	1	99 (67,78)
	7,93	2,5	7	96 (83,85)
	15,90	2,0	7	107 (93,45)

Tablica 7. Rezultati elementne analize za spojeve 3 – 7

Spoj	w(C) / %	w(H) / %	w(N) / %
3 C ₄ H ₂₆ Co ₂ MoN ₈ O ₁₃	7,82 (7,90)	4,25 (4,31)	18,50 (18,43)
4 C ₈ H ₃₆ Co ₂ Mo ₂ N ₈ O ₂₇	9,62 (9,74)	3,55 (3,68)	11,50 (11,36)
5 C ₈ H ₆₀ Co ₄ Mo ₁₂ N ₁₆ O ₆₂ Si	3,28 (3,45)	2,25 (2,17)	8,18 (8,04)
6 C ₈ H ₇₂ Co ₄ Mo ₈ N ₁₆ Na ₂ O ₅₅	4,21 (4,14)	2,97 (3,13)	9,77 (9,65)
7 C ₁₂ H ₆₂ Co ₄ Mo ₈ N ₁₆ O ₅₀	6,49 (6,45)	3,11 (2,80)	9,96 (10,03)

Tablica 8. Rezultati termogravimetrijske analize za spojeve 3 – 7

Spoj	w(Co) / %	w(Mo) / %	w _r (X) / %
3 C ₄ H ₂₆ Co ₂ MoN ₈ O ₁₃	19,17 (19,38)	15,53 (15,78)	
4 C ₈ H ₃₆ Co ₂ Mo ₂ N ₈ O ₂₇	12,25 (11,95)	19,96 (19,46)	
5 C ₈ H ₆₀ Co ₄ Mo ₁₂ N ₁₆ O ₆₂ Si	8,35 (8,46)	40,79 (41,30)	0,995 ^a (1,01)
6 C ₈ H ₆₈ Co ₄ Mo ₈ N ₁₆ Na ₂ O ₅₅	10,08 (10,17)	32,83 (33,11)	1,96 ^b (1,98)
7 C ₁₂ H ₆₂ Co ₄ Mo ₈ N ₁₆ O ₅₀	10,51 (10,55)	34,22 (34,36)	

^aX = Si; ^bX = Na

Tablica 9. Odabrani apsorpcijski maksimumi iz infracrvenih spektara za spojeve **3** –**7**

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}_t)$	$\tilde{\nu}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$	$\tilde{\nu}(\text{N}-\text{H})$ + $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{H})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{O})$
3 $\text{C}_4\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{MoN}_8\text{O}_{13}$	932 868	836	3179 3441	1611	1310
4 $\text{C}_8\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{N}_8\text{O}_{27}$	943 864	776	3194 3446	1668	1396
5 $\text{C}_8\text{H}_{60}\text{Co}_4\text{Mo}_{12}\text{N}_{16}\text{O}_{62}\text{Si}$	946 895	773	3189 3438	1668	1396
6 $\text{C}_8\text{H}_{68}\text{Co}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{Na}_2\text{O}_{55}$	949 896	769	3184 3463	1675	1353
7 $\text{C}_{12}\text{H}_{62}\text{Co}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{50}$	935 908	846	3178 3443	1645	1393

3.2.2.1.c. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i monokarboksilne kiseline: mravlje, octene ili propionske

Miješanjem vodenih otopina $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i monokarboksilne kiseline (mravlje, octene ili propionske) u svim molarnim omjerima (1,22, 2,44, 7,93 ili 15,90 mmol) s otopinom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ nastao je ljubičasti praškasti produkt. pH-vrijednosti otopina bile su između 2 i 5. Stajanjem reakcijskih otopina koje su sadržavale ljubičasti prah na sobnoj temperaturi nakon 24 sata počeli su nastajati ljubičasti kristali spoja $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**) u formi pločica. Potpuna transformacija ljubičastog praha u produkt **8** završila je nakon tri mjeseca. Kristalni produkt je ofiltriran, ispran hladnom vodom i sušen do konstantne mase. Kristali su bili pogodni za difrakcijske eksperimente.

Sumarni podatci reakcija s dikarboksilnim kiselinama dani su u tablici 10, a rezultati elementne i termogravimetrijske te podatci iz infracrvenih spektara za spoj **8** dani su u tablicama 11, 12 i 13.

Tablica 10. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak monokarboksilne kiseline pri sobnoj temperaturi

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Mravlja	1,22	4,5	8	92 (81,98)
	2,44	3,5		96 (85,54)
	7,93	3,0		88 (78,41)
	15,90	2,0		78 (69,50)
Octena	1,22	5,5	8	93 (82,87)
	2,44	5,0		85 (75,74)
	7,93	4,0		94 (83,76)
	15,90	3,5		80 (71,28)
Propionska	1,22	5,5	8	82 (73,07)
	2,44	5,0		87 (77,52)
	7,93	4,0		88 (78,41)
	15,90	3,5		84 (74,85)

Tablica 11. Rezultati elementne analize za spoj **8**

Spoj	$w(\text{C}) / \%$	$w(\text{H}) / \%$	$w(\text{N}) / \%$
8 $\text{H}_{31}\text{Co}_2\text{Mo}_5\text{N}_7\text{O}_{23}$	-	2,72 (2,85)	9,88 (9,92)

Tablica 12. Rezultati termogravimetrijske analize za spoj **8**

Spoj	$w(\text{Co}) / \%$	$w(\text{Mo}) / \%$
8 $\text{H}_{31}\text{Co}_2\text{Mo}_5\text{N}_7\text{O}_{23}$	10,67 (10,77)	43,44 (43,81)

Tablica 13. Odabrani apsorpcijski maksimumi iz infracrvenog spektra za spoj **8**

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}_t)$	$\tilde{\nu}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$	$\tilde{\nu}(\text{N}-\text{H})$ + $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{H})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{O})$
8	910	704	3159	1601	1302
$\text{H}_{31}\text{Co}_2\text{Mo}_5\text{N}_7\text{O}_{23}$	872		3433		

3.2.2.1.d. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske ili jantarne

Iz reakcijske otopine pH-vrijednosti 2,5, nastale miješanjem otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i oksalne kiseline (1,22 mmol) s otopinom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, nakon 45 dana bilo je moguće izolirati crvene prizmatske kristale spoja **3**. Ako se u otopinu $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ doda 2,44 mmol oksalne kiseline pH-vrijednost otopine je 1,5 i iz takve otopine nakon dva dana nastaju crveni pločasti kristali, spoj $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu-\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**), a dva tjedna nakon izolacije spoja **9** iz matičnice je bilo moguće izolirati crveni produkt $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu-\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**10**) u obliku prizmatskih kristala. U reakcijama u kojima je dodano 7,93 ili 15,90 mmol oksalne kiseline, a pH-vrijednost otopine je bila 1 odnosno 0,5, nakon dva dana nastali su crveni kristali spoja **4**. Svi produkti su izolirani, isprani hladnom vodom i sušeni do konstantne mase. Kristali produkata **3**, **9**, **10** i **4** bili su pogodni za difrakcijske eksperimente.

Miješanjem vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i malonske kiseline u svim množinskim omjerima (1,22, 2,44, 7,93 ili 15,90 mmol) s vodenom otopinom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ gotovo momentalno nastaje ljubičasti prah spoja $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{17}(\text{HCO}_3)(\text{H}_3\text{C}_3\text{O}_4)(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**11**). pH-vrijednost otopina je bio između 1 i 4. Ljubičasti produkt **11** je ofiltriran, ispran hladnom vodom i osušen. Ukoliko se ljubičasti prah **11** ostavi stajati u matičnici, nakon šest mjeseci dobije se mala količina ljubičastih kristala **8** pogodnih za difrakcijske eksperimente.

U reakcijama vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jantarne kiseline, neovisno o koncentraciji kiseline (1,22, 2,44, 7,93 ili 15,90 mmol), s otopinom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ nastaje ljubičasti prah koji se stajanjem u matičnici na sobnoj temperaturi nakon mjesec dana transformira u ljubičaste pločaste kristale **8** pogodne za difrakcijske eksperimente. pH-vrijednosti otopina bile su između 2 i 4,5.

Sumarni podatci reakcija s dikarboksilnim kiselinama dani su u tablici 14, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize te podatci iz infracrvenih spektara za spojeve **9** – **11** dani su u tablicama 15, 16 i 17. Rezultati elementne i termogravimetrijske analize te infracrvene spektroskopije za spojeve **3**, **4** i **8** podudarali su se s podacima prikazanim u tablicama 7, 8 i 9, odnosno 11, 12 i 13.

Tablica 14. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak dikarboksilne kiseline pri sobnoj temperaturi

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Oksalna	1,22	2,5	3	50 (80,22)
	2,44	1,5	9 i 10	70 (67,47) i 15 (17,56)
	7,93	1,0	4	70 (69,25)
	15,90	0,5		79 (78,15)
Malonska	1,22	3,5	11 (8)	89 (69,85)
	2,44	2,5		86 (67,50)
	7,93	1,5		12 (9,42)
	15,90	1,0		47 (36,89)
Jantarna	1,22	4,5	8	79 (70,40)
	2,44	3,5		81 (72,18)
	7,93	2,5		74 (65,94)
	15,90	2,0		84 (74,85)

Tablica 15. Rezultati elementne analize za spojeve **9** – **11**

Spoj	$w(\text{C}) / \%$	$w(\text{H}) / \%$	$w(\text{N}) / \%$
9 $\text{C}_8\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}$	9,42 (9,49)	3,25 (2,19)	11,11 (11,07)
10 $\text{C}_{14}\text{H}_{62}\text{Co}_4\text{Mo}_3\text{N}_{16}\text{O}_{43}$	10,02 (10,09)	3,62 (3,75)	13,50 (13,45)
11 $\text{C}_4\text{H}_{35}\text{Co}_2\text{Mo}_5\text{N}_7\text{O}_{29}$	3,82 (3,87)	2,25 (2,84)	7,58 (7,89)

Tablica 16. Rezultati termogravimetrijske analize za spojeve 9 – 11

Spoj	w(Co) / %	w(Mo) / %	w(Na) / %
9 C ₈ H ₃₂ Co ₂ Mo ₂ N ₈ Na ₂ O ₂₆	11,49 (11,65)	18,77 (18,96)	4,16 (4,54)
10 C ₁₄ H ₆₂ Co ₄ Mo ₃ N ₁₆ O ₄₃	13,77 (14,15)	16,80 (17,27)	
11 C ₄ H ₃₅ Co ₂ Mo ₅ N ₇ O ₂₉	9,23 (9,48)	39,65 (38,59)	

Tablica 17. Odabrani apsorpcijski maksimumi iz infracrvenih spektara za spojeve 9 – 11

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}_t)$	$\tilde{\nu}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$	$\tilde{\nu}(\text{N}-\text{H})$ + $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{H})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{O})$
9 C ₈ H ₃₂ Co ₂ Mo ₂ N ₈ Na ₂ O ₂₆	895 869	773	3121 3401	1651	1288
10 C ₁₄ H ₆₂ Co ₄ Mo ₃ N ₁₆ O ₄₃	940 891	717	3199 3288	1652	1386
11 C ₄ H ₃₅ Co ₂ Mo ₅ N ₇ O ₂₉	934 886	837	3190 3436	1617	1307

3.2.2.2. Reakcije pri povišenoj temperaturi

Vodena otopina natrijeva molibdata dihidrata (0,517 mmol u 5 mL) i karboksilne kiseline pomiješana je s vodenom otopinom kompleksne soli Co(III) (0,205 mmol u 15 mL). Dobivena smjesa je zagrijavana 1,5 h u okrugloj tikvici na temperaturi vrenja smjese uz povratno hladilo. Reakcijska smjesa je ohlađena i ostavljena stajati pri sobnoj temperaturi.

3.2.2.2.a. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i monokarboksilnih kiselina: mravlje, octene ili propionske

Miješanjem vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i mravlje, octene ili propionske kiseline (1,22 ili 2,44 mmol) s vodenom otopinom $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i zagrijavanjem reakcijske smjese pri temperaturi vrelišta vode nastaje ružičasti pločasti produkt **6**, u formi pločica. Produkt je izoliran iz otopina čije su pH-vrijednosti između 3 i 5. U reakciji s 2,44 mmol mravlje kiseline, osim produkta **6**, mehanički su izdvojeni tanki ružičasti pločasti kristali spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma I) (**12**).

Dodatak 7,93 mmol karboksilne kiseline u reakcijsku smjesu rezultirao je nastankom oktamolibdata **12** u slučaju mravlje kiseline, smjesom produkata **1** i **6** u slučaju octene kiseline te smjesom produkata **1**, **6** i nekoliko ružičastih štapića $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_5[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**13**), koji su mehanički izdvojeni za difrakcijski eksperiment, u slučaju propionske kiseline. Otopine su imale pH-vrijednosti između 3 i 4.

Dodatkom 15,90 mmol mravlje kiseline u reakcijsku smjesu (pH = 2,5) kao jedini produkt bilo je moguće izolirati ružičaste prizme spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**14**), dok je u slučaju dodatka 15,90 mmol octene kiseline (pH = 3) mehanički izdvojeno nekoliko ružičastih štapića $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**15**) i ružičastih prizmi $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_8[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**16**) iz smjese sa spojem **12**. Nakon 24 sata došlo je do potpune transformacije u produkt **12**. U slučaju dodatka iste množine propionske kiseline (pH = 3,5) izolirani su ružičasti štapići produkt $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma II) (**17**) te nekoliko kristala produkta **16** koji su iz smjese mehanički izdvojeni za potrebe analiza.

Svi produkti su ofiltrirani, isprani hladnom vodom te osušeni do konstantne mase, a kristali su mehanički odvajani za potrebe difrakcijskih eksperimenata. Sumarni podatci reakcija s dikarboksilnim kiselinama dani su u tablici 18, a rezultati elementne analize, termogravimetrijske analize i podatci iz infracrvenih spektara za spojeve **12** – **17** dani su u

tablicama 19, 20 i 21, dok se za spojeve **1** i **6** podudaraju s podacima navedenim u tablicama 3, 4 i 5 te 7, 8 i 9. Za spojeve **15** i **16** nije bilo moguće izolirati dovoljno produkta za analize.

Tablica 18. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak monokarboksilne kiseline pri povišenoj temperaturi

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Mravlja	1,22	4,0	6	95 (79,97)
	2,44	3,5	6 i 12	82 (69,03) i 21 (18,72)
	7,93	3,0	12	83 (74,02)
	15,90	2,5	14	58 (48,53)
Octena	1,22	5,0	6	90 (75,76)
	2,44	4,5		97 (81,65)
	7,93	3,5	1 i 6	84 (smjesa)
	15,90	3,0	(15, 16), 14	41 (34,30)
Propionska	1,22	5,5	6	71 (59,76)
	2,44	4,5		77 (64,82)
	7,93	4,0	6, 1 i 13	101 (smjesa)
	15,90	3,5	(16), 17	80 (71,34)

Tablica 19. Rezultati elementne analize za spojeve **12** – **17**

Spoj	$w(\text{C}) / \%$	$w(\text{H}) / \%$	$w(\text{N}) / \%$
12 $\text{C}_8\text{H}_{64}\text{CO}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{50}$	4,44 (4,39)	2,82 (2,95)	10,03 (10,24)
13 $\text{C}_{10}\text{H}_{80}\text{CO}_5\text{Mo}_8\text{N}_{21}\text{O}_{55}$	5,05 (4,93)	3,08 (3,31)	11,55 (12,07)
14 $\text{C}_8\text{H}_{80}\text{CO}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{58}$	4,03 (4,12)	3,49 (3,46)	9,54 (9,61)
17 $\text{C}_8\text{H}_{64}\text{CO}_4\text{Mo}_8\text{N}_{16}\text{O}_{50}$	4,27 (4,39)	2,79 (2,95)	10,34 (10,24)

Tablica 20. Rezultati termogravimetrijske analize za spojeve od **12** – **17**

Spoj	w(Co) / %	w(Mo) / %
12 C ₈ H ₆₄ Co ₄ Mo ₈ N ₁₆ O ₅₀	10,40 (10,77)	33,87 (35,08)
13 C ₁₀ H ₈₀ Co ₅ Mo ₈ N ₂₁ O ₅₅	12,48 (12,09)	32,51 (31,49)
14 C ₈ H ₈₀ Co ₄ Mo ₈ N ₁₆ O ₅₈	10,45 (10,11)	34,05 (32,91)
17 C ₈ H ₆₄ Co ₄ Mo ₈ N ₁₆ O ₅₀	10,77 (10,77)	35,07 (35,08)

Tablica 21. Odabrani apsorpcijski maksimumi iz infracrvenih spektara za spojeve **12** – **17**

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}_t)$	$\tilde{\nu}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$	$\tilde{\nu}(\text{N}-\text{H})$ + $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{H})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{O})$
12 C ₈ H ₆₄ Co ₄ Mo ₈ N ₁₆ O ₅₀	935 893	851	3164 3469	1625	1397
13 C ₁₀ H ₈₀ Co ₅ Mo ₈ N ₂₁ O ₅₅	938 873	824	3179 3470	1670	1408
14 C ₈ H ₈₀ Co ₄ Mo ₈ N ₁₆ O ₅₈	926 887	837	3169 3440	1644	1388
17 C ₈ H ₆₄ Co ₄ Mo ₈ N ₁₆ O ₅₀	935 891	845	3177 3459	1659	1395

3.2.2.2.b. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i dikarboksilnih kiselina: oksalne, malonske ili jantarne

Zagrijavanjem reakcijskih smjesa Na₂MoO₄·2H₂O, oksalne kiseline različitih količina (1,22, 2,44, 7,93 ili 15,90 mmol) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ dobivene su otopine čije su pH-vrijednosti bile između 1 i 2,5 i iz kojih je nakon nekoliko dana stajanja na sobnoj temperaturi nastala je crvena kristalna supstancija, spoj **4**. Kristali u formi pločica su ofiltrirani, isprani hladnom vodom i osušeni do konstantne mase.

Iz reakcijske smjese koja je sadržavala Na₂MoO₄·2H₂O, malonsku kiselinu u različitim molarnim omjerima (1,22, 2,44 ili 7,93 mmol) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (pH-vrijednost

između 2 i 3), koja je zagrijavana pri temperaturi vrenja smjese, nakon hlađenja nastao je nestabilni crveni produkt **1**. Kristali su ofiltrirani, isprani hladnom vodom i osušeni do konstantne mase. Kada se u reakcijsku smjesu doda 15,90 mmol malonske kiseline nastaje ružičasta bistra otopina iz koje je stajanjem na sobnoj temperaturi nastalo nekoliko tamno-crvenih kristala spoja **5** koji su ofiltrirani, isprani hladnom vodom i sušeni do konstantne mase.

Reakcijom vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jantarne kiseline (1,22 mmol) i vodene otopine $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pri pH 4,5 nakon hlađenja nastao je ružičasti produkt **6** u obliku pločica. Povećanjem množine jantarne kiseline (2,44 mmol; pH = 3,5) nastaje smjesa nestabilnog produkta **1**, ružičastih kristala spoja **7** u obliku prizmi, ružičastih pločica spoja **14** i ružičastih iglica spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{O}_{12}]$ (**18**). Korištenjem 7,93 ili 15,90 mmol jantarne kiseline u reakcijama dolazi do daljnjeg snižavanja pH-vrijednosti na 2,5 odnosno 2,0 i kao jedini produkt nastao je spoj **7**. Produkti su ofiltrirani, isprani hladnom vodom te sušeni do konstantne mase. Kristalni produkti bili su pogodni za difrakcijske eksperimente.

Sumarni podatci reakcija s dikarboksilnim kiselinama dani su u tablici 22, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize te podatci iz infracrvenih spektara za spoj **18** dani su u tablicama 23, 24 i 25, a za spojeve **1**, **4**, **5**, **6**, **7** i **14** se podatci elementne, termogravimetrijske i spektroskopske analize podudaraju s podacima u tablicama 3, 4, 5, 7, 8, 9, 19, 20 i 21.

Tablica 22. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak dikarboksilne kiseline pri povišenoj temperaturi

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Oksalna	1,22	2,5	4	78 (77,16)
	2,44	2,0		81 (80,13)
	7,93	1,5		71 (70,24)
	15,90	1,0		76 (75,19)
Malonska	1,22	3,0	1	42 (36,27)
	2,44	2,5		53 (45,77)
	7,93	2,0		30 (25,90)
	15,90	1,5	5	8 (6,66)
Jantarna	1,22	4,5	6	100 (84,18)
	2,44	3,5	Smjesa 1, 7, 14 i 18	85 (smjesa)
	7,93	2,5	7	94 (82,10)
	15,90	2,0		89 (77,73)

Tablica 23. Rezultati elementne analize za spoj **18**

Spoj	$w(\text{C}) / \%$	$w(\text{H}) / \%$	$w(\text{N}) / \%$
18 $\text{C}_8\text{H}_{34}\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{N}_8\text{O}_{27}$	8,08 (8,17)	2,98 (2,91)	9,67 (9,53)

Tablica 24. Rezultati termogravimetrijske analize za spoj **18**

Spoj	$w(\text{Co}) / \%$	$w(\text{Mo}) / \%$
18 $\text{C}_8\text{H}_{34}\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{N}_8\text{O}_{27}$	9,87 (10,02)	32,14 (32,63)

Tablica 25. Odabrani apsorpcijski maksimumi iz infracrvenih spektara za spoj **18**

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}_t)$	$\tilde{\nu}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$	$\tilde{\nu}(\text{N}-\text{H})$ + $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{H})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{O})$
18	940	834	3181	1554	1419
$\text{C}_8\text{H}_{34}\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{N}_8\text{O}_{27}$	903		3406		

3.2.2.2.c. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i monokarboksilne kiseline: mravlje, octene ili propionske

U svim reakcijama vodenih otopina $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monokarboksilne kiseline (mravlje, octene, propionske) svih količina (1,22, 2,44, 7,93 ili 15,90 mmol) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ neposredno nakon miješanja reaktanata nastaje ljubičasti prah koji zagrijavanjem pri temperaturi vrenja smjese nestaje te se boja otopine mijenja u smeđe-zelenu. Hlađenjem nastalih otopina taloži mala količina smeđeg praha. pH-vrijednost reakcijskih smjesa bila je između 2 i 5,5.

3.2.2.2.d. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske ili jantarne

U svim reakcijama vodenih otopina $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dikarboksilnih kiselina, malonske i jantarne, u svim molarnim omjerima (1,22, 2,44, 7,93 ili 15,90 mmol) i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ neposredno nakon miješanja reaktanata nastaje ljubičasti prah koji zagrijavanjem pri temperaturi vrenja smjese nestaje te se boja otopine mijenja u smeđe-zelenu. Hlađenjem nastalih otopina taloži mala količina smeđeg praha. pH-vrijednost reakcijskih smjesa bila je između 0,5 i 4,5.

Reakcijom $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oksalne kiseline (1,22, 2,44, 7,93 ili 15,90 mmol) i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ uz zagrijavanje pri temperaturi vrenja reakcijske smjese, nakon hlađenja iz otopine čija je pH-vrijednosti bila između 0,5 i 2,5, ovisno o množini dodane kiseline, kristalizira crvena supstancija, spoj **4**. Produkt je ofiltriran, ispran hladnom vodom i sušen do konstantne mase te su kristali bili pogodni za difrakcijske eksperimente. Sumarni podatci reakcija s oksalnom kiselinom dani su u tablici 26, a podatci elementne i termogravimetrijske analize, kao i podatci iz infracrvenih spektara podudarali su se s prethodno dobivenim prikazanih u tablicama 7, 8 i 9.

Tablica 26. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak oksalne kiseline pri povišenoj temperaturi

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg
Oksalna	1,22	2,5	4	52 (51,44 %)
	2,44	1,5		76 (75,18 %)
	7,93	1,0		83 (82,11 %)
	15,90	0,5		61 (60,35 %)

3.2.2.3. *Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku*

Vodena otopina natrijeva molibdata dihidrata (0,517 mmol u 5 mL) i karboksilne kiseline dodana je u vodenu otopinu kompleksne soli Co(III) (0,205 mmol u 15 mL). Dobivena smjesa zagrijavana je 1,5 h u teflonskom reaktoru pri temperaturi od 110 °C. Reakcijska smjesa je ohlađena i ostavljena stajati pri sobnoj temperaturi.

3.2.2.3.a. *Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i monokarboksilnih kiselina: mravlje, octene ili propionske*

Reakcija vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monokarboksilne kiseline (mravlje, octene ili propionske) svih količina (1,22, 2,44, 7,93 ili 15,90 mmol) i vodene otopine $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rezultirala je nastankom smjese produkata nestabilnih crvenih prizmi **1** i stabilnih crvenih pločica **2**. Vodene otopine nastale miješanjem otopina reaktantata imale su pH-vrijednosti između 2,5 i 5,5. Dobiveni produkti su ofiltrirani, isprani hladnom vodom, osušeni do konstantne mase i mehanički odvojeni za potrebe analiza. Sumarni podatci reakcija s oksalnom kiselinom dani su u tablici 26, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize, kao i podatci iz infracrvenih spektara podudarali su se s podacima prikazanim u tablicama 2, 3 i 4.

Tablica 26. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak monokarboksilne kiseline pri povišenoj temperaturi i tlaku.

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg
Mravlja	1,22	4,0	Smjesa 1 i 2	91 (smjesa)
	2,44	3,5		87 (smjesa)
	7,93	3,0		85 (smjesa)
	15,90	2,5		89 (smjesa)
Octena	1,22	5,0	Smjesa 1 i 2	103 (smjesa)
	2,44	4,5		82 (smjesa)
	7,93	3,5		90 (smjesa)
	15,90	3,0		92 (smjesa)
Propionska	1,22	5,5	Smjesa 1 i 2	91 (smjesa)
	2,44	4,5		106 (smjesa)
	7,93	4,0		90 (smjesa)
	15,90	3,5		81 (smjesa)

3.2.2.3.b. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i dikarboksilnih kiselina: oksalne, malonske ili jantarne

Zagrijavanjem reakcijske smjese $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oksalne kiseline (1,22 mmol; pH-vrijednost otopne 2,5) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na 110 °C rezultiralo je nastankom produkta **3**. Dodatkom većih množina oksalne kiseline (2,44, 7,93 ili 15,9 mmol), iz otopina čije su pH-vrijednosti bile između 1 i 2, izolirani su crveni kristali spoja **4**. Kristali produkata **3** i **4** ofiltrirani su, isprani hladnom vodom i osušeni do konstantne mase. Kristalni produkti bili su pogodni za difrakcijske eksperimente na jediničnom kristalu.

Reakcijom vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline (1,22 ili 2,44 mmol) i vodene otopine $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nastaje ružičasti prah koji se daljnjim stajanjem u matičnici transformira u nestabilne crvene prizme **1** koje su izdvojene iz otopine za potrebe difrakcijskih eksperimenata. pH-vrijednosti otopina, ovisno o dodanoj količini kiseline bile su između 2,5 i 3. Dodatkom još većih množina malonske kiseline (7,93 ili 15,90 mmol) pri pH-vrijednosti otopina između 1,5 i 2, hlađenjem otopina nastaje ružičasti prah, koji se transformira nakon

sedam dana u spoj **5** u obliku tamnocrvenih poliedrarskih kristala, koji su ofiltrirani i isprani hladnom vodom te osušen do konstantne mase za potrebe difrakcijskih eksperimenata.

Hlađenjem reakcijske smjese nastale miješanjem vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jantarne kiseline (1,22 mmol) i vodene otopine $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nastaje ružičasti prah koji se transformira stajanjem u matičnici (pH-vrijednosti 4,5) tijekom tri dana u ružičaste pločice, spoj **6**. Ukoliko se poveća množina jantarne kiseline (2,44 mmol), ružičasti prah koji nastaje miješanjem otopina, tijekom reakcije u teflonskom reaktoru se transformira u spoja **7** u obliku ružičastih prizma. pH-vrijednost reakcijske smjese bila je između 2,5 i 3,5. U reakcijama gdje je dodano 7,93 i 15,90 mmol jantarne kiseline kao konačni produkt izoliran je spoj **7**, a iz reakcijske smjese je neposredno prije izolirano nekoliko ružičastih štapića $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]_n \cdot 8n\text{H}_2\text{O}$ (**19**) za difrakcijske eksperimente. Produkt **7** je ofiltriran, isprani hladnom vodom i osušeni do konstantne mase.

Sumarni podatci reakcija s dikarboksilnim kiselinama dani su u tablici 28, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize, kao i podatci iz infracrvenih spektara za spojeve **3**, **4**, **5** i **7** podudarali su se s prethodno dobivenim i prikazanim u tablicama 7, 8 i 9, za spoj **19** nije bilo moguće izolirati dovoljno produkta za analizu.

Tablica 28. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak dikarboksilne kiseline pri povišenoj temperaturi i tlaku

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Oksalna	1,22	2,5	3	54 (86,63)
	2,44	2,0	4	74 (73,21)
	7,93	1,5		80 (79,14)
	15,90	1,0		85 (84,09)
Malonska	1,22	3,0	1	70 (60,45)
	2,44	2,5		57 (49,22)
	7,93	2,0	5	16 (13,32)
	15,90	1,5		25 (20,81)
Jantarna	1,22	4,5	6	89 (74,92)
	2,44	3,5	7	92 (80,35)
	7,93	2,5	(19), 7	95 (82,97)
	15,90	2,0		93 (81,23)

3.2.2.3.c. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i monokarboksilne kiseline: mravlje, octene ili propionske

Miješanjem vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i monokarboksilne kiseline (1,22 mmol mravlje, 1,22 mmol ili 2,44 mmol octene ili propionske kiseline) s vodenom otopinom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ te zagrijavanjem na 110 °C rezultiralo je nastankom smeđe-crnog praha. pH-vrijednosti otopina bile su između 4,5 i 5,5. U reakcijama s većim množinskim udjelima mravlje kiseline (2,44, 7,93 ili 15,90 mmol) te octene i propionske kiseline (7,93 ili 15,90 mmol) pH-vrijednost reakcijskih smjesa bila je između 2 i 4 te je iz takvih otopina izoliran ljubičasti kristalni produkt **8** čiji kristali su bili pogodni za difrakcijske eksperimente.

Sumarni podatci reakcija s mravljom kiselinom dani su u tablici 29, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize, kao i podatci iz infracrvenih spektara za spoj **8** podudarali su se s prethodno dobivenim podacima prikazanim u tablicama 11, 12 i 13.

Tablica 29. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak monokarboksilne kiseline pri povišenoj temperaturi i tlaku.

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Mravlja	1,22	4,5	Smeđi prah	-
	2,44	3,5	8	43 (38,31)
	7,93	3,0		63 (56,14)
	15,90	2,0		58 (51,68)
Octena	1,22	5,5	Smeđi prah	-
	2,44	5,0	8	-
	7,93	4,0		18 (16,04)
	15,90	3,5		16 (14,25)
Propionska	1,22	5,5	Smeđi prah	-
	2,44	5,0	8	-
	7,93	4,0		74 (65,94)
	15,90	3,5		69 (61,48)

3.2.2.3.d. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske ili jantarne

Iz reakcijske smjese nastale miješanjem vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 1,22 mmol oksalne kiseline te vodene otopine $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nakon zagrijavanja u teflonskom reaktoru i polaganog hlađenja izolirani su crveni kristali produkta **20** u obliku prizmi. Otopina je imala pH-vrijednost 2,5. Povećanje množine oksalne kiseline (2,44 mmol) rezultiralo je nastankom produkta **9** iz otopine čija je pH-vrijednost bila 1,5. Reakcijom s 7,93 i 15,90 mmol oksalne kiseline iz otopina čije pH-vrijednosti su bile između 0,5 i 1 izolirani su crveni kristali **4**. Svi produkti odfiltrirani su, isprani hladnom vodom te sušeni do konstantne mase te su bili pogodni za difrakcijske eksperimente.

U svim reakcijama $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i malonske kiseline (1,22, 2,44, 7,93 ili 15,90 mmol) s $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nakon zagrijavanja i hlađenja kao prvi produkt izoliran je ljubičasti prah **11**. pH-vrijednosti otopina bile su između 1 i 3,5. Ukoliko se ljubičasti prah ostavi stajati

u matičnici pri sobnoj temperaturi, on se transformira u ljubičaste kristale **8**. Kristali su odfiltrirani, isprani hladnom vodom te sušeni do konstantne mase i korišteni za analize.

Zagrijavanje reakcijskih smjesa nastalih miješanjem vodenih otopina $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jantarne kiseline različitih molnih udjela (1,22 ili 2,44 mmol) s vodenom otopinom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH-vrijednosti otopina bile su između 3,5 i 4,5) rezultiralo je nastankom smeđe-crnog praha. Ukoliko se reakcije provode s većim molnim udjelom jantarne kiseline (7,93 ili 15,90 mmol) iz reakcijskih otopina čija je pH-vrijednost bila između 2 i 2,5 taloži ljubičasti prah koji se stajanjem u matičnici pri sobnoj temperaturi transformira u ljubičaste kristale **8**. Produkt je odfiltriran, ispran hladnom vodom i sušen do konstantne mase. Kristali su bili pogodni za difrakcijske eksperimente.

Sumarni podatci reakcija s dikarboksilnim kiselinama dani su u tablici 30, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize, kao i podatci iz infracrvenih spektara za spojeve **4**, **8** i **9** podudarali su se s prethodno dobivenim podacima prikazanim u tablicama 7, 8, 9, 11, 12, 13, 15, 16 i 17, dok su za spoj **20** prikazani u tablicama 31, 32 i 33.

Tablica 30. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u otopini uz dodatak dikarboksilne kiseline pri povišenoj temperaturi i tlaku.

Kiselina	$n(\text{HA}) / \text{mmol}$	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Oksalna	1,22	2,5	20	34 (64,34)
	2,44	1,5	9	65 (62,65)
	7,93	1,0	4	70 (62,25)
	15,90	0,5		72 (71,23)
Malonska	1,22	3,5	11; 8	16 (14,25)
	2,44	2,5		16 (14,25)
	7,93	1,5		20 (17,82)
	15,90	1,0		62 (55,25)
Jantarna	1,22	4,5	Smeđi prah	-
	2,44	3,5		-
	7,93	2,5	8	68 (60,59)
	15,90	2,0		54 (48,12)

Tablica 31. Rezultati elementne analize za spoj **20**.

Spoj	w(C) / %	w(H) / %	w(N) / %
20 C ₈ H ₃₆ Co ₃ N ₈ O ₂₂	12,32 (12,43)	4,80 (4,69)	14,51 (14,49)

Tablica 32. Rezultati termogravimetrijske analize za spoj **20**.

Spoj	w(Co) / %
20 C ₈ H ₃₆ Co ₃ N ₈ O ₂₂	22,88 (22,86)

Tablica 33. Podatci iz infracrvenih spektara za spoj **20**.

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{N-H})$ + $\tilde{\nu}(\text{O-H})$	$\tilde{\nu}(\text{C-O})$	$\tilde{\nu}(\text{C-O})$ + $\tilde{\nu}(\text{C-C})$
20 C ₈ H ₃₆ Co ₃ N ₈ O ₂₂	3179 3423	1649	1405

3.2.3. Priprava izopolioksomolibdata u čvrstom stanju uz dodatak karboksilne kiseline

Natrijev molibdat dihidrat (0,517 mmol), karboksilna kiselina (1,22 mmol) i kompleksna sol Co(III) (0,205 mmol) dodani su u čeličnu posudicu volumena 4 mL s čeličnom kuglicom promjera 7 mm te je u posudicu dodana voda tako da je ukupni volumen tekuće faze bio 100 μ L. Reakcijska smjesa je zatim mljevena na kugličnom mlinu 90 minuta frekvencijom 25 s⁻¹. Po završetku reakcije, smjesa je prebačena na Petrijevu zdjelicu i stavljena u eksikator s atmosferom 100 %-tne relativne vlažnosti pri sobnoj temperaturi.

3.2.3.1. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i monokarboksilne kiseline: mravlje, octene ili propionske

Mljevenjem smjese $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mravlje, octene ili propionske kiseline i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ uz dodatak male količine vode nastaje ružičasti prah koji se stajanjem u eksikatoru iznad posudice s vodom nakon 48 sati počinje transformirati u ružičaste pločice spoja **6**. Nakon dva tjedna sav ružičasti prah se transformira u produkt **6**. Kristali su prebačeni na filter papir, isprani malom količinom hladne vode i sušeni do konstante mase te su korišteni za analize. Sumarni podatci reakcija s monokarboksilnim kiselinama dani su u tablici 34, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize, kao i podatci iz infracrvenih spektara podudarali su se s prethodno dobivenim podacima prikazanim u tablicama 6, 7 i 8.

Tablica 34. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u čvrstom stanju uz dodatak monokarboksilne kiseline

Kiselina	n(HA) / mmol	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Mravlja	1,22	6	87 (73,24)
Octena	1,22	6	87 (73,24)
Propionska	1,22	3	50 (80,22)

3.2.3.2. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske ili jantarne

Ružičasti prah nastao reakcijom mljevenja $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oksalne kiseline i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ uz dodatak male količine vode je ostavljen u eksikatoru iznad posudice s vodom. Nakon sedam dana iz reakcijske smjese je mehanički odvojeno nekoliko kristala produkta **9** koji su isprani hladnom vodom i osušeni te su bili pogodni za difrakcijske

eksperimente. Ostatak ružičastog praha se stajanjem tri mjeseca u eksikatoru transformirao u produkt **9**.

Mljevenjem $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u kugličnom mlinu nastao je ružičasti prah koji je ostavljen stajati u eksikatoru iznad posudice s vodom. Nakon dva tjedna prah se transformirao u nestabilne crvene prizmatske kristale spoja **1** koji su isprani hladnom vodom i osušeni do konstantne mase. Kristali **1** su mehanički izdvojeni iz reakcijske smjese za potrebe analiza.

Ružičasti prah nastao reakcijom mljevenja $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jantarne kiseline i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ostavljen je stajati u eksikatoru iznad posudice s vodom. Nakon sedam dana prah se transformirao u ružičaste pločice spoja **6**. Kristali su prebačeni na filter papir, isprani hladnom vodom te sušeni do konstantne mase i korišteni za analize.

Sumarni podatci reakcija s dikarboksilnim kiselinama dani su u tablici 35, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize, kao i podatci iz infracrvenih spektara podudarali su se s prethodno dobivenim podacima prikazanim u tablicama 3, 4, 5, 7, 8 i 9.

Tablica 35. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u čvrstom stanju uz dodatak dikarboksilne kiseline

Kiselina	n(HA) / mmol	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Oksalna	1,22	9	88 (84,83)
Malonska	1,22	1	79 (68,22)
Jantarna	1,22	6	101 (85,02)

3.2.3.3. Reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i monokarboksilne kiseline: mravlje, octene ili propionske

Mljevenjem $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monokarboksilne kiseline (mravlje, octene ili propionske) i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ u kugličnom mlinu nastao je ljubičasti prah koji je ostavljen stajati u eksikatoru iznad posudice s vodom. Nakon šest mjeseci prah se transformira u ljubičaste pločaste kristale spoja **8**. Kristali su prebačeni na filter papir, isprani hladnom vodom te sušeni do konstantne mase i korišteni za difrakcijske eksperimente. Sumarni podatci mehanokemijskih reakcija s monokarboksilnim kiselinama prikazani su u tablici 36, a rezultati

elementne i termogravimetrijske analize podudaraju se s podacima prikaznima u tablicama 11, 12 i 13.

Tablica 36. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ u čvrstom stanju uz dodatak monokarboksilne kiseline

Kiselina	n(HA) / mmol	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Mravlja	1,22	8	73 (65,05)
Octena	1,22	8	59 (52,57)
Propionska	1,22	8	69 (61,48)

3.2.3.4. *Mehanokemijske reakcije uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i dikarboksilne kiseline: oksalne, malonske ili jantarne*

Reakcijom $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oksalne kiseline i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ mljevenjem u kugličnom mlinu nastao je ružičasti prah koji je ostavljen stajati u eksikatoru iznad posudice s vodom. Nakon tri dana prah se počeo transformirati u crvene pločice produkta **9**. Potpuna transformacija u crvene pločice završila je nakon sedam dana. Kristalni produkt je prebačen na filter papir, ispran hladnom vodom te sušen do konstantne mase i korišten za analize.

Ljubičasti prah nastao mljevenjem $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske ili jantarne kiseline i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ u kugličnom mlinu uz dodatak male količine vode, ostavljen je stajati u eksikatoru iznad posudice s vodom. Nakon šest mjeseci prah se transformirao u ljubičaste pločice spoja **8**. Kristali su prebačeni na filter papir, isprani hladnom vodom te sušeni do konstantne mase i korišteni za difrakcijske eksperimente.

Sumarni podatci mehanokemijskih reakcija s dikarboksilnim kiselinama prikazani su u tablici 37, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize podudaraju se s podacima prikaznima u tablicama 7, 8, 9, 11, 12 i 13.

Tablica 37. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ u čvrstom stanju uz dodatak dikarboksilne kiseline

Kiselina	n(HA) / mmol	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
Oksalna	1,22	9	48 (40,41)
Malonska	1,22	8	51 (45,45)
Jantarna	1,22	8	44 (39,21)

3.2.4. Priprava heteropolioksomolibdata u otopini uz dodatak malonske kiseline

3.2.4.1. Reakcije pri sobnoj temperaturi

Vodena otopina natrijeva molibdata dihidrata (0,517 mmol u 5 mL), malonske kiseline (7,93 mmol) i prekursora heteroelementa (0,043 mmol) dodana je u vodenu otopinu $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,205 mmol u 15 mL). Dobivena smjesa ostavljena je stajati pri sobnoj temperaturi.

Miješanjem vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline i $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ili H_6TeO_6 s vodenom otopinom $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nastala je bistra ružičasta otopina čija je pH-vrijednost bila 1,5. Nakon 24 sata iz takve otopine je kristalizirao $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**21**) u obliku ružičastih štapića, odnosno $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**22**) također u obliku ružičastih štapića. Kristali su ofiltrirani, isprani hladnom vodom te osušeni na zraku do konstantne mase te su bili korišteni za analize.

Ukoliko se vodena otopina $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline i Na_2SiO_3 ili GeO_2 dodala u vodenu otopinu $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nastao je ružičasti prah te je pH-vrijednost reakcijske smjese bila 1,5. Stajanjem smjese pri sobnoj temperaturi ružičasti prah se nakon mjesec dana transformirao u produkt **5** u obliku tamnocrvenih poliedara, odnosno $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**23**) istog habitusa kristala. Dobiveni produkti su ofiltrirani, isprani hladnom vodom te sušeni do konstantne mase i korišteni za analize.

Reakcijama prilikom kojih je vodena otopina $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline i $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ili AlCl_3 pomiješana s vodenom otopinom $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nastala je ružičasta otopina čija je pH-vrijednost bila 1,5. Nakon nekoliko dana iz takve otopine kristaliziraju tanke ružičaste pločice produkta **12** koje su ofiltrirane, isprane hladnom vodom i sušene do konstantne mase. Kristali su bili pogodni za difrakcijske eksperimente.

Sumarni podatci reakcija uz dodatak heteroatoma pri sobnoj temperaturi prikazani su u tablici 38, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize kao i podatci iz infracrvenih spektara prikazani su u tablicama 39, 40 i 41, dok se podatci za spojeve **5** i **12** podudaraju s onima prikazanim u tablicama 7, 8, 9, 19, 20 i 21.

Tablica 38. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i malonske kiseline uz dodatak heteroatoma u otopini pri sobnoj temperaturi

Izvor heteroatoma	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,5	21	63 (81,89)
H_6TeO_6	1,5	22	76 (86,17)
Na_2SiO_3	1,5	5	99 (82,43)
GeO_2	1,5	23	104 (85,23)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5	12	72 (64,21)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5	12	68 (60,64)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	12	73 (65,10)
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5	12	70 (62,43)

Tablica 39. Rezultati elementne analize za spojeve **21**, **22** i **23**

Spoj	w(C) / %	w(H) / %	w(N) / %
21 $\text{C}_6\text{H}_{56}\text{Co}_3\text{Mo}_6\text{CrN}_{12}\text{O}_{43}$	4,15 (4,03)	3,07 (3,15)	9,31 (9,40)
22 $\text{C}_{12}\text{H}_{96}\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{TeN}_{24}\text{O}_{60}$	5,72 (5,56)	3,76 (3,73)	13,09 (12,96)
23 $\text{C}_8\text{H}_{60}\text{Co}_4\text{Mo}_{12}\text{GeN}_{16}\text{O}_{62}$	3,51 (3,39)	2,83 (2,14)	7,69 (7,91)

Tablica 40. Rezultati termogravimetrijske analize za spoj **21**, **22** i **23**

Spoj	w(Co) / %	w(Mo) / %	w(X) / %
21 $\text{C}_6\text{H}_{56}\text{Co}_3\text{Mo}_6\text{CrN}_{12}\text{O}_{43}$	10,01 (9,88)	32,62 (32,18)	2,94 ^a (2,91)
22 $\text{C}_{12}\text{H}_{96}\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{TeN}_{24}\text{O}_{60}$	13,36 (13,63)	21,75 (22,19)	4,82 ^b (4,92)
23 $\text{C}_8\text{H}_{60}\text{Co}_4\text{Mo}_{12}\text{GeN}_{16}\text{O}_{62}$	8,22 (8,32)	40,18 (40,65)	2,53 ^c (2,56)

^aX = Cr; ^bX = Te; ^cX = Ge

Tablica 41. Odabrani apsorpcijski maksimumi iz infracrvenih spektara za spojeve **21**, **22** i **23**

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}_t)$	$\tilde{\nu}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$	$\tilde{\nu}(\text{N}-\text{H})$ + $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{H})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{O})$
21 $\text{C}_6\text{H}_{56}\text{Co}_3\text{Mo}_6\text{CrN}_{12}\text{O}_{43}$	932 892	853	3168 3478	1624	1402
22 $\text{C}_{12}\text{H}_{96}\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{TeN}_{24}\text{O}_{60}$	935 893	851	3170 3401	1634	1396
23 $\text{C}_8\text{H}_{60}\text{Co}_4\text{Mo}_{12}\text{GeN}_{16}\text{O}_{62}$	947 880	790	3161 3528	1682	1402

3.2.4.2. Reakcije pri povišenoj temperaturi

Vodena otopina natrijeva molibdata dihidrata (0,517 mmol u 5 mL), malonske kiseline (7,93 mmol) kiseline i prekursora heteroelementa (0,043 mmol) dodana je u vodenu otopinu $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,205 mmol u 15 mL). Dobivena smjesa zagrijavana je u okrugloj tikvici na temperaturi vrenja smjese uz povratno hladilo. Reakcijska smjesa je ohlađena i ostavljena stajati pri sobnoj temperaturi.

Zagrijavanjem smjese nastale miješanjem vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline i $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ili H_6TeO_6 s vodenom otopinom $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nastaje bistra ružičasta otopina iz koje nakon hlađenja kristaliziraju štapičasti ružičasti kristali spoja **21**, odnosno **22**. pH-vrijednost otopine bila je 1,5. Produkti su ofiltrirani, isprani hladnom vodom i sušeni do konstantne mase te su korišteni za difrakcijske eksperimente.

Reakcije provedene zagrijavanjem smjese vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline i Na_2SiO_3 ili GeO_2 i vodene otopine $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rezultirale su nastankom ružičastog praha, a pH-vrijednost smjese bila je 1,5. Nakon sedam dana ružičasti prah se počeo transformirati u tamnocrvene poliedre **5**, odnosno u spoj **23**. Potpuna transformacija završila je nakon mjesec dana stajanja pri sobnoj temperaturi. Kristali su ofiltrirani, isprani hladnom vodom i sušeni do konstantne mase i korišteni su za difrakcijske eksperimente.

Iz otopine nastale zagrijavanjem smjese vodene otopine $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline i $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ili AlCl_3 te vodene otopine $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nakon hlađenja dolazi do kristalizacije tankih ružičastih pločica

spoja **12**. Rezultantna otopina imala je pH-vrijednost 1,5. Kristalni produkt je ofiltriran, ispran hladnom vodom te sušen do konstantne mase. Kristali su bili pogodni za difrakcijske eksperimente.

Sumarni podatci reakcija uz dodatak heteroatoma u otopini pri povišenoj temperaturi dani su u tablici 42, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize kao i podatci iz infracrvenih spektara za spojeve **5**, **12**, **21**, **22** i **23** podudaraju se s onima prikazanim u tablicama 7, 8, 9, 19, 20, 21, 39, 40 i 41.

Tablica 42. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i malonske kiseline uz dodatak heteroatoma u otopini pri povišenoj temperaturi

Izvor heteroatoma	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,5	21	67 (87,09)
H_6TeO_6	1,5	22	78 (88,44)
Na_2SiO_3	1,5	5	101 (84,09)
GeO_2	1,5	23	99 (81,13)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5	12	70 (62,43)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5	12	71 (63,32)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	12	74 (65,99)
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5	12	66 (58,86)

3.2.4.3. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku

Vodena otopina natrijeva molibdata dihidrata (0,517 mmol u 5 mL), malonske kiseline (7,93 mmol) i prekursora heteroelementa (0,043 mmol) doda se u vodenu otopinu $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,205 mmol u 15 mL). Dobivena smjesa se zagrijava 1,5 h u teflonskom reaktoru pri temperaturi od 110 °C. Reakcijska smjesa se ohladi na sobnu temperaturu.

Hlađenjem reakcijske smjese $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ili H_6TeO_6 nakon zagrijavanja u reaktoru, iz otopine čija je pH-vrijednost bila 1,5 kristalizira produkt **21** i **22**, odnosno $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**24**) u obliku ružičastih štapića. Kristali su

otfiltrirani, isprani malom količinom hladne vode i sušeni do konstantne mase te korišteni za analize.

Dodatak $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u vodenu otopinu $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ te zagrijavanje u teflonskom reaktoru rezultiralo je nastankom smjese pločastih ružičastih kristala **12** te nekoliko ružičastih prizmatskih kristala produkta **15**, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**25**), odnosno $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{MoO}_4)_2(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{NH}_3)_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**26**). Kristali produkata **15**, **25** i **26** mehanički su izdvojeni iz reakcijske smjese za potrebe difrakcijskih eksperimenata jer stajanjem u matičnici nestaju. pH-vrijednost otopine reakcijske smjese bio je 1,5. Kao konačni produkt nastaje spoj **12** koji je ofiltriran, ispran hladnom vodom te sušen do konstantne mase i korišten za analize.

Korištenjem Na_2SiO_3 ili GeO_2 kao izvora heteroatoma u reakcijama $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malonske kiseline i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ iz otopine pH-vrijednosti 1,5 kristaliziraju tamnocrveni poliedarski kristali **5** ili **23** koji su ofiltrirani, isprani hladnom vodom i sušeni do konstantne mase te korišteni za analize.

Sumarni podatci reakcija uz dodatak heteroatoma pri povišenoj temperaturi i tlaku prikazani su u tablici 43, a rezultati elementne i termogravimetrijske analize, kao i podatci iz infracrvenih spektara prikazani su u tablicama 44, 45 i 46, dok se oni za spojeve **5**, **12**, **21**, **22** i **23** podudaraju s podacima prikazanim u tablicama 7, 8, 9, 19, 20, 21, 39, 40 i 41. Spojeve **15**, **25** i **26** nije bilo moguće izolirati u dovoljnoj količini za potrebe elementne, termogravimetrijske i spektroskopske analize.

Tablica 43. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i malonske kiseline uz dodatak heteroatoma u otopini pri povišenoj temperaturi i tlaku

Izvor heteroatoma	pH	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,5	21	68 (88,39)
H_6TeO_6	1,5	22	70 (92,29)
Na_2SiO_3	1,5	5	98 (81,60)
GeO_2	1,5	23	97 (79,49)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5	(15) 12	65 (57,97)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5	(25) 12	76 (67,78)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	(26) 12	61 (54,40)
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5	24	60 (79,10)

Tablica 44. Rezultati elementne analize za spoj **24**

Spoj	w(C) / %	w(H) / %	w(N) / %
24 $\text{C}_6\text{H}_{56}\text{Co}_3\text{Mo}_6\text{AlN}_{12}\text{O}_{43}$	4,03 (4,09)	3,09 (3,20)	9,67 (9,53)

Tablica 45. Rezultati termogravimetrijske analize za spoj **24**

Spoj	w(Co) / %	w(Mo) / %	w(Al) / %
24 $\text{C}_6\text{H}_{56}\text{Co}_3\text{Mo}_6\text{AlN}_{12}\text{O}_{43}$	9,93 (10,02)	32,34 (32,63)	1,51 (1,53)

Tablica 46. Podatci iz infracrvenih spektara za spojev **24**

Spoj	$\tilde{\nu}(\text{Mo}=\text{O}_t)$	$\tilde{\nu}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$	$\tilde{\nu}(\text{N}-\text{H})$ + $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{H})$	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{O})$
24 $\text{C}_6\text{H}_{56}\text{Co}_3\text{Mo}_6\text{AlN}_{12}\text{O}_{43}$	932 909	887	3138 3480	1640	1416

3.2.5. Priprava heteropolioksomolibdata u čvrstom stanju uz dodatak malonske kiseline

Natrijev molibdat dihidrat (0,517 mmol), malonska kiselina (1,22 mmol), prekursor heteroatoma (0,043 mmol) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,205 mmol) i 100 μL vode dodani su u čeličnu posudicu s čeličnom kuglicom. Reakcijska smjesa je zatim mljevena na kugličnom mlinu 90 minuta frekvencijom 25 s^{-1} . Po završetku reakcije, smjesa je prebačena na Petrijevu zdjelicu i stavljena u eksikator s atmosferom 100 %-tne relativne vlažnosti.

Mljevenjem smjese Na_2MoO_4 , malonske kiseline i $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SiO_3 ili GeO_2 te $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rezultiralo je nastankom ružičastog praha koji se stajanjem u eksikatoru transformirao u crvene kristale produkta **6**. Produkt je prebačen na filter papir, ispran malom količinom hladne vode te sušen do konstantne mase.

Stajanjem ružičastog praha, nastalog mljevenjem smjese $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ili H_6TeO_6 i Na_2MoO_4 , malonske kiseline te $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tjedan dana u eksikatoru iznad posudice s vodom započinje kristalizacija spoja **21**, **22**, odnosno **24**. Potpuna transformacija ružičastog praha u ružičaste štapičaste kristale završi za dva mjeseca. Kristali su zatim prebačeni na filter papir, isprani hladnom vodom te sušeni do konstantne mase.

Sumarni podatci reakcija u čvrstom stanju uz dodatak prekursora heteroatoma i malonske kiseline prikazani su u tablici 47. Rezultati elementne analize, termogravimetrijske analize te podatci iz infracrvenih spektara za spojeve **6**, **21**, **22** i **24** podudarali su se s onima prikazanim u tablicama 7, 8, 9, 39, 40, 41, 44, 45 i 46.

Tablica 47. Reakcije $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i malonske kiseline uz dodatak heteroatoma u čvrstom stanju

Izvor heteroatoma	Produkt(i)	Masa produkta / mg (Iskorištenje / %)
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	21	65 (84,49)
H_6TeO_6	22	80 (90,71)
Na_2SiO_3	6	90 (75,76)
GeO_2	6	88 (74,08)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	98 (82,50)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	92 (77,44)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	95 (79,97)
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24	61 (80,42)

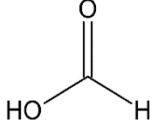
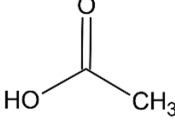
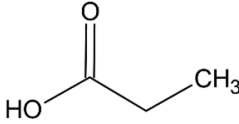
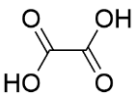
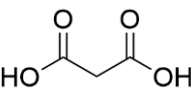
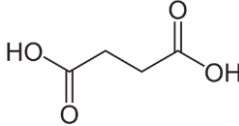
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Predmet istraživanja ove disertacije bio je istraživanje utjecaja reakcijskih parametara na nastajanje izo- i heteropolioksomolibdata različite nuklearnosti s kompleksnim kationima kobalta(III). Kao izvor molibdenovih iona korišten je natrijev molibdat te su proučavane reakcije aniona $[\text{MoO}_4]^{2-}$ s kationima $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ u prisustvu karboksilnih kiselina i/ili prisustvu heteroatoma (Cr, Co, Ni, Cu, Al, Si, Ge, Te). Reakcije su se provodile različitim sintetskim postupcima u otopini pri sobnoj temperaturi, pri povišenoj temperaturi te pri povišenoj temperaturi i tlaku, kao i u čvrstom stanju mljevenjem potpomognutim malom količinom tekućine uz izlaganje reakcijske smjese vodenoj pari. Sinteza izo- i heteropolioksomolibdata temeljena je na pristupu „*bottom-up*“ iz jednostavnih građevnih jedinica $\{\text{MoO}_4\}$.

Prethodna istraživanja pokazala su da makrokationi (npr. $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$) s mogućnošću stvaranja vodikovih veza, pH-vrijednost otopine te korištena sintetska metoda koreliraju sa stupnjem polimerizacije molibdatnih aniona.¹³⁶ S ciljem da se navedene pretpostavke istraže, odabrana su dva kompleksna kationa čiji ligandi mogu poslužiti kao potencijalni donori ili akceptorii vodikove veze. Dok je $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ relativno stabilan u kiselim otopinama, $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ se u uvjetima niskog pH raspada uz oslobađanje ugljikova dioksida te je odabran kao kation kod kojeg potencijalno može doći do supstitucije karbonato liganda anionom odgovarajuće karboksilne kiseline, a što bi omogućilo pripremu novih hibridnih materijala. Kako bi se istražio utjecaj specifične karboksilne kiseline i pH-vrijednosti na nastajanje polioksomolibdata korištene su tri monokarboksilne (mravlja, octena, propionska) i tri dikarboksilne kiseline (oksalna, malonska, jantarna) (Tablica 48.) zbog različitosti njihovih pK_a -vrijednosti, položaja karboksilnih skupina, različitog načina na koji se karboksilatni anioni koordiniraju na metalne centre te njihove mogućnosti da se ponašaju kao templatirajući agensi.^{83,155}

U svrhu istraživanja utjecaja dodatka heteroatoma na nastajanje polioksomolibdata korišteni su prekursori koji sadrže kromove(III), kobaltove(II), niklove(II), bakrove(II), aluminijske(III), silicijske(VI), germanijske(IV) te telurijske(VI) ione kao predstavnike prve prijelazne serije te elemenata p-bloka. Dodatakom prekursora heteroelementa mogu nastati heteropolioksomolibdati različitih tipova (Anderson, Keggin, Wells-Dawson, itd.).

Tablica 48. Karboksilne kiseline korištene za pripravu polioksomolibdata i njihove pK_{a1} i pK_{a2} vrijednosti

Kiselina	 mravlja	 octena	 propionska
pK_a	3,74	4,75	4,88
Kiselina	 oksalna	 malonska	 jantarna
pK_{a1}	1,46	2,85	4,21
pK_{a2}	4,40	5,70	5,63

4.1. Utjecaj vrste i koncentracije monokarboksilne kiseline na nastajanje izopolioksomolibdata

U ovom dijelu disertacije raspravljat će se o utjecaju vrste i koncentracije monokarboksilnih kiselina na nastajanje polioksomolibdata različite nuklearnosti uz primjenu različitih sintetskih postupaka. Promatrani su sustavi koji sadrže $[\text{MoO}_4]^{2-}$ anion, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ ili $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ kation te mravlju, octenu ili propionsku kiselinu u različitim množinskim omjerima Mo : Co : kiselina. Ovisno o koncentraciji kiseline, Co(III) prekursoru te sintetskom postupku izolirani su izo- i heteropolioksomolibdati različite nuklearnosti opisani dalje u poglavlju.

4.1.1. Reakcije u vodenim otopinama

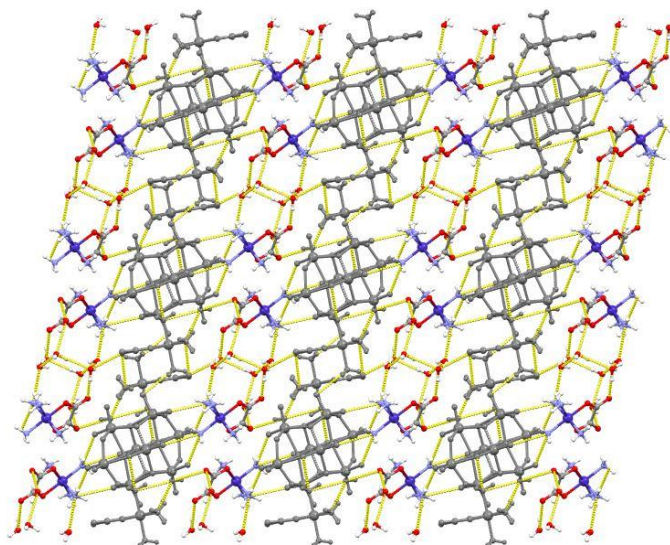
4.1.1.1. Reakcije pri sobnoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$

Reakcijama natrijeva molibdata, tetraamminoksalatokobaltova(III) klorida uz prisustvo monokarboksilne kiseline pri sobnoj temperaturi izolirana je smjesa produkata **1** i **2**. Navedeni diskretni β -oktamolibdatni spojevi dobiveni su neovisno o vrsti i koncentraciji karboksilne kiseline, a pH-vrijednost reakcijskih smjesa bila je između 2,5 i 5,5. Jedinični kristali su mehanički izdvojeni za potrebe analize. Dok je kompleks **2** stabilan na zraku, kompleks **1** se stajanjem na zraku raspada uz gubitak molekula vode, zbog čega mu je molekulska i kristalna struktura određena u kapilari pri 170 K.

4.1.1.1.a. Strukturna istraživanja spojeva **1** i **2**

Kristalne strukture produkata $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**) sastoje se od β -oktamolibdatnih^{94,95,100-102} aniona međusobno povezanih kompleksnim kationima kobalta(III) i molekulama vode tvoreći s njima vodikove veze. Kristalografski podatci za spojeve **1** i **2** prikazani su u Dodatku u tablici D1. Asimetrična jedinka prikazana je na slici 4.1.1.a. U kompleksu **2**, svaki anion sudjeluje u stvaranju pet vodikovih veza $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ s tri susjedna kationa. Dvije od tih vodikovih veza (bifurkirana vodikova veza $\text{N}5-\text{H}5\text{B}/\text{H}5\text{C}\cdots\text{O}10$ od 3,050(5) Å i $\text{N}7-\text{H}7\text{B}/\text{H}7\text{C}\cdots\text{O}13$ od 3,038(5) Å) međusobno povezuju katione i anione u lanac duž kristalografske osi *c*. Jedan od simetrijski nezavisnih kationa (Co2) sudjeluje u formiranju tih lanaca, dok se drugi (Co1) veže nizom vodikovih veza ($\text{N}3-\text{H}3\text{B}\cdots\text{O}12$ od 3,049(5) Å, $\text{N}3-\text{H}3\text{C}\cdots\text{O}4$ od 3,038(5) Å, $\text{N}4-\text{H}4\text{C}\cdots\text{O}1$ od 2,996(6) Å i $\text{N}4-\text{H}4\text{B}\cdots\text{O}9$ od 3,006(5) Å) za anion povezujući tako susjedne lance u trodimenzionalnu supramolekulsku mrežu (Slika 4.1.1.b). Svaki anion je okružen s ukupno osam kationa i dvije molekule vode. Mreža vodikovih veza između aniona i kationa ostavlja područja u kristalnoj strukturi, uglavnom između kationa, koja sadrže dodatne molekule vode.

Oba produkta kristaliziraju u *P*-1 prostornoj grupi s jednom formulskom jedinkom po jediničnoj ćeliji čiji se sastav razlikuje samo u količini kristalizacijske vode. Parametri jedinične ćelije su slični za oba spoja, a volumen jedinične ćelije **1** je veći što rezultira većim područjima u supramolekulskoj mreži kationa i aniona u kojima su smještene dodatne dvije molekule vode. Trodimenzionalna mreža spoja **1** sastavljena od aniona i kationa povezanih vodikovim vezama izostrukturalna je s onom u **2**, s vezama $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ približno istih duljina u oba spoja (oko 3 Å).



Slika 4.1.1. Kristalna struktura $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: lanci sačinjeni od aniona i kationa (sivo) povezani kationima i molekulama vode vodikovim vezama tvoreći slojeve okomite na kristalografsku os a .

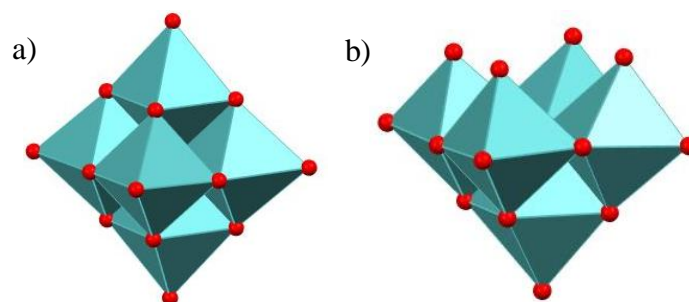
4.1.1.2. Reakcije pri sobnoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$

Korištenjem kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ u reakcijama pri sobnoj temperaturi uz dodatak monokarboksilne kiseline, moguće je izolirati samo produkt $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**). Miješanje reaktanata rezultira nastankom ljubičastog amornog praha za koji se pretpostavlja da je spoj formule $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{17}(\text{HCO}_3)(\text{A})(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (pri čemu je A^- karboksilatni anion odgovarajuće kiseline – formijat, acetat, propionat). Formula je pretpostavljena na temelju ATR-IR spektara, elementne analize, TG eksperimenata te NMR spektroskopije spoja **11** o čemu će se raspravljati kasnije u poglavlju 4.2.1.2. Ljubičasti prah se stajanjem šest mjeseci u matičnici pH-vrijednosti između 2 i 5,5 transformira u ljubičasti kristalni produkt **8**.

4.1.1.2.a. Strukturna istraživanja spoja **8**

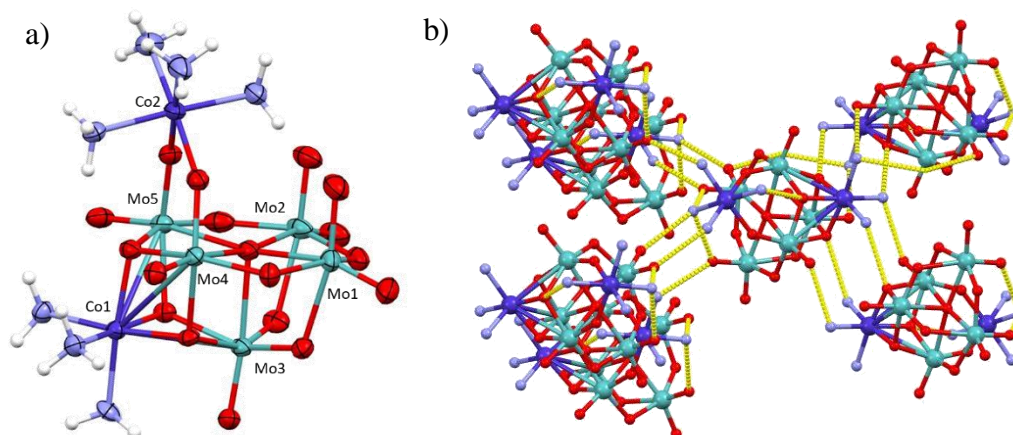
Produkt $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**) neutralna je kompleksna vrsta u čijoj kristalnoj strukturi je pronađena nova $\{\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}\}$ polioksomolibdatna jedinica koja se značajno razlikuje od do sada izoliranih pentamolibdatnih spojeva.^{49,156,157} Kristalografski podatci za spoj **8** prikazani su u Dodatku u tablici D1. Kristalna struktura pentamolibdata $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$, koju su objavili Gatehouse i suradnici, sastoji se od slojeva Mo–O oktaedara međusobno povezanih slojevima Cs–O poliedara. $\{\text{Mo}_5\text{O}_{18}\}$ podjedinica prisutna u spoju **8** približno odgovara strukturi heksamolibdata Lindqvistovog tipa $\{\text{Mo}_6\text{O}_{19}\}$ kojoj nedostaje jedan vrh (Slika 4.1.2.) – četiri

oktaedra $\{\text{MoO}_6\}$ premoštena su preko bridova dijeleći zajednički vrh te dodatni $\{\text{MoO}_6\}$ oktaedar premošten preko jednog brida od sva četiri prije spomenuta oktaedra.



Slika 4.1.2. Usporedba heksamolibdata $\{\text{Mo}_6\text{O}_{19}\}$ (a) i pentamolibdata $\{\text{Mo}_5\text{O}_{18}\}$ (b) pronađenog u **8**.

Kation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ vezan je s dva kisikova atoma na dva atoma molibdena tvoreći oktaedar oko atoma kobalta pri čemu su dva vrha premošćujući kisikovi atomi, a četiri zauzimaju atomi dušika iz aaminskih liganada. Na sličan način je vezan i kation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$, tri kisikova atoma premošćuju kobalt i molibden, a tri dušikova atoma pripadaju aaminskim ligandima (Slika 4.1.3.a).

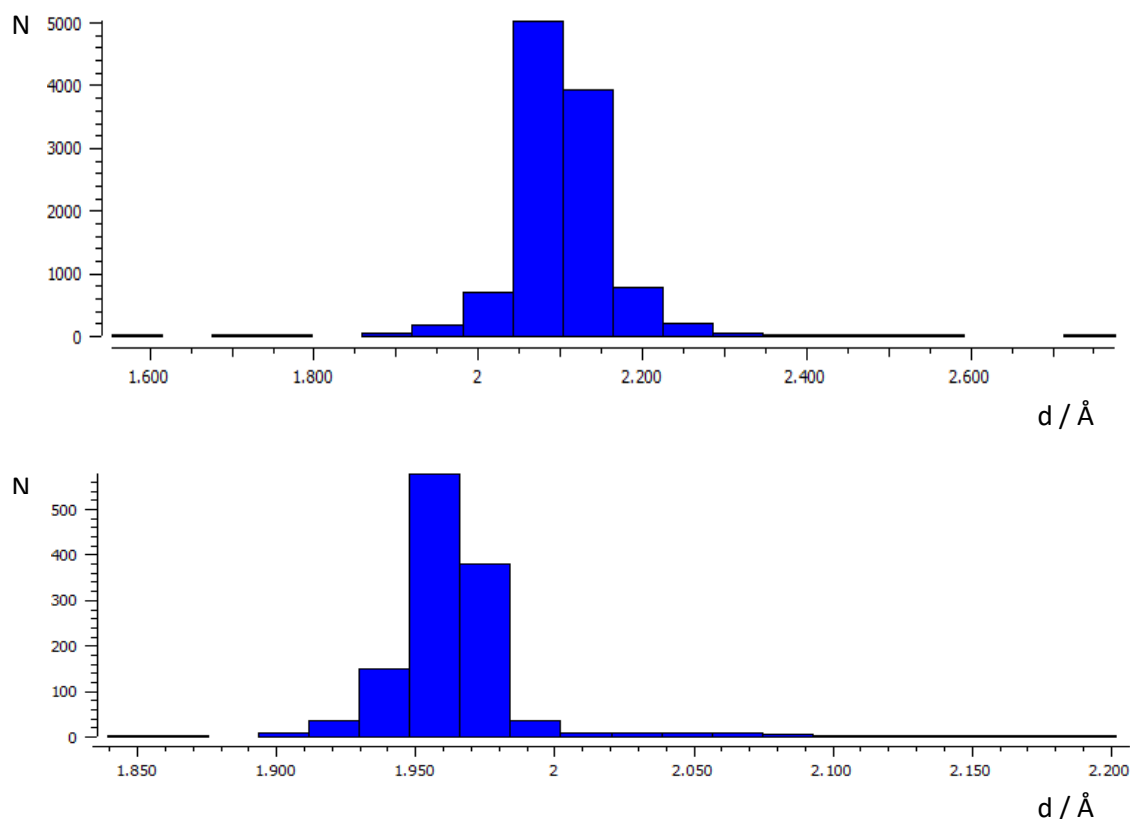


Slika 4.1.3. (a) molekulska struktura kompleksa **8**; (b) vodikove veze susjednih $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7]$ molekula u kristalnoj strukturi **8** (vodikovi atomi i molekule vode su izostavljeni radi preglednosti).

Svaka molekula $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7]$ sudjeluje u stvaranju četrnaest vodikovih veza $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ sa šest susjednih molekula stvarajući supramolekulsku mrežu sa područjima u kojima se nalaze molekule vode. Donori vodikovih veza su dušikovi atomi aaminskih liganada koordinirani na kobaltove atome, a akceptori su kisikovi atomi iz molibdatne podjedinice (Slika 4.1.3.b). U kompleksu **8** također su pronađene i tri intramolekulske vodikove veze

(N4–H4C···O14 od 2,976(12) Å, N7–H7B···O8 od 2,918(14) Å i N7–H7C···O1 od 2,963(14) Å).

S obzirom da je u reakcijama korišten tetraamminoksalatokobaltov(III) kation, a u strukturi **8** opaženo je da je jedan od kobaltovih kationa trostruko premošten kisicima i da nije došlo do promjene oksidacijskog stanja kobalta, duljine veza Co–N uspoređene su s onima pronađenima u bazi CSD kako bi se potvrdilo da i ostale molekule amonijaka nisu supstituirane molekulama vode. Veze Co–N u **8** su redom Co1–N1/N2/N3 od 1,940(9) Å, 1,926(9) Å i 1,963(9) Å, te Co2–N4/N5/N6/N7 od 1,971(9) Å, 1,911(12) Å, 1,932(13) Å i 1,945(9) Å, što je u skladu s literaturnim podacima za veze Co–N čija je prosječna duljina 1,905(5) Å (Slika 4.1.4.).



Slika 4.1.4. Histogram duljina veza pronađenih u bazi CSD za (a) Co–OH₂ i (b) Co–NH₃.

4.1.1.3. Reakcije pri povišenoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$

Provođenje reakcija pri temperaturi vrenja vode rezultiralo je izolacijom produkata različitih od onih koji su dobiveni u reakcijama s istim množinskim omjerima Mo : Co : kiselina provedenih pri sobnoj temperaturi. Sa svim monokarboksilnim kiselinama u području pH-vrijednosti 3,5 do 5,5 izoliran je koordinacijski polimer $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**6**).

Pri većim koncentracijama kiseline kao konačni produkti svih reakcija izolirane su soli koje sadrže diskretne oktamolibdatne anione. U slučaju mravlje kiseline izolirani su produkti $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma I) (**12**) pri pH 3 do 3,5 te $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**14**) pri pH 2,5. Produkt **14** izoliran je i u reakciji s octenom kiselinom pri pH 3. Iz reakcijskih smjesa s octenom ili propionskom kiselinom čija pH-vrijednost je bila 3,5 do 4,0 izoliran je produkt $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**). Reakcija s najvećom množinom propionske kiseline rezultirala je nastankom spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma II) (**17**).

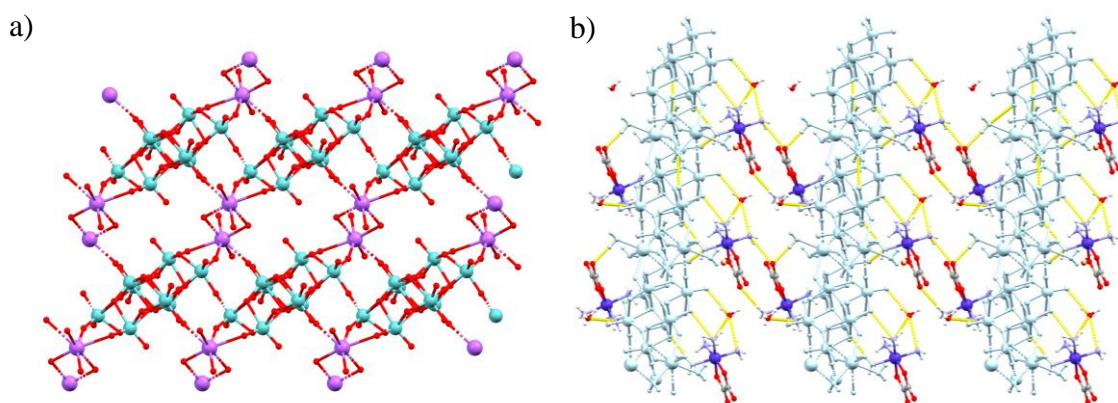
Polimerni oktamolibdat $(\text{NH}_4)_n[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{5n}[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n \cdot 8n\text{H}_2\text{O}$ (**13**), heteromolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**15**) i kompleksna sol s dva različita oktamolibdatna aniona $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_8[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**16**) nastaju pri visokim koncentracijama octene i propionske kiseline pri pH-vrijednosti između 3 i 3,5, ali u vrlo malim količinama. Činjenica da je izolirano samo nekoliko kristala pojedinih produkata ukazuje na njihovu nestabilnost u vodenim otopinama pri danim uvjetima te se radi o međuproduktu koji nastaje tijekom procesa samoudruživanja $\{\text{MoO}_4\}$ jedinica u stabilnije polioksomolibdate veće nuklearnosti.

4.1.1.3.a. Strukturna istraživanja spojeva 6, 12, 13, 14, 15, 16 i 17

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**6**) je koordinacijski polimer koji se sastoji od lanca oktamolibdata međusobno povezanih natrijevim kationima. Kristalografski podatci za spoj **6** prikazani su u Dodatku u tablici D2. Svaki natrijev kation je koordiniran sa sedam kisikovih atoma tvoreći deformirani oktaedar s dodatnim vrhom. Dva vrha oktaedra zauzimaju kisikovi atomi jednog oktamolibdatnog aniona, a četiri vrha zauzimaju molekule vode, od kojih dvije premošćuju dva natrijeva kationa zbog čega poliedri oko natrijevih kationa dijele jedan brid. Dodatni kisikov atom iz drugog molibdatnog aniona koordinira natrij te je ta veza duža od ostalih veza Na–O ($d(\text{Na}1\text{--O}9)$ od 2,949(5) Å, za razliku od $d(\text{Na}1\text{--O}4)$ od 2,325(4) Å te $d(\text{Na}1\text{--O}5)$ od 2,632(5) Å) čime oktaedar oko natrija dobiva dodatni vrh na stranici koju definiraju kisikovi atomi iz prvog aniona, jedne premošćujuće molekule vode te terminalne molekule vode (Slika 4.1.5.a). Struktura oktamolibdata je u skladu s onima opisanim u literaturi.¹⁵⁸⁻¹⁶⁰

Slojeve koordinacijskog polimera molibdata i natrija međusobno povezuje ekstenzivna mreža vodikovih veza koju oni tvore s ligandima kompleksnih kobaltovih kationa i

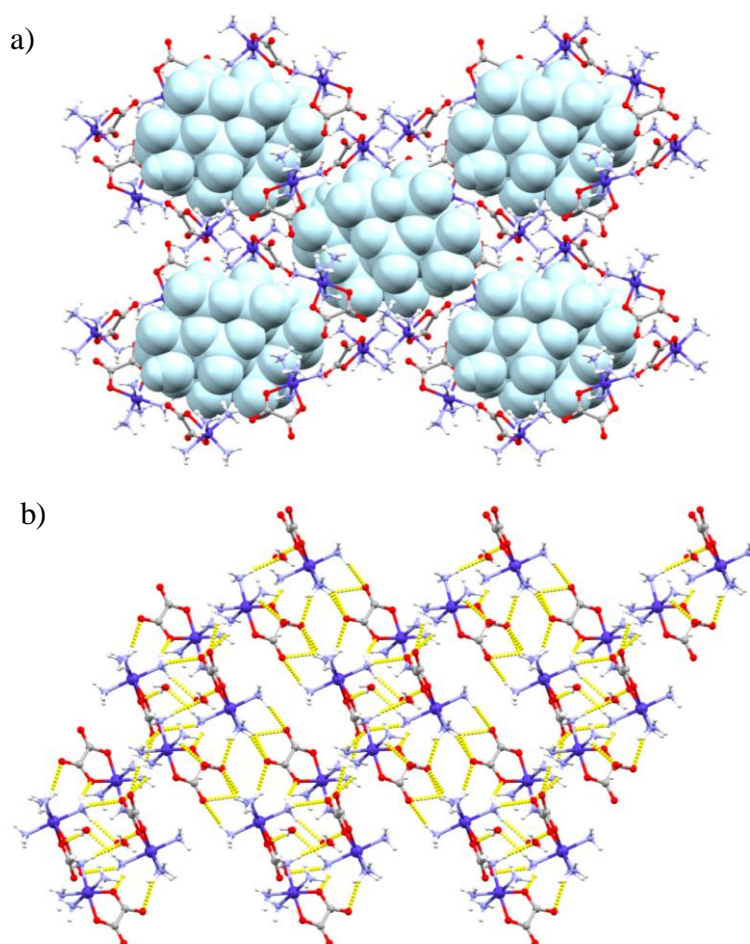
kristalizacijskim molekulama vode. Dio molekula amonijaka koordiniranih na kobalt su vodicima okrenute prema negativnim kisikovim atomima aniona tvoreći vodikove veze (N4–H4B···O1 od 2,953(5) Å, N4–H4C···O10 od 3,033(6) Å, N4–H4A···O13 od 3,029(6) Å, N7–H7A···O14 od 2,992(5) Å i N8–H8A···O6 od 3,042(5) Å). Ostale molekule amonijaka tvore vodikove veze s kisikovim atomima oksalato liganada povezujući tako slojeve u trodimenzionalnu supramolekulsku mrežu (Slika 4.1.5.b). Molekule vode koordinirane na natrijeve katione također sudjeluju u stvaranju vodikovih veza (O3W–H3WB···O12 od 2,843(6) Å i O1W–H1WB···O7 od 2,888(6) Å) s kisikovim atomima molibdata unutar istog sloja.



Slika 4.1.5. Kristalna struktura **6**: (a) dvodimenzionalni sloj koordinacijskog polimera okomit na kristalografsku *c* os; (b) pakiranje slojeva koordinacijskog polimera (plavo) premoštenih vodikovim vezama s kationima kobalta(III) i molekulama vode u jediničnu ćeliju gledano uz kristalografsku *b* os.

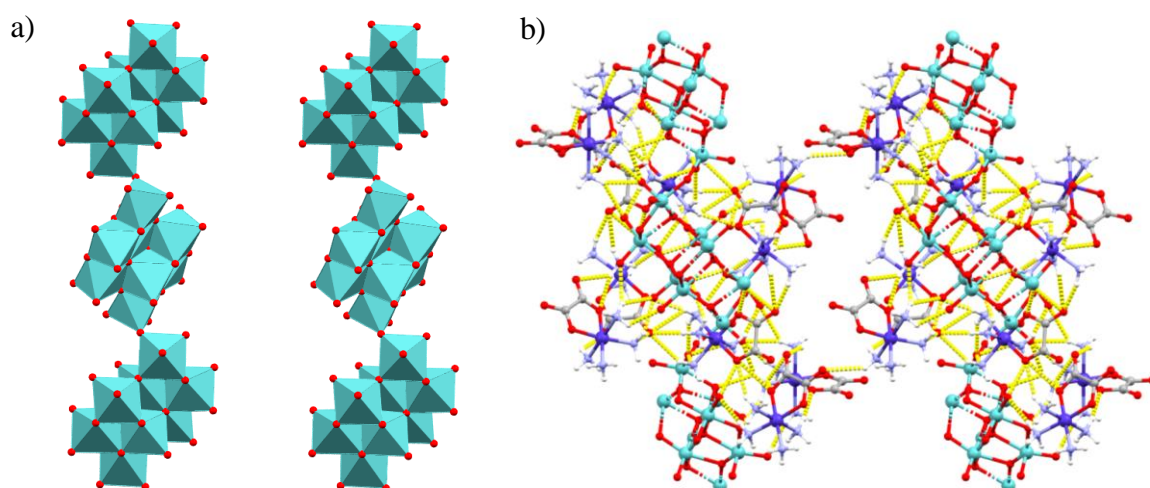
U reakcijama pri povišenim temperaturama izolirana su dva polimorfa γ -oktamolibdatne kompleksne soli $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma I) (**12**) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma II) (**17**). Kristalografski podatci za spojeve **12** i **17** prikazani su u Dodatku u tablici D2 i D4. Kristalnu strukturu oba polimorfa sačinjavaju γ -oktamolibdatni anion i četiri $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ kationa te kristaliziraju kao heksahidratne soli. Polimorf α kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$, a polimorf β u triklinskom sustavu u prostornoj grupi $P-1$. Molekulska struktura aniona prisutnih u oba polimorfa je jednaka i u skladu je sa strukturama objavljenim u kristalografskoj bazi podataka.^{105,109,116,161} U kristalnoj strukturi oba produkta prisutna je ekstenzivna trodimenzionalna supramolekulska mreža kationa i aniona koji su povezani vodikovim vezama. Kationi se u polimorfu α povezuju vodikovim vezama u trodimenzionalnu mrežu pri čemu su

dušikovi atomi NH_3 skupina donori vodikovih veza, a kisikovi atomi oksalatnih liganda akseptori. Molekule vode također sudjeluju u izgradnji mreže. Struktura koju grade kompleksni kationi sadrži područja u koja su smješteni oktamolibdatni anioni (Slika 4.1.6.a). Molekula vode koordinirana na molibdat donira vodik za stvaranje vodikovih veza s oksalatnim ligandom kationa ($\text{O14-H14B}\cdots\text{O16}$ od 3,049(6) Å i $\text{O14-H14B}\cdots\text{O18}$ od 2,800(6) Å), a ostali kisikovi atomi molibdatnog aniona su akseptori vodikovih veza koje stvaraju s NH_3 skupinama kationa. Mreža vodikovih veza u polimorfu β , za razliku od one u polimorfu α , sastoji se od dvodimenzionalnih slojeva kationa i molekula vode koji su međusobno premošteni molibdatnim anionima (Slika 4.1.6.b). Molekula vode koordinirana na molibdat stvara jednu vodikovu vezu s oksalato ligandom ($\text{O14-H14B}\cdots\text{O17}$ od 2,753(8) Å) dok se okso ligandi molibdata povezuju vodikovim vezama na NH_3 skupine kationa.



Slika 4.1.6. (a) Trodimenzionalna supramolekulska mreža kompleksnih kationa s molibdatnim anionima (plavo) u kristalnoj strukturi spoja **12**; dvodimenzionalni sloj kationa okomit na kristalografsku os b povezanih vodikovim vezama u kristalnoj strukturi spoja **17**.

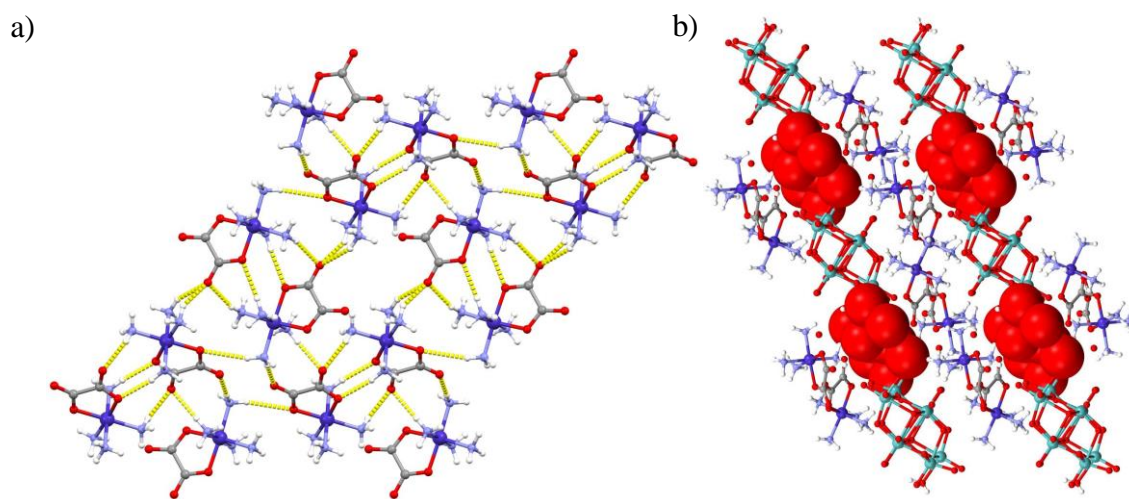
Produkt $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{5n}[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n \cdot 8n\text{H}_2\text{O}$ (**13**) je kompleksna sol koja sadrži polimerni oktamolibdatni anion $[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]^{6-}$ te pet kompleksnih kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$. Kristalografski podatci za spoj **13** prikazani su u Dodatku u tablici D2. Struktura polimernog oktamolibdata opisana je u literaturi¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ – γ -oktamolibdatne podjedinice se povezuju u lance preko jedne terminalne okso skupine duž kristalografske osi c (Slika 4.1.7.a). Kationi su NH_3 ligandima okrenuti prema kisikovim ionima molibdata donirajući vodikov atom za stvaranje deset vodikovih veza ($\text{N1-H1B}\cdots\text{O7}$ od 2,934(17) Å, $\text{N2-H2A}\cdots\text{O3}$ od 3,039(14) Å, $\text{N2-H2C}\cdots\text{O8}$ od 2,839(14) Å, $\text{N1-H1C}\cdots\text{O21}$ od 2,963(6) Å, $\text{N11-H11A}\cdots\text{O2}$ od 3,379(13) Å, $\text{N11-H11A}\cdots\text{O6}$ od 3,036(13) Å, $\text{N12-H12A}\cdots\text{O9}$ od 2,985(12) Å, $\text{N12-H12B}\cdots\text{O6}$ od 2,995(13) Å, $\text{N17-H17A}\cdots\text{O7}$ od 3,012(13) Å i $\text{N20-H20A}\cdots\text{O7}$ od 3,120(16) Å). Lanci aniona se na taj način međusobno povezuju s kationima i molekulama vode gradeći trodimenzionalnu supramolekulsku mrežu (Slika 4.1.7.b).



Slika 4.1.7. Kristalna struktura **13**: (a) lanci polimernih molibdatnih aniona duž kristalografske osi c ; (b) pakiranje u jediničnu ćeliju gledano duž kristalografske osi a s kationima i anionima povezanim vodikovim vezama.

Kristalnu strukturu $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**14**) sačinjava trodimenzionalna supramolekulska mreža γ -oktamolibdatnih aniona^{105,109,116,161} povezanih vodikovim vezama s kationima $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i molekulama vode. Kristalografski podatci za spoj **14** prikazani su u Dodatku u tablici D3. NH_3 ligandi kompleksnog kationa stvaraju vodikove veze s kisicima oksalatnih liganada susjednih kationa ($\text{N1-H1C}\cdots\text{O21}$ od 2,963(6) Å, $\text{N3-H3B}\cdots\text{O17}$ od 2,986(7) Å, $\text{N4-H4A}\cdots\text{O15}$ 2,994(6), $\text{N5-H5B}\cdots\text{O17}$ od 2,794(6) Å, $\text{N6-H6C}\cdots\text{O17}$ od 3,092(7) Å, $\text{N7-H7A}\cdots\text{O21}$ od 3,053(6) Å te $\text{N8-H8C}\cdots\text{O19}$ od 2,989(6) Å)

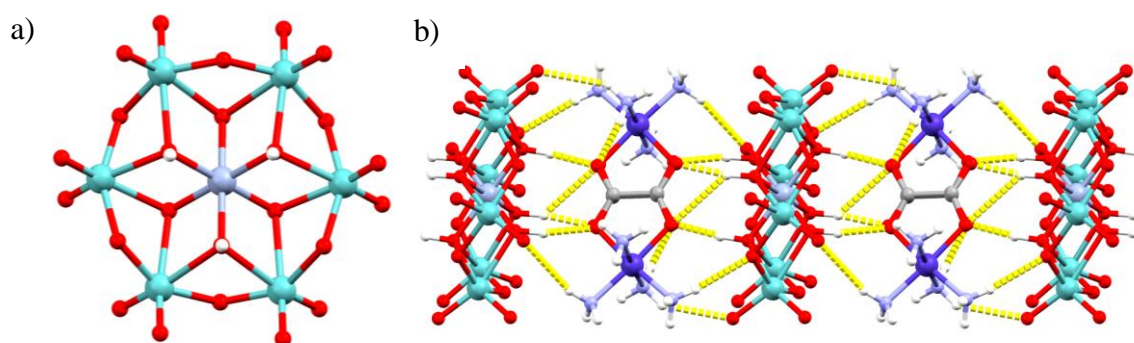
formirajući dvodimenzionalni sloj okomit na kristalografsku os a (Slika 4.1.8.a). Kisikovi atomi molibdatnog aniona su akceptori vodikovih veza koje stvaraju sa slojevima kationa (N1–H1B···O3 od 2,952(7) Å, N2–H2B···O2 od 2,961(6) Å, N3–H3A···O12 od 3,086(7) Å te N6–H6A···O1 od 3,050(7) Å) šireći tako slojeve u trodimenzionalnu mrežu. Kanali duž kristalografske osi c nastali slaganjem kationa i aniona sadrže molekule vode (Slika 4.1.8.b). Dvije molekule vode koordinirane na atome molibdena također sudjeluju u stvaranju vodikovih veza sa susjednim molekulama vode. Usporedbom duljine veze Mo1–O1W (2,160(4) Å) s ostalim terminalnim vezama Mo–O čija prosječna duljina je oko 1,710 Å, možemo zaključiti da je na molibden koordinirana molekula vode, a ne terminalni okso kisik.



Slika 4.1.8. Kristalna struktura **14**: (a) fragment dvodimenzionalnog sloja kationa povezanih vodikovim vezama okomit na kristalografsku a os; (b) pakiranje u kristalnu rešetku gledano uz kristalografsku c os s kanalima koji sadrže molekule vode.

Kristalnu strukturu $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**15**) sačinjavaju tri kompleksna kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ te heteropolioksomolibdatni anion Andersonova tipa $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$. Kristalografski podatci za spoj **15** prikazani su u Dodatku u tablici D3. Struktura polioksoaniona u skladu je sa strukturama istovrsnih aniona do sada opisanih u literaturi¹⁶², a sastoji se od centralnog oktaedra $\{\text{CoO}_6\}$ okruženog sa šest oktaedara $\{\text{MoO}_6\}$ koji dijele bridove. Kisikovi atomi u anionu imaju tri različita načina vezanja – šest trostruko premošćujuća kisikova atoma, koji su protonirani, između centralnog kobaltovog atoma i dva molibdenova atoma; šest kisikovih atoma koji premošćuju dva molibdenova atoma; dva terminalna kisikova atoma na svakom molibdenovom atomu (Slika 4.1.9.a).

Anioni i kationi u spoju **15** se vodikovim vezama povezuju u trodimenzionalnu supramolekulsku mrežu. Za razliku od polioksaniona do sada opisanih u disertaciji koji su isključivo akseptori vodikovih veza, $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ je i akseptor i donor vodikovih veza zahvaljujući protoniranim trostruko premošćujućim kisikovim atomima. Ti kisikovi atomi stvaraju tri vodikove veze s kisikovim atomima oksalatnih liganada na kompleksnom kationu kobalta(III) (O5–H5···O15 od 2,723(5) Å, O8–H8···O16 od 2,743(5) Å i O12–H12···O13 od 2,861(5) Å). Na taj način kationi premošćuju anione i tvore supramolekulske lance duž kristalografske osi *b* (Slika 4.1.9.b). Lanci se dalje povezuju vodikovim vezama između NH_3 liganada kationa kisikovih atoma aniona (N3–H3A···O1 od 3,232(7) Å, N2–H2A···O2 od 2,943(6) Å, N4–H4C···O2 od 3,175(7) Å, N2–H2C···O3 od 3,068(6) Å, N4–H4C···O3 od 3,272(7) Å, N2–H2B···O6 od 3,280(6) Å, N6–H6B···O6 od 2,934(9) Å i N2–H2A···O11 od 3,370(7) Å) te molekulama vode koje su smještene između aniona i kationa.

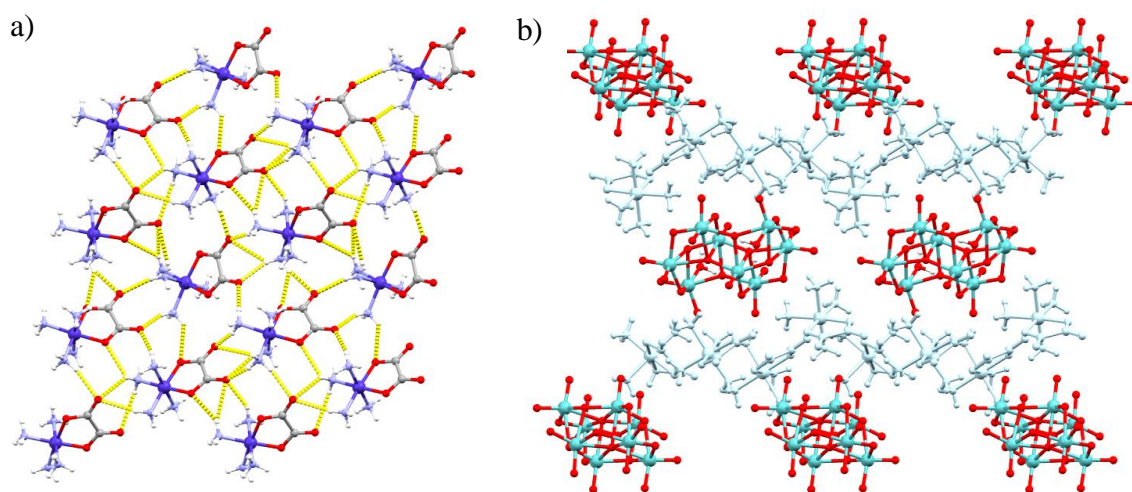


Slika 4.1.9. Kristalna struktura **15**: (a) $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ anion Andersonovog tipa; (b) pakiranje u jediničnu ćeliju gledano duž kristalografske osi *b* s kationima i anionima povezanih vodikovim vezama.

Zanimljivost spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_8[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**16**) je što se u njegovoj kristalnoj rešetki nalaze dva različita izomera oktamolibdatnog aniona – β -forma te γ -forma. Kristalografski podatci za spoj **16** prikazani su u Dodatku u tablici D3. Spoj **16** predstavlja prvi primjer oktamolibdatne soli koja sadrži dva izomera oktamolibdatnog aniona. Osam kompleksnih kationa kobalta(III) kompenziraju naboj te spoj kristalizira kao heksahidrat. Struktura oba aniona u skladu je sa strukturama istog tipa opisanim u literaturi.^{94,95,100-102,105,109,116,161}

U spoju **16** anioni i kationi međusobno se povezuju u trodimenzionalnu supramolekulsku mrežu. NH_3 molekule koordinirane na kobaltov atom ostvaruju vodikove veze s oksalatnim ligandima susjednih kationa te se na taj način kationi povezuju u dvodimenzionalne slojeve

okomite na kristalografsku os a (Slika 4.1.10.a). Slojevi kationa premošteni su anionima tvoreći s njima vodikove veze (Slika 4.1.10.b). β -Oktamolibdatni anion s kationima stvara jedanaest vodikovih veza (N1–H1A \cdots O6 od 3,056(11) Å, N1–H1B \cdots O7 od 3,087(11) Å, N4–H4A \cdots O10 od 2,988(11) Å, N5–H5A \cdots O2 od 2,952(10) Å, N5–H5C \cdots O9 od 2,873(10) Å, N10–H10A \cdots O1 od 3,204(11) Å, N15–H15B \cdots O8 od 3,062(10) Å, N15–H15B \cdots O12 od 3,011(11) Å, N15–H15C \cdots O7 od 3,133(11) Å, N16–H16A \cdots O4 od 3,033(10) Å i N16–H16A \cdots O12 od 3,320(11) Å), a γ -oktamolibdat njih trinaest (N2–H2C \cdots O6 od 3,003(12) Å, N6–H6C \cdots O17 od 3,032(11) Å, N7–H7B \cdots O23 od 3,181(11) Å, N7–H7C \cdots O23 od 3,099(11) Å, N7–H7C \cdots O20 od 3,260(10) Å, N8–H8C \cdots O23 od 3,223(10) Å, N8–H8C \cdots O23 od 3,069(11) Å, N11–H11B \cdots O19 od 3,380(10) Å, N11–H11C \cdots O24 od 3,089(10) Å, N12–H12C \cdots O15 od 3,185(10) Å, N12–H12A \cdots O21 od 3,072(10) Å i N13–H13B \cdots O15 od 2,831(11) Å). Molekula vode koordinirana na molibden γ -aniona stvara intramolekulsku vodikovu vezu s okso ligandom molibdata (O27–H27A \cdots O19 od 3,197(12) Å). U stvaranju ekstenzivne supramolekulske mreže sudjeluju i molekule vode prisutne u kristalnoj rešetki.



Slika 4.1.10. Kristalna struktura **16**: (a) supramolekulski sloj kationa povezanih vodikovim vezama okomit na kristalografsku os c ; (b) pakiranje u jediničnu ćeliju gledano uz kristalografsku os a sa slojevima kationa (plavo) premoštenih oktamolibdatnim anionima.

4.1.1.4. Reakcije pri povišenoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$

U svim reakcijama MoO_4^{2-} aniona s kationom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri temperaturi vrenja vode bez obzira na vrstu i koncentraciju monokarboksilne kiseline, neposredno nakon mješanja reaktanata nastaje voluminozni ljubičasti prah koji zagrijavanjem reakcijske smjese nestaje dok

se boja otopine mijenja iz ljubičaste u zeleno-smeđu. Pretpostavlja se da povećana temperatura i pH-vrijednost otopine uzrokuju raspad karbonato liganda iz kompleksnog kationa kobalta(III) čime se pH-vrijednost otopine povećava što uzrokuje potpuni raspad kompleksa te taloženje male količine kobaltova(III) oksida.

4.1.1.5. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$

Reakcije natrijeva molibdata i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ koje su se odvijale pri povišenoj temperaturi i tlaku rezultirale su nastankom produkata **1** i **2**. Smjesa oba produkta nastaje neovisno i vrsti i koncentraciji korištene monokarboskilne kiseline. pH-vrijednosti otopina bile su između 2,5 i 5,5. Kristali su mehanički odvajani za potrebe analize. Strukturna istraživanja navedenih spojeva opisana su u poglavlju 4.1.1.1.a.

4.1.1.6. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$

Korištenjem monokarboskilne kiseline u reakcijama aniona MoO_4^{2-} i kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri povišenoj temperaturi i tlaku dobiveni su različiti rezultati, ovisno o pH-vrijednosti reakcijske smjese. Miješanjem svih reaktanata nastaje ljubičasti talog i ljubičasta otopina iznad taloga koji se zagrijevaju u teflonskom reaktoru. Nakon zagrijavanja i polaganog hlađenja, reakcijske smjese čija pH-vrijednost je bila između 2,0 i 4,0 prebačene su u čašu te se ljubičasti prah tijekom nekoliko mjeseci počeo transformirati u ljubičaste kristale **8**. Strukturna istraživanja spoja **8** opisana su u poglavlju 4.1.1.2.a. Ukoliko je pH-vrijednost smjese bila veća od 4,0 došlo je do raspada kompleksnog kationa kobalta(III) te do promjene boje otopine u smeđe-zelenu i nastanka smeđe-crnog taloga kobaltova(III) oksida.

4.1.2. Reakcije u čvrstom stanju

4.1.2.1. Reakcije u čvrstom stanju uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$

Reakcije u čvrstom stanju provedene su mljevenjem u čeličnim posudicama potpomognutim malom količinom tekućine na kugličnom mlinu uz starenje reakcijske smjese u atmosferi zasićenom vodenom parom. Zbog same prirode mehanokemijskih eksperimenata i veličine posudica, provedene su reakcije samo s najmanjom množinom kiseline. Korištenjem monokarboksilnih kiselina u reakcijama natrijeva molibdata i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ izolirana su dva produkta – koordinacijski polimer **6** ukoliko su se koristile mravlja ili octena kiselina te monomerna kompleksna sol $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**). Strukturna istraživanja spoja **6** opisana su u poglavlju 4.1.1.3.a. Spoj **3** je poznat iz literature.¹⁶³

4.1.2.2. Reakcije u čvrstom stanju uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$

Ljubičasti se prah, nastao mljevenjem natrijeva molibdata i monokarboksilne kiseline sa soli kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$, stajanjem u atmosferi zasićenoj vodenom parom transformira u ljubičasti kristalni produkt **8**. Strukturna istraživanja spoja **8** opisana su u poglavlju 4.1.1.2.a.

4.2. Utjecaj vrste i koncentracije dikarboksilne kiseline na nastajanje izopolioksomolibdata

U ovom dijelu disertacije raspravljat će se o utjecaju vrste i koncentracije dikarboksilnih kiselina na nastajanje polioksomolibdata različite nuklearnosti korištenih prilikom sinteze različitim postupcima u vodenoj otopini ili čvrstom stanju. Promatrani su sustavi koji sadrže anion $[\text{MoO}_4]^{2-}$, kation $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ ili $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ te oksalnu, malonsku ili jantarnu kiselinu u različitim množinskim omjerima Mo : Co : kiselina. Ovisno o koncentraciji kiseline, Co(III) prekursoru te sintetskom postupku izolirani su izo- i heteropolioksomolibdati različite nuklearnosti opisani dalje u poglavlju.

4.2.1. Reakcije u vodenim otopinama

4.2.1.1. Reakcije pri sobnoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$

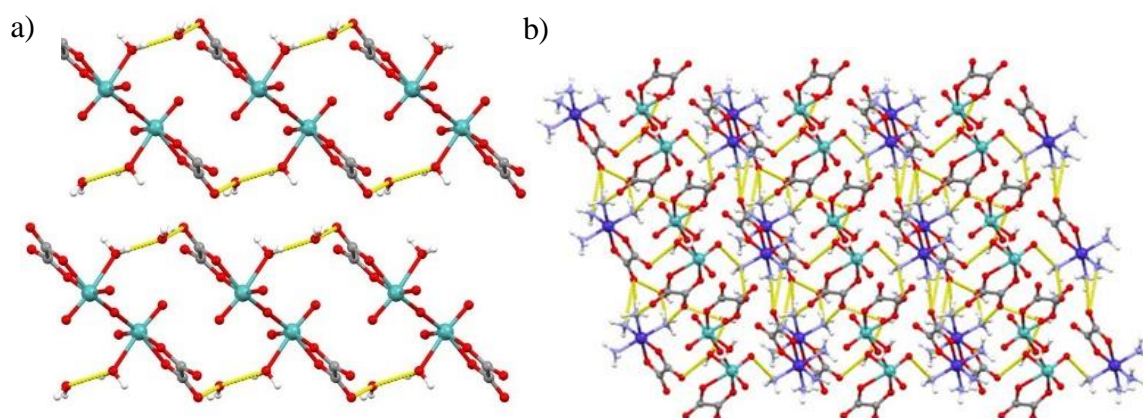
Različite produkte bilo je moguće izolirati korištenjem dikarboksilnih kiselina u reakcijama aniona MoO_4^{2-} i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri sobnoj temperaturi. U reakciji s najmanjom monožinom oksalne kiseline izoliran je produkt **3** iz otopine pH-vrijednosti 2,5. Pri nižim pH-vrijednostima, 1,0 do 2,0, izoliran je dimerni oksalatomolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Produkt **3** također je dobiven i reakcijom s najmanjom količinom jantarne kiseline, ali u smjesi s produktom **6** iz otopine čija je pH-vrijednost bila 4,5. Povećanjem količine jantarne kiseline, pri pH 3,5 izoliran je produkt **1**, a pri pH-vrijednosti između 2,0 i 2,5 dobiven je kokristal kompleksne oktamolibdatne soli s jantarnom kiselinom $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (**7**).

U svim reakcijama s malonskom kiselinom pri sobnoj temperaturi iz otopina čija je pH-vrijednost bila između 2,0 i 4,5, konačni produkt bio je kompleks **1**. Pri najvišoj pH-vrijednosti, osim kristala produkta **1**, izolirano je i nekoliko kristala heteropolioksomolibdata Kegginovog tipa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**). Neočekivani rezultati pokazuju da je reakcijska smjesa reagirala sa staklom. Geokemijska istraživanja¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ su pokazala da mono- i dikarboksilne kiseline utječu na topljivost silikatnih minerala (npr. kvarca, albite i feldspata), naročito pri povišenim temperaturama i niskoj pH-vrijednosti. Pokazano je da malonatni anion povećava topljivost kvarca u kiselim uvjetima formirajući kelat na površini minerala što objašnjava nastanak $\{\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\}$ jedinice u spoju **5**. Reakcije su ponovljene u plastičnoj čaši te je kao jedini produkt izoliran **1**.

4.2.1.1.a. Strukturna istraživanja spojeva 4, 5 i 7

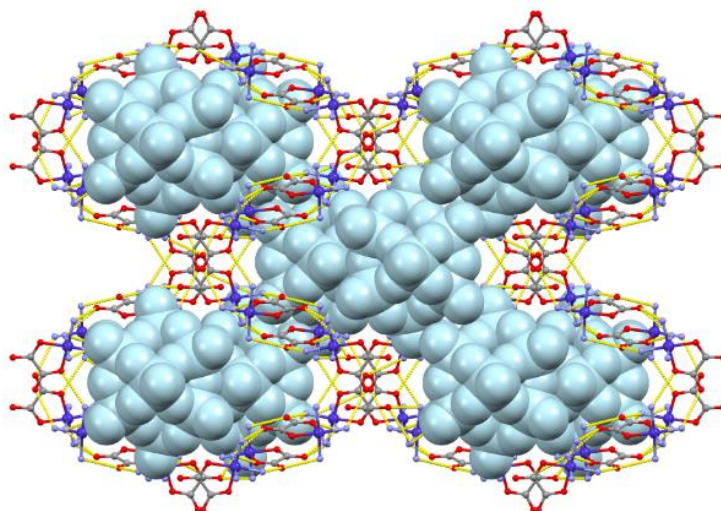
Jedinična ćelija $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) sadrži dva kompleksna kobaltova(III) kationa te dimerni oksalatomolibdatni anion. Kristalografski podatci za spoj **4** prikazani su u Dodatku u tablici D4. Geometrija aniona $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ u skladu je s onima nađenima u prethodno objavljenim kristalnim strukturama.¹⁶⁷⁻¹⁷⁰ Svaki anion sudjeluje u stvaranju dvije kratke vodikove veze $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ – jednu stvara kisikov atom oksalatnog liganda sa susjednom molekulom vode ($\text{O}3\text{W}-\text{H}3\text{WB}\cdots\text{O}7$ od 2,833(4) Å), a drugu stvara ista molekula vode i molekula vode koordinirana na molibdenov atom susjednog aniona ($\text{O}1\text{W}-\text{H}1\text{WA}\cdots\text{O}3\text{W}$ od 2,685(4) Å). Anioni povezani na taj način (premošteni s dvije molekule vode) tvore dvostruki lanac uzduž kristalografske osi *a* (Slika 4.2.1.a). Kationi $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ su vezani na te lance tako da ih međusobno povezuju u trodimenzionalnu supramolekulsku mrežu (Slika 4.2.1.b).



Slika 4.2.1. Kristalna struktura **4**: (a) sloj okomit na kristalografsku *c* os koji se sastoji od aniona premoštenih molekulama vode tvoreći supramolekulske lance; (b) kristalno pakiranje gledano duž kristalografske *b* osi - $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ kationi premošćuju slojeve $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ aniona.

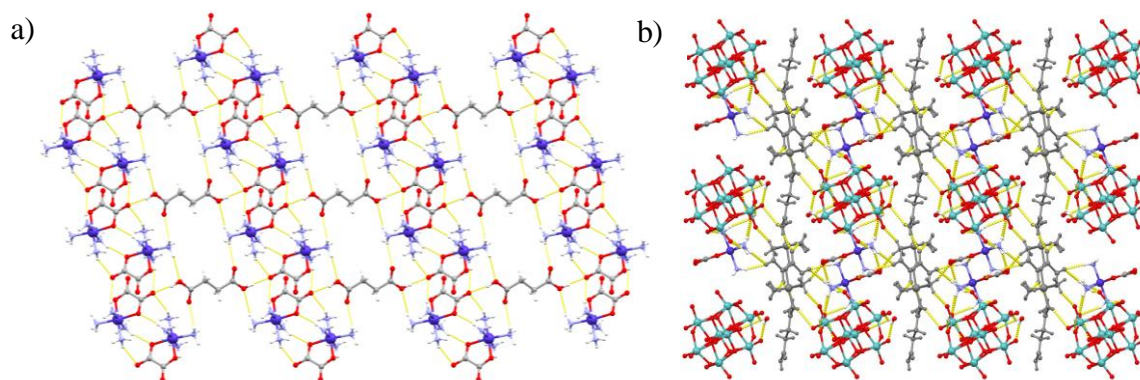
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**) kristalizira u prostornoj grupi $I4_1/a$ s četiri formulske jedinice u jediničnoj ćeliji. Kristalografski podatci za spoj **5** prikazani su u Dodatku u tablici D4. Sastoji se od četiri kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$, heteropolioksomolibdatnog aniona Kegginovog tipa $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ te kristalizira kao heksahidrat. Geometrija aniona u skladu je s kristalnim strukturama opisanim u literaturi, a koje sadrže anion istog tipa.¹⁷¹⁻¹⁷³ Anion sudjeluje u stvaranju ekstenzivne mreže vodikovih veza sa susjednim kompleksnim kationima kobalta(III) koji stvaraju lance duž kristalografske osi *c*. Lanci se povezuju vodikovim vezama

koje stvaraju kisikovi atomi oksalatnih liganada jednog kationa s vodikovim atomima aaminskih liganada drugih kationa na način da stvaraju područja koja sadrže anione i molekule vode (Slika 4.2.2). Kationi su svojim NH_3 ligandima orijentirani uglavnom prema anionima s kojima tvore vodikove veze $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ($\text{N4-H4A}\cdots\text{O2}$ od 2,993(3) Å, $\text{N1-H1C}\cdots\text{O8}$ od 2,975(3) Å te bifurkirane $\text{N2-H2B/H2C}\cdots\text{O8}$ veze od 2,934(4) Å. Svaki anion je vodikovim vezama vezan na ukupno osam kationa.



Slika 4.2.2. Kristalna struktura **5**: lanci kationa povezanih vodikovim vezama gledanih uz kristalografsku os b s $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ anionima (plavo). Vodikovi atomi i molekule vode su izostavljene radi preglednosti.

Kokristal kompleksne soli $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (**7**) sastoji se od kompleksnih kationa kobalta(III), β -oktamolibdatnog aniona^{94,95,100-102} i molekule jantarne kiseline. Kristalografski podatci za spoj **7** prikazani su u Dodatku u tablici D5. Jedan od simetrijski nezavisnih kompleksnih kationa (Co1) stvara vodikove veze s molekulom jantarne kiseline ($\text{N3-H3C}\cdots\text{O22}$ od 3,400(4) Å, $\text{N3-H3b}\cdots\text{O23}$ od 2,969(5) Å i $\text{O22-H22}\cdots\text{O16}$ od 2,830(4) Å) tvoreći dvodimenzionalne slojeve okomite na kristalografsku os b (Slika 4.2.3.a). Slojevi se međusobno povezuju u trodimenzionalnu supramolekulsku mrežu serijom vodikovih veza koje tvore anioni i kationi unutar pojedinih slojeva kao i drugi simetrijski nezavisni kation (Co2) te molekule vode (Slika 4.2.3.b). Svaki anion sudjeluje u stvaranju dvadeset i četiri vodikove veze s aaminskim ligandima okolnih kationa i molekulama vode pri čemu su kisikovi atomi molibdatnog aniona akceptori vodikovih veza.



Slika 4.2.3. Kristalna struktura **7**: (a) dvodimenzionalni sloj okomit na kristalografsku os b koji se sastoji od kationa povezanih vodikovim vezama i premoštenih molekulama jantarne kiseline; (b) pakiranje u kristalnu rešetku gledano duž kristalografske osi a sa slojevima kationa i jantarne kiseline (sivo) međusobno povezanih molibdatnim anionima i kationima.

Strukturna istraživanja spojeva **1** i **6** opisana su u poglavlju 4.1.1.1.a.

4.2.1.2. Reakcije pri sobnoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$

U svim reakcijama MoO_4^{2-} aniona s kationom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ uz dodatak oksalne kiseline nastaju produkti koji sadrže kompleksni kation $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$. U kiselom mediju dolazi do supstitucije karbonato liganda na kobaltovom(III) kationu oksalato ligandom te do koordinacije oksalatnih liganada na molibden pri čemu nastaju oksalatomolibdati različite nuklearnosti. Stajanjem reakcijske smjese pri sobnoj temperaturi i niskim pH-vrijednostima (0,5 do 1,0) dobiven je dimerni oksalatomolibdat **4**. Ukoliko je pH-vrijednost reakcijske smjese 1,5, prvi izolirani produkt bio je koordinacijski polimer $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**), a produljenim stajanjem matičnice nastao je i trimerni oksalatomolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (**10**). Korištenjem najmanje količine oksalne kiseline nije došlo do koordinacije oksalata na molibden, već samo do zamjene karbonato liganda na kobaltu(III) pri čemu nastaje produkt **3** iz otopine čija pH-vrijednost je bila 2,5.

Dodatkom malonske ili jantarne kiseline u reakcijsku smjesu aniona MoO_4^{2-} i kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ kao konačni produkt dobiven je neutralni kompleksni heteropolioksomolibdat **8**, dok je neposredno nakon miješanja reaktanata nastao ljubičasti amorfni prah. pH-vrijednost reakcijskih smjesa bila je između 1,0 i 3,5 u slučaju malonske kiseline te 2,0 i 4,5 u slučaju jantarne. Ljubičasti prah nastao u reakcijama s malonskom kiselinom analiziran je na temelju spektroskopije ^{13}C NMR (slike D24, D25) spektroskopije

ATR-IR te termičke i elementne analize, čime je potvrđeno prisustvo hidrogenmalonata i hidrogenkarbonata te je pretpostavljena molekulska formula produkta **11** $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{17}(\text{HCO}_3)(\text{H}_3\text{C}_3\text{O}_4)(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. ^{13}C NMR spektar spoja **11** sadrži signale pri 47,91 ppm i 177,48 ppm koji odgovaraju anionu $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}_4^-$, što je u skladu s literaturnim podacima za natrijev malonat^{168,174,175} te signal pri 168,25 ppm koji pripada anionu $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$. Za razliku od spoja **11**, ^{13}C NMR spektar spoja **8** pokazuje samo signal pri 168 ppm što se pripisuje karbonatnom ionu nastalom uslijed otapanja CO_2 u lužnatoj otopini u kojoj je pripreman uzorak.

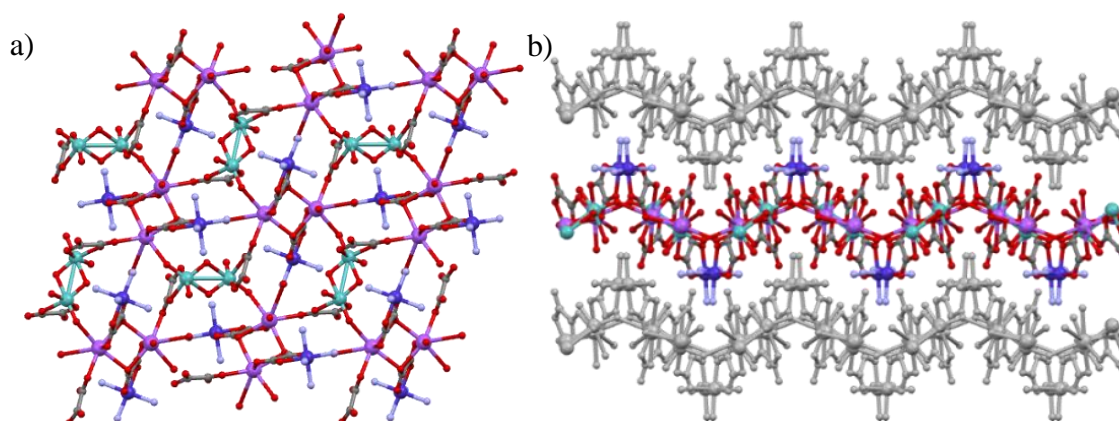
Kako bi se potvrdilo da nije došlo do promjene u oksidacijskom stanju kobalta u spojevima **8** i **11**, provedena su i magnetokemijska mjerenja. Poznato je da prisustvo redoks aktivnih liganada, kao što je oksalat, može dovesti do redukcije kobalta(III) zbog intermolekulskog prijenosa elektrona unutar $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ ^{83,176,177}. Dokaz tome je i izolacija spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**20**) u reakcijama s oksalnom kiselinom pri povišenim temperaturama. Spojevi **8** i **11** su dijamagnetični ($\mu = -0,10 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-1}$ i $\mu = -0,769 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-1}$) što je u skladu s predloženim formulama i oksidacijskom stanju kobalta +III.

4.2.1.2.a. Strukturna istraživanja spojeva 9 i 10

$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**) je dvodimenzionalni koordinacijski polimer koji se sastoji od aniona $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ međusobno povezanih natrijevim kationima. Kristalografski podatci za spoj **9** prikazani su u Dodatku u tablici D5. Svaki natrijev kation je koordiniran sa sedam kisikovih atoma tvoreći deformirani oktaedar s dodatnim vrhom. Jedan oksalatni ligand kompleksnog kationa se kelatno veže na natrij, zauzimajući tako dva susjedna vrha oktaedra, dok ostali vrhovi pripadaju dvama kisikovim atomima oksalatnih liganada, jednom od drugog $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ kationa i jednom od $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ aniona, okso ligandu od drugog $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ aniona te molekuli vode. Još jedna molekula vode koordinira natrijev kation sa značajno dužom vezom ($d(\text{Na1-O12})$ od 3,033(3) Å, za razliku od $d(\text{Na1-O13})$ od 2,367(3) Å) dajući oktaedru dodatan vrh na stranici koju definiraju prva molekula vode i dva kisika iz dva aniona $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ (Slika 4.2.4.a). Geometrija aniona $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ u skladu je s onima prethodno objavljenima u literaturi.^{45,178,179}

Vodikove veze su prisutne u velikom broju i unutar slojeva i između slojeva (Slika 4.2.4.b). Dvije molekule vode koordinirane na natrij također su povezane intramolekulskom vodikovom

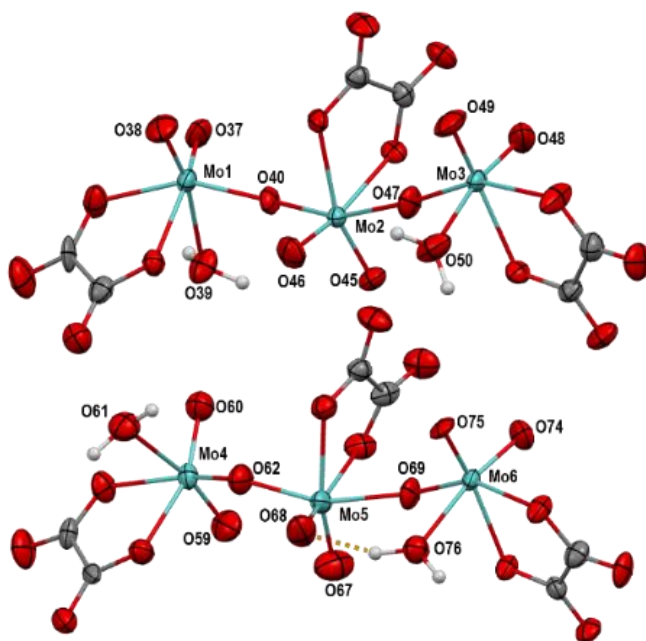
vezom (O12–H2W···O13 od 2,725(4) Å). Činjenica da je kisikov atom O13 akceptor vodikove veze mogući je razlog za veliku duljinu Na1–O13 veze. Ta molekula vode se dalje veže kao donor vodikove veze na dva kisikova atoma oksalatnih aniona unutar istog sloja, gdje jedan pripada anionu $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ (O13–H3W···O8 od 2,872(3) Å), a drugi kationu $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ (O13–H4W···O2 od 2,815(3) Å). Jedan od NH_3 liganada stvara intramolekulske vodikove veze (N3–H3A···O11 od 3,024(3) Å i N3–H3C···O5 od 2,977(3) Å) s kisikovim atomima koji koordiniraju natrijev ion, dok je većina ostalih odgovorna za međusobno povezivanje dvodimenzionalnih polimernih slojeva.



Slika 4.2.4. Kristalna struktura **9**: (a) dvodimenzionalni polimerni lanac okomit na kristalografsku os *a*; (b) pakiranje dvodimenzionalnih polimernih slojeva u jediničnu ćeliju gledano uz kristalografsku os *c*. Vodikovi atomi su izostavljeni radi preglednosti.

U kristalnoj strukturi $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**10**) pronađen je do sada neopisani trimerni oksalatomolibdatni anion $[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$. Kristalografski podatci za spoj **10** prikazani su u Dodatku u tablici D5. U literaturi je poznato nekoliko trimernih oksalatomolibdatnih aniona¹⁸⁰⁻¹⁸², međutim razlikuju se od onog nađenog u **10**. Za razliku od cikličkog $[\text{Mo}_3\text{O}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ aniona sa središnjim μ^3 -okso ligandom i tri premošćujuća μ^2 -okso liganda, $[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ nije ciklični te sadrži samo dva premošćujuća μ^2 -okso liganda, dok su ostalih šest terminalni. Vrsta $[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ posebice je zanimljiva jer se ne može povezati s oksalatomolibdatnim vrstama prisutnim u otopini, već se može promatrati kao rezultat kondenzacije monomernog aniona $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (dominantnog pri pH-vrijednosti većoj od 3) te dimernog $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ aniona (dominantnog pri pH-vrijednosti nižoj od 3) uz gubitak jedne molekule vode. Kristalna struktura sadrži dva simetrijski neovisna aniona $[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$. Njihove geometrije su uglavnom

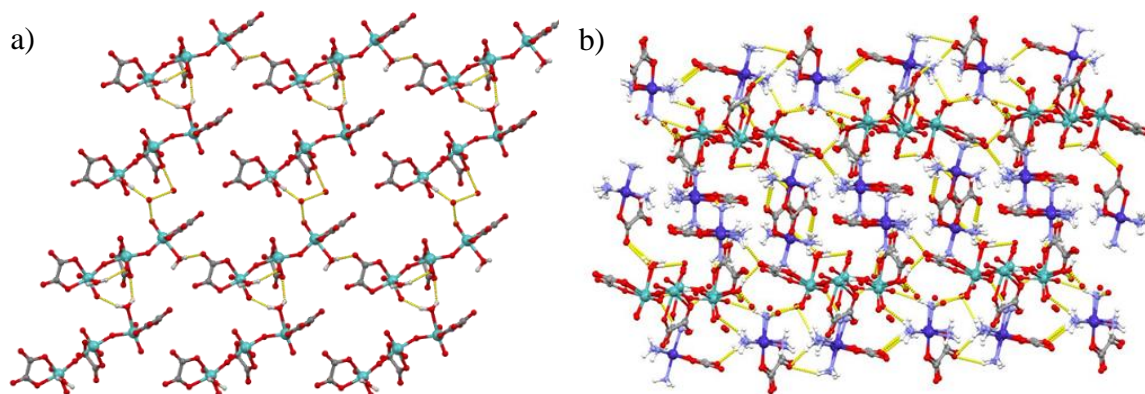
slične: nisu u potpunosti linearni (kut Mo1–Mo2–Mo3 od otprilike 155° i kut Mo4–Mo5–Mo6 od otprilike 162°) sa savinutim Mo–O–Mo mostovima (Mo1–O40–Mo2 od 154,7(3)° i Mo2–O47–Mo3 od 173,4(3)° u jednom anionu i Mo4–O62–Mo5 od 143,8(4)° i Mo5–O69–Mo6 od 154,8(3)° u drugom). Svaki molibdenov atom je koordiniran s dva terminalna okso liganda i kelatnim oksalatom. Centralni molibdenov atom je dodatno koordiniran s dva premošujuća okso liganda, a terminalni s po jednim okso ligandom i jednom molekulom vode (Slika 4.2.5.). Glavna razlika među dvama anionima je orijentacija molekule vode i jednog okso liganda na terminalnoj molibdatnoj jedinici što se uočava iz torzijskih kuteva definiranih molekulama vode i terminalnim molibdenovim atomima: u jednom anionu torzijski kut O39–Mo1–Mo3–O50 je –90,1(2)°, a u drugom je odgovarajući kut O61–Mo4–Mo6–O76 69,0(2)°. Za manju vrijednost modula torzijskog kuta u drugom anionu može biti odgovorna intramolekulska vodikova veza između terminalne molekule vode i okso liganda središnjeg molibdenovog atoma (O76–H76b···O68 od 2,950(10) Å) koja je prisutna samo u drugom anionu.



Slika 4.2.5. Molekulska struktura dvaju simetrijski neovisna $[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ aniona u kristalnoj strukturi **10**.

Svi ostali vodikovi atomi aniona sudjeluju u stvaranju ekstenzivne mreže vodikovih veza koja međusobno povezuje anione, katione i molekule vode u trodimenzionalnu strukturu. Niz kratkih vodikovih veza (O61–H61b···O71 od 2,820(8) Å, O39–H39b···O75 od 2,742(7) Å i O39–H39s···O65 od 2,881(7) Å) povezuje anione u dvostruke lance duž kristalografske osi *a*,

a susjedni lanci aniona su dalje povezani u dvodimenzionalne slojeve okomite na kristalografsku os b premošćujućim molekulama vode (Slika 4.2.6.a). Na te slojeve su kationi vezani na način da neki od kationa premošćuju susjedne slojeve aniona, dok drugi stvaraju vodikove veze s kationima koji su vodikovim vezama povezani sa slojevima aniona (Slika 4.2.6.b). Povezivanje aniona i kationa ostavlja područja u kristalnoj strukturi koja su popunjena dodatnim molekulama vode.



Slika 4.2.6. Kristalna struktura **10**: (a) dvodimenzionalni sloj okomit na kristalografsku os b koji se sastoji od dvostrukih lanaca aniona povezanih vodikovim vezama premoštenih molekulama vode; (b) pakiranje u jediničnu ćeliju gledano uz kristalografsku os b s $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ koji premošćuju slojeve $[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ povezane vodikovim vezama

Strukturna istraživanja spojeva **4** i **8** opisana su u poglavljima 4.2.1.1.a, i 4.1.1.2.a.

4.2.1.3. Reakcije pri povišenoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$

U reakcijama aniona $[\text{MoO}_4]^{2-}$ i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri povišenoj temperaturi uz dodatak oksalne kiseline, jedini izolirani produkt bio je dimerni oksalatolibdat **4**. Različita koncentracija kiseline te različite pH-vrijednosti otopine (između 1,0 i 2,5) nisu utjecale na nastanak različitih produkata, kao što je to bio slučaj u reakcijama pri sobnoj temperaturi.

Dodatak malonske kiseline u reakcijsku smjesu rezultirao je nastankom oktamolibdata **1** pri pH-vrijednostima između 2,0 i 3,0, dok pri najvećoj koncentraciji kiseline (pH = 1,5) dolazi do nastanka heteropolioksomolibdata **5** uslijed reakcije malonske kiseline i stakla.

Najviše različitih produkata izolirano je korištenjem jantarne kiseline. Pri visokoj koncentraciji kiseline iz otopina čija pH-vrijednost je bila između 2,0 i 2,5 izoliran je oktamolibdatni kokristal s jantarnom kiselinom **7**, te je on i dominantna vrsta pri pH 3,5 gdje je izoliran u smjesi s β -oktamolibdatom **1**, γ -oktamolibdatom **14** te polimernim sukcinatomolibdatom $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{O}_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**18**). Jantarna kiselina u

usporedbi s oksalnom kiselinom nije dobar kelirajući ligand, stoga dopušta polimerizaciju jednostavnih mono- i dioksomolibdatnih jedinica u kompleksnije polioksomolibdate, dok se oksalat koordinira na molibdenove atome i tako sprječava polimerizaciju.

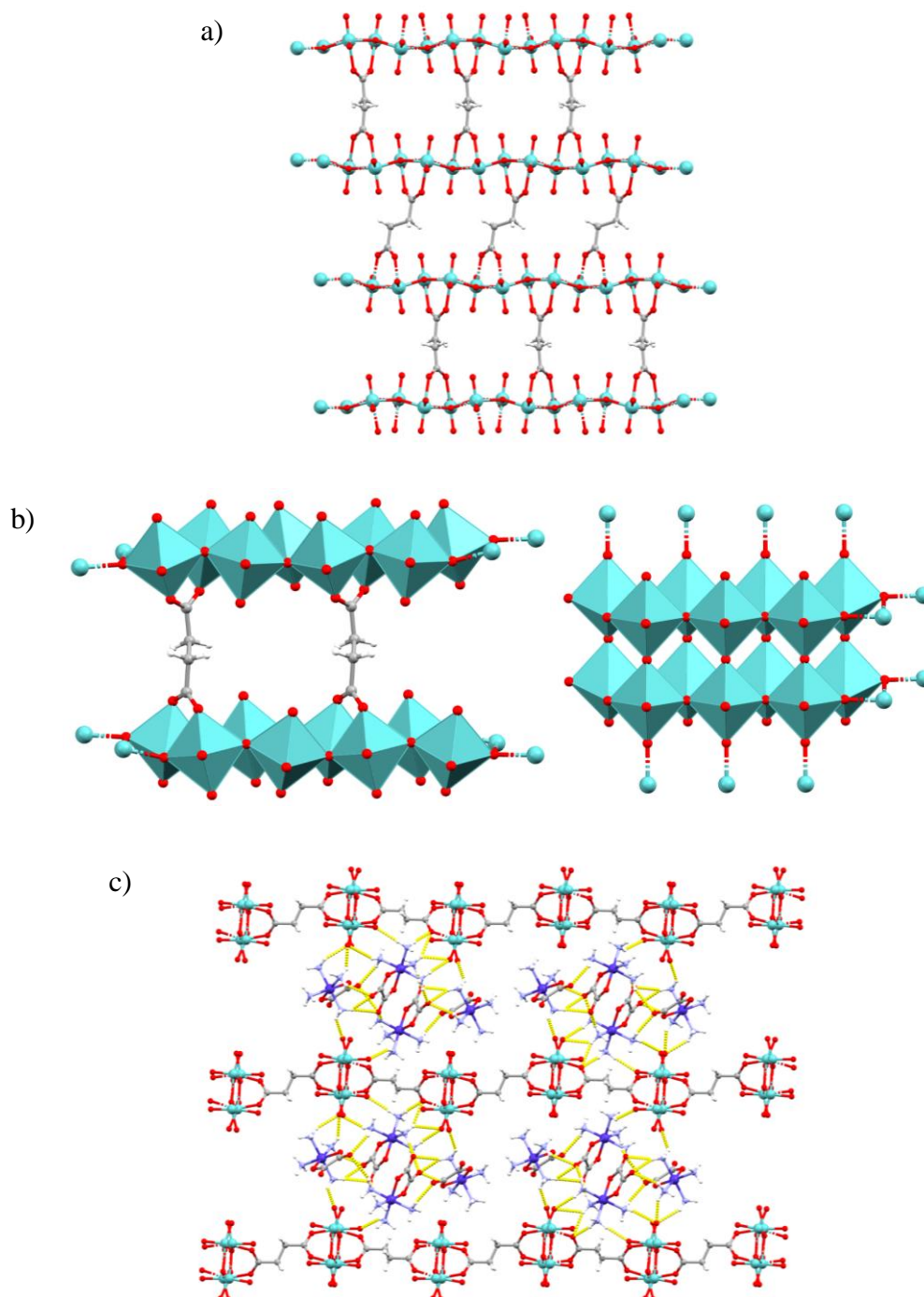
Koordinacijski polimer **6** izoliran je korištenjem najmanje količine jantarne kiseline iz otopine pH-vrijednosti 4,5. Istom reakcijom pri sobnoj temperaturi izoliran je i jednostavni molibdat **3**. Nastajanje vrsta veće nuklearnosti s porastom temperature nije neočekivano, s obzirom da povećanje temperature dovodi do ubrzane hidrolize i posljedično do postojanja različitih okso vrsta u otopini.

4.2.1.3.a. Strukturna istraživanja spoja **18**

Spoj $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{O}_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**18**) je dvodimenzionalna metaloorganska mreža koja sadrži polioksomolibdatne lance međusobno povezane sukcinatnim anionima koordiniranim na atome molibdena. Kristalografski podatci za spoj **18** prikazani su u Dodatku u tablici D6. Oktaedri $\{\text{MoO}_6\}$ tvore lanac na način da svaki oktaedar dijeli jedan brid sa dva susjedna tako da ta tri oktaedra dijele zajednički vrh. Sukcinatni anioni premošćuju četiri molibdenova atoma didentatno koordinirajući karboksilnim kisicima dva susjedna oktaedra prvog lanca i dva susjedna oktaedra drugog lanca (Slika 4.2.7.a). Geometrija anionskog lanca prisutnog u spoju **18** je slična lancima koje formiraju $\{\text{MoO}_6\}$ oktaedri u molibdenovom(VI) oksidu (Slika 4.2.7.b)¹⁸³, zbog koordiniranog sukcinata oktaedri u **18** nisu koplanarni. Usprkos tome što su kompleksi koji sadrže sukcinatne anione koordinirane na molibden do sada opisani u literaturi¹⁸⁴⁻¹⁸⁸, ovo je prvi primjer spoja kod kojeg su sukcinatni anioni vezani na polimerni molibdat.

Anionski slojevi su međusobno povezani serijom vodikovih veza koje stvaraju kisikovi atomi molibdatnog aniona i NH_3 skupine kompleksnog kobaltovog kationa. Svaka monomerna jedinica aniona sudjeluje u stvaranju jedanaest vodikovih veza sa susjednim kationima (N1–H1C \cdots O2 od 3,002(9) Å, N1–H1A \cdots O8 od 3,089(9) Å, N3–H3B \cdots O16 od 2,992(9) Å, N4–H4C \cdots O16 od 3,004(9) Å, N5–H5B \cdots O2 od 3,129(7) Å, N5–H5B \cdots O4 od 3,033(7) Å, N6–H6C \cdots O2 od 3,139(7) Å, N7–H7A \cdots O14 od 3,041(7) Å, N7–H7B \cdots O10 od 3,184(7) Å, N7–H7C \cdots O2 od 2,993(7) Å i N8–H8A \cdots O16 od 3,319(7) Å). Kationi i anioni povezani vodikovim vezama formiraju trodimenzionalnu supramolekulska mrežu koja sadrži područja u koja ulaze molekule vode (Slika 4.2.7.c).

Strukturna istraživanja spojeva **1**, **4**, **5**, **6**, **7** i **14** opisana su u poglavljima 4.1.1.1.a, 4.2.1.1.a, i 4.1.1.3.a.



Slika. 4.2.7. Kristalna struktura spoja **18**: (a) fragment dvodimenzionalnog metaloorganskog sloja okomitog na kristalografsku os a ; (b) anionski lanci prisutni u spoju **18** i slojevita struktura MoO_3 ; (c) pakiranje u jediničnu ćeliju gledano uz kristalografsku os b s mrežom kationa i anionskih lanaca povezanih vodikovim vezama.

4.2.1.4. Reakcije pri povišenoj temperaturi uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$

Reakcijama aniona $[\text{MoO}_4]^{2-}$ i kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ uz dodatak malonske ili jantarne kiseline pri povišenoj temperaturi, neovisno o koncentraciji kiseline, dolazi do raspada karbonato kationa kobalta(III). Prvotni se ljubičasti amorfni produkt, koji nastaje miješanjem reaktanata, zagrijavanjem otapa pri čemu nastaje ljubičasta otopina koja tijekom reakcije mijenja boju u zeleno-smeđu. Hlađenjem otopine dolazi do taloženja male količine tamnosmeđeg taloga kobaltova(III) oksida. Raspad kompleksa u kiselom mediju potpomognut je ubrzanom hidrolizom CO_3^{2-} aniona uslijed povećanja temperature smjese što za posljedicu ima porast pH-vrijednosti otopine te taloženje kobaltova(III) oksida.

Korištenjem oksalne kiseline u reakcijama pri povišenoj temperaturi, iz otopina čija pH-vrijednost je bila između 0,5 i 2,5 kristalizira produkt **4**. Oksalatni anion je dobar kelirajući ligand te se koordinira na molibdenove atome te istovremeno supstituira karbonato ligand na kompleksnom kobaltovom kationu čime se on stabilizira zbog čega ne dolazi do njegova raspada kao što je slučaj s malonskom ili jantarnom kiselinom. Strukturna, termička i spektroskopska istraživanja spoja **4** opisana su u poglavljima 4.2.1.1.a. i 4.2.1.1.b.

4.2.1.5. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$

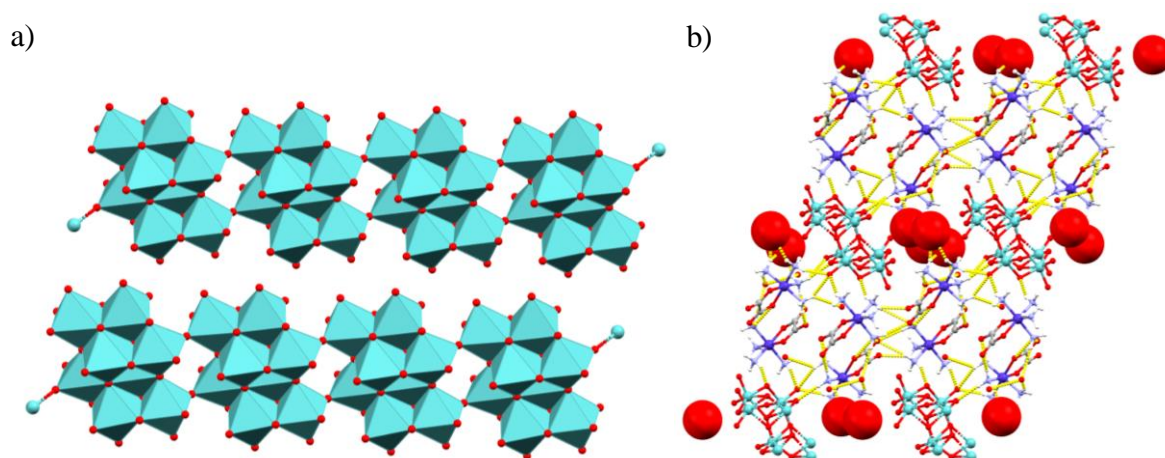
Slično kao i u reakcijama pri povišenoj temperaturi, reakcijama molibdata i oksalato kobaltova(III) kationa te oksalne kiseline nastaju diskretni molibdat **3** iz otopina pH-vrijednosti 2,5 te dimerni molibdat **4** iz otopina pH-vrijednosti 1,0 do 2,0. Korištenjem malonske kiseline izoliran je oktamolibdat **1** pri pH-vrijednostima 2,5 do 3,0 i heteropolioksomolibdat Kegginova tipa **5** pri pH-vrijednostima 1,5 do 2,0. Dominantni produkt u reakcijama s jantarnom kiselinom bio je kokristal oktamolibdatne soli s jantarnom kiselinom **7** pri nižim pH-vrijednostima (2,0 – 2,5) te koordinacijski polimer **6** prilikom korištenja manje količine kiseline (pH = 4,5).

Osim navedenih produkata izolirano je i nekoliko kristala polimernog oktamolibdata $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]_n \cdot 9n\text{H}_2\text{O}$ (**19**) u reakcijama s jantarnom kiselinom pri nižim pH-vrijednostima (2,0 do 2,5).

Izolacija ovih produkata ide u prilog činjenici da korištenjem oksalne kiseline općenito nastaju (oksalato)molibdati manje nuklearnosti s obzirom da je oksalat dobar kelirajući ligand koji sprječava daljnju polimerizaciju jednostavnih mono-, di- i trimolibdatnih jedinica. Povećanje pH-vrijednosti uzrokuje nastanak produkata veće nuklearnosti te polimernih vrsta pri čemu su oktamolibdatne vrste najdominantnije.

4.2.1.5.a. Strukturna istraživanja spoja 19

Kristalna se struktura spoja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]_n \cdot 9n\text{H}_2\text{O}$ (**19**) sastoji od kompleksnog kationa kobalta(III) te anionskih lanaca građenih od γ -oktamolibdatnih jedinica povezanih dvama kisikovim atomima (Slika 4.2.8.a). Kristalografski podatci za spoj **19** prikazani su u Dodatku u tablici D6. Oktamolibdatna jedinica prisutna u spoju **19** je izostrukturna s do sada objavljenima strukturama iste vrste.¹⁰⁷⁻¹¹¹ Polianioni su međusobno povezani serijom vodikovih veza koje stvaraju kisikovi atomi molibdatnog aniona s vodikovim atomima NH_3 liganada kationa. Svaki $\{\text{Mo}_8\text{O}_{26}\}$ monomer sudjeluje u stvaranju jedanaest vodikovih veza sa susjednim kationima (N1–H1A \cdots O12 od 3,156(9) Å, N1–H1C \cdots O9 od 3,079(10) Å, N2–H2A \cdots O2 od 2,857(10) Å, N2–H2B \cdots O7 od 2,983(10) Å, N3–H3A \cdots O5 od 3,075(9) Å, N5–H5B \cdots O9 od 3,277(10) Å, N6–H6C \cdots O13 od 3,163(10) Å, N7–H7A \cdots O9 od 2,995(11) Å, N7–H7B \cdots O13 od 3,064(11) Å, N8–H8A \cdots O4 od 2,977(10) Å te N8–H8B \cdots O2 od 3,328(10) Å). Kationi se dalje povezuju vodikovim vezama s kisikovim atomima oksalatnih liganada i vodikovim atomima NH_3 liganada povezujući tako sveukupnu strukturu u trodimenzionalnu supramolekulsku mrežu koja sadrži kanale u kojima su smještene molekule vode (Slika 4.2.8.b).



Slika 4.2.8. Kristalna struktura **19**: (a) polimerni γ -oktamolibdatni lanci; (b) pakiranje u jediničnu ćeliju gledano uz kristalografsku os *a* s trodimenzionalnom supramolekulskom mrežom kationa i aniona povezanih vodikovim vezama i kanalima koji sadrže molekule vode.

Strukturna istraživanja spojeva **1**, **4**, **5** i **6** opisana su u poglavljima 4.1.1.1.a, 4.2.1.1.a i 4.1.1.3.a, dok je spoj **3** opisan u literaturi.¹⁶³

4.2.1.6. Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$

Povećanjem temperature i tlaka reakcijske smjese, odnosno korištenjem hidrotermalne sinteze, izolirani su različiti produkti za razliku od reakcija pri sobnoj temperaturi ili pri temperaturi vrenja. Povećanjem temperature i tlaka moguće je utjecati na topljivost te oksido-redukcijska svojstva reaktanata i međuprodukata¹⁴⁰, stoga ne iznenađuje mogućnost izolacije produkta $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**20**) (poznatog iz literature¹⁶³) iz otopine pH-vrijednosti 2,5 zakiseljene jantarnom kiselinom. Zbog prisustva redoks aktivnih liganada, kao što je oksalatni anion, bila je omogućena redukcija kobalta(III) zbog intramolekulskog prijenosa elektrona unutar $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ kationa.^{176,177,189} Povećanjem koncentracije oksalne kiseline iz otopine čija pH-vrijednost je bila 1,5 izoliran je koordinacijski polimer **9**, a iz otopina pH-vrijednosti između 0,5 i 1,0, izoliran je produkt **4**.

Reakcije s malonskom kiselinom i kationom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ rezultirale su nastankom ljubičastog praha **11** koji se transformira u kristalni produkt **8**, neovisno o koncentraciji dodane kiseline (pH-vrijednost smjese između 1,0 i 3,5) kao što je to slučaj i pri sobnoj temperaturi i pri povišenoj temperaturi. Korištenjem jantarne kiseline također je izoliran produkt **8**, ali samo pri većim koncentracijama kiseline iz otopina pH-vrijednosti 2,0 i 2,5. U reakcijskim smjesama viših pH-vrijednosti (3,5 i 4,5) došlo je do raspada kobaltovog kompleksnog kationa i do taloženja oksida.

Strukturna istraživanja spojeva **4**, **8** i **9** opisana su u poglavljima 4.2.1.1.a, 4.1.1.2.a i 4.2.1.2.a.

4.2.2. Reakcije u čvrstom stanju

4.2.2.1. Reakcije u čvrstom stanju uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$

Smjesa nastala mljevenjem natrijeva molibdata i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ uz dodatak oksalne kiseline, se stajanjem u eksikatoru u atmosferi vodene pare transformirala u oksalatomolibdat **9**. Za razliku od oksalne kiseline, prisustvo malonske ili jantarne kiseline rezultiralo je nastankom oktamolibdatnih vrsta **1**, odnosno, **6**. Te reakcije potvrđuju važnost oksalatnog aniona kao dobrog kelirajućeg liganda koji, kako u otopini tako i u čvrstom stanju, sprječava polimerizaciju jednostavnih molibdata u vrste visoke nuklearnosti.

Strukturna istraživanja spojeva **1**, **6** i **9** opisana su u poglavljima 4.1.1.1.a, 4.1.1.3.a i 4.2.1.2.a.

4.2.2.2. Reakcije u čvrstom stanju uz dodatak kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$

Kao i u reakcijama u otopinama prilikom kojih je korišten kation $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$, u čvrstom stanju također u prisustvu oksalne kiseline konačni produkt je dimerni oksalatomolibdat **9** – oksalatni anion koordinira molibdenove ione te supstituira karbonato ligand kompleksnog kobaltovog kationa. Do supstitucije CO_3^{2-} skupine kompleksnog kationa dolazi i prilikom korištenja malonske ili jantarne kiseline te je konačni produkt tih reakcija heteromolibdat **8**.

Strukturna istraživanja spojeva **9** i **8** opisana su u poglavljima 4.1.1.3.a i 4.1.1.2.a.

4.3. Utjecaj sintetske metode na nastajanje heteropolioksomolibdata

U ovom poglavlju raspravljat će se o utjecaju sintetske metode, na nastajanje heteropolioksomolibdata različitih tipova. Promatrane su reakcije aniona $[\text{MoO}_4]^{2-}$ s kompleksnim kationima $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ u prisustvu malonske kiseline i prekursora heteroatoma ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , Na_2SiO_3 , GeO_2 i H_6TeO_6) u čvrstom stanju i u vodenoj otopini. Ovisno o metodi i prisustvu heteroatoma, bilo je moguće izolirati izo- i heteropolioksomolibdate različitih tipova i nuklearnosti.

4.3.1. Priprava heteropolioksomolibdata pri sobnoj temperaturi

Dodatak kromova(III) nitrata nonahidrata ili telurne kiseline u reakcijsku smjesu koja sadrži $[\text{MoO}_4]^{2-}$ anion, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ kation i malonsku kiselinu rezultirao je nastankom heteropolioksomolibdata Andersenovog tipa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**21**), odnosno $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**22**). Reakcije su se odvijale pri sobnoj temperaturi i pH-vrijednosti 1,5. Bitno svojstvo heteropolioksomolibdata Andersonovog tipa je velik broj metalnih kationa koji kao heteroatom ulaze u njihov sastav te time značajno utječe na njihova svojstva. Ugradnja heteroatoma u polioksomolibdat Andersonovog tipa uvelike ovisi o njegovom radijusu i naboju, topljivosti prekursora i stabilnosti produkata te reakcijskim uvjetima. Do sada su opisani takvi sustavi s većinom metala prve prijelazne serije (osim skandija i titanija).¹³ Tu činjenicu potvrđuju i reakcije s $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u kojima je bilo moguće izolirati samo γ -oktamolibdat **12** koji je u danim uvjetima stabilnija vrsta.

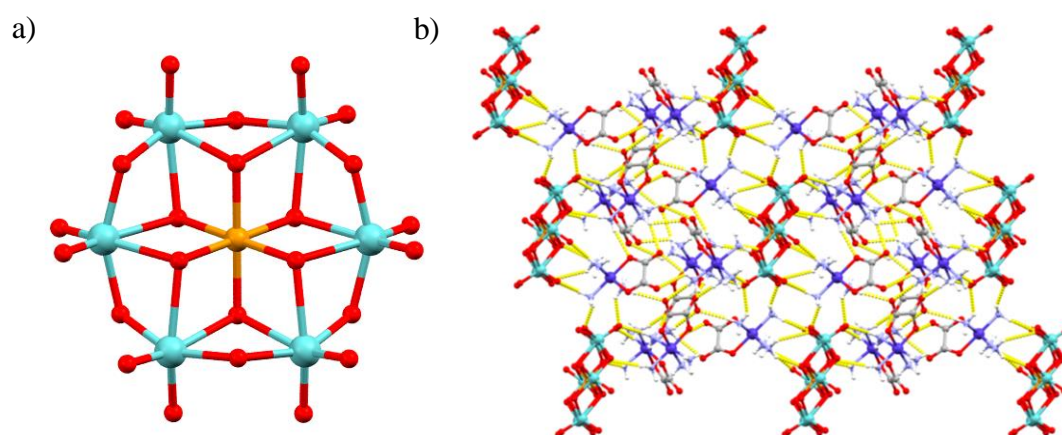
S prekursorima elemenata p-bloka (Na_2SiO_3 i GeO_2) nastaju heteropolioksomolibdati Kegginovog tipa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **5**, odnosno $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**23**). Nastanak takvih vrsta, za razliku od vrsta nastalih s elementima d-bloka, a i telurija koji je element p-bloka, potaknut je činjenicom da krom(III) i telurij(VI) preferiraju koordinacijski broj 6, a silicij i germanij 4.¹⁹⁰

4.3.1.1. Strukturna istraživanja spojeva **21**, **22** i **23**

Produkt $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**22**) se sastoji od heteropolioksomolibdatnog aniona $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ Andersenovog tipa te šest kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$. Kristalografski podatci za spoj **22** prikazani su u Dodatku u tablici D7. Molekulska struktura aniona u skladu je sa strukturama do sada opisanih u literaturi.¹⁹¹ Iako je struktura aniona u spojevima **22** i **5**

slična, kobalt u spoju **5** je u oksidacijskom stanju +III, a telurij je u spoju **22** u oksidacijskom stanju +VI te su trostruko premošćujući kisikovi atomi deprotonirani (Slika 4.3.1.a). S obzirom na razlike u strukturi Andersonovi heteropolioksomolibdati dijele se na strukture A-tipa (kao što je $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$) i B-tipa (kao što je $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$).

Kristalna struktura spoja **22** je trodimenzionalna mreža vodikovih veza $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ aniona koji je akceptor dvanaest vodikovih veza s NH_3 ligandima susjednih kationa (N2–H2C···O8 od 2,984(13) Å, N5–H5B···O8 od 3,059(16) Å, N6–H6C···O5 od 2,980(14) Å, N7–H7B···O1 od 3,096(15) Å, N7–H7B···O4 od 3,143(14) Å, N7–H7C···O9 od 2,867(18) Å, N8–H8B···O12 od 3,056(16) Å, N8–H8B···O5 od 3,252(13) Å, N9–H9C···O2 od 3,053(15) Å, N11–H11A···O10 od 2,998(13) Å, N12–H12B···O3 od 3,019(14) Å i N12–H12C···O12 od 2,984(15) Å). Kationi se vodikovim vezama oksalato i NH_3 liganda povezuju u supramolekulske slojeve okomite na kristalografsku os *c*, a slojevi su dalje premošteni anionima (Slika 4.3.1.b). Supramolekulska mreža također sadrži područja u kojima se nalaze molekule vode.



Slika 4.3.1. Kristalna struktura spoja **22**: (a) $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ anion Andersonovog A-tipa; (b) pakiranje u jediničnu ćeliju gledano uz kristalografsku os *b* sa supramolekulskim slojevima kationa premoštenih polioksanionima.

Heteropolioksomolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**23**) izostrukturan je s polioksomolibdatom Kegginovog tipa **5** čija strukturalna istraživanja su opisana u poglavlju 4.2.1.1.a. Kristalografski podatci za spoj **23** prikazani su u Dodatku u tablici D7.

Heteropolioksomolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**21**) izostrukturan je s polioksomolibdatom Andersonovog B-tipa **15** čija strukturalna istraživanja su opisana u poglavlju 4.1.1.3.a. Kristalografski podatci za spoj **21** prikazani su u Dodatku u tablici D7.

4.3.2. Priprava heteropolioksomolibdata pri povišenoj temperaturi

Produkti dobiveni reakcijama pri povišenoj temperaturi identični su onima dobivenim pri sobnoj temperaturi, odnosno povećanje temperature nije imalo utjecaja na nastanak različitih vrsta. U reakcijama s prekursorima kroma(III) i telurija(VI) nastali su polioksomolibdati Andersenovog tipa **21** i **22**, s prekursorima silicija(IV) i germanija(IV) nastali su polioksomolibdati Kegginovog tipa **5** i **23**, a u reakcijama s prekursorima kobalta(II), nikla(II), bakra(II) i aluminijs(III) nastao je γ -oktamolibdat **12**. Strukturna istraživanja spojeva **5**, **12**, **21**, **22** i **23** opisana su u poglavljima 4.2.1.1.a, 4.1.1.3.a i 4.3.1.1.

4.3.3. Priprava heteropolioksomolibdata pri povišenoj temperaturi i tlaku

Reakcije pri povišenoj temperaturi i tlaku rezultirale su nastankom istih produkata kao i prilikom reakcija pri sobnoj i povišenoj temperaturi ukoliko su se koristili prekursori kroma(III), telurija(VI), silicija(IV) i germanija(IV). Izolirani su produkti **21**, **22**, **5** i **23**. Suprotno od navedenih reakcija, hidrotermalni uvjeti utjecali su na nastanak različitih produkata u slučaju dodatka prekursora kobalta(III), nikla(II), bakra(II) te aluminijs(III). Uz dodatak aluminijs(III) klorida izoliran je heteropolioksomolibdat Andersonovog B-tipa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**24**).

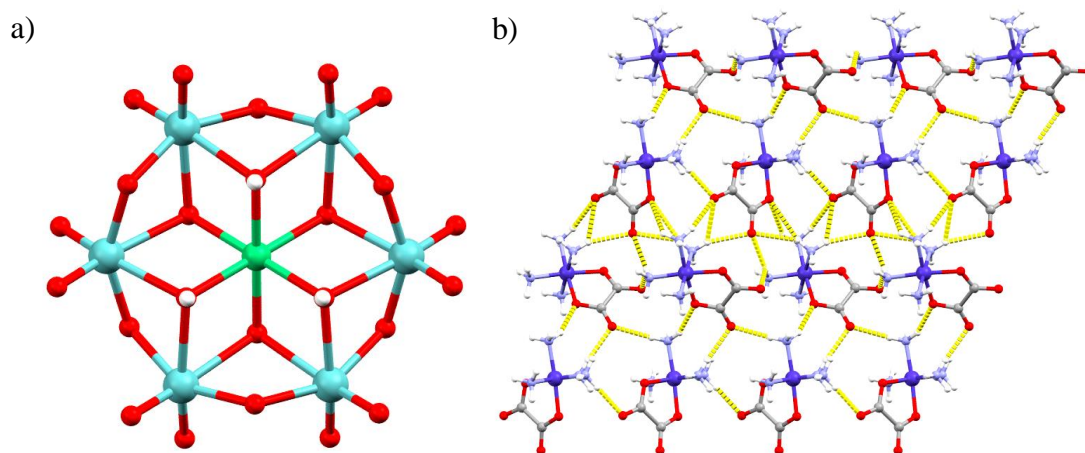
Iako je dominantni produkt u reakcijama uz dodatak kobaltova(II) klorida, niklova(II) klorida ili bakrova(II) klorida γ -oktamolibdat **12**, dobiveni su i heteropolioksomolibdati **15**, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**25**) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{MoO}_4)_2(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{NH}_3)_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**26**). Izolacija male količine produkata **15**, **24** i **25** i nereproducibilnosti eksperimenta upućuje na to da u danim uvjetima nisu stabilni ili su mogući intermedijeri prilikom nastanka stabilnog oktamolibdata. Činjenica da je u reakciji upotrebljen kobaltov(II) klorid, a u produktu je prisutan kobalt(III), ukazuje na to da dodatak tog prekursora u reakcijsku smjesu ne utječe na nastajanje heteropolioksomolibdata, što je dodatno potvrđeno izolacijom spoja **15** pri povišenoj temperaturi uz dodatak octene kiseline.

Jedinstvena struktura kompleksnog aniona **26** koji se sastoji od γ -oktamolibdatnog aniona i bakrovih iona koje premošćuje molibdatni anion upućuje na moguću ulogu bakrovih iona na proces samoudruživanja diskretnih $\{\text{MoO}_4\}$ jedinica u polioksosvrste visoke nuklearnosti.

4.3.3.1. Strukturna istraživanja spojeva 24, 25 i 26

Heteropolioksomolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**24**) izostrukturan je s polioksomolibdatom Andersonovog B-tipa **15** čija strukturna istraživanja su opisana u poglavlju 4.1.1.3.a. Kristalografski podatci za spoj **24** prikazani su u Dodatku u tablici D8.

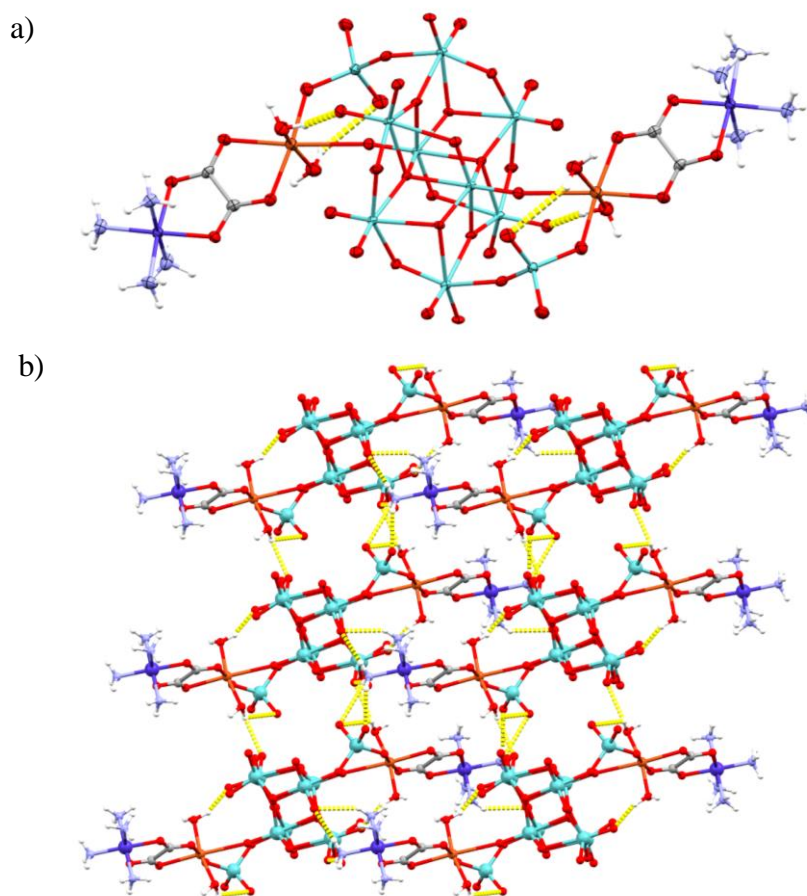
Spoj **25** je kompleksna sol koja se sastoji od četiri kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i heteropolioksomolibdatnog aniona Andersonovog B-tipa $[\text{NiMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Slika 4.3.2.a) te kristalizira kao heksahidrat. Kristalografski podatci za spoj **25** prikazani su u Dodatku u tablici D8. Struktura aniona u skladu je sa strukturama istog tipa opisanih u kristalografskoj bazi.¹⁹² Kompleksni kobaltovi kationi se u kristalnoj strukturi **25** povezuju vodikovim vezama u dvodimenzionalne slojeve okomite na kristalografsku os *b*. Vodikove veze se ostvaruju između dušikovih atoma NH_3 skupina te kisikovih atoma oksalatnih liganada kationa (Slika 4.3.2.b). Slojevi kationa međusobno su premošteni anionima s kojim stvaraju vodikove veze – hidroksilne skupine aniona doniraju vodikov atom za stvaranje tri vodikove veze sa kisikovim atomima oksalatnih liganada kationa ($\text{O4-H4}\cdots\text{O15}$ od 2,700(8) Å, $\text{O5-H5}\cdots\text{O13}$ od 2,825(7) Å i $\text{O8-H8}\cdots\text{O20}$ od 3,424(10) Å) te su ostali kisikovi atomi aniona akceptori još trinaest vodikovih veza s NH_3 skupinama kationa ($\text{N1-H1C}\cdots\text{O3}$ od 2,951(9) Å, $\text{N2-H2C}\cdots\text{O2}$ od 3,082(10) Å, $\text{N3-H3B}\cdots\text{O2}$ od 2,990(10) Å, $\text{N4-H4A}\cdots\text{O6}$ od 3,031(10) Å, $\text{N4-H4C}\cdots\text{O2}$ od 2,934(10) Å, $\text{N5-H5B}\cdots\text{O6}$ od 3,007(11) Å, $\text{N5-H5C}\cdots\text{O10}$ od 2,794(12) Å, $\text{N6-H6A}\cdots\text{O10}$ od 3,106(11) Å, $\text{N6-H6C}\cdots\text{O1}$ od 3,173(12) Å, $\text{N7-H7B}\cdots\text{O10}$ od 3,366(11) Å, $\text{N7-H7B}\cdots\text{O1}$ od 3,147(10) Å, $\text{N8-H8A}\cdots\text{O11}$ od 2,914(9) Å i $\text{N8-H8C}\cdots\text{O7}$ od 3,125(9) Å). Kationi i anioni tvore trodimenzionalnu supramolekulsku mrežu vodikovih veza koja sadrži područja u kojima su smještene kristalne molekule vode.



Slika 4.3.2. Kristalna struktura spoja **25**: (a) $[\text{NiMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{4-}$ anion Andersonovog B-tipa; (b) supramolekulski sloj kationa povezanih vodikovim vezama okomit na kristalografsku os b .

Spoj $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{MoO}_4)_2(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{NH}_3)_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (26) kompleksna je sol u kojoj je prisutan novi heteropolioksomolibdatni anion $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{MoO}_4)_2(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{NH}_3)_4)_2]^{2-}$. Kristalografski podatci za spoj **26** prikazani su u Dodatku u tablici D8. Struktura aniona sastoji se od γ -oktamolibdatnog aniona koji je s dva terminalna okso liganda koordiniran na dva atoma bakra te s dva terminalna okso liganda vezan na dva ortomolibdatna aniona koji također koordiniraju bakrove atome. Koordinacijski broj bakrovih atoma je šest, čineći poliedar oko bakra deformiranim oktaedrom – dva kisikova atoma od molibdatnih aniona, dva kisikova atoma od koordiniranih molekula voda te dva kisikova atoma oksalato liganda koji premošćuje bakrov atom i atom kobalta na koji su koordinirane četiri molekule amonijaka. Molekule vode koordinirane na bakar sudjeluju u stvaranju dviju intramolekulskih vodikovih veza s kisikovim atomima molibdata ($\text{O}26\text{--H}26\text{B}\cdots\text{O}2$ od $2,685(8)$ Å i $\text{O}27\text{--H}27\text{A}\cdots\text{O}16$ od $3,150(8)$ Å). Molekulska struktura aniona prisutnog u spoju **26** prikazana je na slici 4.3.3.a. Dva kompleksna kationa kobalta(III) kompenziraju naboj oksoaniona, a spoj kristalizira sa šest molekula vode.

Dušikovi atomi NH_3 liganada aniona ostvaruju vodikove veze s kisikovim atomima molibdatne podjedinice susjedne molekule ($\text{N}1\text{--H}1\text{A}\cdots\text{O}15$ od $2,948(9)$ Å, $\text{N}2\text{--H}2\text{A}\cdots\text{O}13$ od $3,152(7)$ Å, $\text{N}2\text{--H}2\text{B}\cdots\text{O}2$ od $3,316(9)$ Å, $\text{N}3\text{--H}3\text{A}\cdots\text{O}13$ od $2,988(8)$ Å, $\text{N}1\text{--H}1\text{C}\cdots\text{O}3$ od $2,951(9)$ Å, $\text{N}3\text{--H}3\text{B}\cdots\text{O}15$ od $3,113(10)$ Å i $\text{N}3\text{--H}3\text{C}\cdots\text{O}1$ od $3,080(9)$ Å) povezujući anione u dvodimenzionalni supramolekulski sloj okomit na kristalografsku os b (Slika 4.3.3.b). Slojevi su međusobno povezani serijom vodikovih veza s kompleksnim kationima i molekulama vode u kompleksnu trodimenzionalnu supramolekulsku mrežu.



Slika 4.3.3. Kristalna struktura spoja **26**: (a) ORTEP prikaz $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{MoO}_4)_2(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{NH}_3)_4)_2]^{2-}$ aniona (elipsoidi pomaka prikazani su na 50 % razini vjerojatnosti); (b) supramolekulski sloj aniona povezanih vodikovim vezama okomit na kristalografsku os *b*.

4.3.4. Priprava heteropolioksomolibdata u čvrstom stanju

Reakcijama u čvrstom stanju uz dodatak prekursora heteroelementa (kroma, telurija i aluminijsa) i malonske kiseline uspješno su izolirani heteropolioksomolibdati Andersonovog tipa **21**, **22** i **24** koji su dobiveni i u reakcijama u vodenoj otopini. U reakcijama sa svim ostalim prekursorima heteroelementa (kobalta, nikla, bakra, silicija i germanija) krajnji produkt bio je koordinacijski polimer **6**. Nastanak produkta **6**, u usporedbi s produktom **12** koji nastaje u istom omjeru Mo : Co : kiselina : heteroatom, ali u reakcijama u vodenoj otopini možemo pripisati nemogućnosti variranja pH-vrijednosti u čvrstom stanju.

Također na nastajanje heteropolioksomolibdata sa silicijem ili germanijem (**5** i **23**) veliki utjecaj imaju sintetska metoda i pH-vrijednost otopine, stoga ne iznenađuje nemogućnost njihove izolacije u čvrstom stanju.

Strukturalna istraživanja spojeva **6**, **21**, **22** i **24** opisana su u poglavljima 4.1.1.3.a, 4.3.1.1 i 4.3.3.1.

4.4. Sumarni rezultati, termogravimetrijska (TG) i spektroskopska (ATR-IR) istraživanja

Monokarboksilne kiseline

Upotrebom kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$, neovisno o tome je li se reakcija provodila pri **sobnoj** ili **povišenoj temperaturi i tlaku** te o dodanoj karboksilnoj kiselini u **pH području između 2,5 i 5**, bilo je moguće izolirati β -oktamolibdatne soli:

- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) i $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Pri **povišenoj temperaturi u pH području između 3,5 i 4,0** izoliran je koordinacijski polimer:

- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**6**).

Pri **povišenoj temperaturi u pH području između 2,5 i 4,0** izolirani su:

- γ -oktamolibdatne soli $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma I) (**12**),
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**14**) i
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma II) (**17**),
- heteropolioksomolibdat Andersonovog tipa
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**15**),
- koordinacijski polimer $(\text{NH}_4)_n[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{5n}[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n \cdot 8n\text{H}_2\text{O}$ (**13**),
- sol koja sadrži β - i γ -oktamolibdatni anion
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_8[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**16**).

Kada je kao kation korišten $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri **sobnoj temperaturi u pH području između 2,0 i 5,5** te pri **povišenoj temperaturi i tlaku u pH području između 2,0 i 4,0** jedini izolirani produkt bio je:

- heteropolioksomolibdat $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**).

Reakcijama u **čvrstom stanju** (mljevenje reakcijske smjese uz dodatak male količine vode i kiseline te izlaganje smjese vodenoj pari) uz kation $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ izolirani su produkti:

- koordinacijski polimer $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**6**)
- ortomolibdatna sol $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Reakcijama u **čvrstom stanju** (mljevenje reakcijske smjese uz dodatak male količine vode i kiseline te izlaganje smjese vodenoj pari) uz kation $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ izolirani su produkti:

- heteropolioksmolibdat $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**),
- dinuklearni oksalatomolibdat $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**).

Dikarboksilne kiseline

Reakcijama provedenim pri **sobnoj temperaturi** i pri **povišenoj temperaturi i tlaku** uz dodatak oksalne kiseline i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri **pH-vrijednosti 2,5** dobivena je:

- ortomolibdatna sol $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Iz reakcijskih smjesa nižih **pH-vrijednosti (1,0 – 2,0)**, bez obzira na primjenjeni sintetski postupak jedini produkt bio je:

- oksalatomolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Ukoliko su se reakcije provodile s kationom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri **povišenoj temperaturi**, u **pH području između 0,5 do 2,5** jedini izolirani produkt bio je:

- oksalatomolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Reakcije **pri sobnoj temperaturi i pri povišenoj temperaturi i tlaku** uz dodatak oksalne kiseline i **pri pH između 1,5 do 2,5** dale su:

- ortomolibdatnu sol $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**),
- dinuklearni oksalatomolibdat $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**),
- trinuklearni oksalatomolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**10**),
- kompleksnu sol $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**20**).

Pri istim reakcijskim uvjetima ali **pri nižim pH-vrijednostima 0,5 – 1,0** izoliran je:

- dinuklearni oksalatomolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Neovisno o korištenom sintetskom postupku uz dodatak malonske kiseline i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ u **pH području između 2,5 i 3,0** dobiven je:

- β -oktamolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**),

dok su pri nižim **pH-vrijednostima (1,5 – 2,0)** dobiveni:

- β -oktamolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**),
- heteropolioksomolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{SiMO}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**).

Reakcije s kationom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri **sobnoj temperaturi** i pri **povišenoj temperaturi i tlaku** te pri pH-vrijednosti između **1,0 i 3,5** rezultirale su nastankom ljubičastog amorfno produkta:

- $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{17}(\text{HCO}_3)(\text{H}_3\text{C}_3\text{O}_4)(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) koji se stajanjem u matičnici transformirao u konačni produkt $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**).

Dodatakom jantarne kiseline i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri **sobnoj** i pri **povišenoj temperaturi** u području pH između 2,0 i 2,5 nastaje:

- kookristal β -oktamolibdatne soli i jantarne kiseline $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (7).

Pri **povišenoj temperaturi i tlaku** u istim uvjetima izolirani su:

- kookristal β -oktamolibdatne soli i jantarne kiseline $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (7),
- koordinacijski polimer $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]_n \cdot 9n\text{H}_2\text{O}$ (19),

a u području pH-vrijednosti 3,5 nastaju produkti:

- β -oktamolibdat $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1),
- kookristal β -oktamolibdatne soli i jantarne kiseline $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (7),
- γ -oktamolibdatna sol $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (14),
- koordinacijski polimer $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{2n}[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (18).

Neovisno o primjenjenom sintetskom postupku pri **pH 4,5** dobiven je:

- koordinacijski polimer $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (6).

Korištenjem jantarne kiseline i kationa $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri **sobnoj temperaturi u pH području 2,0 do 4,5** i pri **povišenoj temperaturi i tlaku u pH području 2,0 do 2,5** kao konačni produkt izoliran je:

- heteropolioksmolibdat $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8).

Reakcijama u **čvrstom stanju** (mljevenje reakcijske smjese uz dodatak male količine vode te izlaganje smjese vodenoj pari) uz dodatak jantarne kiseline i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ nastaje:

- koordinacijski polimer $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (6),

a uz dodatak malonske kiseline:

- oktamolibdatna sol $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1).

S kationom $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ u reakcijama sa svim kiselinama osim s oksalnom nastaje

- heteropolioksomolibdat $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8).

Konačni produkt reakcija u **čvrstom stanju** uz dodatak oksalne kiseline bez obzira na korišteni kompleksni kation je:

- dimerni oksalatomolibdat $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**).

Istražen je utjecaj dodatka prekursora heteroatoma u reakcijsku smjesu koja sadrži anion $[\text{MoO}_4]^{2-}$, kation $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i malonsku kiselinu. Pri **sobnoj temperaturi** su uz dodatak prekursora Cr(III), Te(VI), Si(IV) i Ge(IV) nastali odgovarajući heteropolioksomolibdati:

- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**21**) Andersonovog tipa,
- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**22**) Andersonovog tipa,
- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{SiMO}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**) Kegginovog tipa,
- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{GeMO}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**23**) Kegginovog tipa,

dok je uz dodatak prekursora Co(II), Ni(II), Cu(II) i Al(III) nastala:

- γ -oktamolibdatna sol $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma I) (**12**).

Identični produkti izolirani su u reakcijama pri **povišenoj temperaturi**. Pri **povišenoj temperaturi i tlaku** je uz navedene produkte bilo moguće izolirati i heteropolioksomolibdate:

- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**15**) Andersonovog tipa,
- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**25**) Andersonovog tipa,
- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{MoO}_4)_2(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{NH}_3)_4)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**26**) i
- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**24**) Andersonovog tipa.

Reakcijama u **čvrstom stanju** izolirani su:

- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**21**) Andersonovog tipa,
- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**22**) Andersonovog tipa,
- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**24**) Andersonovog tipa.

a uz dodatak ostalih prekursora heteroatoma jedini izolirani produkt bio je:

koordinacijski polimer $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n\cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**6**).

Istražena je termička stabilnost priređenih spojeva termogravimetrijskim eksperimentima u atmosferi kisika. Zbog nemogućnosti izolacije dovoljne količine produkta za analizu, termogravimetrijski eksperimenti nisu provedeni za spojeve **15**, **16**, **19**, **25** i **26**. Rezultati termičke analize za spojeve **3** i **20** podudarali su se s onima u literaturi.¹⁶³ Termogravimetrijske krivulje prikazane su u Dodatku na Slikama D1 (spojevi **1**, **2**, **8**), D3 (spojevi **6**, **12**, **13**), D5 (spoj **14**), D7 (spojevi **17**, **4**, **5**), D9 (**7**, **9**, **10**), D11 (spoj **18**), D13 (spojevi **21**, **22**, **23**) i D15 (spoj **24**).

Većina priređenih spojeva termički je nestabilna pri temperaturama višim od 30 °C. Primjećena su dva načina raspada izoliranih produkata. Prvi način je raspad u tri odvojena koraka, a njemu podliježu spojevi **1**, **2**, **6**, **9**, **13**, **14** i **17**. Prvi korak započinje u temperaturnom intervalu od 33 °C do 43 °C a završava u intervalu od 138 °C do 165 °C, a odgovara izlasku kristalizacijskih molekula vode. Relativno velik broj molekula kristalizacijske vode (4 – 14) je mogući razlog termičke nestabilnosti priređenih spojeva, s obzirom da malim povećanjem temperature spojevi gube molekule otapala, a primjerice spoj **1** se raspada stajanjem na zraku pri sobnoj temperaturi. Drugi korak raspada započinje u temperaturnom intervalu od 142 °C do 172 °C te završava u intervalu od 315 °C do 360 °C, a odgovara raspadu NH_3 i $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ liganada kompleksnih kationa. Treći korak koji odgovara raspadu ostatka kompleksa i nastanku odgovarajućih oksida molibdena, kobalta, natrija i ostalih metala prisutnih u spojevima započinje pri 315 °C do 360 °C, a završava pri temperaturi od 360 °C do 412 °C. Alternativno, raspad spojeva **4**, **7**, **8**, **10**, **11**, **12**, **18**, **21**, **22** i **24** odvijao se u jednom koraku kojem odgovaraju izlaženje molekula kristalizacijskog otapala, raspad liganada kompleksnih kationa te nastanak odgovarajućih oksida. Raspad započinje u intervalu od 33 °C do 43 °C, a završava pri temperaturama od 404 °C do 467 °C. Tri spoja koja odstupaju od primjećenog trenda i termički su stabilniji od ostalih spojeva su heterpolioksomolibdati Kegginovog tipa **5** i **23** te trimerni oksalatomolibdat **10**. Termički raspad navedenih spojeva odvija se u jednom koraku koji započinje pri temperaturi od 80 °C za spoj **5**, 88 °C za spoj **10** te 129 °C za spoj **23**, a završava pri 417 °C, 341 °C, odnosno 360 °C.

Priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom i podatci su u skladu sa strukturama produkata. Rezultati spektroskopske analize za spojeve **3** i **20** podudarali su se s onima u literaturi.²⁸³ Zbog nemogućnosti izolacije dovoljne količine produkta za analizu, spektroskopski eksperimenti nisu provedeni za spojeve **15**, **16**, **19**, **25** i **26**. Infracrveni spektri prikazani su u Dodatku na Slikama D2 (spojevi **1**, **2**, **8**), D4 (spojevi **6**, **12**, **13**), D6 (spoj **14**), D8 (spojevi **17**, **4**, **5**), D10 (**7**, **9**, **10**), D12 (spoj **18**), D14 (spojevi **21**, **22**, **23**) i D16 (spoj **24**).

U infracrvenim spektrima svih spojeva prisutne su široke vrpce srednjeg intenziteta u području od 3600 – 3100 cm^{-1} koje potječu od antisimetričnog i simetričnog istezanja N–H i O–H veza te upućuju na prisustvo vodikovih veza N–H \cdots O i O–H \cdots O. Uske vrpce srednjeg intenziteta karakteristične za istezanje veza C–O i C=O oksalatnog liganda prisutne su u području od 1690 – 1300 cm^{-1} . Intenzivne vrpce koje pripadaju simetričnom i antisimetričnom istezanju Mo–O_t i Mo–O_b–Mo prisutne su u području od 950 – 700 cm^{-1} .

§ 5. ZAKLJUČAK

Na nastajanje izo- i heteropolioksomolibdata utječu različiti čimbenici kao što su primjerice pH-vrijednost otopine, vrsta kationa, otapalo, temperatura i tlak. U okviru ove doktorske disertacije kao kationi koji kompenziraju naboj ovih anionskih vrsta korišteni su kompleksni kationi kobalta(III), $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ i $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$. Istraživan je utjecaj sljedećih čimbnika na nastajanje izo- i heteropolioksomolibdatnih soli:

- utjecaj dodatka monokarboksilnih i dikarboksilnih kiselina,
- utjecaj sintetske metode,
- utjecaj dodatka heteroatoma u reakcijsku smjesu.

Od monokarboksilnih kiselina korištene su mravlja, octena i propionska, a od dikarboksilnih oksalna, malonska i jantarna. pH-vrijednost otopina bila je u rasponu od 0,5 do 5,5. Reakcije su provedene pri sobnoj temperaturi, na temperaturi vrenja reakcijske smjese (refluks), pri povišenoj temperaturi i tlaku (hidrotermalni uvjeti) i u čvrstom stanju uz izlaganje pari vode.

Na temelju provedenog istraživanja može se zaključiti da

1. Vrsta i količina mono- i dikarboksilne kiseline utječe na nastajanje POMo različitih strukturnih tipova. Korištenje monokarboksilnih kiselina i kationa $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ pri sobnoj temperaturi i pri povišenoj temperaturi i tlaku rezultiralo je nastankom β -oktamolibdatnih soli neovisno o količini dodane kiseline te nije uočena razlika prilikom korištenja mravlje, octene ili propionske kiseline. Produkti dobiveni u reakcijama uz dodatak dikarboksilnih kiselina razlikuju se od produkata dobivenih u reakcijama s monokarboksilnim kiselinama. U reakcijama pri niskim koncentracijama malonske kiseline nastaje sol koja sadrži β -oktamolibdatni anion, dok je pri visokim koncentracijama malonske kiseline izoliran heteroPOM Kegginovog tipa u čiji sastav ulazi silicij. Nastanak ovog produkta posljedica je reakcije stakla i reakcijske smjese u danim uvjetima. U reakcijama s jantarnom kiselinom također su izolirani produkti koji sadrže β -oktamolibdatni anion, ali pri većim koncentracijama kiseline u sastav produkta ulazi i jantarna kiselina koja stvara vodikove veze s kompleksnim kationom Co(III). U reakcijama s najnižom koncentracijom jantarne kiseline izoliran je produkt koji sadrži polimerni γ -oktamolibdatni anion. Za razliku od ostalih korištenih kiselina, produkti

dobiveni u reakcijama s najnižom koncentracijom oksalne kiseline nisu sadržavali oktamolibdatne anione, već dinuklearni oksalatomolibdat ili ortomolibdat. Iz literature je poznato da zakiseljavanjem vodene otopine koja sadrži anion $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ispod $\text{pH} = 6$ nastaju α - i β -oktamolibdatni anioni, a γ -oktamolibdatni anion je međuprodukt pretvorbe α u β izomer. S obzirom da α -oktamolibdatne soli nastaju uglavnom iz nevodnih otapala ili smjese otapala uz prisustvo velikih organskih kationa, dobiveni produkti u skladu su s literaturnim podacima za područje pH -vrijednosti u kojima su se reakcije odvijale (između 1,0 i 5,5). Rezultati dobiveni korištenjem oksalne kiseline ne iznenađuju jer oksalna kiselina zbog svojih donornih svojstava stvara stabilne kelate s $\{\text{MoO}_4\}$ jedinkama i sprječava daljnu polimerizaciju, za razliku od formijata, acetata, propionata, malonata i sukcinata. Mogućnost izolacije ortomolibdatne soli pri niskim pH -vrijednostima upućuje na kompleksnu ravnotežu između aniona $[\text{MoO}_4]^{2-}$ i vrsta veće nuklearnosti. Vrsta izolirana u kristalnoj fazi ne mora nužno biti ona koja je prisutna u otopini u najvećoj količini. Primjerice, di- i trimolibdati mogu se izolirati iz vodenih otopina čija je pH -vrijednost između 6 i 7, a dominantan anion u otopini pri toj pH -vrijednosti je $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$.

2. Sintetski postupak i temperatura pri kojoj se reakcije odvijaju utječu na nastajanje POMo različitih strukturnih tipova. U reakcijama uz dodatak monokarboksilnih kiselina i jantarne kiseline izolirani su različiti produkti. Pri sobnoj temperaturi i pri povišenoj temperaturi i tlaku nastaju soli koje sadrže diskretni β -oktamolibdatni anion, dok samo povećanje temperature rezultira nastankom soli koje sadrže γ -(poli)oktamolibdatni anion. Povećanje temperature pospješuje kondenzaciju $\{\text{MoO}_4\}$ jedinica u vrste veće nuklearnosti zbog čega je bilo moguće izolirati polimerne γ -oktamolibdatne anione, međutim uvjeti autogenog tlaka sprječavaju daljnu polimerizaciju i rezultiraju izolacijom β -oktamolibdatne soli. Primjenom različitih sintetskih postupaka u reakcijama s oksalnom ili malonskom kiselinom nisu dobiveni različiti produkti. Reakcije mljevenja i izlaganja reakcijske smjese vodenoj pari rezultirale su nastankom polimernih γ -oktamolibdatnih soli u slučaju mravlje, octene i jantarne kiseline, β -oktamolibdatne soli u slučaju malonske kiseline, dimernog oksalatomolibdata u slučaju oksalne kiseline i ortomolibdatne soli u slučaju propionske kiseline. S obzirom da je pH -vrijednost definirana samo za otopine, nastanak oktamolibdatnih aniona ne može se

pripisati utjecaju pH-vrijednosti sustava, već učinku kiselina da se ponašaju kao predložci koji usmjeravaju reakciju prema nastanku oktamolibdatnih aniona.

3. Kation $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]^+$ stabilan je u kiselim otopinama te ulazi u sastav izoliranih spojeva, za razliku od $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ koji je podložan supstituciji CO_3^{2-} u kiselom mediju oksalatnim ligandom što je i očekivano s obzirom na manju stabilnost kelatnog prstena kojeg tvore metalni centar i karbonatni anion, a u slučaju ostalih mono- i dikarboksilnih kiselina nastaje produkt u kojem je kobaltov(III) kation koordiniran na polioksomolibdatnu jedinicu preko kisikovih atoma.
4. Dodatkom prekursora elemenata p- i d-bloka nastaju heteroPOMo različitih strukturnih tipova. U prisustvu Si(IV) ili Ge(IV) pri sobnoj temperaturi ili pri povišenoj temperaturi nastaju heteroPOMo Kegginovog tipa, dok u prisustvu Cr(III) ili Te(VI) nastaju heteroPOMo Andersonovog tipa. Poznato je da su heteroPOMo Andersonovog ili Kegginovog tipa dominantne vrste u otopinama čija pH-vrijednost je između 1 i 3 u slučaju Kegginovog te 4 i 6 u slučaju Andersonovog tipa, zbog čega ih je bilo moguće izolirati. Zbog veličine kationa Te(VI) i Cr(III) i preferiranog koordinacijskog broja 6, očekivano je da tvore heteroPOMo Andersonovog tipa, za razliku od Si(IV) i Ge(IV) koji preferiraju koordinacijski broj 4. Sintezom pri povišenoj temperaturi i tlaku bilo je još moguće izolirati heteroPOMo Andersonovog tipa s Ni(II), Co(II) i Al(III). Hidrotermalnom sintezom u uvjetima autogenog tlaka mijenja se topljivost reaktanata te se povećava njihova reaktivnost i moguće je izolirati (male količine) heteroPOMo nikla, kobalta i aluminija. Reakcijama u čvrstom stanju moguće je izolirati samo heteroPOMo Andersonovog tipa Cr(III), Te(VI) i Al(III), dok je u slučaju ostalih heteroelemenata izoliran γ -oktamolibdat. Razlika u izoliranim produktima reakcijama u čvrstom stanju naspram onih izoliranih iz vodene otopine upućuje na bitnu ulogu otapala i pH-vrijednosti otopine u procesu samoudruživanja POMo, posebice prilikom sinteze heteroPOMo Kegginovog tipa koji nastaju u uvjetima niske pH-vrijednosti.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. P. Ma, F. Hu, J. Wang, J. Niu, *Coord. Chem. Rev.*, **378** (2019) 281–309.
2. M. Najafi, A. Abbasi, M. Masteri-Farahani, H. Shahbaazi, M. Ahmadniai Motlagh, J. Janczak, *RSC Advances*, **6(36)** (2016) 29944–29949.
3. B. Botar, A. Ellern, R. Hermann, P. Kögerler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** (2019) 9080–9083.
4. A. V. Anyushin, A. Kondinski, T. N. Parac-Vogt, *Chem. Soc. Rev.*, **49** (2020), 382–432.
5. S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.*, **115** (2015) 4893–4962.
6. X. Wang, S. Zhang, X. Wang, G. Liu, H. Lin, H. Zhang, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 16580.
7. A. Misra, K. Kozma, C. Sterb, M. Nyman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020) 596 – 612.
8. A. K. Jassal, L. K. Rana, G. Hundal, *CrystEngComm*, **19**, (2017) 2021–2035.
9. M. Cindrić, V. Stilinović, M. Rubčić, G. Medak, D. Šišak Jung, V. Vrdoljak, *CrystEngComm*, **20** (2018) 1889–1898.
10. H. N. Miras, L. Vila-Nadal, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 43, 5679–5699.
11. B. K. Koo, U. Lee, *Inorg. Chim. Acta*, **359** (2006) 2067–2071
12. C. Mottillo, T. Friščić, *Molecules*, **22** (2017) 1–38.
13. X. Zhao, Y. Duan, F. Yang, W. Wei, Y. Xu, C. Hu, *Inorg. Chem.*, **56** (2017) 14506-14512.
14. X. Feng, C. Jia, J. Wang, X. Cao, P. Tang, W. Yuan, *Green Chem.*, **17** (2015) 3740–3745.
15. M. Cindrić, T. Hrenar, V. Damjanović, V. Stilinović, D. Kuzman, J. Pisk, I. Primožič, V. Vrdoljak, *Inorg. Chim. Acta*, **488** (2019) 80–85.
16. M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New York, 1983.
17. V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science*, **228** (1985) 533–541.
18. W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 132–134.
19. D. L. Kepert, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 1556–1558.
20. A. Goiffon, B. Spinner, *Rev. Chim. Minérale*, **12** (1975) 316–327.
21. F. Capitelli, M. Selim, K. K. Mukherjea, *Asian J. Chem.*, **18** (2006) 2856–2860.
22. M. Dittmann, E. Schweda, *Z. anorg. allg. Chem.*, **624** (1998) 2033–2037.
23. B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 849–854.
24. W. Bensch, P. Hug, R. Emmenegger, A. Reller, H.R. Oswald, *Mat. Res. Bull.*, **22** (1987) 447 – 454.
25. B.-Z. Lin, G.-H. Han, F. Geng, C. Ding, *Acta Cryst.*, **E62** (2006) m532–m534.

26. P. D. Battle, A. K. Cheetham, W. T. A. Harrison, N. J. Pollard, *J. Solid State Chem.*, **58** (1985) 221–225.
27. W. T. A. Harrison, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.*, **76** (1988) 328–333.
28. A. van der Lee, M. Beaurain, P. Armand, *Acta Cryst.*, **C64** (2008) i1–i4.
29. R. I. Maksimovskaya, G. M. Maksimov, *Inorg. Chem.*, **46** (2007) 3688–3695.
30. C.-Z. Lu, C.-D. Wu, H.-H. Zhang, J.-S. Huang, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 2649–2655.
31. J. Noack, F. Rosowski, R. Schlögl, A. Trunschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **14** (2014) 2730–2736.
32. V. W. Day, M. F. Friedrich, W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 6146–6148.
33. A. W. Armour, M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1493–1496.
34. M. Seleborg, *Acta. Chem. Scand.*, **21** (1967) 499–504.
35. G. D. Saraiva, W. Paraguassu, M. Maczka, P. T. C. Freire, F. F. de Sousa, J. Mendes Filho, *J. Raman Spectrosc.*, **42** (2011) 1114–1119.
36. S. A. Margaril, R. F. Klevtsova, *Kristallografiya*, **16** (1971) 742.
37. B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1398–1405.
38. N. Guillou, G. Férey, *J. Solid State Chem.*, **132** (1997) 224–227.
39. M. Ishaque Khan, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **213** (1993) 325–327.
40. W. Lasocha, J. Jansen, H. Schenk, *J. Solid State Chem.*, **116** (1995) 422–426.
41. B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2107–2112.
42. N. Sturkan, M. Cindrić, T. Kajfež, B. Kamenar, G. Giester, *Acta Cryst.*, **C56** (2000) e443–e444.
43. S. M. O. Quintal, H. I. S. Nogueira, H. M. Carapuça, V. Félix, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **21** (2001) 3196–3201.
44. B. Modéc, J. V. Brenčič, E. M. Burkholder, J. Zubieta, *Dalton trans.*, **24** (2003) 4618–4625.
45. M. Filowitz, W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2580–2581.
46. B. M. Gatehouse, B. K. Miskin, *Acta Cryst.*, **B31** (1975) 1293–1299.
47. N. Guillou, G. Férey, *J. Solid State Chem.*, **147** (1999) 240–246.
48. S.-F. Zhang, Y.-Q. Sun, G.-Y. Yang, *Acta Cryst.*, **C60** (2004) m299–m301.
49. M. Oszajca, L. Smrčok, W. Łasocha, *Acta Cryst.*, **C69** (2013) 1367–1372.
50. B. Božek, P. Neves, W. Łasocham A. A. Valente, *Appl. Catal. A: Gen.*, **564** (2018) 13–25.

51. P. Dahlstrom, J. Zubieta, B. Neaves, J. R. Dilworth, *Cryst. Struct. Commun.*, **11** (1982) 463.
52. S. Himeno, N. Ishii, M. Hasegawa, A. Saito, T. Hori, *Inorg. Chim. Acta*, **131** (1987) 11–13.
53. H. R. Allcock, E. C. Bissell, E. T. Shawl, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 2963–2968.
54. O. Nagano, Y. Sasaki, *Acta Cryst.*, **B35** (1979) 2387–2389.
55. T. Chatterjee, M. Sarma, S. K. Das, *J. Mol. Struct.*, **981** (2010) 34–39.
56. X. Wang, Y. Gao, E. Wang, L. Duan, X. Xu, C. Hu, *J. Mol. Struct.*, **691** (2004) 171–180.
57. S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, *Acta Cryst.*, **C47** (1991) 645–648.
58. S. Li, Z. Wang, T. S. A. Hor, J. Zhao, *Dalton Trans.*, **41** (2012) 1454–1456.
59. E. Topić, I. Landripet, M. Duguin, J. Pisk, I. Đilović, V. Vrdoljak, M. Rubčić, *New J. Chem.*, **44** (2020) 13357–13367.
60. N. Bebić, E. Topić, M. Mandarić, T. Hrenar, V. Vrdoljak, *CrystEngComm*, **23** (2021) 6949–6358.
61. A. Proust, R. Thouvenot, M. Chaussade, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta*, **224** (1994) 81–95.
62. J. L. Stark, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1165–1166.
63. A. R. Moore, H. Kwen, A. M. Beatty, E. A. Maatta, *Chem. Commun.*, (2000) 1793–1974.
64. Y. Wei, B. Xu, C. L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4083–4084.
65. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, R. Dreos, P. Siega, C. Tavagnacco, *Cryst. Growth Des.*, **10** (2010) 1373–1382.
66. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, J. Pisk, *CrystEngComm*, **13** (2011) 4382–4390.
67. M. R. Healey, S. P. Best, L. Goerigk, C. Ritchie, *Inorganics*, **3** (2015) 82–100.
68. X. Wang, H. Zhang, X. Wang, S. Zhang, J. Liu, H. Lin, G. Liu, *Inorg. Chem. Commun.*, **88** (2018) 60–64.
69. R. Tajgardo, A. Zarnegaryan, D. Elhamifar, *J. Photochem. Photobiol.*, **A430** (2022) 113960.
70. L.-S. Wang, C. Guo, D. Hu, Y.-X. Zhao, H.-H. Liu, Y.-J. Dong, S.-B. Sun, X. iu, K.-H. Hu, Y.-H. Wei, *Front. Chem.*, **10** (2022) 841151.
71. B. M. Gatehouse, P. Leverett, *Chem. Commun.*, **15** (1968) 901–902.
72. H. T. Evans Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **90(12)** (1968) 3275–3276.

73. H. T. Evans Jr., B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 505–514.
74. P. Gili, P. A. Lorenzo-Luis, A. Mederos, J. M. Arrieta, G. Germain, A. Castiñeiras, R. Carballo, *Inorg. Chim. Acta*, **295** (1999) 106–114.
75. S. S. Khandolkar, A. R. Naik, C. Näther, W. Bensch, B. R. Srinivasan, *J. Chem. Sci.*, **128(11)** (2016) 1737–1744.
76. S. S. Khandolkar, C. Näther, W. Bensch, B. R. Srinivasan, *J. Coord. Chem.*, **69(7)** (2016) 1166–1178.
77. T. Li, J. Lü, S. Gao, R. Cao, *Inorg. Chem. Commun.*, **10** (2007) 1342–1346.
78. A. G. Porter, H. Hu, X. Liu, A. Raghavan, S. Adhikari, D. R. Hall, D. J. Thompson, B. Liu, Y. Xia, T. Ren, *Dalton Trans.*, **47** (2018) 11882–11887.
79. J. Shang, X. Li, Y. Ren, H. Ding, J. Cao, R. He, B. Yin, H. He, *Dalton Trans.*, **52** (2023) 10058–10063.
80. M. R. Spiret, M. J. Polinski, B. Q. Mercado, E. M. Villa, *Crystals*, **12** (2022) 1201.
81. Y. Zhang, W.-D. Yu, B. Li, Z.-F. Chen, J. Yan, *Inorg. Chem.*, **58** (2019) 14876–14884.
82. V. Damjanović, J. Pisk, D. Kuzman, D. Augustin, V. Vrdoljak, V. Stilinović, M. Cindrić, *Dalton Trans.*, **48** (2019) 9974–9983.
83. D. Kuzman, V. Damjanović, V. Vrdoljak, V. Stilinović, M. Cindrić, *Inorg. Chim. Acta*, **510** (2020) 119765.
84. M. J. Schwing-Weill, F. Arnaud-Neu, *Bull. Chem. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 853.
85. J. Fuchs, H. Hartl, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **15** (1976) 375–376.
86. V. W. Day, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **99(3)** (1977) 952–953.
87. D. Hagrman, C. Sangregorio, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 3707–3709.
88. N. Alam, C. Feldmann, *Solid State Sci.*, **12** (2010) 471–475.
89. H.-M. Zeng, W.-H. Wu, C. Wang, Z.-G. Jiang, C.-H. Zhan, *Inorg. Chem. Front.*, **9** (2022) 78–82.
90. Y.-Y. Liu, J.-D. An, T.-T. Wang, Y. Li, B. Ding, *Inorg. Nano-Met. Chem.*, **51(7)** (2021) 976–984.
91. X.-L. Wang, R. Zhang, X. Wang, H.-Y. Lin, G.-C. Liu, H.-X. Zhang, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 1965–1974.

92. S. Himeno, H. Niiya, T. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70** (1997) 631–637.
93. W. G. Klemperer, W. J. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 8291–8293.
94. T. J. R. Weakley, *Polyhedron*, **1** (1982) 17–19.
95. A. Kitamura, T. Ozeki, A. Yagasaki, *Inorg. Chem.*, **36** (1997) 4275–4279.
96. J. Do, X. Wang, A. J. Jacobson, *J. Solid State Chem.*, **143** (1999) 77–85.
97. S. Lu, Y. Ke, J. Li, Y. Zhang, *Solid State Sci.*, **5** (2003) 317–320.
98. R. N. Devi, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **332** (2002) 72–78.
99. Wang, S. Li, J. Zhao, J. Niu, *Inorg. Chem. Commun.*, **9** (2006) 599–602.
100. A. B. Kama, R. Dessapt, H. Serier-Brault, M. Sidibe, D. Cheikh, A. K. Diop, R. Gautier, *J. Mol. Struct.*, **1141** (2017) 698–702.
101. X. Wang, D. Liu, H. Lin, G. Liu, X. Wang, M. Le, X. Rong, *CrystEngComm*, **18** (2016) 888–897.
102. M. H. Rosnes, C. Y. D.-L. Long, L. Cronin, *Dalton Trans.*, **41** (2012) 10071–10079.
103. M. L. Niven, J. J. Cruywagen, J. B. B. Heynes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 2007–2011.
104. E. M. McCarron III, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 6179–6181.
105. B. Kamenar, M. Penavić, B. Marković, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.*, **44** (1988) 1521–1523.
106. M. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68** (1995) 3055–3063.
107. K. J. Thorn, A. N. Sarjeant, A. J. Norquist, *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun.*, **61** (2005) m1665–m1667.
108. M. Evain, V. Petricek, V. Coué, R. Dessapt, M. Bujoli-Doeuff, S. Jobic, *Acta Crystallogr.*, **62** (2006) 790–797.
109. R. Atencio, A. Briceño, P. Silva, J. A. Rodríguez, J. C. Hanson, *New J. Chem.*, **31** (2007) 33–38.
110. Q.-G. Zhai, X.-Y. Wu, S.-M. Chen, Z.-G. Zhao, C.-Z. Lu, *Inorg. Chem.*, **46** (2007) 5046–5058.
111. H. S. Casalongue, S. J. Choyke, A. N. Sarjeant, J. Schrier, A. J. Norquist, *J. Solid State Chem.*, **182** (2009) 1297–1303.
112. M. Bartholomä, S. Jones, J. Zubieta, *Inorg. Chem. Commun.*, **14** (2011) 107–110.
113. H.-J. Du, Z.-Z. Shu, Y.-Y. Niu, L.-S. Song, Y. Zhu, *J. Solid State Chem.*, **190** (2012) 296–302.

114. T. Ito, K. Mikurube, K. Hasegawa, T. Matsumoto, K. Kosaka, H. Naruke, A. Koguchi, *Crystals*, **4** (2014) 42–52.
115. X. Wang, J. Sun, H. Lin, Z. Chemng, X. Wang, G. Liu, *Dalton Trans.*, **45** (2016) 12465–12478.
116. M. Tahmasebi, M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, J. T. Mague, A. Bauzá, A. Frontera, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.*, **75** (2019) 469–477.
117. J. F. Keggin, *Nature*, **131** (1933) 908–909.
118. A. Kondinski, T. N. Parac-Vogt, *Front. Chem.*, **6** (2018) 346.
119. D. Li, P. Ma, J. Niu, J. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, **392** (2019) 49–80.
120. D.-B. Dang, H. Gao, Y. Bai, X.-F. Hu, F. Yang, Y. Chen, J.-Y. Niu, *Inorg. Chem. Commun.*, **13** (2010) 37–40.
121. P. Wu, Y. Wang, B. Huang, Z. Xiao, *Nanoscale*, **13** (2021) 7119–7133.
122. E. Shima, *Nature*, **214** (1967) 170–171.
123. J. W. Zhang, Y. C. Huang, J. Hao and Y. G. Wei, *Inorg. Chem. Front.*, **4** (2017) 1215–1218.
124. Ozawa, Y. Hayashi and K. Isobe, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **47** (1991) 637–638.
125. A. Ogawa, H. Yamato, H. Ichida, A. Kobayashi and Y. Sasaki, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **44** (1988) 1879–1881.
126. A. Blažević, E. Al-Sayed, A. Roller, G. Giester and A. Rompel, *Chem. – Eur. J.*, **21** (2015) 4762–4771.
127. S. Himeno, S. Murata and K. Eda, *Dalton Trans.*, (2009) 6114–6119.
128. D. Honda, S. Ikegami, T. Inoue, T. Ozeki and A. Yagasaki, *Inorg. Chem.*, **46** (2007) 1464–1470.
129. Hasenknopf, R. Delmont, P. Herson and P. Gouzerh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **5** (2002) 1081–1087.
130. A. Müller, P. Kögerler, *Coord. Chem. Rev.*, **182** (1999) 3–17.
131. F. Bannani, S. Floquet, N. Leclerc-Laronze, M. Haouas, F. Taulelle, J. Marrot, P. Kögerler, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 19342–19345.
132. A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 1162–1167.

133. G. I. Chilas, H. N. Miras, M. J. Manos, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, M. Stylianou, A. D. Keramidis, T. A. Kabanos, *Pure Appl. Chem.*, **77** (2005) 1529–1538.
134. H. N. Miras, D. J. Stone, E. J. L. McInnes, R. G. Raptis, P. Baran, G. I. Chilas, M. P. Sigalas, T. A. Kabanos, L. Cronin, *Chem. Commun.*, **52** (2008) 4703–4705.
135. H. Sartzi, D. L. Long, S. Sproules, L. Cronin, H. N. Miras, *Chem. Eur. J.*, **24** (2018) 4399–4411.
136. N. I. Gumerova, A. Rompel, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 7568–7601.
137. N. I. Gumerova, A. Rompel, *Nature Rev. Chem.* **2** (2018) 0112.
138. J. J. Cruywagen, A. G. Draaijer, J. B. B. Heyns, E. A. Rohwer, *Inorg. Chim. Acta*, **331** (2002) 322–329.
139. C.-Y. Sun, S.-X. Liu, D. D. Liang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 1883–1888.
140. S.-H. Feng, G.-H. Li, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second edition)*, Elsevier, 2017., 73-104.
141. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. K. Grepioni, D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
142. M. Wilke, N. Casati, *Chem. Sci.*, **13** (2022) 1146-1151.
143. STARE Evaluation Software Version 16.30; Mettler–Toledo, GmbH, (2020).
144. OMNIC 9; Version 9.9.471, (2018).
145. Spectrum; Version 10.42.279; PerkinElmer, (2014).
146. Oxford Diffraction (2006). *CrysAlisCCD*, *CrysALisRED*. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England.
147. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **C71** (2015) 3-8.
148. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **32** (1999) 837-838.
149. O.V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R.J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, **42** (2009) 339-341.
150. A. L. Spek, *Acta. Cryst.*, **D65** (2015) 148-155.
151. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, **39** (2006) 453-457.
152. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
153. P. C. Junk, J. W. Steed, *Polyhedron*, **18** (1999) 3593-3597.
154. M. Mori, M. Shibata, E. Kyuno, K. Hoshiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31** (1958) 291-295.

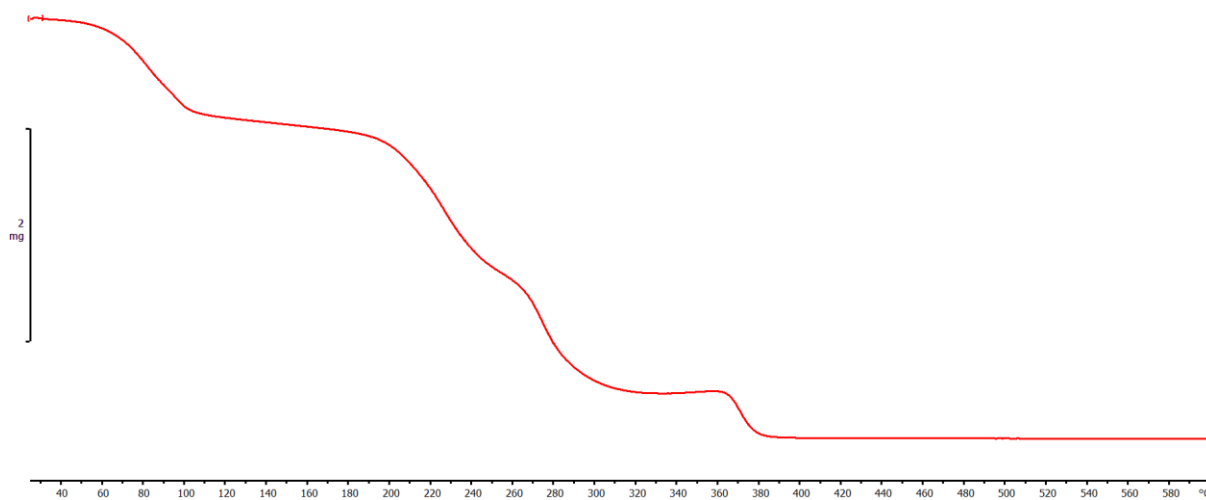
155. L. G. Wade Jr., *Organic Chemistry, 8th ed.*, Pearson, SAD, 2013., 945.
156. B. M. Gatehouse, B. K. Miskin, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **31** (1975) 1293–1299.
157. Q. Chen, L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 5946–5947.
158. I. Boesch, B. Buss, B. Krebs, *Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **30** (1974) 48-56.
159. T. Yamase, H. Naruke, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **5** (1991) 285-292.
160. A. S. Sukhikh, P. Khranenko, T. V. Basova, S. A. Gromilov, *J. Struct. Chem.*, **63** (2022) 310-317.
161. E. Cartuyvels, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, C. Gröller-Walrand, T. N. Parac-Vogt, *J. Inorg. Biochem*, **102** (2008) 1589-1598.
162. K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai, M. Miwa, *Polyhedron*, **6** (1987) 213-218.
163. V. Damjanović, D. Kuzman, V. Vrdoljak, S. Muratović, D. Žilić, V. Stilinović and M. Cindrić, *Cryst. Growth Des.*, **19** (2019) 6763–6773.
164. P. C. Bennett, M. E. Melcer, D. I. Siegel, J. P. Hasset, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52** (1988) 1521–1530.
165. *Organic Acids in Geological Processes*, ed. E. D. Pittman and M. D. Lewan, Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
166. K. G. Knauss and S. A. Copenhaver, *Appl. Geochem.*, **10** (1995) 17–33.
167. N. I. Gumerova, A. Rompel, *Chem. Soc. Rev.*, **49** (2021) 7568–7601.
168. S. Morete, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Dalton Trans.*, **42** (2013) 4353–4356.
169. F. A. Cotton, S. M. Morehouse, J. C. Wood, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1603–1608.
170. L. Cunha-Silva, B. Monteiro, M. Pillinger, I. S. Goncalves, J. Rocha, F. A. Almeida Paz, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **63** (2007) m376–m378.
171. A.-X. Tian, Y.-B. Fu, H.-T. Cui, J. Ying, M.-L. Yang, Y. Yang, X.-L. Wang, *New J. Chem.*, **43** (2019) 9980–9988.
172. P. Xiao, C. Simonnet-Jégat, F. Dumur, G. Shroddj, M.-A. Tehfe, J. P. Fouassier, D. Gimes, J. Lalevée, *Polym.Chem.*, **4** (2013) 4526–4530.
173. H. Ichida, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Acta Cryst.*, **B36** (1980) 1382–1387.
174. C. Pironti, R. Cucciniello, F. Camin, A. Tonto, O. Motta, A. Proto, *Anal. Chem.*, **89** (2017) 11413–11418.
175. C. Perinu, B. Arstad, K. -J. Jens, *Energy Procedia*, **37** (2013) 7310-7317.

176. K. V. Krishnamurty, G. M. Harris, *Chem. Rev.*, **61** (1961) 213–246.
177. A. F. Vaudo, E. R. Kantrowitz, M. Z. Hoffman, E. Papaconstantinou, J. F. Endicott, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 6655–6665.
178. B. Sarr, A. Mbaye, C. A. K. Diop, M. Sidibe, F. Melin, P. Hellwig, F. Maury, F. Senocq, P. Guionneau, M. Giorgi, R. Gautier, *Inorg. Chim. Acta.*, **491** (2019) 84–92.
179. N. Strukan, M. Cindrić, B. Kamenar, *Acta Cryst. Sec. C*, **56** (2000) 639–641.
180. K. R. Rodgers, R. K. Murmann, E. O. Schlemper, M. E. Shelton, *Inorg. Chem.*, **24(9)** (1985) 1313–1322.
181. E. Benory, A. Bino, D. Gibson, F. A. Cotton, Z. Dori, *Inorg. Chim. Acta*, **99** (1985) 137–142.
182. J. Zhao, L. Xu, *Inorg. Chim. Acta*, **361** (2008) 2385–2395.
183. N. Wooster, *Z. fur Krist. – Cryst. Mater.*, **80** (1931) 504–512.
184. B. Modec, D. Dolenc, J. V. Brenčić, *Inorg. Chim. Acta*, **360** (2007) 663–678.
185. D. Yang, S. Li, P. Ma, J. Wang, J. Niu, *Inorg. Chem.*, **52** (2013) 14034–14039.
186. D. Yang, Y. Liang, P. Ma, S. Li, J. Wang, J. Niu, *CrystEngComm*, **16** (2014) 8041–8046.
187. Y. Liang, S. Li, D. Yang, P. Ma, J. Niu, J. Wang, *J. Mater. Chem. C*, **3** (2015) 4632–4639.
188. Q. Gao, F. Li, Z. Sun, L. Xu, M. Sun, *Dalton Trans.*, **45** (2016) 2422–2425.
189. R. T. M. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 1747–1750.
190. C. E. Holloway, M. Melnik, *Main Group Met. Chem.*, **24** (2001) 681–726.
191. P. A. L. Luis, P. Martín-Zarza, A. Sanchez, C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina, X. Solans, P. Gili, *Inorg. Chim. Acta*, **277** (1998) 139–150.
192. X.-L. Wang, D.-N. Liu, H.-Y. Lin, N. Han, G.-C. Liu, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **25** (2015) 671–679.

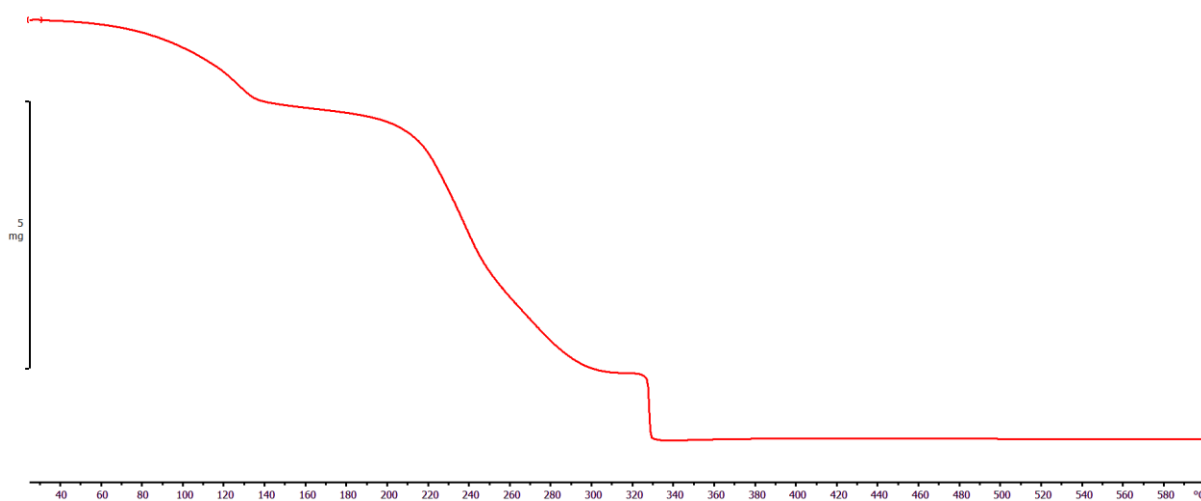
§ 7. DODATAK

Tablica D1. Kristalografski podatci za spojeve **1, 2 i 8.**

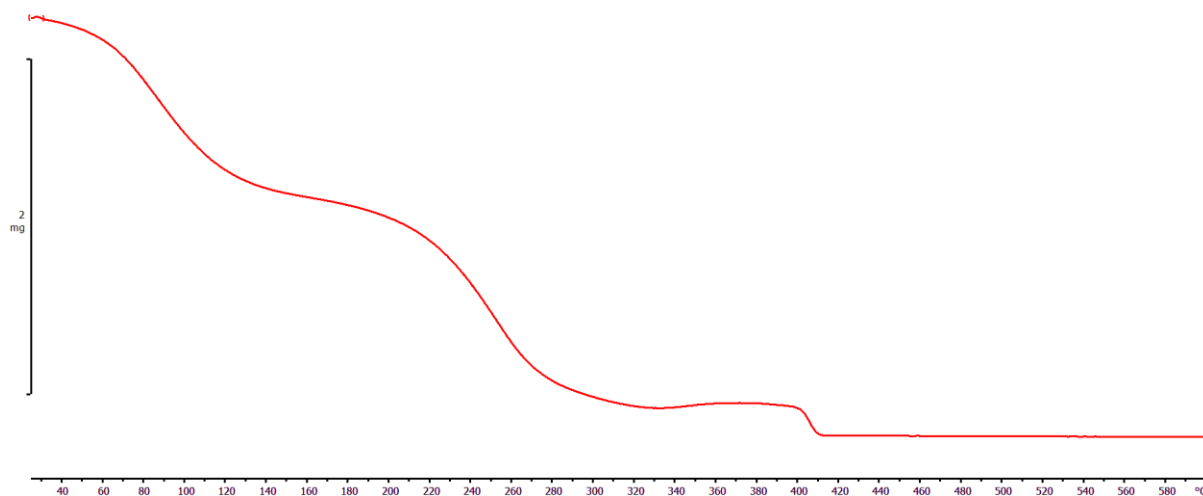
Spoj	1	2	8
Empirijska formula	$C_8H_{72}Co_4Mo_8N_{16}O_{54}$	$C_8H_{68}Co_4Mo_8N_{16}O_{52}$	$Co_2H_{21}Mo_5N_7O_{23}$
M_r	2260,05	2224,02	1094,83
T/K	170	170	170
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P-1$	$P-1$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	8,51130(10)	8,51020(10)	9,3392(4)
$b/\text{Å}$	13,7625(2)	13,7353(2)	28,0114(9)
$c/\text{Å}$	13,9561(2)	13,95510(10)	9,6973(4)
$\alpha/^\circ$	93,0160(10)	95,0810(10)	90
$\beta/^\circ$	107,3180(10)	107,1720(10)	102,988(4)
$\gamma/^\circ$	103,2230(10)	102,5790(10)	90
$V/\text{Å}^3$	1506,42(4)	1500,51(3)	2471,95(17)
Z	1	1	4
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,491	2,528	2,915
μ/mm^{-1}	22,726	22,775	31,395
$F(000)$	1108,0	1088,0	2072,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,45 \times 0,27 \times 0,05$	$0,17 \times 0,1 \times 0,04$	$0,08 \times 0,05 \times 0,03$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	8,806 do 154,488	6,684 do 154,914	6,31 do 156,472
Raspon indeksa refleksa	$-10 \leq h \leq 10, -17 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 17$	$-10 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 17$	$-11 \leq h \leq 11, -35 \leq k \leq 33, -10 \leq l \leq 12$
Broj prikupljenih refleksa	45721	38779	26766
Broj neovisnih refleksa	6014 [$R_{\text{int}} = 0,1427, R_{\text{sigma}} = 0,0549$]	5998 [$R_{\text{int}} = 0,0515, R_{\text{sigma}} = 0,0258$]	5035 [$R_{\text{int}} = 0,0670, R_{\text{sigma}} = 0,0360$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	6014/5/427	5998/3/424	5035/0/351
Prikladnost modela na F^2	1,067	1,044	1,078
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0613, wR_2 = 0,1710$	$R_1 = 0,0326, wR_2 = 0,0857$	$R_1 = 0,0623, wR_2 = 0,1458$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0656, wR_2 = 0,1782$	$R_1 = 0,0344, wR_2 = 0,0868$	$R_1 = 0,0673, wR_2 = 0,1488$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	2,75/-2,06	1,89/-1,00	1,46/-1,48



(a)

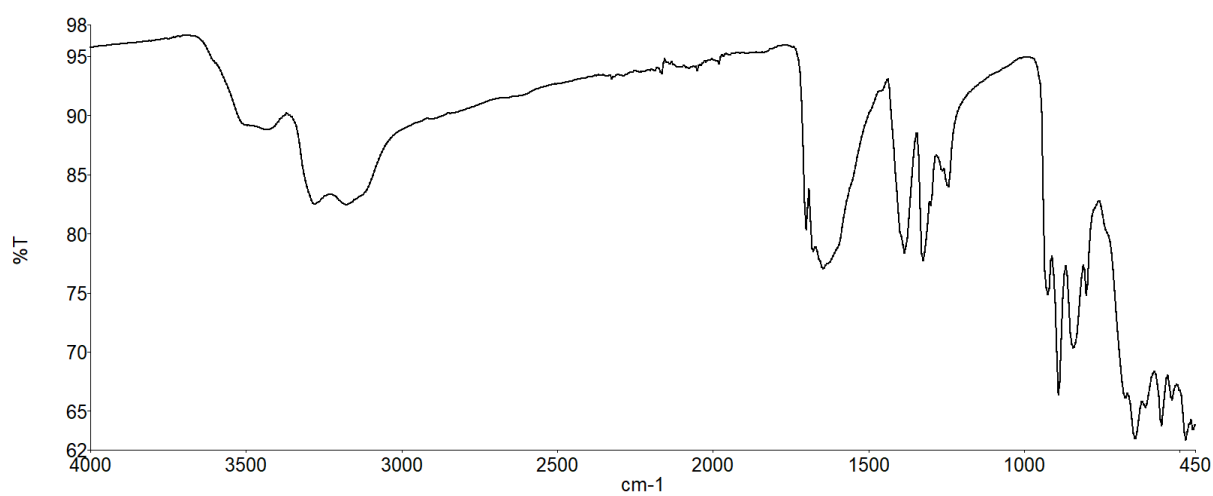


(b)

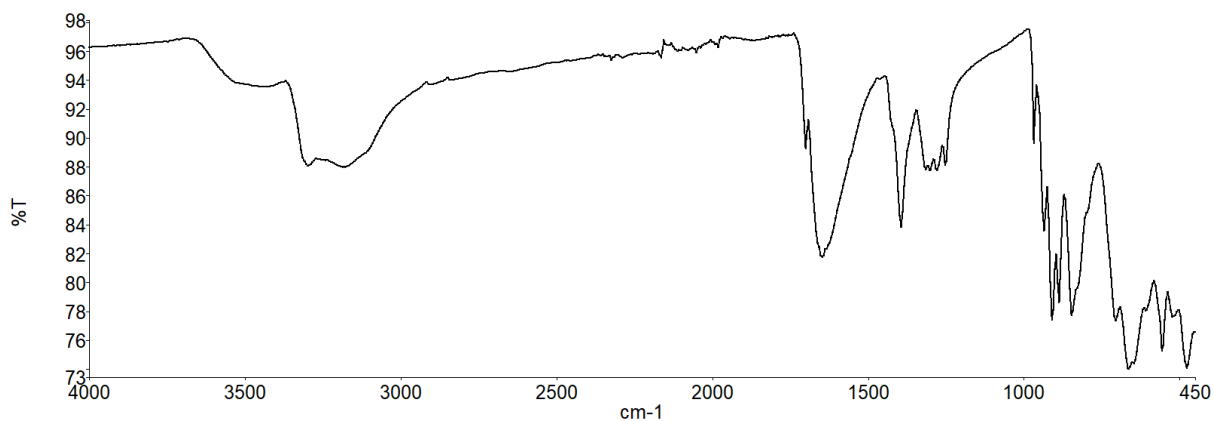


(c)

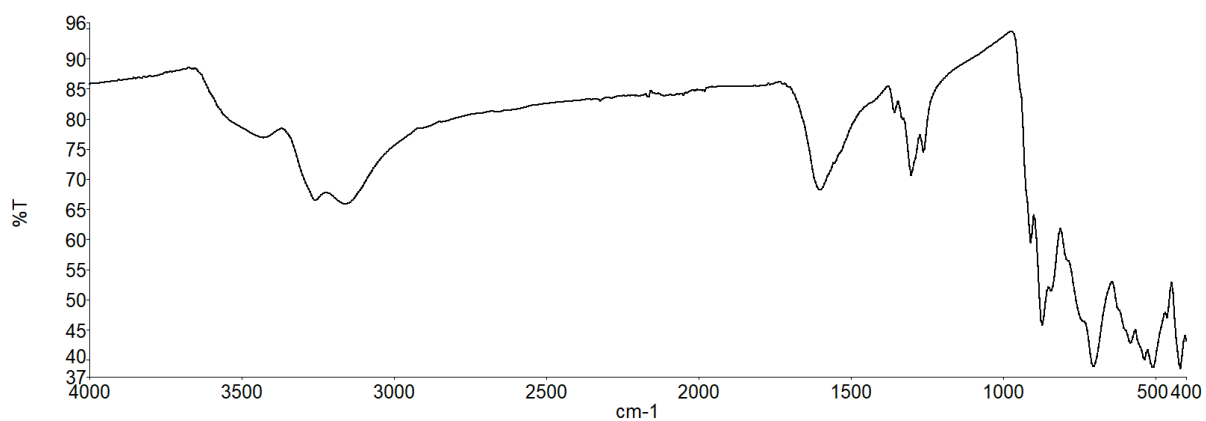
Slika D1. Termogravimetrijske krivulje spojeva: (a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**);
(b) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**); (c) $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**).



(a)



(b)



(c)

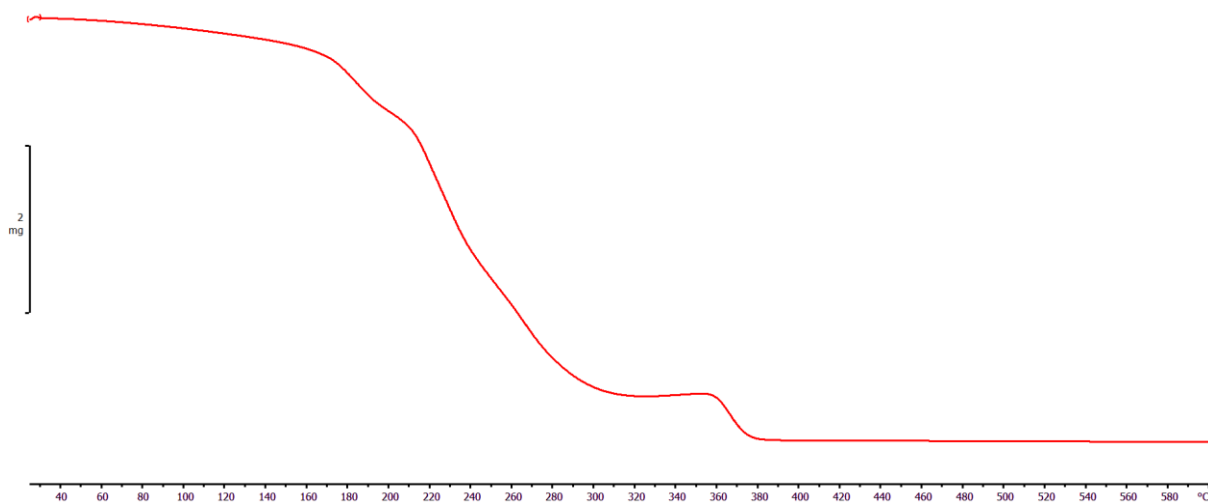
Slika D2. Infracrveni spektri spojeva: (a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**);
(b) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**); (c) $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**).

Tablica D2. Kristalografski podatci za spojeve 6, 12 i 13.

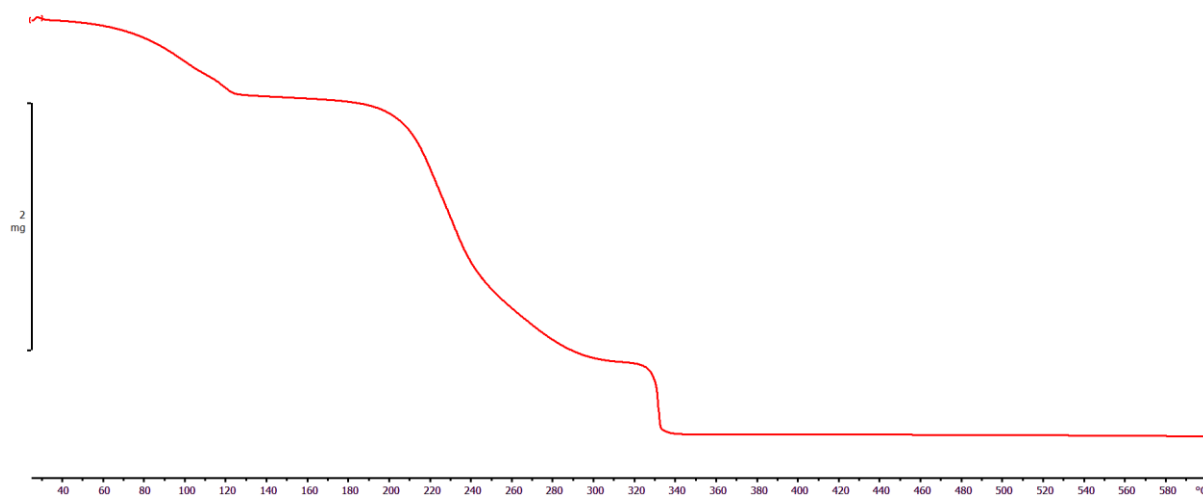
Spoj	6	12	13
Empirijska formula	$C_8H_{72}Co_4Mo_8N_{16}Na_2O_{55}$	$C_8H_{64}Co_4Mo_8N_{16}O_{50}$	$C_{10}H_{80}Co_5Mo_8N_{21}O_{55}$
M_r	2322,03	2187,99	2437,09
T/K	170	100	170
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P-1$	$P2_1/c$	$P-1$
$a/\text{Å}$	9,4465(3)	9,99760(10)	11,3705(2)
$b/\text{Å}$	10,7769(3)	20,6814(3)	16,4980(3)
$c/\text{Å}$	15,2702(4)	13,4605(2)	18,9464(2)
$\alpha/^\circ$	106,856(2)	90	85,0390(10)
$\beta/^\circ$	93,852(2)	95,0550(10)	78,3770(10)
$\gamma/^\circ$	96,451(2)	90	80,276(2)
$V/\text{Å}^3$	1470,20(7)	2772,33(6)	3426,20(10)
Z	1	2	2
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,623	2,621	2,362
μ/mm^{-1}	23,462	24,610	21,904
$F(000)$	1138,0	2136,0	2394,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,08 \times 0,07 \times 0,03$	$0,12 \times 0,10 \times 0,01$	$0,02 \times 0,02 \times 0,06$
Zračenje	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	6,082 do 155,206	7,858 do 154,576	4,768 to 158,75
Raspon indeksa refleksa	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 9, -18 \leq l \leq 19$	$-12 \leq h \leq 12, -24 \leq k \leq 25, -16 \leq l \leq 15$	$-14 \leq h \leq 14, -20 \leq k \leq 18, -23 \leq l \leq 23$
Broj prikupljenih refleksa	18029	21943	110015
Broj neovisnih refleksa	5951 [$R_{\text{int}} = 0,0438, R_{\text{sigma}} = 0,0391$]	5636 [$R_{\text{int}} = 0,0686, R_{\text{sigma}} = 0,0531$]	14088 [$R_{\text{int}} = 0,1424, R_{\text{sigma}} = 0,0656$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	5951/1/443	5636/0/395	14088/0/940
Prikladnost modela na F^2	1,073	1,057	1,079
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0355, wR_2 = 0,0995$	$R_1 = 0,0553, wR_2 = 0,1561$	$R_1 = 0,0856, wR_2 = 0,2298$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0382, wR_2 = 0,1012$	$R_1 = 0,0588, wR_2 = 0,1596$	$R_1 = 0,1028, wR_2 = 0,2486$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	0,95/-1,30	2,71/-2,05	2,91/-2,17



(a)

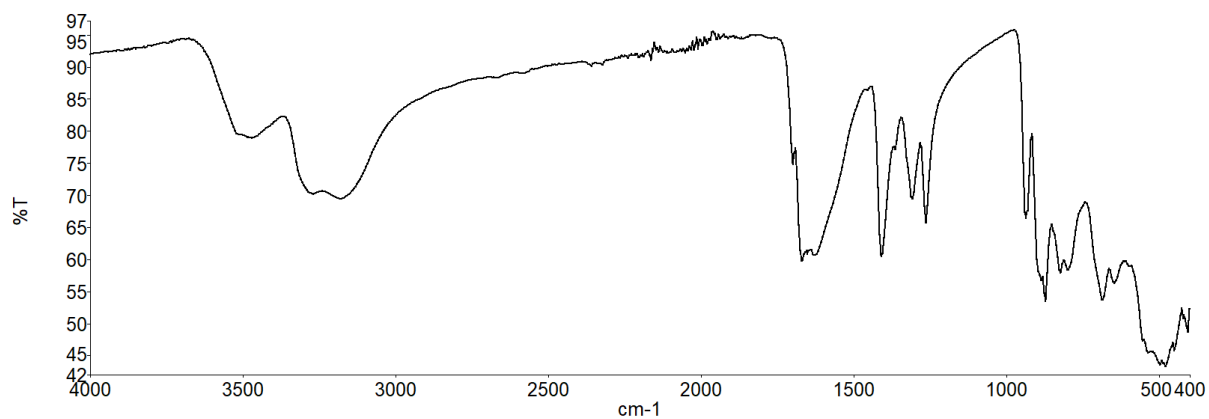


(b)

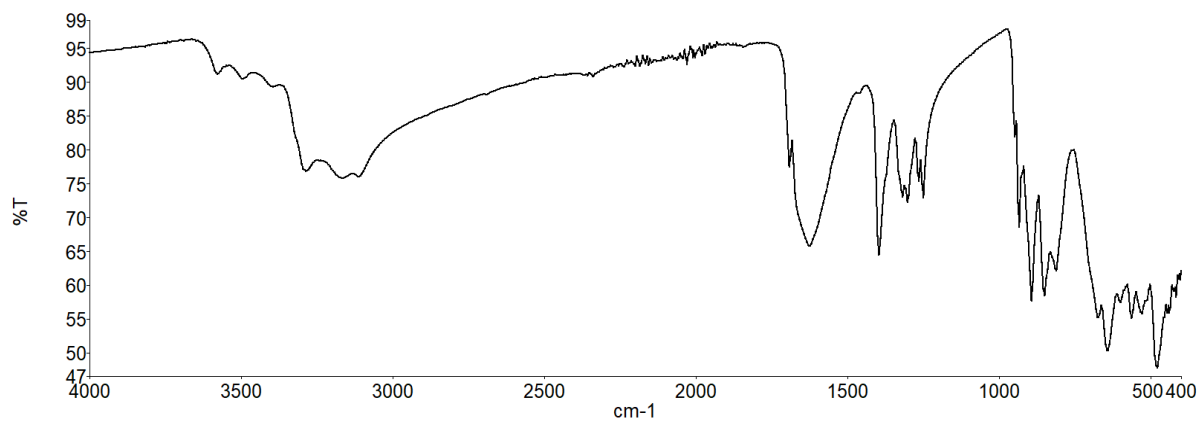


(c)

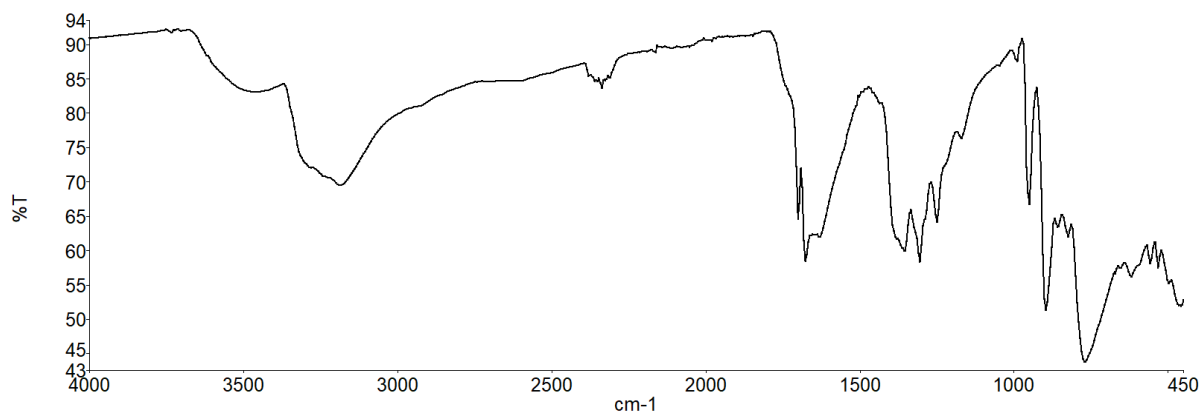
Slika D3. Termogravimetrijske krivulje spojeva: (a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**6**);
(b) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma I) (**12**); (c)
 $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_5[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**13**).



(a)



(b)

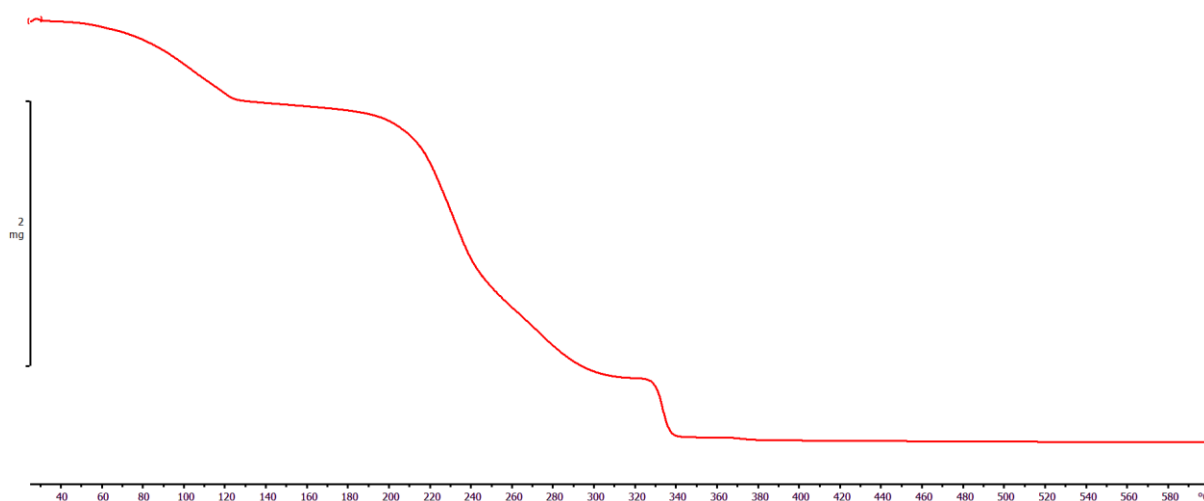


(c)

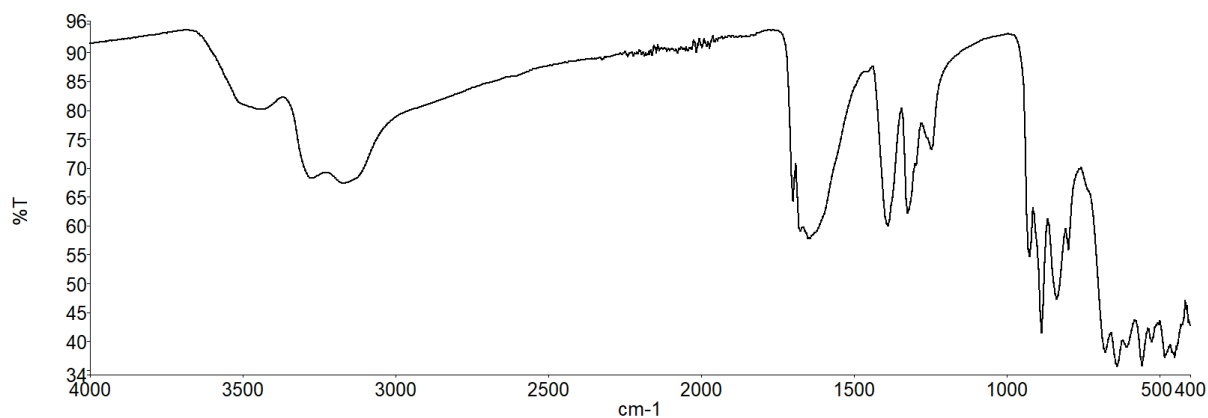
Slika D4. Infracrveni spektri spojeva: (a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**6**);
(b) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma I) (**12**); (c)
 $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_5[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**13**).

Tablica D3. Kristalografski podatci za spojeve 14, 15 i 16.

Spoj	14	15	16
Empirijska formula	$C_8H_{80}Co_4Mo_8N_{16}O_{58}$	$C_6H_{56}Co_4Mo_6N_{12}O_{43}$	$C_{16}H_{112}Co_8Mo_{16}N_{32}O_{92}$
M_r	2332,12	1795,98	4231,85
T/K	170	293	293
Kristalni sustav	triklinski	monoclinic	triklinski
Prostorna grupa	$P-1$	$C2/c$	$P-1$
$a/\text{Å}$	11,5181(3)	22,197(3)	11,7837(3)
$b/\text{Å}$	12,4156(3)	10,0390(16)	12,5652(2)
$c/\text{Å}$	12,6190(2)	21,128(4)	20,6823(4)
$\alpha/^\circ$	89,522(2)	90	91,8640(10)
$\beta/^\circ$	65,036(2)	100,962(18)	101,574(2)
$\gamma/^\circ$	70,301(2)	90	99,735(2)
$V/\text{Å}^3$	1521,15(7)	4622,1(14)	2949,84(11)
Z	1	4	1
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,546	2,581	2,382
μ/mm^{-1}	22,586	25,004	23,046
$F(000)$	1148,0	3520,0	2056,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,03 \times 0,07 \times 0,04$	$0,05 \times 0,01 \times 0,02$	$0,06 \times 0,10 \times 0,08$
Zračenje	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	7,658 to 154,306	8,114 to 156,352	7,154 to 154,91,4
Raspon indeksa refleksa	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 10, -15 \leq l \leq 15$	$-24 \leq h \leq 27, -10 \leq k \leq 12, -19 \leq l \leq 26$	$-14 \leq h \leq 14, -12 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 26$
Broj prikupljenih refleksa	18953	6007	43082
Broj neovisnih refleksa	6151 [$R_{\text{int}} = 0,0520, R_{\text{sigma}} = 0,0458$]	3317 [$R_{\text{int}} = 0,0421, R_{\text{sigma}} = 0,0563$]	12083 [$R_{\text{int}} = 0,0661, R_{\text{sigma}} = 0,0550$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	6151/0/454	3317/0/341	12083/0/765
Prikladnost modela na F^2	1,032	1,033	1,038
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0414, wR_2 = 0,1113$	$R_1 = 0,0477, wR_2 = 0,1295$	$R_1 = 0,0595, wR_2 = 0,1742$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0436, wR_2 = 0,1143$	$R_1 = 0,0538, wR_2 = 0,1350$	$R_1 = 0,0652, wR_2 = 0,1789$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	1,51/-1,43	0,93/-0,87	3,75/-2,15



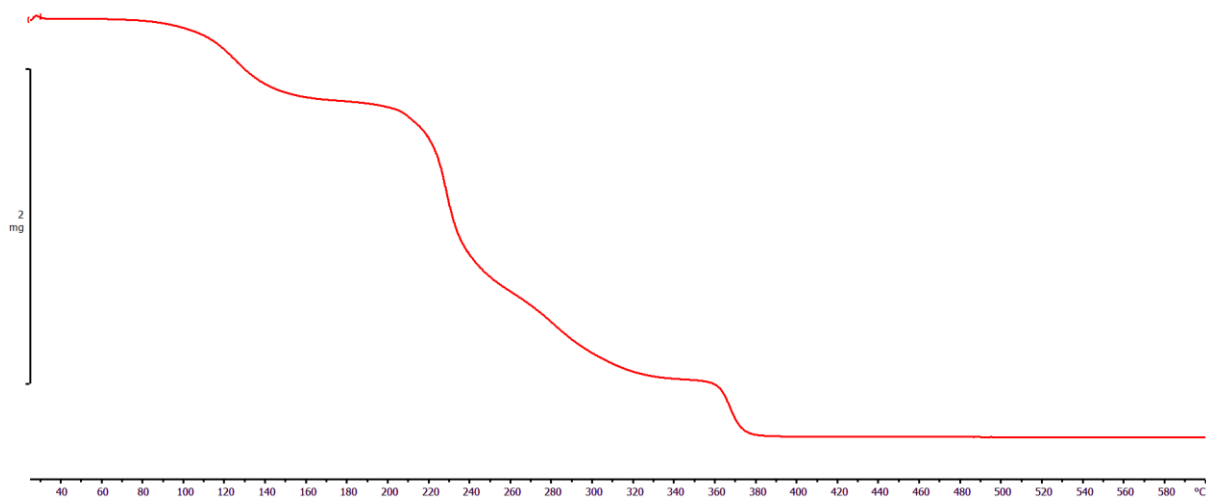
Slika D5. Termogravimetrijska krivulja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (14).



Slika D6. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (14).

Tablica D4. Kristalografski podatci za spojeve 17, 4 i 5.

Spoj	17	4	5
Empirijska formula	$C_8H_{64}Co_4Mo_8N_{16}O_{50}$	$C_8H_{36}Co_2Mo_2N_8O_{27}$	$C_8H_{60}Co_4Mo_{12}N_{16}O_{62}Si$
M_r	2187,99	986,19	2787,81
T/K	293	170	298
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	tetragonal
Prostorna grupa	$P-1$	$P-1$	$I4_1/a$
$a/\text{Å}$	11,3580(8)	7,4297(2)	16,6637(3)
$b/\text{Å}$	12,1790(11)	10,3770(3)	16,6637(3)
$c/\text{Å}$	12,9471(9)	10,9734(4)	23,1974(6)
$\alpha/^\circ$	94,468(6)	66,911(3)	90
$\beta/^\circ$	113,701(7)	74,016(3)	90
$\gamma/^\circ$	116,024(8)	87,852(2)	90
$V/\text{Å}^3$	1401,5(2)	745,79(4)	6441,4(3)
Z	1	1	4
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,592	2,196	2,875
μ/mm^{-1}	24,340	16,403	3,403
$F(000)$	1068,0	494,0	5368,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,11 \times 0,02 \times 0,03$	$0,11 \times 0,1 \times 0,05$	$0,2 \times 0,17 \times 0,15$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	7,842 to 156,404	9,136 to 160,526	8,496 to 65,688
Raspon indeksa refleksa	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 16$	$-8 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 13$	$-22 \leq h \leq 25, -23 \leq k \leq 21, -35 \leq l \leq 19$
Broj prikupljenih refleksa	16585	23798	22807
Broj neovisnih refleksa	5656 [$R_{\text{int}} = 0,0621, R_{\text{sigma}} = 0,0532$]	3180 [$R_{\text{int}} = 0,0904, R_{\text{sigma}} = 0,0430$]	5493 [$R_{\text{int}} = 0,0250, R_{\text{sigma}} = 0,0228$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	5656/1/409	3180/0/226	5493/1/245
Prikladnost modela na F^2	1,116	1,075	1,087
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0522, wR_2 = 0,1554$	$R_1 = 0,0343, wR_2 = 0,0911$	$R_1 = 0,0315, wR_2 = 0,0700$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0556, wR_2 = 0,1591$	$R_1 = 0,0355, wR_2 = 0,0919$	$R_1 = 0,0411, wR_2 = 0,0746$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	1,67/-2,09	1,03/-1,18	1,66/-1,39



(a)

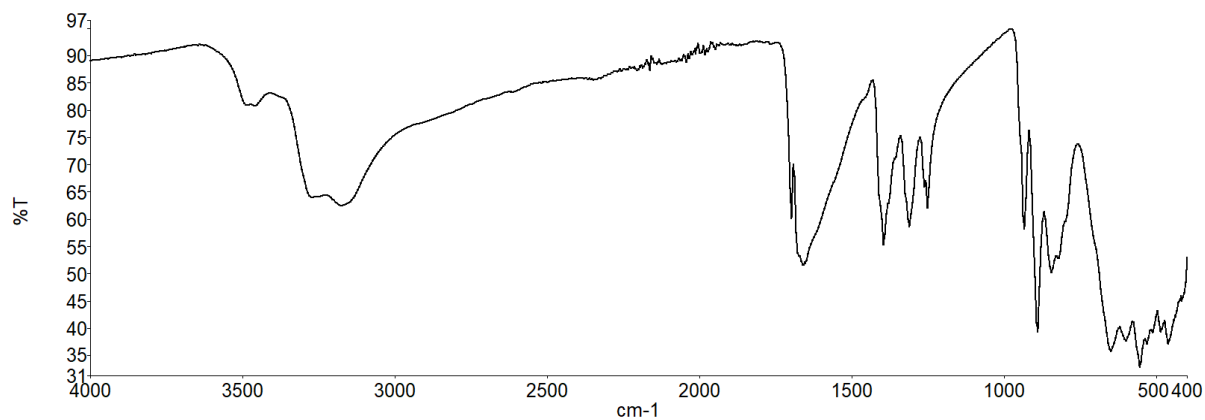


(b)

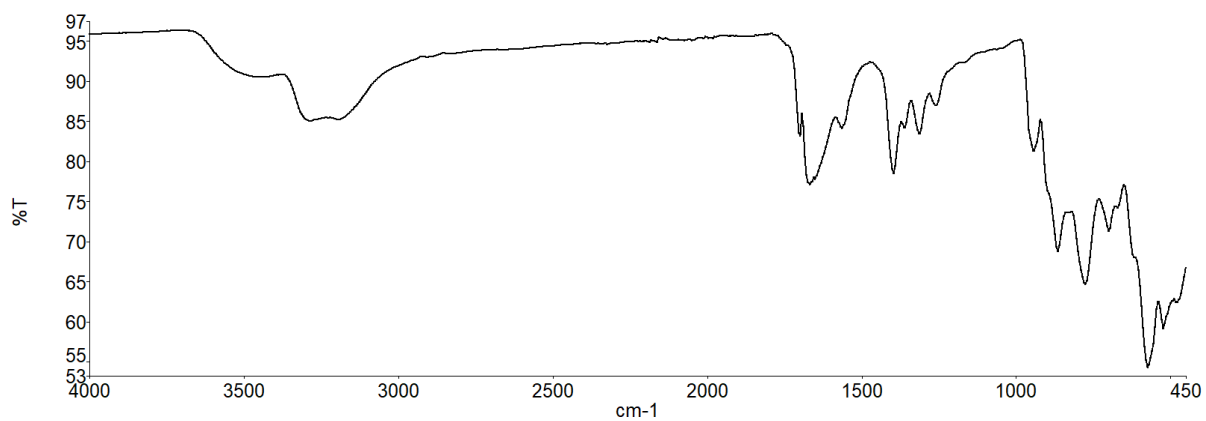


(c)

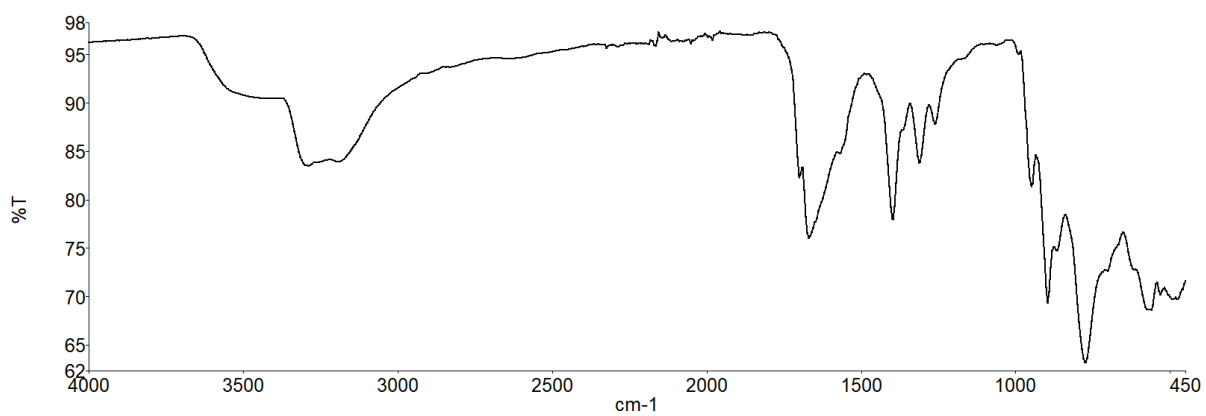
Slika D7. Termogravimetrijske krivulje spojeva: (a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma II) (**17**); (b) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**); (c) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{SiMO}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**).



(a)



(b)



(c)

Slika D8. Infracrveni spektri spojeva: (a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma II) (**17**); (b) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**); (c) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{SiMO}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**).

Tablica D5. Kristalografski podatci za spojeve 7, 9 i 10.

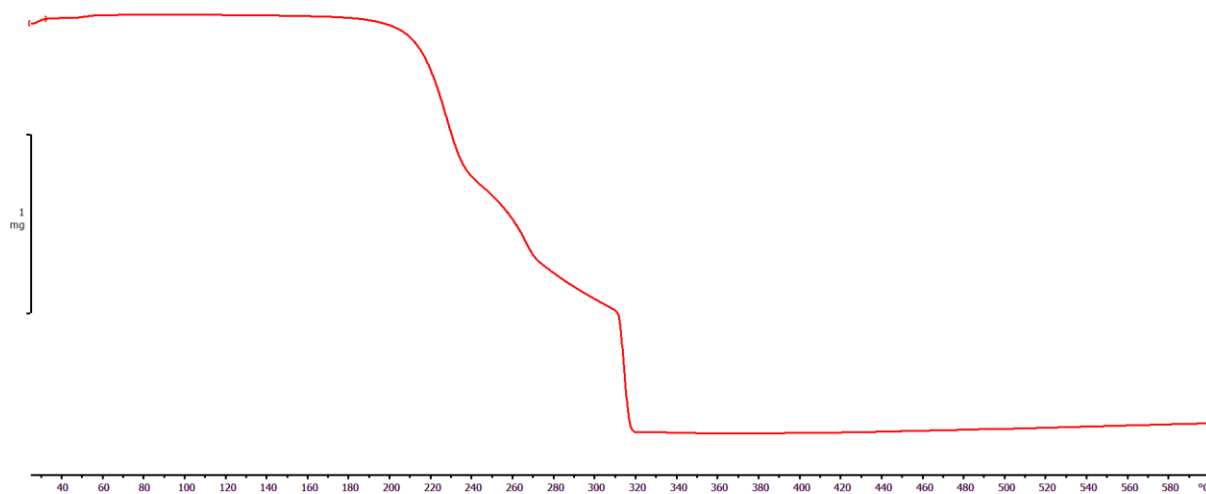
Spoj	7	9	10
Empirijska formula	$C_{12}H_{62}Co_4Mo_8N_{16}O_{50}$	$C_4H_{16}O_{13}N_4MoNaCo$	$C_{14}H_{62}N_{16}O_{43}Co_4Mo_3$
M_r	2234,01	506,07	1666,33
T/K	170	150	150
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P-1$	$P2_1/c$	$P-1$
$a/\text{Å}$	8,4824(2)	8,0975(2)	12,8695(4)
$b/\text{Å}$	13,3673(2)	11,9126(3)	17,6441(5)
$c/\text{Å}$	14,0305(2)	15,0744(4)	25,3842(7)
$\alpha/^\circ$	84,2600(10)	90	103,533(2)
$\beta/^\circ$	73,105(2)	100,603(2)	101,392(2)
$\gamma/^\circ$	71,519(2)	90	106,284(2)
$V/\text{Å}^3$	1443,65(5)	1429,28(6)	5160,9(3)
Z	1	4	4
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,570	2,352	2,145
μ/mm^{-1}	23,654	2,150	2,089
$F(000)$	1090,0	1008,0	3344,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,22 \times 0,17 \times 0,05$	$0,34 \times 0,31 \times 0,27$	$0,46 \times 0,19 \times 0,09$
Zračenje	Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	6,584 to 154,106	8,176 to 54	7,55 to 52
Raspon indeksa refleksa	$-10 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 17$	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 19$	$-15 \leq h \leq 14, -21 \leq k \leq 21, -31 \leq l \leq 31$
Broj prikupljenih refleksa	34979	9164	44533
Broj neovisnih refleksa	5921 [$R_{\text{int}} = 0,0558, R_{\text{sigma}} = 0,0264$]	3110 [$R_{\text{int}} = 0,0210, R_{\text{sigma}} = 0,0283$]	19738 [$R_{\text{int}} = 0,0381, R_{\text{sigma}} = 0,0703$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	5921/1/422	3110/4/237	19738/19/1493
Prikladnost modela na F^2	1,075	1,077	1,026
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0316, wR_2 = 0,0902$	$R_1 = 0,0220, wR_2 = 0,0680$	$R_1 = 0,0599, wR_2 = 0,1512$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0328, wR_2 = 0,0909$	$R_1 = 0,0304, wR_2 = 0,0691$	$R_1 = 0,0927, wR_2 = 0,1601$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	1,65/-0,77	0,39/-0,60	5,16/-2,20



(a)

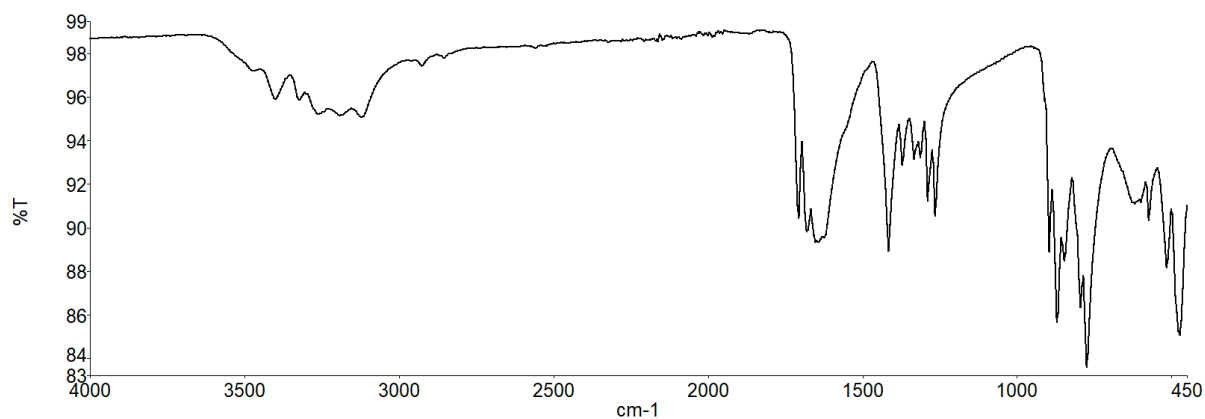


(b)

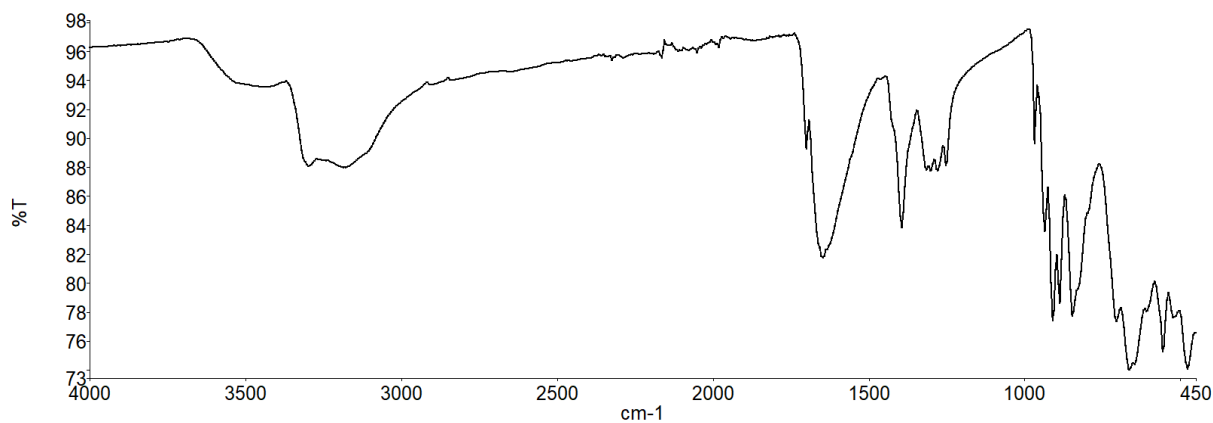


(c)

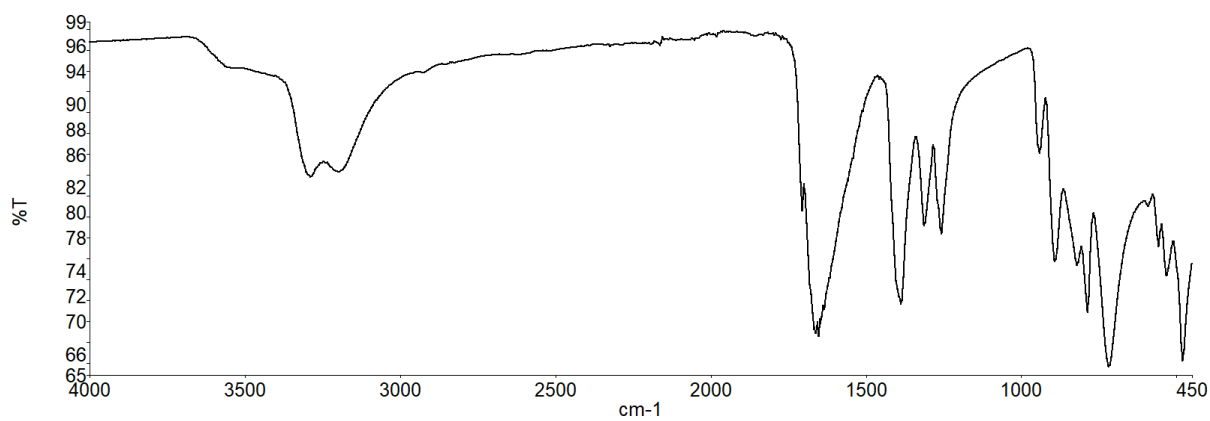
Slika D9. Termogravimetrijske krivulje spojeva: (a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (**7**);
(b) $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**);
(c) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**10**).



(a)



(b)

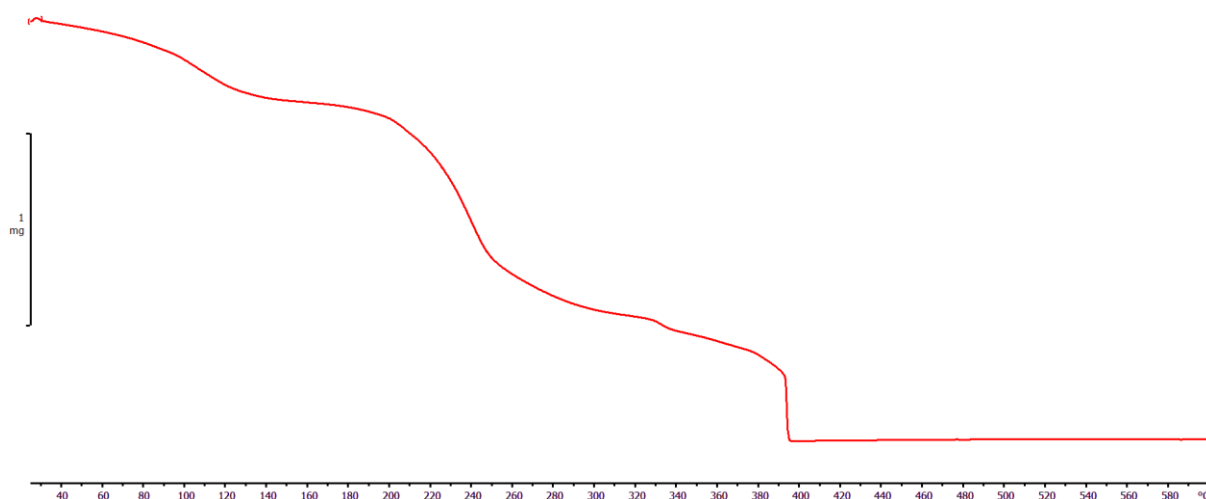


(c)

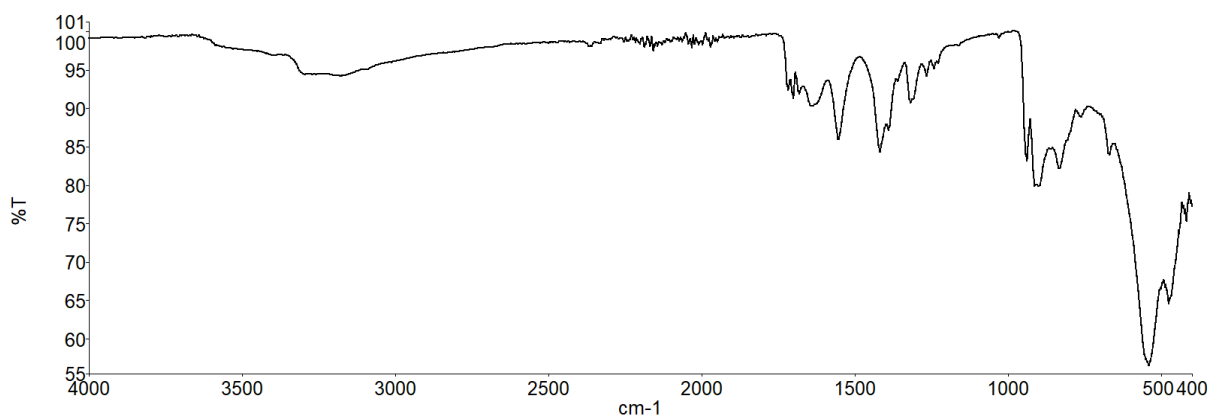
Slika D10. Infracrveni spektri spojeva: (a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (**7**);
(b) $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**);
(c) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**10**).

Tablica D6. Kristalografski podatci za spojeve 18, 19.

Spoj	18	19
Empirijska formula	$C_8H_{34}Co_2Mo_4N_8O_{27}$	$C_8H_{66}Co_4Mo_8N_{16}O_{51}$
M_r	1176,05	2206,00
T/K	170	170
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	$I2/a$	$P-1$
$a/\text{Å}$	27,0622(3)	7,9160(2)
$b/\text{Å}$	7,36240(10)	12,5833(3)
$c/\text{Å}$	33,9652(4)	15,4115(3)
$\alpha/^\circ$	90	108,216(2)
$\beta/^\circ$	92,8440(10)	94,540(2)
$\gamma/^\circ$	90	103,045(2)
$V/\text{Å}^3$	6758,98(14)	1401,85(6)
Z	8	1
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,311	2,592
μ/mm^{-1}	20,303	24,355
$F(000)$	4608,0	1060,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,13 \times 0,01 \times 0,01$	$0,31 \times 0,05 \times 0,02$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	6,54 to 154,736	7,67 to 160,022
Raspon indeksa refleksa	$-33 \leq h \leq 33, -9 \leq k \leq 9, -42 \leq l \leq 42$	$-9 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 16, -19 \leq l \leq 19$
Broj prikupljenih refleksa	89140	44530
Broj neovisnih refleksa	7091 [$R_{\text{int}} = 0,1088, R_{\text{sigma}} = 0,0466$]	5969 [$R_{\text{int}} = 0,1433, R_{\text{sigma}} = 0,0617$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	7091/0/459	5969/0/406
Prikladnost modela na F^2	1,050	1,116
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0523, wR_2 = 0,1464$	$R_1 = 0,0555, wR_2 = 0,1546$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0639, wR_2 = 0,1559$	$R_1 = 0,0618, wR_2 = 0,1662$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	3,19/-1,88	1,75/-2,20



Slika D11. Termogravimetrijska krivulja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (**18**).



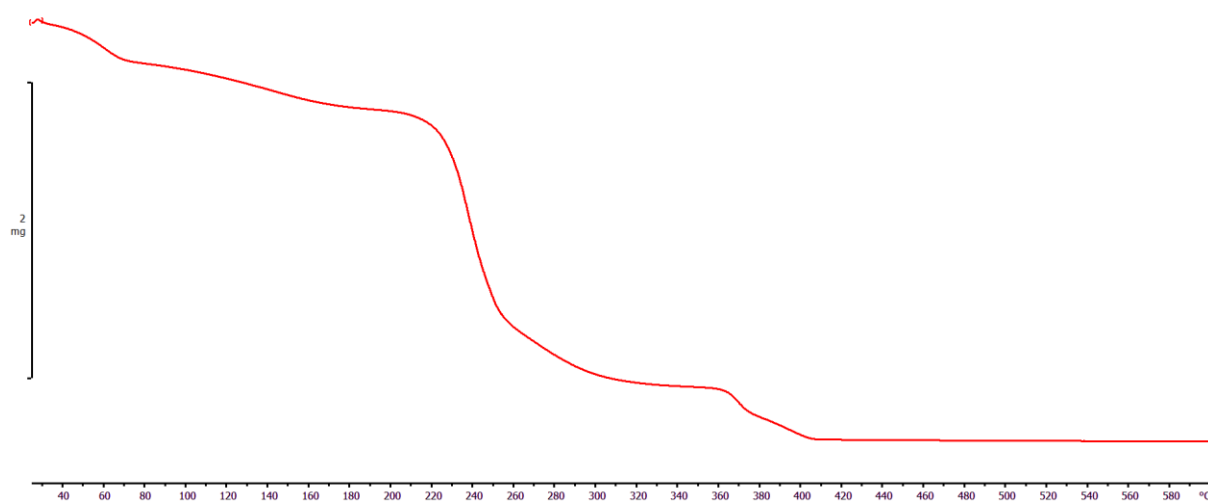
Slika D12. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (**18**).

Tablica D7. Kristalografski podatci za spojeve 21, 22 i 23.

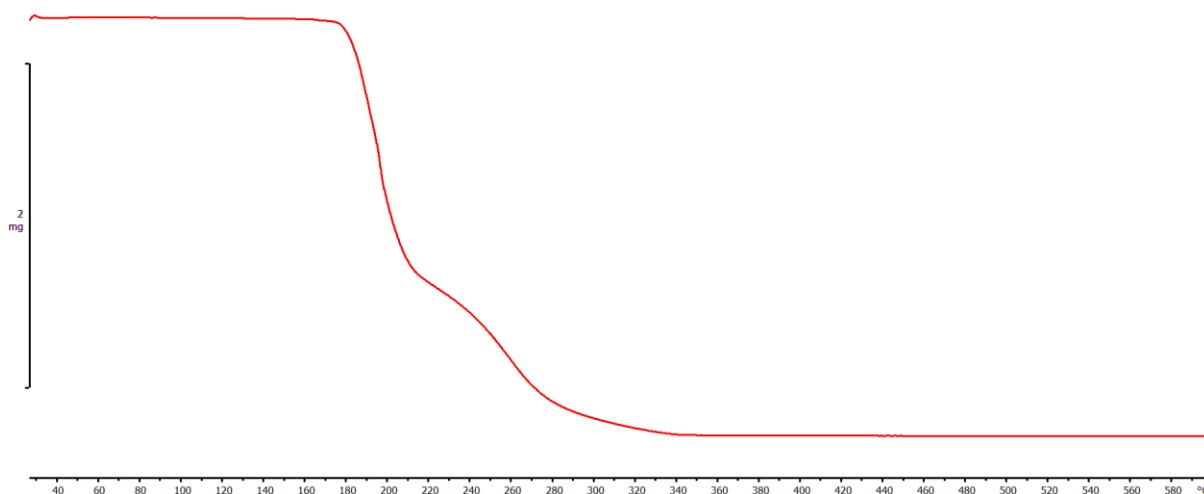
Spoj	21	22	23
Empirijska formula	$C_6H_{56}Co_3CrMo_6N_{12}O_{43}$	$C_{12}H_{102}Co_6Mo_6N_{24}O_{60}Te$	$C_8H_{60}Co_4GeMo_{12}N_{16}O_{62}$
M_r	1789,05	2599,99	2832,31
T/K	293	293	293
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	tetragonski
Prostorna grupa	$C2/c$	$P-1$	$I4_1/a$
$a/\text{Å}$	22,6225(6)	11,2591(6)	16,67300(10)
$b/\text{Å}$	10,1383(3)	11,9998(6)	16,67300(10)
$c/\text{Å}$	20,7737(6)	16,4797(3)	23,1632(2)
$\alpha/^\circ$	90	72,522(3)	90
$\beta/^\circ$	100,209(3)	70,548(4)	90
$\gamma/^\circ$	90	72,456(5)	90
$V/\text{Å}^3$	4689,1(2)	1951,65(17)	6439,11(10)
Z	4	1	4
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,534	2,212	2,922
μ/mm^{-1}	23,785	21,317	28,039
$F(000)$	3508,0	1288,0	5440,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,08 \times 0,02 \times 0,03$	$0,14 \times 0,04 \times 0,02$	$0,22 \times 0,16 \times 0,11$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	7,942 to 159,852	5,834 to 162,144	6,532 to 159,894
Raspon indeksa refleksa	$-28 \leq h \leq 28, -12 \leq k \leq 12, -25 \leq l \leq 26$	$-13 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 20$	$-21 \leq h \leq 21, -17 \leq k \leq 21, -29 \leq l \leq 29$
Broj prikupljenih refleksa	19066	28512	66643
Broj neovisnih refleksa	4964 [$R_{\text{int}} = 0,0480, R_{\text{sigma}} = 0,0403$]	8288 [$R_{\text{int}} = 0,0979, R_{\text{sigma}} = 0,0723$]	3513 [$R_{\text{int}} = 0,0804, R_{\text{sigma}} = 0,0206$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	4964/0/347	8288/0/524	3513/0/244
Prikladnost modela na F^2	1,058	1,110	1,041
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0442, wR_2 = 0,1249$	$R_1 = 0,0927, wR_2 = 0,2660$	$R_1 = 0,0440, wR_2 = 0,1220$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0483, wR_2 = 0,1280$	$R_1 = 0,1046, wR_2 = 0,2825$	$R_1 = 0,0460, wR_2 = 0,1241$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	1,19/-1,41	3,43/-3,18	1,62/-0,78



(a)

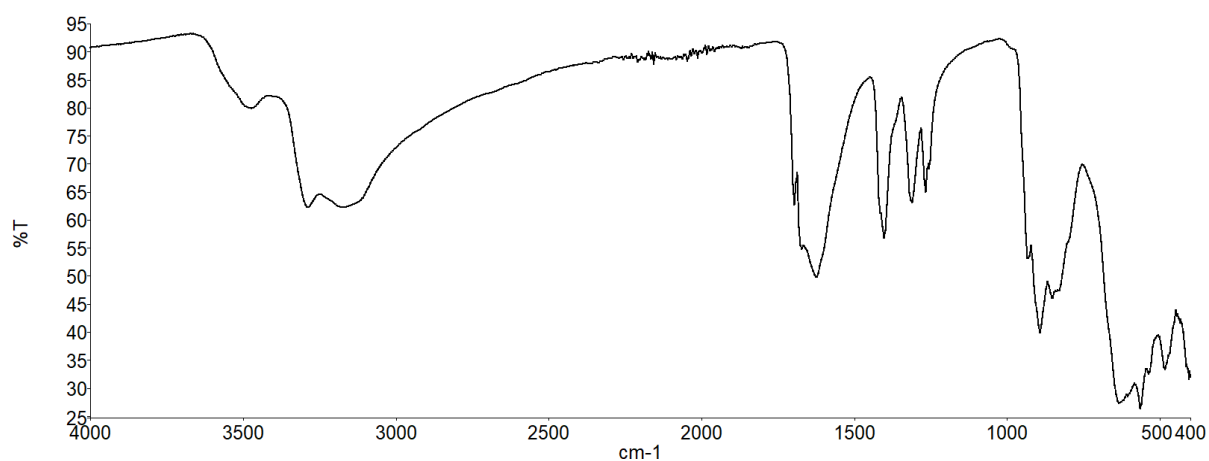


(b)

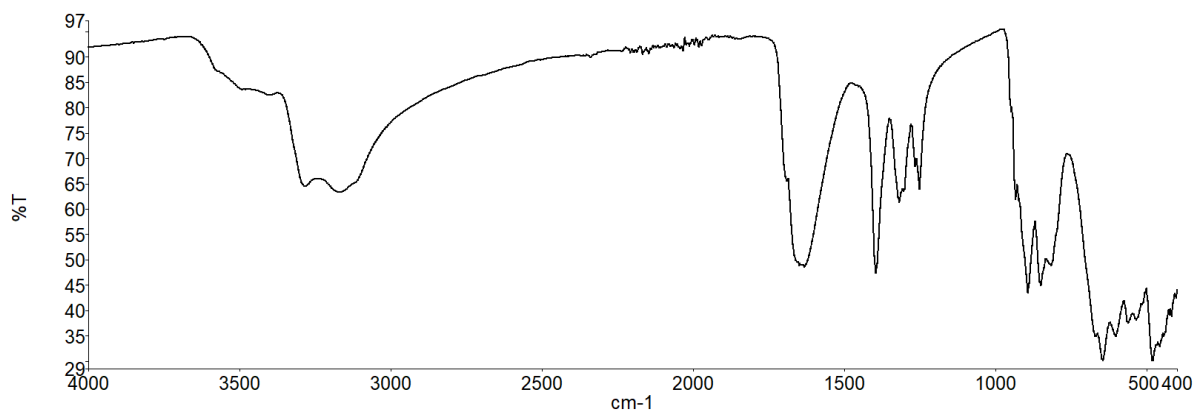


(c)

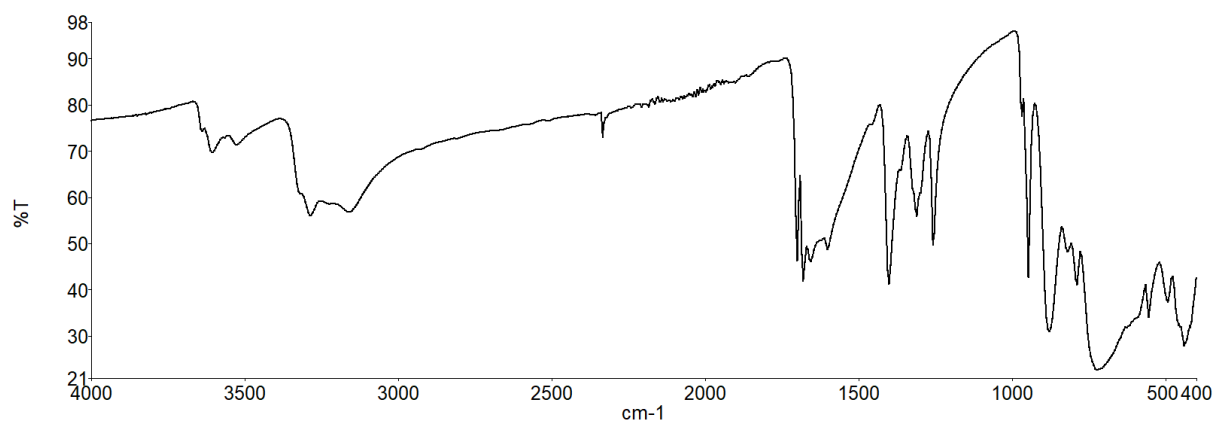
Slika D13. Termogravimetrijske krivulje spojeva: (a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**21**); (b) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**22**); (c) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{GeMO}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**23**).



(a)



(b)

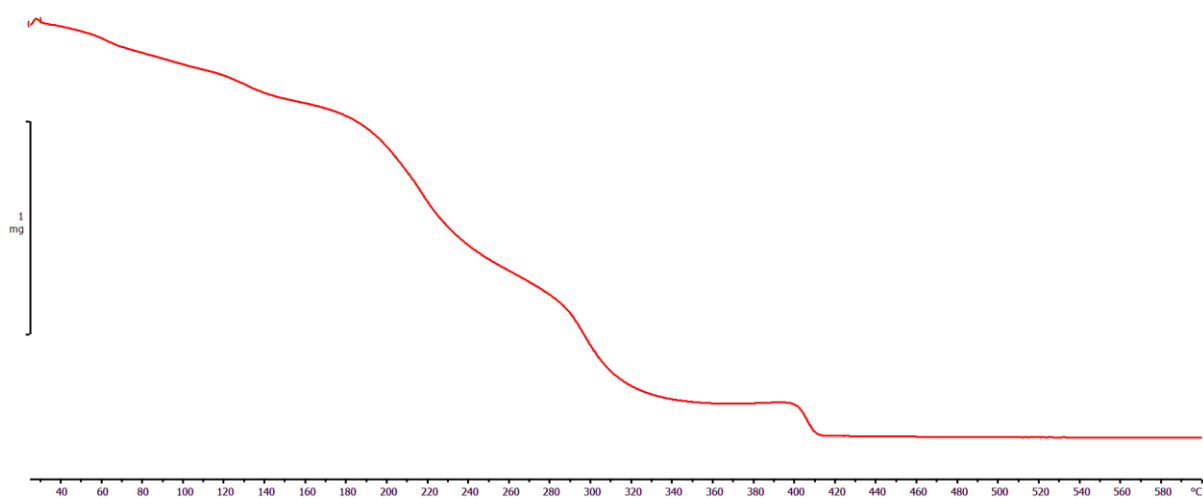


(c)

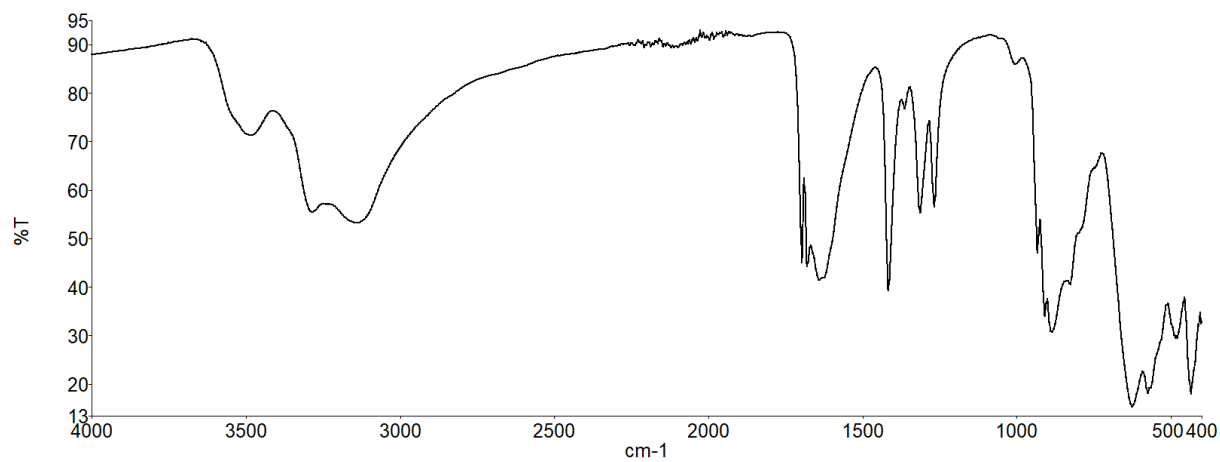
Slika D14. Infracrveni spektri spojeva: (a) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**21**); (b) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**22**); (c) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**23**).

Tablica D8. Kristalografski podatci za spojeve 24, 25 i 26.

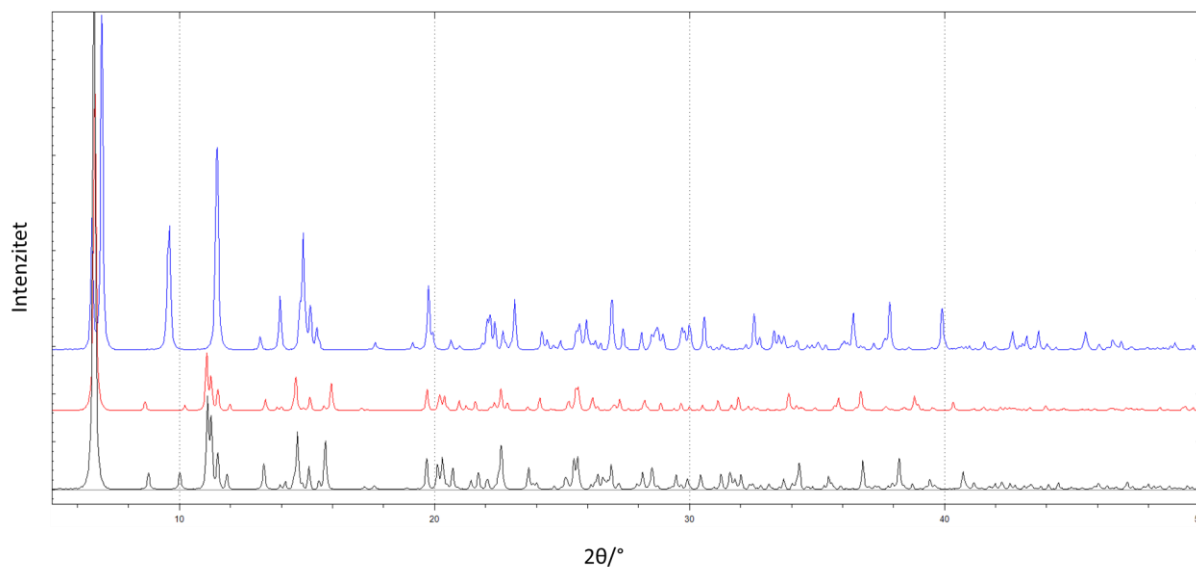
Spoj	24	25	26
Empirijska formula	$C_6H_{50}AlCo_3Mo_6N_{12}O_{43}$	$C_8H_{66}Co_4Mo_6N_{16}NiO_{46}$	$C_8H_{68}Co_4Cu_2Mo_{10}N_{16}O_{60}$
M_r	1757,99	1992,83	2670,98
T/K	293	293	170
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	$C2/c$	$P2_1/c$	$P-1$
$a/\text{Å}$	22,297(3)	11,8951(15)	10,0126(4)
$b/\text{Å}$	10,0788(11)	20,0403(18)	12,0198(4)
$c/\text{Å}$	20,965(3)	12,0046(14)	13,8778(3)
$\alpha/^\circ$	90	90	99,679(2)
$\beta/^\circ$	101,235(13)	112,851(14)	95,776(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	104,218(3)
$V/\text{Å}^3$	4621,2(11)	2637,1(6)	1578,27(9)
Z	4	2	1
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,527	2,510	2,810
μ/mm^{-1}	22,482	22,409	25,617
$F(000)$	3440,0	1964,0	1294,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,13 \times 0,02 \times 0,03$	$0,04 \times 0,06 \times 0,03$	$0,06 \times 0,05 \times 0,03$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	8,086 to 160,314	8,826 to 155,478	6,534 to 154,71
Raspon indeksa refleksa	$-28 \leq h \leq 19, -12 \leq k \leq 11, -24 \leq l \leq 26$	$-15 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 24, -13 \leq l \leq 14$	$-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 15, -17 \leq l \leq 12$
Broj prikupljenih refleksa	15857	16086	20376
Broj neovisnih refleksa	4629 [$R_{\text{int}} = 0,0631, R_{\text{sigma}} = 0,0460$]	5212 [$R_{\text{int}} = 0,0584, R_{\text{sigma}} = 0,0544$]	6421 [$R_{\text{int}} = 0,0684, R_{\text{sigma}} = 0,0653$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	4629/0/332	5212/0/385	6421/0/471
Prikladnost modela na F^2	1,055	1,083	1,008
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0523, wR_2 = 0,1460$	$R_1 = 0,0575, wR_2 = 0,1762$	$R_1 = 0,0531, wR_2 = 0,1490$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0575, wR_2 = 0,1513$	$R_1 = 0,0677, wR_2 = 0,1921$	$R_1 = 0,0586, wR_2 = 0,1537$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	1,94/-1,74	2,79/-1,83	2,27/-2,04



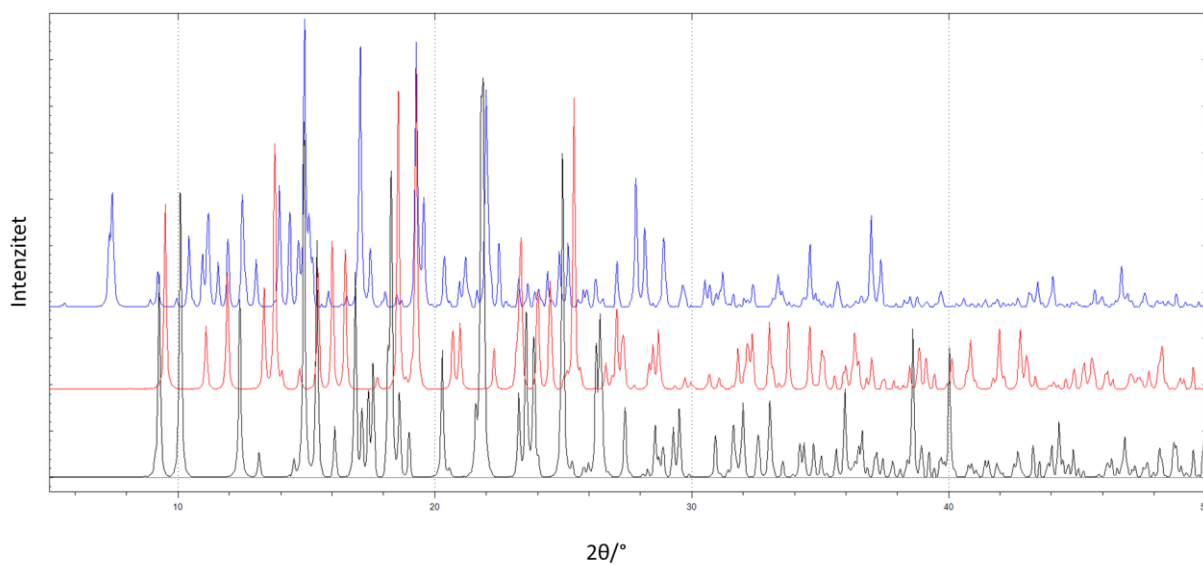
Slika D15. Termogravimetrijska krivulja $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**24**).



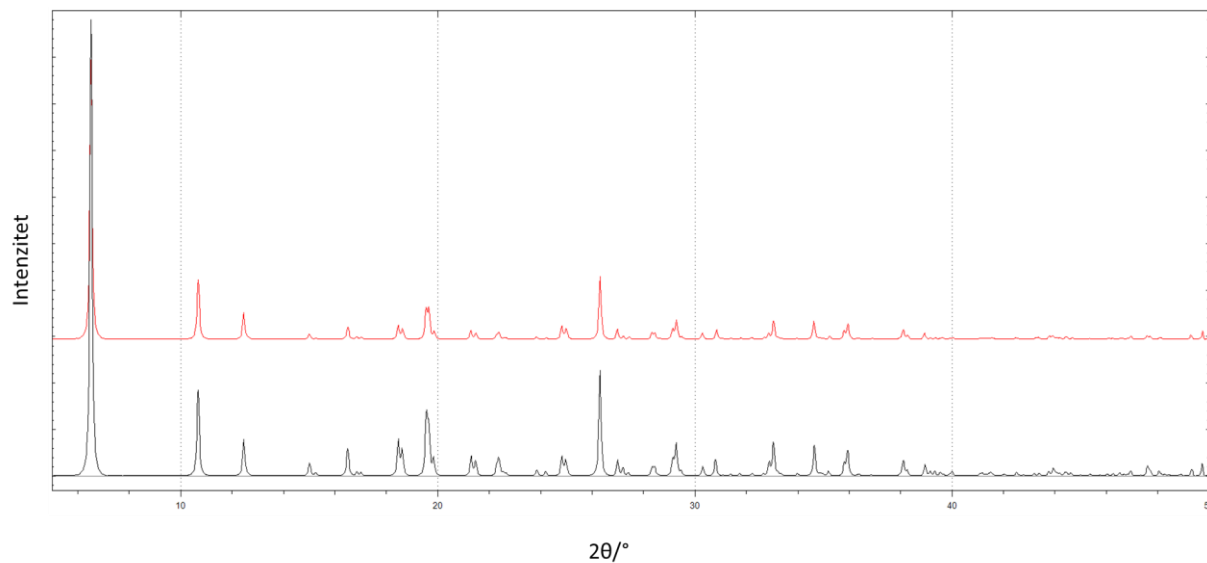
Slika D16. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**24**).



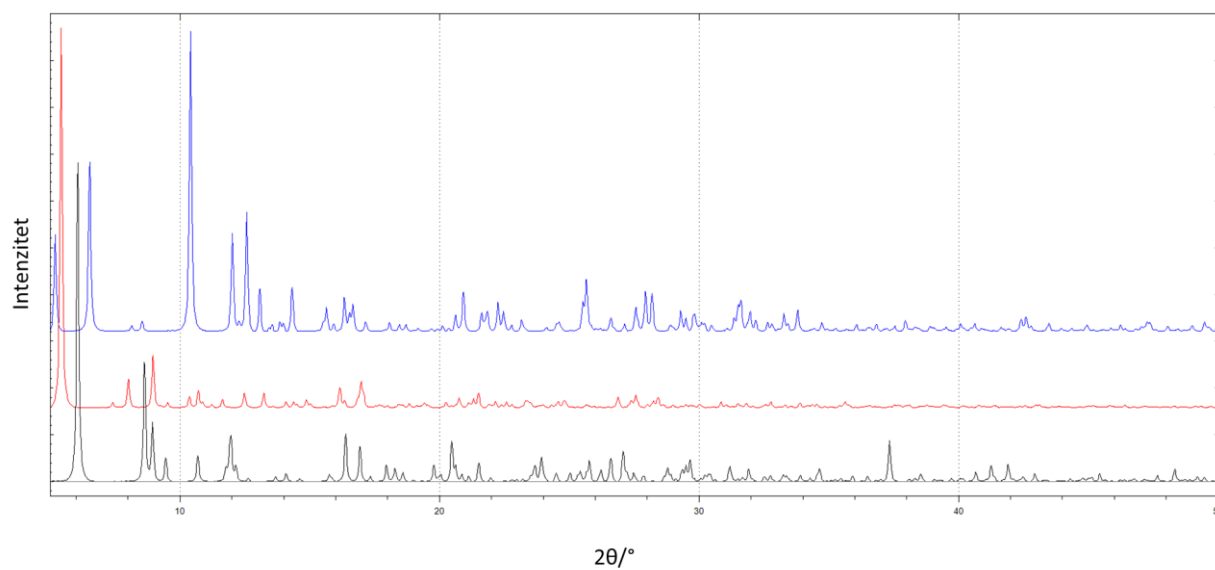
Slika D17. Usporedba rendgenograma praha β -oktamolibdatnih spojeva:
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (crno); $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (crveno);
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (**7**) (plavo).



Slika D18. Usporedba rendgenograma praha oksalatomolibdatnih spojeva:
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**) (crno);
 $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**9**) (crveno);
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**10**) (plavo).

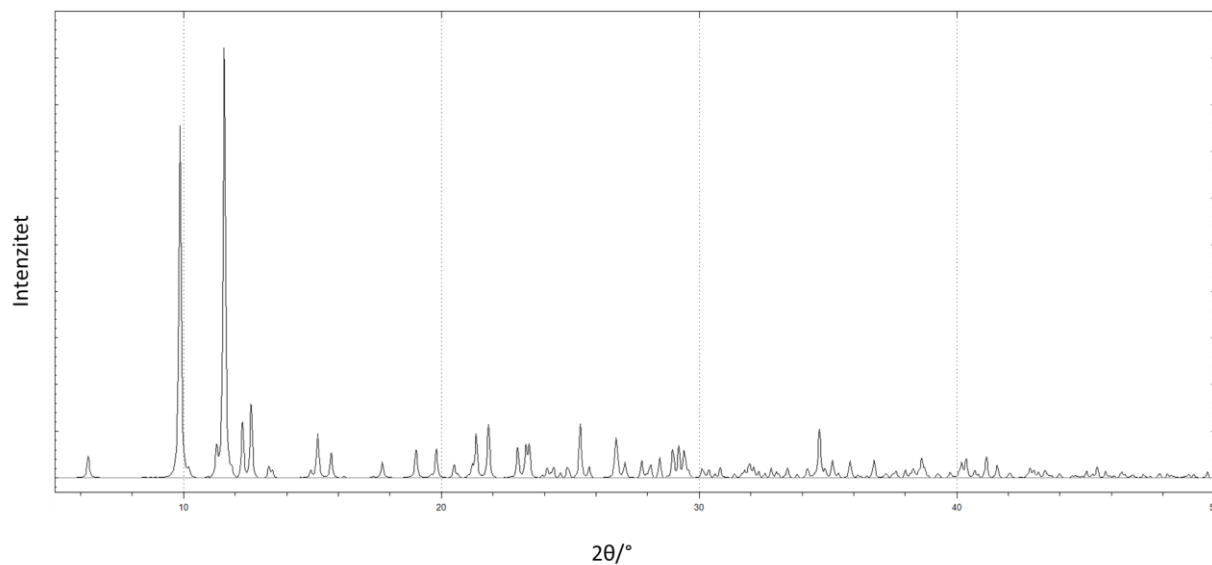


Slika D19. Usporedba rendgenograma praha heteropolioksomolibdata Kegginovog tipa: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{SiMO}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**) (crno); $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{GeMO}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**23**) (crveno).

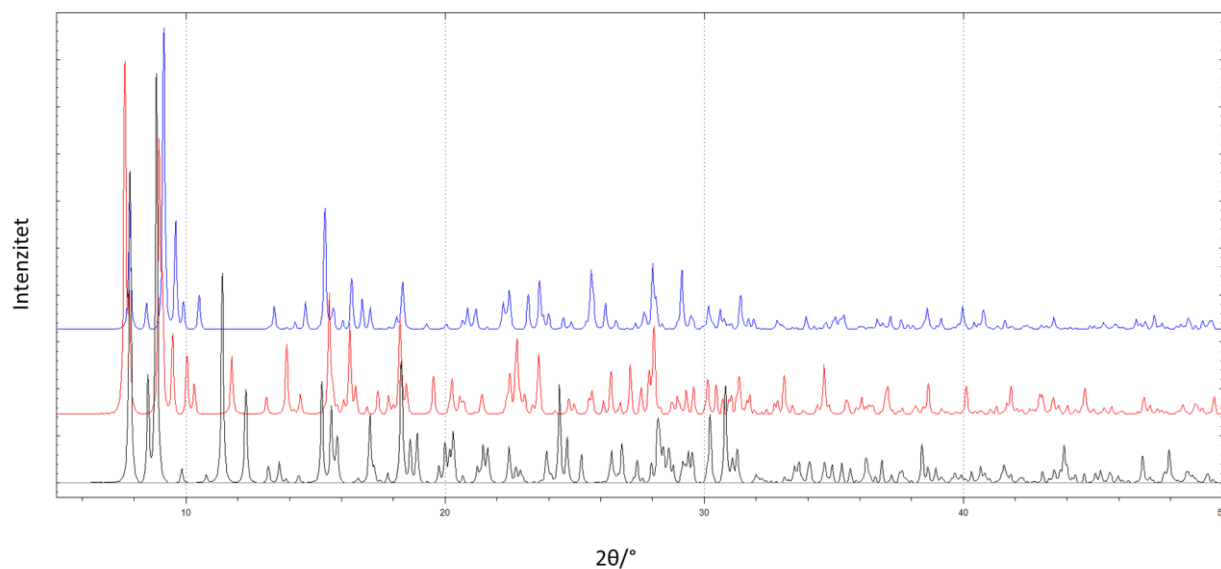


Slika D20. Usporedba rendgenograma praha polioksomolibdatnih koordinacijskih polimera:

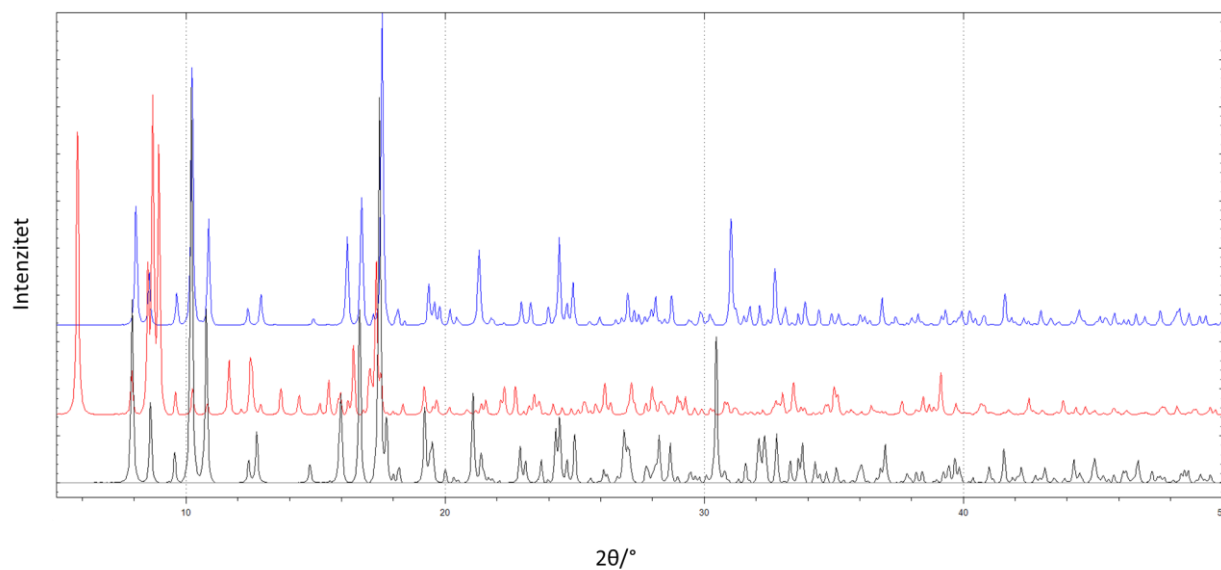
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{4n}[\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{29}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**6**) (crno);
 $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{5n}[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n \cdot 8n\text{H}_2\text{O}$ (**13**) (crveno);
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_{2n}[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (**18**) (plavo).



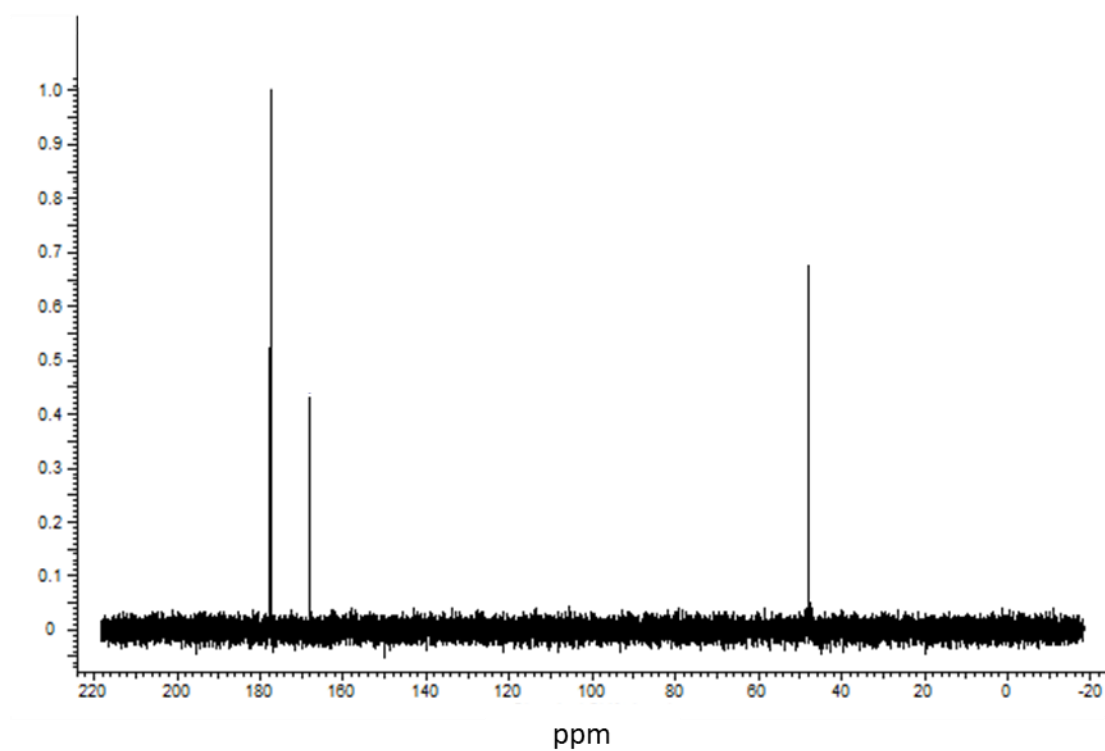
Slika D21. Rendgenograma praha $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**).



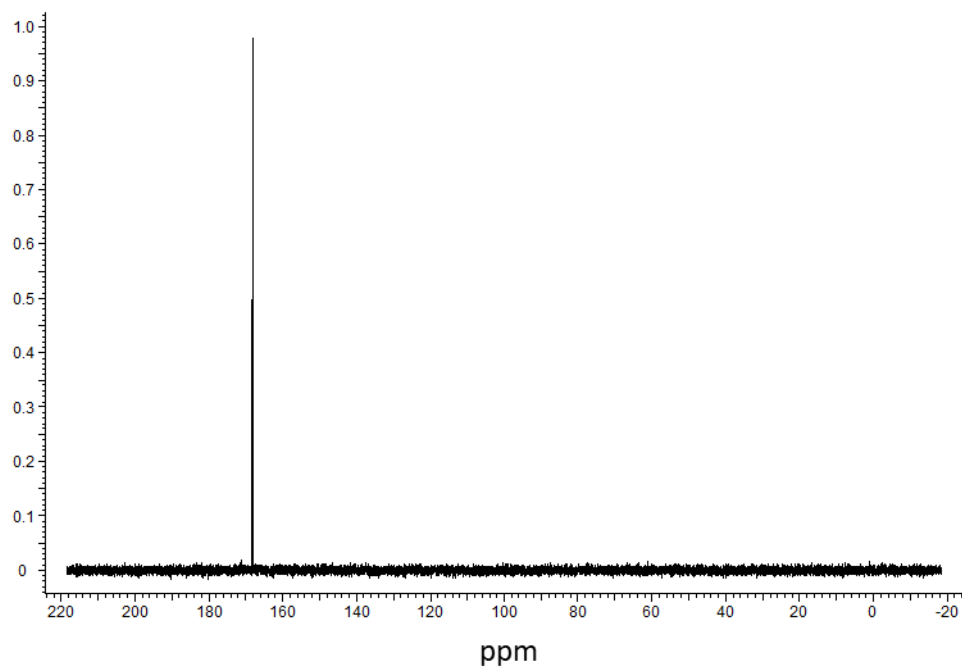
Slika D22. Usporedba rendgenograma praha γ -oktamolibdatnih spojeva:
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (forma I) (**12**) (crno);
 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**14**) (crveno); $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
(forma II) (**18**) (plavo).



Slika D23. Usporedba rendgenograma praha heteropolioksomolibdata Andersonovog tipa: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**21**) (crno); $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**22**) (crveno); $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**24**) (plavo).



Slika D24. ^{13}C NMR spektar $[\text{Mo}_5\text{C}_2\text{O}_{17}(\text{HCO}_3)(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4\text{H})(\text{NH}_3)_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**).



Slika D25. ^{13}C NMR spektar $[\text{Mo}_5\text{Co}_2\text{O}_{18}(\text{NH}_3)_7]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**8**).

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Dino Kuzman

Datum rođenja: 27. travnja 1992.

E-adresa: dino.kuzman@chem.pmf.hr

Obrazovanje:

[2015 – 2017] Magistar kemije

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

[2011 – 2015] Sveučilišni prvostupnik (baccalaureus) kemije

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

Radno iskustvo:

[2018 – trenutačno] Stručni suradnik

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

[2018 – 2018] Asistent

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

[2017 – 2018] Laboratorijski tehničar

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

Projekti:

[2018 – 2021] HRZZ projekt (IP-2016-06-4221) pod nazivom Metalosupramolekulske strukture i anorgansko-organski polioksometalatni hibridi

[2023 – trenutačno] HRZZ projekt (IP-2022-10-7368) pod nazivom Supramolekulski i hibridni metalo-organski koordinacijski sustavi – kooperativni učinci i predviđanje aktivnosti/svojstava

Znanstveno usavršavanje:

[02.06.2019. – 08.06.2019.] Znanstveno usavršavanje izvan Hrvatske, Njemačka, Hamburg, *International Summer School of Crystallography 2019*

Nastava i voditeljstvo:

Praktikum opće kemije 1 i Praktikum opće kemije 2

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

Praktikum anorganske kemije 1, Praktikum anorganske kemije 2

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

Anorganska kemija 1 i Anorganska kemija 2

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

Kemija 2

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

[2020] Neposredni voditelj, Diplomski rad, Mario Pajić

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

[2023] Neposredni voditelj, Diplomski rad, Lucija Drempetić

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

[2024] Neposredni voditelj, Diplomski rad, Juraj Toplak

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

Znanstveni radovi:

1.) **Kuzman, D.**; Damjanović, V.; Stilinović, V.; Cindrić M.; Vrdoljak V., „*The role of mono- and dicarboxylic acids in the building of oxomolybdates containing $\{MoO_4\}$, $\{Mo_2O_5\}$,*

{Mo₂O₆}, {Mo₃O₈}, {Mo₅O₁₇}, {Mo₅O₁₈}, {Mo₈O₂₆} and {SiMo₁₂O₄₀} units“, *New. J. Chem.* **45** (2021) 1974-19774.

2.) **Kuzman, D.**; Damjanović, V.; Vrdoljak V.; Stilinović, V.; Cindrić, M., „*Directing role of the synthetic route on the self-assembly process of MoO₄²⁻ units to Mo₇O₂₄⁶⁻ or Mo₂₂O₇₄¹⁶⁻*“, *Inorg. Chim. Acta* **510** (2020) 119765

3.) Damjanović V.; **Kuzman, D.**; Vrdoljak V.; Muratović, S.; Žilić, D.; Stilinović, V.; Cindrić, M., „*Hydrothermal reactions of [Co^{III}(C₂O₄)(NH₃)₄]⁺ and polyoxomolybdates: depolymerization of polyoxomolybdates and in situ reduction of cobalt*“, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 6763-6773.

4.) Damjanović, V.; Pisk, J.; **Kuzman, D.**; Agustin, D.; Vrdoljak, V., Stilinović, V., Cindrić, M., „*The synthesis, structure and catalytic properties of the [Mo₇O₂₄(μ-Mo₈O₂₆)Mo₇O₂₄]¹⁶⁻ anion formed via two intermediate heptamolybdates [Co(en)₃]₂[NaMo₇O₂₄]Cl·nH₂O and (H₃O)[Co(en)₃]₂[Mo₇O₂₄]Cl·9H₂O“*, *Dalton trans.* **48** (2019) 9974-9983.

5.) Pisk, J.; Rubčić, M.; **Kuzman, D.**; Cindrić, M.; Agustin, D.; Vrdoljak, V., „*Molybdenum(VI) complexes of hemilabile aroylhydrazone ligands as efficient catalysts for greener cyclooctene epoxidation: an experimental and theoretical approach*“, *New. J. Chem.* **43** (2019) 5531-5542.

6.) Cindrić, M.; Hrenar, T.; Damjanović, V.; Stilinović, V.; **Kuzman, D.**; Pisk, J.; Primožić, I.; Vrdoljak, V. „*Mechanochemical synthesis of (poly)oxalatomolybdates: In situ reaction monitoring by PXRD*“, *Inorg. Chim. Acta* **488** (2019) 80-85

7.) Salopek, J.; Sadžak, A.; **Kuzman, D.**; Požar, J.; Kovačević, D., „*Polyelectrolyte multilayers on silica surfaces: effect of ionic strength and sodium salt type*“, *Croat. Chem. Acta* **2** (2017) 281-287.

Sudjelovanje na skupovima:

1.) **Kuzman, D.**; Drempetić, L.; Cindrić, M.; Vrdoljak, V., „*The influence of complex cobalt(III) cations and synthetic methods on polyoxovanadate formation*“, Congress on Chemistry and Applied Sciences, Amsterdam, Nizozemska, 2024., usmeno priopćenje

2.) **Kuzman, D.**; Damjanović, V.; Stilinović, V.; Cindrić, M.; Vrdoljak, V., „*The influence of reaction conditions on obtaining polyoxomolybdates of various nuclearity*“, 5. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, 2021., posterska prezentacija

3.) **Kuzman, D.**; Damjanović, V.; Vrdoljak, V.; Stilinović, V.; Cindrić, M., „*Synthesis and characterization of $[Co(en)_3]_2[Mo_7O_{24}] \cdot 8H_2O$* “, Chemistry Conference for Young Scientists 2020., Blankenberge, Belgija, 2020, posterska prezentacija

4.) Pisk, J.; Cvijanović, D.; **Kuzman, D.**; Rubčić, M.; Agustin, D.; Vrdoljak, V., „*Greener cyclooctene epoxidation with molybdenum complexes derived from aminobenzohydrazone ligands*“, Advanced Energy Materials 2019, Guildford, Ujedinjeno Kraljevstvo, 2019., usmeno priopćenje

5.) Cindrić, M.; Stilinović, V.; Damjanović, V.; **Kuzman, D.**; Muratović, S.; Žilić, D.; Vrdoljak, V., „*From $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ to Anderson-type anion $[Co^{II}(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$ in presence of $[Co(ox)(NH_3)_4](NO_3)$ and under hydrothermal conditions*“, Proceedings of 2nd Euro Chemistry Conference, Valencia, Španjolska, 2019., posterska prezentacija

6.) **Kuzman, D.**; Vrdoljak, V.; Stilinović, V.; Cindrić, M., „*Molekulska i kristalna struktura polioksomolibdata građenih od $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ i $[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ aniona*“, 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Šibenik, Hrvatska, 2019., posterska prezentacija

7.) Vrdoljak, V.; Mandarić, M.; **Kuzman, D.**; Rubčić, M.; Pisk, J.; Cindrić, M.; Pavlović, G., „*Metallosupramolecular Architectures Derived from Aroylhydrazone Ligands*“, The EuCeMS conference on Organic Free Radicals, Rim, Italija, 2018., posterska prezentacija

8.) Kovačević, D.; Salopek, J.; Sadžak, A.; **Kuzman, D.**; Požar, J., „*Utjecaj ionske jakosti i vrste elektrolita na nastajanje polielektrolitnih višeslojeva*“, Mini simpozij posvećen prof. emeriti Mirjani Metikoš-Huković, Zagreb, Hrvatska, 2017., usmeno priopćenje