

# Sinteza i karakterizacija polioksomolibdatnih soli Co(III)

---

**Eberhardt, Antonio**

**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:217:199019>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Antonio Eberhardt

# **Sinteza i karakterizacija polioskopolibdatnih soli Co(III)**

## **Diplomski rad**

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

Zagreb, 2020.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za Anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta HRZZ projekta pod nazivom Metalosupramolekulske strukture i anorgansko-organski polioksometalati (IP – 06 – 2016 - 4221).

## **Zahvale**

Zahvaljujem se dr. sc. Marini Cindrić na savjetima i pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Također se zahvaljujem članovima obitelji na strpljenju i podršci.



## Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1. Polioksomolibdati</b> .....	<b>2</b>
2.1.1. <i>Sinteza</i> .....	2
2.1.2. <i>Struktura</i> .....	3
2.1.3. <i>Svojstva i primjene</i> .....	9
<b>2.2. Kompleksne soli polioksomolibdata</b> .....	<b>11</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1. Metode analize</b> .....	<b>16</b>
3.1.1. <i>Difrakcija rentgenskih zraka na monokristalnom i polikristalnom uzorku</i> .....	16
3.1.2. <i>Termogravimetrijska analiza</i> .....	16
3.1.3. <i>Infracrvena analiza</i> .....	16
<b>3.2. Sinteza</b> .....	<b>16</b>
3.2.1. <i>Materijali</i> .....	16
3.2.2. <i>Sinteza polaznog reaktanta <math>[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3</math></i> .....	16
3.2.3. <i>Sinteza kompleksa <math>3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]</math> (1) i <math>[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}</math> (2)</i> .....	17
3.2.4. <i>Sinteza kompleksa <math>[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></i> .....	18
3.2.5. <i>Sinteza kompleksa uz zakiseljavanje sa zasićenom klorovodičnom kiselinom</i> .....	18
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>19</b>
<b>4.1. Karakterizacija kompleksne soli</b> .....	<b>19</b>
<b><math>3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]</math> (1)</b> .....	<b>19</b>
4.1.1. <i>Difrakcija rentgenskih zraka na monokristalnom i polikristalnom uzorku</i> .....	19
4.1.2. <i>Infracrvena spektroskopija</i> .....	21
4.1.3. <i>Termogravimetrijska analiza</i> .....	21
<b>4.2. Karakterizacija kompleksne soli <math>[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}</math></b> .....	<b>22</b>
4.2.1. <i>Difrakcija rentgenskih zraka na monokristalnom i polikristalnom uzorku</i> .....	22
4.2.2. <i>Infracrvena spektroskopija</i> .....	23
4.2.3. <i>Termogravimetrijska analiza</i> .....	23
<b>4.3. Karakterizacija kompleksne soli <math>[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></b> .....	<b>23</b>

---

4.3.1. Difrakcija rentgenskih zraka na monokristalnom i polikristalnom uzorku .....	23
4.3.2. Infracrvena spektroskopija .....	25
4.3.3. Termogravimetrijska analiza.....	25
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>26</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>27</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>28</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXI</b>







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

Sinteza i karakterizacija polioksomolibdatnih soli Co(III)

Antonio Eberhardt

U ovom diplomskom radu ispitivane su reakcije natrijeva molibdata dihidrata ( $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) s kompleksnom soli  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  uz zakiseljavanje s oksalnom ili klorovodičnom kiselinom. Reakcije su izvedene u otopini na sobnoj temperaturi i hidrotermalno pri  $110^\circ\text{C}$  u trajanju od 1,5 h. Produkti su karakterizirani pomoću rentgenske difrakcije, IR spektroskopije, termogravimetrijske i kemijske analize. U reakcijama s klorovodičnom kiselinom dobivena je smjesa praškastih produkata. Reakcije s oksalnom kiselinom dale su tri kristalna produkata, pri čemu su dva bila kompleksne soli kobalta i polioksomolibdata, a treći je bila sol Co(II)/Co(III). Zaključeno je da su stehiometrijski omjer i koncentracije reaktanata, ali i pH ključni faktori pri nastajanju dotičnih produkata.

Izolirani su i karakterizirani slijedeći produkti:  $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ,  $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  i  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

(47 stranica, 23 slika, 5 tablica, 40 literaturnih navoda, jezik izvornika: Hrvatski)

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

Ključne riječi: kobalt, kompleksne soli, molibden, polioksomolibdati

Mentor: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
  2. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
  3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: doc. dr. sc. Jana Pisk

Datum diplomskog ispita: 21.2.2020.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

Synthesis and characterisation of Co(III) polyoxomolybdate salts

Antonio Eberhardt

In this diploma thesis the reactions of sodium molybdate dihydrate ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) with a complex salt  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  acidified with oxalic or hydrochloric acid were investigated. Reactions were performed in solution at room temperature and hydrothermally at  $110^\circ\text{C}$  in duration of 1,5 h. Products were characterised with X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermogravimetric and chemical analysis. Reactions with hydrochloric acid yielded a mixture of amorphous products. Reactions with oxalic acid have yielded three crystalline products, two of which were complex salts of cobalt and polyoxomolybdate and the third was complex salt of cobalt(II)/(III). It was concluded that the stoichiometric ratio and the concentration of the reactants, along with pH are the key factors in producing these products. Following products were isolated and characterised:  $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ,  $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  i  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

(47 pages, 23 figures, 5 tables, 40 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, complex salt, molybdate, polyoxometalates

Mentor: Dr. P. P., Professor Marina Cindrić

Reviewers:

1. Dr. P. P., Professor Višnja Vrdoljak
  2. Dr. M. M., Associate Professor Ivan Kodrin
  3. Dr. P. P., Professor Iva Juranović Cindrić
- Substitute: Dr. M. M., Associate Professor Jana Pisk

Date of exam: 21<sup>st</sup> February 2020.



## § 1. UVOD

Poliokso-metalati (POM) su vrsta spojeva koji sadrže najmanje 4  $MO_x$  jedinice ( $X = 4$  ili  $6$ ) povezane u velike anionske klaster<sup>1</sup>. Uglavnom se sastoje od prijelaznih metala volframa, molibdena i vanadija u najvišem oksidacijskom stanju, ali i određenih elemenata p-bloka kao što su bor, germanij, silicij i fosfor.<sup>2</sup> Radijus, naboj kationa i  $\pi$ -akceptorska svojstva metalnog centra utječu na stabilnost poliokso-metalata, zbog čega samo određeni metali mogu stvarati poliokso-metalate. Poliokso-metalati se dijele na heteropolianione i izopolianione. Kod heteropolianiona umjesto kisika na metalni centar može se vezati heteroatom, dok izopolianioni grade klaster<sup>2</sup> bez heteroatoma. Ulogu heteroatoma može imati preko 60 elemenata,<sup>2</sup> većinom prijelazni metali, ali i nemetali (B, Si, P, itd.).

Stvaranje kompleksa s poliokso-metalatnim anionima može ići na dva načina: vezanjem metalnih kationa na terminalni i vanjski premošujući kisikov atom ili stvaranjem struktura koje unutar šupljina sadrže katione. Komplekse prve vrste uglavnom stvaraju poliokso-metalati s visokim nabojem u nevodnim otopinama,<sup>1</sup> dok su kompleksi sa šupljinama puno brojniji i raznovrsniji. Poliokso-metalati se odlikuju različitim strukturama, veličinama i oblicima klastera, a to ih čini gotovo neiscrpnom temom mnogih istraživanja.

Osim za fundamentalna istraživanja, zanimljivi su i zbog svojih potencijalnih primjena, većinom kao katalizatori, pigmenti, senzori ili analitički agensi.<sup>3</sup> Istraživanja u medicini su pokazala da neki imaju potencijalnu primjenu kao antibiotici, antitumorska sredstva ili kao biomimetici inzulina.<sup>4-6</sup>

U okviru ovog diplomskog rada istraživane su reakcije natrijeva molibdata dihidrata s kompleksom  $[CoCO_3(NH_3)_4]NO_3$ , uz dodatak oksalne kiseline, kako bi se ispitaio utjecaj kompleksnog kobaltova kationa na nastajanje poliokso-molibdatnih vrsta. Oksalna kiselina poslužila je kao ligand, ali i za podešavanje pH otopine, budući da su reakcije pripremljene pri različitim pH vrijednostima. Primijenjena je otopinska i hidrotermalna sinteza.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

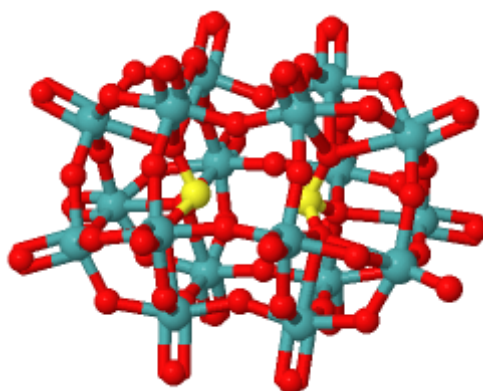
### 2.1. Polioskopolibdati

#### 2.1.1. Sinteza

Uobičajena metoda sinteze POMa bazira se na zakiseljavanju vodene otopine molibdata. Za zakiseljavanje se koriste mineralne kiseline: klorovodična, dušična, sumporna itd., ali i neke organske kiseline kao npr. oksalna kiselina.<sup>3</sup> Polianioni se uglavnom izoliraju dodatkom protuiona, kao što su alkalijski metali, amonijak ili tetraalkilaminij.<sup>2</sup> Glavni faktori u sintezi POM su: koncentracija i vrsta metalnog oksida, pH i vrsta kiseline, koncentracija heteroatoma, protuion i reducens. Kontrolom pH uvjeta donekle se može kontrolirati nastajanje određene polioksopolibdatne vrste. Kationi alkalijskih metala i  $H^+$  u vodenoj otopini mogu stabilizirati strukturu tako da se vežu na kisik visoko nabijenih oksidnih aniona, smanjujući naboj molekule što stabilizira strukturu.<sup>7</sup> Često je prisutno više vrsta u otopini i odvajanje je moguće samo ako postoji veća razlika u njihovoj topljivosti.<sup>7</sup> Velike klusterske strukture uglavnom zahtijevaju vrlo kisele uvjete; npr.  $\{Mo_{154}\}$  nastaje pri pH 1,5, a  $\{Mo_{144}\}$  pri pH 0,8.<sup>8</sup>

Novija istraživanja opisuju metode sinteze u miješanim ili organskim otapalima, pa čak i ionskim otapalima.<sup>9</sup> Hidrotermalna sinteza polioskopolibdata postaje sve učestalija, a pokazala se primjenjivom u sintezi raznih polioskopolibdata, od jednostavnih  $[MO_x]^{n-}$  do složenih  $[M_xO_y]^{n-}$ . Mehanokemijska sinteza se također pokazala kao dobra metoda zbog svoje jednostavnosti, učinkovitosti i ekološke prihvatljivosti, a kojom su također uspješno sintetizirani različiti POM.<sup>10</sup>

Poliioskopolibdati se mogu funkcionalizirati, što uključuje zamjenu jednog ili više kisikovih atoma s nekim drugim ligandom. Također se mogu zamijeniti i određene strukturne podjedinice, kao npr. zamjena  $[MoO_2(OR)]^+$  s  $[M(CO_3)]^+$ ,<sup>11</sup> zatim zamjena ili dodatak heteroatoma na polioskopolibdatnu jezgru kojom nastaju Kegginovi i Dawsonovi tipovi aniona. Uobičajena Dawsonova struktura  $[M_{18}O_{54}(XO_4)_2]^{n-}$  ( $M = Mo, W$ ) sadrži dva tetraedarska aniona kao što su  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ili  $ClO_4^-$ , ali i piramidalni anioni ( $BiO_3^{3-}$  ili  $AsO_3^{3-}$ ).<sup>12</sup> Upotrebom protoniranog trietanolamina i  $Na_2S_2O_4$  kao reducensa i izvor  $SO_3^{2-}$ , dobiven je anion Dawsonovog tipa  $\alpha-[Mo_2^V Mo_{16}^{VI} O_{54}(SO_3)_2]^{6-}$  koji sadrži dva sulfidna iona unutar klastera. Svaki  $SO_3$  ligand premošćuje 3 metalna centra, jedan iz vrha kaveza i dva iz središnjeg dijela<sup>12</sup> (Slika 1.). Tetraedarski  $XO_4$  anioni koordinirani su s pet metalnih centara.



Slika 1. Dawsonova struktura  $\alpha$ -[Mo<sub>2</sub><sup>V</sup>Mo<sub>16</sub><sup>VI</sup>O<sub>54</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> sa sulfitnim anionima. Mo – tirkiz; O – crvena; S – žuta.<sup>12</sup>

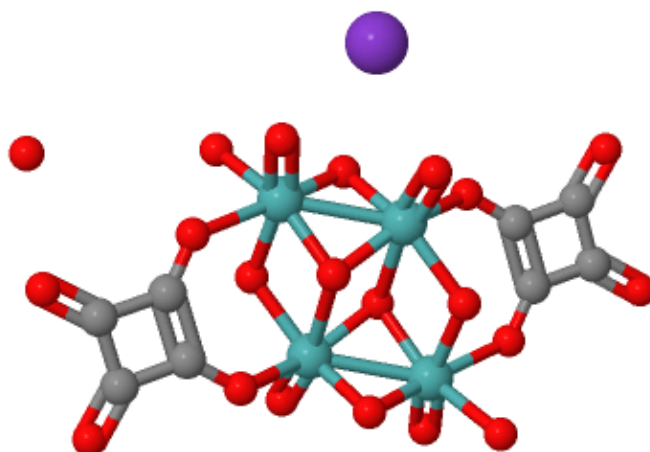
Funkcionalizacijom se mogu stabilizirati neke strukture i mijenjati svojstva originalnog spoja. Ligandi koji se koriste za funkcionalizaciju su uglavnom hidrazido (RR'NN<sup>2-</sup>), imido (RN<sup>2-</sup>), alkoksido (RO<sup>-</sup>) anioni, nitrozil (NO<sup>+</sup>) kation i ligandi izoelektronski okso ligandu. Jedna od novijih metoda je zamjena iona POM-a s kationskim surfaktantima, što stvara hidrofobne klustere obavijene surfaktantom. Za biološke primjene ista metoda se koristi s biopolimerima (lipidi i polisaharidi) umjesto surfaktanta.<sup>13</sup> Funkcionalizacijom dekamolibdata (Mo<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>8-</sup>) s EDTA i PDTA u vodenoj otopini, izolirane su polimerne strukture [Na<sub>8</sub>(Mo<sub>10</sub>O<sub>32</sub>EDTA)(H<sub>2</sub>O)<sub>35</sub>]<sub>n</sub> i [(NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>(Mo<sub>10</sub>O<sub>32</sub>PDTA)(H<sub>2</sub>O)<sub>30</sub>]<sub>n</sub> u obliku dvostruke uzvojnice.<sup>14</sup>

### 2.1.2. Struktura

U polioksomolibdatnim kompleksima molibdenov ion može imati koordinacijske brojeve od 4 do 6. Nadalje, polioksomolibdati se lakše reduciraju od drugih polioksometalnih vrsta (npr. polioksovolframata), stvarajući stabilne reducirane Mo vrste poznate kao molibdensko plavo ili smeđe. Poliedri se mogu povezivati preko vrhova, bridova i stranica. Zbog toga polioksomolibdati pokazuju široki spektar struktura, od tetranuklearnih Mo-Mo kompleksa do ogromnih klastera koji se sastoje od stotinjak Mo poliedra ({Mo<sub>176</sub>}, {Mo<sub>248</sub>}, {Mo<sub>368</sub>}) povezanih u jednu strukturu nanometarskih dimenzija.<sup>14</sup>

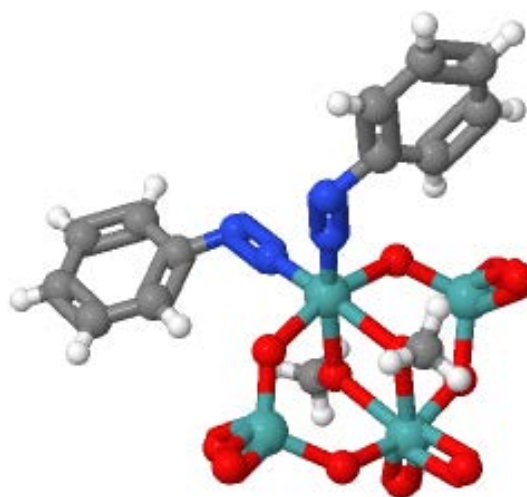
Tetranuklearni anion [Mo<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> je građen od četiri deformirana oktaedra međusobno povezana bridovima, koji su zapravo par Mo<sup>V</sup>-Mo<sup>V</sup> dimera vezani preko dva kisika (Slika 2.), dok dva liganda stabiliziraju oksomolibdatnu jezgru.<sup>15</sup>





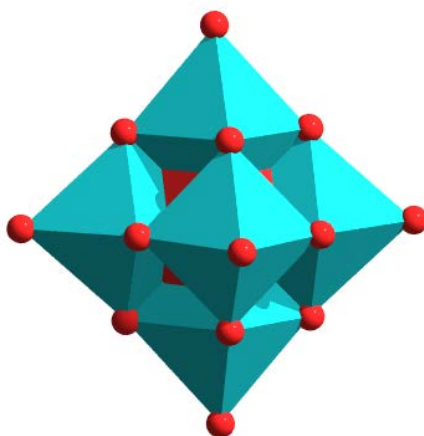
Slika 2. Struktura  $K_2[Mo_4O_8(OH)_2(H_2O)_2(C_4O_4)_2] \cdot 5H_2O$ ; Mo – tirkiz, C – crno, O – crveno<sup>[15]</sup>.

Još jedan tetranuklearni anion  $[Mo_4O_{10}(OCH_3)_2(NNC_6H_5)_2]^{2-}$ , koji se sastoji od dioksomolibdena ( $[MoO_2]^{2+}$ ) i *bis*(diazenido)molibdena ( $[Mo(NNPh)_2]^{2+}$ ) premošteni dvjema metoksi skupinama i  $[MoO_4]^{2-}$  (Slika 3.).<sup>16</sup>



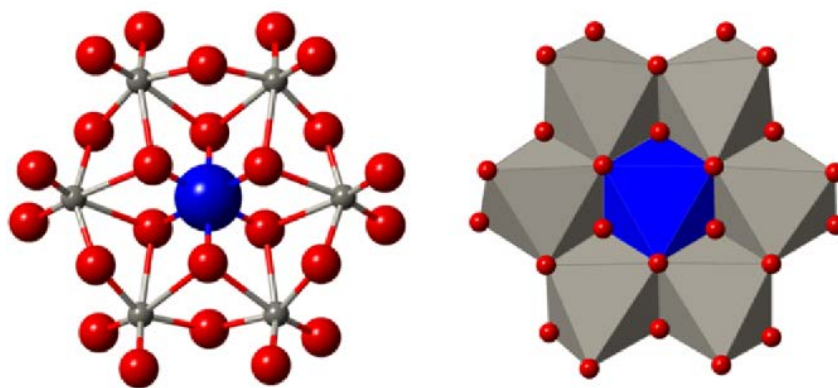
Slika 3. Struktura  $[Mo_4O_{10}(OCH_3)_2(NNC_6H_5)_2]^{2-}$  aniona; Mo – tirkiz, C – crno, O – crveno, N – plavo.<sup>16</sup>

Heksamolibdati uglavnom tvore tzv. Lindquist strukture (Slika 4.) u kojoj je svaki Mo atom koordiniran s 6 kisikovih atoma, pri čemu je jedan terminalni, jedan centralni i četiri premošćujuća kisika. Centralni molibdenov atom je pomaknut prema terminalnom kisiku, zbog čega su oktaedri deformirani. Takva deformacija je uobičajena kod polioksometalata, a nastaje zbog stvaranja jake  $\pi$ -veze između metala i kisika, pri čemu se *trans* veza produžuje i pomiče metalni ion prema terminalnom kisiku. Svaki od šest  $\text{MoO}_6$  oktaedara dijeli centralni kisikov atom i četiri brida sa susjednim oktaedrima.



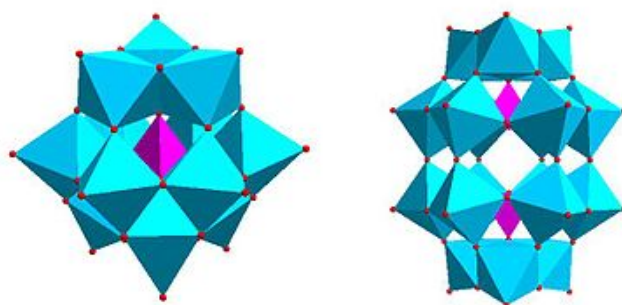
Slika 4. Prikaz Lindquistove strukture.

Kompleksi se mogu funkcionalizirati, tj. zamijeni se jedan ili više kisikovih atoma drugim ligandom, pri čemu se mijenjaju svojstva kompleksa i otvaraju mogućnosti za razne primjene. Kod heteropolianiona se javlja Andersonov tip aniona u kojoj je centralni  $\text{XO}_6$  oktaedar preko bridova povezan sa dva Mo oktaedra (Slika 5.). U principu, heteroanion je zarobljen u šupljini Mo oktaedara slično kao kod klatrata.

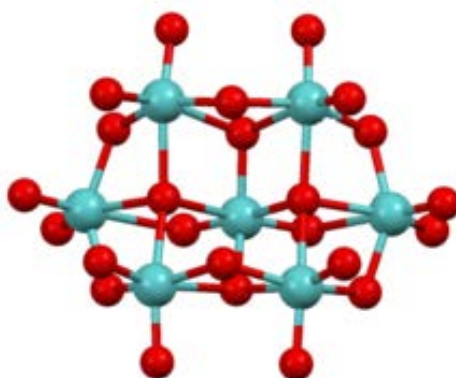


Slika 5. Prikaz Andersonove strukture.

Takve strukture su česte kod heteropolianiona, na primjer Kegginove ( $[X_nM_{12}O_{36}]$ ) i Wells – Dawsonove strukture ( $[X_{2n}M_{18}O_{54}]$ ) (Slika 6.). Heptamolibdati  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  grade strukturu sličnu Andersonovoj (Slika 7.) koja je karakterizirana preko spojeva  $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ <sup>17</sup> i  $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14H_2O$ .<sup>18</sup> U vodenoj otopini i pH rasponu od 3 do 5,5 heptamolibdatni anion je dominantna vrsta.<sup>2</sup>

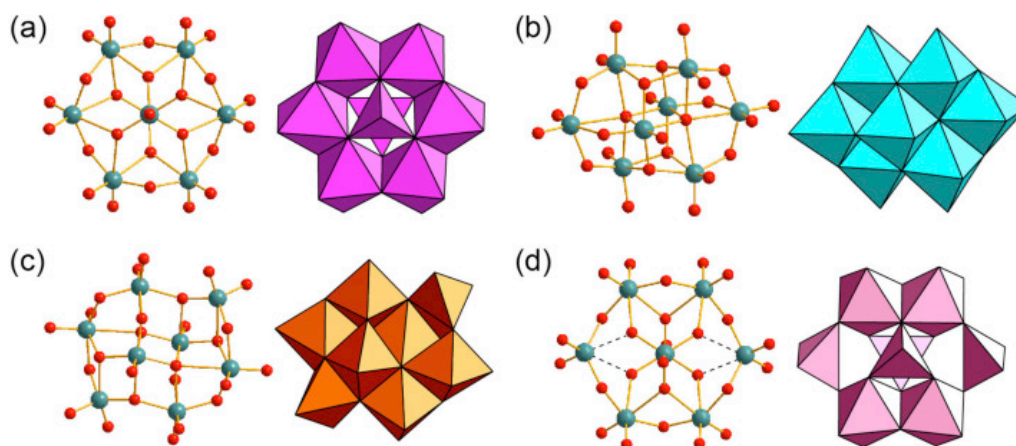


Slika 6. Prikaz Kegginove (lijevo) i Wells – Dawsonove strukture (desno).



Slika 7. Prikaz strukture heptamolibdata.

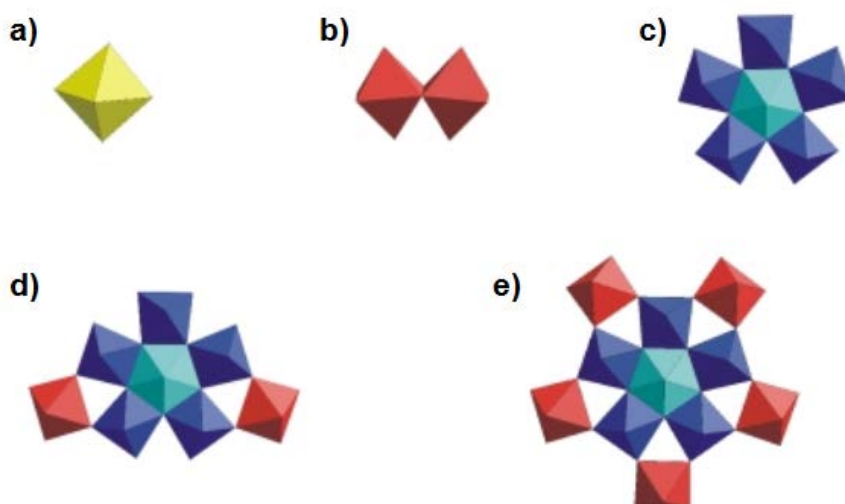
Oktamolibdatni anioni mogu stvarati devet izomernih struktura, označene  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\phi$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  i  $\iota$ ,  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ ,<sup>19</sup> a građeni su od osam oktaedara povezani preko bridova s 16 terminalnih kisikovih atoma (Slika 8.). Neki oktamolibdati se mogu dobiti iz  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  promjenom pH uvjeta otopine.<sup>19</sup> Soli  $\beta$ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  mogu kristalizirati iz vodene otopine pri pH 2-3, a  $\alpha$ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  se može istaložiti kao tetrabutilaminijeva sol ( $Bu_4N^+$ ) iz vodene otopine molibdata,<sup>20</sup> dok je  $\gamma$  izomer međuprodukt izomerizacije  $\alpha \rightarrow \beta$ .



Slika 8. Prikaz struktura a)  $\alpha$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ ; b)  $\beta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ ; c)  $\gamma$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ ; d)  $\delta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ .

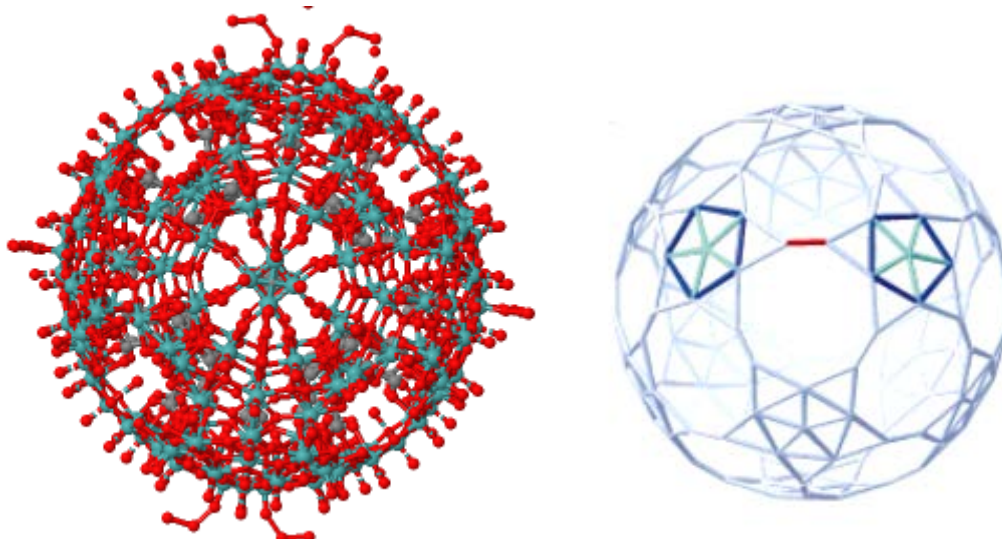
Kao što je već spomenuto, heteropolianioni tipa  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$  grade Kegginove strukture, kod kojih su isto poznati izomeri, čije nastajanje ovisi o pH otopine.<sup>2</sup>  $\alpha$ - struktura se sastoji od centralnog  $\text{XO}_4$  tetraedra okruženog s 12  $\text{MO}_6$  oktaedara, pri čemu su  $\text{XO}_4$  i  $\text{MO}_6$  povezani vrhovima, dok su  $\text{MO}_6$  međusobno povezani bridovima.  $\beta$ - i  $\gamma$ - strukture su građeni od četiri  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$  jedinica povezane bridovima, a nastaju rotacijom jedne ili dviju strukturnih  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$  jedinica za  $60^\circ$ .<sup>2</sup>

Međusobnim povezivanjem fragmenata  $\{\text{Mo}_1\}$ ,  $\{\text{Mo}_2\}$ ,  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ ,  $\{\text{Mo}_8\}$ ,  $\{\text{Mo}_{11}\}$  (Slika 9.) mogu nastati velike klusterske strukture polioksomolibdata. Fragmenti se spajaju kondenzacijom, pri čemu je protonacija glavni uvjet za spajanje, a pH za veličinu klastera.<sup>21</sup>



Slika 9. Poliedarski prikaz strukturnih fragmenata polioksomolibdata. a)  $\{\text{Mo}_1\}$ ; b)  $\{\text{Mo}_2\}$ ; c)  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ ; d)  $\{\text{Mo}_8\}$ ; e)  $\{\text{Mo}_{11}\}$ .<sup>22</sup>

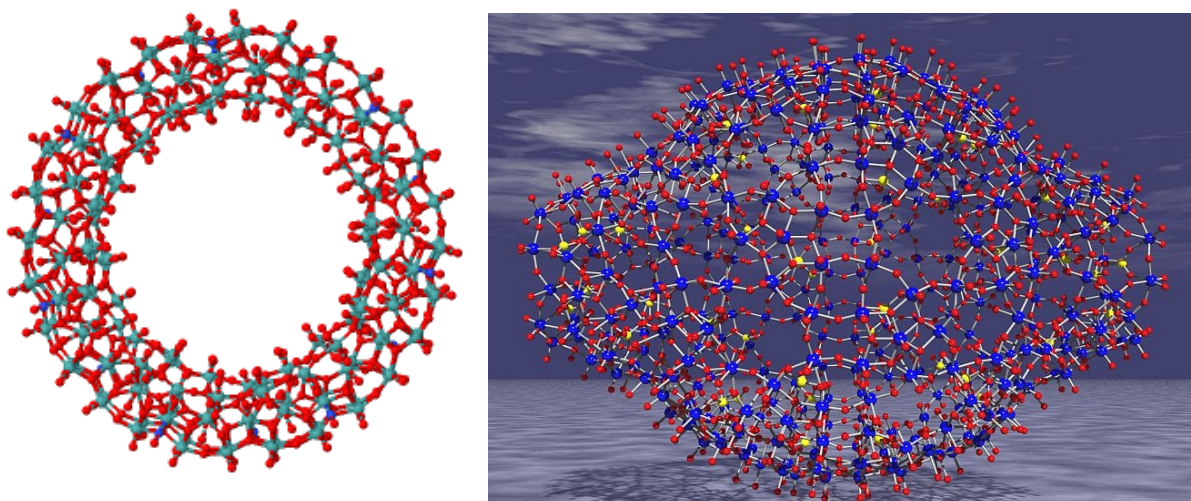
Prvi takav nanometarski kluster  $\{\text{Mo}_{132}\}$  sintetiziran je 1998. godine i sastoji se od  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$  fragmenata međusobno povezanih s  $\text{Mo}^{\text{V}}_2$  koji čine strukturu sličnu fullerenu (Slika 10.) zbog čega se nazivaju i molibdenski superfullereni ili keplerati.<sup>23</sup>



Slika 10. Prikaz strukture  $\{\text{Mo}_{132}\}$  klastera (lijevo; Mo – tirkiz; O – crveno; C – crno) i prikaz povezivanja  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$  fragmenata (desno).<sup>23</sup>

Prstenasti anion  $\{\text{Mo}_{154}\}$  (Slika 11.) se sastoji od 140  $\text{MoO}_6$  oktaedara i 14 pentagonskih bipiramida  $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$ . Na svakom  $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$  vezano je sedam  $\text{MoO}_6$  oktaedara povezanih preko vrhova i bridova stvarajući  $\{\text{Mo}_8\}$  fragment. Svaka jedinica (prsten) je povezana Mo-O-Mo vezom u slojevitu strukturu, stvarajući kanale u kojima se mogu zarobiti molekule  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  i vode.<sup>24</sup> Jedno od svojstava  $\{\text{Mo}_{154}\}$  vrsta je mogućnost kondenzacije u jednodimenzijske lance i dvodimenzijske mreže.<sup>8</sup>

Jedan od najvećih polioksomolibdata je plavo obojani klaster  $\{\text{Mo}_{368}\}$  oblika limuna koji sadrži središnji kuglasti  $\{\text{Mo}_{288}\}$  fragment i dvije bočne  $\{\text{Mo}_{40}\}$  jedinice (Slika 10.). Klaster je približne veličine kao i molekula hemoglobina sa šupljinom unutar koje stane 400 molekula vode, što ga čini potencijalno primjenjivim u reakcijama katalize kao selektivni katalizator.<sup>21</sup>



Slika 11. Prikaz struktura klastera  $\{Mo_{154}\}$  (lijevo)<sup>24</sup> i  $\{Mo_{368}\}$  (desno).<sup>21</sup>

### 2.1.3. Svojstva i primjene

POM se najčešće primjenjuju u katalizi, što potvrđuje velik broj prijavljenih patenata. Osim u katalizi POM nalaze primjenu u analitičkoj kemiji, elektrokemiji, medicini i pri izradi senzora.<sup>3</sup> Svojstva koja čine POM pogodnima u različitim primjenama su toplinska stabilnost, otpornost na oksidaciju, tj. redoks svojstva, veličina i oblik šupljina koje nastaju unutar POM, kao i svojstva da reverzibilno primaju i otpuštaju određeni broj elektrona s minimalnom strukturnom promjenom.<sup>25</sup>

POM može služiti kao katalizator u organskim reakcijama, kao što su primjerice hidratacija, dehidratacija, esterifikacija, hidroliza, eterifikacija. POM su dobre zamjene mineralnim kiselinama jer su jače Brønstedove kiseline, što ih čini učinkovitijim katalizatorima, daju manje nusprodukata i nisu korozivni, ali su skuplji, ne mogu se reciklirati i reduciraju se u molibdensko plavo što može zagaditi produkt. Najčešće korišteni POM u takvim reakcijama su  $H_3PMo_{12}O_{40}$  i  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ , dok se za reakcije oksidacije koristi  $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$  i to uglavnom oksidacije ugljikovodika.<sup>7</sup>

Patentirana je upotreba POMa kao materijala za zaštitu od korozije metala. POM stvaraju netopljive soli na površini metala što omogućava zaštitu od oksidacije metala, a isto tako su manje toksični od klasičnog kromiranja površine metala. Tretiranje čelika sa 10%  $H_2SO_4$  i  $H_3PMo_{12}O_{40}$  u vodenoj otopini na 100 °C pokazuje veliku otpornost na koroziju. Elektroplatanje čelika tankim filmom  $Na_5H_2PV_6Mo_6O_{42}$  u potpunosti inhibira koroziju na duži vremenski period. Sličan rezultat je postignut korištenjem različitih heteropolianiona (uglavnom  $H_nXMo_{12}O_{40}$  ( $X = P, Si$ )) za zaštitu aluminijske, cinkove i srebrne površine.

Boje na bazi silicija, cinka i  $H_nXMo_{12}O_{40}$  ( $X = P, Si$ ) sa sintetskim smolama na bazi fenola, u spreju se nanose na površinu čelika i pokazuju veliku otpornost na koroziju. Soli POM sa organskim kationima kao npr. aminima ili kvaternim amonijevim kationima daju smole koje također poboljšavaju otpornost metala na koroziju<sup>[3]</sup>.

S obzirom na to da Mo može raditi POM s većinom elemenata, a mnogi od njih pokazuju specifična spektroskopska svojstva i imaju potencijalnu primjenu u analitičkoj kemiji, razvijaju se metode za određivanje elemenata, ali i za određivanje specifičnih spojeva. Patentirana je upotreba brisova koji koriste fosfomolibdensku kiselinu ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) za kvalitativno određivanje Pb, Hg, As i Bi.<sup>26</sup> Razvijena je brza i osjetljiva kemiluminiscentna metoda za određivanje silicija mjerenjem luminiscencije luminola, gdje se heteropolimolibdat koristi kao oksidans za luminol uz pojačivače kao što su fluorescein ili rodamin. Metoda je brza i osjetljiva i može se koristiti za analizu  $SiO_2$  u vodi i metalima. Druga metoda koristi izopolimolibdate za uklanjanje  $SiO_2$  iz vode tako da se otopina zakiseli, pri čemu nastaju heteropolikiseline koje se zatim istalože pomoću kationskih surfaktanata. Krunski eteri sa  $H_3PMo_{12}O_{40}$  se koriste za odvajanje  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  i  $Ba^{2+}$  taloženjem iz kiselih otopina. Također se ista smjesa koristi za odvajanje metala rijetke zemlje, a uz razne krunske etere može se koristiti i kao ionski izmjenjivač za uklanjanje cezija iz radioaktivnih smjesa.

POM stvaraju stabilne taloge s kationskim bojama što omogućava njihovu upotrebu kao pigmenata, boja ili tinte. Mogu se istaložiti derivati polietilenglikola iz vodene otopine uz pomoć  $H_nXMo_{12}O_{40}$  ( $X = P, Si$ ) koji imaju poželjna svojstva za printersku tintu. Patentirane su boje bazirane na kompleksima Kegginovog tipa za bojanje poliesternih i poliacetonitrilnih vlakana. Boje se talože iz vodene otopine pomoću heteropolikiselina i talog se uz zgrušnivače pretvara u viskoznu tekućinu koja se koristi za bojanje tekstila.<sup>27</sup>

Proizveden je reverzibilni senzor za detekciju CO koji funkcioniра na principu nastanka molibdensko plavog prilikom redukcije  $Mo^{6+}$  POM kompleksa.<sup>28</sup> Korišten je Pd(II), Ru(VIII) ili Os(VIII) kao katalizator reakcije oksidacije CO u  $CO_2$ , heteropolimolibdat kojega reducira reducirana forma katalizatora i Fe(III) ili Cr(VI) koji služi za reoksidaciju POM kompleksa. Materijali su uneseni u polimerni film (PVC) i nanoseni na optičko vlakno. Aparat mjeri prigušenje svjetla prilikom izlaganja CO. Problem uređaja je dugo vrijeme reoksidacije, što otežava komercijalizaciju.

Medicinska istraživanja pokazuju da POM-ovi djeluju kao inhibitori na razne enzime i mehanizme u organizmu.  $H_3PMO_{12}O_{40}$ ,  $Na_4PMO_{11}VO_{40}$  i  $Na_7PMO_{11}CoO_{40}$  su jako dobri reverzibilni inhibitori  $\alpha$ -glukozidaze uz nisku citotoksičnost, što ih čini potencijalnim alternativama u terapiji dijabetesa tipa 2.<sup>29</sup> Istražuju se funkcionalizirani POM s aminokiselinama i peptidima zbog antitumorskih i antibakterijskih svojstava.  $\gamma$ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  modificiran s alaninom ili metioninom selektivno inhibira rast tumorskih stanica jetre.<sup>5</sup>  $[NH_3Pr^i]_6[Mo_7O_{24}] \cdot 3H_2O$  je vrlo učinkovit u suzbijanju tumorskih stanica debelog crijeva, gušterače i pluća, bez većih negativnih posljedica kod miševa. Spoj je topljiv u vodi i strukturno stabilan pri fiziološkim uvjetima.<sup>30</sup> Fosfomolibdat ( $[PMO_{12}O_{40}]^{3-}$ ) funkcionaliziran glicinom, lizinom ili histidinom pokazuje jaka antibakterijska svojstva protiv *E. Coli*.<sup>6</sup>

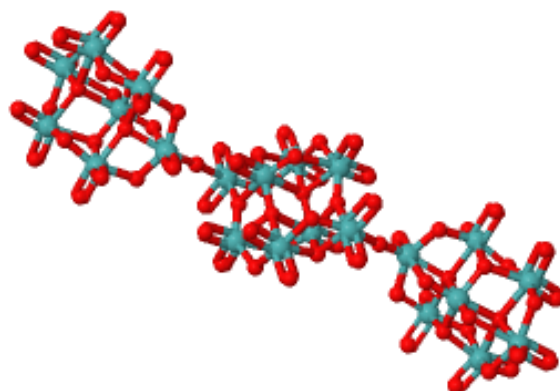
## 2.2. Kompleksne soli polioksomolibdata

S obzirom da su POM anioni, vrsta kationa prisutnog u otopini utječe na nastajanje određenih dijelova POM strukture. Veličina, naboj i topljivost kationa utječu na reaktivnost sastavnih fragmenata POM i na nastajanje konačnog produkta.<sup>9</sup> Kombiniranje raznih kationa s POM anionima otvara mogućnosti za pripremu novih spojeva. Korištenjem velikih kationa moguće je kontrolirano nastajanje određenih struktura. Kao makrokationi najviše se koriste kompleksni kationi prijelaznih metala. Makrokationi usporavaju agregaciju fragmenata u klastere i mogu stabilizirati neke od nastalih reaktivnih međuprodukata i preusmjeriti reakciju u potpuno novi produkt. Elektrostatske interakcije i vodikove veze između kationa i POM aniona imaju važnu ulogu u stvaranju konačnog produkta.<sup>31</sup>

Nedavno je provedeno istraživanje<sup>32</sup> o utjecaju različitih metoda sinteza na nastajanje polioksomolibdata. U reakciji je korišten  $[MoO_4]^{2-}$  anion, malonska kiselina i  $[Co(en)_3]^{3+}$  kao protuion, a korištene metode sinteze bile su otopinska, hidrotermalna i mehanokemijska (LAG i ubrzana kristalizacija parama otapala). pH svih otopina bio je podešen na 4. Bez obzira na korištenu metodu s  $[Co(en)_3]^{3+}$  kao protuionom uvijek nastaje isti produkt:  $[Co(en)_3]_5Na[Mo_7O_{24}(\mu-Mo_8O_{26})Mo_7O_{24}] \cdot nH_2O$ . Iako je konačan produkt isti, pokazalo se da različite metode daju različite međuprodukte, pa tako u otopinskoj sintezi prvo nastaje narančasti polikristalni produkt koji prelazi u konačni produkt nakon 2 tjedna stajanja. Mehanokemijskom metodom i kristalizacijom u parama otapala prvo nastaju heptamolibatni međuprodukti  $[Co(en)_3]_2[NaMo_7O_{24}]Cl \cdot nH_2O$  i  $(H_3O)[Co(en)_3]_2[Mo_7O_{24}]Cl \cdot 9H_2O$  koji nakon nekoliko dana stvaraju  $\{Mo_7O_{24}(\mu-Mo_8O_{26})Mo_7O_{24}\}$  jedinicu. Također, navedene



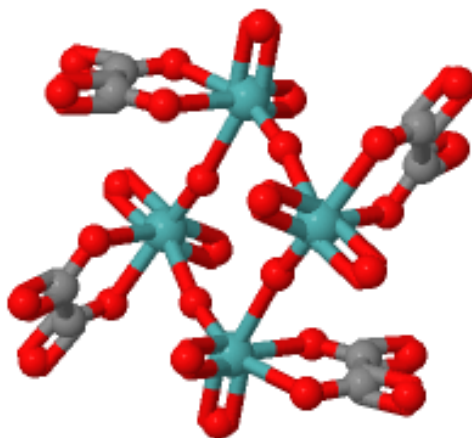
reakcije su bile uspješne samo u prisutnosti malonske kiseline, bez koje nastaje samo početni  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  kod obje metode. Malonska kiselina nije prisutna u međuproduktima niti kod konačnog produkta, ali je ključna za formiranje POM-a. Malonska kiselina je dobar donator i akceptor vodikove veze i može se vezati na metal kao premošćujući ligand, a to pozitivno utječe na kondenzaciju fragmenata. Dobiveni  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\mu\text{-Mo}_8\text{O}_{26})\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{16-}$  anion je u principu adukt dva heptamolibdata i oktamolibdata. U kristalnoj strukturi je stabiliziran vodikovim vezama  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  kationa, pri čemu svaka podjedinica stvara vodikove veze s 4 kationa, s time da dva kationa premošćuju oktamolibdat i svaki od heptamolibdata (Slika 12.). Kationi formiraju vodikove veze s više aniona zajedno stvarajući 3D poroznu mrežu s kanalima koji zadrže  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  i natrijeve katione. Istraživanje je pokazalo da  $[\text{Co}(\text{en})_3]_5\text{Na}[\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\mu\text{-Mo}_8\text{O}_{26})\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  može služiti kao katalizator u reakciji epoksidacije.



Slika 12. Prikaz strukture aniona  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\mu\text{-Mo}_8\text{O}_{26})\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{16-}$ . Centralna struktura je oktamolibdat omeđen sa dva heptamolibdata.<sup>32</sup>

Istražuje se i utjecaj makrokationa kao kontrolni faktor u ciljanoj sintezi oksalatomolibdata pomoću kompleksnog Co kationa.<sup>31</sup> Kao anioni, korišteni su  $[\{\text{MoO}_3(\text{ox})\}]_n^{2-}$  i  $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  i četiri različita kompleksna Co kationa pri pH 3 – 7, pri čemu su uspješno dobivene tri nove kompleksne soli. Među njima, ciklički tetramer  $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_4(\text{ox})_4]^{8-}$  koji nastaje s  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  u omjeru 1:2, s kojim stvara brojne vodikove veze. Svaki kation formira 7 vodikovih veza, dvije s okso, dvije s oksalatnom skupinom aniona, a ostale formira amino skupina koja se nalazi iznad prstena i povezuje se s kisikovim atomima prstena (Slika 13.).

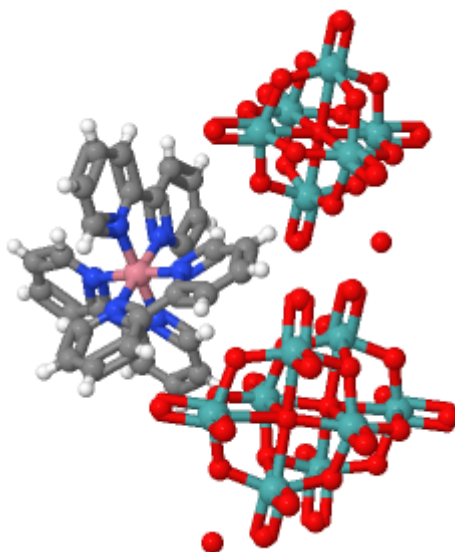
Amino skupina se pokazala ključnom u nastajanju dotične strukture, jer promjenom makrokationa u  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  nastaje dimerni  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{ox})_2]^{4-}$  anion.



Slika 13. Prikaz strukture  $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_4(\text{ox})_4]^{8-}$  tetramera, Mo – tirkiz; C – crno; O – crveno.<sup>31</sup>

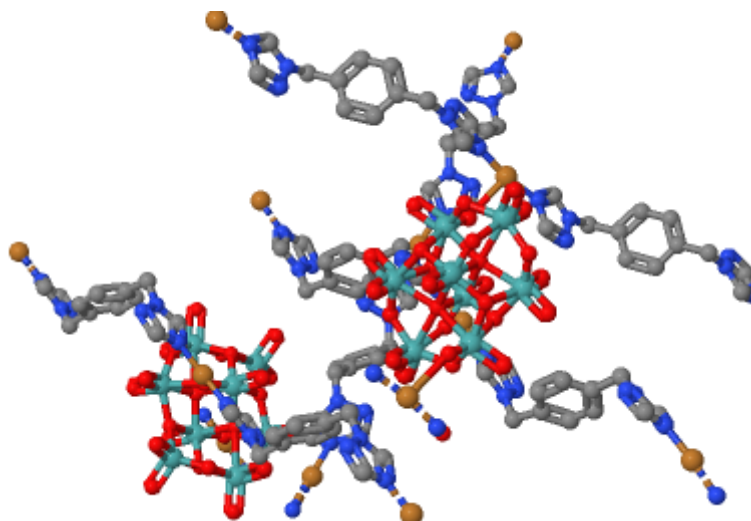
Pokazalo se da obje strukture nastaju kondenzacijom  $[\text{MoO}_3(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  monomera, koji je dominantna vrsta pri pH 6 – 7, pri čemu su za uspješnu kondenzaciju ključne vodikove veze. Treći anion nastaje pri pH 3 – 5,  $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_3(\text{ox})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$  koji je linearni tetramer. Isti produkti uspješno su dobiveni i mehanokemijski uz kristalizaciju pomoću para otapala, tj. u okolini 100% vlažnosti.<sup>10</sup> Mehanokemijskom metodom moguće je proučavati transformaciju dobivenih amorfnih međuprodukata u konačne kristalne produkte. Transformacija je brza i pokazalo se da je nukleacija kristalnog produkta limitirajući korak, kada se formira kristal konačnog produkta rast kristala je brz. Kristalizacija i kondenzacija je brža kod spojeva koji ostvaruju više vodikovih veza između kationa i aniona, što pokazuje da je aglomeracija preko vodikovih veza važan korak u vezanju kationa i aniona. Promjena prijelaznog metala makrokationa također može utjecati na stvaranje konačne kompleksne soli.<sup>33</sup>

U otopini mogu istovremeno biti i dvije vrste POM, ali ih je teško obje izolirati. Uspješno je dobivena kompleksna sol  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][\beta\text{-}(\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  koja sadrži dvije POM vrste. Spoj se sastoji od  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  i  $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  aniona, kompleksa  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]$  i koordinirane vode<sup>34</sup> (Slika 14.). Za stabilnost obje vrste u otopini istovremeno ključna je pH vrijednost otopine, koja u ovom slučaju treba biti između 2 i 3, što je pH vrijednost pri kojoj su  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  i  $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  dominantne vrste u vodenoj otopini molibdata. Također, hidrotermalna sinteza se pokazala pogodnijom od otopinske za dobivanje više vrsta POM.<sup>34</sup>



Slika 14. Prikaz strukture kompleksne soli  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}][\beta\text{-(H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Co – roza; Mo – tirkiz; N – plava; C – crna; O – crvena.<sup>34</sup>

Dobiven je spoj koji sadrži dva izomera oktamolibdata, tj.  $\beta\text{-Mo}_8$  i  $\gamma\text{-Mo}_8$  i stvara dvostruke lance oblika ljestvi. Kao kation korišten je bakrov kompleks s derivatom *bis*-(1,2,4-triazol)benzena kao ligandom. Metalni centri bakra međusobno su povezani ligandima i još dodatno premošteni  $\text{Mo}_8$  anionima, stvarajući kompleksnu mrežnu polimernih lanaca u obliku ljestvi koje se međusobno presjecaju<sup>33</sup> (Slika 15.). Isto istraživanje bavilo se utjecajem prijelaznog metala kompleksnog kationa na nastajanje konačnog oktamolibdatnog POM, pri čemu je otkriveno da nastaju drugačije strukture i drugačiji izomeri oktamolibdata ovisno o metalu kationa. U slučaju divalentnih metala  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  i  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , nastaju  $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , ali u slučaju  $\text{Cu}^{\text{II}}$  nastaje  $\theta$  izomer što se pripisuje Jahn-Tellerovom efektu bakra tj. zbog produljenja veza Cu – O nastajanje  $\theta$  izomera je povoljnije.<sup>33</sup>



Slika 15. Struktura  $[\text{Cu}_4(\text{L}1)_4][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{L}1=1,4\text{-bis}(1,2,4\text{-triazol-1-ilmethyl})\text{benzen}$ .

Mo – tirkiz; Co – smeđe; N – plavo; C – crno; O – crveno.<sup>35</sup>

Sličan spoj s bakrom je  $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})]_3[\alpha\text{-HGeMo}_{12}\text{O}_{40}]\}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , a sastoji se od  $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  aniona Kegginovog tipa koji je kovalentno vezan s tri atoma bakra preko kisika. Na svaki bakrov atom linearno su vezana dva 4,4'-bipy liganda, koji također premošćuju Cu atome stvarajući polimerni lanac.<sup>35</sup>

Pri određenim uvjetima POM može biti anion, ali i ući u sastav kationa. Hidrotermalno dobivena kompleksna sol  $[\text{PMo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{44}\{\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})\}_4][\text{PMo}^{\text{VI}}_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{44}\{\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2]$  čiji kation se sastoji od  $[\text{PMo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{44}]^{5-}$  jedinice Kegginovog tipa s četiri dodatne terminalne ( $\text{VO}^{2+}$ ) jedinice i centralnog  $\text{PO}_4$  iona. Četiri  $\{\text{MoO}_6\}$  jedinice stvaraju prsten u čijem središtu je  $\text{PO}_4$  ion, a na vanjskim rubovima prstena svaki od osam  $\{\text{VO}_5\}$  poliedra su povezani na dva  $\{\text{MoO}_6\}$  preko rubova poliedra.  $[\text{PMo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{44}]^{5-}$  jedinica služi kao ligand kovalentno vezan s četiri  $\{\text{Co}(2,2'\text{-bipy})\}$  jedinice preko terminalnih kisikovih atoma vanadijevih podjedinica. Dodatno, vanadijeve podjedinice stabiliziraju strukturu POMa i omogućavaju vezanje dodatnih kompleksnih jedinica. POM anion je slične strukture, ali ima dvije  $\{\text{Co}(2,2'\text{-bipy})\}$  jedinice zbog čega u konačnici ima negativan naboj.<sup>36</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Metode analize

#### 3.1.1. Difrakcija rentgenskih zraka na monokristalnom i polikristalnom uzorku

Podaci difrakcije na polikristalnom uzorku prikupljeni su pomoću uređaja Philips PW 3710 sa Cu-K $\alpha$  katodom. Uzorci su snimljeni u rasponu od 4–40 2 $\theta$ , a difraktogrami analizirani u programu DiffractWD<sup>[37]</sup>. Podaci rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu prikupljeni su na uređaju Oxford Xcalibur sa Sapphire 3 CCD detektorom uz MoK $\alpha$  ( $\lambda=0,71073$  Å) zračenje.

#### 3.1.2. Termogravimetrijska analiza

Termalna analiza provedena je TGA i DSC metodom na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA851 u aluminijskim nosačima, pri temperaturnom rasponu od 25- 600 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min u struji kisika. Rezultati su analizirani programom STARE Software.<sup>38</sup>

#### 3.1.3. Infracrvena analiza

IR spektri snimljeni su PerkinElmer Spectrum RXI FT-IR spektrometru, metodom prigušene totalne refleksije (ATR) u rasponu od 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>. Spektri su analizirani programom Spectrum 10.<sup>39</sup>

### 3.2. Sinteza

#### 3.2.1. Materijali

U opisanim reakcijama korištene su komercijalno dostupne kemikalije. Koncentrirana otopina oksalne kiseline dobivena je otapanjem 2,8 g oksalne kiseline dihidrata u 20 ml vode.

#### 3.2.2. Sinteza polaznog reaktanta [CoCO<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]NO<sub>3</sub>

2 g amonijeva karbonata otopljeno je u smjesi od 10 ml vode i 5 ml amonijaka ( $w = 25\%$ ). Dobivenoj otopini je dodana otopina Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1 g u 2 mL H<sub>2</sub>O). Smjesa je prebačena u epruvetu za odsisavanje i kroz nju je propušтана struja zraka uz pomoć sniženog tlaka u trajanju od 2h. Dobivena tamnocrvena otopina je uparavana do trećine volumena, pri

čemu je postupno dodavan  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (0,6 g). Nakon nekoliko dana nastaju crveni kristali koji se profiltriraju uz sniženi tlak i suše na zraku.

3.2.3. *Sinteza kompleksa  $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (1) i  $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (2)*

I.) *Reakcija pri sobnoj temperaturi*

Otopi se 0,25 g natrijeva molibdata dihidrata u 10 ml vode i zakiseli s 2,2 ml koncentrirane otopine oksalne kiseline. U dobivenu otopinu doda se otopina  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  (0,1 g u 10 ml vode), lagano miješa štapićem par minuta i ostavi stajati na sobnoj temperaturi. pH otopine iznosi 1,45. Nakon 10 dana iz reakcijske otopine nastaju crveni kristali u obliku tankih pločica i ljubičasti praškasti talog.

Dobivena smjesa se profiltrira i crveni kristali se mehanički odvoje od smjese i ispiru s vodom. Dobiveno je 114 mg crvenih kristala kojima je određena molekulska i kristalna struktura i otkriveno je da se radi o kompleksnoj soli  $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (1) ( $\eta = 40\%$ ).

Tjedan dana nakon izolacije prvog produkta iz matičnice je iskristaliziralo 40 mg crvenih kristala kojima je određena molekulska i kristalna struktura i otkriveno je da se radi o kompleksnoj soli  $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (2). ( $\eta = 26\%$ )

II.) *Hidrotermalna reakcija*

Otopi se 0,25 g natrijeva molibdata dihidrata u 10 ml vode i zakiseli s 2,2 ml koncentrirane otopine oksalne kiseline. U dobivenu otopinu doda se otopina  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  (0,1 g u 10 ml vode) i prebaci u teflonsku posudu autoklava i zagrijava na temperaturi od  $110^\circ\text{C}$  u trajanju od 1,5 sati. Nakon što se reakcijska otopina ohladi, dobivena bistra crvena otopina se prebaci u čašu i ostavi stajati na sobnoj temperaturi. Nakon 5 dana, kao i kod reakcije pri sobnoj temperaturi, iskristalizirala je kompleksna sol (1), a nakon nekoliko dana iskristalizirala je i kompleksna sol (2).

### 3.2.4. Sinteza kompleksa $[Co^{III}C_2O_4(NH_3)_4]_2[Co^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$

#### I.) Reakcija pri sobnoj temperaturi

Otopi se 0,25 g natrijeva molibdata dihidrata u 10 ml vode i zakiseli s 1,1 ml koncentrirane otopine oksalne kiseline. U dobivenu otopinu doda se otopina  $[CoCO_3(NH_3)_4]NO_3$  (0,11 g u 10 ml vode), lagano miješa štapićem par minuta i ostavi stajati na sobnoj temperaturi. pH otopine iznosi 2,04. Nakon 20 dana iz reakcijske otopine nastaju crveni kristali u obliku iglica i svijetloljubičasti praškasti talog.

Dobivena smjesa se profiltrira i crveni kristali mehanički odvoje i ispiru s vodom. Dobiveno je 13 mg crvenih kristala kojima je određena molekulska i kristalna struktura i otkriveno je da se radi o kompleksnoj soli  $[Co^{III}C_2O_4(NH_3)_4]_2[Co^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$  (**3**). ( $\eta = 11\%$ )

#### II.) Hidrotermalna reakcija

Otopi se 0,25 g natrijeva molibdata dihidrata u 10 ml vode i zakiseli s 1,1 ml koncentrirane otopine oksalne kiseline. U dobivenu otopinu doda se otopina  $[CoCO_3(NH_3)_4]NO_3$  (0,11 g u 10 ml vode) i prebaci u teflonsku posudu autoklava i zagrijava na temperaturi od 110°C u trajanju od 1,5 sati. Vruća otopina se prebaci u čašu i prilikom hlađenja nastaju crveni kristali u formi štapića. Filtracijom produkta izolirano je 140 mg kompleksne soli kojoj je određena molekulska i kristalna struktura, pri čemu je ustanovljeno da se radi o  $[Co^{III}C_2O_4(NH_3)_4]_2[Co^{II}(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$  (**3**).

### 3.2.5. Sinteza kompleksa uz zakiseljavanje sa zasićenom klorovodičnom kiselinom

Provedene su reakcije sa istim stehiometrijama i uvjetima reakcije, ali umjesto oksalne kiseline korištena je zasićena klorovodična kiselina. Reakcije su provedene pri sobnim i hidrotermalnim uvjetima. Dobiveni produkti su praškate smjese koje nije bilo moguće razdvojiti, niti im je određen sastav.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

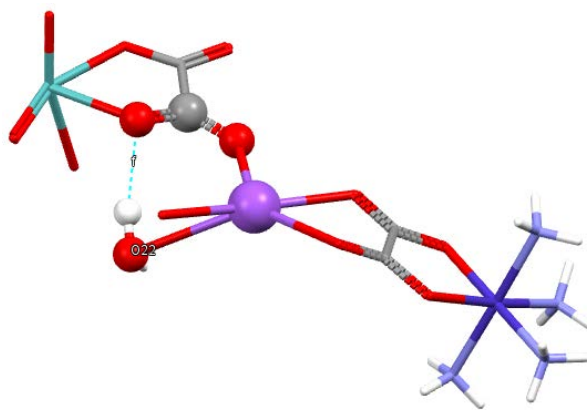
### 4.1. Karakterizacija kompleksne soli

#### $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (1)

##### 4.1.1. Difrakcija rentgenskih zraka na monokristalnom i polikristalnom uzorku

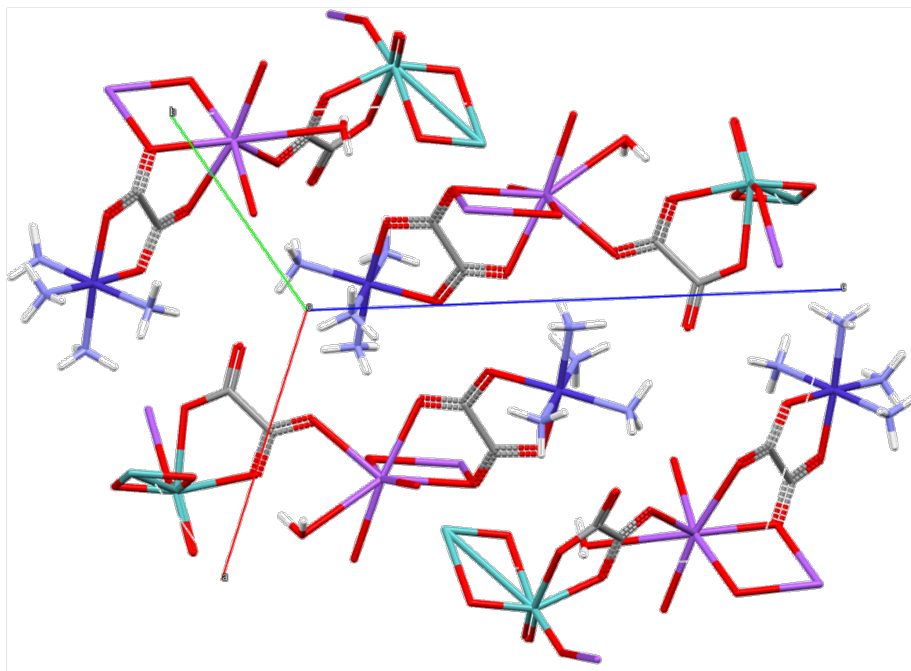
Kristalna struktura kompleksa  $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (1) određena je rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu (Slika 18. i 19.). U kompleksnom Mo anionu oksalat je vezan kao kelatni ligand koji je još dodatno vezan na natrijev ion. Dva kisika premošćuju dva metalna Mo centra, a dodatna dva kisika na svakom metalnom centru upotpunjuju oktaedarsku geometriju molibdena. Kompleksni kobaltov kation također ima kelatno vezani oksalat, dok četiri amonijaka upotpunjuju oktaedarsku geometriju. Kompleks (1) kristalizira u monoklinskom sustavu i prostornoj grupi  $P 2_1/c$ . Detaljni kristalografski podaci rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu navedeni su u Dodatku 1a.

Kompleksni kation je isti kod sva tri spoja. Također, kod svih reakcija kod kojih je korišten  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  došlo je do dekarboksilacije karbonatnog aniona.



Slika 16. Struktura kompleksa  $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ .





Slika 17. Prikaz slaganja molekula  $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ .



Slika 18: Fotografija jediničnih kristala kompleksa  $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

#### 4.1.2. Infracrvena spektroskopija

Široke vrpce pri  $3280\text{ cm}^{-1}$  i  $3208\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju simetričnom istezanju NH veze koordiniranog amonijaka. Slaba vrpca na  $3500\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisutnost OH...O vodikovih veza. Intenzivne vrpce pri  $1704$  i  $1657\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju C=O skupini oksalata, ali također može odgovarati i deformaciji koordiniranog amonijaka,<sup>40</sup> dok vrpca pri  $1391\text{ cm}^{-1}$  se pripisuje simetričnom istezanju oksalatne skupine, kao i vrpca na  $893\text{ cm}^{-1}$ . Dvije vrpce na  $1316$  i  $1256\text{ cm}^{-1}$  su vibracije asimetrične deformacije NH skupine amonijaka. Vrpce na  $943$  i  $819\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se istezanju M=O terminalne veze, dok su vrpce na  $789$  i  $724\text{ cm}^{-1}$  simetrična i asimetrična istezanja Mo – O – Mo mosta.. Infracrveni spektar kompleksa **(1)** prikazan je u Dodatku 2a.

#### 4.1.3. Termogravimetrijska analiza

Uzorak spoja je zagrijavan u struji kisika u temperaturnom rasponu od  $25 - 600\text{ °C}$ , pri čemu su opažena dva signala. DSC termogram pokazuje jedan blagi endotermni signal u rasponu od  $220 - 240\text{ °C}$  što upućuje na oslobađanje amonijaka i oksalata, dok oštri egzotermni signal na  $395\text{ °C}$  koji ukazuje na potpuni raspad kompleksa. Prvi gubitak mase od  $2,63\%$  u termogramu započinje pri  $100\text{ °C}$  i može se pripisati vlažnosti uzorka. gubitak mase u intervalu od  $220\text{ °C}$  do  $390\text{ °C}$  odgovara raspadu amonijaka i oksalata, dok se kompleks se raspada pri  $400\text{ °C}$ . Konačni produkt raspada je smjesa oksida. Računom je pretpostavljena njegova opća formula:  $\text{NaCoMo}_2\text{O}_4$ , s obzirom da se teoretski udio od  $44\%$  najbolje slaže sa eksperimentalnim od  $46\%$ . TG i DSC termogrami kompleksa **(1)** prikazani su u Dodatku 3a.

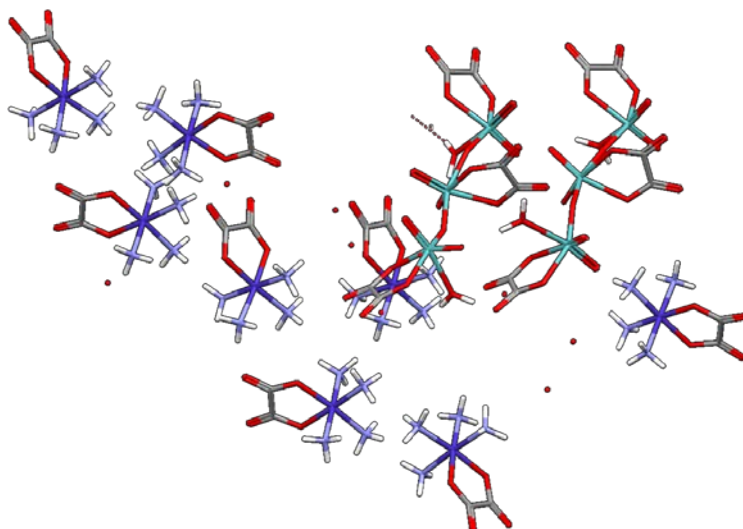
Podaci kemijske analize kompleksa **(1)** prikazani su u Dodatku 4a.

## 4.2. Karakterizacija kompleksne soli

### $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

#### 4.2.1. Difrakcija rentgenskih zraka na monokristalnom i polikristalnom uzorku

Kristalna struktura kompleksa  $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**2**) određena je rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu (Slika 16.). Kompleksni anion je linearan, metalni centri međusobno su povezani preko kisika i na svakom metalnom centru je kelatno vezan jedan oksalat. Terminalne molibdenove centre upotpunjuju dva kisika i jedna molekula vode, dok središnji Mo centar upotpunjuju samo dva kisika. Kompleks (**2**) kristalizira u monoklinskom sustavu i prostornoj grupi P1. Detaljni kristalografski podaci rentgenskog zračenja na jediničnom kristali navedeni su u Dodatku 1.



Slika 19: Prikaz slaganja molekula  $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



Slika 20: Fotografija jediničnog kristala kompleksa  $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.2.2. Infracrvena spektroskopija

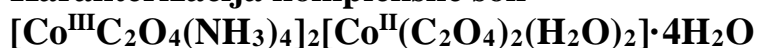
Široka vrpca srednjeg intenziteta na  $3444\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju OH veze kristalne vode, dok široka vrpca na području od  $3500 - 3000$  ukazuje na prisutnost  $\text{OH}\cdots\text{O}$  vodikovih veza. Dvije vrpce na  $3220$  i  $3136\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju simetričnom istezanju NH veze koordiniranog amonijaka. Oštra vrpca na  $1704\text{ cm}^{-1}$  odgovara  $\text{C}=\text{O}$  skupini oksalata, dok vrpce na području od  $1660$  do  $1600\text{ cm}^{-1}$  se može pripisati simetričnom i antisimetričnom istezanju oksalatne skupine, ali također može odgovarati deformaciji koordiniranog amonijaka. Vrpce na  $1444$ ,  $1412$  i  $1325\text{ cm}^{-1}$  također odgovaraju vibraciji i deformaciji oksalata, dok su vrpce na  $1298$  i  $1266\text{ cm}^{-1}$  asimetrične deformacije koordiniranog amonijaka. Vrpce pri  $872$  i  $852\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati istezanju  $\text{Mo}-\text{O}_t$  veza, dok su vrpce pri  $798$  i  $773\text{ cm}^{-1}$  istezanja  $\text{Mo}_2\text{O}_6$  veze. Infracrveni spektar kompleksa (3) prikazan je u Dodatku 2b.

#### 4.2.3. Termogravimetrijska analiza

Uzorak spoja je zagrijavan u struji kisika u temperaturnom rasponu od  $25 - 600^\circ\text{C}$ , pri čemu su opažena dva signala. U DSC termogramu blagi endotermni signal u rasponu od  $220$  do  $250^\circ\text{C}$  odgovara oslobađanju amonijaka i oksalata. Drugi oštri signal na  $410^\circ\text{C}$  ukazuje na potpuni raspad kompleksa. Gubitak mase započinje pri  $100^\circ\text{C}$ , što odgovara isparavanju vode, a računom je određeno da kompleks sadrži 6 molekula kristalne vode. Nagli gubitak mase započinje pri  $220^\circ\text{C}$ , što odgovara oslobađanju amonijaka i oksalata. Potpuni raspad kompleksa se događa pri  $410^\circ\text{C}$ . Konačni produkt raspada je smjesa oksida, a računom je pretpostavljena njegova opća formula:  $\text{Co}_4\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ . TG i DSC termogrami kompleksa (2) prikazani su u Dodatku 3b.

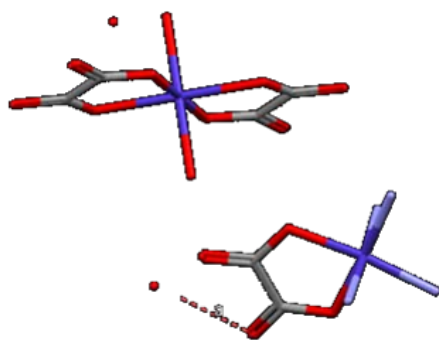
Rezultati kemijske analize kompleksa (2) prikazani su u Dodatku 4b.

### 4.3. Karakterizacija kompleksne soli

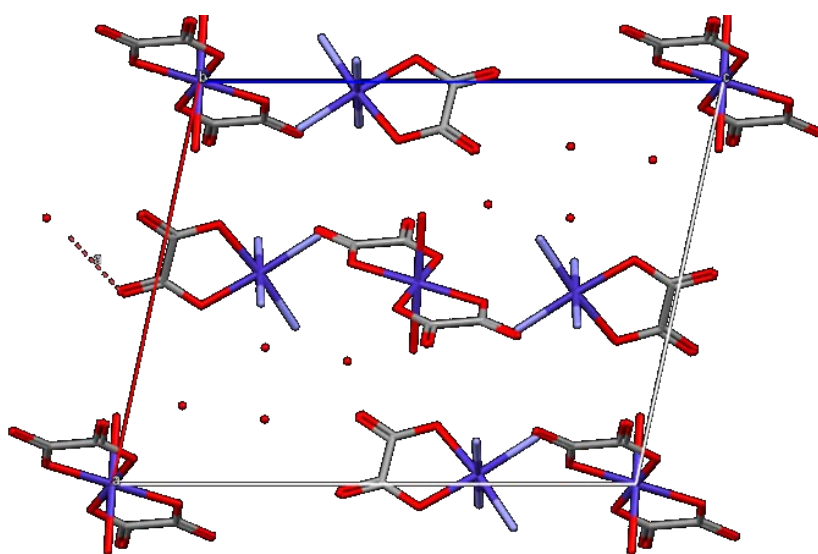


#### 4.3.1. Difrakcija rentgenskih zraka na monokristalnom i polikristalnom uzorku

Molekulska i kristalna struktura kompleksa  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3) određena je rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu (Slika 21.). Kompleksni anion se sastoji od dva kelatno vezana oksalata i dvije koordinirane molekule vode. Kompleks (3) kristalizira u monoklinskom sustavu i prostornoj grupi  $P 2_1/n$ . Detaljni kristalografski podaci rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu navedeni su u Dodatku 1.



Slika 21: Prikaz strukture kompleksa  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



Slika 22: Prikaz slaganja molekula  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



Slika 23: Fotografija jediničnog kristala kompleksa  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.3.2. Infracrvena spektroskopija

Široka vrpca srednjeg intenziteta u području oko  $3500\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju OH skupine kristalne vode, a također potvrđuje prisutnost  $\text{OH}\cdots\text{O}$  vodikovih veza. Vrpca između  $3270$  i  $3200\text{ cm}^{-1}$  odgovara simetričnom istezanju NH veze koordiniranog amonijaka. Intenzivne vrpce na  $1675$  i  $1625\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se C=O skupini oksalata i simetričnom istezanju oksalatne skupine, ali također može odgovarati deformaciji koordiniranog amonijaka. Oštra vrpca pri  $1410\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati vibraciji oksalatne skupine, dok su vrpce na  $1310$  i  $1266\text{ cm}^{-1}$  asimetrične deformacije NH skupine amonijaka. Vrpce na  $935$  i  $902\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju deformaciji oksalata, dok vrpce na  $874$  i  $827\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama koordiniranog amonijaka. Infracrveni spektar kompleksa **(2)** prikazan je u Dodatku 2c.

#### 4.3.3. Termogravimetrijska analiza

Uzorak spoja je zagrijan u struji kisika u temperaturnom rasponu od  $25 - 600^\circ\text{C}$ , pri čemu su opažena tri signala. U DSC termogramu slabi endotermni signal na  $100^\circ\text{C}$  odgovara isparavanju kristalne vode, dok još jedan vrlo slabi endotermni signal na  $210^\circ\text{C}$  odgovara oslobađanju amonijaka i koordinirane vode. Oštri egzotermni signal na  $305^\circ\text{C}$  označava potpuni raspad kompleksa. Prvi gubitak mase od  $8,12\%$  u intervalu  $80 - 120^\circ\text{C}$  potvrđuje 4 molekule kristalne vode, dok izračunata vrijednost gubika vode iznosi  $9,32\%$ . Oslobađanje amonijaka i kristalne vode se događa na intervalu od  $140^\circ\text{C} - 260^\circ\text{C}$ , sve do potpunog raspada produkta pri  $305^\circ\text{C}$ . Konačni produkt je smjesa kobaltovih oksida. Računom je pretpostavljena njegova opća formula:  $\text{Co}_3\text{O}_{5,5}$ . TG i DSC termogrami kompleksa **(3)** prikazani su u Dodatku 3c.

Rezultati kemijske analize kompleksa **(3)** prikazani su u Dodatku 4c.

## § 5. ZAKLJUČAK

Istraživanje provedeno u ovom diplomskom radu baziralo se na ispitivanju utjecaja kompleksnog kationa na nastajanje polioksomolibdatnih struktura. Uspješno su dobivene dvije kompleksne soli kobalta i polioksomolibdata iz natrijeva molibdata i kompleksa  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  uz dodatak oksalne kiseline, dok reakcije sa klorovodičnom su dale smjesu amorfnih produkata koje se nije moglo odvojiti niti im odrediti sastav. Upotrebom otopinske ili hidrotermalne metode sinteze dobiveni su isti produkti. Glavni faktori koji utječu na nastajanje kompleksnih soli su stehiometrijski omjeri i koncentracija reaktanata, ali i pH otopine.

U reakciji kod koje je korišteno 2,2 ml oksalne kiseline dobivena su dva produkta. Prvi produkt  $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  kristalizira nakon 10 dana iz reakcijske smjese, dok drugi produkt  $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  kristalizira naknadno, nakon izolacije prvog produkta. Reakcije kod kojih je korišteno 1,1 ml oksalne kiseline nije dobivena kompleksna polioksomolibdatna sol, nego kompleksna kobaltova sol  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , što bi moglo ukazivati na važnu ulogu koncentracije oksalata u nastajanju dotičnih kompleksnih soli.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

EDTA – Etilendiaminteraacetatna kiselina

LAG – Liquid assisted grinding

PDTA – Propanoldiamintetraacetatna kiselina

POM – Polioksometalat

PVC - Polivinilklorid



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 34–48.
2. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly oxometalates*, Springer, Berlin, 1983.
3. D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **98** (1998) 359–387.
4. B. Hasenknop, *Front. Biosci.* **10** (2005) 275–287.
5. A. Bijelic, M. Aureliano, A. Rompel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019) 2980–2999.
6. A. Bijelic, M. Aureliano, A. Rompel, *Chem. Commun.* **54** (2018) 1153–1169.
7. J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope, *Polyoxometalate Molecular Science*, Vol. 98, Springer, Dordrecht, 2003.
8. S. Shishido, T. Ozeki, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 10588–10595.
9. H. N. Miras, J. Yan, De-Liang Long, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 7403–7430.
10. M. Cindrić, T. Hrenar, V. Damjanović, V. Stilinović, D. Kuzman, J. Pisk, I. Primožič, V. Vrdoljak, *Inorganica Chim. Acta* **488** (2019) 80–85.
11. M. Pope, A. Müller, *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
12. D. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 1817–1820.
13. A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **16** (2008) 1837–1852.
14. F. Li, L. Xu, *Dalton Trans.* **40** (2011) 4024–4034.
15. L. Lisnard, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, F. Sécheresse, *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 503–505.
16. S. N. Shaikh, J. Zubieta, *Inorganica Chimica Acta* **121** (1986) L43–L44.
17. H. T. Evans Jr., B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **6** (1975) 505–514.
18. K. Sjöbom, B. Hedman, *Acta. Chem. Scand.* **27** (1973) 3673–3691.
19. X. Wang, S. Zhang, X. Wang, G. Liu, H. Lin, H. Zhang, *Dalton Trans.* **46** (2017) 16580–16588.
20. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1987.
21. N. Hall, *Chem. Commun.* **7** (2003) 803–806.

22. E. Beckman, *Synthese neuartiger nanoskalierter Polyoxomolybdat-Cluster*, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, 2003.
23. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 3359–3363.
24. A. Miiller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bogge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2122–2124.
25. A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerha, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 7605–7622.
26. M. J. Stone, *Test swab device and method of detecting lead, mercury, arsenic, and bismuth*, U.S. Patent 5330917, 1994
27. C. R. Allen, *Heteropoly acid coloration medium and process*, U.S. Patent 3387916, 1964.
28. K. Goswami, D P. S. Saini, S. M. Klainer, C. H. Ejiofor, *Solid state sensor for carbon monoxide*, U.S. Patent 5405583, 1995.
29. G. Chi, Y. Qi, J. Li, L. Wang, J. Hu, *J. Inorg. Biochem.* **193** (2019) 173–179.
30. S. Mitsui, A. Ogata, H. Yanagie, H. Kasano, T. Hisa, T. Yamase, M. Eriguchi, *Biomed. Pharmacother.* **60** (2006) 353–358.
31. M. Cindrić, V. Stilinović, M. Rubčić, G. Medak, D. Šišak Jung, V. Vrdoljak, *CrystEngComm.* **20** (2018) 1889–1898.
32. V. Damjanović, J. Pisk, D. Kuzman, D. Agustin, V. Vrdoljak, V. Stilinović, M. Cindrić, *Dalton Trans.* **48** (2019) 9974–9983.
33. B. Dong, Q. Xu, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 5861–5873.
34. W. Wanga, L. Xua, Y. Weic, F. Lia, G. Gaoa, E. Wang, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 608–612.
35. J. Sha, J. Peng, A. Tian, H. Liu, J. Chen, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 2535–2541.
36. M. Yuan, Y. Li, E. Wang, C. Tian, L. Wang, C. Hu, N. Hu, H. Jia, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 3670–3676.
37. <https://diffractwd.com/> (datum pristupa: 17.1.2020.).
38. [https://www.mt.com/vn/en/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/TA\\_Family\\_Browse/TA\\_software\\_browse.html](https://www.mt.com/vn/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TA_software_browse.html) (datum pristupa: 17.1.2020.).

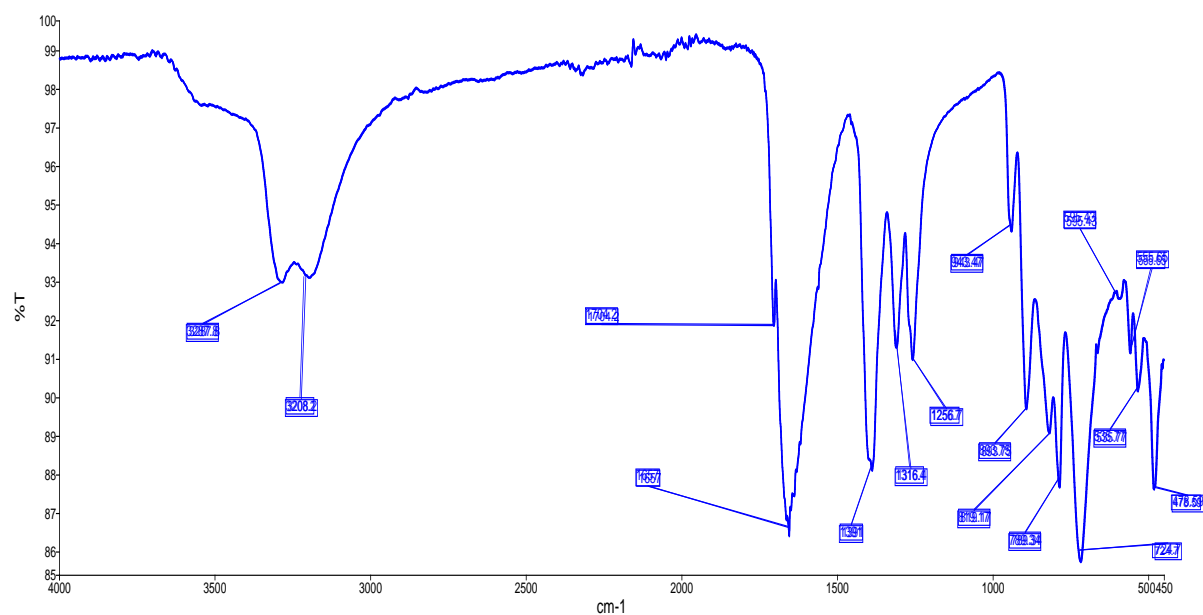
- 
39. <https://www.perkinelmer.com/uk/product/spectrum-10-software-kit-lx108873> (datum pristupa: 17.1.2020.)
  40. Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija*, Interna skripta, Zagreb, PMF, 1999.

## § 8. DODATAK

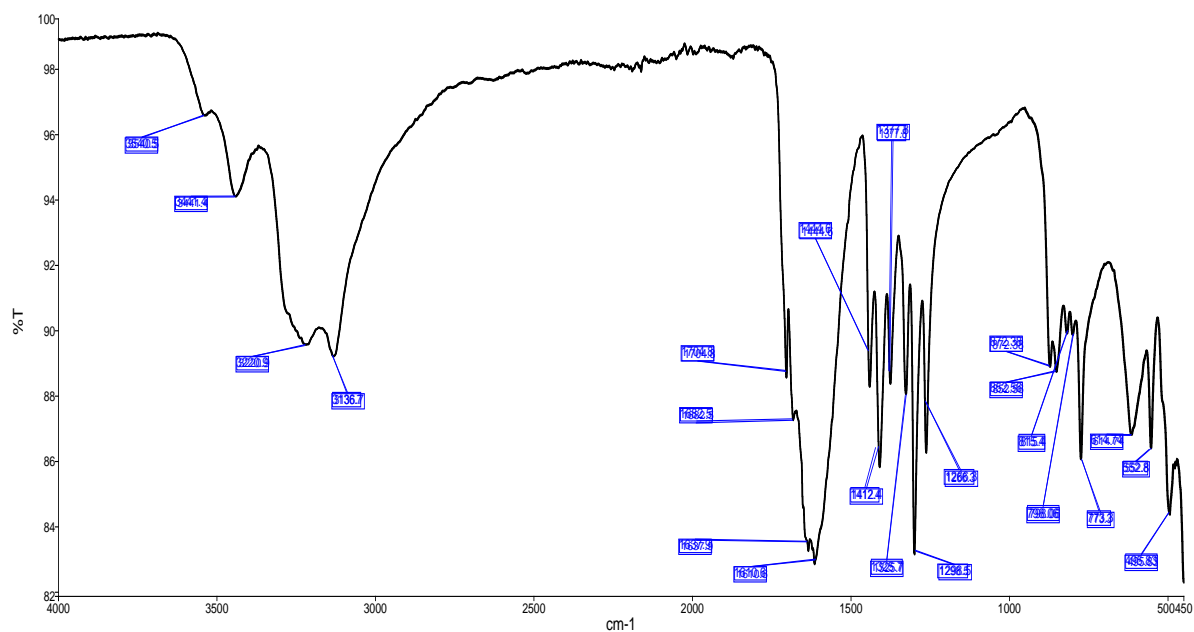
Dodatak 1a: Kristalografski podaci produkata.

Produkt	1	2	3
Kemijska formula	$C_6H_{12}CoMo_2N_4Na_3O_{18}$	$C_{14}H_{52}Co_4Mo_3N_{16}O_{38} + nH_2O$	$C_8H_{28}Co_3N_8O_{18} + 4H_2O$
Relativna atomska masa	747,95	1576,016	773,014
Kristalni sustav	Monoklinski	Trikliniski	Triklniski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	P1
a (Å)	8,0992(9)	12.8684(4)	11.4262(7)
b (Å)	11,9438(11)	17.6454(5)	8.3033(4)
c (Å)	15,1510(13)	25.3879(7)	14.5221(6)
$\alpha$ (Å)	90,031(7)	103.534(2)	90
$\beta$ (Å)	100,532(8)	101.395(2)	102.252(5)
$\gamma$ (Å)	90,039(8)	106.282(2)	90
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4	4	2

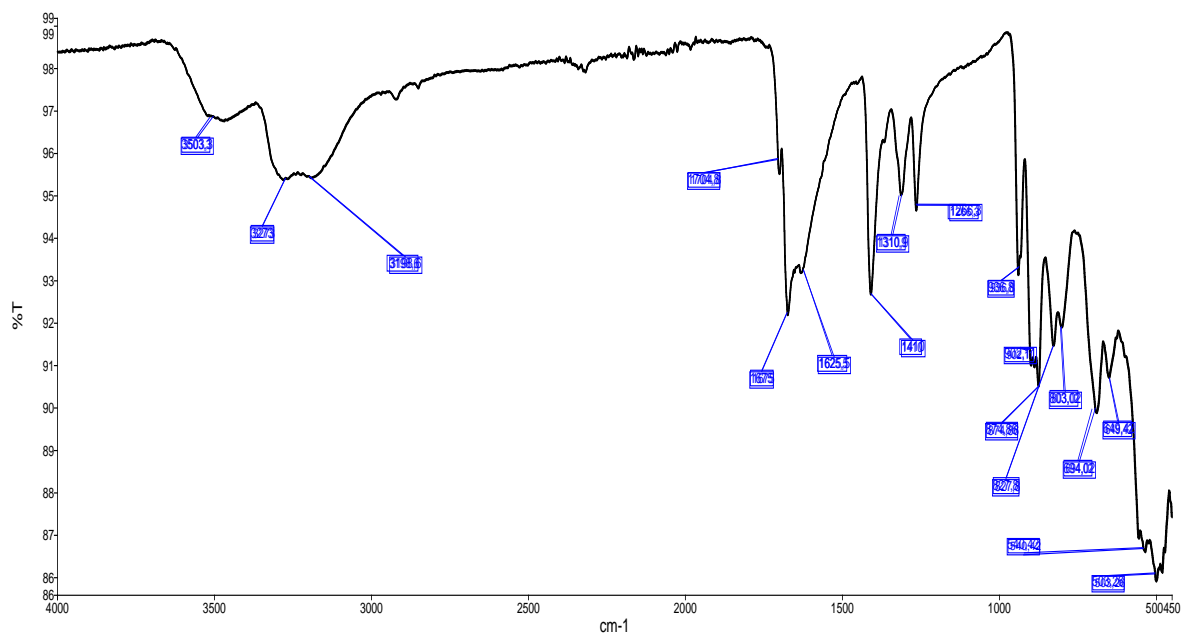
Dodatak 2a: IR spektar produkta (1),  $3Na[CoC_2O_4(NH_3)_4][Mo_2O_4(\mu-O)_2(C_2O_4)_2]$ .

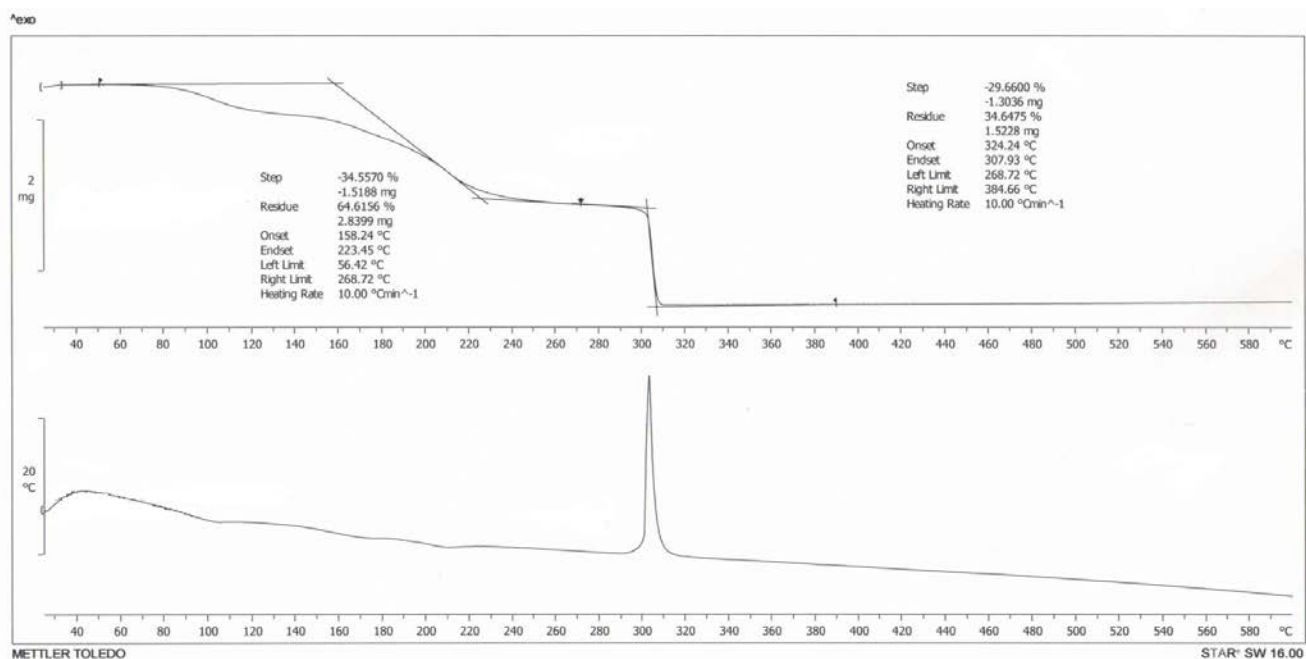


Dodatak 2b: IR spektar produkta (2),  $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

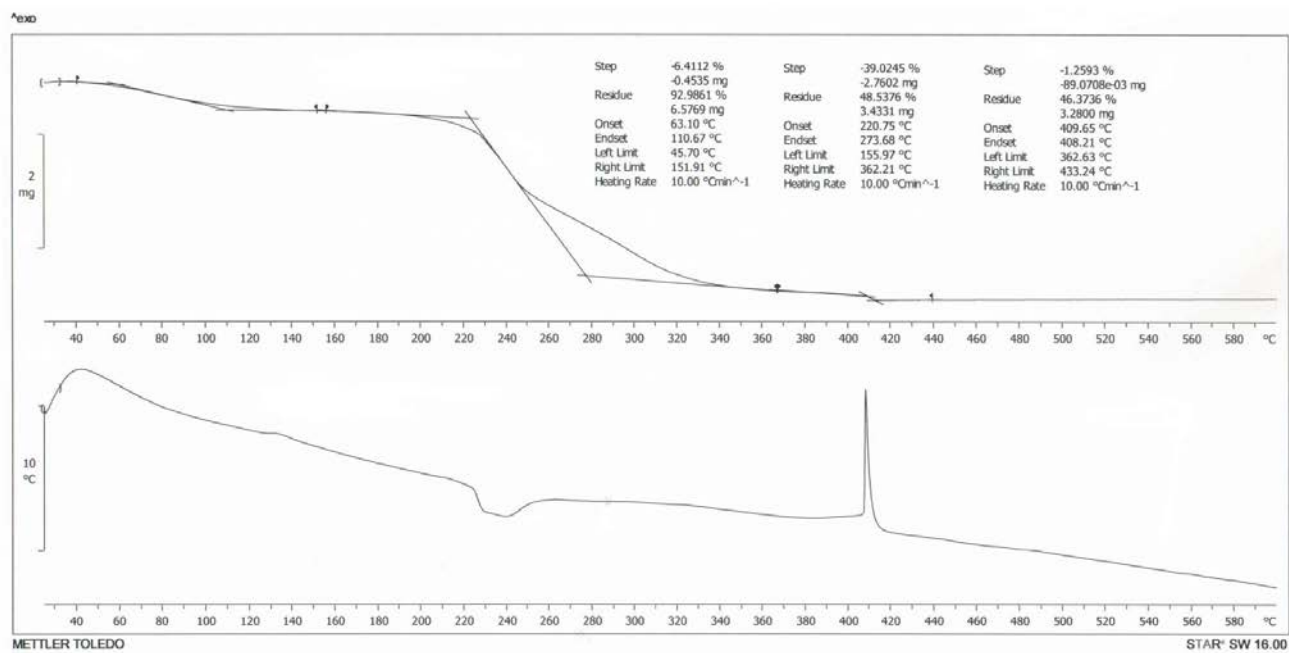
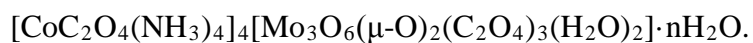


Dodatak 2c: IR spektar produkta (3),  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

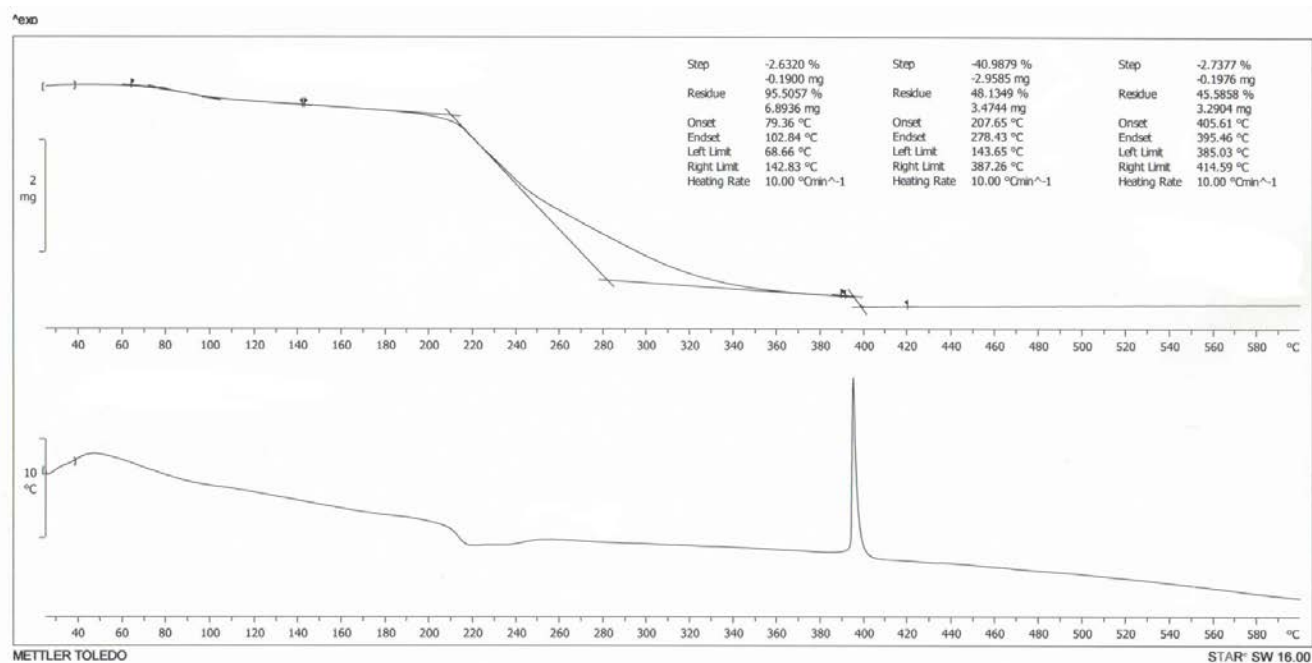


Dodatak 3a: TG i DSC krivulje produkta (1),  $3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ .

Dodatak 3b: TG i DSC krivulje produkta (2),



Dodatak 3c: TG i DSC krivulje produkta **(3)**,  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



Dodatak 3d: Teoretski i eksperimentalni udjeli metala, liganda i vode na temelju TGA podataka

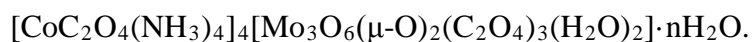
	I. (izlazak otapala)		II. (raspad liganada)		III. (raspad)	
	Teoretski	Eksperimentalni	Teoretski	Eksperimentalni	Teoretski	Eksperimentalni
<b>1</b>	-	-	42%	41%	44%	46%
<b>2</b>	6,9%	6,4%	36%	39%	46%	46%
<b>3</b>	9,3%	8,1%	26%	27%	37%	34%

Dodatak 4a: Rezultati kemijske analize produkta (1),



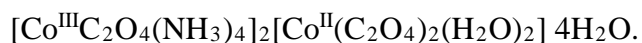
	<b><math>3\text{Na}[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]</math></b>					
	$\omega(\text{C}) / \%$	$\omega(\text{H}) / \%$	$\omega(\text{N}) / \%$	$\omega(\text{Mo}) / \%$	$\omega(\text{Co}) / \%$	$\omega(\text{Na}) / \%$
Eksperimentalno dobiveno	8,01	1,22	5,89	20,49	25,28	7,33
Računato prema formuli	7,79	1,31	6,06	20,75	25,49	7,46

Dodatak 4b: Rezultati kemijske analize produkta (2),



	<b><math>[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Mo}_3\text{O}_6(\mu\text{-O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}</math></b>					
	$\omega(\text{C}) / \%$	$\omega(\text{H}) / \%$	$\omega(\text{N}) / \%$	$\omega(\text{Mo}) / \%$	$\omega(\text{Co}) / \%$	
Eksperimentalno dobiveno	10,11	4,18	13,83	17,81	14,20	
Računato prema formuli* (bez vode)	10,67	3,33	14,22	18,26	14,96	

Dodatak 3c: Rezultati kemijske analize produkta (3),



	<b><math>[\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] 4\text{H}_2\text{O}</math></b>				
	$\omega(\text{C}) / \%$	$\omega(\text{H}) / \%$	$\omega(\text{N}) / \%$	$\omega(\text{Co}) / \%$	
Eksperimentalno dobiveno	12,43	4,69	14,49	22,87	
Računato prema formuli	12,22	4,58	14,40	22,79	





## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Antonio Eberhardt

Datum rođenja: 24. svibanj 1992.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

1999.–2007. Osnovna škola Dragutina Tadijanovića, Zagreb

2007.–2011. Srednja škola XIII. Gimnazija, Zagreb

2011.–2017. Preddiplomski studij kemije, PMF, Zagreb

2017.–2020. Diplomski studij kemije, PMF, Zagreb

### Nagrade i priznanja

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2015. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2016. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2018. Simpozij studenata kemičara