

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Glorija Medak

UVJETI NASTAJANJA
***BIS*(ETILENDIAMIN)OKSALATOKOBALTOVIH(III)**
SOLI S OKSALATOMOLIBDATIMA

Zagreb, 2018.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić i doc. dr. sc. Vladimira Stilinovića, te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2017/2018.

SADRŽAJ

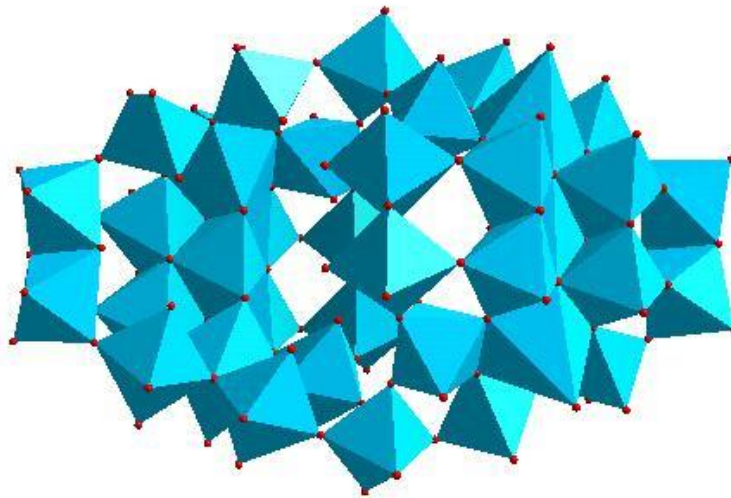
1. UVOD	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI.....	3
3. LITERATURNI PREGLED.....	4
3.1. Povijesni razvoj kemije kompleksnih spojeva.....	4
3.2 Kompleksni spojevi kobalta(III).....	7
3.2.1 Karboksilatni (RCOO ⁻) kompleksi	9
3.2.2. Aminski kompleksi.....	10
3.3 Kompleksni spojevi molibdena(VI)	11
3.3.1 Diokso kompleksi s <i>O</i> -donorskim ligandima	12
4. EKSPERIMENTALNI DIO	14
4.1 Priprava polaznih spojeva	14
4.1.1. Priprava [CoC ₂ O ₄ (en) ₂]Cl·H ₂ O	14
4.1.2. Priprava K ₂ [Mo ₂ O ₅ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O	14
4.1.3. Priprava K ₂ [MoO ₃ (C ₂ O ₄)(H ₂ O)]·H ₂ O.....	15
4.2. Priprava kompleksnih soli Co(III) s oksalatomolibdatima	15
4.2.1 Priprava [CoC ₂ O ₄ (en) ₂] ₂ [Mo ₂ O ₅ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·4H ₂ O	15
4.2.2. Priprava [CoC ₂ O ₄ (en) ₂] ₂ [Mo ₂ O ₅ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·6H ₂ O	15
4.2.3. Mehanokemijska sinteza	16
4.2.4. Priprema [CoC ₂ O ₄ (en) ₂] ₂ [MoO ₃ (C ₂ O ₄)(H ₂ O)]·7H ₂ O.....	16
4.3. Identifikacija produkata.....	18
4.3.1. Infracrvena spektroskopija	18
4.3.2. Termogravimetrijska analiza	18
4.3.3. Difrakcija X-zraka na polikristalnom uzorku	18
4.3.4. Difrakcija X-zraka na jediničnom kristalu	18
5. REZULTATI I RASPRAVA	19
5.1. [CoC ₂ O ₄ (en) ₂] ₂ [Mo ₂ O ₅ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·4H ₂ O i CoC ₂ O ₄ (en) ₂] ₂ [Mo ₂ O ₅ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·6H ₂ O....	19
5.1.1 Reakcije u vodenoj otopini	19
5.1.2. Molekulska i kristalna struktura	22
5.1.3. Reakcije u čvrstom stanju.....	25
6. ZAKLJUČAK	28
7. LITERATURNA VRELA.....	29
8. ZAHVALE	30

9. PRILOZI.....	31
9.1. Difrakcija na polikristalnom uzorku.....	31
9.2. Termogravimetrijska analiza	32
10. SAŽETAK.....	34
11. SUMMARY	35
12. ŽIVOTOPIS	36

1.UVOD

Kompleksne soli su soli koje sadrže najmanje jedna kompleksni ion, koji je najčešće građen od liganda koordiniranih na prijelazni metal. Do danas je poznat cijeli niz makrokationa i makroaniona, od jednostavnih mononuklearnih pa sve do heteroatomnih polinuklearnih kompleksa kao što su polioksometalati (Slika 1.).

Tijekom proteklih sto godina kemija kompleksnih spojeva je doživjela potpunu transformaciju u karakterizaciji i razumijevanju njihovih svojstava do sustavnog razvoja sintetskih metodologija.



Slika 1. $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ polioksomolibdatni anion¹

Razvoj kristalnog inženjstva u novije doba, kemiju kompleksnih spojeva podigao je na posve novu razinu. Više nije samo cilj dobiti spoj, nego pronaći građevne jedinice pomoću kojih možemo dobiti spoj željenih svojstava i selekcijom građevnih jedinica ih

ugađati. Dva su osnovna smjera u fokusu istraživanja: otkriće novih makroionskih podjedinica i ispitivanje parametara koji utječu na njihovo međusobno povezivanje.

Jedan od ključnih čimbenika koji utječu na povezivanje makroanionskih podjedinica je odabir kationa. Ukoliko kao kation odaberemo kompleksni spoj njegov uloga više nije samo kompenzacija naboja već formiranje supramolekulskih interakcija s makroanionom, kao što su vodikove veze, koje utječu na daljnje povezivanje u veće građevne blokove.²

Iako je postojanje oksalatomolibdata poznato preko više od sto godina, njihova kemija je relativno slabo istražena u usporedbi s ostalim kompleksnim spojevima molibdena(VI). Iako su podložni reakcijama kondenzacije ovisno o pH-u otopine kao i polioksomolibdati, njihovo međusobno povezivanje je ograničeno isključivo na formiranje lančastih i prstenastih struktura budući da koordinirani oksalatni anion sprječava formiranje trodimenzionalnih struktura.

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI

Cilj ovog rada bilo je istražiti uvjeta nastajanja kompleksnih soli građenih od *bis*(etilendiamin)oksalato kobaltova(III) kationa i oksalatomolibdatnog aniona. U svrhu ostvarenja navedenog cilja bilo je potrebno ostvariti i neke specifične ciljeve kao što su:

1. Priprava kompleksnih soli mehanokemijskim metodama u kombinaciji sa starenjem i usporedba s rezultatima dobivenim otopinskom sintezom
2. Ispitivanje uvjeta nastanka tetrahidratnog i heksahidratnog solvata
 $[\text{Co}(\text{ox})(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
3. Ispitivanje utjecaja koncentracije kalijevog klorida na nastajanje pojedinog solvata
4. Ispitivanje utjecaja suviška pojedinog reaktanta na nastajanje solvata
5. Usporedba termičkih i spektroskopskih svojstava dobivenih solvata

3. LITERATURNI PREGLED

3.1. Povijesni razvoj kemije kompleksnih spojeva

Iako su pigmenti, kao što je berlinsko modriilo ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), poznati od početka 18. stoljeća (Slika 2.) ozbiljniji pokušaji njihove karakterizacije datiraju stotinjak godina kasnije. Sam pojam kompleksne soli javlja se sredinom 19. stoljeća kao način opisivanja tvari koje sadrže više od jedne „elementarne molekule“ i zbog toga su složene („*complex*“) a ne „spoj“ („*compound*“). Charles Blachford Mansfield u svojoj knjizi „*A Theory of Salts: A Treatise on the Constitution of Bipolar (Two-memberd) Chemical Compounds*“ 1865. godine prvi klasificira kompleksne spojeve ovisno o pojedinačnim molekulama koje mogu biti izolirane iz njih.³

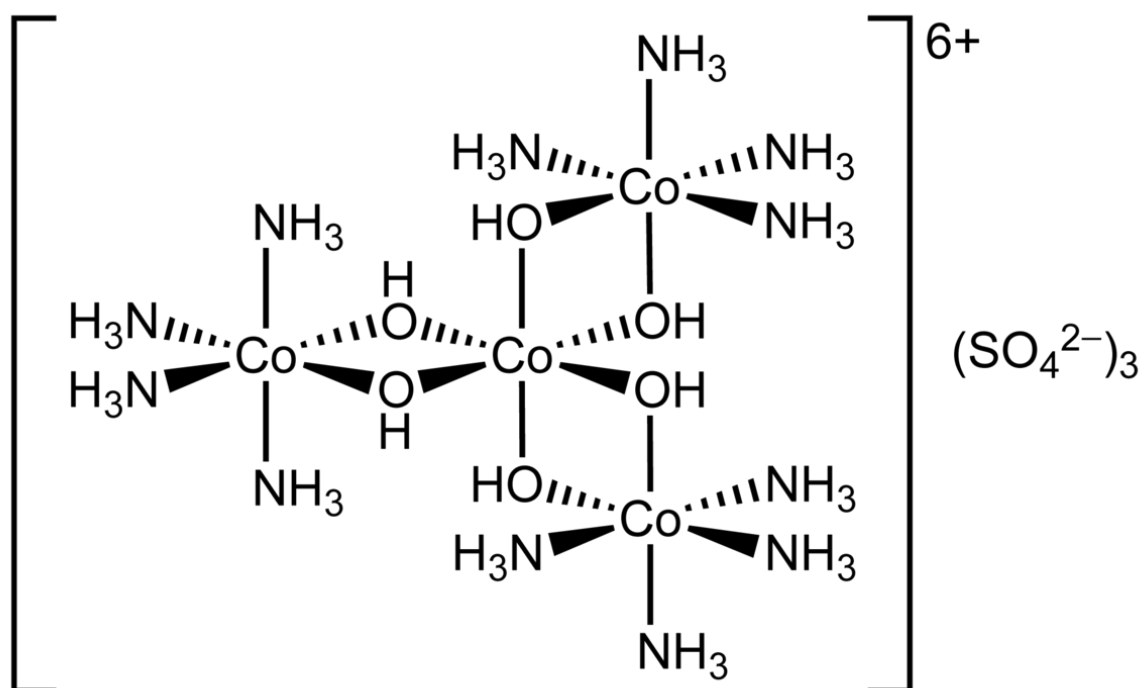


Slika 2. „Noćno nebo“ Vincenta van Gogha i „Veliki val kod Kanagawe“ Katusushike Hokusaija sadrže veliku količinu berlinskog modrila⁴

Temelje moderne koordinativne kemije postavio je 1893. godine Alfred Werner, koji je prvi uočio razliku između aniona koordiniranog na metalni centar i aniona koji ima ulogu protuiona, te na taj način definirao ono što je danas poznato kao primarna i sekundarna koordinacijska sfera. Također je opisao postojanje geometrijskih izomera, te 1914. godine

otkrio prvi sintetizirani kiralni spoj koji ne sadrži ugljik (Slika 3.). Njegova stajališta su opće prihvaćena iako tehnologija na samom početku 20. stoljeća nije mogla dati nikakav uvid u stvarnu strukturu istraživanih kompleksa. Razvojem difrakcijskih metoda i procvatom kristalografije njegove pretpostavke su potvrđene.

No iako su Wernerova vizionarska istraživanja dala novi pogled na kompleksne spojeve, razlog njihova nastajanje je i dalje bio nepoznat. N. Sidgwick⁵ stoga uvodi koncept efektivnog atomskog broja prema kojem je nastajanje koordinativnih spojeva posljedica težnje metala prijelazne serije da postignu konfiguraciju plemenitog plina. Koncept efektivnog atomskog broja prvi objašnjava nastajanje karbonilnih kompleksa, u kojima je metal u oksidacijskom stanju 0 i π -donorskih kompleksa, kao što su metalloceni, ali ne daje nikakve odgovore na odstupanja koja susrećemo kod kompleksa nikla.



Slika 3. Heksol – kompleks kobalta; prvi kiralni spoj koji ne sadrži ugljik⁶

Slijedeći veliki iskorak u razvoju kemije kompleksnih spojeva napravio je L. Pauling molekularno-orbitalnom teorijom. Prema njegovoj teoriji koordinativni kompleksi nastaju kao posljedica preklapanja slobodnih veznih orbitala metala s onima liganda pri čemu nastaje

koordinativna veza. Na koordinacijski broj i konfiguraciju pojedinog metala prvenstveno utječu dostupne orbitale, a tek onda njegova veličina i naboj.

J. S. Griffith i L. E. Orgel kombinacijim jednostavnih načela teorije kristalnog polja i kvantno-mehaničkih načela molekulske-orbitalne teorije formuliraju teoriju ligandnog polja, koja je postala najvrjedniji pristup prilikom objašnjavanja svojstava kompleksih spojeva prijelaznih metala sve do danas.⁷

3.2 Kompleksni spojevi kobalta(III)

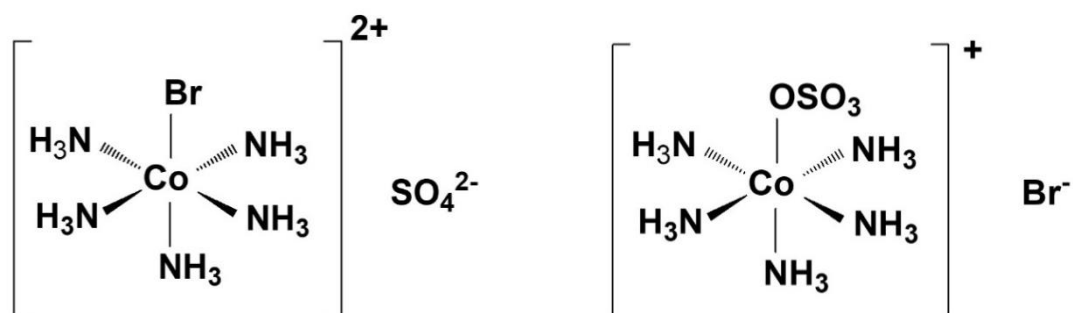
Kompleksni spojevi kobalta su brojni i njihova svojstva variraju ovisno o oksidacijskom stanju, koordinacijskom broju, geometriji i stabilnosti, no najveći povijesni značaj vjerojatno imaju kobaltovi(III) kompleksi s amonijakom i cijanidima, koji su služili kao model za ispitivanje teorijskih pretpostavki u samim začetcima kemije kompleksnih spojeva.⁸ Do danas su poznati kobaltovi kompleksi u oksidacijskim stanjima od -I do +IV, no daleko najveći broj kompleksa sadrži kobalt(III). Iako postoji cijeli niz kompleksa s koordinacijskim brojevima od četiri do sedam i različitim geometrijama, kemijom kobalta(III) dominiraju oktaedarski kompleksi.

Tablica 1. Konstante hidrolize $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{(3-n)+}$ kompleksa ($n = 0-3$, X^{n-}) pri 25°C

X^{n-}	$k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$	X	$k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$
PO_4^{3-}	1.5×10^{-9}	NH_3	5.8×10^{-12}
NO_2^-	1.2×10^{-8}	$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	1.6×10^{-6}
CH_3COO^-	2.7×10^{-8}	OH_2	5.9×10^{-6}
CF_3COO^-	1.5×10^{-7}	$\text{OH}(\text{CH}_3)$	5.9×10^{-5}
SO_4^{2-}	8.9×10^{-7}	$\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$	2.5×10^{-4}
Cl^-	1.7×10^{-6}	$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$	$\sim 1 \times 10^{-2}$
Br^-	6.5×10^{-6}	$\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{F}$	1.3×10^{-2}
NO_3^-	2.7×10^{-5}	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$\sim 2 \times 10^{-2}$
CH_3SO_3^-	2.0×10^{-4}	$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	3.8×10^{-2}
FSO_3^-	2.2×10^{-2}	$\text{OC}(\text{CH}_3)_2$	$\sim 4 \times 10^{-2}$
CF_3SO_3^-	1.5×10^{-2}	$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$\sim 1 \times 10^{-1}$
ClO_4^-	$\sim 1 \times 10^{-1}$	$\text{N}_4\text{O} (\text{N}_3^- + \text{NO}^+)$	$\gg 10^{-1}$

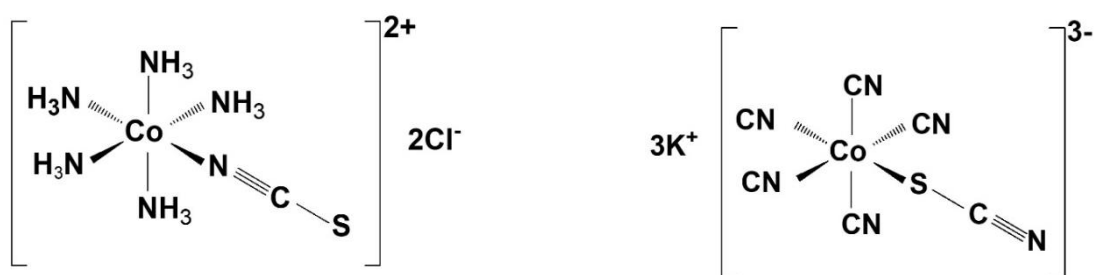
Većina kobaltovih(III) kompleksa je supstitucijski inertna, pa se priređuju oksidacijom uz dodatak liganda iz CoX_2 (X =halogenid) hidratnih ili bezvodnih soli. U posljednjih par desetljeća pokušavaju se pronaći sofisticiraniji prekursori s ligandima, koji su dobre izlazne skupine, u supstitucijski inertnim spojevima (Tablica 1.). Jedan od prvih uočenih labilnih liganda bio je perkloratni anion, ClO_4^- , no zbog opasnosti u radu s tako jakim oksidansom brzo je zamijenjen drugima. U novije vrijeme poznato je čitav niz takvih liganda a najkorišteniji su CF_3SO_3^- i $^-\text{OTeF}_5$.

Ono što karakterizira kemiju kompleksnih spojeva kobalta je postojanje izomerije. Razlikujemo dva osnovna tipa: strukturnu i prostornu izomeriju. Strukturni izomeri se razlikuju po načinu povezivanja atoma, pa tako razlikujemo izomere ionizacijskog (zamijenjeni anioni u primarnoj i sekundarnoj koordinacijskoj sferi (Slika 4.)),



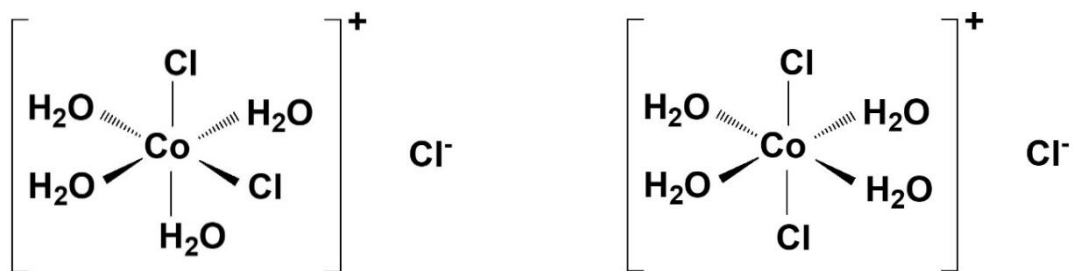
Slika 4. Primjer ionizacijske izomerije

koordinacijskog (zamjenjeni metalni centari između kompleksnog kationa i kompleksnog aniona), hidratacijskog (isti broj molekula vode, ali različit broj molekula vode koordiniranih na metalni centar) i veznog tipa (isti ligand povezan preko drugog donorskog atoma (Slika5.)).



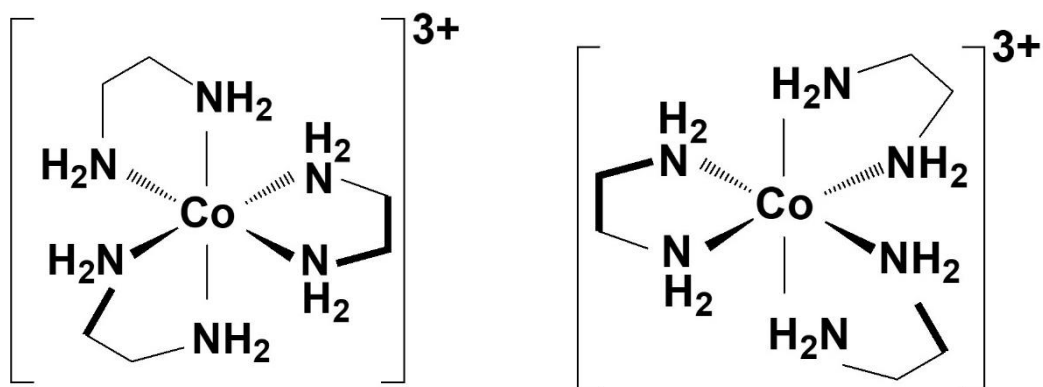
Slika 5. Primjer vezanja NCS^- aniona kao ambidentatnog liganda u a) kompleksnom kationu i b) kompleksnom anionu

Stereoizomeri ili prostorni izomeri su posljedica različitog prostornog razmještaja atoma i možemo ih podijeliti na geometrijske (Slika 6.)(*cis/trans* i *fac/mer*)



Slika 6. Primjer geometrijske izomerije: $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ i $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

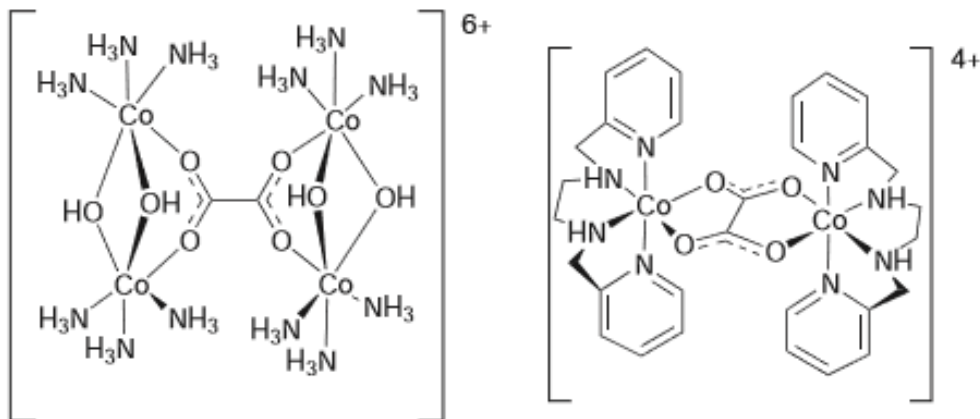
i optičke izomere (Slika 7.)(različito zakreću ravninu polarizirane svjetlosti).



Slika 7. (Λ) - $\text{tris}(\text{etilendiammin})\text{kobaltov(III) klorida}$, $(\Lambda)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$, i (Δ) - $\text{tris}(\text{etilendiammin})\text{kobaltov(III) klorida}$, $(\Delta)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$

3.2.1 Karboksilatni (RCOO^-) kompleksi

Poznati su brojni kompleksni spojevi kobalta(III) s karboksilatnim ligandima koji se vežu kao monodentatni, didentatni ili premošćujući. Priređuju se reakcijama oksidacije iz soli kobalta(II) budući da su reakcije supstitucije na kompleksima kobalta(III) izuzetno spore.



Slika 8. Kompleksi kobalta(III) s oksalatom kao premošćujućim ligandom između dva Co(III) iona⁹

Kompleksni spojevi kobalta s oksalnom kiselinom, kao najjednostavnijom dikiselinom, proučavani su dugi niz godina zbog mogućnosti vezanja oksalatnog aniona na metalni centar kao didentatnog liganda ili kao premošćujućeg liganda koji se veže na dva metalna centra preko sva četiri kisikova atoma (Slika 8.).

3.2.2. Aminski kompleksi

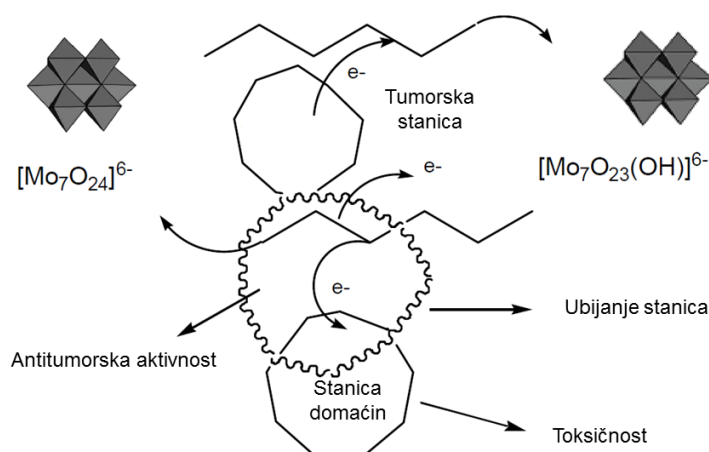
Kompleksni spojevi kobalta(III) s aminima su brojni i dobro istraženi. U skupinu svakako najbolje istraženih aminskih kompleksa spada $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kako sa stajališta sintetske kemije, kinetike reakcija, kvantno-mehaničkih proračuna do primjene u biološkim ispitivanjima, kelatiranja s DNA i RNA itd. Drugi aminski kompleks koji je također temeljito istražen je *tris*(etilendiamin)kobaltov(III) klorid, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (Slika 7.), koji je korišten kao model u temeljnim istraživanjima kiralnosti kompleksnih spojeva prijelaznih metala, a u posljednje vrijeme nalazi primjenu kao templat u sintezi zeolita, molibdenskih fosfata i specifičnih fosfatnih mreža galija, aluminijskih i magnezija.⁹

Prva ispitivanja toksičnosti aminskih kompleksa kobalta na životinjama pokazala su da je letalna doza relativno visoka, budući da posjeduju mehanizme regulacije odnosno eliminacije viška kobalta. Biološka ispitivanja kobaltovih kompleksa pokazala su da

kompleksi s fenantrolinom pokazuju antibakterijsko djelovanje, a postoje i naznake da sprječavaju proliferaciju tumorskih stanica, zbog čega bi u budućnosti mogli zamijeniti toksičnije varijante poput *cisplatina*.¹⁰

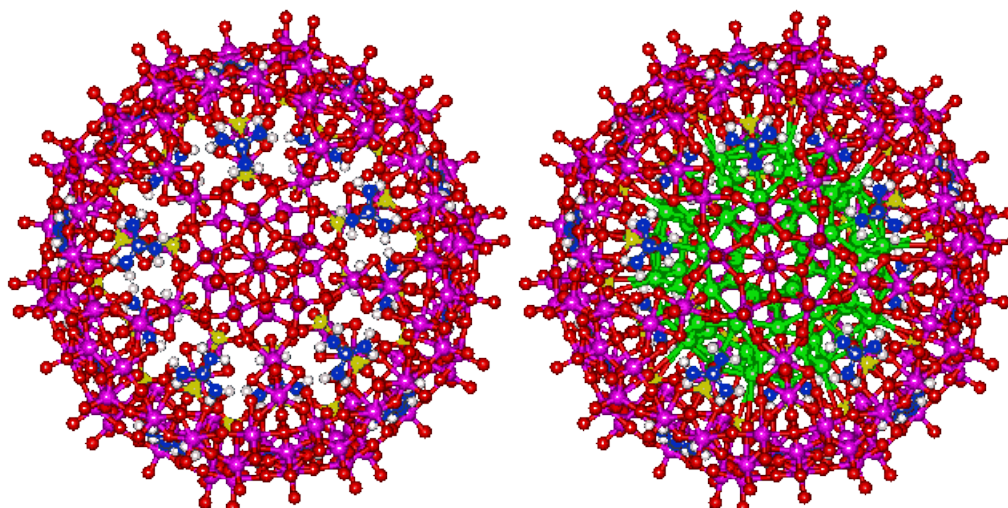
3.3 Kompleksni spojevi molibdena(VI)

Kemija molibdena je izrazito bogata i raznovrsna a što je prvenstveno posljedica široke primjene kao i važnosti molibdena u živom svijetu. Molibden je jedini esencijalni element 2. prijelazne serije koji ulazi u sastav enzima ključnih u oksido-redukcijskim reakcijama u biološkim sustavima.



Slika 9. Pretpostavljeni antitumorski mehanizam polioksomolibdata

Nadalje, organska sinteza je danas gotovo nezamisliva bez kompleksa molibdena kao katalizatora. U novije vrijeme poseban naglasak je na kemiji polikosomolibdata (Slika 9.), molibdenovih spojeva u supramolekulskim sustavima kao i primjeni u elektronici zbog zanimljivih elektro-optičkih svojstava.



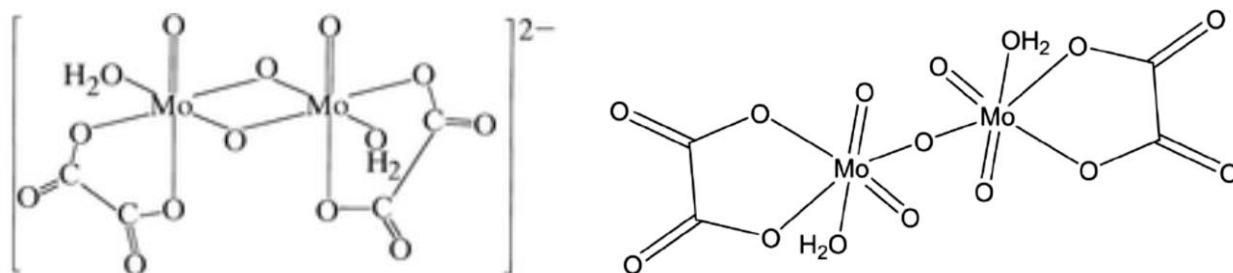
Slika 10. Polioksomolibdat bez i sa zarobljenom nanokapljicom vode (zeleno)¹¹

Kod molibdena susrećemo se s kompleksnim spojevima u svim oksidacijskim stanjima od 0 do +VI, od kojih su najbrojniji u višim oksidacijskim stanjima, +V i +VI. Posebno je zanimljiva kemija molibdena(VI) i njegovih oksokompleksa s tetraedarskim molibdatnim anionom, $\{\text{MoO}_4\}^{2-}$, kao osnovnom građevnom jedinicom. Prisutnost vodikovih veza ima važnu ulogu u kemiji okso vrsta molibdena(VI) pa su tako na pr. u solima $\{\text{MoO}_4\}^{2-}$ aniona s 2-aminoetilamonijevim ili gvanidinijevim kationom opažene jake vodikove veze. Protonacijom $\{\text{MoO}_4\}^{2-}$ aniona u kiselim uvjetima ima za posljedicu nastajanje miješanih hidroksa i akva kompleksnih vrsta koje pri višim koncentracijama, reakcijama kondenzacije daju polioksomolibdate (Slika 10.).

3.3.1 Diokso kompleksi s *O*-donorskim ligandima

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

Za diokso komplekse s *O*-donorskim ligandima karakteristična je deformirana oktaedarska geometrija, dok su tetraedarski kompleksi rijetki, na pr. $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2]$ i $[\text{MoO}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{HL}]$ ($\text{L}=\text{OC}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2-2,6$). Daleko najproučavaniji kompleks je $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ koji ima značajnu primjenu u organskoj sintezi kao katalizator u Meyer-Schuster pregradnji i selektivnoj oksidaciji alkohola u aldehide.¹²



Slika 11. Struktura $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ i $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ aniona.¹³

Dinuklearni okso kompleksi nisu karakteristični za kemiju molibdena(VI). Rijetki poznati primjeri su isprva krivo okarakterizirani kao na pr. „mononuklearni“ diokso i triokso kateholatni kompleksi, za koje se kasnije ispostavilo da se radi o dimernim molekulama, te oksalatni kompleksi $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ i $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (Slika 11.). Ispitivanja oksalato kompleksa s $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ anionom pokazala su da se ovisno o kationu kut $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ smanjuje s veličinom kationa. Tako u nizu kalijevih soli on u slučaju kalijeve i rubidijeve soli iznosi 180° , dok u slučaju cezijeve on iznosi $144,7^\circ$.

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

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1 Priprava polaznih spojeva

Za dobivanje kompleksnih spojeva $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$, $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ i $[CoC_2O_4(en)_2]Cl \cdot H_2O$ korištene su komercijalno dostupne kemikalije: molibdenov(VI) oksid, MoO_3 , kalijev oksalat monohidrat, $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, oksalna kiselina dihidrat, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, kalijev klorid, KCl , etilendiamin (en), $K_3[Co(CO_3)_3]$.

Soli polaznih spojeva, $[CoC_2O_4(en)_2]Cl \cdot H_2O$, $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ i $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$, pripremljene su prema literaturno opisanim postupcima.^{14,15}

Nastali spojevi identificirani su na temelju podataka infracrvene spektroskopije i difrakcije X-zraka na polikristalnom uzorku (Prilog 1.,2.,3.).

4.1.1. Priprava $[CoC_2O_4(en)_2]Cl \cdot H_2O$

U čašu u kojoj je otopljeno 10 g $K_3[Co(CO_3)_3]$ u 50 mL vode doda se 6 g dihidrata oksalne kiseline, 2 g kalijeva klorida i 16 mL 70%-tnog etilendiamina. Reakcijska smjesa se potom uparava na vodenoj kupelji sve dok ne dođe do nastajanja kašastog produkta. Nakon hlađenja iz otopine se filtracijom izoliraju crveni kristali, koji se isperu manjim količinama etanola i etera.¹⁴

4.1.2. Priprava $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$

U zasebnim čašama se otopi 0,75 g kalijeva klorida i 1,26 g oksalne kiseline dihidrata u 10 mL vode. Otopine se pomiješaju u okrugloj tikvici zajedno s 1,46 g molibdenovog (VI) oksida te se nastala reakcijska smjesa zagrijava pet sati uz povratno hladilo. Nakon toga se otopina profiltrira u čašu, kako bi se uklonio zaostali molibdenov(VI) oksid, i ostavi kristalizirati na sobnoj temperaturi. Nakon par dana iz otopine se filtracijom pri sniženom

tlaku izolira 2,33 g bijelog kristalnog produkta, koji se ispere vodom i ostavi sušiti na tamnom mjestu.¹⁵

4.1.3. Priprava $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$

U zasebnim čašama se otopi 0,184 g kalijeva oksalata i 0,144 g molidenovog(VI) oksida u 10 mL vode. Otopine se pomiješaju u okrugloj tikvici te se nastala smjesa zagrijava tri sata uz povratno hladilo. Na dnu tikvice dolazi do nastanka bijelog kristaličnog produkta koji se izolira iz otopine filtracijom pri sniženom tlaku, ispere vodom i ostavi sušiti na tamnom mjestu.¹⁵

4.2. Priprava kompleksnih soli Co(III) s oksalatomolibdatima

4.2.1 Priprava $[CoC_2O_4(en)_2]_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$

U čaši se uz zagrijavanje otopi 0,1 mmol $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ u 7 mL vode. Nastala otopina se ostavi da se ohladi na sobnu temperaturu nakon čega se prelije u čašu u kojoj je otopljeno 0,2 mmol $[CoC_2O_4(en)_2]Cl \cdot H_2O$ u 3 mL vode. Otopine se pomiješaju i čaša se zatvori parafilmom. Nakon 30 minuta dolazi do nastanka tamnocrvenih prizmi i pločica na dnu čaše. Reakcijska smjesa se ostavi stajati jedan dan nakon čega se iz nje filtracijom izoliraju tamnocrvene prizme (82,58 mg).

4.2.2. Priprava $[CoC_2O_4(en)_2]_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$

U čaši se otopi 0,1 mmol $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ u 20 mL vode te se pomiješa s otopinom 0,2 mmol $[CoC_2O_4(en)_2]Cl \cdot H_2O$ u 20 mL vode. Nastala smjesa se promiješa i čaša

se zatvori parafilmom. Nakon par dana iz otopine su filtracijom izolirane svijetlocrvene pločice (66,78 mg).

4.2.3. Mehanokemijska sinteza

U dvije čelične posudice se doda 0,1 mmol fino usitnjenoga $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$, 0,2 mmol $[CoC_2O_4(en)_2]Cl \cdot H_2O$ i čelična kuglica. U jednu od posudica se doda kap vode (LAG), dok se u drugu ne doda ništa (NG). Posudice se zatvore i stave na kuglični mlin. Nakon 45 minuta nastali produkti se izvade iz posudica u Petrijevu zdjelicu i ostave stajati u atmosferi s maksimalnom vlažnosti zraka. Nakon tjedan dana dolazi do nastanka sitnih crvenih kristala iz NG reakcijske smjese, dok kao produkt LAG sinteze nakon par dana nastaju veliki crveno-narančasti kristali.

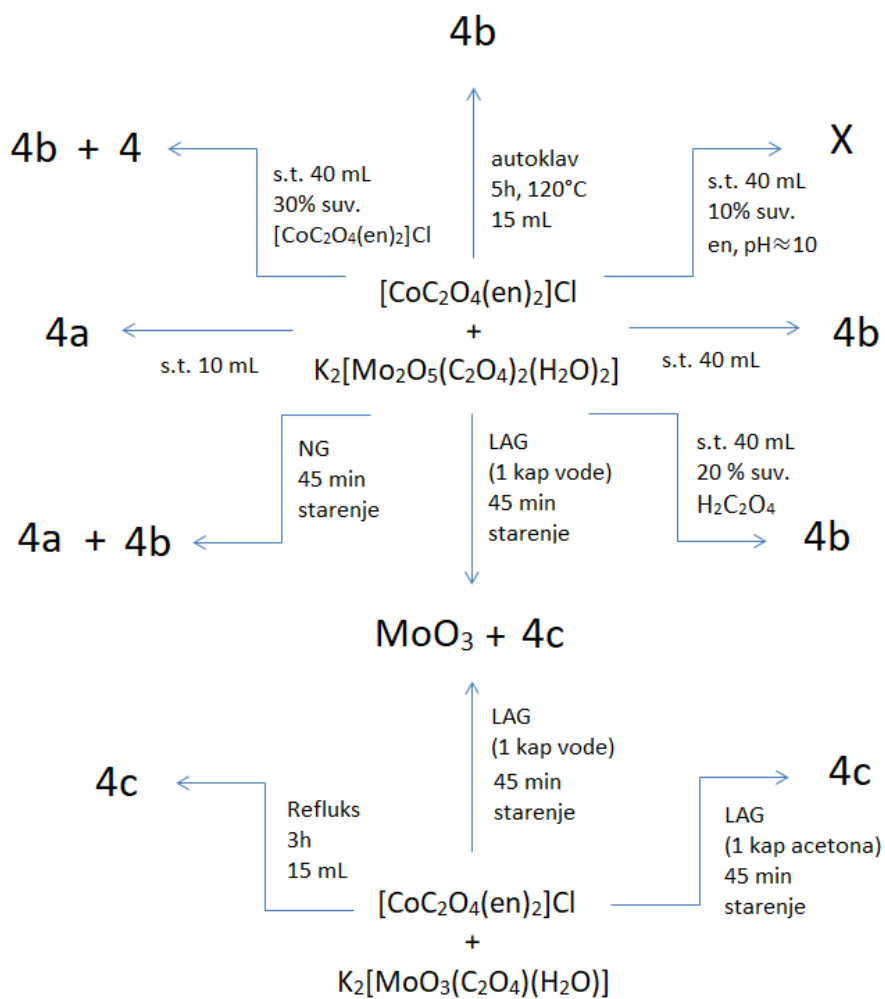
4.2.4. Priprema $[CoC_2O_4(en)_2]_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot 7H_2O$

a) Reakcije u vodenoj otopini

U čaši se otopi 0,1 mmol $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ u 10 mL vode i 0,2 mmol $[CoC_2O_4(en)_2]Cl \cdot H_2O$ u 5 mL vode. Otopine se pomiješaju u okrugloj tikvici te se nastala reakcijska smjesa zagrijava tri sata uz povratno hladilo, nakon čega se prebaci u čašu i ostavi stajati na sobnoj temperaturi. Nakon par dana iz otopine se filtracijom izoliraju crveno-narančasti kristali (32 mg).

b) Mehanokemijska sinteza (LAG)

U čeličnu posudicu se doda 0,1 mmol fino usitnjenoga $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$, 0,2 mmol $[CoC_2O_4(en)_2]Cl \cdot H_2O$, jedna kap acetona i čelična kuglica. Posudica se zatvori i stavi na kuglični mlin. Nakon 45 minuta nastali produkt se izvadi iz mlina u Petrijevu zdjelicu i ostavi stajati u atmosferi s maksimalnom vlažnosti zraka. Nakon par dana dolazi do nastanka crveno-narančastih kristala.



4 - [Co(en)₃]₂[Mo₄O₈(μ-O)₃(ox)₄(H₂O)₂]·4H₂O

4a - [CoC₂O₄(en)₂]₂[Mo₂O₅(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·4H₂O

4b - [CoC₂O₄(en)₂]₂[Mo₂O₅(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·6H₂O

4c - [CoC₂O₄(en)₂]₂[MoO₃(C₂O₄)(H₂O)]·7H₂O

NG - mljevenje na suho

LAG - mljevenje potpomognuto tekućinom

s.t. - sobna temperatura

suv. - suvišak

en - etilendiamin

X - ne dolazi do nastanka produkta

Slika 12. Shema sinteze

4.3. Identifikacija produkata

4.3.1. Infracrvena spektroskopija

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

4.3.2. Termogravimetrijska analiza

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

4.3.3. Difrakcija X-zraka na polikristalnom uzorku

Difraktogrami praha prikupljeni su na Panalytical X'Change difraktometru za polikristalni uzorak koristeći Bragg-Brentanovu geometriju i Cu-K $_{\alpha}$ zračenje, na nosaču od silicija.

Refleksi su prikupljeni u području $2\theta = 5\text{-}40^{\circ}$ s pomacima od $0,03^{\circ}$ sa zadržavanjem od 1,5 s na pojedinom koraku.

4.3.4. Difrakcija X-zraka na jediničnom kristalu

Kao izvor rentgenskog zračenja korištena je anoda od molibdena ($\lambda = 0,7107\text{ \AA}$).

Difrakcijski refleksi su prikupljeni na Oxford Diffraction Xcalibur CCD difraktometru.

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

5.1.1 Reakcije u vodenoj otopini

Reakcijama u vodenoj otopini, ovisno o količini dodanog otapala, dolazi do kristalizacije soli $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

kao a) tetrahidrata, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, i

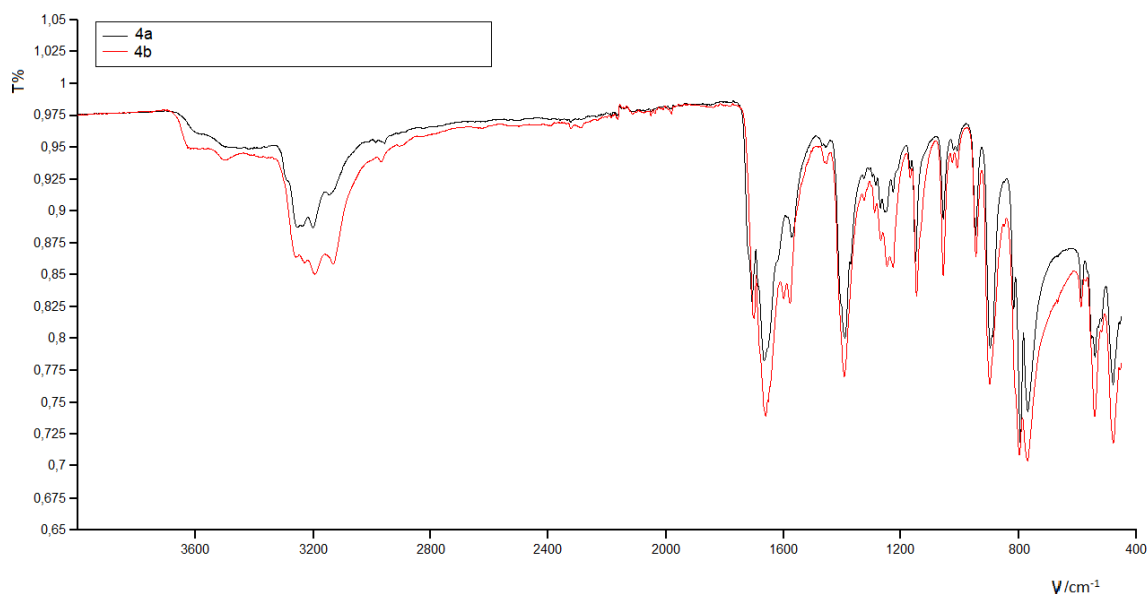
kao b) heksahidrata, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tetrahidratni solvat (**4a**) kristalizira iz 10 mL vode u formi tamnocrvenih prizama, dok heksahidratni solvat (**4b**) kristalizira iz 30 mL vode kao svijetlocrvene pločice.

Iako su infracrveni spektri dobivenih spojeva gotovo identični (Slika 13.), moguće ih je razlikovati zahvaljujući malim pomacima valnih brojeva karakterističnih vrpca istezanja, MoO_t , Mo_2O i $\text{C}=\text{O}$ skupna (Tablica 2.).

Tablica 2. Karakteristični apsorpcijski maksimumi u infracrvenom spektru 4a i 4b

Solvat	$\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{MoO}_t)/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{Mo}_2\text{O})/\text{cm}^{-1}$
4a	3 257 s 3 197 s	1 666 s	946 s 921 s	896 s 797 s 765 s
4b	3 215 s 3 143 s	1 654 vs	901 s 899 s	852 sh 815 vs 757 sh



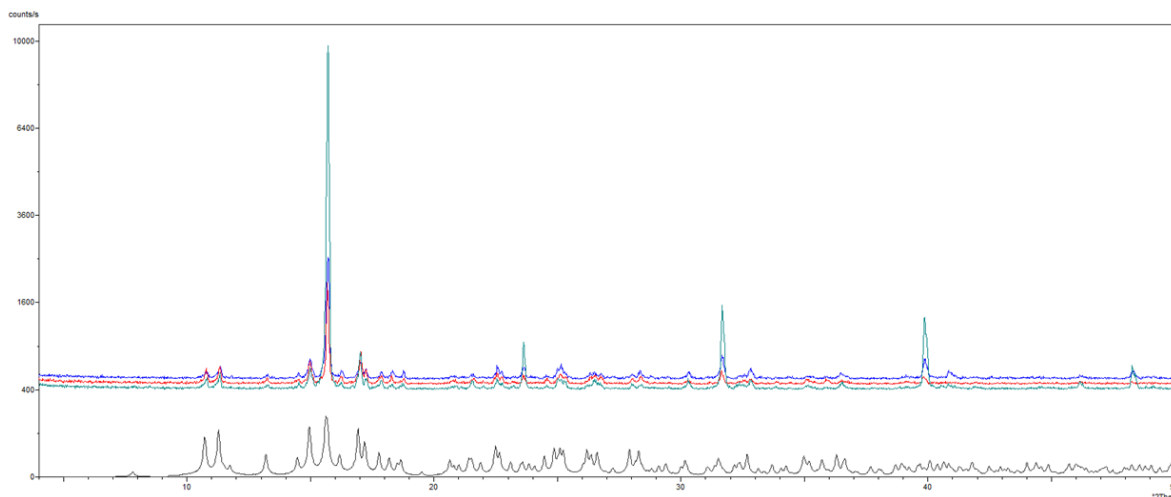
Slika 13. Usporedba infracrvenih spektara tetrahidratnog (**4a**) i heksahidratnog (**4b**) solvata $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ u području valnih duljina od 4 000 do 400 cm^{-1}

Rezultati termogravimetrijske analize bili su u skladu s pretpostavljenom formulom. Za formu **4a** (Prilog 4.) gubitak mase u prvom koraku (10,78%), koji odgovara dehidraciji, slaže se s računatim udjelom vode (9,91%). Gubitak mase nam ukazuje da voda koordinirana na molibden(VI) izlazi zajedno s kristalnom vodom, što je i za očekivati s obzirom da se nalazi u *trans* položaju u odnosu na okso skupinu.

Kod forme **4b** (Prilog 5.) u prvom koraku također dolazi do gubitka kristalne i koordinirane vode (12,19%), koji odgovara računatom (12,79%). U oba slučaja kao konačni produkt razgradnje nastaje miješani oksid pretpostavljene formule CoMoO_x ($X = 4$). Ljubičasta boja upućuje da osim molibdena(VI) i koblata(III) oksid sadrži i određenu količinu kobalta(II), koja je nastala kao posljedica oksidacije oksalatnog aniona u ugljikov(IV) oksid.

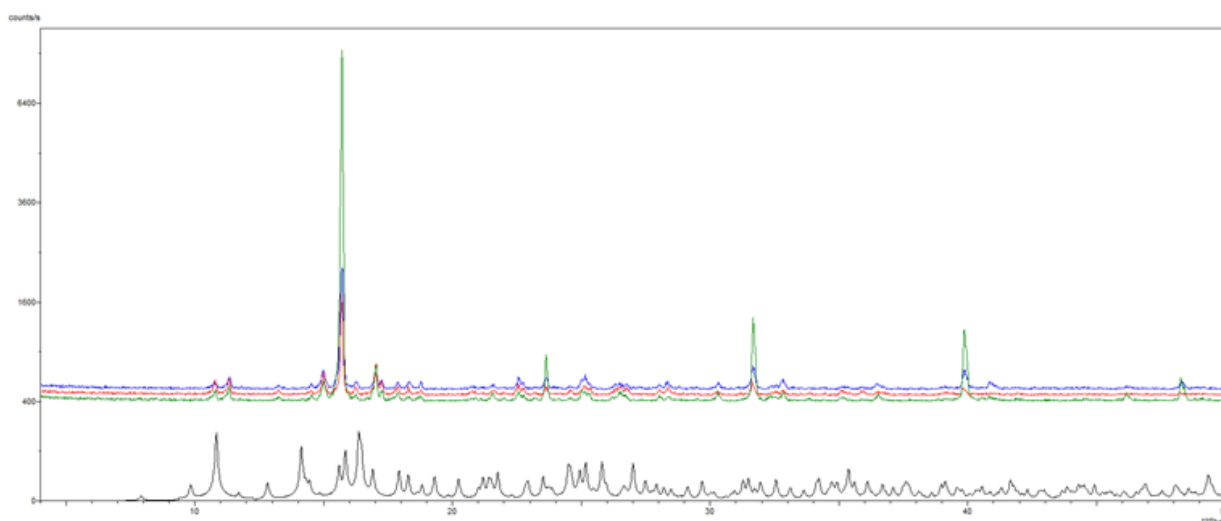
Praćenjem tijeka reakcije pod mikroskopom ustanovljeno je da u trenutku kada započne kristalizacija kristaliziraju obje forme, a kako vrijeme reakcije odmiče ravnoteža se pomiče u smjeru forme koja je stabilnija pri zadanim reakcijskim uvjetima. Jednom kad iskristaliziraju, obje forme su stabilne u otopini. Razrijeđenjem otopine u kojoj je iskristalizirao tetrahidrat ravnoteža se pomiče u smjeru heksahidrata i kroz desetak dana dolazi do potpunog prelaska tetrahidrata u heksahidrat.

Izolirani heksahidrat (15 mg) otapan je u vodenim otopinama kalijeva klorida različitih koncentracija i nakon desetak dana nastalim produktima su snimljeni difraktogrami praha. Usporedbom dobivenih difraktograma praha s onima generiranima iz podataka dobivenih za monokristalne produkte **4a** i **4b** ustanovljeno je da dolazi do prelaska heksahidrata u tetrahidrat neovisno o upotrijebljenoj koncentraciji kalijevog klorida (Slika 14. i 15.).



Slika 14. Usporedba generiranog difraktograma praha kompleksa

$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (crno) s prahovima produkata dobivenih otapanjem $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 10 mL otopine KCl koncentracije: 0,1 mol dm⁻³ (plavo), 0,01 mol dm⁻³ (crveno) i 0,001 mol dm⁻³ (tirkizno).

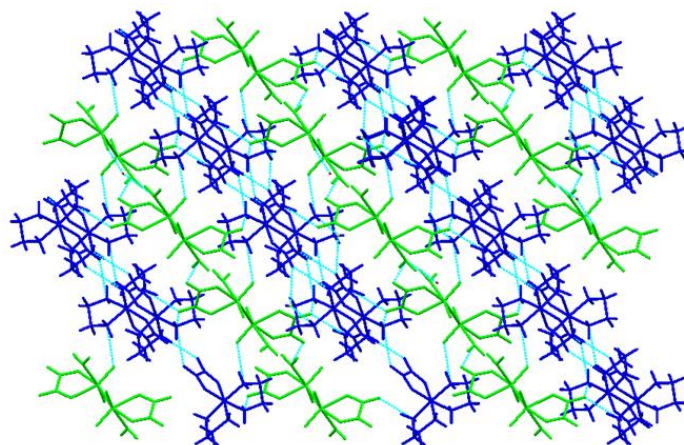


Slika 15. Usporedba generiranog difraktograma praha kompleksa

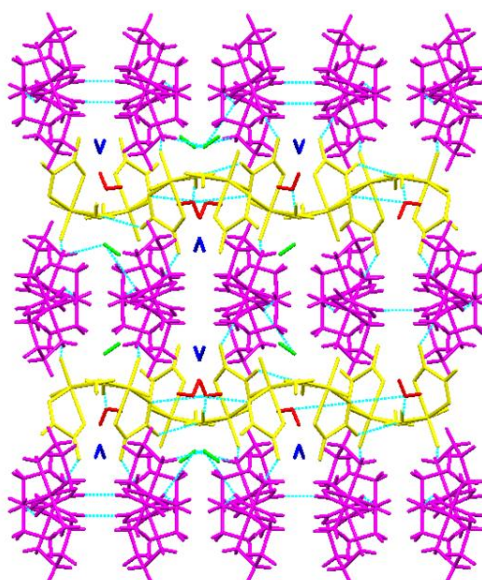
$[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (crno) s prahovima produkata dobivenih otapanjem $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 10 mL otopine KCl koncentracije: 0,1 mol dm⁻³ (plavo), 0,01 mol dm⁻³ (crveno) i 0,001 mol dm⁻³ (tirkizno).

5.1.2. Molekulska i kristalna struktura

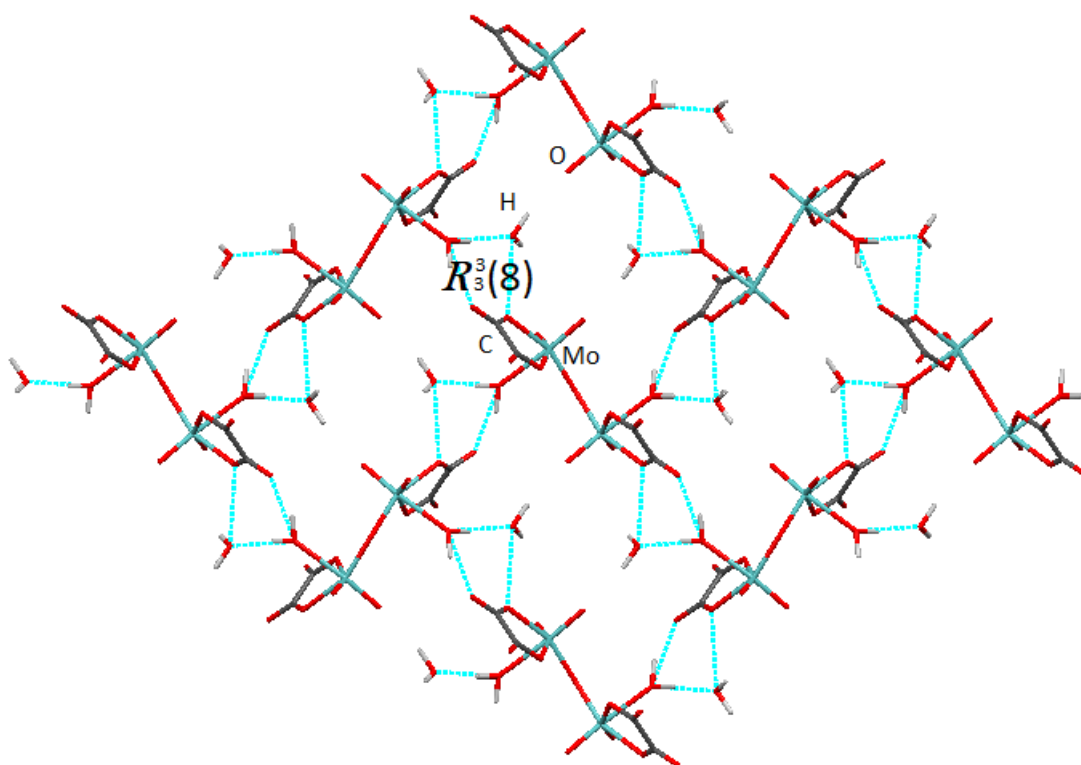
Kompleksima **4a** i **4b** određena je molekulska i kristalna struktura. Ustanovljeno je da u obje hidratne forme dolazi do supramolekulskog povezivanja koje se razlikuje ovisno o sadržaju kristalne vode. Razlike u supramolekulskom povezivanju među solvatima nisu toliko uočljive u njihovom pakiranju, s obzirom da u objema strukturama molekule se pakiraju u slojeve (Slika 16. I 17.).



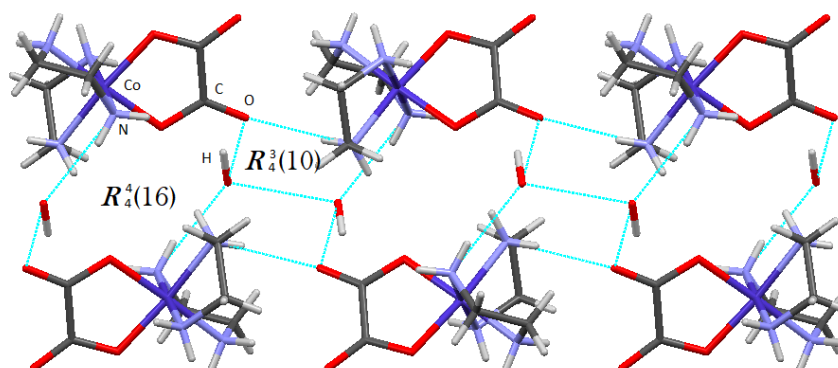
Slika 16. Pakiranje tetrahidratnog solvata duž kristalografske osi *b*; $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]^+$ (plavo) i $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (zeleno)



Slika 17. Pakiranje heksahidratnog solvata duž kristalografske osi *c*; $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]^+$ (ružičasto), $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (žuto) i H_2O (crveno, zeleno i plavo)



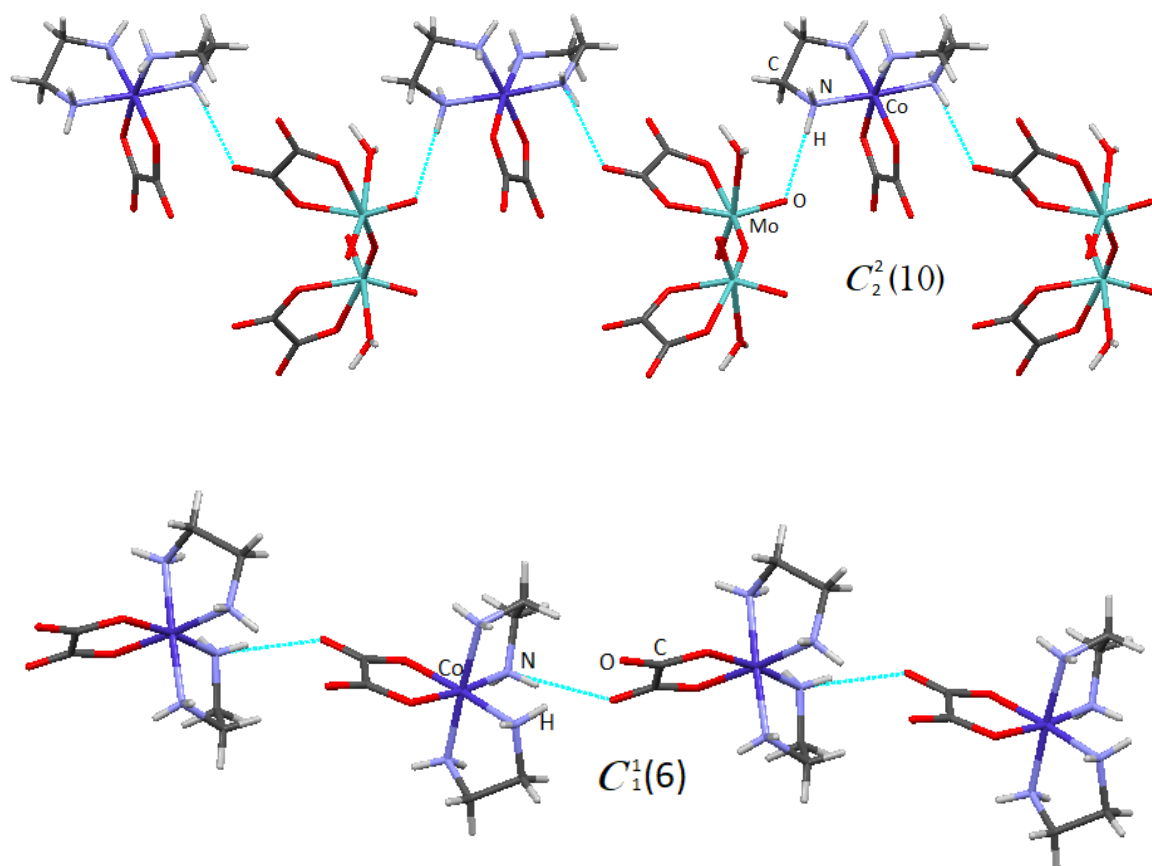
Slika 18. Mreža vodikovih veza molekula vode u kristalnoj strukturi kompleksa **4b**



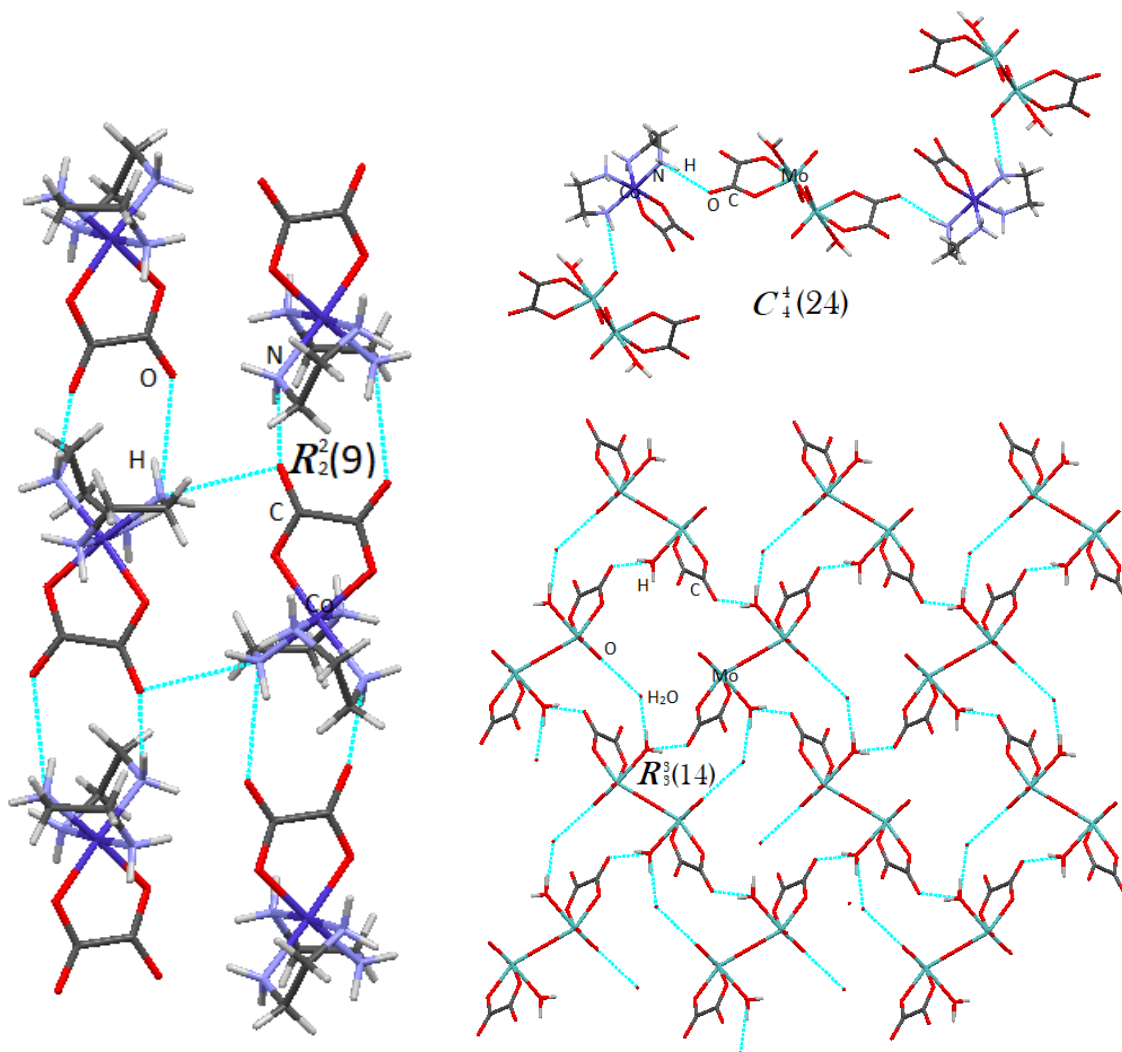
Slika 19. Mreža vodikovih veza molekula vode u kristalnoj strukturi kompleksa **4b**

Ono što je možda najzanimljivije je položaj molekula vode u strukturama. U tetrahidratnoj formi sve četiri molekule vode su ekvivalentne i stupaju u interakciju isključivo s okso-skupinom i molekulom vode koordiniranom na molibdenski centar. Kod heksahidratne forme situacija je nešto složenija i postoje tri različita načina povezivanja. Dvije molekule vode stvaraju vodikove veze s molekulama vode i oksalatom koordiniranim na molibden (Slika 18.), dvije su povezane međusobno i s oksalatom koordiniranim na kobalt (Slika 19.)

dok se dvije nalaze unutra šupljine između dva oksalata koordinirana na molibdenski centra i ne sudjeluju u supramolekulskim interakcijama.



Slika 20. Povezivanje vodikovim vezama u kristalnoj strukturi forme **4b**



Slika 21. Povezivanje vodikovim vezama u kristalnoj strukturi **4a**

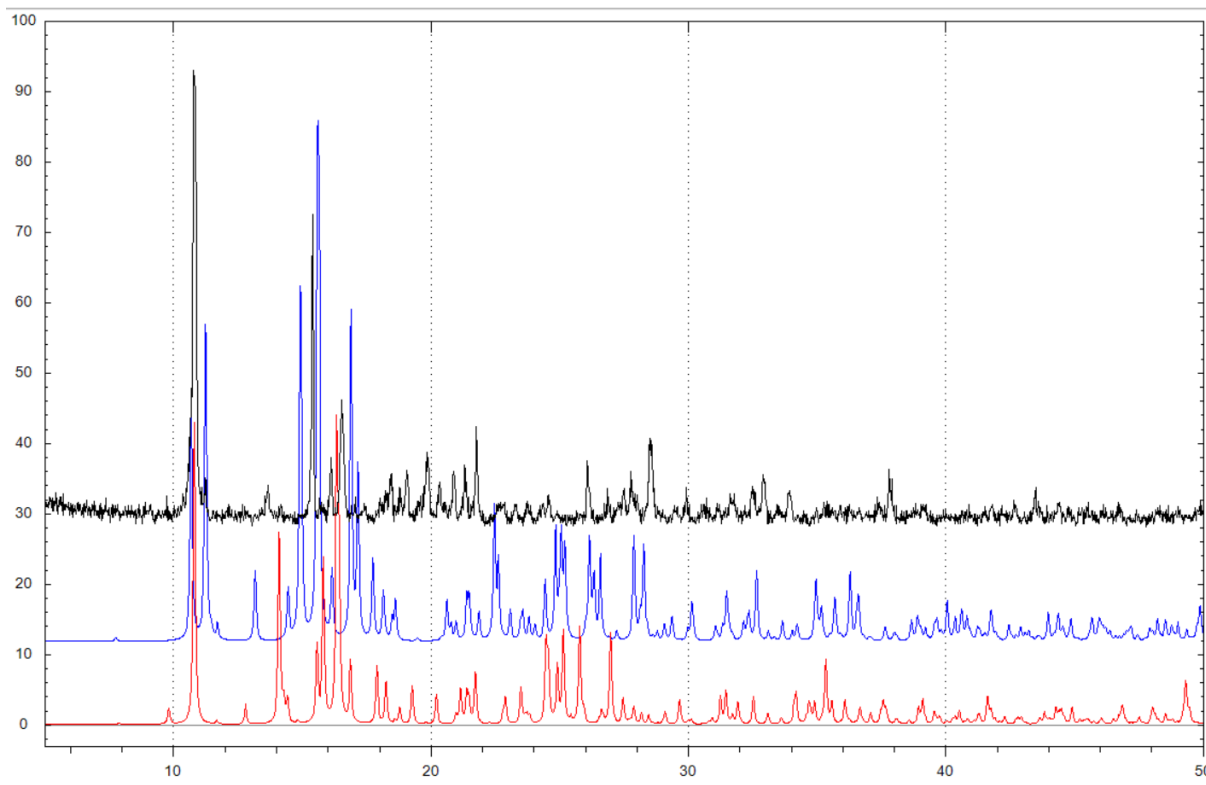
Promatrajući povezivanje molekula u formama **4a** i **4b** možemo uočiti da je kod tetrahidrata zastupljeniji motiv prstena (Slika 21.), dok se u strukturi heksahidrata ioni povezuju u lance. (Slika 20.).

5.1.3. Reakcije u čvrstom stanju

Reakcije su provedene i u čvrstom stanju, što je rezultiralo različitim produktima, ovisno o tome je li reakcija provedena bez (NG) ili u prisutnosti male količine otapala (LAG).

Produkt mljevenja bez prisutnosti otapala (NG) je bio svijetlo ružičasti prah i koji ukoliko se povrgne reakciji starenja iznad para vode daje kao produkt sitne crvene kristale.

Reakcija je izuzetno spora. Nakon tri mjeseca snimljen je difraktogram praha nastalog produkta, koji se može okarakterizirati jedino kao smjesa $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Slika 21.)



Slika 21. Usporedba difraktograma mehanokemijskog produkta (crno) s generiranimi iz kristalne strukture $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (plavo) i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (crveno)

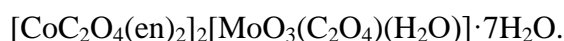
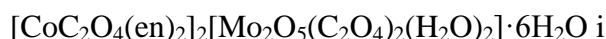
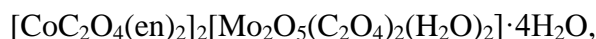
U slučaju sinteze potpomognute tekućinom dolazi do transformacije dinuklearnog oksalatomolibdatnog aniona u mononuklearni kompleks uz izdvajanje molibdenovog(VI) oksida te nakon par dana starenja nad parama vode dolazi do kristalizacij crvenonarančastog $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Isti produkt bilo je moguće dobiti mehanokemijskom sintezom potpomognutom s par kapi acetona iz $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ili u literaturi opisanom sintezom iz vodene otopine pri povišenoj temperaturi.²

Mehanokemijskom sintezom iz $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ potpomognutom s par kapi vode također dolazi do nastanka $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, no iskorištenje je značajno slabije zbog raspada dijela oksalatomolibdata na molibdenov(VI) oksid.

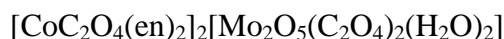
Osim reakcijskih uvjeta varirano je i vrijeme mljevenja (30 min, 45 min i 60 min), no ono nije utjecalo na nastajanje određenog produkta već samo na brzinu kristalizacije prilikom starenja. Zbog slabog iskorištenja i onečišćenja s molibdenovim(VI) oksidom, nije bilo moguće izvršiti termogravimetrijsku analizu mehanokemijskih produkata, osim u slučaju sinteze **4c** iz $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ uz par kapi acetona (Prilog 6.). Gubitak mase u prvom koraku (12,19%) odgovara dehidraciji i slaže se s izračunatim (13,85%). Uvjeti nastajanja čistih solvata $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ u čvrstom stanju za sada nisu poznati.

6. ZAKLJUČAK

U okviru ovog istraživanja reakcijama kompleksnih spojeva $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}$ i $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ priređene su kompleksne soli



Ispitani su uvjeti nastajanja kompleksa u vodenoj otopini i u čvrstom stanju primjenom mehanokemijske sinteze bez i uz prisutnost male količine otapala (acetona) te je primjenjena metoda starenja (aging). Također je ispitan utjecaj prisutnosti soli kalijevog klorida, različite koncentracije na nastajanje tetrahidratne i heksahidratne soli



- Ustanovljeno je da je za nastajanje tetrahidrata i heksahidrata ključnu ulogu ima volumen dodanog otapala i moguća je transformacija tetrahidratne u heksahidratnu formu povećanjem volumena vode.
- Dodatak kalijevog klorida neovisno o koncentraciji rezultirao je nastajanjem tetrahidrata kao konačnog produkta što upućuje na zaključak da povećanje ionske jakosti otopine pomiče ravnotežu u smjeru nastajanja tetrahidratne forme.
- Dodatak suviška oksalne kiseline dovodi do ubrzavanja kristalizacije produkata (tetrahidrata ili heksahidrata). Mala promjena pH vrijednosti otopine ne uzrokuje promjenu sastava produkta, ali dolazi do smanjenja topljivosti i tetrahidrata i heksahidrata.
- Mehanokemijski i primjenom metode starenja u parama vode došlo je do nastajanja kompleksa $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tj. došlo je do nastajanja monomerne oksalato molibdenske vrste.
- Reakcija u čvrstom stanju potpomognuta otapalom (acetona) ubrzala je reakciju nastajanja produkta u usporedbi s reakcijom bez acetona.
- Reakcijom $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}$ i $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ u vodenoj otopini uz zagrijavanje moguće je također prirediti $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kompleks.

7. LITERATURNA VRELA

1. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyoxometalate> (22. Travnja 2018.)
2. M. Cindrić, V. Stilinović, M. Rupčić, G. Medak, D. Šišak Jung, V. Vrdoljak, *CrystEngComm* **20** (2018) 1889-1898.
3. C. B. Mansfield, *A Theory of Salts: A Treatise on the Constitution of Bipolar (Two-memberd) Chemical Compounds*, London, MacMillan and Co., 1865.
4. https://en.wikipedia.org/wiki/Prussian_blue (16. Ožujka 2018.)
5. B.E. Douglas, D.H. McDaniel, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 1st ed., USA, Blaisdell Publishing Company, 1965., 338.-360. Str.
6. <https://en.wikipedia.org/wiki/Hexol> (22. Travnja 2018.)
7. B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, 1st ed., USA, Wiley-VCH, 2000., 214.-215.
8. C.F. Bell, *Modern Approach to Inorganic Chemistry*, London, Butterworth & Co. Limited, 1963., 262.-263.
9. J. A. McCleverty, T.J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*, vol. 6, 2nd ed., Elsevier Science, 2003., 21.-49.
10. C.R. Munteanu, K. Suntharalingam, *Dalton Trans.*, **44** (2015) 13796.-13808.
11. A. Müller, H. Bögge and E. Diemann, *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 52.-53.
12. J. A. McCleverty, T.J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*, vol. 4, 2nd ed., Elsevier Science, 2003., 416.-444.
13. N. Strukan, M. Cindrić, B. Kamenar, *Acta Cryst.* **56** (2000) 639.-641.
14. M. Mori, M. Shibata, E. Kyuno, K. Hoshiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **31** (1958) 291.-295.
15. M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, M. Devčić, Z. Veksil, B. Kamenar, *Inorganica Chim. Acta* **304** (2000) 260.-267.

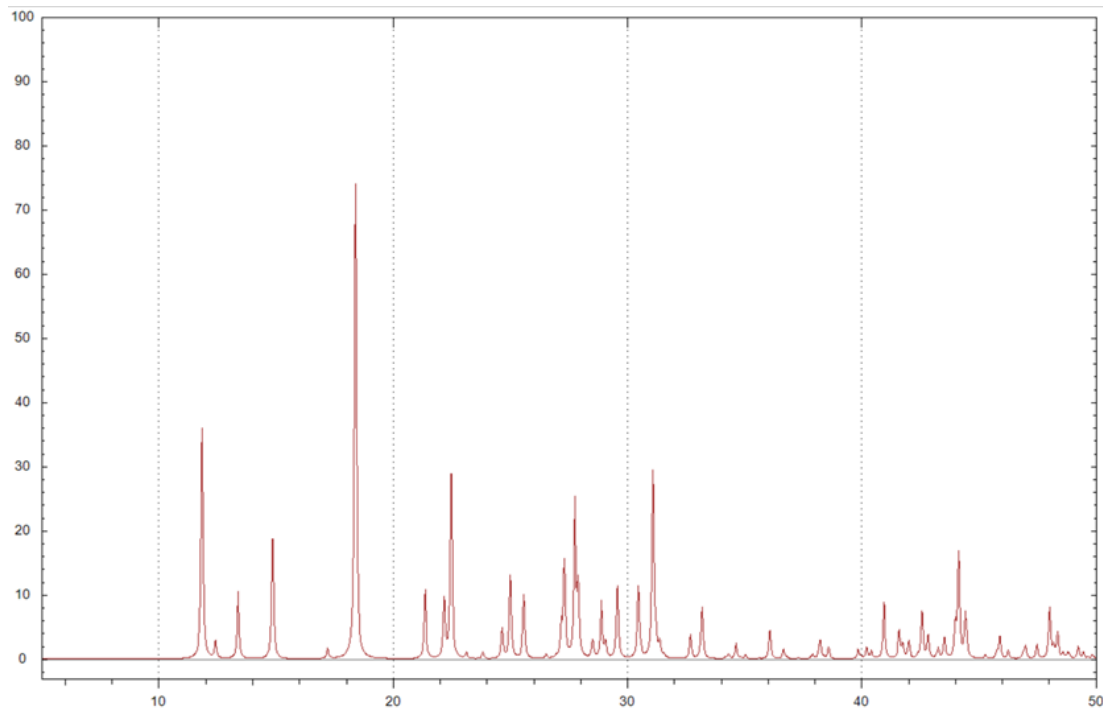
8. ZAHVALE

Prije svega zahvaljujem svojim roditeljima, što su bili voljni saslušati sve probleme na koje sam naišla u eksperimentalnoj izvedbi ovoga rada (iako u većini slučajeva nisu imali pojma o čemu pričam).

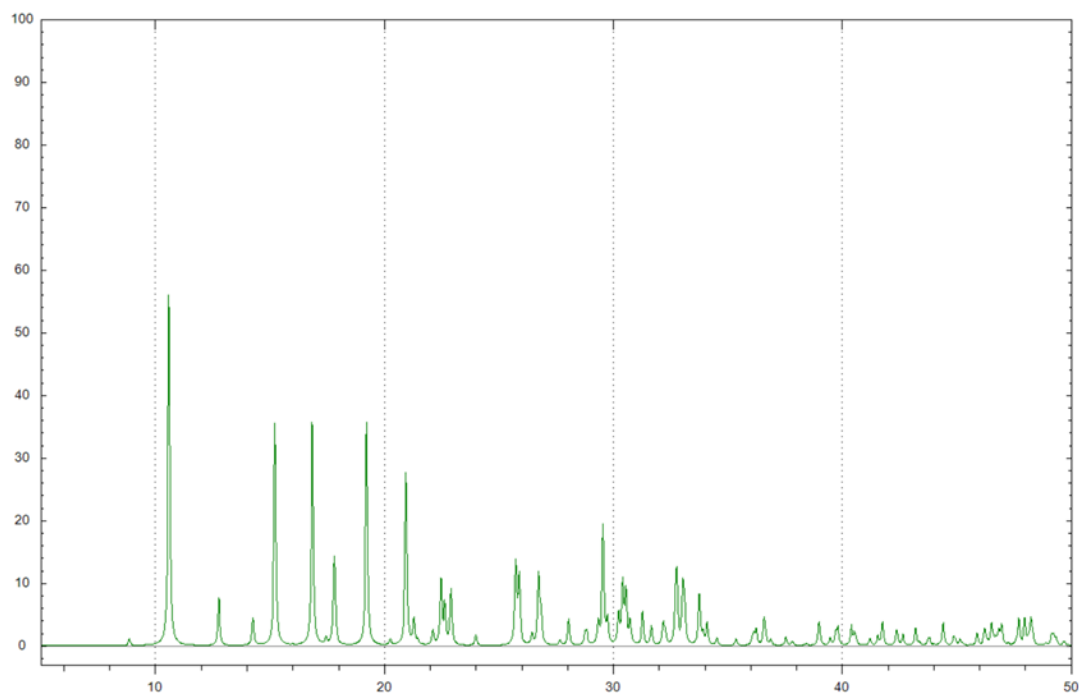
Zahvaljujem profesorici Marini Cindrić na potpori, razumijevanju i strpljenju, docentu Vladimiru Stilinoviću na korisnim savjetima i svim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju na ugodnoj atmosferi.

9. PRILOZI

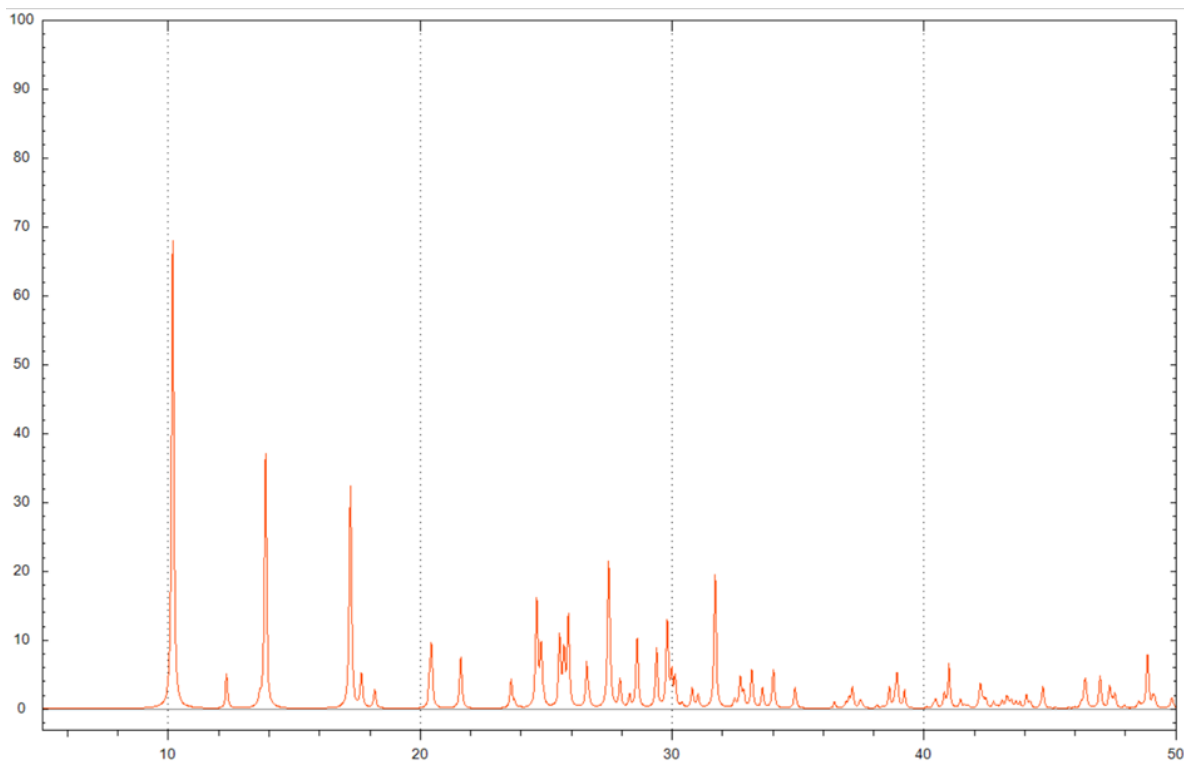
9.1. Difrakcija na polikristalnom uzorku



Prilog 1. Difraktogram $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$



Prilog 2. Difraktogram $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

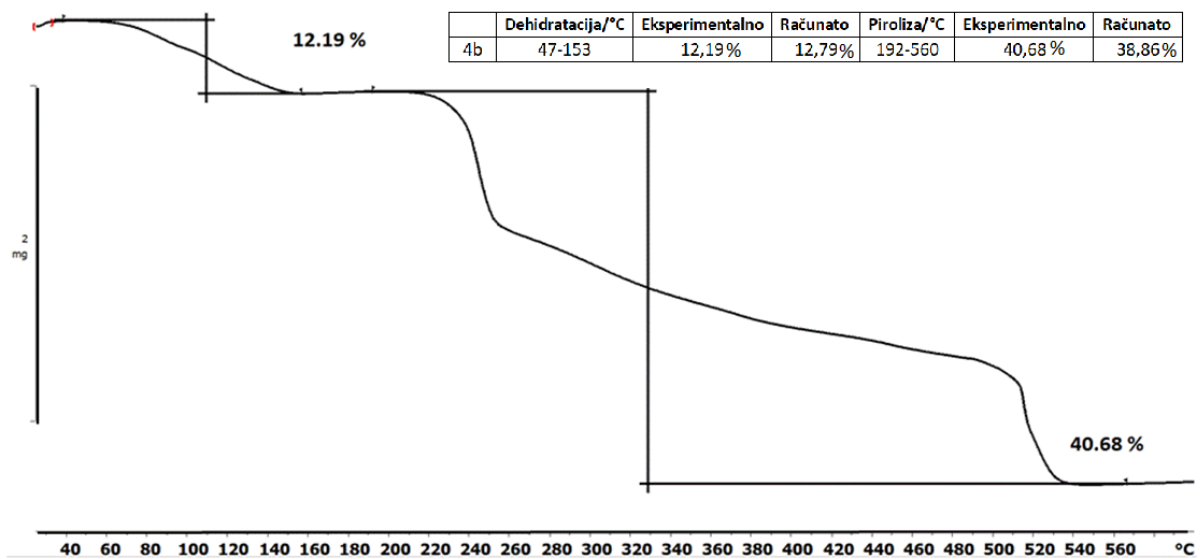


Prilog 3. Difraktogram $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$

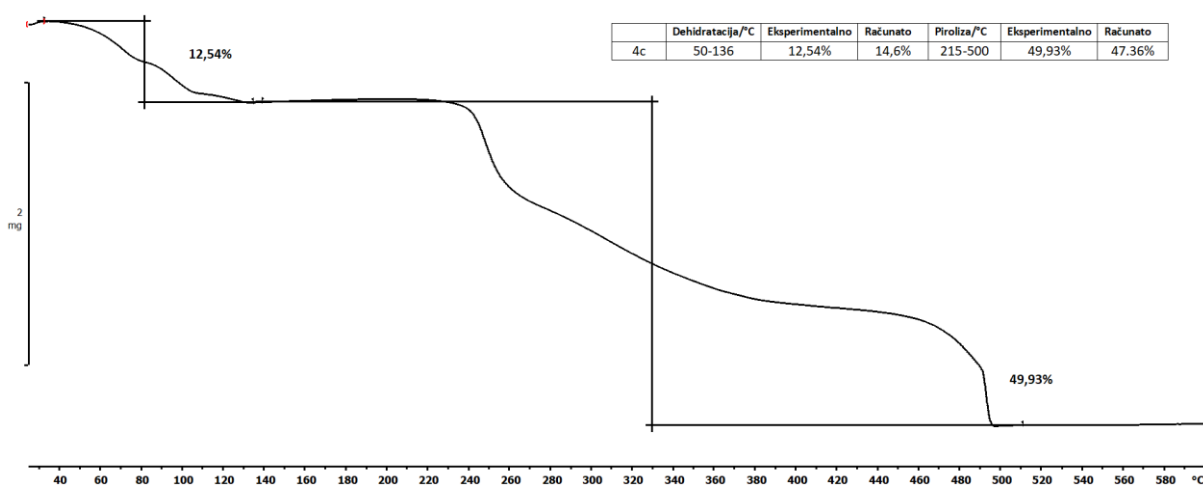
9.2. Termogravimetrijska analiza



Prilog 4. Termogram $[CoC_2O_4(en)_2]_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$



Prilog 5. Termogram $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Prilog 6. Termogram $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

10. SAŽETAK

Uvjeti nastajanja *bis*(etilendiamin)oksalatokobaltovih(III) soli s oksalatomolibdatima

Glorija Medak

Kemija oksalatomolibdata relativno je neistraženo područje. Iako je njihova polimerizacija pH ovisna kao i kod polioksomolibdata, oksalatni anion koordiniran na molibdenski(VI) centar sprječava trodimenzionalno povezivanje, pa je njihovo kondenziranje ograničeno na formiranje lanaca i prstenova. Jedan od ključnih parametara, koji također utječe na nastajanje produkta su veličina i ligandi koordinirani na metalni centar makrokationa.

Reakcijama $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}$ s $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ u vodenoj otopini pri različitim uvjetima uspješno su izolirani $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Koristeći iste polazne spojeve napravljena je i mehanokemijska sinteza u različitim uvjetima. Mljevenjem $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}$ s $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bez dodatka tekućine (NG) dolazi do nastanka smjese tetrahidratnog i heksahidratnog solvata $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, dok mljevenjem uz dodatak jedne kapi vode (LAG) dolazi do transformacije $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ u $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, zbog čega nastaje $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i molibdenov(VI) oksid.

Iako LAG mljevenjem $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}$ s $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ dolazi do nastanka $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ukoliko dodamo aceton dobit ćemo čisti produkt, dok se dodatkom vode određena količina oksalatomolibdatnog aniona raspadne na molibdenov(VI) oksid.

Ključne riječi: oksalatomolibdati, kompleksne soli, kobalt(III), molibden(VI)

11. SUMMARY

Conditions for formation of *bis*(ethylenediamine)oxalatocobalt(III) salts with oxalatomolybdates

Glorija Medak

The chemistry of oxalatomolybdates is relatively unexplored. Although, their polymerisation depends on pH, like in the case of polyoxomolybdates, oxalate anion coordinated on molybdenum(VI) center doesn't allow three-dimensional linkage, which means that their condensation is restricted to forming of linear and cyclic structures. One of the crucial parameters, which affect product formation are coordinated ligands and size of macrocations.

In the reaction of $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}$ with $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ in the water solution under different conditions $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ were successfully synthesized.

Using the same reactants, mechanochemical synthesis under different conditions was conducted. Neat grinding (NG) of $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}$ with $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ resulted in the mixture of tetrahydrate and hexahydrate solvate of $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, while liquid-assisted grinding (LAG) with water resulted in transformation of $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ to $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. The products of reaction are $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and molybdenum(VI) oxide.

Although in the liquid-assisted grinding with acetone of $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]\text{Cl}$ and $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{en})_2]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was formed, in the LAG synthesis with water some of the oxomolybdate anions transformed into molybdenum(VI) oxide.

Key words: oxalatomolybdates, complex salts, cobalt(III), molybdenum(VI)

12. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 15. veljače 1995. godine u Metkoviću. Osnovnoškolsko obrazovanje završila sam u OŠ Stjepana Radića u Metkoviću (2001.-2009.), nakon čega upisujem prirodoslovno-matematičko odjeljenje u Gimnaziji Metković (2009.-2013.). Tijekom osnovnoškolskog i srednješkolskog obrazovanja sudjelovala sam na županijskim natjecanjima iz geografije, biologije i kemije.

Po završetku srednjoškolskog obrazovanja 2013. upisujem preddiplomski studij kemije na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Tijekom 3. godine studiranja započinjem sa znanstveno-istraživačkim radom pod mentorstvom profesorice Marine Cindrić, što je rezultiralo objavljivanjem znanstvenog rada „*Supramolecular assembly of oxalatomolybdates controlled by the hydrogen bonding potential of Co(III)-amine cations*“, koji je objavljen 2018. u časopisu *CrystEngComm* na kojem sam jedan od koautora.

Nakon uspješno završenog preddiplomskog studija 2016. godine upisujem diplomski studij smjer anorganska i analitička kemija.

Od 2013. do 2018. Sudjelovala sam na Otvorenim danima Kemijskog odsjeka u sklopu svijeta kemije. Od 2014. do 2016. Sudjelovala sam na Primatijadi u znanstvenim radionicama.

Trenutno sudjelujem u organizaciji STEM igara.