

Utjecaj kompleksa kobalta(III) na nastajanje polioksometalatih vrsta

Pajić, Mario

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:789546>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Mario Pajić

UTJECAJ KOMPLEKSA KOBALTA(III) NA NASTAJANJE POLIOKSOMETALATNIH VRSTA

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2020.

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

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Metalosupramolekulske strukture i anorgansko-organski polioksometalatni hibridi (IP-06-2016-4221).

Zahvale

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Marini Cindrić na pruženoj prilici, ukazanom povjerenju i slobodi tijekom izrade ovog rada. Hvala Vam za sve savjete, diskusije, pomoć i motivaciju.

Hvala asistentu Kuzmanu na pomoći, savjetima i rentgenskoj difrakciji.

Hvala cijeloj ekipi iz 115 na ugodnoj i poticajnoj atmosferi. Posebno hvala Ljubici Ljubić na pomoći u laboratoriju i životnim mudrostima.

Hvala Nikolini na svim kaficama, razgovorima i raspravama u svako doba dana i noći. Hvala Borisu, Mateji, Eli,... bili ste divno društvo na ovom putu.

Hvala Mihaelu, Anji i ostalima s drugog kata na podršci pri prvim koracima u znanstveni svijet.

Hvala Čakovčancima što ste tu od srednjoškolskih klupa.

Hvala profesorici Majetić.

Na kraju, zahvaljujem se obitelji na podršci, strpljenju i vjeri u mene. Hvala što ste uvijek tu.

Sadržaj

| | |
|--|-------------|
| SAŽETAK | XI |
| ABSTRACT | XIII |
| § 1. UVOD | 1 |
| § 2. LITERATURNI PREGLED | 2 |
| 2.1. Polioksometaltni spojevi | 2 |
| 2.1.1. <i>Polioksovanadati</i> | 4 |
| 2.1.2. <i>Polioksomolibdati</i> | 7 |
| 2.1.3. <i>Heteropolioksometalati</i> | 10 |
| § 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 16 |
| 3.1. Materijali i instrumentne metode | 16 |
| 3.1.1. <i>Materijali</i> | 16 |
| 3.1.2. <i>Infracrvena spektroskopija (IR)</i> | 16 |
| 3.1.3. <i>Termogravimetrijska analiza i razlikovna pretražna kalorimetrija (TG/DSC)</i> | 17 |
| 3.1.4. <i>Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (SCXRD)</i> | 17 |
| 3.1.5. <i>Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)</i> | 17 |
| 3.2. Priprava ishodnih spojeva | 18 |
| 3.2.1. <i>Priprava tetraamminoksalatokobaltova(III) nitrata monohidrata, [CoC₂O₄(NH₃)₄]NO₃ · H₂O</i> | 18 |
| 3.2.2. <i>Priprava tris(etilendiamin-N,N')kobaltova(III) klorida trihidrata kokristaliziranog s natrijevim kloridom i vodom, [Co(en)₃]Cl₃ · ½ NaCl · 3H₂O</i> | 19 |
| 3.2.3. <i>Priprava heksaamminkobaltova(III) nitrata, [Co(NH₃)₆](NO₃)₃</i> | 19 |
| 3.2.4. <i>Priprava bis(etilendiamin-N,N')oksalatokobaltova(III) klorida monohidrata, [CoC₂O₄(en)₂]Cl · H₂O</i> | 20 |
| 3.3. Priprava kompleksnih spojeva i polioksometalata | 21 |
| 3.3.1. <i>Reakcije [CoC₂O₄(NH₃)₄]NO₃ · H₂O, Na₂MoO₄ · 2 H₂O i NH₄VO₃ (molarni omjer 2:5:5)</i> | 21 |
| 3.3.1.1. <i>Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline</i> | 21 |
| 3.3.1.2. <i>Reakcije uz prisustvo malonske kiseline</i> | 22 |
| 3.3.1.3. <i>Reakcije uz prisustvo octene kiseline</i> | 24 |
| 3.3.2. <i>Reakcije [CoC₂O₄(NH₃)₄]NO₃ · H₂O, Na₂MoO₄ · 2 H₂O i NH₄VO₃ (molarni omjer 2:12:1)</i> | 25 |
| 3.3.2.1. <i>Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline</i> | 25 |
| 3.3.2.2. <i>Reakcije uz prisustvo malonske kiseline</i> | 26 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.3. Reakcije $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i NH_4VO_3 (molarni omjer 3:8:5) | 27 |
| 3.3.3.1. Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline | 27 |
| 3.3.3.2. Reakcije uz prisustvo malonske kiseline | 28 |
| 3.3.4. Reakcije $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i NH_4VO_3 (molarni omjer 3:11:11) | 29 |
| 3.3.4.1. Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline | 29 |
| 3.3.4.2. Reakcije uz prisustvo malonske kiseline | 30 |
| 3.3.5. Reakcije $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i NH_4VO_3 (molarni omjer 1:3:3) | 32 |
| 3.3.5.1. Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline | 32 |
| 3.3.5.2. Reakcije uz prisustvo malonske kiseline | 33 |
| 3.3.6. Reakcije $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i NH_4VO_3 (molarni omjer 4:11:11) | 34 |
| 3.3.6.1. Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline | 34 |
| 3.3.6.2. Reakcije uz prisustvo malonske kiseline | 35 |
| 3.3.6.3. Reakcije uz prisustvo octene kiseline | 37 |
| § 4. REZULTATI I RASPRAVA | 39 |
| 4.1. Sinteza i karakterizacija $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{H}_2\text{O}$ (4) i $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (7) | 39 |
| 4.1.1. Sintetski uvjeti | 39 |
| 4.1.2. Karakterizacija produkata | 40 |
| 4.1.2.7. Karakterizacija dekanadata $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (7) | 49 |
| 4.2. Sinteza i karakterizacija $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \sim 12 \text{H}_2\text{O}$ (5) i $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (6) | 50 |
| 4.2.1. Sintetski uvjeti | 50 |
| 4.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku | 52 |
| 4.2.4. Sintetski uvjeti nastajanja $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (6) | 55 |
| 4.3. Sinteza i karakterizacija $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 12 \text{H}_2\text{O}$ (15) | 57 |
| 4.3.1. Sintetski uvjeti | 57 |
| 4.4. Sinteza i karakterizacija $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{H}_2\text{O}$ (17) | 63 |
| 4.4.1. Sintetski uvjeti | 63 |
| 4.5. Sinteza i karakterizacija $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{VO}_3 \sim 3 \text{H}_2\text{O}$ (18) | 67 |
| 4.6. Karakterizacija ostalih spojeva nastalih tijekom opisanih sintetskih postupaka | 68 |
| 4.6.1. Karakterizacija spojeva 2 i 3 | 69 |
| 4.6.2. Karakterizacija spojeva 11, 12, 13 i 14 | 71 |
| 4.6.3. Karakterizacija spoja 16 | 76 |
| § 5. ZAKLJUČAK | 77 |

| | |
|---|---------------|
| § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA..... | 78 |
| § 7. LITERATURNI IZVORI..... | 79 |
| § 8. DODATAK..... | XV |
| 8.1. Analitički podatci za kompleksne spojeve kobalta(III) | xv |
| 8.2. Termogravimetrijski podatci za spojeve 11, 12, 13, 14..... | xx |
| 8.3. Kristalografski podatci..... | xxiii |
| § 9. ŽIVOTOPIS | XXVIII |



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

UTJECAJ KOMPLEKSA KOBALTA(III) NA NASTAJANJE POLIOKSOMETALATNIH VRSTA

Mario Pajić

U ovom diplomskom radu provedeno je ispitivanje utjecaja četiri različita kompleksa kobalta(III) na sintezu novih polioksometalatnih vrsta. Nadalje, ispitani su utjecaji prisustva karboksilnih (di)kiselina u reakcijskom sustavu te različitih stehiometrijskih omjera polaznih spojeva na ishod sinteze. Reakcije pripreve spojeva su provedene pri povišenoj temperaturi uz refluks, hidrotermalno te tekućinom potpomognutim mljevenjem uz starenje potpomognuto parama otapala. Dobiveno je šest novih polioksometalatnih spojeva kojima je određena struktura te nekoliko već poznatih sustava dobivenih alternativnom metodom sinteze. U tri novo dobivena spoja kao anionska vrsta pojavljuje se dekanvanadatni anion, kod dva heteropoliokso metalatni anion molibdena i vanadija te jedan koordinacijski polimer vanadija. Spojevi su okarakterizirani primjenom infracrvene spektroskopije, difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku te termičkom analizom, dok je molekulska i kristalna struktura određena difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.

(107 stranica, 75 slika, 15 tablica, 23 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

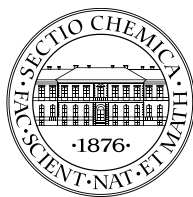
Ključne riječi: heteropoliokso metalati, kobalt(III), mehanokemijska sinteza potpomognuta tekućinom, polioksomolibdovanadati, polioksovanadati, starenje potpomognuto parama

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

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Marina Cindrić
 2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
 3. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
- Zamjena: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Datum diplomskog ispita: 28. 10. 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

INFLUENCE OF CO(III) COMPLEXES ON FORMATION OF POLYOXOMETALATE SPECIES

Mario Pajić

In this diploma thesis, a study of the influence of four different cobalt (III) complexes on the synthesis of new polyoxometallate species was carried out. Furthermore, the influence of the presence of carboxylic (di)acids in the reaction system and different stoichiometric ratios of the starting compounds on the synthesis outcome were investigated. Reactions were carried out at elevated temperature under reflux, hydrothermally, and with liquid-assisted milling with vapour-assisted aging. Six new polyoxometallate compounds were obtained, whose crystal structures were determined, and several already known systems by an alternative method of synthesis. Decavanadate anion is present in three of the obtained compounds, a molybdovanadate anion in two of them, and one of them is a polymeric system of vanadium. The compounds were characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction on a polycrystalline sample, and thermal analysis, while the molecular and crystal structure was determined by X-ray diffraction on a monocrystalline sample.

(107 pages, 75 figures, 15 tables, 23 references, original in Croatian)

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

Keywords: cobalt(III), heteropolyoxometalates, liquid-assisted milling, polyoxomolibdovanadates, polyoxovanadates, vapour-assisted ageing

Mentor: Dr. Marina Cindrić, Full Professor
Assistant mentor: Dino Kuzman, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Marina Cindrić, Full Professor
 2. Dr. Davor Kovačević, Full Professor
 3. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Višnja Vrdoljak, Full Professor

Date of exam: 28. 10. 2020.

§ 1. UVOD

Poliokso metalatni spojevi su zbog mogućnosti ostvarivanja mnoštva različitih neuobičajenih strukturnih motiva i izuzetno široke primjene postali predmet istraživanja moderne anorganske kemije. U novije doba, osim proučavanja struktura ovih spojeva, naglasak je stavljen na utvrđivanje povoljnih sintetskih uvjeta i mogućnost usmjeravanja sinteze u smjeru nastanka produkata željene strukture i svojstava. Kristalno inženjerstvo ovakvih spojeva izuzetno je kompleksno zbog otežane kontrole i praćenja udruživanja građevnih jedinica poliokso metalatnih vrsta jer ono ovisi o brojnim faktorima poput pH vrijednosti sustava, temperaturi i metodi sinteze, odabiru polaznih supstanci i mnogim drugim. Jedan od pristupa rješavanja ovog problema je korištenje povoljnih protuiona (kationskih vrsta) s kojim poliokso metalatna anionska vrsta može ostvarivati supramolekulske interakcije. U ovom pristupu koriste se različite kemijske vrste poput organskih molekula koje služe kao “omatajuće kationske vrste” (engl. *shrink-wrapping cations*), kationi koji služe kao templatni za formiranje kavezastih struktura (engl. *cage forming cations*) poliokso metalatnih vrsta, kationi koji povezuju različite poliokso jedinice (engl. *linkers*) te kompleksni kationi prijelaznih metala.¹⁻⁴

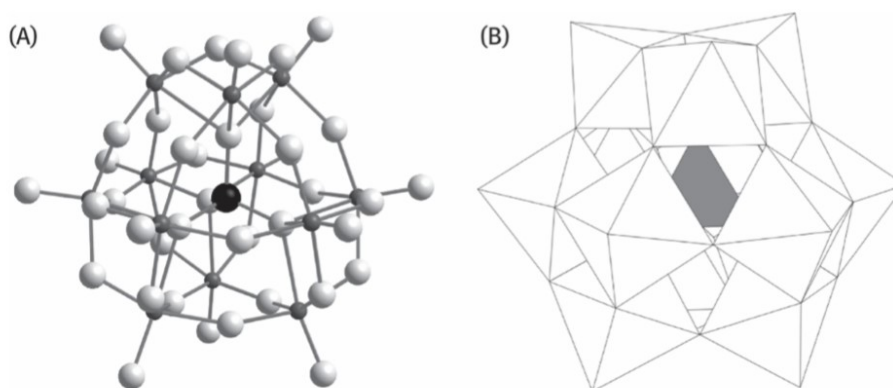
Cilj ovog diplomskog rada je ispitivanje utjecaja kompleksnih kationa kobalta(III) na nastanak poliokso metalatnih vrsta molibdena i vanadija. Korišteni kompleksni kationi odabrani su tako da sadrže različite ligande s N- i O- donorskim atomima te imaju mogućnost ostvarivanja različitih supramolekulskih interakcija, posebice vodikovih veza, s ostalim vrstama u sustavu. Odabrani su sljedeći kationi: tetraamminoksalatokobaltov(III) kation, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$, *tris*(etilendiamin-*N,N'*)kobaltov(III) kation, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, heksaamminkobaltov(III) kation, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, *bis*(etilendiamin-*N,N'*)oksalatokobaltov(III) kation, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]^+$. Sinteza poliokso metalatnih spojeva provest će se primjenom reakcija u vodenom mediju (sinteza pri povišenoj temperaturi, hidrotermalna sinteza) te mehanokemijskim reakcijama uz starenje u parama utapala. Dodatno će se ispitati utjecaj pH vrijednosti reakcijskog sustava te prisustvo karboksilnih (di)kiselina na ishod sinteze. Dobiveni produkti okarakterizirat će se primjenom infracrvene spektroskopije, difrakcijskim metodama (polikristalni i monokristalni uzorak) i termogravimetrijskom analizom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Polioksometalatni spojevi

Polioksometalati velika su skupina poliatomnih anionskih vrsta metala 5. (Mo, W) ili 6. skupine periodnog sustava elemenata (V, Nb, Ta). Sastoje se od $\{MO_x\}$ ($x = 4-7$) građevnih jedinica najčešće oktaedarske ili tetraedarske koordinacije međusobno povezanih preko zajedničkih vrhova, bridova ili stranica pri čemu su atomi metala povezani kisikovim atomima. Polioksometalati mogu se podijeliti na izopolioksometalate te heteropolioksometalate. U sastavu izopolioksometalata nalazi se samo jedna vrsta prijelaznog metala poput $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ i $[V_{10}O_{28}]^{6-}$. Ako u sastavu nalazimo više različitih atoma metala ili nemetala govorimo o heteropolioksometalatima poput $[SiW_6O_{36}]^{8-}$.¹⁻³

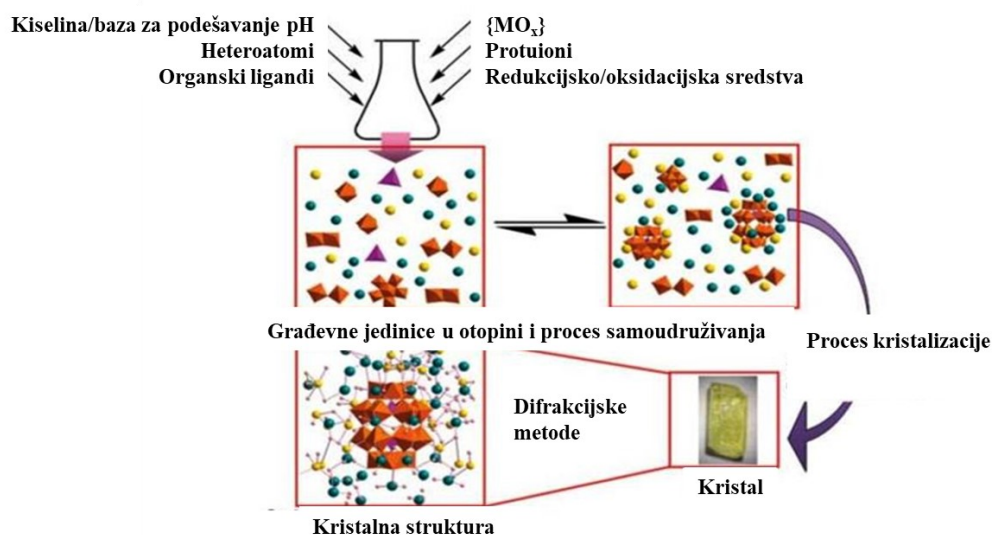
Prvi spomen polioksometalatnih vrsta Berzelliusov je opis žutog taloga nastalog reakcijom amonijeva molibdata sa suviškom fosforne kiseline 1826. godine. Kasnijom analizom pokazano je da je riječ o amonijevom fosfomolibdatu kemijske formule $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$. Prva određena polioksometalatna struktura datira iz 1933. godine kada je J. F. Keggin primjenom difrakcije rentgenskog zračenja odredio strukturu $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5 H_2O$ čiji je strukturni motiv prozvan Kegginovom strukturom.⁵



Slika 1. (A) Struktura $H_3[PW_{12}O_{40}]$ prikazana modelom štapića i kuglica, pri čemu svijetlo siva boja predstavlja atome kisika, tamnosiva atome volframa, a crna atom fosfora⁶

(B) Struktura $H_3[PW_{12}O_{40}]$ prikazana poliedarskim modelom⁶

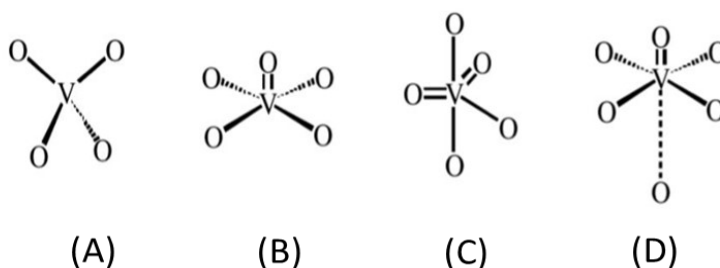
Sinteza polioksometalatnih sustava u pravilu se zasniva na upotrebi raznih varijanti otopinske sinteze, od jednostavne sinteze pri povišenoj temperaturi s ili bez refluksa do solvotermalne sinteze u raznim otapalima. Najčešća izvedba sinteze je takozvana *one-pot* kod koje se svi reaktanti uvode u reakcijski sustav uz prilagođavanje reakcijskih uvjeta poput pH vrijednosti. Nadalje, u sintezi se razlikuju *bottom-up* ili *top-down* pristup. Kod *bottom-up* pristupa prekursori polioksometalatnih vrsta su najčešće oksidi metala koji se razgrade u kiselinu ili jednostavne okso vrste čijim se samoudruživanjem formiraju složenije vrste. *Top-down* pristup temelji se na upotrebi već formiranih polioksometalatnih vrsta najčešće u obliku kompleksnih soli kao polaznih spojeva. Njihovim samoudruživanjem nastaju složenije vrste ili dolazi do depolimerizacije. Oba pristupa vode ka formiranju najstabilnijih vrsta, no kod *top-down* pristupa izbjegava se inicijalni korak formiranja jednostavnih građevnih jedinca što uvelike olakšava reakciju. Kod solvotermalne sinteze problem je praćenja reakcijskog mehanizma i izolacija reakcijskih intermedijera. Iz tog razloga u novije se vrijeme kao metode sinteze sve više koriste mehanokemijske metode poput tekućinom potpomognutog mljevenja ili ionima potpomognutog mljevenja. Uz navedene metode koristi se i starenje u parama otapala koje potpomaže nastanak monokristalnih uzoraka iz mehanokemijski dobivenog polikristalnog uzorka i omogućuje izolaciju intermedijera ako dođe do formiranja monokristalnog uzorka.^{1,5,7,8}



Slika 2. *One-pot* sintetski pristup.¹

2.1.1. Polioksovanadati

Vanadij se u sastavu poliokso metalatnih vrsta nalazi u oksidacijskim stanjima V(V) i V(IV) te tvori različite koordinacije poliedre kod kojih koordinacijski broj vanadija varira između četiri i šest. Koordinacijski poliedri najčešće nisu pravilni već dolazi do deformacija uslijed različitih duljina V–O veza.



Slika 3. Koordinacijski motivi pronađeni u poliokso metalatnih spojeva vanadija.⁹

(A) Tetraedarska koordinacija.

(B) Kvadratno piramidalna koordinacija.

(C) Trigonsko bipiramidalna koordinacija.

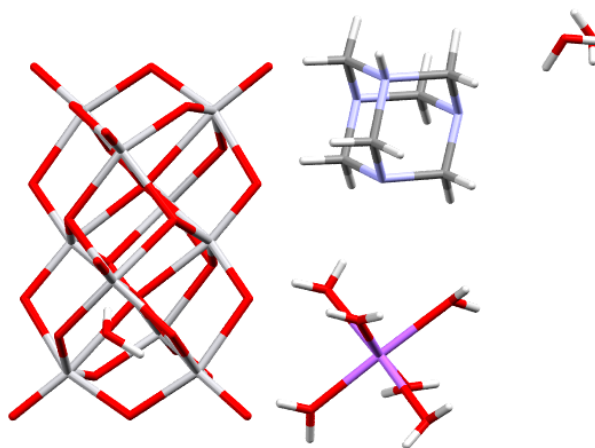
(D) Oktaedarska koordinacija.

Pri različitim pH vrijednosti dolazi do formiranja različitih okso i poliokso vrsta vanadija pri čemu u slučaju poliokso vrsta dolazi do udruživanja monomernih jedinica. Tako dekanadatni anion, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ nastaje udruživanjem deset monomernih $\{VO_6\}$ jedinica, a $[V_3O_9]^{3-}$ udruživanjem tri $\{VO_4\}$ jedinice preko zajedničkih vrhova koordinacijskog poliedra.¹⁰

Tablica 1. Dominantne okso vrste vanadija u otopini pri određenoj pH vrijednosti.¹¹

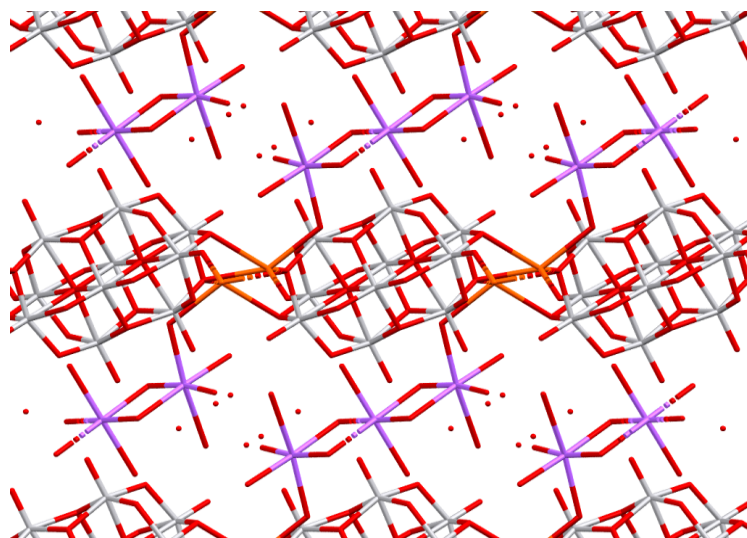
| pH | Dominantna vrsta u otopini |
|-----|----------------------------|
| >13 | $[VO_4]^{3-}$ |
| 9 | $[V_2O_7]^{4-}$ |
| 8,5 | $[VO_3]^{-}$ |
| 6 | $[V_3O_9]^{3-}$ |
| 2 | $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ |
| <2 | $[VO^{2+}]^{+}$ |

Jedna od najčešćih poliookso vrsta vanadija je dekavanadatni anion, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ čija raznolikost u ostvarivanju struktura potječe od različitih protuiona. Tako u strukturi spoja, $[(HMTAH)_2(Na(H_2O)_6)_2][H_2V_{10}O_{28}] \cdot 6 H_2O$ dekavanadatni anion ima diskretnu strukturu, odnosno ne sudjeluje u vezanju s ostalim komponentama spoja osim supramolekulskim interakcijama. Spoj je dobiven reakcijom natrijeva vanadata, heksametilentetramina i octene kiseline pri $pH = 4$.¹²



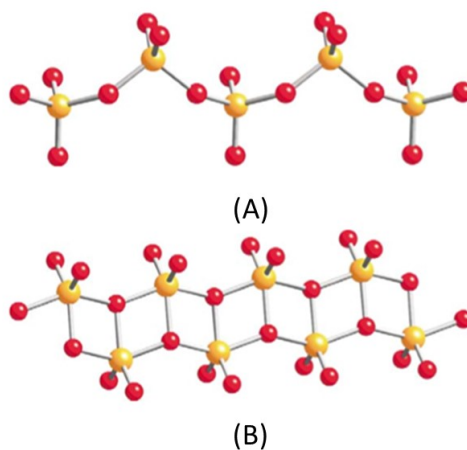
Slika 4. Struktura spoja $[(HMTAH)_2(Na(H_2O)_6)_2][H_2V_{10}O_{28}] \cdot 6 H_2O$, pri čemu su atomi vanadija prikazani sivom, a atomi natrija ružičastom bojom.¹²

Vanadij uz diskretne anionske strukture često tvori trodimenzijske strukture i lančaste polimere. Tako spoj $\{Na_3(H_2O)_8(\mu_2-H_2O)_6Ag_2 [HV_{10}O_{28}]_n\} \cdot 6n H_2O$ tvori trodimenzijsku strukturu (slika 5.) jer dolazi do povezivanja dekavanadatnog aniona i $\{Ag_2(\mu_4-O)_2\}^{2+}$ dimera srebra preko zajedničkog $\mu_4(O)$ kisikova atoma i terminalnih kisikovih atoma aniona u ravnini. Nadalje, povezivanje u trodimenzijsku strukturu ostvaruje se preko $[Na_3(H_2O)_8(\mu_2-H_2O)_4]^{3+}$. Kompleksni kation se u ovom slučaju osim za neutralizaciju naboja može smatrati poveznicom (engl. *linker*).¹³



Slika 5. Prikaz pakiranja spoja $\{\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_6\text{Ag}_2[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]_n\} \cdot 6n \text{H}_2\text{O}$, pri čemu su atomi natrija prikazani ružičastom, srebra narančastom, a vanadija sivom bojom.¹³

Povezivanjem građevnih jedinica nastaju polimerni lanci ili slojevi poput struktura kalijeva i natrijeva metavanadata. Različitost ove dvije strukture potječe od različitog alkalijskog elementa u sastavu spoja. Struktura kalijeva metavanadata, $[\text{KVO}_3]$, opisuje se kao lančasta koja je dobivena povezivanjem tetraedarskih $[\text{VO}_4]$ jedinica preko zajedničkih vrhova. Struktura β -natrijeva metavanadata, $\beta\text{-}[\text{NaVO}_3]$, opisuje se dvostrukim lancem bipiramidalnih građevnih jedinica koje se povezuju u lanac, dok se dva lanca povezuju preko vrhova.⁹

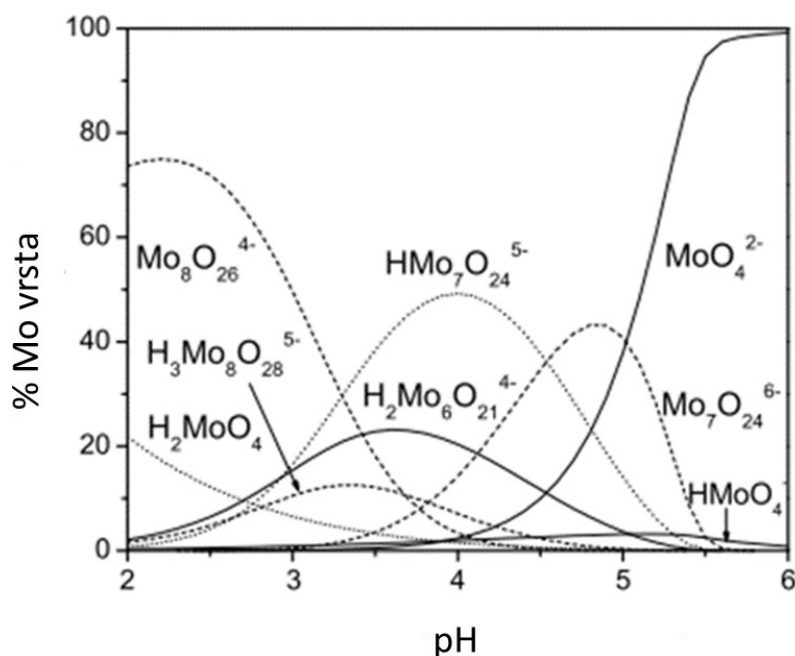


Slika 6. (A) Prikaz strukture $[\text{KVO}_3]$.⁹

(B) Prikaz strukture $\beta\text{-}[\text{NaVO}_3]$.⁹

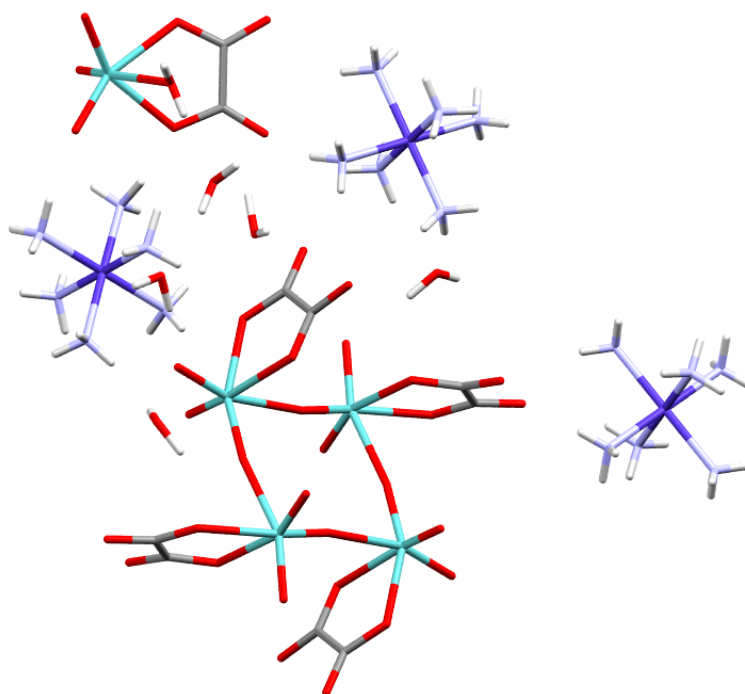
2.1.2. Polioksomolibdati

Molibdenski poliokso metalati pokazuju izuzetnu raznolikost, od jednostavnih poput $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}$ i $\{\text{Mo}_2\text{O}_5\}$ pa do onih koji sadrže više stotina atoma molibdena poput $\{\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}\}$. Velike vrste nastaju procesom udruženja jednostavnijih građevnih jedinica koji, kao i u slučaju polioksovanadata, ovisi o mnogim faktorima poput pH vrijednosti sustava, odabira protuiona i uvjetima sinteze. Za izgradnju većih struktura potrebni su ili povoljni protuioni ili stabilizirajuće vrste poput omatajućih vrsta (engl. *shrink-wrapping*) ili prenosnica (engl. *linkers*). Također, moguća je izgradnja poliokso vrste na nekoj kemijskoj vrsti koja služi kao templat i kasnije postaje molekula gosta unutar poliokso metalatnog aniona. Građevne jedinice polioksomolibdata, za razliku od polioksovanadata, često u otopini egzistiraju u različitim oblicima. Time je omogućena sinteza spojeva sastavljenih od više različitih okso vrsta što doprinosi veoma neobičnim strukturama i upravljanjem svojstvima takvih spojeva.^{4,14,15} Također, na polioksomolibdatnim spojevima olakšana je funkcionalizacija zbog većeg broja dostupnih koordinacijskih mjesta što je uočljivo i u činjenici da su i jednostavne poliokso vrste zapravo funkcionalizirane hidroksidnim i oksalatnim ligandima ili molekulama vode.^{4,16}



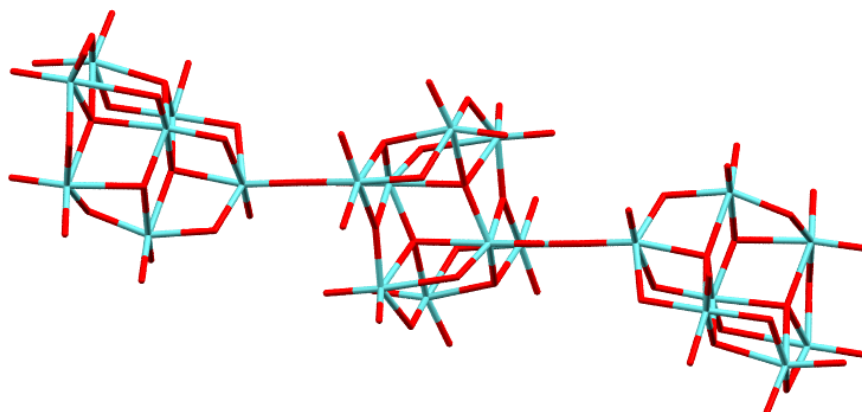
Slika 7. Udio okso vrsta molibdena u otopini ovisno o pH vrijednosti sustava.¹⁵

Polioksomolibdati s kompleksnim kationima kao protuionima su nešto češći od onih kod vanadija, no također je većina stabilizirana korištenjem jednostavnih alkalijskih, amonijevih ili organskih kationa. Kompleksne vrste koje sadrže kobalt kao protuion pokazale su dobra katalitička svojstva zbog čega su ciljano priređeni. Spoj $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ priređen je reakcijom $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ pri $\text{pH} = 6\text{-}7$. Struktura aniona $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{8-}$ opisuje se kao ciklički tetramer, koji je vodikovim vezama povezan s ostalim vrstama u molekuli, posebice s kompleksnim kationom kobalta(III). Tetramerni anion nastaje kao posljedica prostornog rasporeda vodikovih veza u spoju koje usmjeravaju nastanak cikličke strukture.²



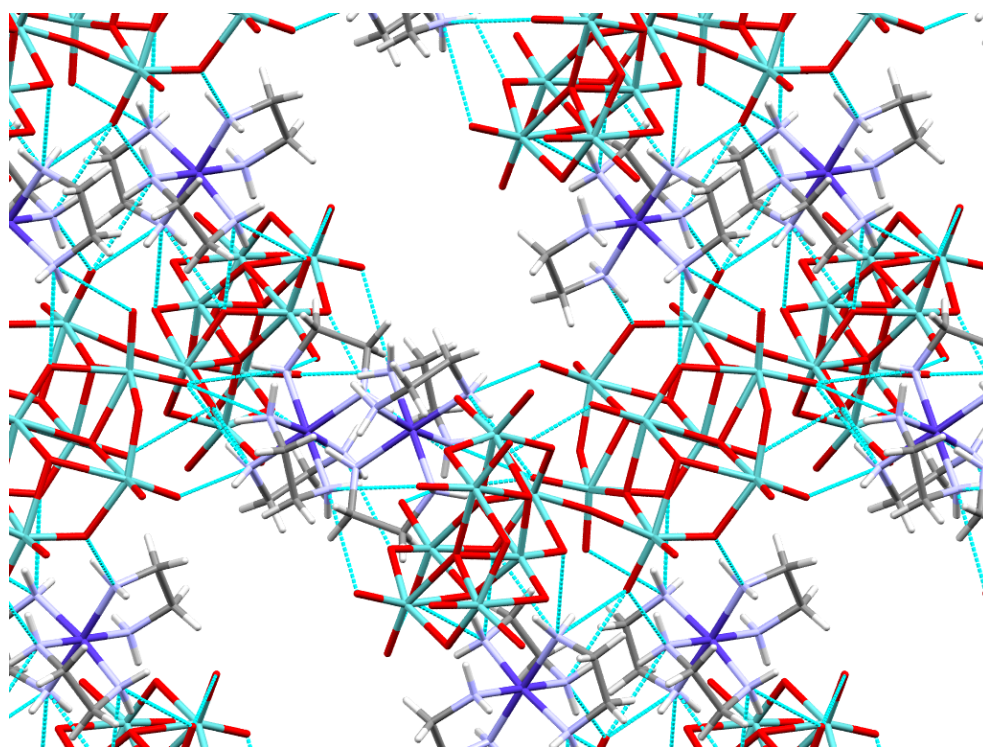
Slika 8. Struktura spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pri čemu su atomi molibdena prikazani tirkiznom, a atomi kobalta plavom bojom.²

Daljnijim proučavanjem utjecaja kompleksnih spojeva kobalta na usmjeravanje sinteze polioksomolibdata dobiven je spoj $[\text{Co}(\text{en})_3]_5\text{Na}[\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\mu\text{-Mo}_8\text{O}_{26})\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Spoj je priređen reakcijom $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ i malonske kiseline pri sobnoj ili povišenoj temperaturi ($\theta = 110\text{ }^\circ\text{C}$) i pri pH vrijednosti $\text{pH} = 4$. Isti je produkt priređen i mehanokemijskom reakcijom potpomognutom tekućinom u starenje potpomognuto parama otapala. Tim su postupkom dobivena dva heptamolibdatna intermedijera.⁸



Slika 9. Struktura aniona $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\mu\text{-Mo}_8\text{O}_{26})\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{16-}$, atomi molibdena prikazani tirkiznom bojom.⁸

Anion se sastoji od dvije heptamolibdatne podjedinice koje su povezane oktamolibdatnom podjedinicom. Anion je stabiliziran mrežom vodikovih veza koje ostvaruje s kompleksnim kobaltovim(III) kationima. Spoju su ispitana katalitička svojstva te je pokazano da je dobar katalizator za reakcije epoksidacije.

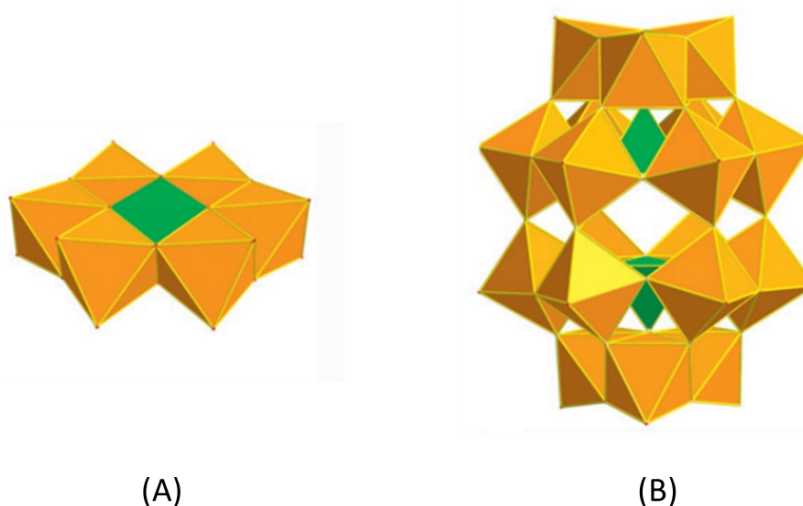


Slika 10. Prikaz pakiranja spoja $[\text{Co}(\text{en})_3]_5\text{Na}[\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\mu\text{-Mo}_8\text{O}_{26})\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ s istaknutim vodikovim vezama koje su označene tirkiznom bojom.⁸

2.1.3. Heteropoliokso metalati

Heteropoliokso metalati se kao što je već spomenuto sastoje od više različitih metalnih centara ili atoma nemetala. Primjer ovog tipa spojeva je spomenuta Kegginova struktura $\{XM_{12}O_{40}\}$ koju tvore molibden, volfram i niobij pri čemu X predstavlja neki heteroatom. U središtu strukture nalazi se tetraedarska jedinica heteroatoma koordiniranog s četiri kisikova atoma $\{XO_4\}$. Tri $\{MO_6\}$ oktaedarske jedinice se povezuju dovodeći do nastanka četiri $\{M_3O_{13}\}$ jedinice koje se povezuju na $\{XO_4\}$ jedinicu te iz tog razloga struktura posjeduje tetraedarsku geometriju. U $\{M_3O_{13}\}$ jedinicama oktaedri se međusobno povezuju preko zajedničkih bridova, dok se dvije $\{M_3O_{13}\}$ jedinice povezuju preko vrhova koordinacijskog poliedra. Iz tog razloga u strukturi razlikujemo tri vrste kisikovih atoma prema načinu vezanja. Četverostruko premošćujući kisikovi atomi $\mu_4(O)$ povezuju heteroatom s $\{M_3O_{13}\}$ jedinicama. Dvostruko premošćujući kisikovi atomi $\mu_2(O)$ međusobno povezuju dvije $\{MO_6\}$ jedinice koje se nalaze u istoj $\{M_3O_{13}\}$ jedinici preko zajedničkih bridova te dvije vrhom povezane $\{M_3O_{13}\}$ jedinice. Terminalni kisikovi atomi pripadaju samo jednoj $\{MO_6\}$.^{4,5,17}

Ostali česti motivi koje poprimaju heteropoliokso metalati su Andersonova i Wells-Dowsonova struktura. Andersonova struktura sastoji se od šest oktaedarskih $\{MO_6\}$ jedinica koje se međusobno povezuju zajedničkim bridovima te središnje oktaedarske $\{XO_6\}$ jedinice koja je povezana zajedničkim bridovima s $\{MO_6\}$. Navedeni način povezivanja dovodi do planarne geometrije strukturnog motiva. Ovaj tip strukture je pronađen kod spojeva molibdena i volframa i prikazan je na slici 11. Wells-Dowsonova struktura $\{(XO_4)_2M_{18}O_{54}\}^{n-}$ sastavljena je od dva $\{XM_9O_{34}\}$ fragmenta građena od tri oktaedarske $\{MO_6\}$ jedinice povezane preko zajedničkih bridova i skupine od šest oktaedarskih $\{MO_6\}$ jedinica naizmjenično povezanih preko zajedničkog brida, odnosno vrha koje se međusobno povezuju vrhovima. Heteroatom se nalaze u središtu $\{XO_4\}$ tetraedara kojeg okružuju navedena dva $\{XM_9O_{34}\}$ fragmenta. Struktura je prikazana na slici 11. Nadalje, poznate su brojne modifikacije navedenih struktura koje se dobivaju funkcionalizacijom pojedinih oktaedarskih jedinica ili dodavanjem ili oduzimanjem pojedinih fragmenata strukture. Navedeno je često prisutno kod Kegginovih struktura jer se pojedini fragmenti strukture mogu i rotirati čime se postiže izuzetno velika raznolikost strukturnih motiva.⁷

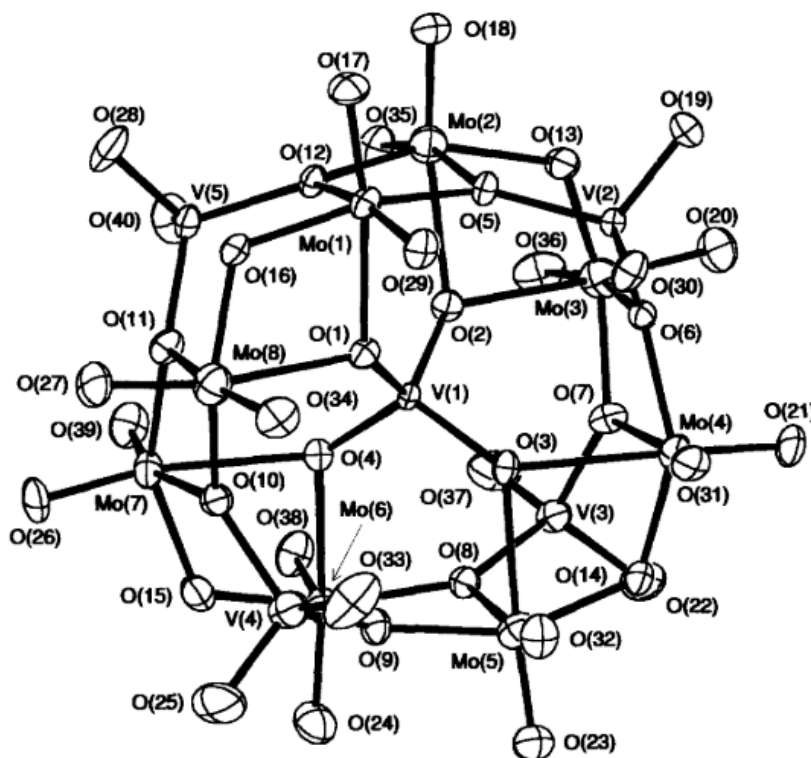


Slika 11. (A) Poliedarski prikaz Andersonovog tipa strukture, narančasto obojeni poliedri prikazuju $\{MO_6\}$ jedinice, a zeleni $\{XO_6\}$ jedinicu.¹⁷

(B) Poliedarski prikaz Wells-Dowsonovog tipa strukture, narančasto obojeni poliedri prikazuju $\{MO_6\}$ jedinice, a zeleni $\{XO_4\}$ jedinice.¹⁷

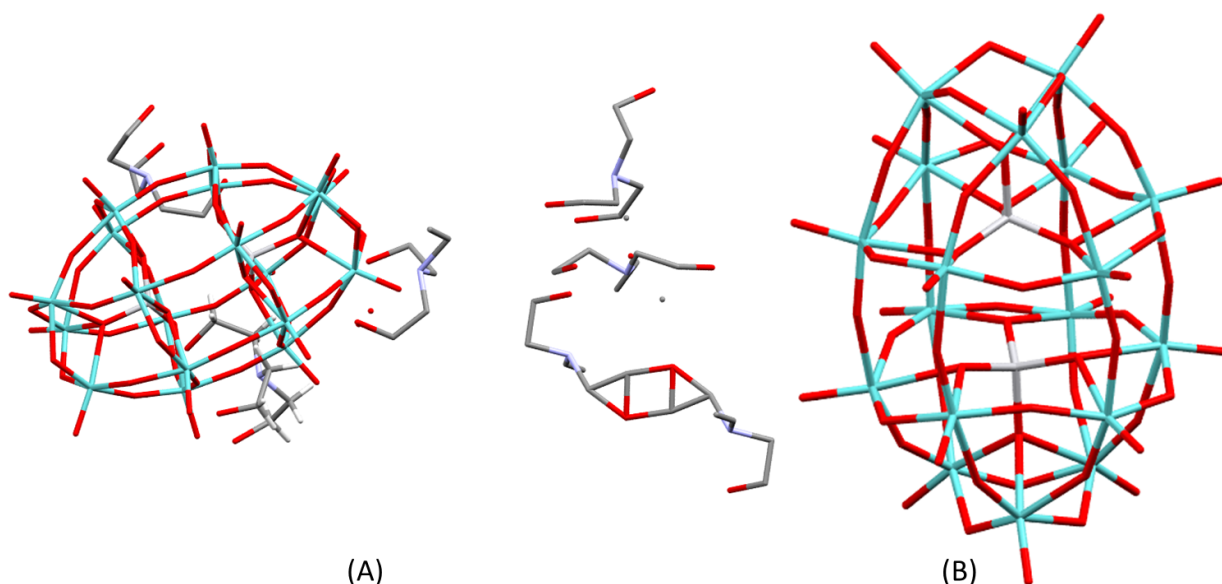
Kao posebna skupina ovakvih spojeva pojavljuju se polioksomolibdovanadati. Zbog relativno sličnih svojstava molibdena i vanadija (ionski radijus, preferirana koordinacija spojeva i geometrija) moguća je pojava polioksosvrsta kod kojih dolazi do zamjene jednog metalnog centra drugim. Iz tog razloga dobiveni su heteropoliokso anioni različitih omjera molibdena i vanadija. Sinteza ove vrste spojeva temelji se na reakcijama okso prekursora (najčešće oksida metala ili jednostavnih molibdatnih i vanadatnih spojeva) u vodenom mediju uz dodatak željenog protuiona u reakcijsku smjesu. Reakcije se u pravilu provode u kiselom pH području gdje se očekuje formiranje oktaedarskih i tetraedarskih građevnih jedinica vanadija i molibdena čijim međusobnim udruživanjem dolazi do nastanka polioksos aniona. Vidljivo je da mogući sintetski ishodi ovise o brojnim parametrima poput inicijalnog omjera okso prekursora, pH vrijednosti reakcijskog sustava, temperaturi i te odabiru protuiona. Pregledom literature vidljivo je da su protuioni u ovakvim spojevima u većini slučajeva alkalijski, amonijevi ili organski kationi, dok je pojava kompleksnih metaloorganskih kationa nešto rjeđa. Zbog pojave metalnih centara u različitim oksidacijskim stanjima ova skupina spojeva pokazuje veliki potencijal u katalizi za oksidacijsko-redukcijske reakcije te za sintezu magnetskih materijala željenih svojstava dobivenih ugađanjem omjera molibdena i vanadija. U nastavku su prikazani neki od primjera ovih spojeva pronađenih u literaturi.¹⁸⁻²⁰

Spoj $K_8[Mo_8(V^{IV})V_4O_{40}] \cdot 10 H_2O$ kompleksni je spoj koji je primjer polioksomolibdovanadata koji sadrži alkaljski kation i heteropolioksoanion molibdena i vanadija u omjeru 8:5. Sinteza spoja provedena je reakcijom molibdenovog(VI) oksida, MoO_3 otopljenog u otopini kalijeva hidroksida i amonijeva vanadata, NH_4VO_3 uz podešavanje pH vrijednosti reakcijskog sustava na $pH = 5$. Dobiveni spoj dijeli strukturu aniona, koja je prikazana na slici 12, s prvim dobivenim polioksomolibdovanadatnom $K_7[Mo_8V_5O_{40}] \sim H_2O$, dobivenog 1980. godine. $K_8[Mo_8(V^{IV})V_4O_{40}] \cdot 10 H_2O$ razlikuje se od navedenog spoja u činjenici da se u strukturi nalaze ioni vanadija u različitim oksidacijskim stanjima, konkretno, jedan u oksidacijskom stanju +IV te četiri u stanju +V što je potvrđeno korištenjem elektronske paramagnetske rezonancije. Također, navedenom metodom je potvrđeno stajalište da će se redukcija pojedinih iona, ako dolazi do tog procesa, kod polioksomolibdovanadata dogoditi na vanadatnim ionima jer su svi od osam molibdenskih iona u stanju +VI. Također pokazana je nužnost postojanja vodikovih veza pri stabilizaciji polioksoaniona koja se očituje u količini molekula vode u kompleksnom spoju.¹⁸



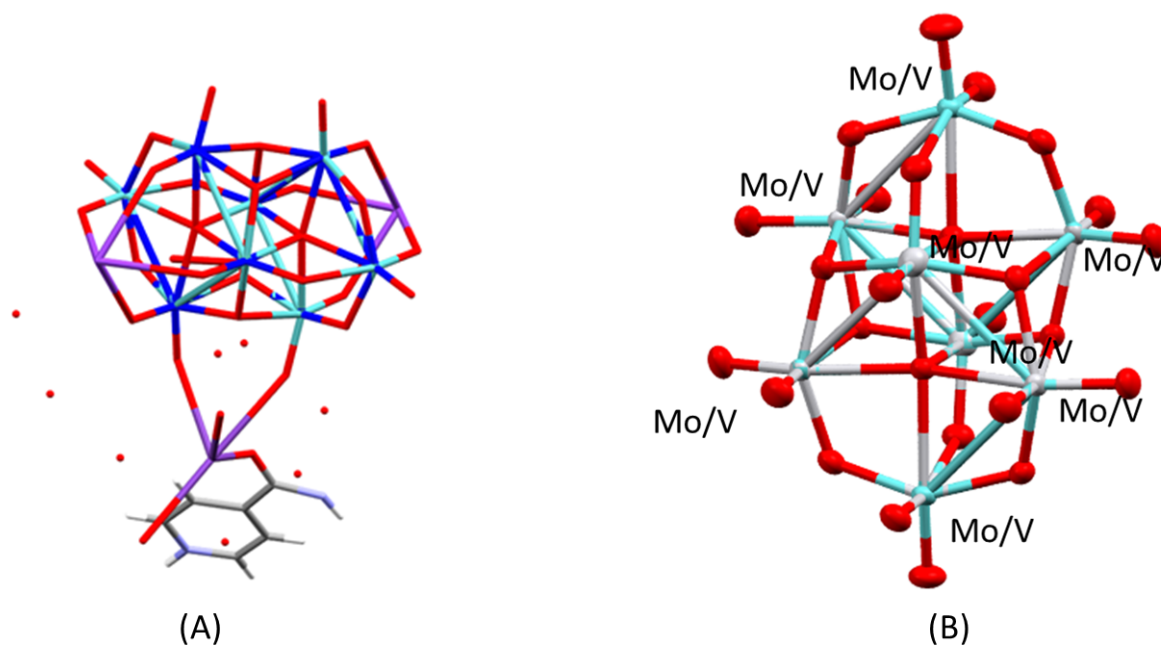
Slika 12. Struktura $[Mo_8(V^{IV})V_4O_{40}]^{8-}$ prikazana u ORTEP prikazu (preuzeto iz ref 18.)

Primjer spoja s organskim kationom kao protuionom je $(\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)_6[\text{V}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \sim 3 \text{H}_2\text{O}$. Navedeni spoj u strukturi sadrži polioksomolibdovanadatni anion s omjerom vanadija i molibdena 2:18 koji pripada Dowsonovom strukturnom tipu. Spoj je priređen reakcijom natrijeva molibdata i amonijeva vanadata u kiselom pH području pri povišenoj temperaturi uz veliku koncentraciju trietanolamina u reakcijskom sustavu. Protoniranjem trietanolamina u kiselim uvjetima dolazi do formiranja omatajućeg tipa kationskih vrsta (engl. *shrink-wrapping*). Tako nastali kationi ostvaruju supramolekulske interakcije s formiranim okso građevnim jedinicama molibdena i vanadija ($\{\text{MoO}_6\}$, $\{\text{VO}_4\}$) koje daljnjim udruživanjem tvore dobiveni poliokso anion.¹⁹



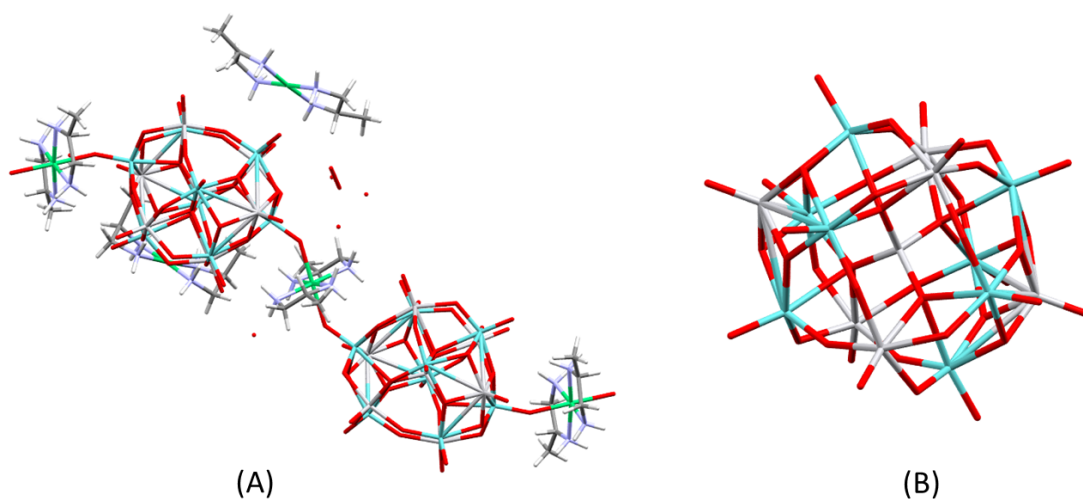
Slika 13. (A) Prikaz asimetrične jedinice spoja $(\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)_6[\text{V}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \sim 3 \text{H}_2\text{O}$.¹⁹
(B) Prikaz strukture $[\text{V}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ aniona pri čemu su atomi molibdena prikazana tirkiznom, a atomi molibdena sivom bojom.¹⁹

Spoj $\text{H}_4\text{K}_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2)[\text{VMo}_7\text{O}_{26}]_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ primjer je polioksomolibdovanadata s organskim i alkalijskim kationima kao protuionima. Priređen je reakcijom amonijevog molibdata tetrahidrata, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, natrijeva vanadata, NaVO_3 , kalijeve klorida, KCl i izoniazida pri temperaturi od $80 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 1,5 - 2$. Najprije su u klorovodičnoj kiselini otopljeni amonijev molibdat tetrahidrat i natrijev vanadat pri $\text{pH} = 2$, te je nakon zagrijavanja otopine u trajanju od sat i pol dodan izoniazid. Izoliranom produktu određena je struktura prikazana na slici 14. Atom vanadija je statistički raspoređen u strukturi na mjesta molibdenskih atoma, odnosno nije mu pripisan konkretan položaj. Kako se polioksometalati ovog tipa često upotrebljavaju zbog njihovih fotoelektričnih svojstava u fotokatalizi i solarnim ćelijama, spoju su ispitana fotoelektrična svojstva te je ustanovljeno da se radi o n-tipu poluvodiča.²⁰

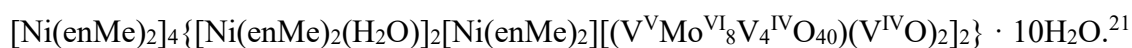


Polioksomolibdovanadati koji kao protuion sadrže kompleksne katione prijelaznih metala podosta su rijetka pojava. Stabilizacija strukture poliokso aniona uvjetovana je ostvarivanjem povoljnih supramolekulskih interakcija, primarno vodikovih veza između aniona i liganda kompleksnog kationa. Iz tog razloga u sintezi se koriste kompleksni kationi koji osim donornih atoma vezanih na metalni centar sadrže atome koji mogu ostvarivati navedene interakcije.

Primjer ovakvog tipa spojeve je $[\text{Ni}(\text{enMe})_2]_4 \{ [\text{Ni}(\text{enMe})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 [\text{Ni}(\text{enMe})_2] [(\text{V}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_{40})(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]_2 \} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Sinteza spoja provedena je hidrotermalnom sintezom. Natrijev vanadat, NaVO_3 i natrijev molibdat dihidrat, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ otopljeni su u vodi te je pH reakcijske smjese podešen dodatkom klorovodične kiseline tako da iznosi $\text{pH} = 3,7$. Nakon pola sata miješanja dodane su otopine niklova(II) klorida i 1,2–diaminopropana te je priređena otopina prebačena u teflonski autoklav i zagrijavana na $160 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od četiri dana te je nakon toga ohlađen na sobnu temperaturu. Izoliranom produktu određena je kristalna struktura (prikazana na slici 15). Ispitana su i fotokatalitička svojstva dobivenog spoja te je pokazano da posjeduje dobra svojstva za katalitičku redukciju određenih organskih spojeva.^{21,22}



Slika 15. (A) Prikaz strukture spoja



(B) Prikaz strukture $\{(\text{V}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_{40})(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2\}^{7-}$ aniona, atomi vanadija prikazani sivom, a atomi molibdena tirkiznom bojom.²¹

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i instrumentne metode

3.1.1. Materijali

Polazni spojevi i otapala korišteni u postupcima opisanim u ovom radu komercijalno su dostupni te su upotrebljeni bez prethodnog pročišćavanja:

etanol, $w = 96 \%$ (p.a., Gram–Mol), metanol (p.a., Iachner), propan–2–on (p.a., Gram–Mol), etoksietan (p.a., PanReac AppliChem), amonijak, $w = 25 \%$ (p.a., T.T.T), vodikov peroksid, $w = 30 \%$ (p.a., T.T.T), dušična kiselina, $w = 65 \%$ (p.a., Gram–Mol), sumporna kiselina, $w = 96 \%$ (p.a., Carlo Erba Reagents), klorovodična kiselina, $w = 37 \%$ (p.a., Carlo Erba Reagents), malonska kiselina, $w = 99 \%$ (p.a., Alfa Aesar), octena kiselina, $w = 99,5 \%$ (p.a., T.T.T), oksalna kiselina dihidrat, $w = 99,5 \%$ (p.a., T.T.T), natrijev hidroksid (granule), $w = 97 \%$ (p.a., Carlo Erba Reagents), aktivni ugljen (p.a., Kemika), etan–1,2–diamin, $w = 99 \%$ (p.a., Alfa Aesar), etan–1,2–diamin dihidroklorid, $w = 98,5 \%$ (p.a., Arcos Organics), amonijev karbonat, $w = 99 \%$ (p.a., T.T.T), amonijev nitrat (p.a., Pliva), amonijev metavanadat, $w = 99 \%$ (p.a., Merck–Alkaloid), olovov(IV) oksid, $w = 99,2 \%$ (p.a., J. T. Baker), kobaltov(II) nitrat heksahidrat, $w = 99 \%$ (p.a., Merck), kobaltov(II) klorid heksahidrat, $w = 98 \%$ (p.a., Merck), kobaltov(II) acetat tetrahidrat, $w = 98 \%$ (p.a., Alfa Aesar), natrijev molibdat dihidrat, $w = 99 \%$ (p.a., Kemika).

3.1.2. Infracrvena spektroskopija (IR)

IR spektroskopska analiza provedena je na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru tehnikom prigušene totalne refleksije (*ATR*) u području valnih brojeva $\tilde{\nu} = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Dobiveni IR spektri su obrađeni programom OMNIC 9.2.86.

3.1.3. Termogravimetrijska analiza i razlikovna pretražna kalorimetrija (TG/DSC)

Termogravimetrijska analiza provedena je na uređaju Mettler Toledo TGA/DSC 3+ u temperaturnom rasponu od 25 °C do 600 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C u minuti. Protok kisika bio je 50 mL u minuti, a korištene su posudice izrađene od Al₂O₃ volumena 70 µL. Rezultati analize odrađeni su programom Mettler Toledo STAR^e Evaluation Software.

3.1.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (SCXRD)

Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (SCXRD) provedena je na uređaju Oxford Diffraction Xcalibur s molibdenskom anodom, grafitnim monokromatorom valne duljine rentgenskog zračenja $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$ te CCD detektorom Sapphire3. Program Olex2, uz programski paket SHELX, korišten je za rješavanje strukture asimetrične jedinice kristala, odnosno za analizu dobivenih difrakcijskih podataka te za rješavanje, utočnjavanje i interpretaciju dobivenih kristalnih struktura. Prikaz dobivenih struktura izrađen je u programu Mercury.

3.1.5. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD) provedena je na uređaju Philips X'Change koristeći Bragg-Bretano geometriju i Cu-K α zračenje ($I = 40 \text{ mA}$; $U = 40 \text{ kV}$). Za prikupljanje podatka korišten je softverski paket Philips X'Pert, dok su podatci obrađeni u programu DiffractWD. Usitnjeni praškasti uzorak je postavljen na nosač od silicija, a kutno područje snimanja bilo je u rasponu 2θ vrijednosti od 5° – 50°. Tip pretraživanja bio je continuous scan, brzina pretraživanja od 0,02° u sekundi, brojač se na pojedinoj točki zadržavao 0,3 sekunde.

3.2. Priprava polaznih spojeva

3.2.1. Priprava tetraamminoksalatokobaltova(III) nitrata monohidrata, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Za sintezu $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ najprije je priređen tetraamminkarbonat kobaltov(III) nitrat, $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$. Amonijev karbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($m = 8,0006$ g) otopljen je u redestiliranoj vodi ($V = 24$ mL) te je tako priređenoj otopini dodana koncentrirana otopina amonijaka ($V = 24$ mL; $w = 30$ %). Posebno je priređena otopina kobaltova nitrata heksahidrata, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,0025$ g) u redestiliranoj vodi ($V = 12$ mL). Otopina amonijeva karbonata polako je dodana u otopinu kobaltova nitrata uz miješanje. Otopini je zatim polako dodana otopina vodikova peroksida ($V = 4$ mL; $w = 30$ %) te je otopina uparena na vodenoj kupelji uz kontrolu temperature smjese koja nije prelazila 70 °C. Tijekom uparavanja otopini je u malim obrocima dodavan amonijev karbonat ($m = 2,0002$ g). Otopina je uparavana na otprilike trećinu početnog volumena. Nakon uparavanja otopina je prebačena u čašu te je ostavljena pri sobnoj temperaturi sat vremena. Zatim je otopina profiltrirana pri sniženom tlaku preko Büchnerovog lijevka (crna vrpca) te je nastali ljubičasti produkt ispran etanolom ($V = 4$ mL). Matičnica je ostavljena stajati te je nakon dva dana profiltrirana pri sniženom tlaku. Dobiveni produkti su spojeni te su dva dana ostavljeni na zraku te nakon toga izvagani. Ukupno iskorištenje reakcije iznosilo je $\eta = 59$ %.

Dobiveni tetraamminkarbonat kobaltov(III) nitrat, $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ ($m = 1,0006$ g) otopljen je u vodi ($V = 10$ mL) uz blago zagrijavanje. Otopini je zatim, uz miješanje, dodan dihidrat oksalne kiseline, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,5046$ g). Dobivena smjesa zagrijavana pri 60 °C u trajanju od 15 minuta te je zatim ohlađena na sobnu temperaturu. Nastali talog odfiltriran je pri sniženom tlaku preko Büchnerovog lijevka (crna vrpca) te je osušen. Iskorištenje za sirovi produkt je iznosilo $\eta = 76$ %. Sljedeći dan produkt je prekrizaliziran tako da je dobiveni sirovi produkt $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,8978$ g) otapan u vodi ($V = 38,9$ mL) uz zagrijavanje smjese pri 60 °C sve dok nije dobivena otopina koja je vruća profiltrirana preko lijevka (crna vrpca). Filtrat je ohlađen i nastali produkt je profiltriran pri sniženom tlaku preko Büchnerovog lijevka (crna vrpca). Produkt je osušen i izvagan, a matičnica ostavljena stajati. Iskorištenje za prekrizalizirani produkt iznosilo je $\eta = 40$ %.

3.2.2. Priprava *tris*(etilendiamin-*N,N'*)kobaltova(III) klorida trihidrata kokristaliziranog s natrijevim kloridom i vodom, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Kobaltov(II) klorid heksahidrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,0013 \text{ g}$) i etan-1,2-diamin dihidroklorid, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2 \text{HCl}$ ($m = 2,1997 \text{ g}$) otopljeni su u 8,5 mL redestilirane vode. Nakon toga otopini su dodane granule natrijeva hidroksida, NaOH ($m = 1,3380 \text{ g}$) te je otopina miješana do potpunog otapanja NaOH . Potom je dodana otopina vodikova peroksida, H_2O_2 ($V = 3,5 \text{ mL}$; $w = 30 \%$). Dobivena otopina je razrijeđena vodom ($V = 8,5 \text{ mL}$) te je zagrijavana na temperaturi vrenja sve dok nije dobivena bistra otopina. Otopina je ohlađena do sobne temperature te profiltrirana pri sniženom tlaku preko Büchnerovog lijevka (crna vrpca). Narančasti kristali su osušeni na zraku te su izvagani. Iskorištenje opisanog postupka iznosilo je $\eta = 61 \%$.

3.2.3. Priprava heksaamminkobaltova(III) nitrata, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$

Kobaltov(II) nitrat heksahidrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,8631 \text{ g}$) otopljen je u redestiliranoj vodi ($V = 10 \text{ mL}$). Zatim su otopini dodani amonijev nitrat, NH_4NO_3 ($m = 2,0147 \text{ g}$), aktivni ugljen ($m = 0,0501 \text{ g}$) i koncentrirana otopina amonijaka ($V = 5 \text{ mL}$). Dobivena smjesa oksidirana je kisikom iz zraka u trajanju od 165 minuta. Smjesa je zatim profiltrirana preko filter papira (plava vrpca). Dobiveni talog otopljen je u vrućoj vodi ($V = 35 \text{ mL}$) uz dodatak dušične kiseline, HNO_3 do kisele reakcije univerzalnog indikator papira. Dobivena smjesa zagrijavana je na vodenoj kupelji nekoliko minuta te je zatim vruće profiltrirana preko filter papira (plava vrpca). Filtratu je dodana dušična kiselina ($V = 7 \text{ mL}$) i otopina je ohlađena na ledenoj kupelji. Nastali narančasti talog profiltriran je uz sniženi tlak preko Büchnerovog lijevka, ispran malim volumenom vode i etanola te je osušen i izvagan. Iskorištenje reakcije je iznosilo $\eta = 57 \%$.

3.2.4. Priprava *bis*(etilendiamin-*N,N'*)oksalatokobaltova(III) klorida monohidrata, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Kobaltov(II) acetat tetrahidrat, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,0018 \text{ g}$) otopljen je u redestiliranoj vodi ($V = 20 \text{ mL}$) te je otopina zagrijana na $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Dihidrat oksalne kiseline, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 3,0010 \text{ g}$) otopljen je u 20 mL redestilirane vode u dvogroloj tikvici. Otopini je zatim dodan etan-1,2-diamin, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ($V = 3 \text{ mL}$). Pripremljena otopina kobaltova(II) acetata zatim je dodana otopini oksalne kiseline te je smjesa zagrijana na $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon pojave taloga smjesa je zagrijana na $80 \text{ }^\circ\text{C}$, uključena je magnetska miješalica i dodan je olovov(IV) oksid, PbO_2 ($m = 2 \text{ g}$). Temperatura je podešena na temperaturu vrelišta smjese, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ te je zagrijavana u trajanju 10 minuta. Nakon toga smjesi je dodano još $0,4 \text{ g}$ PbO_2 te je otopina zagrijavana još 10 minuta. Zatim je dodano još PbO_2 ($m = 0,4 \text{ g}$) i otopina je zagrijavana još 10 minuta. Nakon toga smjesa je zagrijavana na temperaturi vrelišta još dodatnih 10 minuta i zatim je ohlađena na sobnu temperaturu. U smjesu je nakon hlađenja dodana sumporna kiselina, H_2SO_4 ($V = 2 \text{ mL}$; $c = 5 \text{ mol dm}^{-3}$) i smjesa je miješana 10 minuta. Zatim je smjesa profiltrirana preko lijevka (plava vrpca), te je u filtrat dodano 5 mL H_2SO_4 koncentracije 10 mol dm^{-3} . Otopina je ostavljena stajati do idućeg dana te je profiltrirana pri sniženom tlaku preko Büchnerovog lijevka (crna vrpca). Zaostali talog ispran je s metanolom, CH_3OH ($V = 5 \text{ mL}$) i etoksietanom, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ($V = 5 \text{ mL}$) te je osušen na zraku. Dobiveni produkt ($m = 1,4054 \text{ g}$) otopljen je u 23 mL redestilirane vodi i u otopinu je dodano 4 mL klorovodične kiseline uz zagrijavanje otopine. Nakon toga otopina je ohlađena na ledenoj kupelji i nakon pola sata nastali produkt je profiltriran pri sniženom tlaku preko Büchnerovog lijevka (plava vrpca) i osušen na zraku. Iskorištenje reakcije iznosilo je $\eta = 88 \%$.

3.3. Priprava kompleksnih spojeva i polioksometalata

3.3.1. Reakcije $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i NH_4VO_3 (molarni omjer 2:5:5)

3.3.1.1. Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0600 \text{ g}$) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20 \text{ mL}$) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1250 \text{ g}$) i NH_4VO_3 ($m = 0,0605 \text{ g}$). Otopina je ružičaste boje i pH otopine je približno 7. Otopina je zagrijavana dva sata uz refluks, zatim je ohlađena na sobnu temperaturu i prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Stajanjem otopina mijenja boju u narančastoružičastu, a zatim žutonarančastu uz pojavu igličastih kristala crvenonarančaste boje i malo crvenih kugličastih nakupina. Vrijeme trajanja od promjene boje otopine do nastajanja kristalnog produkta iznosilo je oko tri tjedna. Nastali kristalni produkti stabilni su na zraku, ali se razlikuju u topljivosti u vodi. Dok su igličasti kristali (1) netopljivi u vodi, crvene kugličaste nakupine su topljive.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0603 \text{ g}$) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20 \text{ mL}$) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1251 \text{ g}$) i NH_4VO_3 ($m = 0,0601 \text{ g}$). Otopina je ružičaste boje i pH otopine je približno 7. Otopina je prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na $110 \text{ }^\circ\text{C}$ i zagrijavanje je provedeno 90 minuta. Nakon završetka reakcije autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Ohlađena narančastocrvena otopina je prebačena iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon mjesec dana u otopini je opaženo nastajanje kristalita različite morfologije i boje, crvenih kuglica (2), narančastih pločica (3) i veoma malo crvenonarančastih iglica. Ustanovljeno je da su iglice i pločice netopljive u vodi te stabilne na zraku, dok se crvene kuglice raspadaju na zraku.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0598$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1247$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0598$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i propan-2-on ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobivena ružičasta pasta prebačena je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon 15 dana uočena je pojava crvenih štapićastih kristala (4).

3.3.1.2. Reakcije uz prisustvo malonske kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0606$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1254$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0600$ g). Otopini ružičaste boje zatim je dodana zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL) koja je pripravljena otapanjem malonske kiseline ($m = 7,6302$ g) u redestiliranoj vodi ($V = 10$ mL). Dodatkom otopine malonske kiseline otopina je promijenila boju u narančastoružičastu, a pH otopine je bio između 1 i 2. Tako priređena otopina zagrijavana je uz refluks dva sata. Tijekom zagrijavanja došlo je do promjene boje otopine u smeđu boju. Otopina je ohlađena na sobnu temperaturu i prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Stajanjem na sobnoj temperaturi otopina je promijenila boju iz smeđe u ljubičastu, a zatim u plavu. Nakon 50 dana došlo je do pojave smeđih prizmatskih kristala (5), a nakon 3 mjeseca nastali su plavi prizmatski kristali (6). Smeđi i plavi kristali stabilni su na zraku ali se razlikuju u topljivosti, dok se smeđi kristali ne otapaju u vodi, plavi su topljivi.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0603$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1251$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0601$ g). Ružičasto obojenoj otopini dodana je zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL), što je dovelo do promjene boje otopine u narančastu. pH otopine iznosio je između 1 i 2. Otopina je prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatorani sušionik prethodno zagrijan na 110 °C i reakcija je provedena 90 minuta. Nakon toga autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Ohlađena otopina je zatim prebačena iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Smeđe obojena otopina je stajanjem promijenila boju u ljubičastu i nastali su sitni narančasti kristali različitih morfologija. Nakon tri mjeseca došlo do pojave plavih prizmatskih kristala (**6**) topljivih u vodi i stabilnih na zraku.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0597$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1248$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0599$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i zasićena otopina malonske kiseline ($V = 25$ µL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni ružičasti prah prebačen je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon 15 dana uočena je pojava crvenih štapićastih kristala (**4**), a nakon 30 dana žutih štapićastih kristala (**7**).

Sinteza je zatim ponovljena, ali uz dodatak različite količine zasićene otopine malonske kiseline prema prethodno navedenom postupku; $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0600$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1255$ g), NH_4VO_3 ($m = 0,0607$ g) uz dodatak zasićene otopine malonske kiseline ($V = 50$ µL) te $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0595$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1248$ g), NH_4VO_3 ($m = 0,0603$ g), uz dodatak zasićene otopine malonske kiseline ($V = 100$ µL). Uz dodatak od malonske kiseline od 50 µL dobivena je ružičasta pasta iz koje nakon 7 dana nastaju crveni štapićasti kristali (**4**). Uz dodatak malonske kiseline od 100 µL dobivena je ljubičasta pasta iz koje nakon 2 dana nastaju crveni štapićasti kristali (**4**), a nakon 7 dana crvenonarančasti igličasti kristali (**1**).

3.3.1.3. Reakcije uz prisustvo octene kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

[CoC₂O₄(NH₃)₄]NO₃ · H₂O ($m = 0,0599$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani Na₂MoO₄ · 2 H₂O ($m = 0,1246$ g) i NH₄VO₃ ($m = 0,0597$ g). Otopini ružičaste boje zatim je dodana koncentrirana otopina octene kiseline ($V = 2,2$ mL) i otopina je promijenila boju u narančastu. pH otopine je podešen na vrijednost između 1 i 2 dodatkom klorovodične kiseline ($V = 0,250$ mL; $c = 2$ mol dm⁻³). Otopina je zagrijavana uz refluks u trajanju od dva sata te je tijekom zagrijavanja poprimila žutu boju. Otopina je zatim ohlađena na sobnu temperaturu i prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nastali praškasti smeđi talog nakon 20 dana prešao je u tamnocrvene nakupine i nepravilne narančaste kristale.

B) Hidrotermalna sinteza

[CoC₂O₄(NH₃)₄]NO₃ · H₂O ($m = 0,0603$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani Na₂MoO₄ · 2 H₂O ($m = 0,1259$ g) i NH₄VO₃ ($m = 0,0606$ g). Otopini je dodana koncentrirana otopina octene kiseline ($V = 2,2$ mL) što je dovelo do promjene boje otopine u narančastu, a pH otopine podešen je na vrijednost između 1 i 2 dodatkom klorovodične kiseline ($V = 0,250$ mL; $c = 2$ mol dm⁻³). Otopina je prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na 110 °C i reakcija je provođena 90 minuta. Nakon toga autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Ohlađena žutonarančasta otopina zajedno s praškastim talogom prebačena je iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tri mjeseca otopina je uparena gotovo do suhog te su se pojavili kristali različite boje i morfologije; narančastocrveni prizmatski, zeleni štapići i ružičaste kuglice. Svi su stabilni na zraku, dok su zeleni štapići (**8**) i ružičaste kuglice (**9**) topljivi, a narančastocrveni prizmatski kristali (**5**) netopljivi u vodi.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

[CoC₂O₄(NH₃)₄]NO₃ · H₂O ($m = 0,0604$ g), Na₂MoO₄ · 2 H₂O ($m = 0,1254$ g) i NH₄VO₃ ($m = 0,0606$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i

koncentrirana otopina octene kiseline ($V = 25 \mu\text{L}$). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25 \text{ Hz}$. Dobiveni ljubičasti prah prebačen je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100 \%$. Nakon 2 dana uočena je pojava crvenih diskova i kuglica (**10**) netopljivih u vodi i nestabilnih na zraku.

3.3.2. Reakcije $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i NH_4VO_3 (molarni omjer 2:12:1)

3.3.2.1. Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0250 \text{ g}$) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20 \text{ mL}$) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1253 \text{ g}$) i NH_4VO_3 ($m = 0,0052 \text{ g}$). Otopini ružičaste boje zatim je dodana otopina klorovodične kiseline ($V = 3 \text{ mL}$; $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) što je dovelo do promjene boje otopine u narančastu, a pH otopine je bio između 1 i 2. Otopina je zagrijavana dva sata uz refluks, zatim je ohlađena na sobnu temperaturu i prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon stajanja na sobnoj temperaturi 4 mjeseca otopina je i dalje bistra, bez nastajanja produkta.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0254 \text{ g}$) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20 \text{ mL}$) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1250 \text{ g}$) i NH_4VO_3 ($m = 0,0050 \text{ g}$). Otopini ružičaste boje zatim je dodana otopina klorovodične kiseline ($V = 3 \text{ mL}$; $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) što je dovelo do promjene boje otopine u narančastu, a pH otopine je bio između 1 i 2. Tako priređena otopina je prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatorani sušionik prethodno zagrijan na $110 \text{ }^\circ\text{C}$ i zagrijavanje je provedeno 90 minuta. Po završetku reakcije autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Ohlađena otopina je zatim prebačena iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Iz otopine nakon mjesec dana kristaliziraju crvenonarančasti kristali, pločice i štapići.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje u parama otapala

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0250$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1252$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0050$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i propan-2-on ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni ružičasti prah prebačen je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon 4 mjeseca nije došlo do transformacije praškastog produkta u kristalni.

3.3.2.2. Reakcije uz prisustvo malonske kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0250$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1251$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0051$ g). Otopini ružičaste boje zatim je dodana zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL). pH otopine je bio između jedan i dva. Nakon toga otopina je zagrijavana dva sata uz refluks. Otopina je ohlađena na sobnu temperaturu i prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Otopina stajanjem poprima intenzivnije ružičastu boju, ali ni nakon 4 mjeseca nije nastao produkt.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0254$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1250$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0050$ g). Ružičasto obojenoj otopini dodana je zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL), a pH otopine bio je između 1 i 2. Zatim je otopina prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na 110 °C i zagrijavanje je provedeno 90 minuta. Autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Otopina je zatim prebačena iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Otopina stajanjem poprima intenzivnije ružičastu boju, ali ni nakon 4 mjeseca nije nastao produkt.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0250$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1253$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0051$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i zasićena otopina malonske kiseline ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni ružičasta pasta prebačena je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon 4 mjeseca nije došlo do transformacije praškastog produkta u kristalni.

3.3.3. Reakcije $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i NH_4VO_3 (molarni omjer 3:8:5)

3.3.3.1. Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0576$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1248$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0378$ g). Otopini ružičaste boje zatim je dodana otopina klorovodične kiseline ($V = 1,5$ mL; $c = 2$ mol dm^{-3}) što je dovelo do promjene boje u narančastu, a pH otopine je bio između 1 i 2. Zatim je otopina zagrijavana dva sata uz refluks. Otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te je prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon mjesec dana vidljivi su crvenonarančasti srašteni štapićasti kristali.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0575$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1248$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0375$ g). Otopini ružičaste boje zatim je dodana otopina klorovodične kiseline ($V = 1,5$ mL; $c = 2$ mol dm^{-3}) što je dovelo do promjene boje u narančastu, a pH otopine je bio između 1 i 2. Zatim je otopina prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na 110 °C. Zagrijavanje je provedeno u trajanju od 90 minuta. Autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg

dana. Otopina je zatim prebačena iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Iz otopine nakon mjesec dana kristaliziraju sitni ružičasti kristali nepravilna oblika.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje u parama otapala

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0573$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1248$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0376$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i propan-2-on ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni ružičasti prah prebačen je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon 3 mjeseca nastala je smjesa žutih (7) i crvenih štapčastih kristala (4).

3.3.3.2. Reakcije uz prisustvo malonske kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0575$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1248$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0377$ g). Otopini ružičaste boje zatim je dodana zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL), a pH otopine bio je između 1 i 2. Zatim je otopina zagrijavana dva sata uz refluks u trajanju. Otopina je ohlađena na sobnu temperaturu i prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Otopina stajanjem poprima ljubičastu boju. Nakon 4 mjeseca nastala je smjesa ružičastih i crvenih nepravilnih kristala.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0573$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1248$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0379$ g). Otopini ružičaste boje zatim je dodana zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL), a pH otopine bio je između 1 i 2. Zatim je otopina prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na 110 °C i zagrijavanje je provođeno 90 minuta. Autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Otopina je zatim prebačena iz autoklava u čašu koja je prekrivena

parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Otopina stajanjem poprima ljubičastu boju. Nakon 4 mjeseca nastala je smjesa ružičastih i crvenih nepravilnih kristala.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0574$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1252$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0376$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i zasićena otopina malonske kiseline ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni ružičasta pasta prebačena je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon otprilike mjesec dana došlo je do pojave narančastih štapićastih kristala.

3.3.4. Reakcije $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i NH_4VO_3 (molarni omjer 3:11:11)

3.3.4.1. Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0604$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1257$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0607$ g). Otopina je bila žute boje i pH je iznosio oko 7. Zatim je otopina zagrijava dva sata uz refluks. Nakon toga otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te je zajedno sa žutim praškastim produktom (**11**) prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon 5 mjeseci žuti praškasti produkt (**11**) je ofiltriran i žuto obojena matičnica je ostavljena stajati. Masa produkta iznosila je $m = 0,0946$ g.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0600$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1250$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0606$ g). Otopina je bila žute boje i pH je iznosio oko 7. Zatim je otopina prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik

prethodno zagrijan na 110 °C i zagrijavanje je provođeno 90 minuta. Autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Žuta otopina i žuti praškasti produkt (**11**) prebačeni su iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon 5 mjeseci žuti praškasti produkt (**11**) je ofiltriran i žuto obojena matičnica je ostavljena stajati. Masa produkta iznosila je $m = 0,0912$ g

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

$[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0602$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1250$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0601$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i propan-2-on ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiven žuti prah prebačen je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon 8 mjeseci nije uočen nastanak kristalnog produkta.

3.3.4.2. Reakcije uz prisustvo malonske kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0609$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1256$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0606$ g). Otopini žute boje zatim je dodana zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL) što je dovelo do promjene boje otopine u zelenožutu. pH otopine iznosio je između 1 i 2. Nakon toga otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te je prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Otopina je bila zelene boje kao i nastali zeleni praškasti produkt (**12**) s jako malom količinom smeđih nakupina koje su s vremenom nestale. Produkt je ofiltriran nakon 5 mjeseci, a matičnica zelene boje ostavljena je stajati. Masa produkta iznosila je $m = 0,0822$ g.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0600$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1254$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0603$ g). Otopini žute boje zatim je dodana zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL) što je dovelo do promjene boje otopine u zelenožutu. pH otopine iznosio je između 1 i 2. Zatim je otopina prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na 110 °C i zagrijavanje je provedeno 90 minuta. Autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Zelena otopina i zeleni praškasti produkt (**12**), koji je nastao s jako malom količinom smeđih nakupina koje s vremenom nestaju, prebačena je iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Zeleni praškasti produkt je ofiltriran nakon 5 mjeseci, a matičnica zelene boje ostavljena je stajati. Masa produkta iznosila je $m = 0,0717$ g.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0602$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1250$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0609$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i zasićena otopina malonske kiseline ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni žuti prah prebačen je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon 8 mjeseci nije uočen nastanak kristalnog produkta zadovoljavajuće kvalitete za daljnju analizu.

3.3.5. Reakcije $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i NH_4VO_3 (molarni omjer 1:3:3)

3.3.5.1. Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ ($m = 0,0608$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1248$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0608$ g). Dobivena je otopina žute boje čiji pH je bio oko 7. Zatim je otopina zagrijavana dva sata uz refluks. Nakon toga otopina je ohlađena na sobnu temperaturu i prebačena je u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. U otopini je odmah nakon sinteze istaložio žutonarančasti praškasti produkt (**13**) s izuzetno sitnim narančastim kristalima. Nakon 5 mjeseci isti je ofiltriran te je matičnica žute boje ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Masa produkta iznosila je $m = 0,0869$ g.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ ($m = 0,0600$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1253$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0607$ g). Dobivena je otopina žute boje čiji pH je bio oko 7. Zatim je otopina prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na 110 °C i zagrijavanje je provedeno u trajanju od 90 minuta. Autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Žuta otopina je zajedno sa smjesom žutonarančastog praškastog produkta (**13**) s izuzetno sitnim narančastim kristalićima prebačena iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Žutonarančasti produkt je ofiltriran nakon 5 mjeseci, a matičnica žute boje ostavljena je stajati. Masa produkta iznosila je $m = 0,0912$ g

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ ($m = 0,0616$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1248$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0605$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i propan-2-on ($V = 25$ µL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiven žuti prah prebačen

je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100\%$ te su nakon nekoliko dana nastali izuzetno sitni žuti kristalići. Nakon 8 mjeseci nije uočen nastanak kristalnog produkta zadovoljavajuće kvalitete za daljnju obradu.

3.3.5.2. Reakcije uz prisustvo malonske kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ ($m = 0,0600$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1250$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0606$ g). Otopini žute boje zatim je dodana zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL), što je dovelo do promjene boje u žutozelenu. pH otopine bio je između 1 i 2. Zatim je otopina zagrijavana dva sata uz refluks. Po završetku zagrijavanja zelena otopina ohlađena je na sobnu temperaturu i prebačena zajedno sa zelenim praškastim produktom (**14**) (s veoma malom količinom smeđih nakupina koje s vremenom nestaju) u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Zeleni produkt je ofiltriran nakon 5 mjeseci, a matičnica plave boje ostavljena je stajati. Masa produkta iznosila je $m = 0,1186$ g.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ ($m = 0,0614$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1251$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0610$ g). Otopini žute boje je dodana zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL), pH otopine iznosio je bio između 1 i 2 te je otopina nakon dodatka kiseline poprimila žutozelenu boju. Zatim je otopina prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na 110°C i zagrijavanje je provedeno 90 minuta. Po završetku reakcije autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Zeleno obojena otopina je zatim prebačena iz autoklava u čašu zajedno sa zelenim praškastim produktom (**14**) (s veoma malom količinom smeđih nakupina koje s vremenom nestaju) i prekrivena je parafilmom te ostavljena stajati a sobnoj temperaturi. Boja otopina je stajanjem iz zelene prešla u plavozelenu boju. Praškasti produkt je ofiltriran nakon 5 mjeseci, a matičnica plave boje ostavljena je stajati. Masa produkta iznosila je $m = 0,1176$ g.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

[Co(NH₃)₆](NO₃)₃ ($m = 0,0596$ g), Na₂MoO₄ · 2 H₂O ($m = 0,1250$ g) i NH₄VO₃ ($m = 0,0606$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i zasićena otopina malonske kiseline ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni žuti prah prebačen je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ % te su nakon nekoliko dana nastali izuzetno sitni žuti kristalići. Nakon 8 mjeseci nije uočen nastanak monokristalnog produkta zadovoljavajuće kvalitete za daljnju analizu.

3.3.6. Reakcije [CoC₂O₄(en)₂]Cl · H₂O, Na₂MoO₄ · 2 H₂O i NH₄VO₃ (molarni omjer 4:11:11)

3.3.6.1. Reakcije bez prisustva karboksilne kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

[CoC₂O₄(en)₂]Cl · H₂O ($m = 0,0605$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani Na₂MoO₄ · 2 H₂O ($m = 0,1252$ g) i NH₄VO₃ ($m = 0,0600$ g). pH narančasto obojene otopine bio je oko 7. Otopina je zagrijavana dva sata uz refluks. Nakon toga otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te je prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tri tjedna iz otopine kristaliziraju narančasti pločasti kristali (**15**) koji su netopljivi u vodi i stabilni na zraku. Isti su ofiltrirani, a narančasta matičnica je ostavljena stajati Masa produkta iznosila je $m = 0,0671$ g.

B) Hidrotermalna sinteza

[CoC₂O₄(en)₂]Cl · H₂O ($m = 0,0599$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani Na₂MoO₄ · 2 H₂O ($m = 0,1248$ g) i NH₄VO₃ ($m = 0,0597$ g). pH narančasto obojene otopine bio je oko 7. Zatim je otopina prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na 110 °C i zagrijavanje je provedeno u trajanju od 90 minuta. Po završetku zagrijavanja autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Otopina je zatim

prebačena iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon dva tjedna iz otopine kristaliziraju narančasti pločasti kristali (**15**) koji su netopljivi u vodi i stabilni na zraku. Isti su odfiltrirani, a narančasta matičnica je ostavljena stajati. Masa produkta iznosila je $m = 0,0470$ g.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje u parama otapala

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0606$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1251$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0609$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i propan-2-on ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni ružičasti prah prebačen je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon 2 dana pojavljuju se nestabilni ružičasti igličasti kristali koji nakon nekoliko dana podliježu transformaciji u sraštene crvene kuglice (**16**). Nakon više od 3 mjeseca prisutne su crvene iglice, nestabilne na zraku i topljive u vodi te crvene kuglice.

D) Tekućinom potpomognuto mljevenje

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0598$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1249$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0604$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i propan-2-on ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni ružičasti prah otopljen je u redistiranoj vodi ($V = 20$ mL). Nakon deset dana dolazi do kristalizacije crvenoružičastih prizmatskih kristala (**17**) koji su stabilni na zraku i netopljivi u vodi.

3.3.6.2. Reakcije uz prisustvo malonske kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0598$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redistiranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1253$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0604$ g). Otopini ružičaste boje zatim je dodana zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL) te je otopina poprimila narančastu boju. pH otopine bio je između 1 i 2. Zatim je

otopina zagrijavana dva sata uz refluks u trajanju. Nakon toga otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te je prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Otopina stajanjem poprima smeđu pa plavoljubičastu boju. Nakon 7 mjeseci nastala je smjesa smeđih i crvenih kuglica i veoma sitnih narančastih nepravilnih kristalića.

B) Hidrotermalna sinteza

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0597$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1251$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0599$ g). Otopini ružičaste boje je dodana zasićena otopina malonske kiseline ($V = 2,2$ mL), pH otopine bio je između 1 i 2, te je otopina nakon dodatka kiseline poprimila narančastu boju. Zatim je otopina prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na 110 °C i zagrijavanje je provedeno 90 minuta. Po završetku reakcije autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Smeđa otopina je zatim prebačena zajedno sa smeđim praškastim produktom iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Otopina je stajanjem poprimila plavu boju. Nakon 7 mjeseci vidljive su smeđe kuglice i veoma sitni narančasti kristali.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0601$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1255$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0600$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i zasićena otopina malonske kiseline ($V = 25$ µL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni ružičasta pasta prebačena je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon otprilike tri mjeseca došlo je do pojave veoma sitnih narančastih kristala.

3.3.6.3. Reakcije uz prisustvo octene kiseline

A) Sinteza pri povišenoj temperaturi (refluks)

[CoC₂O₄(NH₃)₄]NO₃ · H₂O ($m = 0,0599$ g) otopljen je u okrugloj tikvici pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani Na₂MoO₄ · 2 H₂O ($m = 0,1246$ g) i NH₄VO₃ ($m = 0,0597$ g). Otopini ružičaste boje zatim je dodana koncentrirana otopina octene kiseline ($V = 2,2$ mL). Dodatkom otopine octene kiseline otopina je poprimila narančastu boju a pH otopine je podešen dodatkom klorovodične kiseline ($V = 0,250$ mL; $c = 2$ mol dm⁻³). pH otopine je bio između 1 i 2. Zatim je otopina zagrijavana dva sata uz refluks te je zagrijavanjem poprimila žutu boju. Otopina je zatim ohlađena na sobnu temperaturu te je prebačena u čašu koja je prekrivena parafilmom ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Praškasti smeđi talog nakon 20 dana prelazi u tamno crvene prizmatske kristale (18) i nepravilne narančaste nakupine.

B) Hidrotermalna sinteza

[CoC₂O₄(NH₃)₄]NO₃ · H₂O ($m = 0,0603$ g) otopljen je u čaši pri sobnoj temperaturi u redestiliranoj vodi ($V = 20$ mL) te su dodani Na₂MoO₄ · 2 H₂O ($m = 0,1259$ g) i NH₄VO₃ ($m = 0,0606$ g). Otopini je dodana koncentrirana otopina octene kiseline ($V = 2,2$ mL), pH otopine podešen je dodatkom klorovodične kiseline ($V = 0,250$ mL; $c = 2$ mol dm⁻³) kako bi bio između 1 i 2. Otopina je dodatkom otopine octene kiseline promijenila boju iz ružičastu u narančastu. Zatim je otopina prebačena u teflonski uložak čeličnog autoklava te je zatvoreni autoklav prebačen u termostatirani sušionik prethodno zagrijan na 110 °C i zagrijavanje je provedeno 90 minuta. Po završetku reakcije autoklav je ostavljen da se postepeno hladi do sljedećeg dana. Žutonarančasta otopina zajedno s praškastim produktom je prebačena iz autoklava u čašu koja je prekrivena parafilmom te ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tri mjeseca otopina je uparena gotovo do suhog te su se pojavili kristali različite boje i morfologije; narančastocrveni prizmatski, zeleni štapići i ružičaste kuglice. Svi su stabilni na zraku, dok su zeleni štapići i ružičaste kuglice topljivi, a narančastocrveni prizmatski kristali netopljivi u vodi.

C) Tekućinom potpomognuto mljevenje uz starenje potpomognuto parama otapala

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0604$ g), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1254$ g) i NH_4VO_3 ($m = 0,0606$ g) stavljeni su u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena $V = 5$ mL za mehanokemijsku sintezu te im je dodana kuglica od nehrđajućeg čelika promjera $d = 5$ mm i koncentrirana otopina octene kiseline ($V = 25$ μL). Posudica je postavljena na vibracijski mlin Retsch MM200. Reakcija je provedena u trajanju od jednog sata pri frekvenciji od $\nu = 25$ Hz. Dobiveni ljubičasti prah prebačen je u Petrijevu zdjelicu koja je postavljena u eksikator s relativnim uvjetima vlažnosti $RH = 100$ %. Nakon 2 dana uočena je pojava crvenih diskova i kuglica netopljivih u vodi i nestabilnih na zraku.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza i karakterizacija $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{ H}_2\text{O}$ (1), $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{ H}_2\text{O}$ (4) i $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (7)

4.1.1. Sintetski uvjeti

Spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{ H}_2\text{O}$ priređen je reakcijom $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)$, Na_2MoO_4 i NH_4VO_3 u stehiometrijskom omjeru 2:5:5 uz zagrijavanje vodene otopine (opis pripreme 3.3.1.1.A) te mehanokemijskom reakcijom potpomognutom tekućinom uz starenje (opis pripreme 3.3.1.2.C). Reakcija u vodenoj otopini uz zagrijavanje provedena je u odsutnosti malonske kiseline dok je su slučaju mehanokemijske reakcije korištene različite količine zasićene otopine malonske kiseline. Utvrđeno je da pri navedenim reakcijskim uvjetima nastaju različiti produkti, u reakciji koja je provedena uz zagrijavanje vodene otopine dobiven je $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 6 \text{ H}_2\text{O}$ u formi crvenonarančastih iglica dok je mehanokemijskom sintezom ovisno o dodanoj količini zasićene otopine malonske kiseline bilo moguće izolirati tri različita produkta i to crvenonarančaste iglice $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{ H}_2\text{O}$ (1), crvene štapiće $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{ H}_2\text{O}$ (4) i žute štapiće $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (7). Također je opaženo da količina zasićene otopine malonske kiseline doprinosi bržem nastanku produkta pri mehanokemijskoj sintezi. Tako dodatkom 25 μL zasićene otopine malonske kiseline iz reakcijske smjese produkt $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{ H}_2\text{O}$ (4) kristalizira nakon 15 dana, dodatkom 50 μL nakon 7 dana dok u slučaju dodatka 100 μL otopine kristalizira već nakon 2 dana. Razlog tome je povećana mogućnost formiranja supramolekulskih interakcija, posebice vodikove veze, koje pospješuju nastanak i kristalizaciju produkta. Svi izolirani produkti okarakteriziran je primjenom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu i na temelju podataka infracrvene spektroskopije. Sadržaj vode u kompleksu 1 nije bilo moguće točno odrediti jer zbog male količine nastalog uzorka nije napravljena termogravimetrijska analiza.

Spoj $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{ H}_2\text{O}$ (4) osim mehanokemijskim postupkom uz dodatak zasićene otopine malonske kiseline moguće je bilo prirediti i mehanokemijskom reakcijom uz dodatak octene kiseline (opis reakcije 3.3.1.3.C) kao i

mehanokemijskom reakcijom potpomognutom parama propan-2-ona (opis reakcije 3.3.3.1.C). Utvrđeno je da u reakciji potpomognutoj parama propan-2-ona (reakcija 3.3.1.1.C) nastaju crveni štapići produkta **4** kao jedinog produkta reakcije i identični su produktu koji nastaje u reakciji s malonskom kiselinom (opis pripreve 3.3.1.2.C). U reakciji uz dodatak octene kiseline (opis reakcije 3.3.1.3.C) ustanovljeno je nastajanje kristalnih produkata različite morfologije, crveni diskovi i kuglice za koje je pretpostavljeno da se najvjerojatnije radi o kristalima spoja **4**, ali druge morfologije. U reakciji koja je provedena uz dodatak propan-2-ona osim spoja **4** nastali žuti štapićasti kristali dekanadata $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (**7**).

Nastali produkt $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{H}_2\text{O}$ dobiven različitim sintetskim postupcima okarakteriziran je primjenom infracrvene spektroskopije, difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku te termogravimetrijskom analizom. Usporedbom infracrvenih spektara, određivanjem dimenzija jedinične ćelije ili usporedbom difraktograma praškastog uzorka potvrđena je identičnost produkta.

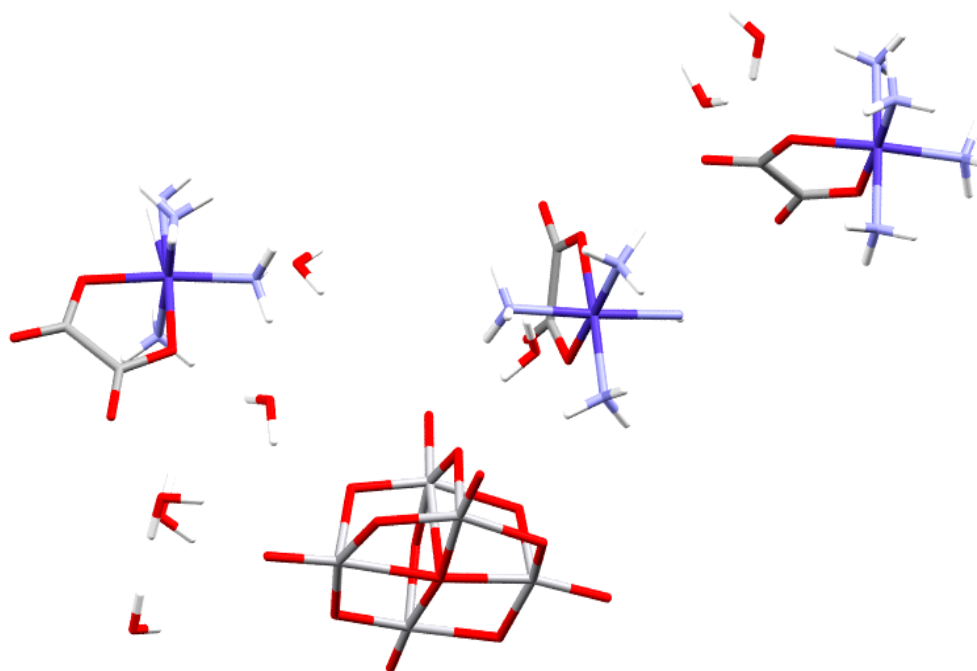
4.1.2. Karakterizacija produkata

4.1.2.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku spoja , $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

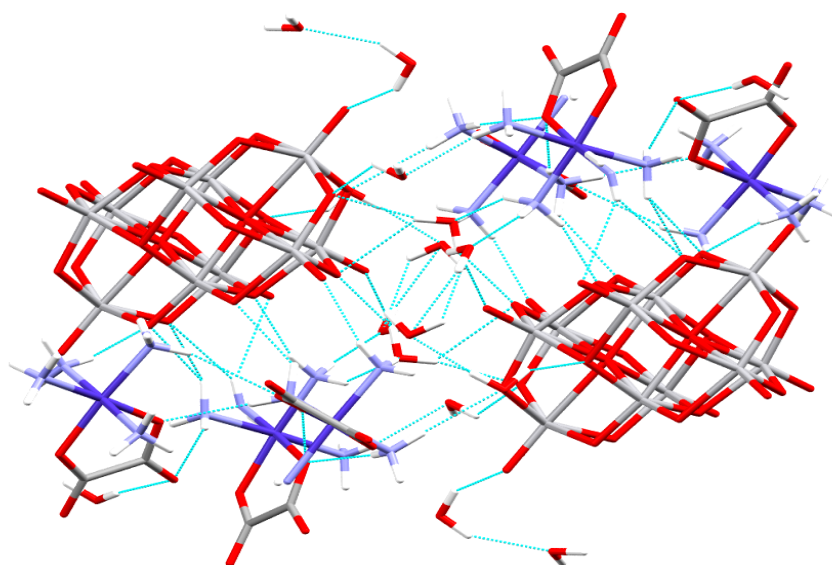


Slika 16. Mikroskopska fotografija jediničnih kristala spoja
 $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{H}_2\text{O}$.

Molekulska i kristalna struktura spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{H}_2\text{O}$ dobivenog u reakciji opisanoj pod 3.3.1.1.A određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Uzorku spoja dobivenom u reakciji opisanoj pod 3.3.1.2.C određeni su parametri jedinične ćelije i podudarali su se s podacima dobivenim za kompleks **1**. Spoj kristalizira u triklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P\bar{1}$. Detaljni podatci dobiveni difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu prikazani su u tablici D1. U asimetričnoj jedinici nalaze tri kompleksna kation kobalta $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$, polovina dekanadatnog aniona $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ i osam molekula vode. Molekule vode određene su iz mape elektronske gustoće. Za točnu potvrdu broja molekula vode u spoju potrebno je provesti termogravimetrijsku analizu. Kako molekula pripada prostornoj grupi $P\bar{1}$ ostatak jedinične ćelije generiran je preko centra inverzije. Molekule vode, kompleksni kobaltovi kationi i dekanadatni anioni međusobno su povezani vodikovim vezama.



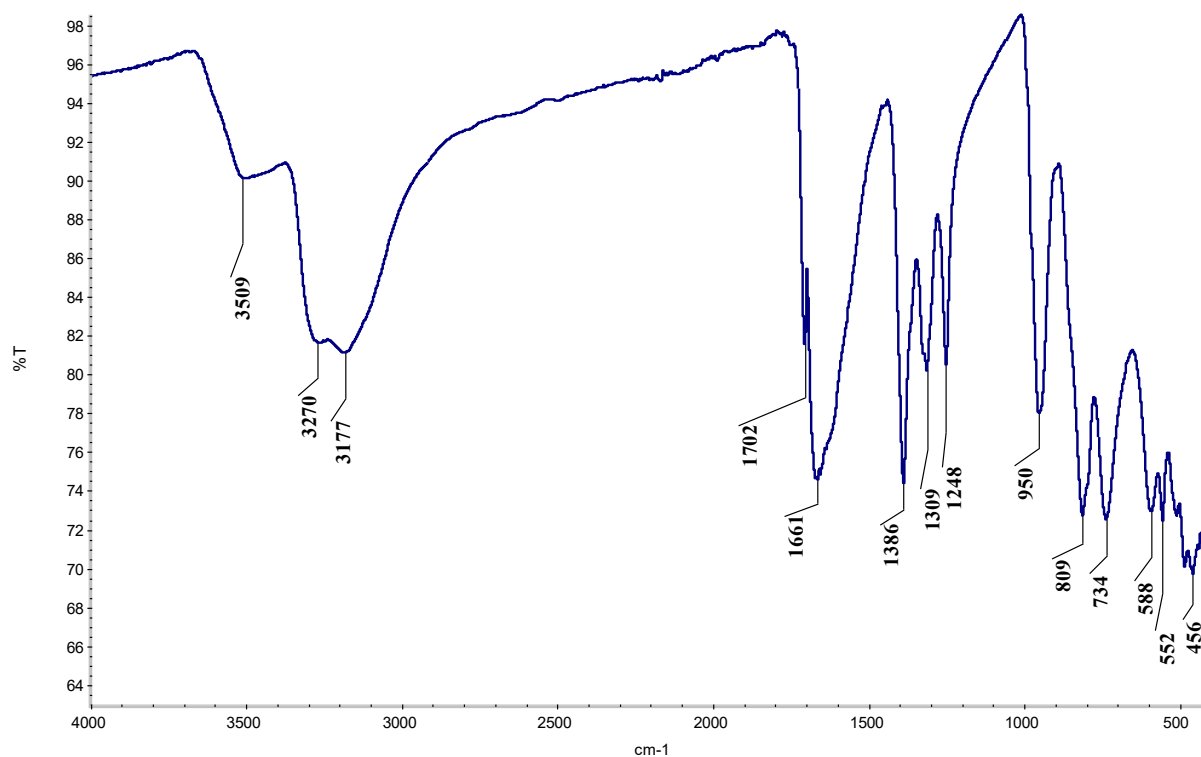
Slika 17. Asimetrična jedinica spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{H}_2\text{O}$ duž osi b . Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, atomi dušika svjetloplavom, a atomi vodika bijelom bojom.



Slika 18. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{ H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž kristalografske osi a s prikazanim vodikovim vezama (tirkizne isprekidane linije). Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, atomi dušika svjetloplavom, a atomi vodika bijelom bojom.

4.1.2.2. Infracrvena spektroskopija

Primjenom infracrvene spektroskopije dobiveni su podatci koji su pomogli u karakterizaciji i dobivanju potpunijeg uvida u strukture spoja **1**. U dobivenom infracrvenom spektru široke vrpce pri 3509 cm^{-1} i 3270 cm^{-1} odgovaraju simetričnim istežanjima O–H veze molekula vode, dok vrpca pri 3177 cm^{-1} odgovara istežanju N–H veze molekule amonijaka. Vrpce pri 1702 cm^{-1} i 1661 cm^{-1} pripisuju se istežanjima C=O veze, dok se pojava dvije vrpce objašnjava postojanjem vodikovih veza u kojima sudjeluje C=O skupina. Vrpce pri 1386 cm^{-1} i 1309 cm^{-1} pripisuju se redom istežanjima C–O i C–C veze oksalatnog iona. Vrpce pri 552 cm^{-1} i 456 cm^{-1} pripisuju se simetričnim istežanjima Co–O, odnosno Co–N veza u kompleksnom kationu kobalta. Usporedbom infracrvenog spektra spoja **1** i spektra polaznog spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zaključeno je da se u strukturi spoja **1** nalazi kompleksni kation $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$. Vrpca pri 950 cm^{-1} karakteristična je za istežanje V=O terminalne veze u dekavanadatnom anionu, dok vrpce pri 734 cm^{-1} i 588 cm^{-1} predstavljaju simetrična, odnosno asimetrična istežanja veza V–O–V dekavanadatnog aniona.

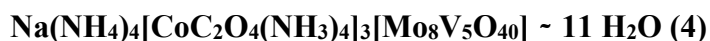


Slika 19. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{ H}_2\text{O}$ dobivenog sintezom 3.3.1.1.A.

Tablica 2. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{ H}_2\text{O}$.

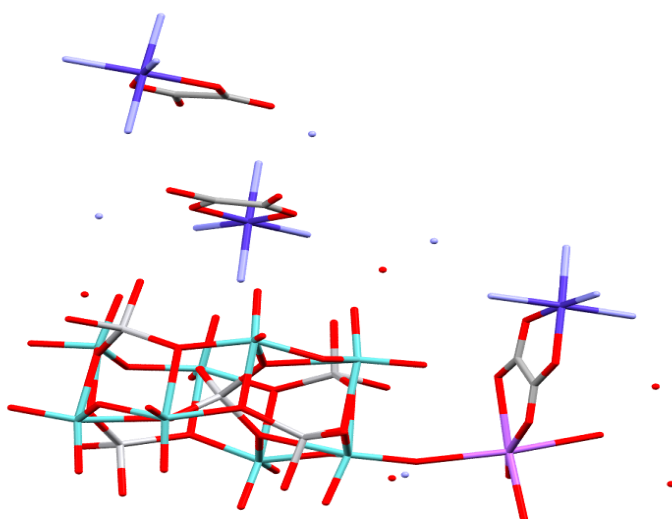
| $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna skupina | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna skupina |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| 3509 | (O–H) | 1248 | (N–H) |
| 3270 | (O–H) | 950 | (V=O) |
| 3177 | (N–H) | 809 | (N–H) |
| 1702 | (C=O) | 734 | (V–O–V) |
| 1661 | (C=O) | 588 | (V–O–V) |
| 1386 | (C–O) | 552 | (Co–O) |
| 1309 | (C–C) | 456 | (Co–N) |

4.1.2.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku spoja

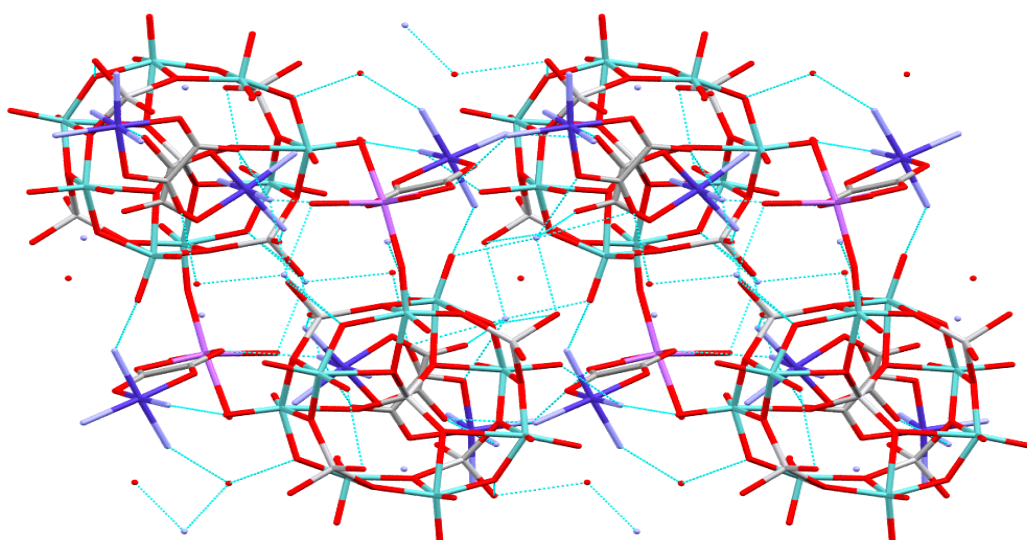


Slika 20. Mikroskopska fotografija jediničnih kristala spoja $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{ H}_2\text{O}$.

Molekulska i kristalna struktura spoja $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{ H}_2\text{O}$ određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku dobivenom u reakciji opisanoj pod 3.3.1.2.C. Spoj kristalizira u triklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P\bar{1}$. Detaljni podatci dobiveni difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu prikazani su u tablici D3. U asimetričnoj jedinici nalaze se tri kompleksna kationa kobalta $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$, natrijev kation, četiri amonijeva kationa, miješani poliokso anion molibdena i vanadija $[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}]^{8-}$ i 11 molekula vode. Struktura polioksoaniona pripada modificiranoj Andersonovoj strukturi kod koje dolazi do povezivanja dviju $\{\text{Mo}_4\text{V}_2\text{O}_{24}\}$ jedinica preko tetraedarski koordinirane $\{\text{VO}_4\}$ jedinice. Kationi molibdena su oktaedarske koordinacije, dok su kationi vanadija tetraedarski koordinirani kisikovim atomima. Kation natrija oktaedarski je koordiniran kisikovim atomima oksalatnog liganda iz $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$, terminalnim kisikom $\text{Mo}=\text{O}$ skupine te s tri molekule vode. Molekule vode određene su iz mape elektronske gustoće i podataka termogravimetrijske analize. Kako molekula pripada prostornoj grupi $P\bar{1}$ ostatak jedinične ćelije generiran je preko centra inverzije. Točna količina vode i amonijevih iona u spoju mogla bi se točnije odrediti primjenom elementne analize spoja. Molekule vode, kompleksni kobaltovi kationi i polioksoanion međusobno su povezani vodikovim vezama.



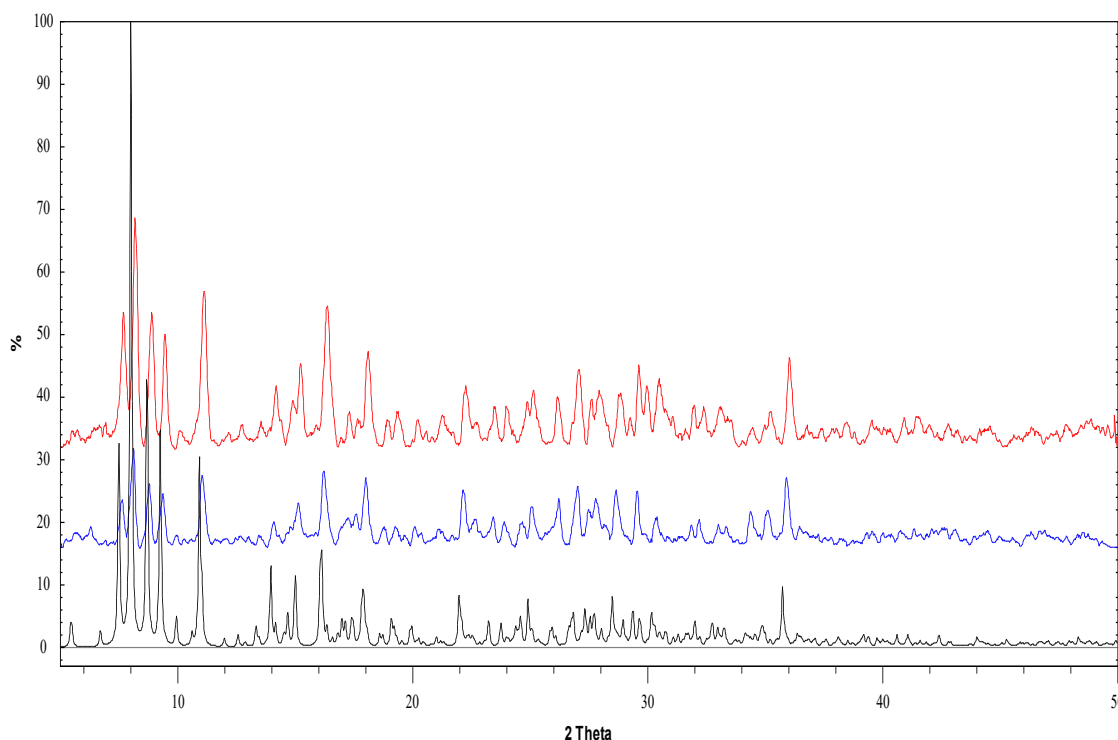
Slika 21. Asimetrična jedinica spoja $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{H}_2\text{O}$ prikazana duž kristalografske osi *b*. Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, atomi dušika svjetloplavom, a atom natrija ružičastom bojom. Vodikovi atomi nisu prikazani zbog bolje preglednosti strukture.



Slika 22. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž kristalografske osi *c* s prikazanim vodikovim vezama (tirkizne isprekidane linije). Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, atomi dušika svjetloplavom, a atom natrija ružičastom bojom. Zbog jednostavnosti prikaza vodikovi atomi nisu prikazani.

4.1.2.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difraktogrami praha $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{ H}_2\text{O}$ dobivenog u različitim reakcijskim uvjetima uspoređeni su s difraktogramom praha generiranim iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Vidljivo je dobro međusobno slaganje difraktograma te se može zaključiti da se radi o istom spoju.

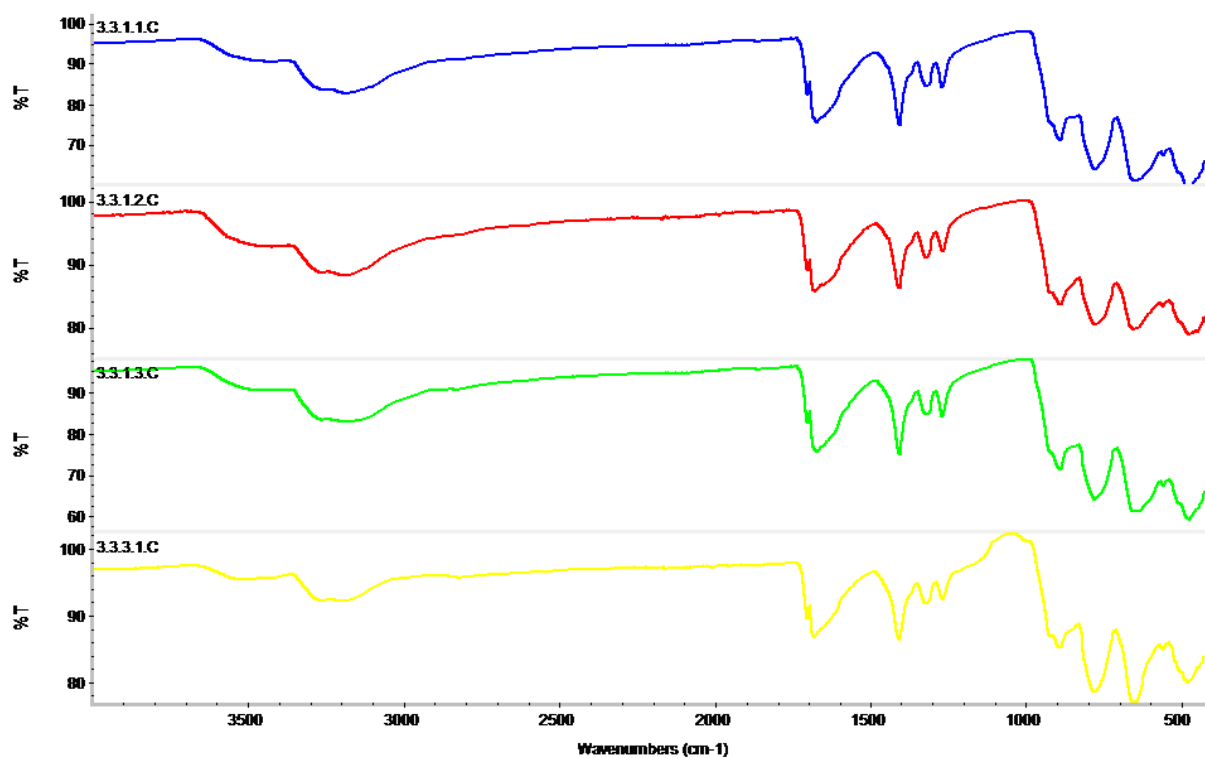


Slika 23. Usporedba difraktograma spojeva dobivenih sintezama 3.3.1.1.C (plavo), 3.3.1.3.C (crveno) s difraktogramom generiranim iz strukture spoja (crno)

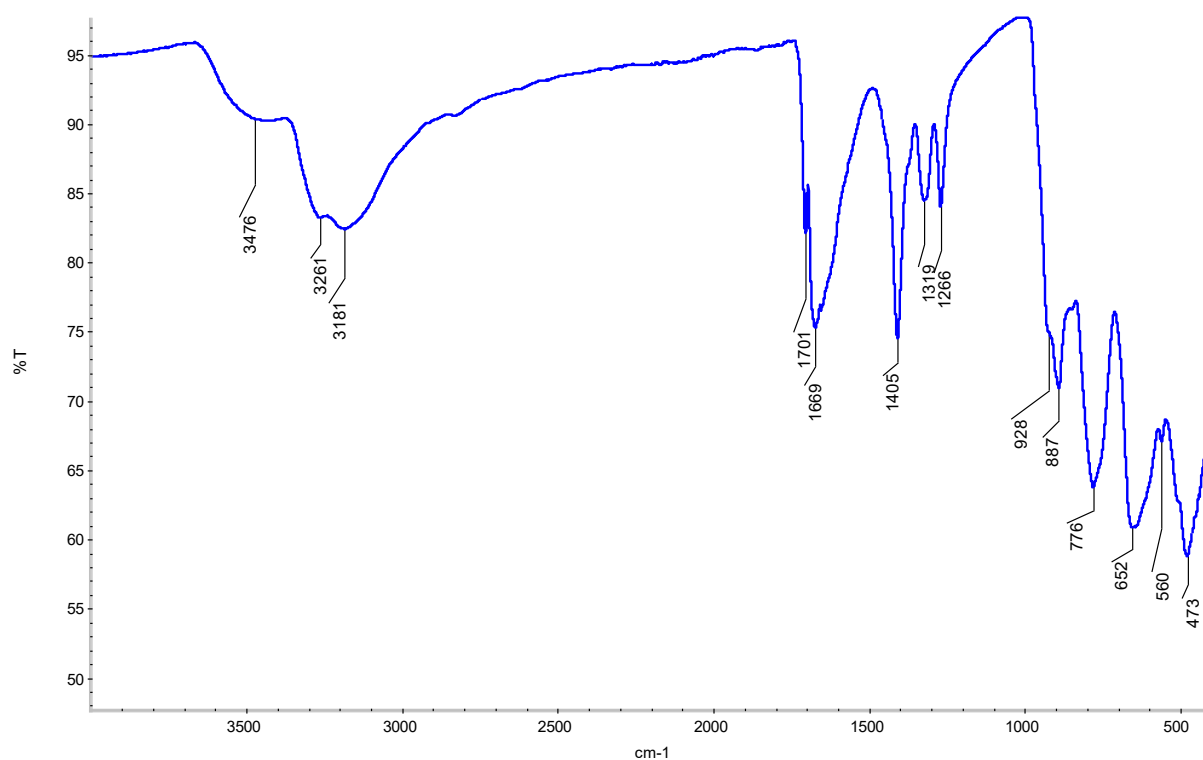
4.1.2.5. Infracrvena spektroskopija

Usporedbom infracrvenih spektara produkata utvrđeno je da se spektri spojeva ne razlikuju što dovodi do zaključka da pri svim reakcijskim uvjetima dolazi do nastanka istog produkta. Široki apsorpcijski maksimumi pri 3476 cm^{-1} i 3261 cm^{-1} odgovaraju simetričnim istezanjima O–H veze molekula vode, dok vrpca pri 3181 cm^{-1} odgovara istezanju N–H veze molekule amonijaka. Vrpce pri 1701 cm^{-1} i 1669 cm^{-1} pripisuju se istezanjima C=O veze te pojava dvije vrpce objašnjava postojanjem vodikovih veza u kojima sudjeluje C=O skupina. Vrpce pri 1405 cm^{-1} i 1319 cm^{-1} pripisuju se redom istezanjima C–O i C–C veze oksalatnog iona. Vrpce pri 560 cm^{-1} i 473 cm^{-1} pripisuju se simetričnim istezanjima Co–O, odnosno Co–N veza u kompleksnom kationu kobalta. Vrpca pri 928 cm^{-1} karakteristična je za istezanje Mo=O

terminalne veze u poliookso anionu, dok vrpce pri 887 cm^{-1} , 776 cm^{-1} i 652 cm^{-1} redom predstavljaju istežanja veza Mo–O–Mo, Mo–O–V i O–V–O poliookso aniona.



Slika 24. Usporedba infracrvenih spojeva dobivenih reakcijama opisanim pod 3.3.1.1.C (plavo), 3.3.1.2.C (crveno), 3.3.1.3.C (zeleno) i 3.3.3.1.C (žuto)



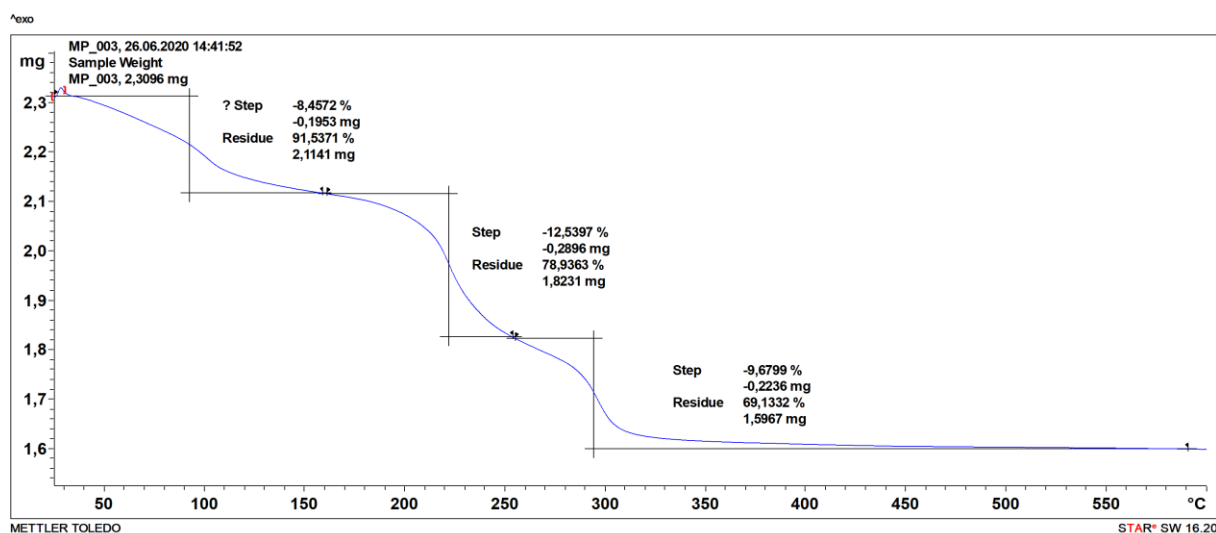
Slika 25. Infracrveni spektar spoja $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{H}_2\text{O}$ dobivenog reakcijom opisanom pod 3.3.1.1.C.

Tablica 3. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra spoja $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{H}_2\text{O}$

| $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna skupina | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna skupina |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| 3476 | (O–H) | 1266 | (N–H) |
| 3261 | (O–H) | 928 | (Mo=O) |
| 3181 | (N–H) | 887 | (Mo–O–Mo) |
| 1701 | (C=O) | 776 | (Mo–O–V) |
| 1669 | (C=O) | 652 | (O–V–O) |
| 1405 | (C–O) | 560 | (Co–O) |
| 1319 | (C–C) | 473 | (Co–N) |

4.1.2.6. Termogravimetrijska analiza

Uzorak spoja dobivenog reakcijskim postupkom opisanim pod 3.3.1.1.C podvrgnut je termogravimetrijskoj analizi pri čemu su detektirana tri termička događaja. Prvi pad mase detektiran je u temperaturnom intervalu od 50 °C do 160 °C pripisuje se gubitku kristalne i koordinacijske vode u spoju. Utvrđen je gubitak mase od 8,46 %, dok teorijska vrijednost gubitka molekula vode iznosi 7,62 %. U intervalu od 160 °C do 250 °C dolazi do raspada kationa i uočljiv je pad od 12,54 % te dolazi do prijelaza kobaltovog(III) kationa u kobaltov(III) oksid. Treći pad mase pripisuje se raspadu poliokso aniona te prijelazu molibdena i vanadija u okside (vjerojatno V_2O_5 i MoO_3). Teorijski udio iznosi 71,84 %, dok je eksperimentalno dobiveno da se radi o udjelu od 69,13 %. Razlika od 2,71 % može se objasniti da dolazi do formiranja oksida nestehiometrijskih omjera ili oksida u drugim oksidacijskim stanjima.



Slika 26. TGA termogram spoja $Na(NH_4)_4[CoC_2O_4(NH_3)_4]_3[Mo_8V_5O_{40}] \cdot 11 H_2O$ dobivenog sintezom opisanom pod 3.3.1.1.C.

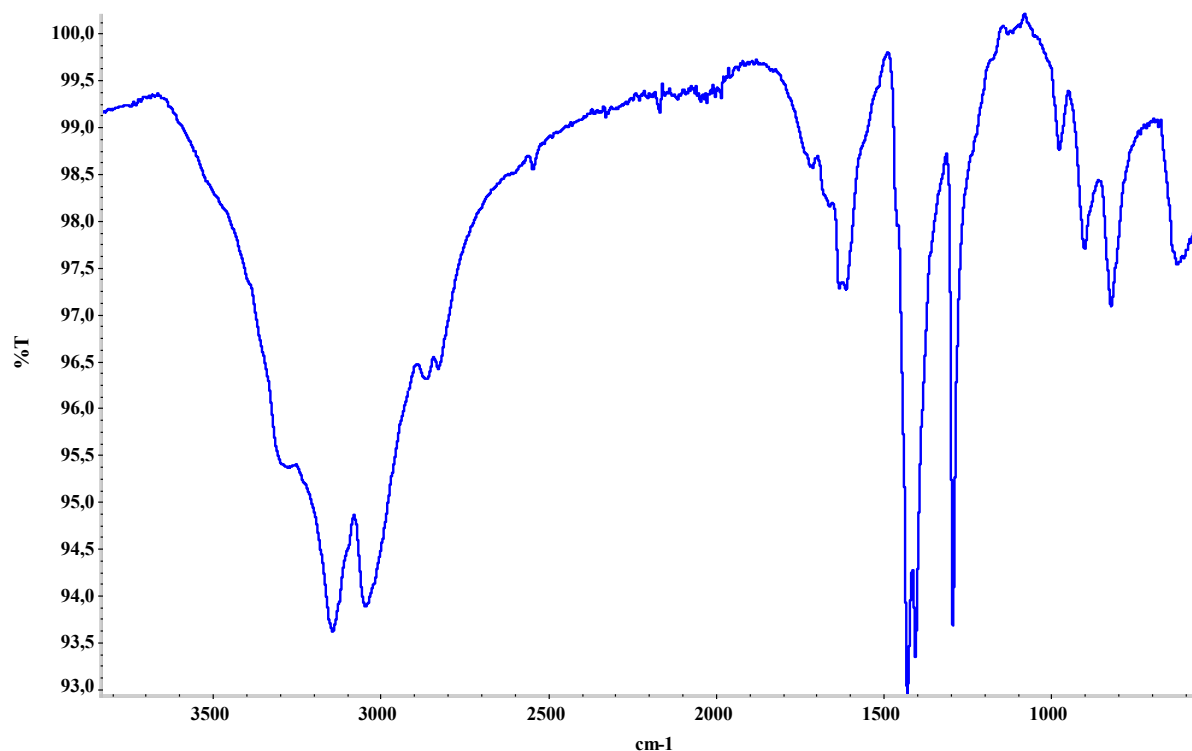
4.1.2.7. Karakterizacija dekavanadata $Na_6[V_{10}O_{28}] \cdot 12 H_2O$ (7)

Kao jedan od produkata reakcija opisanih pod 3.3.1.2.C i 3.3.3.1.C u formi žutih štapićastih kristala nastao je natrijev dekavanadat.dodekahidrat. Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određeni su parametri jedinične ćelije izoliranog spoja i pretragom kristalografske baze pokazali da se radi o spomenutom dekavanadatu čija je struktura pohranjena u ICSD bazi podataka pod brojem 66807 (kristalografski podatci prikazani u tablici D6).

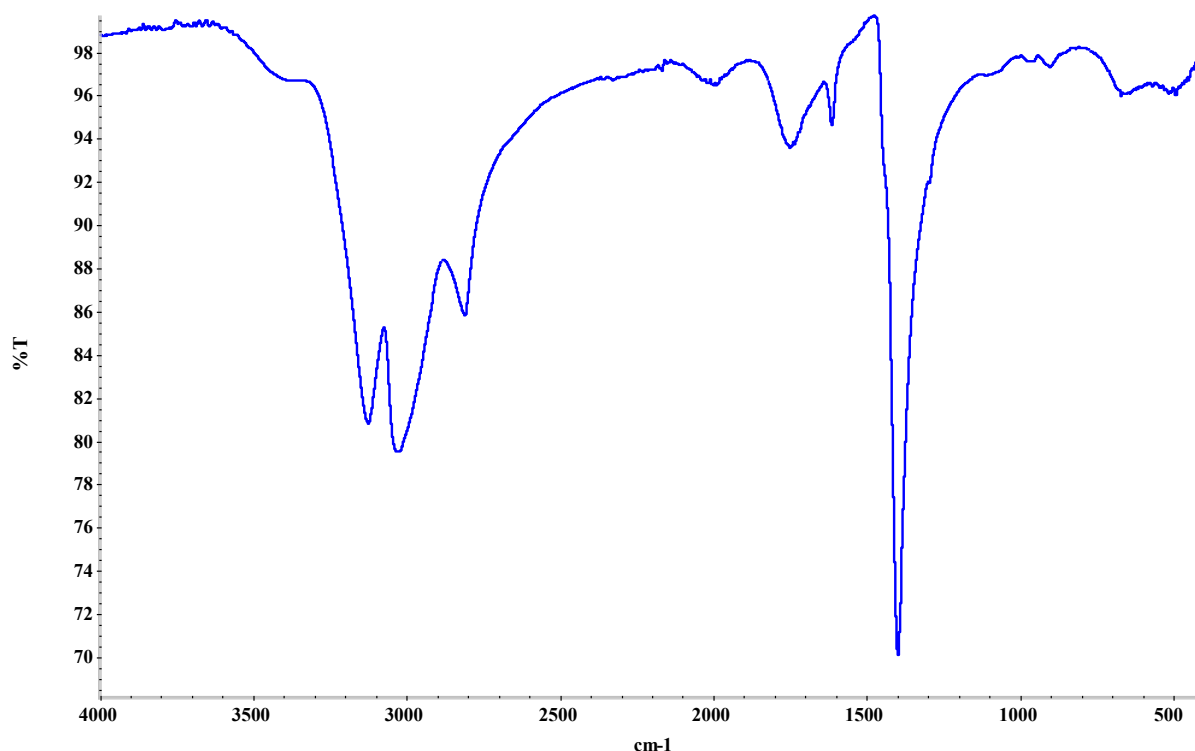
4.2. Sinteza i karakterizacija $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \sim 12 \text{H}_2\text{O}$ (5) i $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (6)

4.2.1. Sintetski uvjeti

Spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \sim 12 \text{H}_2\text{O}$ (5) priređen je reakcijom $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)$, Na_2MoO_4 i NH_4VO_3 u stehiometrijskom omjeru 2:5:5 uz dodatak malonske kiseline te pri povišenoj temperaturi (opis pripreve pod 3.3.1.2.A) kao i primjenom hidrotermalnog postupka sinteze uz dodatak octene kiseline opisanog pod 3.3.1.3.B. Utvrđeno je da kod oba sintetska postupka dolazi do nastanka smjese produkata. Tako u reakciji pri povišenoj temperaturi osim navedenog molibdovanadata nastaju i plavi prizmatski kristali $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (6) dok pri hidrotermalnim uvjetima osim narančastocrvenih prizmatskih kristala molibdovanadata nastaju zeleni štapići (8) i ružičaste kuglice (9) koje nije bilo moguće u potpunosti okarakterizirati budući da se radilo o izuzetno maloj količini uzorka. Snimljeni su im jedino infracrveni spektri koji se razlikuju i koji upućuju da se u slučaju spoja 8 najvjerojatnije radi o nekoj polioksu vrsti s obzirom na pojavu većeg broja vrpca u području oko 1000 cm^{-1} .



Slika 27. Infracrveni spektar spoja 8.



Slika 28. Infracrveni spektar spoja 9.

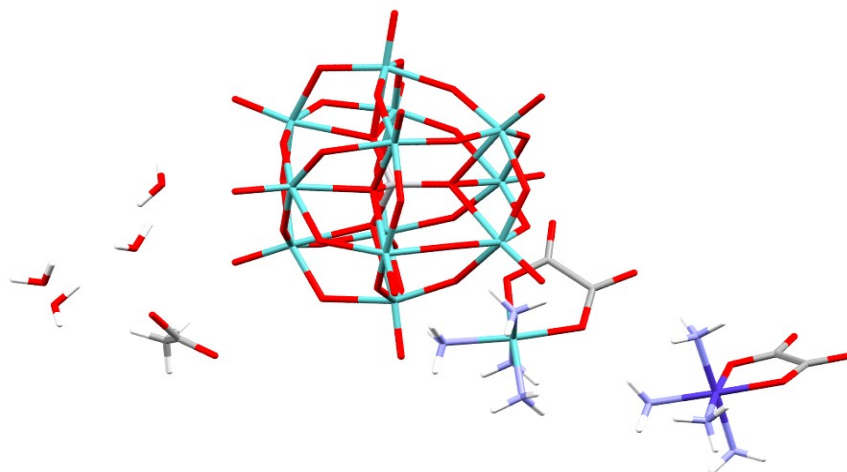
Usporedbom sintetskim uvjetima koji su doveli do nastanka miješanih polioksometalnih aniona može se zaključiti da njihovom formiranju doprinosi prisustvo karboksilne kiseline u sustavu, koje vjerojatno na temelju ostvarenih vodikovih veza s građevnim jedinicama poliokso sustava tvore povoljne interakcije te pospješuju njihovo nastajanje i kristalizaciju. Kako je nastajanje takvih struktura veoma složen i osjetljiv proces čak i male razlike u reakcijskim uvjetima mogu dovesti do nastanka drugačijih produkata što može biti razlog nastajanja različitog produkta pri uvjetima hidrotermalne sinteze opisane pod 3.3.1.2.C. Nastali produkt okarakteriziran na temelju podataka difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku i infracrvene spektroskopije. Da se radi o istim spojevima potvrđeno je određivanjem i usporedbom parametara jedinične ćelije.



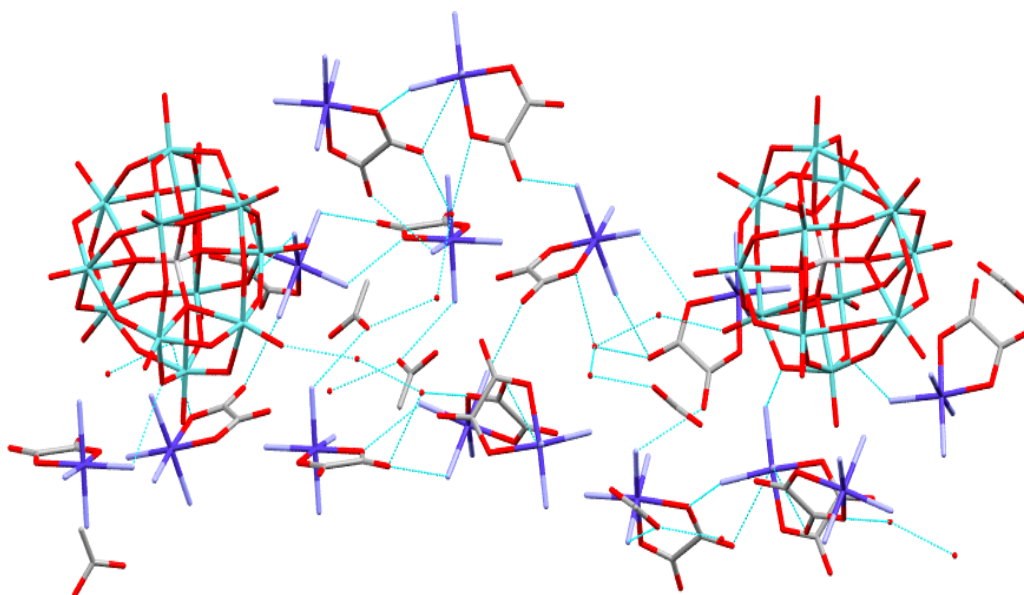
Slika 29. Mikroskopska fotografija jediničnih kristala spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

4.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Molekulska i kristalna struktura kompleksnog spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Uzorak je izoliran iz reakcije opisane pod 3.3.1.2.A, dok su uzorku izoliranom iz reakcije 3.3.1.3.B određeni parametri jedinične ćelije i ustanovljeno je da se radi o istom spoju. Spoj kristalizira u trigonskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $R\bar{3}$. Detaljni podatci dobiveni difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu prikazani su u tablici D4. U asimetričnoj jedinici nalaze dva kompleksna kation kobalta $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$, miješani poliookso anion molibdena i vanadija $[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}]^{3-}$, acetatni anion i 4 molekule vode. Struktura poliooksoaniona pripada Kegginovoj strukturi kod koje dolazi do povezivanja četiri $\{\text{Mo}_3\}$ jedinica preko tetraedarski koordinirane $\{\text{VO}_4\}$ jedinice. Kationi molibdena su oktaedarske koordinacije, dok je kation vanadija tetraedarski koordiniran kisikovim atomima. Molekule vode određene iz mape elektronske gustoće. Molekule vode, kompleksni kobaltovi kationi i poliooksoanion međusobno su povezani vodikovim vezama.



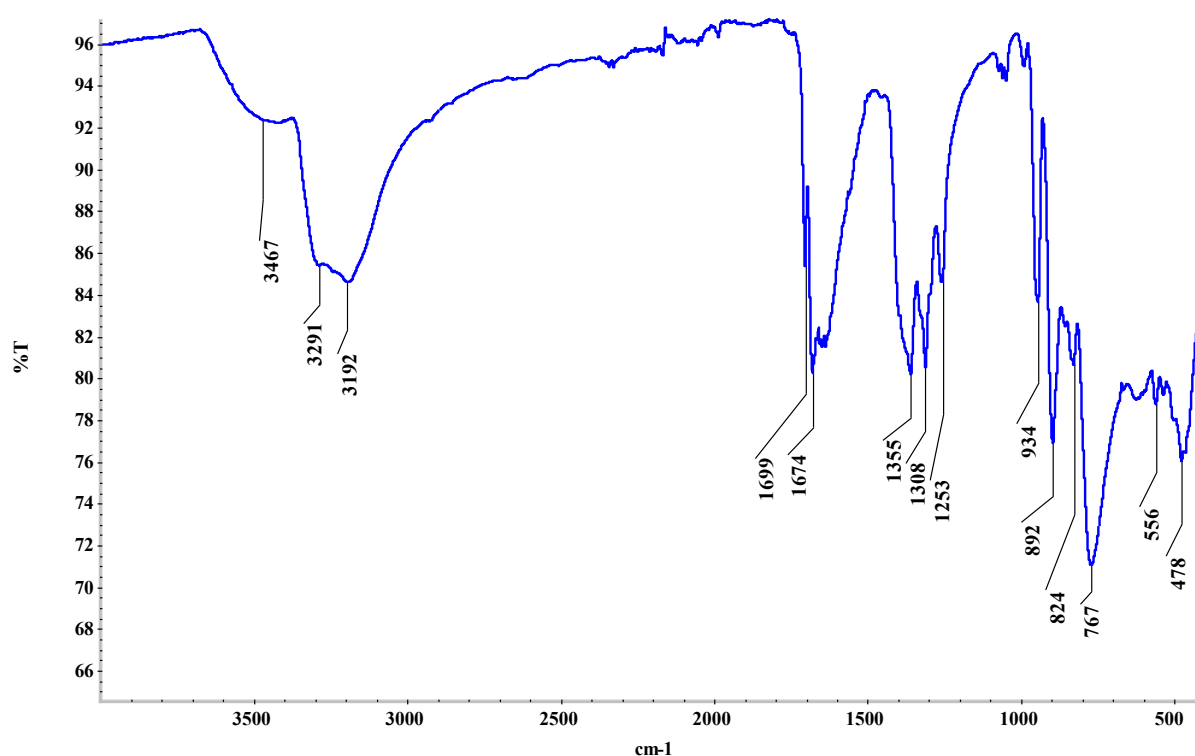
Slika 30. Asimetrična jedinica spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \sim 12 \text{H}_2\text{O}$ prikazana duž kristalografske osi b . Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, atomi dušika svjetloplavom, a atomi vodika bijelom bojom.



Slika 31. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \sim 12 \text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž kristalografske osi b s prikazanim vodikovim vezama (tirkizne isprekidane linije). Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, a atomi dušika svjetloplavom. Zbog jednostavnosti prikaza vodikovi atomi nisu prikazani.

4.2.3. Infracrvena spektroskopija

Spektri spojeva priređeni različitim reakcijama ne razlikuju se što dovodi do zaključka da dolazi do nastanka istog produkta. Široki apsorpcijski maksimumi pri 3467 cm^{-1} i 3291 cm^{-1} odgovaraju simetričnim istežanjima O–H veze molekula vode, dok vrpca pri 3192 cm^{-1} odgovara istežanju N–H veze molekule amonijaka. Vrpce pri 1699 cm^{-1} i 1674 cm^{-1} pripisuju se istežanjima C=O veze te pojava dvije vrpce objašnjava postojanjem vodikovih veza u kojima sudjeluje C=O skupina. Vrpce pri 1355 cm^{-1} i 1308 cm^{-1} pripisuju se redom istežanjima C–O i C–C veze oksalatnog iona. Vrpce pri 556 cm^{-1} i 478 cm^{-1} pripisuju se simetričnim istežanjima Co–O, odnosno Co–N veza u kompleksnom kationu kobalta. Vrpca pri 934 cm^{-1} karakteristična je za istežanje Mo=O terminalne veze u poliokso anionu, dok vrpce pri 892 cm^{-1} , 824 cm^{-1} i 767 cm^{-1} redom predstavljaju istežanja veza Mo–O_a–Mo (veza s kisikom na vanjskom bridu strukture), Mo–O_b–V (veza s kisikom tetraedarske {VO₄} jedinice) i O–V–O poliokso aniona.



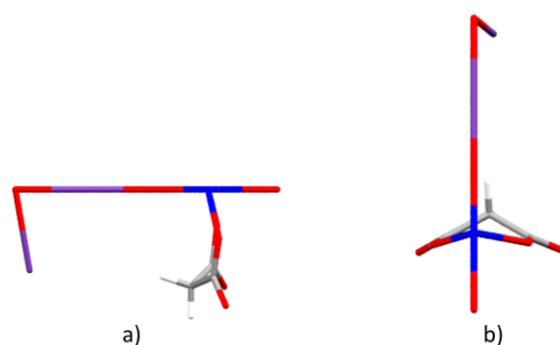
Slika 32. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$ dobivenog sintezom 3.3.1.2.A.

Tablica 4. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \sim 12 \text{H}_2\text{O}$.

| $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna skupina | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna skupina |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 3467 | (O–H) | 1253 | (N–H) |
| 3291 | (O–H) | 934 | (Mo=O) |
| 3192 | (N–H) | 892 | (Mo–O _a –Mo) |
| 1699 | (C=O) | 824 | (Mo–O _b –Mo) |
| 1674 | (C=O) | 767 | (O–V–O) |
| 1355 | (C–O) | 556 | (Co–O) |
| 1308 | (C–C) | 478 | (Co–N) |

4.2.4. Sintetski uvjeti nastajanja $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (6)

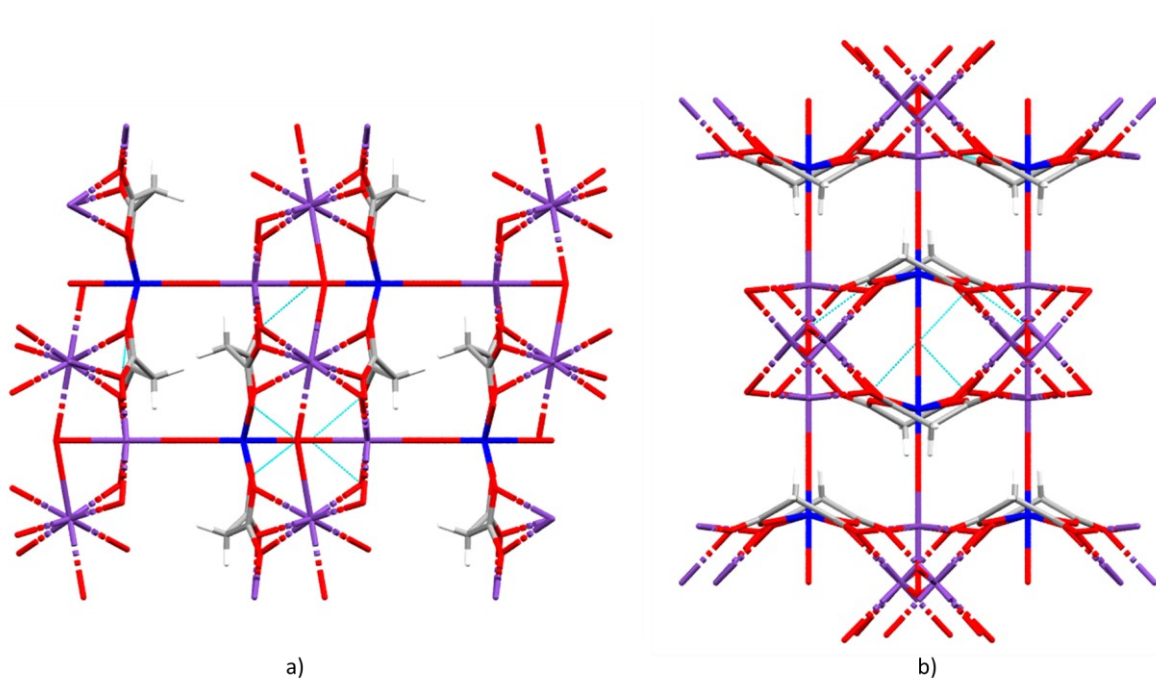
Kompleksni koordinacijski polimer $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, (6), dobiven je kao drugi produkt reakcije pri povišenoj temperaturi opisanoj pod 3.3.1.2.A te jedini produkt dobiven solvotermalnim postupkom opisanim pod 3.3.1.2.B. Spoju 6 određeni su parametri jedinične ćelije koji su se pretragom kristalografske baze ICSD slagali s literaturno poznatim $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.²³ Kristalografski podatci prikazani su u tablici D5. Sintetski postupak naveden u literaturi se razlikuje od postupaka primijenjenih u ovom radu. Postupak opisan u literaturi polazi od reakcije V_2O_5 s malonskom kiselinom u molarnom omjeru 1:1 uz HCl u vodi. Dobivena smjesa je zagrijavana na temperaturi vrenja do otapanja V_2O_5 te je tada pH otopine podešen dodatkom NaOH tako da je iznosio 1–2. Otopina je zatim ohlađena te je nakon nekoliko dana nastao plavi kristalan produkt. Usporedbom postupaka vidljivo da je literaturno opisani postupak povoljniji u odnosu na postupak primijenjen u ovom radu zbog korištenja manjeg broja polaznih spojeva te mnogo bržeg nastanka produkta. Zbog neobične strukture bilo bi poželjno provesti modifikacije sintetskih postupaka 3.3.1.2.A i 3.3.1.2.B kako bi se ispitala mogućnost nastanka spojeva sličnih strukturnih motiva.



Slika 33. Asimetrična jedinica spoja $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ prikazana:

a) duž kristalografske osi a , b) duž kristalografske osi c .²³

Atomi ugljika su prikazani sivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija plavom, atomi natrija ljubičastom, a atomi vodika bijelom bojom.



Slika 34. Trodimenzijski prikaz povezivanja $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ jedinica prikazan:

a) duž kristalografske osi a , b) duž kristalografske osi c .²³

Atomi ugljika su prikazani sivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija plavom, atomi natrija ljubičastom, a atomi vodika bijelom bojom. Vodikove veze prikazane su tirkiznim isprekidanim linijama.

4.3. Sinteza i karakterizacija $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (15)

4.3.1. Sintetski uvjeti

Spoj $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 12 \text{H}_2\text{O}$ (15) priređen je sintezom pri povišenoj temperaturi (opis pripreve 3.3.6.1.A) kao i u uvjetima povišene temperature i tlaka (opis pripreve 3.3.6.1.B). Produkti dobiveni u obje reakcije kristalizira u formi narančastih pločica. Nastali produkti okarakterizirani su na temelju podataka infracrvene spektroskopije, difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku te termogravimetrijske analize i ustanovljeno je da se u opisanim reakcijskim uvjetima nastaje identičan produkt.

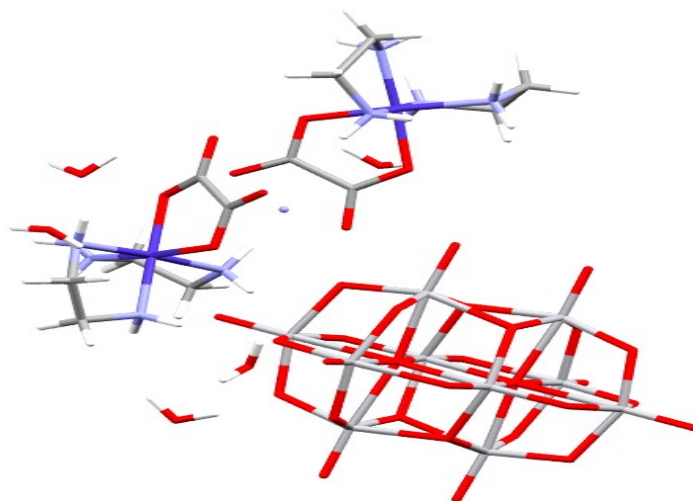


Slika 35. Mikroskopska fotografija jediničnih kristala spoja $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 12 \text{H}_2\text{O}$.

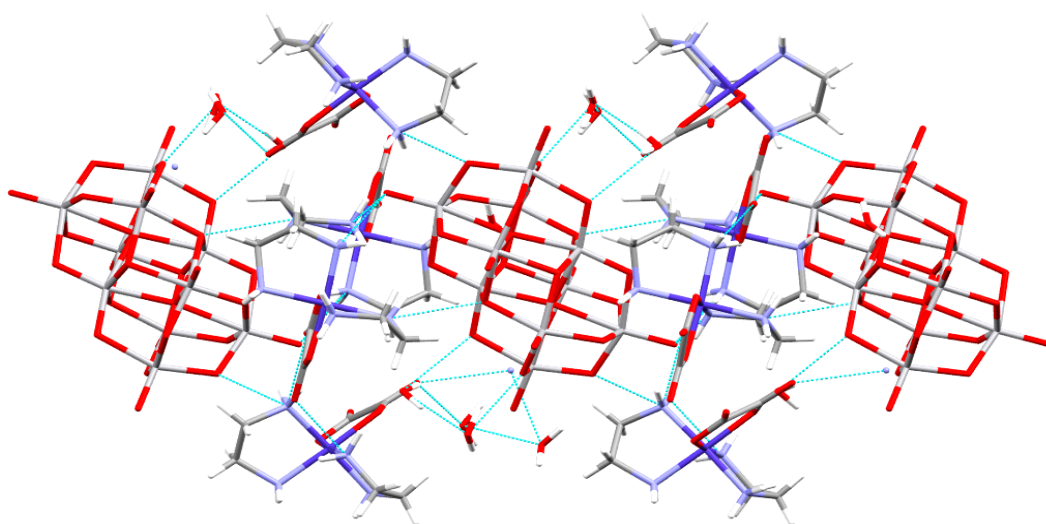
4.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Molekulska i kristalna struktura spoja $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 12 \text{H}_2\text{O}$ određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Monokristalni uzorak je izoliran iz reakcije koja je provedena pri povišenoj temperaturi, dok su monokristalnom uzorku izoliranom iz reakcije pri povišenoj temperature i tlaku određeni samo parametri jedinične ćelije i potvrđeno je da se radi o istom produktu. Spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$. Detaljni podatci dobiveni difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu prikazani su u tablici D7. U asimetričnoj jedinici nalaze dva kompleksna kation kobalta $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]^+$, polovina dekanadatnog aniona $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, amonijev kation i 6 molekula vode. Molekule vode određene su iz podataka mape elektronske gustoće. Sadržaj vode u spoju određen je na temelju podataka termogravimetrijske analize. Molekule vode,

kompleksni kobaltovi kationi, amonijev kation i dekavanadatni anion međusobno su povezani vodikovim vezama.



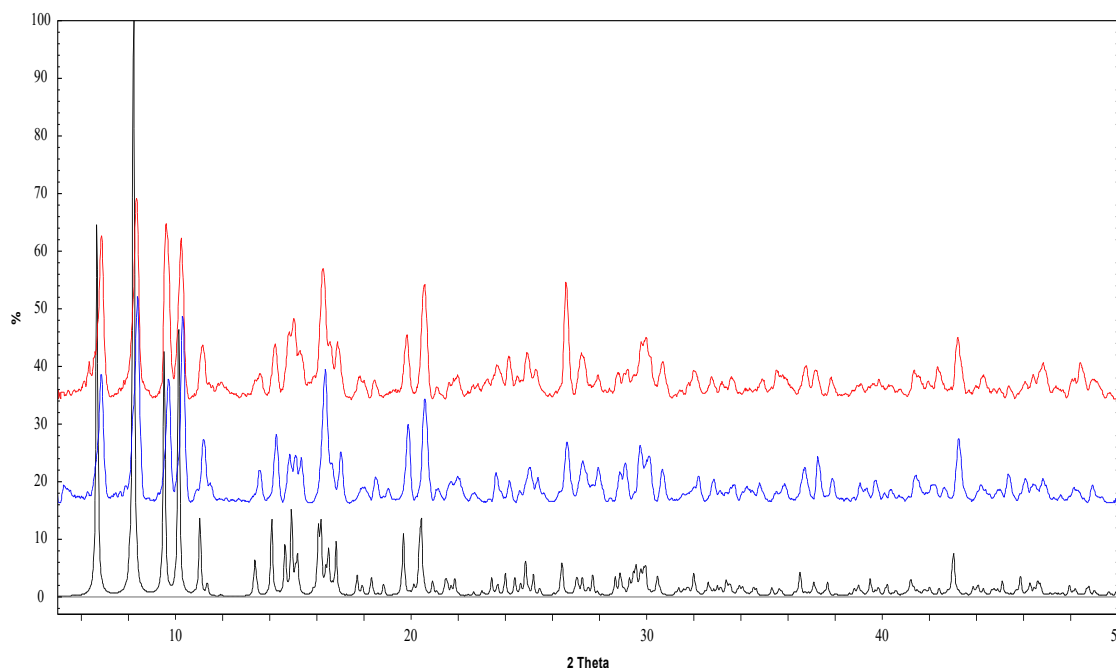
Slika 36. Asimetrična jedinica spoja $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 12 \text{H}_2\text{O}$ prikazana duž kristalografske osi *c*. Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, atomi dušika svjetloplavom, a atomi vodika bijelom bojom.



Slika 37. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 12 \text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž kristalografske osi *b* s prikazanim vodikovim vezama (tirkizne isprekidane linije). Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, atomi dušika svjetloplavom, a atomi vodika bijelom bojom.

4.3.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difraktogrami praha spoja dobivenog reakcijom opisanom pod 3.3.6.1.A i reakcijom opisanom pod 3.3.6.1.B. uspoređeni su s difraktogramom praha generiranim iz podataka rentgenske strukturne analize na monokristalnom uzorku. Vidljivo je dobro međusobno slaganje difraktograma te je zaključeno da se radi o istom spoju.

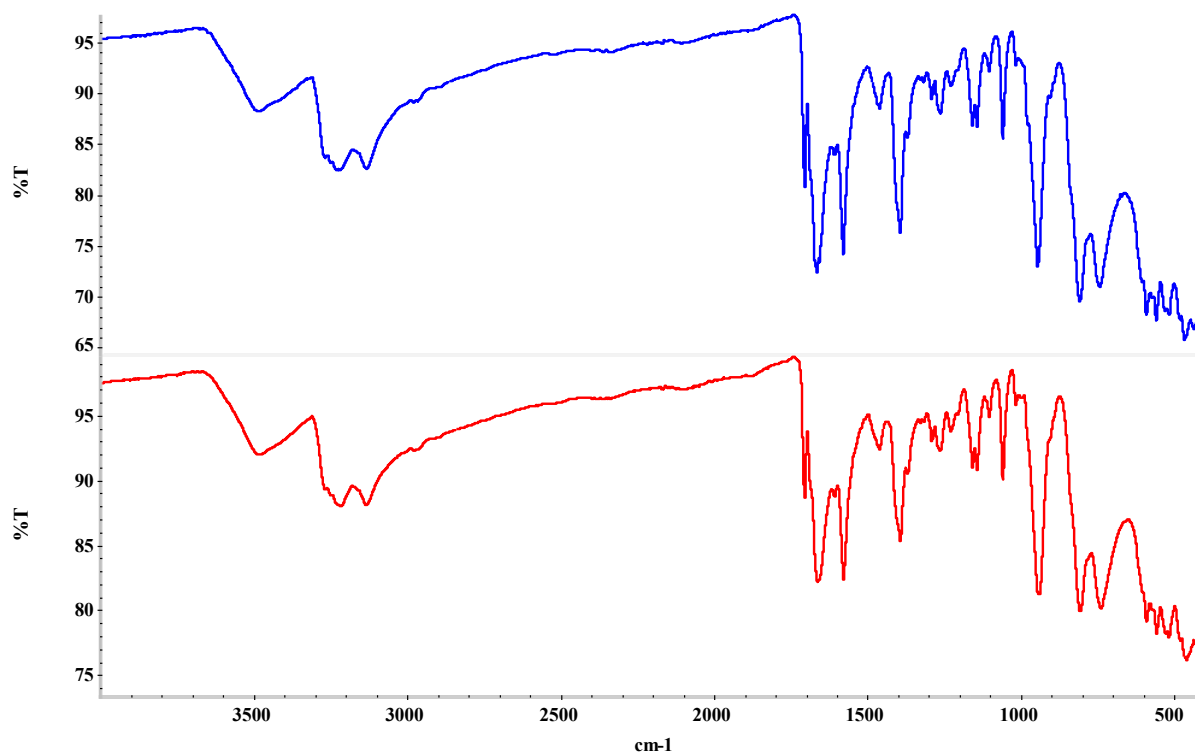


Slika 38. Usporedba difraktograma spojeva dobivenih sintezama 3.3.6.1.A (plavo), 3.3.6.1.B (crveno) s difraktogramom generiranim iz strukture spoja (crno).

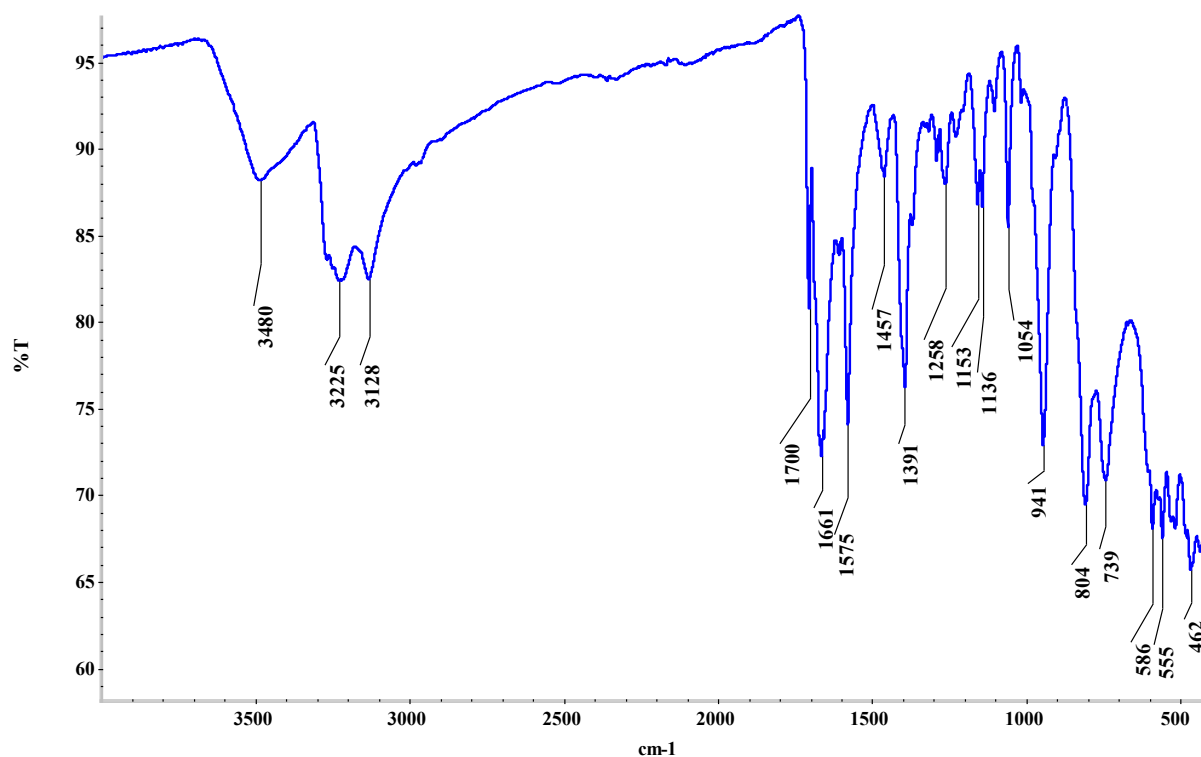
2.3.4. Infracrvena spektroskopija

Primjenom infracrvene spektroskopije dobiveni su podatci koji su pripomogli u karakterizaciji i određivanju strukture spoja **15** te su pokazali istovjetnost produkta dobivenog pri različitim sintetskim uvjetima. U dobivenom infracrvenom spektru široke vrpce pri 3480 cm^{-1} i 3225 cm^{-1} odgovaraju simetričnim istezanjima O–H veze molekula vode, dok vrpca pri 3128 cm^{-1} odgovara istezanju N–H veze molekule amonijaka. Vrpce pri 1700 cm^{-1} i 1661 cm^{-1} pripisuju se istezanjima C=O veze, dok se pojava dvije vrpce objašnjava postojanjem vodikovih veza u kojima sudjeluje C=O skupina. Vrpce pri 1578 cm^{-1} i 1457 cm^{-1} pripisuju se redom strižnim vibracijama –NH₂ i –CH₂ skupina etan-1,2-diamina. Vrpce pri 1391 cm^{-1} i 1287 cm^{-1} odgovaraju klaćenju –NH₂ i –CH₂ skupina etan-1,2-diamina. Vrpce pri 1153 cm^{-1} i 1136 cm^{-1} predstavljaju uvijanje –NH₂ skupine, dok vrpca pri 1054 cm^{-1} predstavlja simetrično istezanje

C–N veze. Vrpca pri 804 cm^{-1} odgovara zibanju –NH_2 skupine. Vrpce pri 555 cm^{-1} i 462 cm^{-1} odgovaraju Co–O i Co–N vezama. Time je potvrđeno da se u spoju nalazi $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]^+$ kation. Vrpca pri 950 cm^{-1} karakteristična je za istežanje V=O terminalne veze u dekanadatnom anionu, dok vrpce pri 734 cm^{-1} i 588 cm^{-1} predstavljaju simetrična, odnosno asimetrična istežanja veza V–O–V dekanadatnog aniona.



Slika 39. Usporedba infracrvenih spojeva dobivenih sintezama 3.3.6.1.A (plavo), 3.3.6.1.B (crveno).



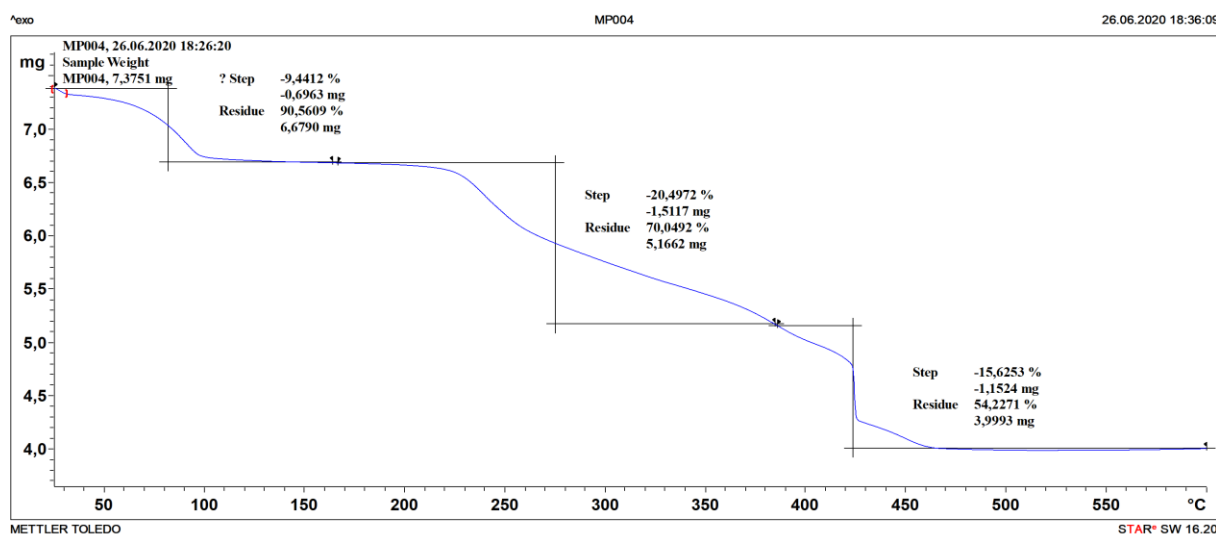
Slika 40. Infracrveni spektar spoja $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ dobivenog sintezom 3.3.6.1.A.

Tablica 5. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra spoja $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

| $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna skupina | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna skupina |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| 3480 | (O–H) | 1153 | (N–H) |
| 3225 | (O–H) | 1136 | (N–H) |
| 3128 | (N–H) | 1054 | (C–N) |
| 1700 | (C=O) | 941 | (V=O) |
| 1661 | (C=O) | 804 | (N–H) |
| 1575 | (N–H) | 739 | (V–O–V) |
| 1457 | (C–H) | 586 | (V–O–V) |
| 1391 | (NH ₂) | 555 | (Co–O) |
| 1258 | (CH ₂) | 462 | (Co–N) |

4.3.5. Termogravimetrijska analiza

Uzorak spoja dobivenog reakcijom pri povišenoj temperaturi (3.3.6.1.A) podvrgnut je termogravimetrijskoj analizi pri čemu su detektirana tri termička događaja. Prvi pad mase detektiran je u temperaturnom intervalu od 50 °C do 120 °C pripisuje se gubitku kristalne vode u spoju. Utvrđen je gubitak mase od 9,44 %, dok teorijska vrijednost gubitka molekula vode iznosi 9,49 %. U intervalu od 200 °C do 370 °C uočljiv je pad mase koji se može pripisati raspadu kompleksa kobalta. Usporedbom određenog pada mase od 20,50 % s teoretskim gubitkom izlaska koordiniranih molekula od 36,60 % može se zaključiti da se dio koordiniranih molekula raspada pri nižoj ili višoj temperaturi te da dolazi do prijelaza kobaltovog(III) kationa u kobaltov(III) oksid. Treći pad mase pripisuje se raspadu polioksid aniona te prijelazu kobalta i vanadija u okside. Pretpostavljeno je da je ostatak nakon analize smjesa oksida kobalta i vanadija, vjerojatno Co_2O_3 i V_2O_5 . Teorijski udio mase oksida iznosi 54,48 %, dok je eksperimentalno dobiveno da se radi o udjelu od 54,23 %.

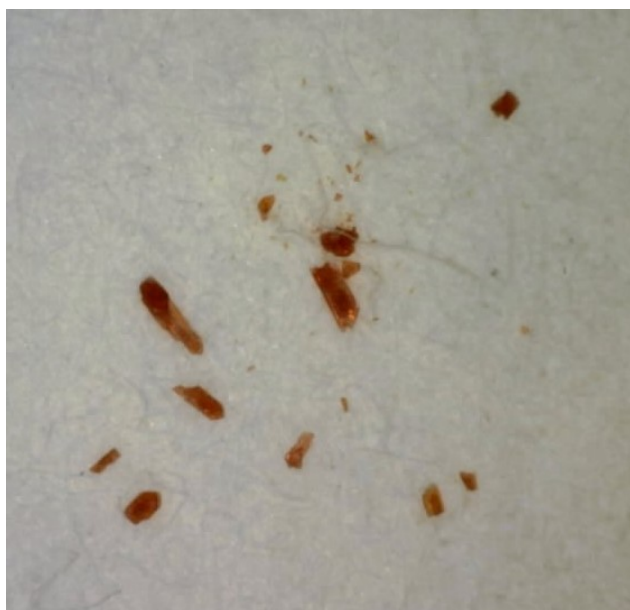


Slika 41. TGA termogram spoja $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 12 \text{H}_2\text{O}$.

4.4. Sinteza i karakterizacija $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{H}_2\text{O}$ (17)

4.4.1. Sintetski uvjeti

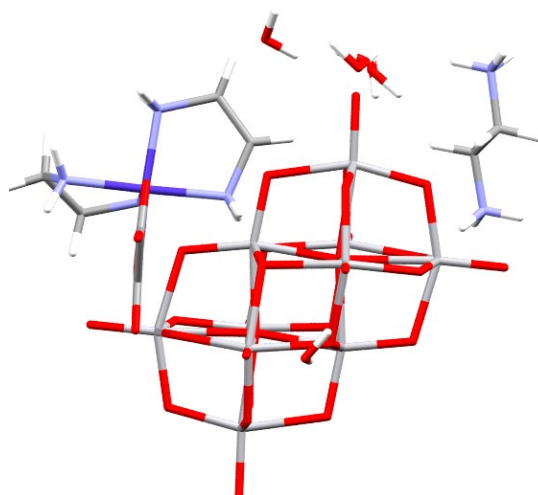
Kompleksni spoj $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{H}_2\text{O}$ (17) priređen je mehanokemijskim postupkom potpomognutim tekućinom (opis pod 3.3.6.1.D.). Nastali produkt jedini je produkt koji je nastao u spomenutom uvjetu te je okarakteriziran na temelju podataka infracrvene spektroskopije i difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.



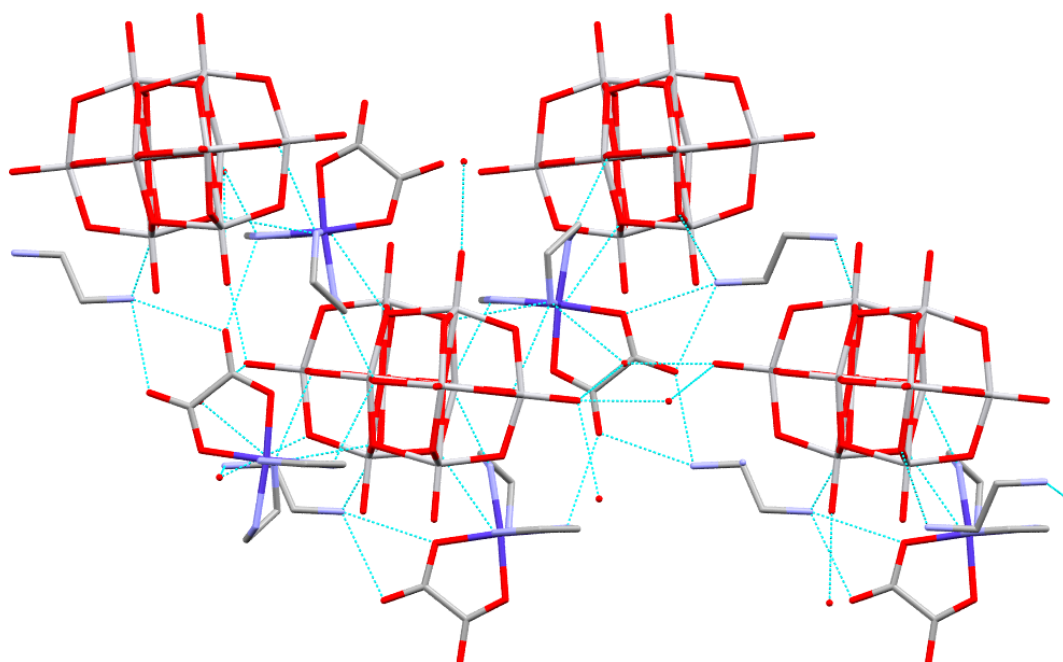
Slika 42. Mikroskopska fotografija jediničnih kristala spoja $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{H}_2\text{O}$.

4.4.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Molekulska i kristalna struktura kompleksnog spoja $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{H}_2\text{O}$ određena je na temelju podataka difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/n$. Detaljni podatci dobiveni difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu prikazani su u tablici D8. U asimetričnoj jedinici nalazi se kompleksan kation kobalta $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]^+$, polovina dekanadatnog aniona $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, dvostruko protoniran etan-1,2-diamina kation $(\text{H}_2\text{en})^{2+}$, i 5 molekula vode. Molekule vode određene su iz mape elektronske gustoće. Molekule vode, kompleksni kobaltovi kationi, amonijev kation i dekanadatni anion međusobno su povezani vodikovim vezama.



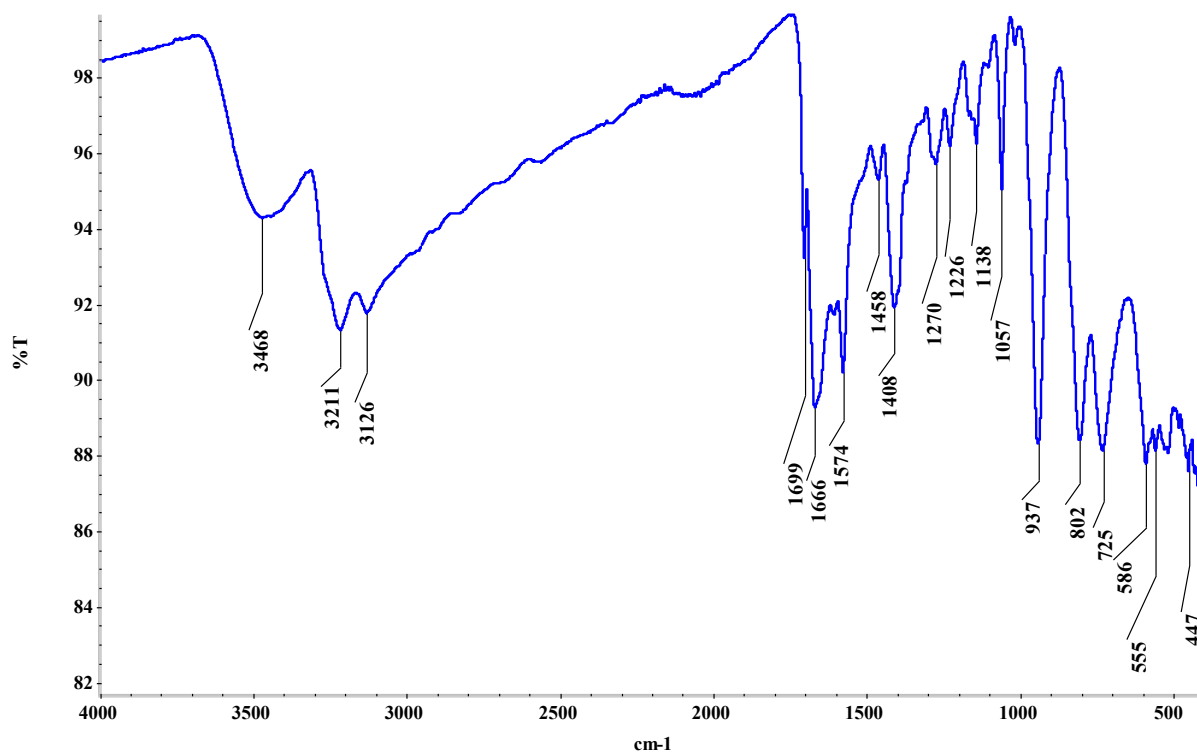
Slika 43. Asimetrična jedinica spoja $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{H}_2\text{O}$ prikazana duž kristalografske osi b . Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, atomi dušika svjetloplavom, a atomi vodika bijelom bojom.



Slika 44. Trodimenzijski prikaz slaganja molekula $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž kristalografske osi c s prikazanim vodikovim vezama (tirkizne isprekidane linije). Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, a atomi dušika svjetloplavom. Zbog jednostavnosti atomi vodika nisu prikazani.

4.4.3. Infracrvena spektroskopija

Primjenom infracrvene spektroskopije dobiveni su podaci koji su pripomogli u karakterizaciji i određivanju strukture spoja **17**. U dobivenom infracrvenom spektru široke vrpce pri 3468 cm^{-1} i 3211 cm^{-1} odgovaraju simetričnim istezanjima O–H veze molekula vode, dok vrpca pri 3126 cm^{-1} odgovara istezanju N–H veze molekule amonijaka. Vrpce pri 1699 cm^{-1} i 1666 cm^{-1} pripisuju se istezanjima C=O veze, dok se pojava dvije vrpce objašnjava postojanjem vodikovih veza u kojima sudjeluje C=O skupina. Vrpce pri 1574 cm^{-1} i 1458 cm^{-1} pripisuju se redom strižnim vibracijama –NH₂ i –CH₂ skupina etan–1,2–diamina. Vrpce pri 1408 cm^{-1} i 1270 cm^{-1} odgovaraju klacanju –NH₂ i –CH₂ skupina etan–1,2–diamina. Vrpce pri 1226 cm^{-1} i 1138 cm^{-1} predstavljaju uvijanje –NH₂ skupine, dok vrpca pri 1057 cm^{-1} predstavlja simetrično istezanje C–N veze. Vrpca pri 804 cm^{-1} odgovara zibanju –NH₂ skupine. Vrpce pri 555 cm^{-1} i 447 cm^{-1} odgovaraju Co–O i Co–N vezama. Time je potvrđeno da se u spoju nalazi [CoC₂O₄(en)₂]⁺ kation. Vrpca pri 937 cm^{-1} karakteristična je za istezanje V=O terminalne veze u dekanadatnom anionu, dok vrpce pri 725 cm^{-1} i 586 cm^{-1} predstavljaju simetrična, odnosno asimetrična istezanja veza V–O–V dekanadatnog aniona. Razlike apsorpcijskih maksimuma u spektru u usporedbi s onim spoja **15**, posebice vezane uz skupine etan–1,2–diamina, pripisuju se činjenici da se u spoju **17**, osim kao ligand kompleksnog kationa, on nalazi i kao zasebna kationska vrsta.



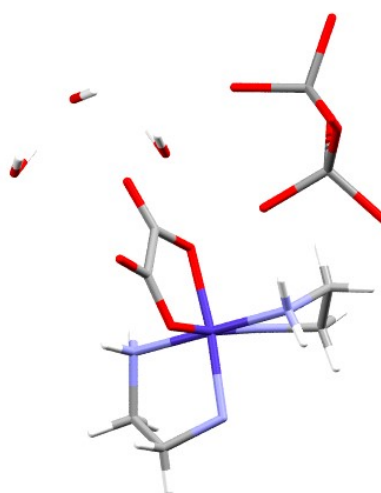
Slika 45. Infracrveni spektar spoja $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{H}_2\text{O}$ dobivenog sintezom 3.3.6.1.D.

Tablica 6. Karakteristični apsorpcijski maksimumi infracrvenog spektra spoja $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{H}_2\text{O}$.

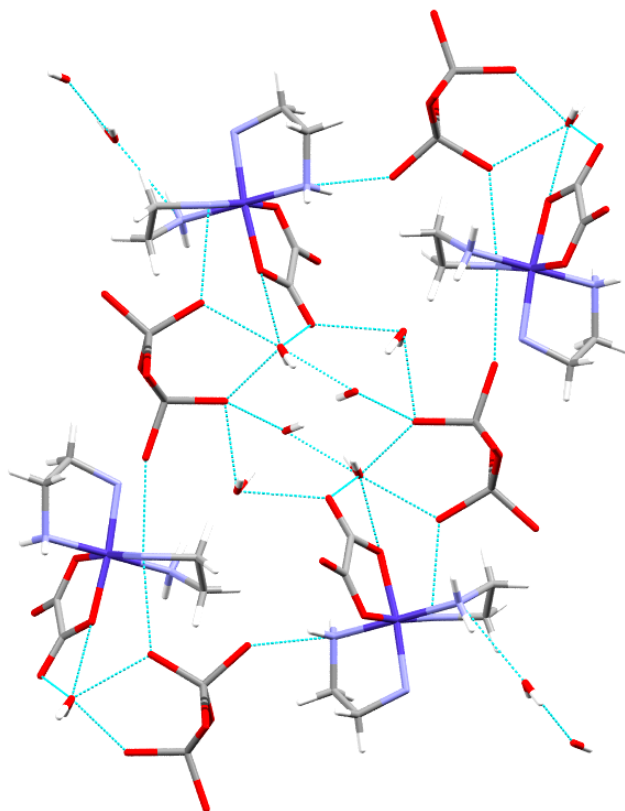
| $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna skupina | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Funkcionalna skupina |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| 3468 | (O–H) | 1226 | (N–H) |
| 3211 | (O–H) | 1138 | (N–H) |
| 3126 | (N–H) | 1057 | (C–N) |
| 1699 | (C=O) | 937 | (V=O) |
| 1666 | (C=O) | 802 | (N–H) |
| 1574 | (N–H) | 725 | (V–O–V) |
| 1458 | (C–H) | 586 | (V–O–V) |
| 1408 | (NH ₂) | 555 | (Co–O) |
| 1270 | (CH ₂) | 447 | (Co–N) |

4.5. Sinteza i karakterizacija $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{VO}_3 \sim 3 \text{H}_2\text{O}$ (18)

Spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{VO}_3 \sim 3 \text{H}_2\text{O}$ (18) dobiven je u reakciji pri povišenoj temperaturi uz refluks s prisustvom octene kiseline u sustavu opisanom pod 3.3.6.3.A. Pri navedenom uvjetu pripreve uz spoj 18, dolazi do nastanka još neidentificiranih narančastih nakupina. Struktura kompleksa određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (podatci prikazani u tablici D9). Struktura spoja sastoji se od $\{\text{VO}_3\}$ jedinica povezanih u lance te kompleksnog kationa $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]^+$. Između lanaca i kationa u strukturi se nalaze molekule vode koje sudjeluju u međusobnom povezivanju strukturnih jedinica vodikovim vezama.



Slika 46. Asimetrična jedinica spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{VO}_3 \sim 3 \text{H}_2\text{O}$ prikazana duž kristalografske osi a . Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, atomi dušika svjetloplavom, a atomi vodika bijelom bojom.



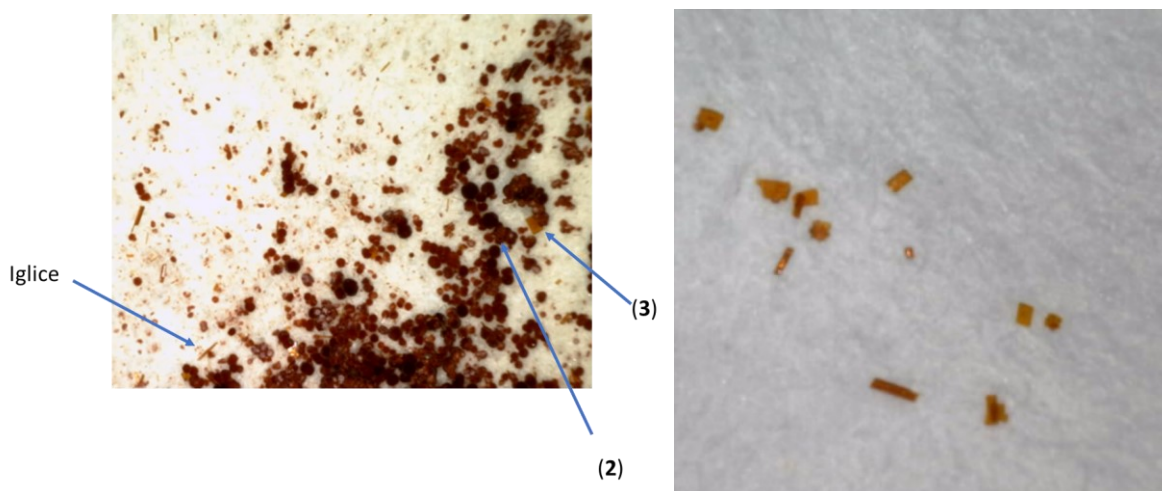
Slika 47. Trodimenzijski prikaz slaganja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{VO}_3 \sim 3 \text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi duž kristalografske osi c s prikazanim vodikovim vezama (tirkizne isprekidane linije). Atomi ugljika prikazani svjetlosivom, atomi kisika crvenom, atomi vanadija sivom, atomi kobalta tamnoplavom, a atomi dušika svjetloplavom.

4.6. Karakterizacija ostalih spojeva nastalih tijekom opisanih sintetskih postupaka

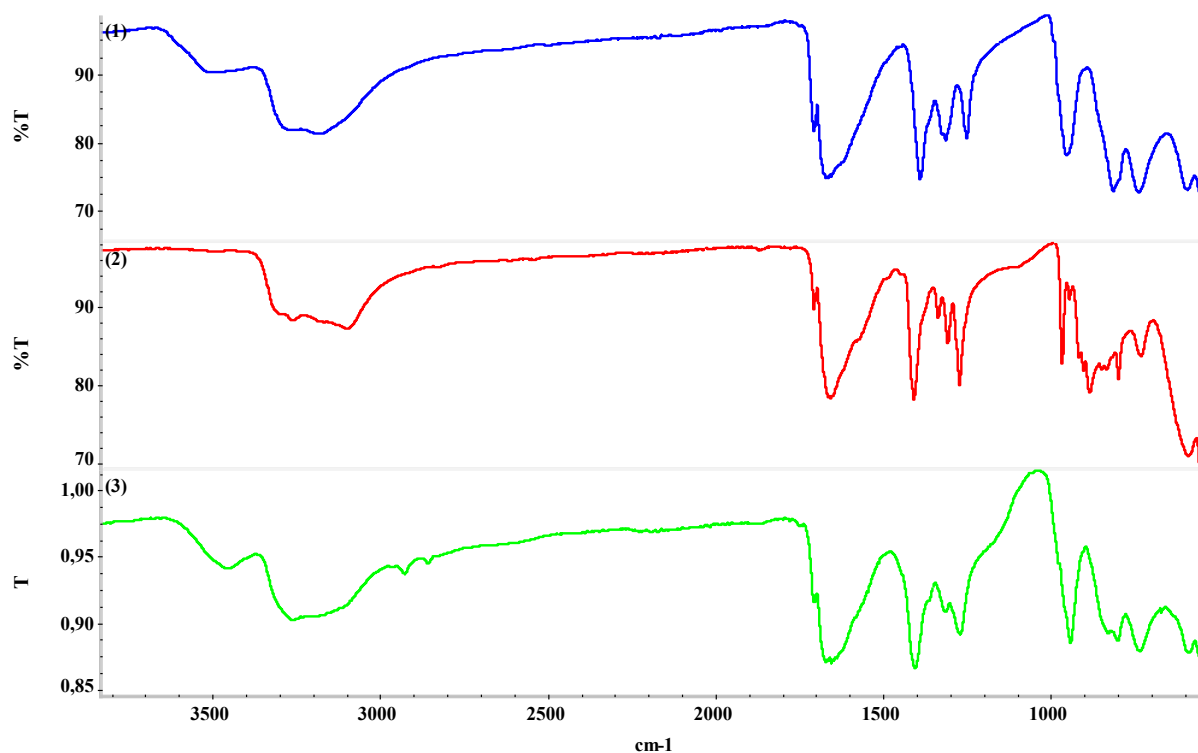
Produkti trenutno nepoznatih ili nepotpuno određenih struktura bit će prikazani u ovom odlomku. Ovisno o dostatnosti količine ili postojanju monokristalnih uzoraka pogodnih za analizu provedene su dostupne metode analize (infracrvena spektroskopija, termogravimetrijska analiza, difrakcijske metode).

4.6.1. Karakterizacija spojeva 2 i 3

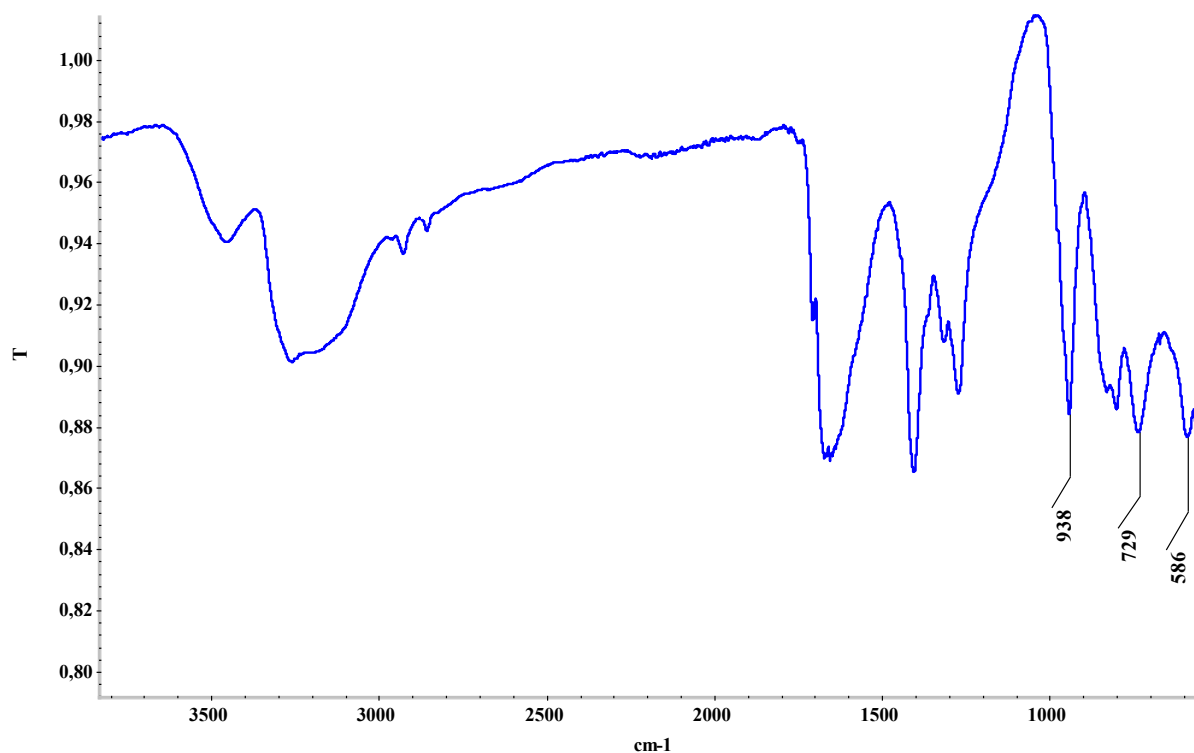
U sintezi opisanoj pod 3.3.1.1.B nastala je smjesa produkata različitih morfologija, kuglice (2), pločice (3) i veoma malo iglica. Produkt 2 okarakteriziran je primjenom infracrvene spektroskopije, a produkt 3 infracrvenom spektroskopijom i difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Usporedbom dobivenih spektara utvrđeno je da se dobiveni spojevi razlikuju. Difrakcijskim eksperimentom utvrđeno je da se u strukturi spoja 3 nalazi dekanadatni anion, ali zbog nezadovoljavajuće kvalitete dobivenih podataka strukturu kationa nije bilo moguće odrediti. Kristallografski podatci nalaze u tablici D2. U spektru spoja 3 mogu se uočiti vrpce koje se slažu s pretpostavkom da se u strukturi nalazi dekanadatni anion: 938 cm^{-1} ($\nu_s(\text{V}=\text{O})$), 729 cm^{-1} ($\nu_s(\text{V}-\text{O}-\text{V})$), 586 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{V}-\text{O}-\text{V})$). Nadalje, spektri produkata uspoređeni su sa spektrom spoja 1 pri čemu su uočljive razlike u područjima nižim od 1500 cm^{-1} koja su se pokazala korisnim za određivanje strukture kationskih vrsta dobivenih spojeva. Za daljnju karakterizaciju produkata 2 i 3 potrebno je provesti elementnu analizu te ponoviti difrakcijsko snimanje s monokristalnim uzorkom bolje kvalitete.



Slika 48. Mikroskopske fotografije produkata 2 i 3 te igličastog produkta.



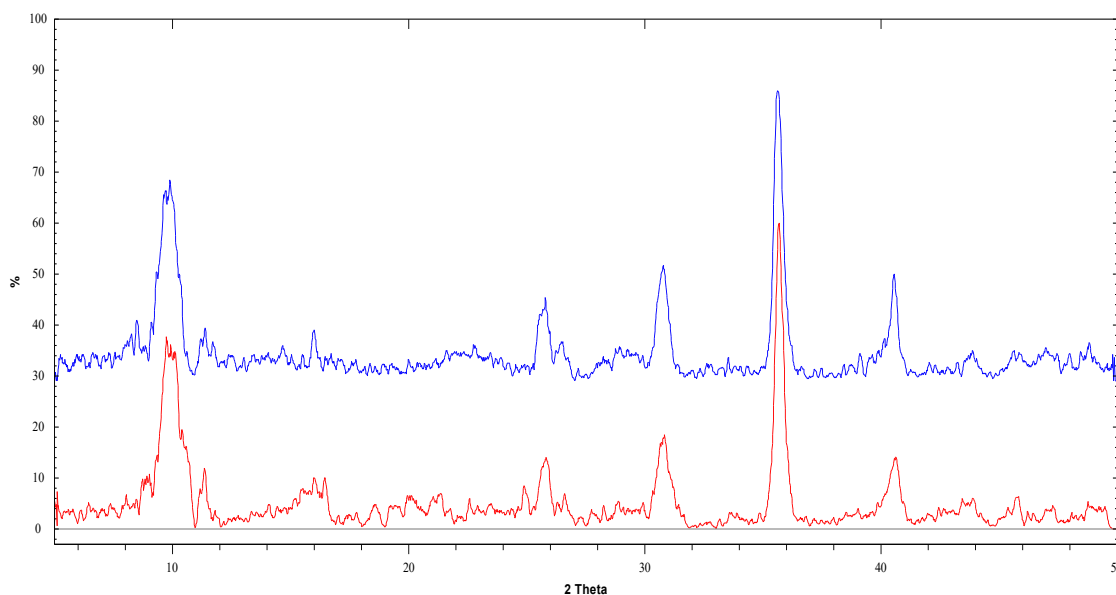
Slika 49. Usporedba infracrvenih spektara produkata 1 (plavo), 2 (crveno) i 3 (zeleno).



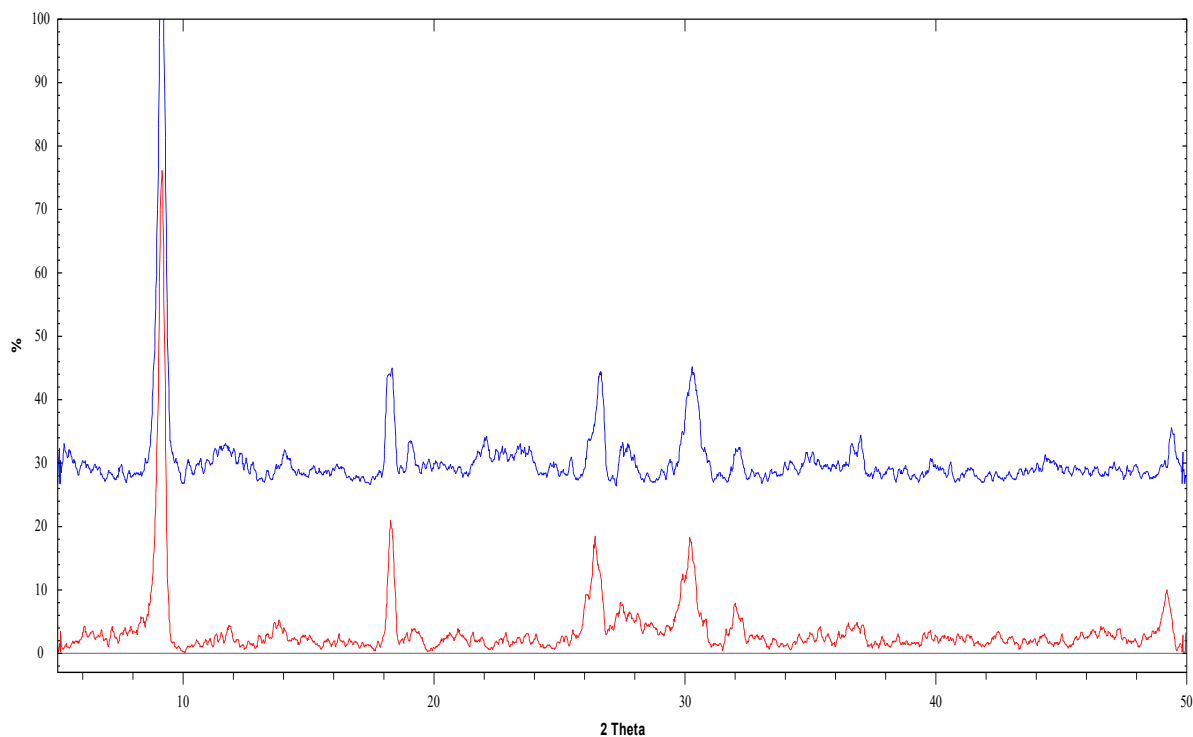
Slika 50. Infracrveni spektar spoja 3.

4.6.2. Karakterizacija spojeva 11, 12, 13 i 14

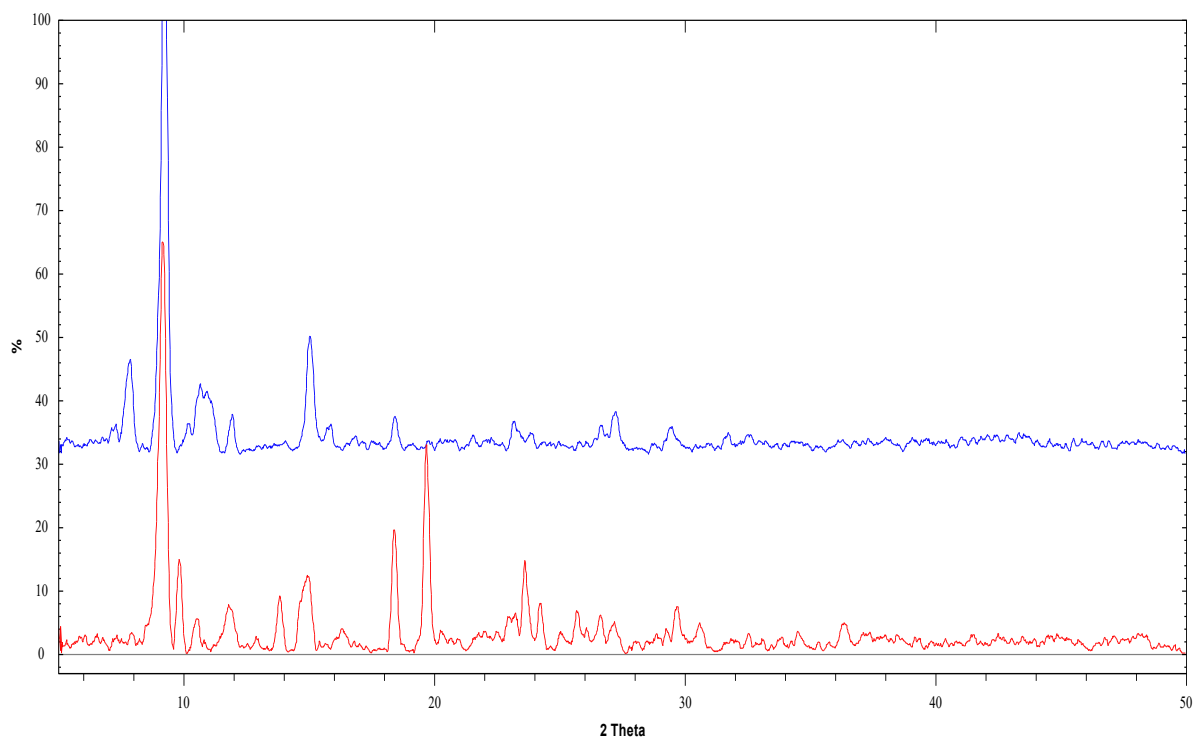
Spojevi dobiveni sintezama pri povišenim temperaturama uz refluks i hidrotermalnim sintezama opisanim pod 3.3.4. i 3.3.5. okarakterizirani su primjenom infracrvene spektroskopije, difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku te termogravimetrijskom analizom. Primjena navedenih metoda analize nije omogućila određivanje struktura spojeva, no pokazala je da se produkti nastali sintezom pri povišenoj temperaturi i hidrotermalnom sintezom ne razlikuju, osim u slučaju spojeva opisanih pod 3.3.4.1.A i 3.3.4.1.B. Navedeno je zaključeno na temelju podataka dobivenih slaganjem difraktograma praha uzoraka. Usporedba infracrvenih spektara produkta nije pokazala velika odstupanja u pomacima ili postojanju vrpce. Također, dobiveni rezultati analiza produkata **11**, **12**, **13** i **14** su međusobno uspoređeni pri čemu su uočene velike razlike u spektrima i dobivenim difraktogramima čime je potvrđeno da se radi o različitim produktima. Termogravimetrijska analiza spojeva pokazala je da dolazi do kontinuiranog pada mase koji nije moguće jasno razlučiti u pojedine koraka, što se može objasniti da su nastali produkti onečišćeni primjesama drugih spojeva (termogrami prikazani u odjeljku 8.2.). Prema položajima vrpce u infracrvenom spektru, posebice intenzivnih ispod 1000 cm^{-1} može se pretpostaviti da se radi o spojevima koje u sastavu sadrže poliokso vrste.



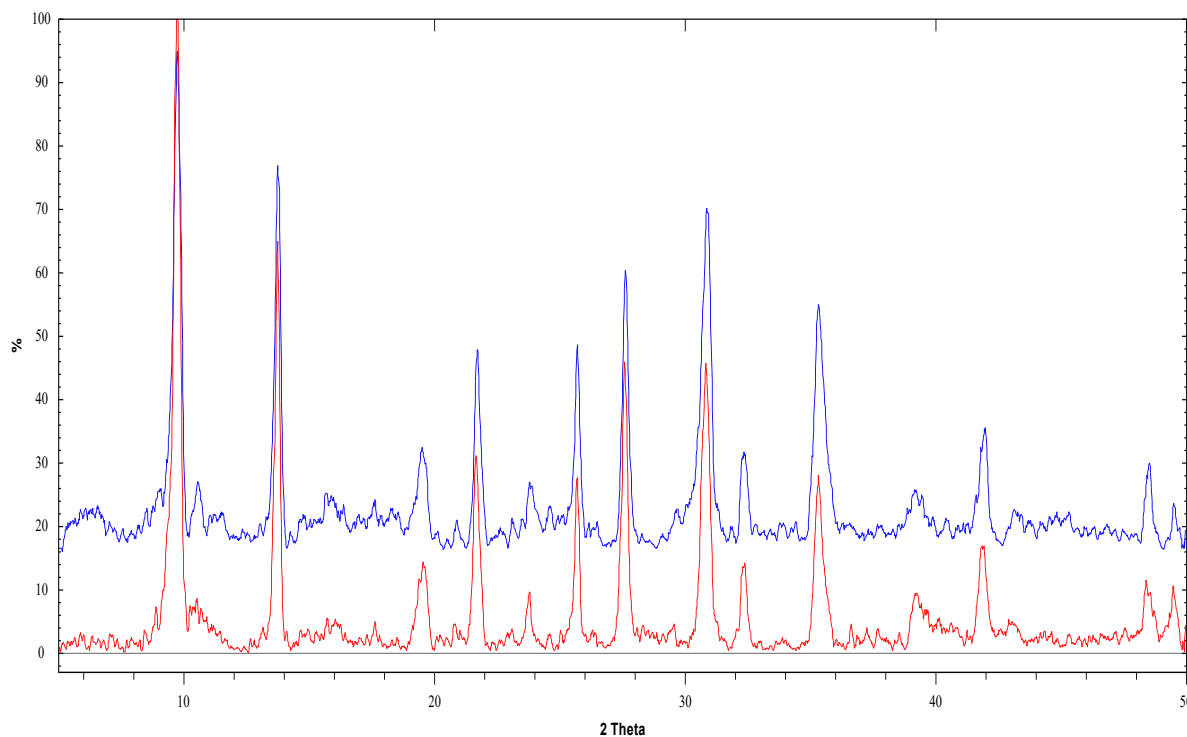
Slika 51. Usporedba difraktograma spojeva dobivenih sintezama 3.3.4.1.A (crveno) i 3.3.4.1.B (plavo).



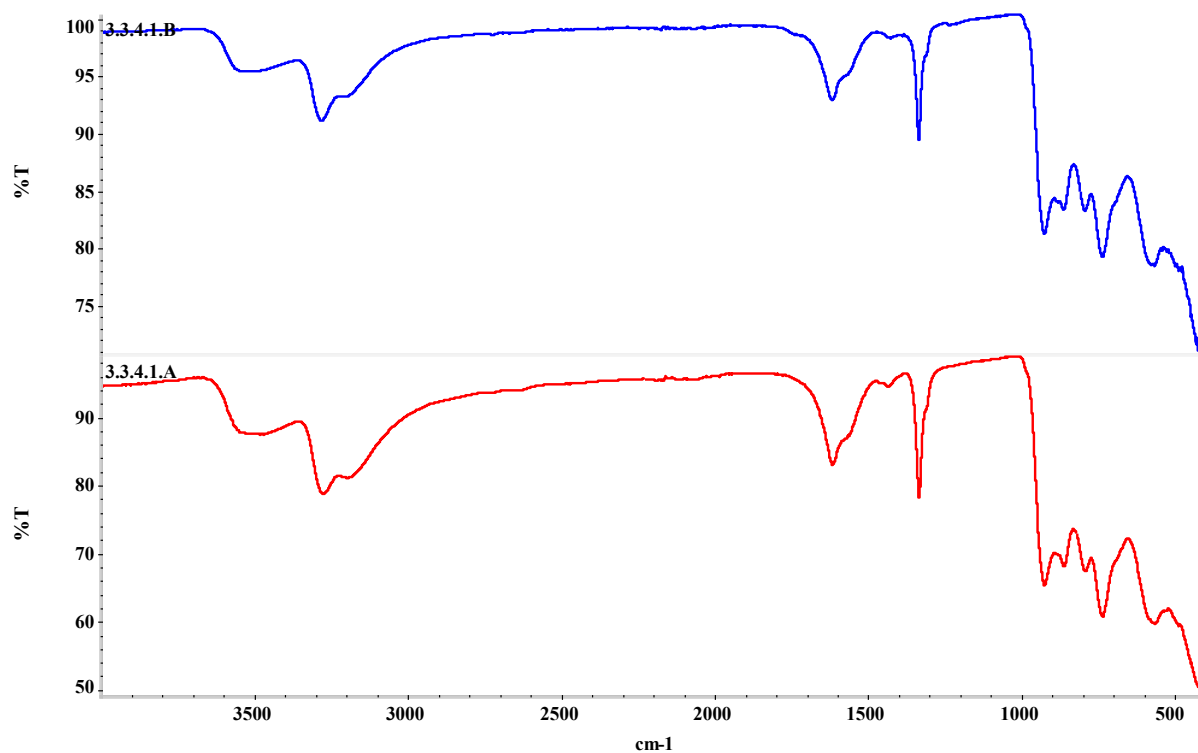
Slika 52. Usporedba difraktograma spojeva dobivenih sintezama 3.3.4.2.A (crveno) i 3.3.4.2.B (plavo).



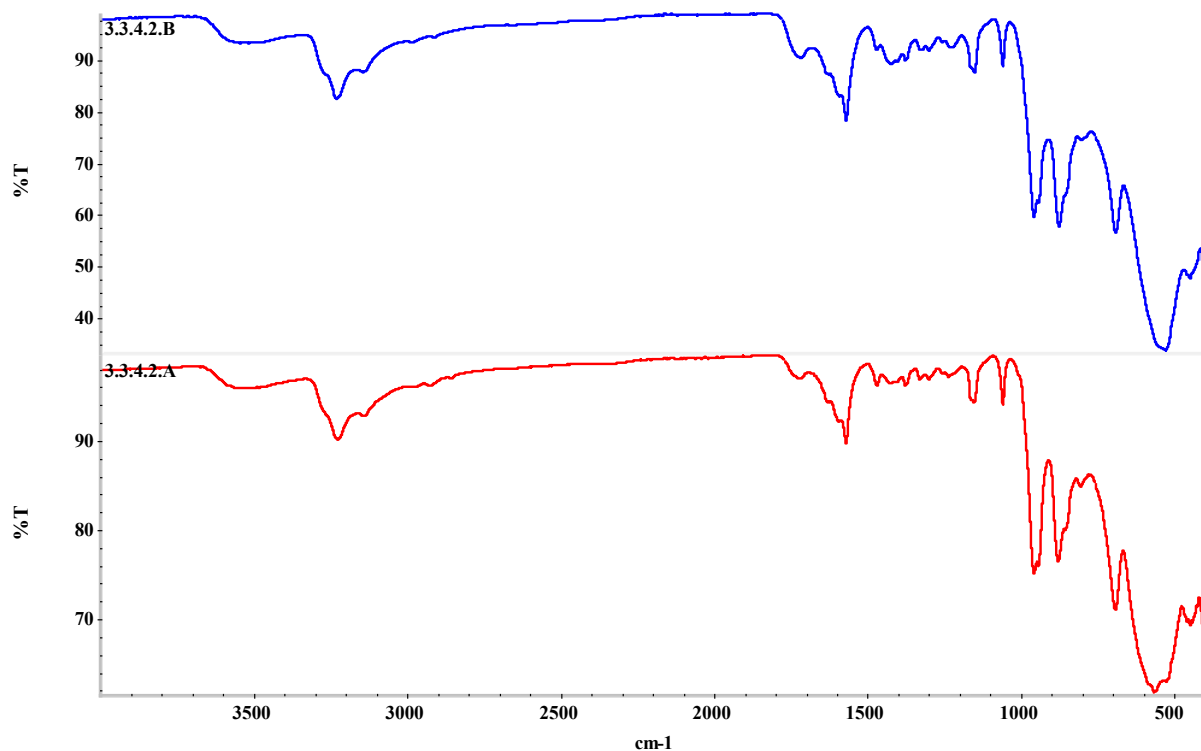
Slika 53. Usporedba difraktograma spojeva dobivenih sintezama 3.3.5.1.A (crveno) i 3.3.5.1.B (plavo).



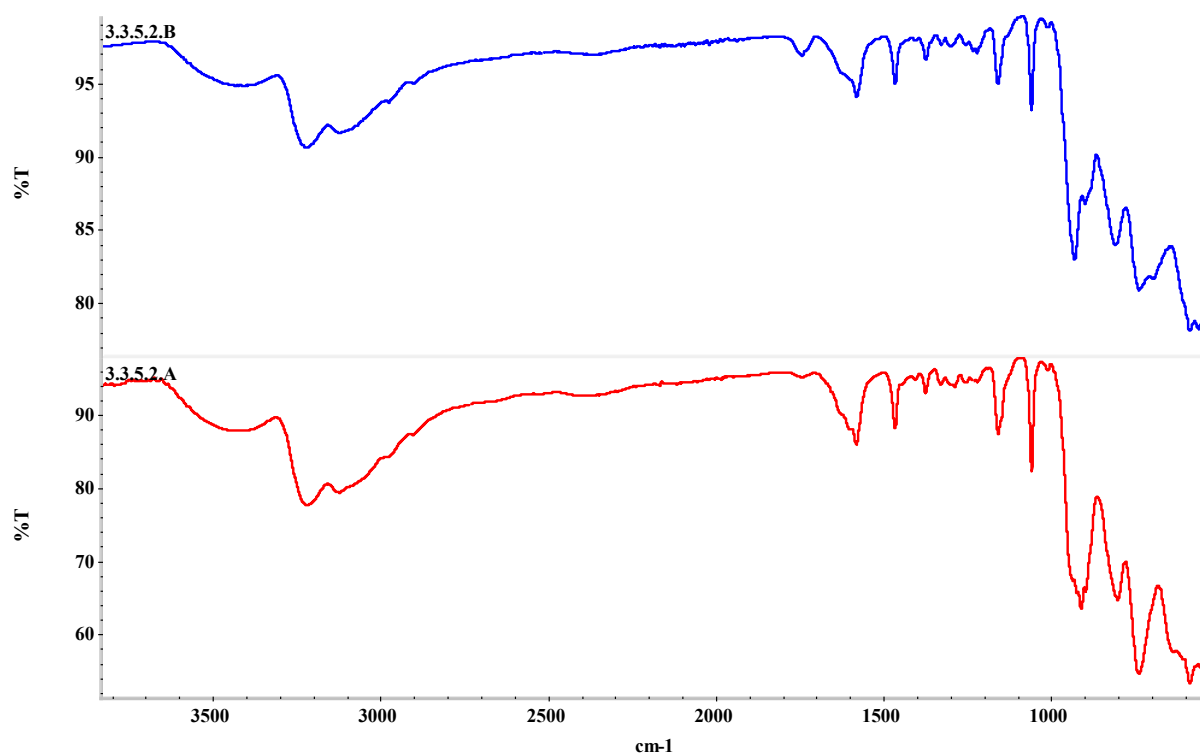
Slika 54. Usporedba difraktograma spojeva dobivenih sintezama 3.3.5.2.A (crveno) i 3.3.5.2.B (plavo).



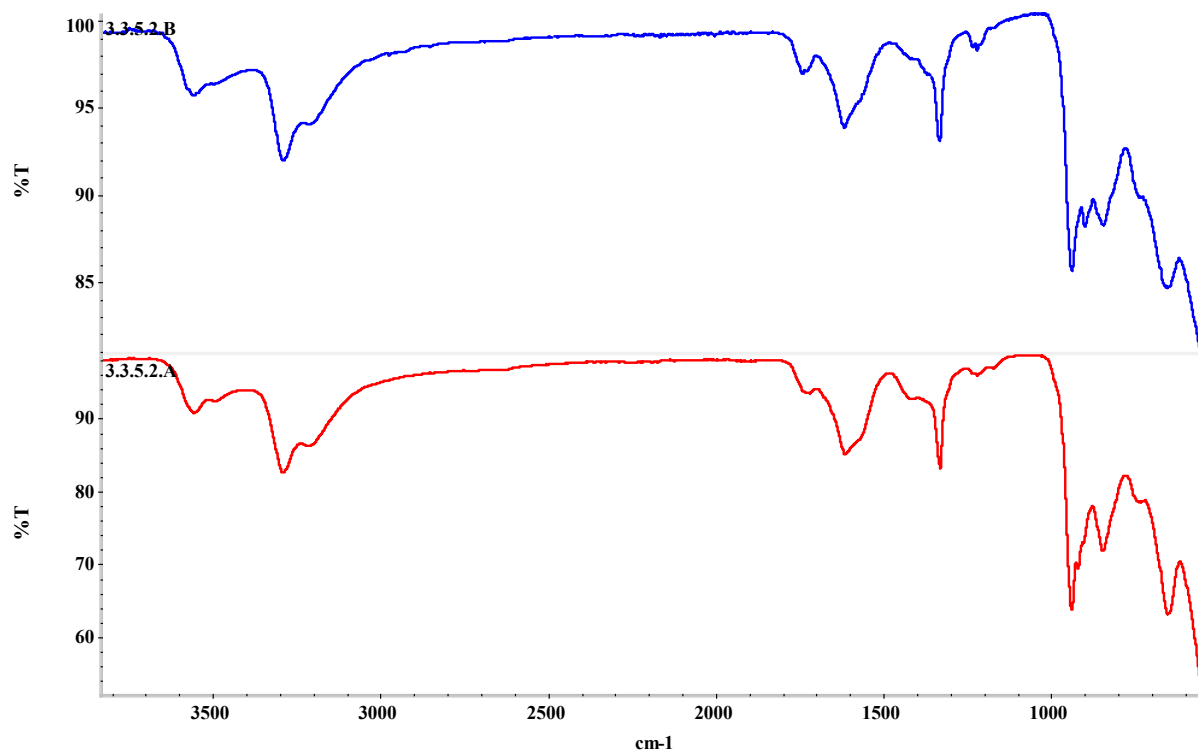
Slika 55. Usporedba infracrvenih spektara spojeva dobivenih sintezama 3.3.4.1.A (crveno) i 3.3.4.1.B (plavo).



Slika 56. Usporedba infracrvenih spektara spojeva dobivenih sintezama 3.3.4.2.A (crveno) i 3.3.4.2.B (plavo).



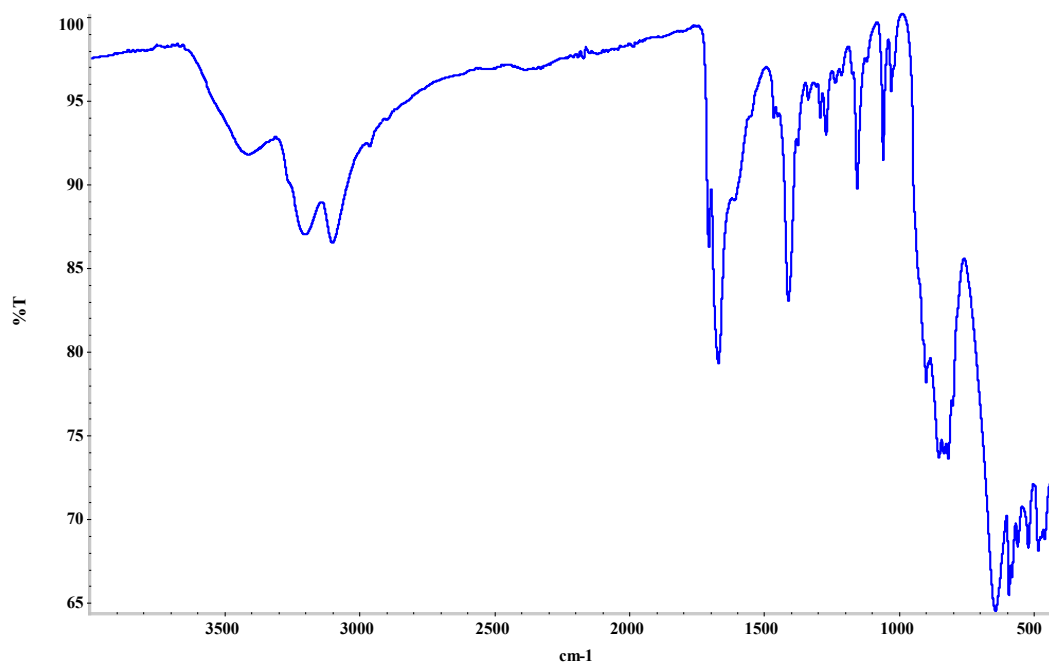
Slika 57. Usporedba infracrvenih spektara spojeva dobivenih sintezama 3.3.5.1.A (crveno) i 3.3.5.1.B (plavo).



Slika 58. Usporedba infracrvenih spektara spojeva dobivenih sintezama 3.3.5.2.A (crveno) i 3.3.5.2.B (plavo).

4.6.3. Karakterizacija spoja 16

Spoj 16 dobiven je sintezom opisanom pod 3.3.6.1.C te je okarakteriziran na temelju podataka infracrvene spektroskopije. Prisustvo vrpci u području ispod 1000 cm^{-1} indicira postojanje polioksosvrsta u strukturi spoja.



Slika 59. Infracrveni spektar spoja 16.

§ 5. ZAKLJUČAK

Reakcijama četiri kompleksna spoja kobalta(III) s amonijevim vanadatom i natrijevim molibdatom u različitim stehiometrijskim omjerima uz primjenu različitih sintetskih uvjeta dobiveno je ukupno 18 spojeva koji su okarakterizirani primjenom infracrvene spektroskopije, difrakcijskim metodama i termičkom analizom. Strukturno je okarakterizirano osam spojeva, od kojih šest dosad nije bilo opisano u literaturi.

Kompleksni kation kobalta(III), $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$ pokazao se, od korištenih, kao najpogodniji za sintezu novih polioksosustava. Korištenjem ovog kationa dobivena su tri nova polioksometalata sustava,

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{ H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \sim 12 \text{ H}_2\text{O}$. Uz navedene dobiven je koordinacijski polimer vanadija, $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i dekavanadat, $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$.

Sinteze u kojoj je korišten kompleksni kation $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]^+$ također su se pokazale uspješnim te su dobivena dva polioksosustava koji kao anion sadrže dekavanadatni anion, $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 12 \text{ H}_2\text{O}$ i $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{ H}_2\text{O}$ te jedan polimerni sustav, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{VO}_3 \sim 3 \text{ H}_2\text{O}$.

U reakcijama s kationima $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ dobiveni su spojevi kojima nije bilo moguće odrediti kristalnu strukturu zbog otežane izolacije monokristalnog uzorka pogodnog za analizu.

Vidljivo je da kompleksni kationi koji su se pokazali pogodni u sastavu sadrže oksalatni ligand te imaju isti naboj. Postojanje oksalatnog liganda očito doprinosi olakšanoj stabilizaciji sustava putem ostvarivanja supramolekulskih interakcija između polioksosustava građevnih jedinica. Nadalje, može se primijetiti da su se kationi s manjim nabojem pokazali boljim izborom kao protuioni polioksometalata sustava. Prisustvo karboksilne (di)kiseline doprinijelo je nastanku polioksomolibdovanadata što je u skladu s literaturnim navodima gdje se često u sintezi tog tipa spojeva koriste dodatne supstancije kojima se može dodatno stabilizirati struktura polioksosustava ostvarivanjem supramolekulskih interakcija. Mehanokemijska metoda sinteze uz starenje u parama otapala pokazala se boljom metodom sinteze i kao metoda kojom nastaju monokristalni uzorci bolje kvalitete.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

en – etan-1,2–diamin, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

enMe – 1,2–diaminopropan

HMTAH – heksametilentetramin

1 – $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{ H}_2\text{O}$

2 – Spoj dobiven sintezom opisanom u odlomku 3.3.1.1.B

3 – Spoj dobiven sintezom opisanom u odlomku 3.3.1.1.B

4 – $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{ H}_2\text{O}$

5 – $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \sim 12 \text{ H}_2\text{O}$

6 – $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

7 – $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$

8 – Spoj dobiven sintezom opisanom u odlomku 3.3.1.3.B

9 – Spoj dobiven sintezom opisanom u odlomku 3.3.1.3.B

10 – Spoj dobiven sintezom opisanom u odlomku 3.3.1.3.C

11 – Spoj dobiven sintezom opisanom u odlomku 3.3.4.1.A i 3.3.4.1.B

12 – Spoj dobiven sintezom opisanom u odlomku 3.3.4.2.A i 3.3.4.2.B

13 – Spoj dobiven sintezom opisanom u odlomku 3.3.5.1.A i 3.3.5.1.B

14 – Spoj dobiven sintezom opisanom u odlomku 3.3.5.2.A i 3.3.5.2.B

15 – $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 12 \text{ H}_2\text{O}$

16 – Spoj dobiven sintezom opisanom u odlomku 3.3.6.1.C

17 – $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{ H}_2\text{O}$

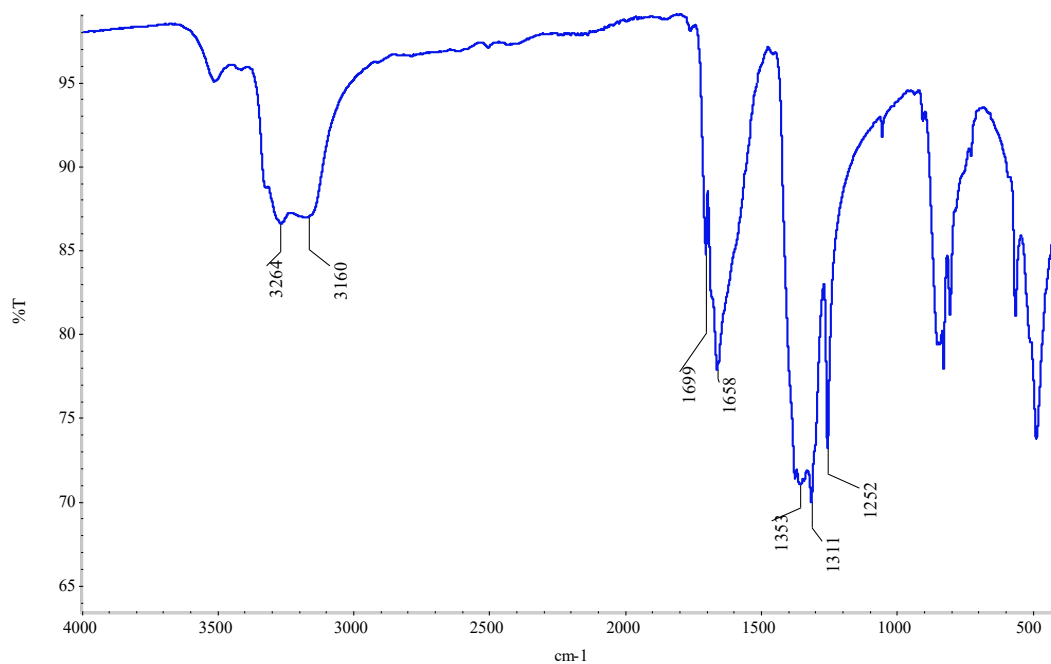
18 – $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{VO}_3 \sim 3 \text{ H}_2\text{O}$

§ 7. LITERATURNI IZVORI

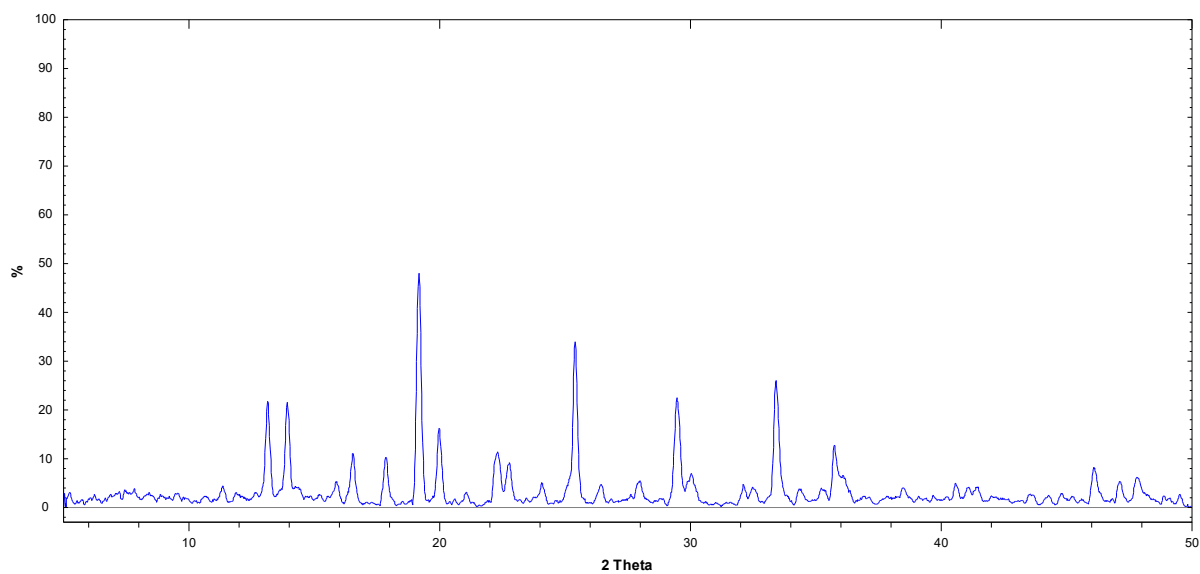
1. C. P. Pradeep, D. L. Long, L. Cronin, *Dalt. Trans.* **39** (2010) 9443–9457.
2. M. Cindrić, V. Stilinović, M. Rubčić, G. Medak, D. Šišak Jung, V. Vrdoljak, *CrystEngComm* **20** (2018) 1889–1898.
3. S. Roy, D. Mumbaraddi, A. Jain, S.J. George, S.C. Peter, *Inorg. Chem.* **57** (2018) 590–601.
4. M. Cindrić, Z. Veksli, B. Kamenar, *Croat. Chem. Acta* **82** (2009) 345–362.
5. P. Gouzerh, M. Che, *Actual. Chim.* (2006) 9–22.
6. X. López, *Phys. Sci. Rev.* **2** (2019) 1–18.
7. N. I. Gumerova, A. Rompel, *Nat. Rev. Chem.* **2** (2018).
8. V. Damjanović, J. Pisk, D. Kuzman, D. Agustin, V. Vrdoljak, V. Stilinović, M. Cindrić, *Dalt. Trans.* **48** (2019) 9974–9983.
9. P. J. Hagrman, R. C. Finn, J. Zubieta, *Solid State Sci.* **3** (2001) 745–774.
10. C. Du, Y. Zhao, L. Wang, B. Chen, *J. Chem. Crystallogr.* **45** (2015) 435–439.
11. D. V. Morales, B. L. Rivas, M. González, *J. Chil. Chem. Soc.* **61** (2016) 3295–3303.
12. S. Yerra, B. K. Tripuramallu, S. K. Das, *Polyhedron* **81** (2014) 147–153.
13. S. Yerra, S. K. Das, *J. Mol. Struct.* **1146** (2017) 23–31.
14. A. Müller, S. K. Das, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, *Inorg. Synth.* **34** (2004).
15. O. F. Oyerinde, C. L. Weeks, A. D. Anbar, T. G. Spiro, *Inorganica Chim. Acta* **361** (2008) 1000–1007.
16. M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, M. Devčić, Z. Veksli, B. Kamenar, *Inorganica Chim. Acta* **304** (2000) 260–267.
17. M. Hutin, M. H. Rosnes, D. L. Long, L. Cronin, *Polyoxometalates: Synthesis and Structure - From Building Blocks to Emergent Materials*, Elsevier Ltd., 2013.
18. M. Cindrić, N. Strukan, Z. Veksli, B. Kamenar, *Polyhedron* **15** (1996) 2121–2126.
19. D. D. Liang, S. X. Liu, Y. H. Ren, C. D. Zhang, L. Xu, *Inorg. Chem. Commun.* **10** (2007) 933–935.
20. Y. Zhao, Q. Gao, R. Tao, F. Li, Z. Sun, L. Xu, *Inorg. Chem. Commun.* **89** (2018) 94–98.
21. S. Yao, Z. Zhang, Y. Li, E. Wang, *Inorganica Chim. Acta* **363** (2010) 2131–2136.
22. Z. J. Liu, S. Yao, Z. M. Zhang, E. B. Wang, *RSC Adv.* **3** (2013) 20829–20835.
23. Q. Z. Zhang, C. Z. Lu, W. Bin Yang, S. M. Chen, Y. Q. Yu, *J. Mol. Struct.* **693** (2004) 199–203.

§ 8. DODATAK

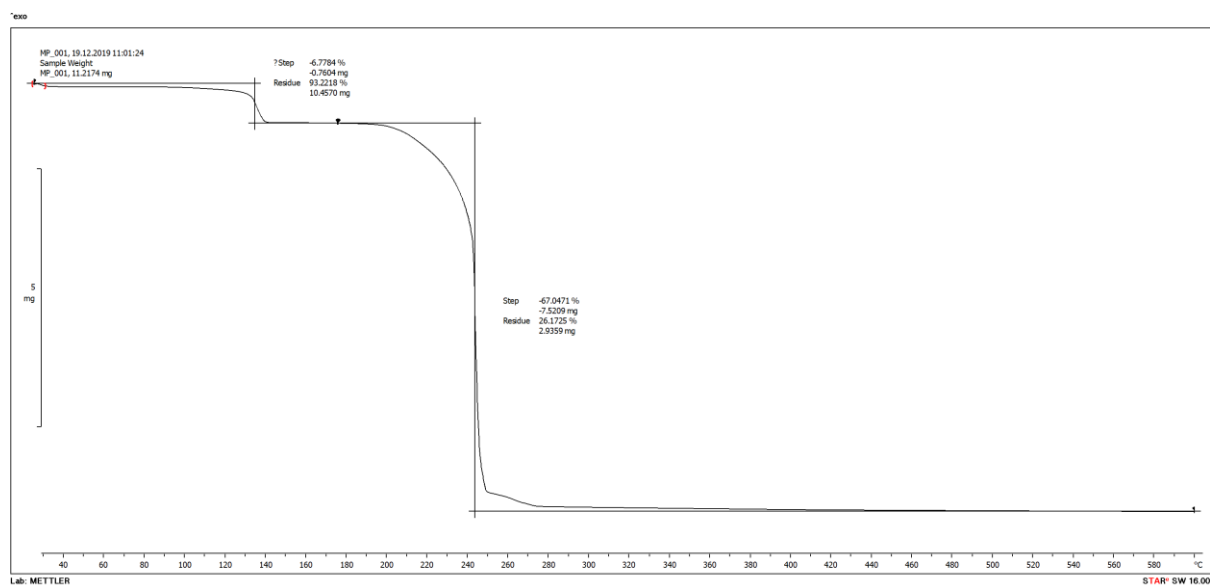
8.1. Analitički podatci za kompleksne spojeve kobalta(III)



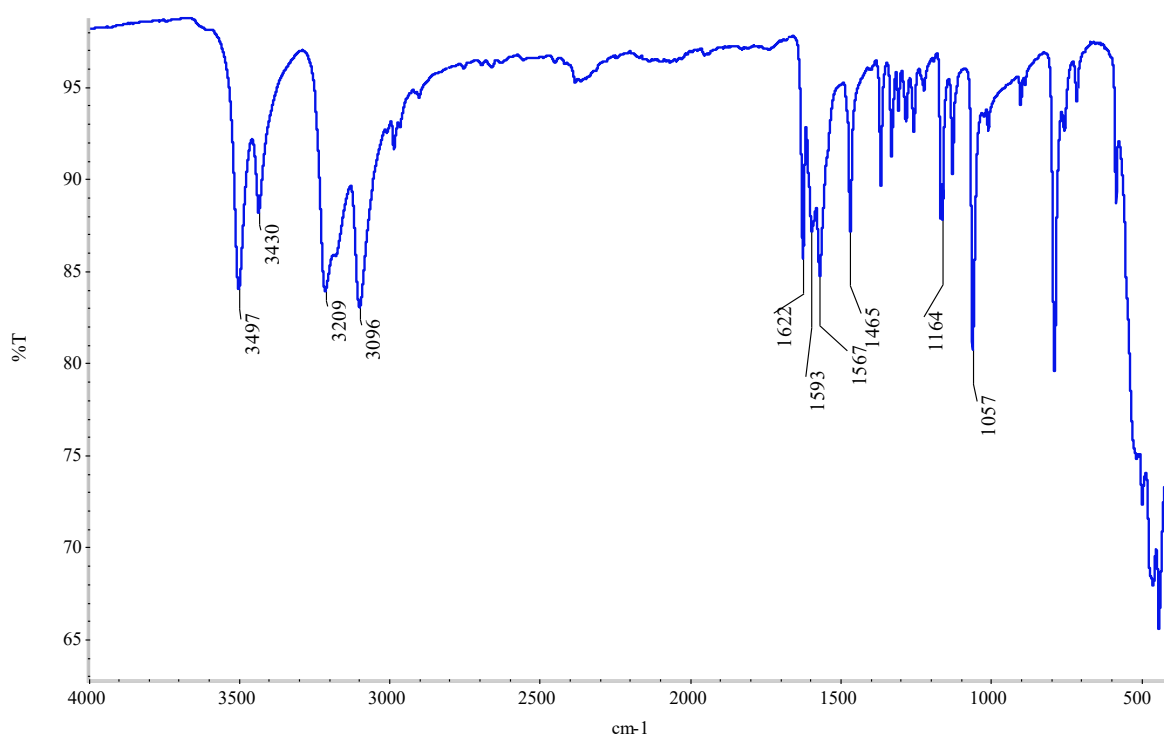
Slika D1. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.2.1.



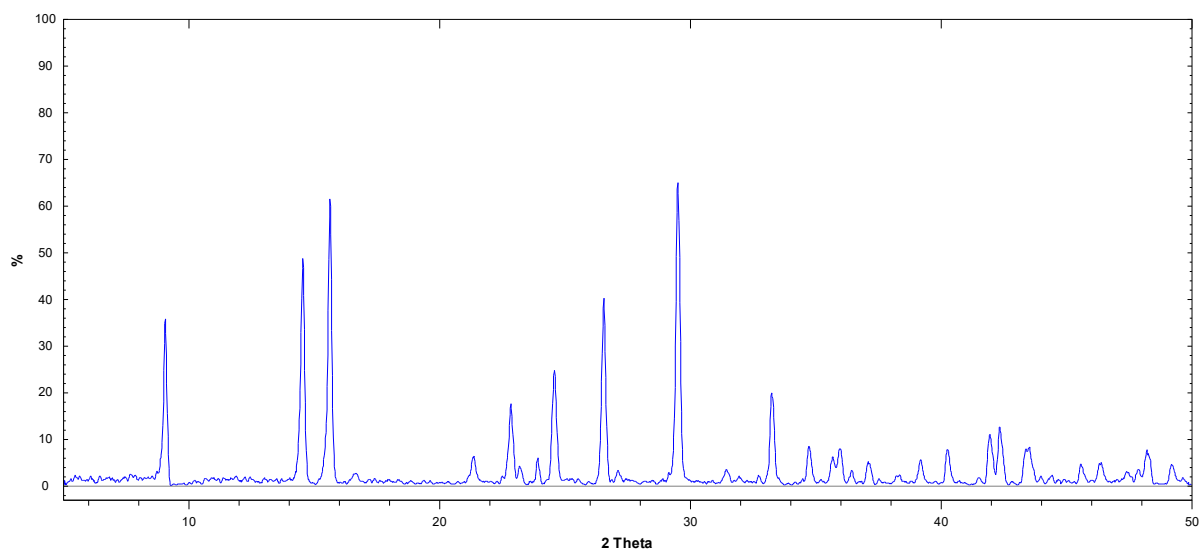
Slika D2. Difraktoram spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.2.1.



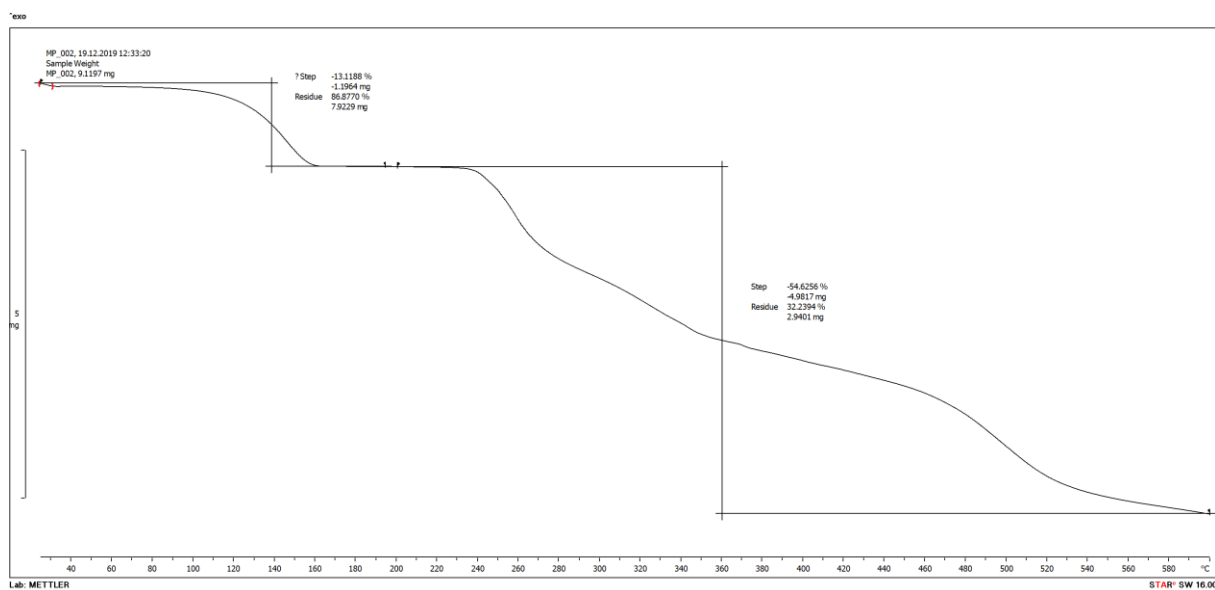
Slika D3. TGA termogram spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.2.1.



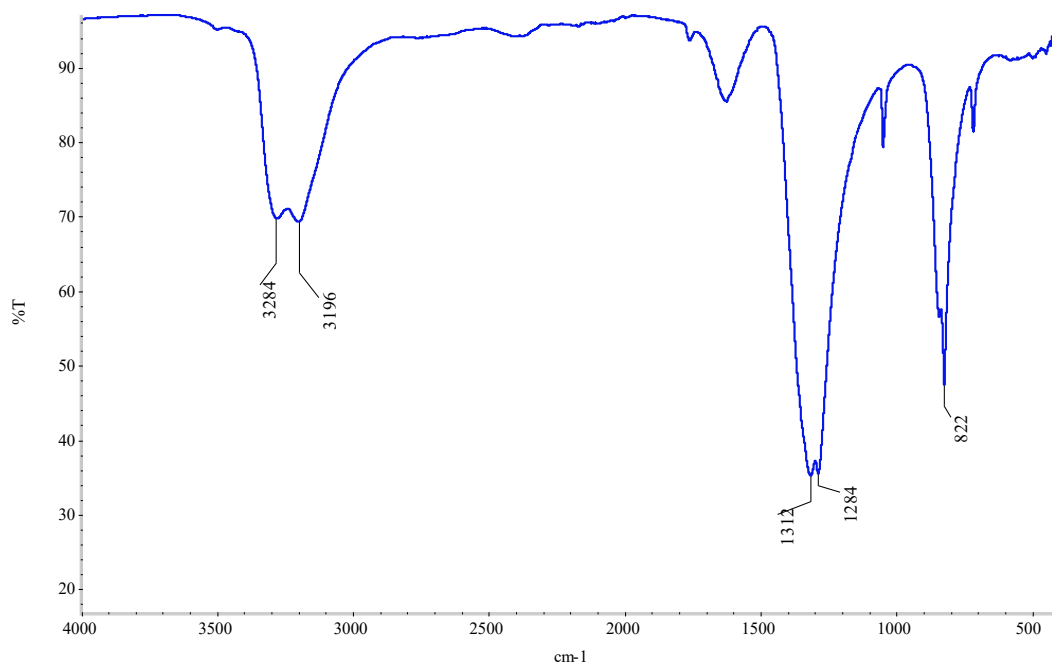
Slika D4. Infracrveni spektar spoja $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.2.2.



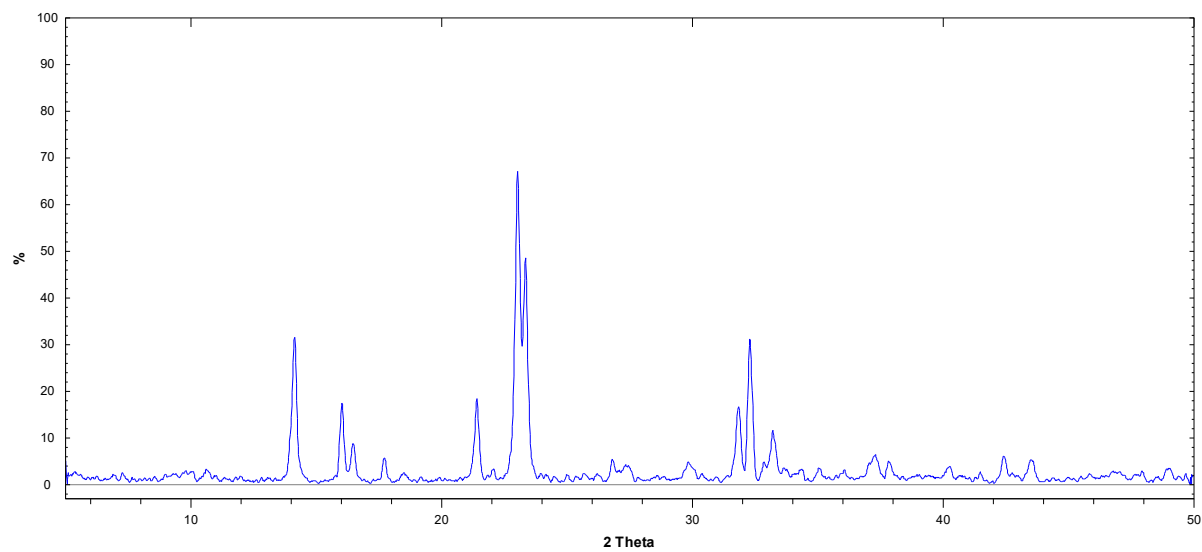
Slika D5. Difraktorom spoja $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.2.2.



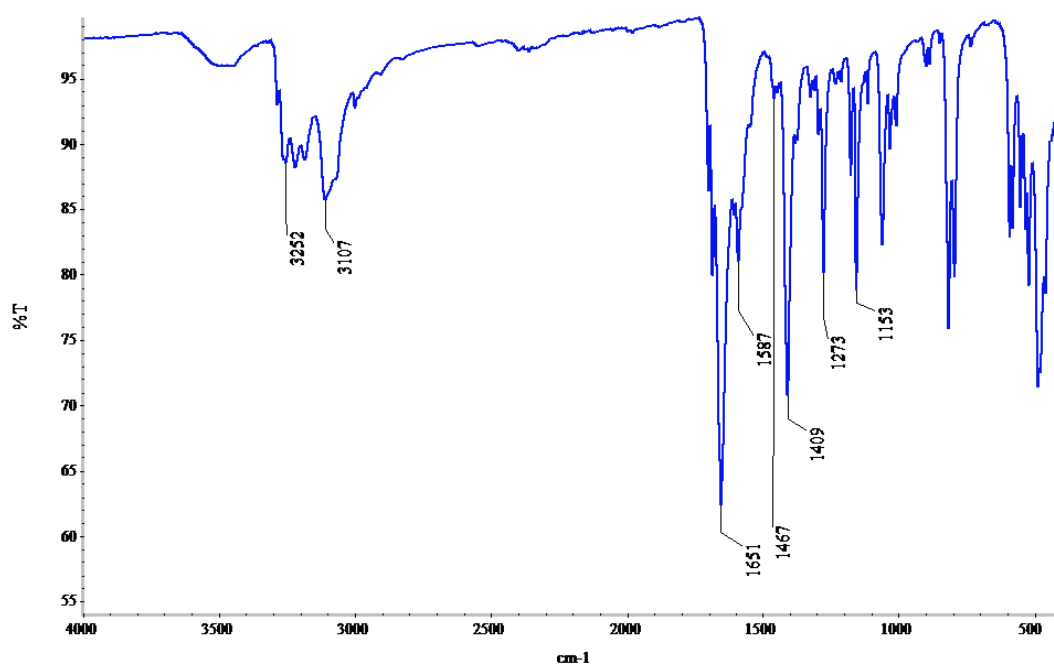
Slika D6. TGA termogram spoja $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.2.2.



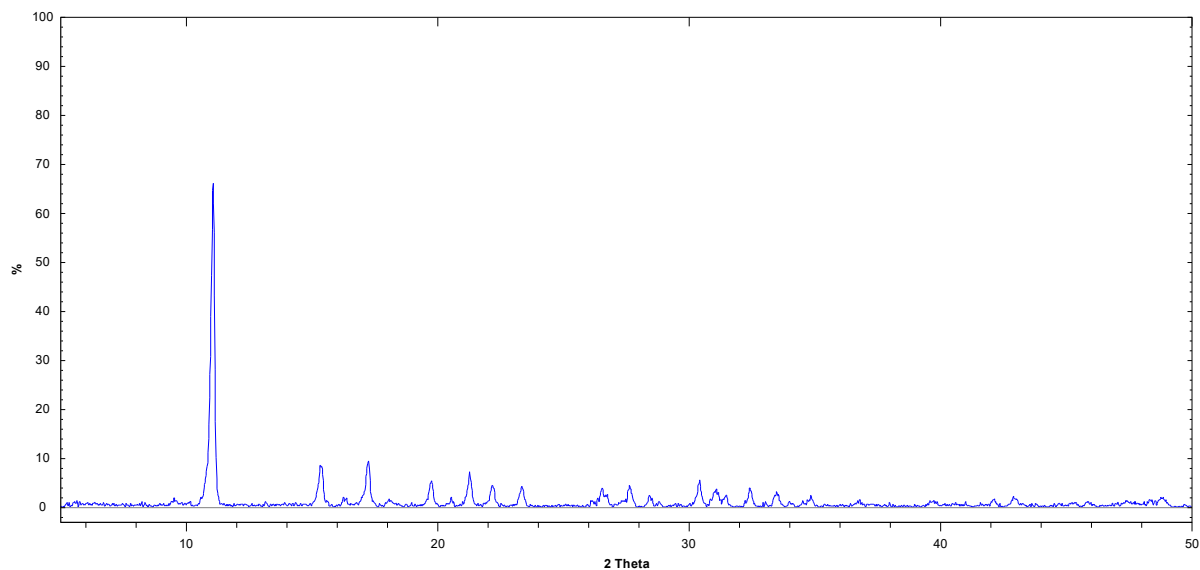
Slika D7. Infracrveni spektar spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.2.3.



Slika D8. Difraktoram spoja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.2.3.

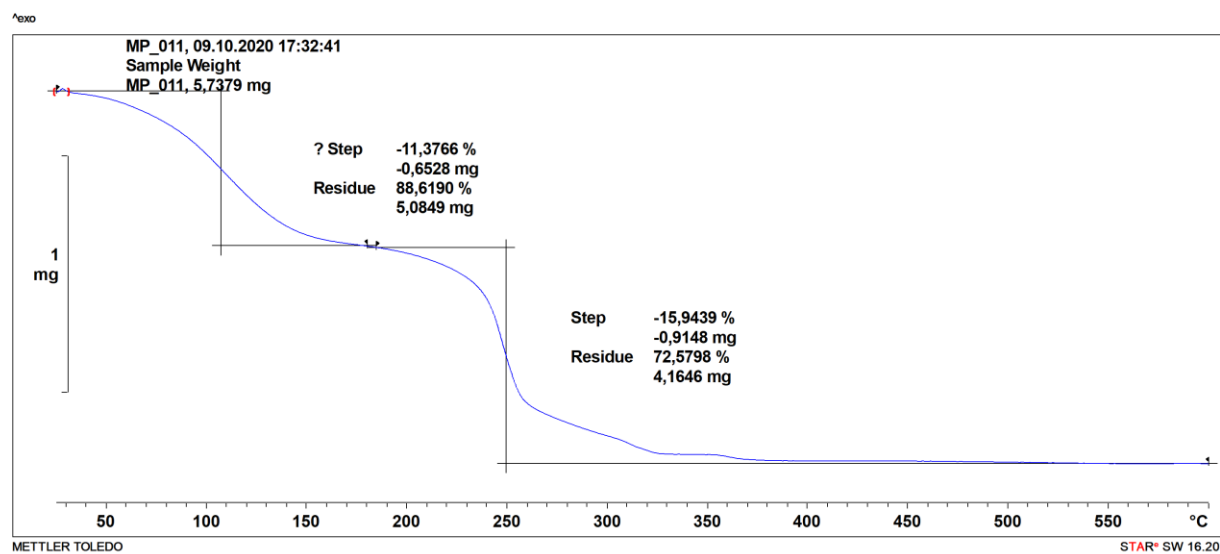


Slika D9. Infracrveni spektar spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.2.4.

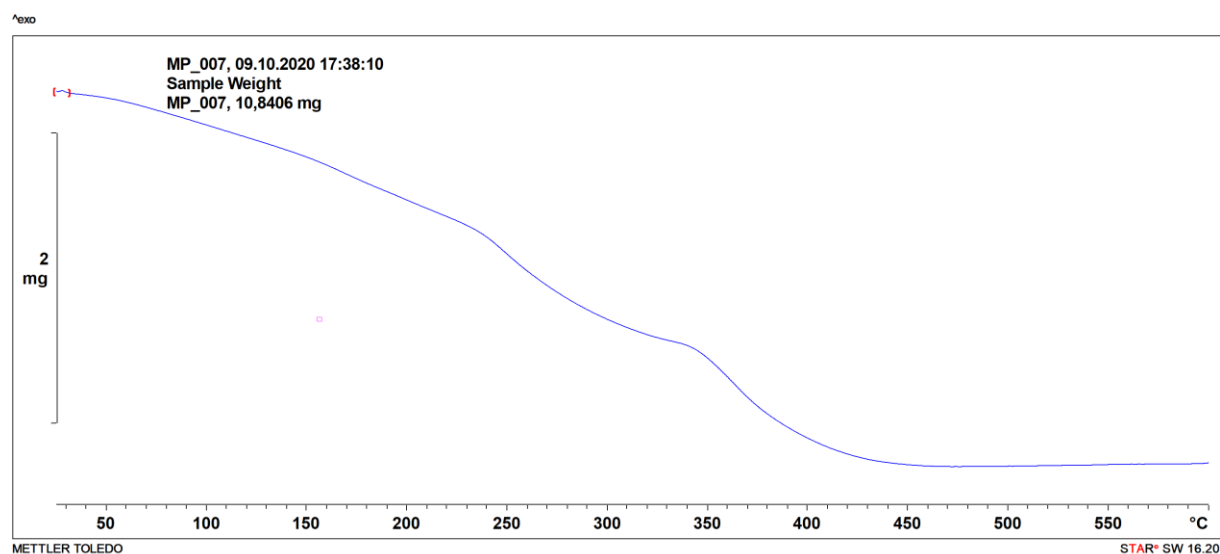


Slika D10. Difraktoram spoja $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.2.4.

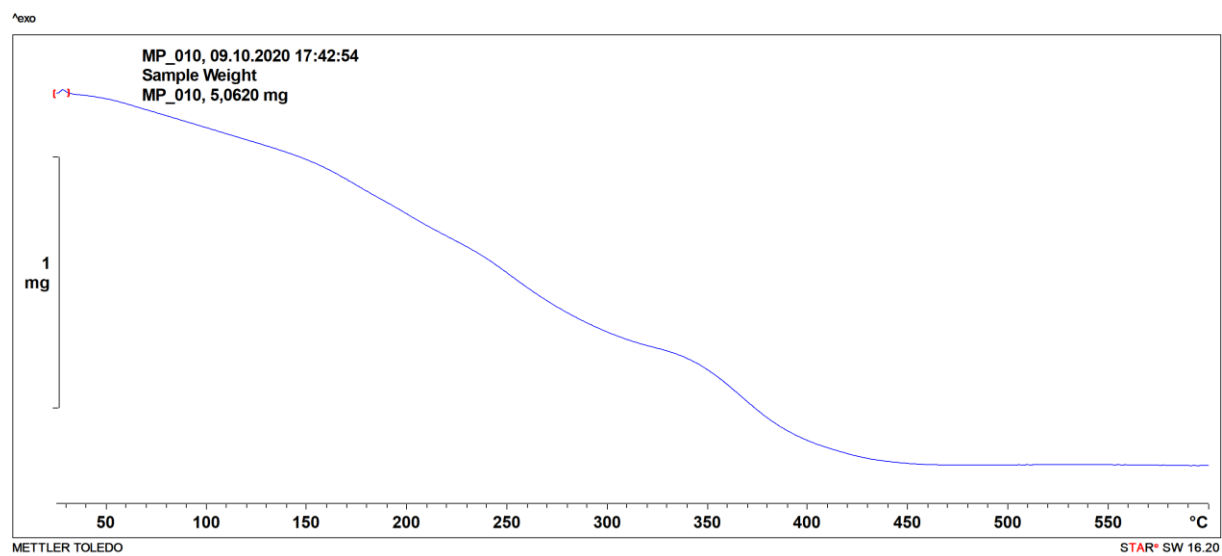
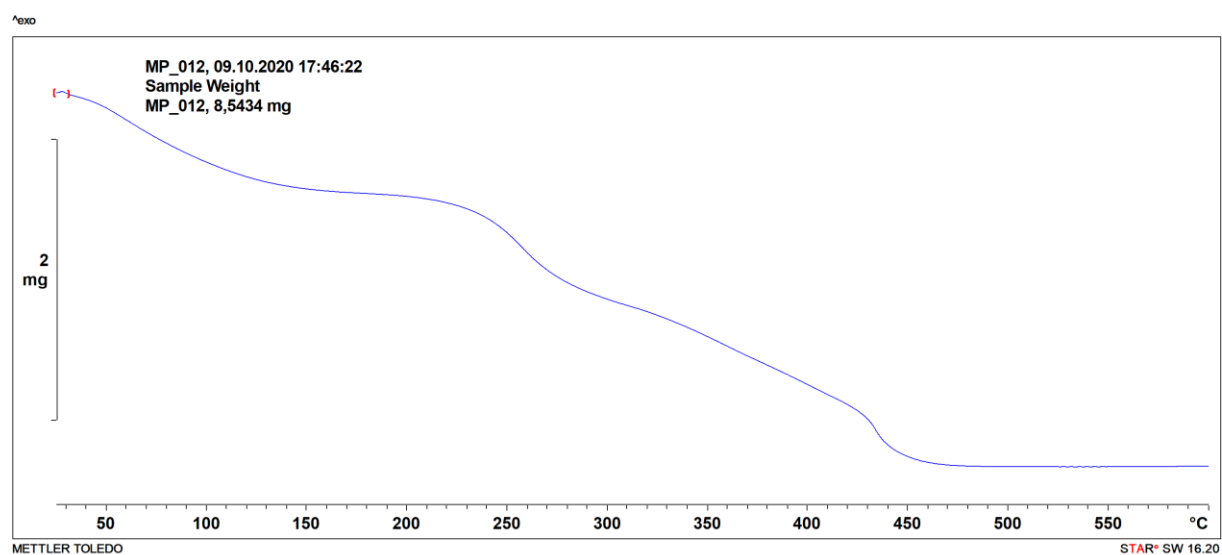
8.2. Termogravimetrijski podatci za spojeve 11, 12, 13, 14

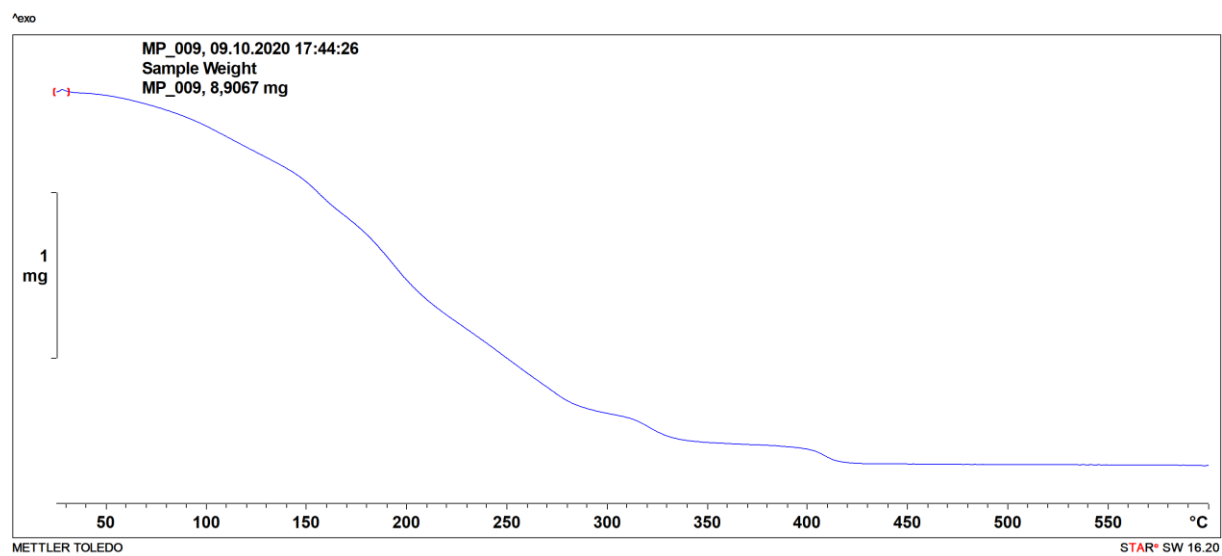
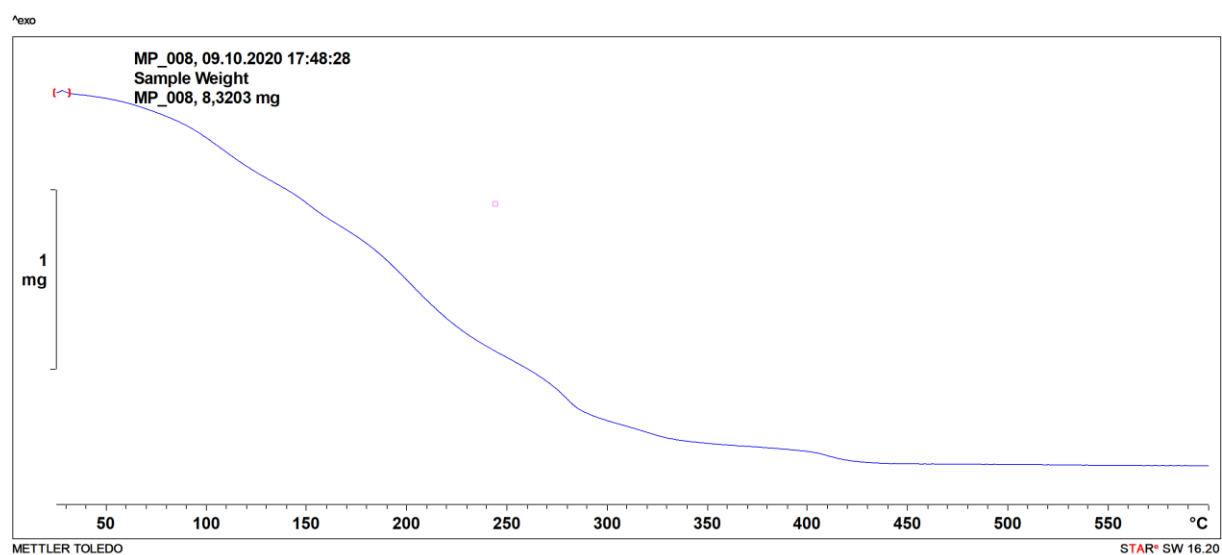


Slika D11. TGA termogram spoja **11** dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.3.4.1.B



Slika D12. TGA termogram spoja **12** dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.3.4.2.A

Slika D13. TGA termogram spoja **12** dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.3.4.2.BSlika D14. TGA termogram spoja **13** dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.3.5.1.B

Slika D15. TGA termogram spoja **14** dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.3.5.2.ASlika D16. TGA termogram spoja **14** dobivenog prema sintezi opisanoj u odjeljku 3.3.5.2.B

8.3. Kristalografski podatci

Tablica D1. Kristalografski podatci za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 16 \text{H}_2\text{O}$.

| | |
|---|-----------------|
| Kristalni sustav | Trikliniski |
| Prostorna grupa | $\overline{P1}$ |
| Volumen jedinične ćelije / Å^3 | 1884,86 |
| Stranica a / Å | 10,9532(4) |
| Stranica b / Å | 10,9934(5) |
| Stranica c / Å | 16,3980(7) |
| $\alpha / ^\circ$ | 101,114(3) |
| $\beta / ^\circ$ | 98,666(3) |
| $\gamma / ^\circ$ | 98,239(3) |
| Z | 2 |
| R – faktor / % | 5,68 |

Tablica D2. Kristalografski podatci za spoj 3.

| | |
|---|-------------|
| Kristalni sustav | Ortorombski |
| Prostorna grupa | $Pmn2_1$ |
| Volumen jedinične ćelije / Å^3 | 3035,53 |
| Stranica a / Å | 26,4916(1) |
| Stranica b / Å | 13,6918(7) |
| Stranica c / Å | 8,3811(6) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 90 |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 |
| Z | 2 |

Tablica D3. Kristalografski podatci za spoj $\text{Na}(\text{NH}_4)_4[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}_8\text{V}_5\text{O}_{40}] \sim 11 \text{H}_2\text{O}$.

| | |
|---|-----------------|
| Kristalni sustav | Triklinski |
| Prostorna grupa | $\overline{P1}$ |
| Volumen jedinične ćelije / Å^3 | 3443,2(2) |
| Stranica a / Å | 13,2782(6) |
| Stranica b / Å | 16,0429(7) |
| Stranica c / Å | 16,3789(4) |
| $\alpha / ^\circ$ | 86,168(3) |
| $\beta / ^\circ$ | 81,520(3) |
| $\gamma / ^\circ$ | 89,219(4) |
| Z | 2 |
| R – faktor / % | 7,81 |

Tablica D4. Kristalografski podatci za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_6[\text{Mo}_{12}\text{VO}_{40}](\text{CH}_3\text{COO})_3 \sim 12 \text{H}_2\text{O}$.

| | |
|---|-----------------|
| Kristalni sustav | Trigonski |
| Prostorna grupa | $R\overline{3}$ |
| Volumen jedinične ćelije / Å^3 | 13853,2 |
| Stranica a / Å | 21,2501(6) |
| Stranica b / Å | 21,2501(6) |
| Stranica c / Å | 35,4241(9) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 90 |
| $\gamma / ^\circ$ | 120 |
| Z | 3 |
| R – faktor / % | 8,12 |

Tablica D5. Kristalografski podatci za spoj $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

| | |
|---|-------------|
| Kristalni sustav | Ortorombski |
| Prostorna grupa | $C222_1$ |
| Volumen jedinične ćelije / Å^3 | 1198,11 |
| Stranica a / Å | 7,2472(9) |
| Stranica b / Å | 15,9465(2) |
| Stranica c / Å | 10,3672(1) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 90 |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 |
| Z | 4 |
| R – faktor / % | 2,54 |

Tablica D6. Kristalografski podatci za spoj $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$.

| | |
|---|-------------|
| Kristalni sustav | Monoklinski |
| Prostorna grupa | $P2_1/n$ |
| Volumen jedinične ćelije / Å^3 | 3597,37 |
| Stranica a / Å | 12,019(2) |
| Stranica b / Å | 17,1540(2) |
| Stranica c / Å | 18,1780(6) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 106,29 |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 |
| Z | 4 |

Tablica D7. Kristalografski podatci za spoj $(\text{NH}_4)_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 12 \text{H}_2\text{O}$.

| | |
|---|-------------|
| Kristalni sustav | Monoklinski |
| Prostorna grupa | $P2_1/c$ |
| Volumen jedinične ćelije / Å^3 | 3617,1(7) |
| Stranica a / Å | 13,4297(3) |
| Stranica b / Å | 12,3095(2) |
| Stranica c / Å | 22,228(4) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 100,148(6) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 |
| Z | 2 |
| R – faktor / % | 5,26 |

Tablica D8. Kristalografski podatci za spoj $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \sim 10 \text{H}_2\text{O}$.

| | |
|---|-------------|
| Kristalni sustav | Monoklinski |
| Prostorna grupa | $P2_1/n$ |
| Volumen jedinične ćelije / Å^3 | 2894,2(3) |
| Stranica a / Å | 13,5695(1) |
| Stranica b / Å | 13,1424(8) |
| Stranica c / Å | 16,3494(1) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 96,964(6) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 |
| Z | 2 |
| R – faktor / % | 7,33 |

Tablica D9. Kristalografski podatci za spoj $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{VO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

| | |
|---|-------------|
| Kristalni sustav | Monoklinski |
| Prostorna grupa | $P2_1/n$ |
| Volumen jedinične ćelije / Å^3 | 1767,17(2) |
| Stranica a / Å | 5,8712(3) |
| Stranica b / Å | 15,7265(8) |
| Stranica c / Å | 19,1586(8) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 92,588(4) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 |
| Z | 1 |
| R – faktor / % | 6,20 |

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Mario Pajić

Datum rođenja: 4. listopada 1995.

Mjesto rođenja: Čakovec

Obrazovanje

2002.–2010. I. osnovna škola Čakovec, Čakovec

2010.–2014 Gimnazija Josipa Slavenskog Čakovec, Čakovec

2014.–2018. Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet

2018. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet