

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

Juraj Nikolić
Tomislav Friganović

UTJECAJ AMINSKIH KOMPLEKSA KOBALTA(III) NA NASTAJANJE
POLIOKSOMOLIBDATA

Zagreb, 2015.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić, te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015.

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Literaturni pregled	2
2.1. Molibden i kemija molibdena	2
2.2. Kobalt i kemija kobalta.....	7
2.3. Karbonatni, nitritni i oksalatni ioni kao ligandi.....	9
3. Eksperimentalni dio	11
3.1. Priprava polaznih spojeva	11
3.1.1. Priprava kalijevog akva(oksalato)trisoksomolibdata(VI) monohidrata, $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$	11
3.1.2. Priprava kalijevog μ -okso-diakva(oksalato)tetraoksodimolibdata(VI) monohidrata, $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	11
3.2. Priprava spojeva koji sadrže kompleksne katione $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$, ili $[Co(CO_3)(NH_3)_6]^+$	12
a) Priprava kompleksa $[Co(NO_2)(NH_3)_5][MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$	12
b) Pokušaj priprave kompleksa $[Co(NO_2)(NH_3)_5][Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	13
c) Priprava kompleksa $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_3O_9(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$	14
d) Priprava kompleksa $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_4O_{11}(C_2O_4)_4(H_2O)] \cdot 5H_2O$	15
e) Priprava kompleksa $[Co_2(\mu-OH)_2(C_2O_4)_2(NH_3)_4] \cdot 3H_2O$	16
f) Pokušaj priprave kompleksa $[Co(CO_3)(NH_3)_4][Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$	18
3.3. Kemijska analiza produkata	19
3.3.1. Kvalitativno dokazivanje molibdena.....	19
3.3.2. Elementna (CHN) analiza.....	19
3.4. Instrumentne metode identifikacije produkta.....	20
3.4.1. Infracrvena spektroskopija	20
3.4.2. Termogravimetrijska analiza	21
3.4.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku	21
3.4.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu	21
4. Rezultati i rasprava	23
4.1. Izolirani kompleksni spoj $[Co(NO_2)(NH_3)_5][MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$	23
4.2. Pretpostavljeni kompleksni spoj $[Co(NO_2)(NH_3)_5][Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	27
4.3. Izolirani kompleksni spoj $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_3O_9(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$	28
4.4. Izolirani kompleksni spoj $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_4O_{11}(C_2O_4)_4(H_2O)] \cdot 5H_2O$	31
4.5. Izolirani kompleksni spoj $[Co_2(\mu-OH)_2(C_2O_4)_2(NH_3)_4] \cdot 3H_2O$	35
5. Zaključak	39
6. Popis literature	41

<u>7.</u>	<u>Dodatak</u>	43
<u>8.</u>	<u>Sažetak</u>	59
<u>9.</u>	<u>Abstract</u>	60
<u>10.</u>	<u>Životopisi</u>	61

1. UVOD

1. UVOD

Poliokso metalati su vrlo važna skupina spojeva u kemiji prijelaznih metala pete i šeste skupine periodnog sustava elemenata, u kojima se metalni ioni nalaze u najvišem oksidacijskom stanju. Važnost ove skupine spojeva proizlazi iz činjenice da su mnogi od njih našli primjenu u različitim područjima prirodnih i tehničkih znanosti, od medicine do industrije. Ta široka primjena posljedica je svojstava koja proizlaze iz njihove građe, ali i podložnosti promjeni oksidacijskih stanja metalnih centara. Ovo potonje čini ih pogodnim za primjenu u katalitičkim reakcijama bilo da se radi o biološkim ili industrijskim sustavima te u tehnici kao potencijalnim senzorima.

Najbolje istraženi poliokso metalati su poliokso molibdati i poliokso vanadati. Za nastajanje poliokso vrsta nužni su odgovarajući pH uvjetite kontrolom kiselosti odnosno bazičnosti reakcijske otopine moguće je kontrolirati nastajanje određene poliokso vrste. Do sada je priređeno i okarakterizirano mnogo različitih poliokso vrsta, od polimernih lanaca određene duljine, do beskonačnih lanaca, dvodimenzijskih mreža ili trodimenzijskih sfera. Osim okso kisikovih atoma na metalnom centru su još najčešće vezane skupine koje sadrže kisikove ili dušikove atome kao donore kako bi se zadovoljila koordinacijska sfera oko metalnog centra.

Poliokso molibdati su poliokso vrste koje kao centralni metalni ion sadrže molibden(VI) ili kombinaciju molibdena(VI) i molibdena(V). Kao što je već rečeno, imaju moguću vrlo široku primjenu, kako u industriji kao katalizatori do primjene u medicini zbog ustanovljenog potencijalnog protutumorskog djelovanja.

Jedan od ciljeva ovog rada bilo je ispitati utjecaj nastanka različitih poliokso vrsta ovisno o različitom naboju aminskog kompleksnog protu-iona kobalta. Do sada je u literaturi opisan samo jedan kompleks kobalta i molibdena koji sadrži protu-ion, kobaltov kompleksni kation, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, anionsku poliokso molibdatnu vrstu $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ i jodidni anion, I⁻. U sklopu ovog istraživanja kao protu-ioni korištena su tri amini kompleksi kobalta(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{5-n}\text{X}]^{m+}$ ($n = 0, 1$; $m = 1, 2, 3$; $\text{X} = \text{NH}_3, \text{NO}_2, \text{CO}_3$).

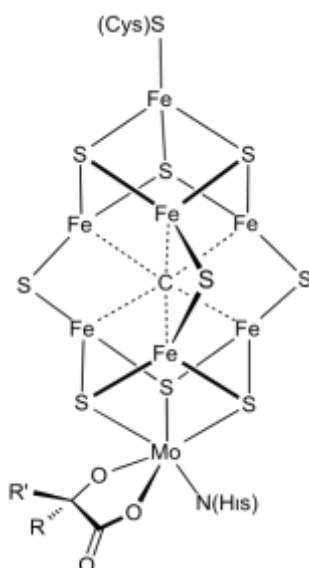
2. LITERATURNI PREGLED

2. LITERATURNI PREGLED

Molibden i kobalt ubrajaju se u skupinu elemenata koji imaju vrlo važnu ulogu u mnogim biološkim i industrijskim procesima. Binarni spojevi ovih elemenata iz skupine oksida i sulfida svoju primjenu nalaze kao katalizatori u mnogim industrijskim procesima.¹ U kemiji kobalta i molibdena susrećemo se sa spojevima različitih oksidacijskih stanja, geometrija i svojstava. Mnogi od tih kompleksnih spojeva mogu poslužiti kao modelni sustavi u tumačenju procesa koji se zbivaju u živom organizmu.

2.1. Molibden i kemija molibdena

Jedan od biološki važnih sustava u kojem sudjeluje molibden je enzim nitrogenaza. Ustanovljeno je da enzim nitrogenaza služi nekim organizmima, poput bakterija na korjenu leguminoza, kao katalizator fiksacije dušika iz zraka. U tom procesu ključnu ulogu ima kofaktor Fe-Mo, stehiometrijske formule Fe_7MoS_9 , a koji predstavlja gradivnu jedinicu enzima nitrogenaze (Slika 1.). Metalni ioni u kofaktoru služe kao mjesta vezivanja supstrata, a međusobno su premošteni sulfidnim mostovima. Terminalni Fe i Mo ioni su vezani za aminokiseline cistein (Fe-S vezom) i histidin (Mo-N vezom).



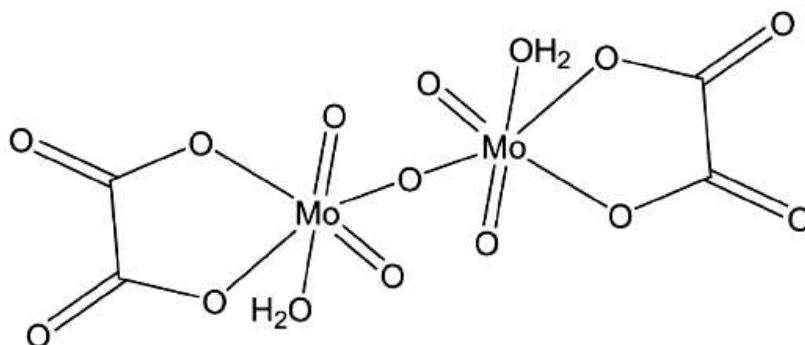
Slika 1. Kofaktor Fe-Mo.²

2. LITERATURNI PREGLED

U literaturi je opisan velik broj kompleksnih spojeva u kojima molibden ovisno o oksidacijskom stanju (od +2 do +6) stvara stabilne kompleksne vrste s ligandima koji kao donorne atome sadrže dušik i kisik, a koji mogu poslužiti kao modeli za složenije biološke sustave. Novija istraživanja spojeva molibdena pokazala su da spojevi molibdena iz skupine polioksometalata pokazuju izrazito antitumorsko i antivirusno djelovanje. Polioksomolibdati zauzimaju posebno mjesto u kemiji molibdena, a mogu se opisati kao spojevi koji sadrže okso jedinice MoO_6 , MoO_5 ili MoO_4 koje se međusobno povezuju preko kisikovih mostova u veće klustere.³ Ovaj tip spojeva najčešće se javlja kod elemenata pete i šeste skupine periodnog sustava, tj. kod vanadija, niobija, tantala, molibdena i volframa i nastaje pri različitim pH vrijednostima otopina.⁴ Kod takvih spojeva elektronska konfiguracija metalnog centra je d^0 ili d^1 te se uglavnom radi o anionskim vrstama. Nastajanje ovih vrsta povoljno je iz nekoliko razloga kao što su na pr. ionski radijus, prazne d-orbitale koje omogućuju izrazito povoljne π -interakcije metal-kisik te *trans* utjecaj kisikovih atoma na preostale ligande. Prvi spoj za koji je ustanovljeno da se radi o polioksometalatu bio je amonijev fosfomolibdat otkriven još davne 1826. godine.⁵

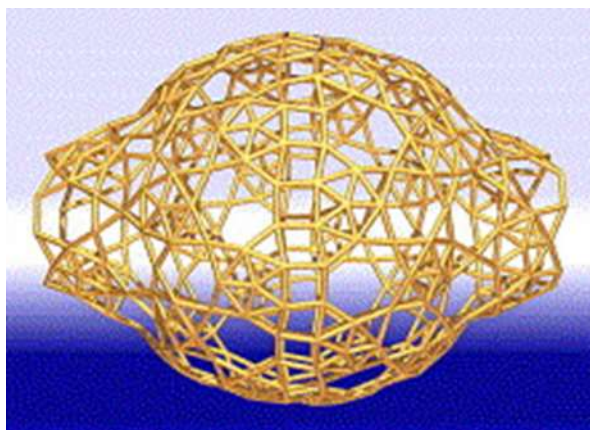
Kao što je rečeno, polioksometalati koji sadrže oksomolibdenske jedinice nazivaju se polioksomolibdati. Tijekom posljednjih tridesetak godina intenzivno su istraživani polioksomolibdati koji sadrže do osam molibdenskih podjedinica. Osim molibdenskih i kisikovih atoma najčešće sadrže i monodentatne ili didentatne ligande s kisikom i dušikom kao donorskim atomima (acetat, oksalat ili različiti aaminski derivati). Kao protu-ioni se najčešće javljaju alkalijski ili zemnoalkalijski metali. Sam protu-ion je od velike važnosti za kristalnu strukturu jer osim kompenzacije negativnog naboja, njegov radijus, a time i veličina je važan faktor stabilizacije čitave strukture. Tako su istraživanja dinuklearnih i polinuklearnih oksalato kompleksa molibdena(VI) formule $\text{X}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ i $\text{X}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (X=alkalijski metal) pokazala da nije moguće izolirati kompleks s litijem kao protu-ionom zbog malog radijusa litijevog iona.⁶

2. LITERATURNI PREGLED



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

Najveći do danas u literaturi opisani polioksomolibdat je $[\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}]^{x-}$ (Slika 3.) nastao povezivanjem manjih molibdenskih klastera.⁷



Slika 3. Mreža molibdenskih atoma $\{\text{Mo}_{368}\}$ iz $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca. } 1000 \text{ H}_2\text{O}$.⁷

Postupak sinteze polioksomolibdata s manjim brojem atoma, npr. do osam, je relativno jednostavan, ali ključnu ulogu ima pH otopine. Tako pri $\text{pH}=5$ nastaju MoO_5 jezgre, a već kod $\text{pH} = 3$ $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Kao otapalo se može koristiti voda, a od organskih otapala koriste se najčešće alkoholi (metanol, etanol) ili acetonitril. Kao što je već rečeno za sam nastanak kompleksne vrste važan je i protu-ion te se osim alkalijskih kationa koriste i piridinijevi, amonijevi te tetraalkilamonijevi kationi. Osim svoje strukture polioksomolibdatne vrste interesantne su i zbog postojanja intermolekularnih vodikovih veza različite jakosti, a koje

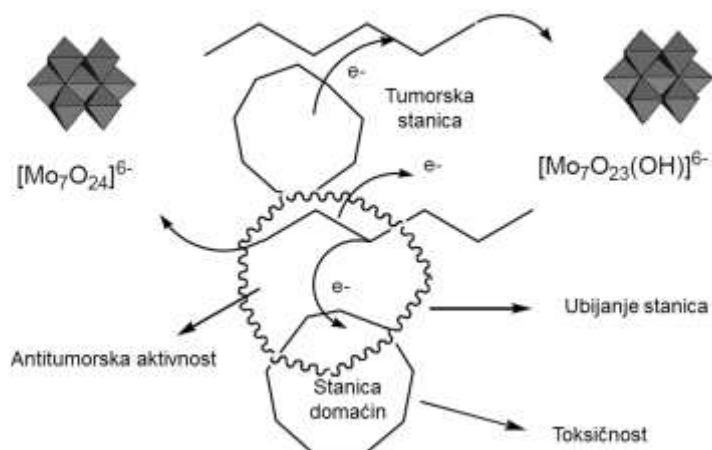
2. LITERATURNI PREGLED

također utječu na stabilnost i svojstva ove vrste spojeva.⁸ Najviše korišten sintetski postupak za dobivanje ovakvih spojeva je hidrotermalna odnosno solvotermalna sinteza. Ova vrsta sinteze razvila se unazad pedesetak godina kao postupak kojim bi se što bolje oponašali uvjeti nastanka minerala u zemljinoj kori, tj. povišeni tlak i temperatura. Reakcija se provodi u teflonskim autoklavima smještenim u čeličnim oklopima koji mogu podnijeti visok tlak. Pri ovom načinu sinteze temperatura na kojoj se reakcija provodi djelomično ovisi o prirodi samog otapala koje se koristi u reakcijskoj smjesi. Na ovaj način priređuje se izrazito širok spektar spojeva, od nanočestica, metaloorganskih mreža do minerala. Osim same jednostavnosti solvotermalne sinteze vrlo je bitna i kristaliničnost produkta koji se dobije, te se kod korištenja ove metode mogu očekivati kristali milimetarske skale.

Poliokso metalati imaju široku primjenu, i to zbog stabilnosti oksidacijskih stanja metala koji grade poliokso vrste, jer se radi o najvišim oksidacijskim stanjima elemenata 5. i 6. skupine periodnog sustava. Ovi spojevi svoju primjenu najčešće nalaze u analitičkoj kemiji, elektrokemiji, katalizi, u izradi senzora te u medicini. Čak 85% radova o poliokso metalatima se spominje u kontekstu katalize.⁹ Nedavno je priređen poliokso molibdat koji je kao protu-ion sadržavao *tris*(hidroksimetil)aminoetan i pokazao se kao izrazito selektivan reducens, jer može selektivno u smjesi klorata i bromata u otopini reducirati bromate. Kao vrlo dobri regioselektivni katalizatori nitriranja fenola pokazali su se molibdo vanadati, poliokso metalati koji su dobiveni parcijalnom zamjenom atoma molibdena vanadijem.¹⁰

Istraživanja u medicini su pokazala da poliokso metalatne vrste imaju izrazito antitumorsko i antivirusno djelovanje, ali u farmaceutskoj industriji su često zanemarivani jer nisu organske vrste. Zbog toga se daljnja istraživanja kreću prema funkcionaliziranju poliokso metalatnih vrsta raznim organskim i biološki aktivnim skupinama kako bi se poboljšala bioaktivnost i mogućnost prepoznavanja bioloških meta poput antitumorskih stanica. Prvi poliokso molibdat koji je pokazao antitumorsku aktivnost bio je heptamolibdat $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ koji na tumorske stanice djeluje oksidativno. Kada heptamolibdat uđe u tumorske stanice, dolazi do redukcije molibdena(VI) u molibden(V) pri čemu dolazi do razaranja tumorske stanice.¹¹ Važno je spomenuti da nemaju svi poliokso molibdati antitumorska djelovanja jer se određene poliokso vrste pri fiziološkom pH raspadaju na monomere.

2. LITERATURNI PREGLED



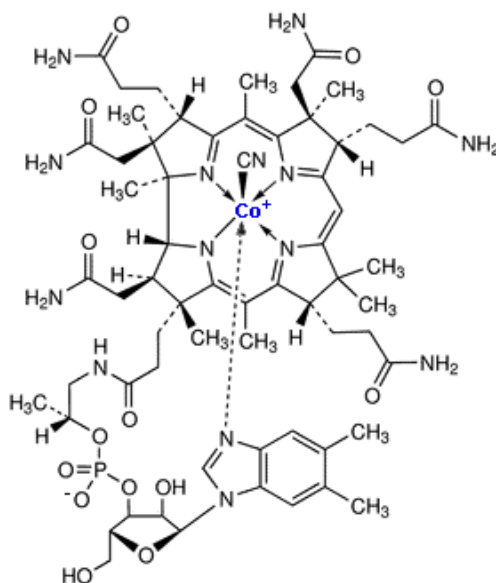
Slika 4. Pretpostavljeni antitumorski mehanizam polioksomolibdata.

Biološka aktivnost polioksomolibdata je do danas vrlo detaljno opisana u literaturi. Budućnost polioksomolibdatnih vrsta leži u njihovoj građi. Jedno od važnih svojstava ove vrste spojeva je i njihova fotokemijska osjetljivost koja dovodi do parcijalne redukcije pojedinih atoma u niže stabilno oksidacijsko stanje, +5. Kod poliokso-metalata $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ uočeno je da stajanjem na svjetlu mijenja boju iz bijele u ružičastu. Fotokemijska osjetljivost ovih okso vrsta određena je prirodom metalnog centra ali i liganda koji se veže na molibden.⁶

2. LITERATURNI PREGLED

2.2. *Kobalt i kemija kobalta*

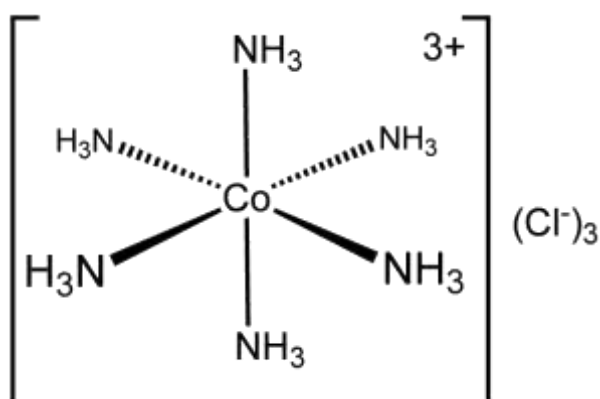
U kemiji kobalta središnje mjesto zauzimaju kompleksni spojevi iona kobalta(II) i kobalta(III). Poznato je da spojevi iona kobalta(III) imaju iznimno važnu ulogu u nekim procesima koji se odvijaju u ljudskom organizmu. Vjerojatno najpoznatiji primjer biološki aktivnog spoja kobalt(III) je cijanokobalamin, odnosno vitamin B₁₂ (Slika 5.).



Slika 5. Strukturna formula vitamina B₁₂.¹¹

Osnovu ovog vitamina čini jezgra koja je građena od četiri reducirana pirolna prstena koji su međusobno povezani dok kobalt čini središte molekule i čvrstim je kovalentnim vezama vezan za 4 dušikova atoma. Osim vitamina B₁₂ za ljudski organizam važni su i drugi kobalamini poput adenzilkobalamina i metilkobalamina. Potonja dva kobalamina rijetki su primjeri prirodnih organometalnih spojeva koji sadrže σ -vezu, kobalt-ugljik. Na kobalt(III) koordinirana su četiri pirolna prstena i jedan imidazolski dušik, slično kao što je koordinirano željezo(III) u hemoglobinu.¹³ Na preostalo, šesto, koordinacijsko mjesto kobalta u prirodnim kobalaminima σ -vezom vezana je adenzilna ili metilna skupina. Sam cijanokobalamin nije fiziološki aktivan, već su fiziološki aktivni navedeni adenzilkobalamin i metilkobalamin koji nastaju *in-vivo* iz vitamina B₁₂. Ukoliko organizmu manjka vitamina B₁₂, organizam nije u mogućnosti sintetizirati fiziološki aktivne kobalamine. Vitamin B₁₂ nužan je za odvijanje pretvorbe R-metilmalonil-CoA u R-sukcinil-CoA, te pretvorbe S-hemocisteina u S-metionin. Nedostatak vitamina B₁₂ rezultira pojavom perniciozne anemije koja u nekim slučajevima može biti smrtonosna.¹⁴

2. LITERATURNI PREGLED



Slika 6. Kompleks spoj kobalta(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Za razliku od molibdena kod kojeg se susrećemo s polioksido vrstama i u kojima je molibden u svom najvišem oksidacijskom stanju, oksido-kemija kobalta je zastupljena samo kroz binarne spojeve, tipa oksida, Co_2O_3 , CoO ili CoMO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ili Mo i mnogi drugi metali). Kobalt kao element prve prijelazne serije s elektronskom konfiguracijom $\text{Co} [\text{Ar}]3d^74s^2$ pokazuje trend smanjenja stabilizacije viših oksidacijskih stanja, a što je inače karakteristika ove serije elemenata.⁴ Za kemiju kobalta karakteristična su oksidacijska stanja +2 i +3, odnosno tetraedarska i oktaedarska koordinacija za komplekse kobalta(II) (d^7) i oktaedarska za komplekse kobalta(III) (d^6). Energije stabilizacije oktaedarskog odnosno tetraedarskog ligandnog polja u slučaju d^7 konfiguracije ne razlikuju se značajno, pa zbog relativno male energetske razlike možemo očekivati s jednakom vjerojatnošću obje geometrije kod kompleksa kobalta(II).

Kobalt(II) je u vodenoj otopini uglavnom prisutan kao heksaakva kation koji je u ravnoteži sa tetraakva kationom. Ispitivanja su pokazala da je ravnoteža u ovom slučaju znatno pomaknuta ka nastajanju heksakoordinirane kompleksne vrste. Primjer tetraedarskih kompleksa kobalta(II) su kompleksi s anionskim ligandima tipa $[\text{CoX}_4]^{2-}$ gdje je X najčešće halogenid, pseudohalogenid ili hidroksidni anion. Za komplekse kobalta(III) uobičajena je oktaedarska koordinacija, te ih karakterizira visoka kinetička stabilnost. Za rad na tumačenju mehanizama reakcija supstitucije i prijenosa naboja na kompleksima kobalta(III) znanstvenici H. Taube i M. Eigen dobili su Nobelove nagrade.¹⁵ Iz građe vitamina B_{12} , ali i drugih sličnih biološki aktivnih molekula koje nalazimo u kemiji kobalta vidljivo je da važno mjesto u koordinaciji na kobalt ima dušik odnosno molekule koje sadrže dušikov atom kao

2. LITERATURNI PREGLED

donor.

Kobalt(III) općenito tvori stabilne komplekse s ligandima koji su σ -donori i koji sadrže dušikove atome poput amonijaka, zatim etilendiamina ili etilendiamintetraoctene kiseline. Upravo to je bilo razlogom intenzivnog istraživanja kompleksnih spojeva kobalta(III) i kobalta(II) koordiniranih s NH_3 , etilendiaminom, bupridinom i sličnim ligandima a koji mogu poslužiti kao potencijalni modelni sustavi za mnogo složenije biološke sustave. Preparacija željenog kompleksa kobalta(III) vrši se uglavnom oksidacijom analognog kompleksa kobalta(II). Reakcije supstitucije liganada na kobaltu(III) kao centralnom metalnom ionu teku sporo pa su se kompleksni spojevi tipa $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_y]^{3-n}$ (na pr. X = halogenid, NH_3 , CO_3 , C_2O_4 , NO_2 ; y = 5,4; n = 0-2) pokazali kao pogodni modelni sustavi za tumačenja reakcijskih mehanizama u anorganskoj kemiji.¹⁴

2.3. Karbonatni, nitritni i oksalatni anioni kao ligandi

Prema HSAB (engl. *Hard Soft Acid Base*) teoriji karbonatni anion svrstava se u tvrde baze, a nastaje hidrolizom ugljikovog(IV) oksida. U reakcijama kompleksiranja karbonatnog liganda potrebno je kontrolirati pH vrijednost budući da se karbonatni anion može vrlo lako protonirati u kiselom mediju. Karbonatni anion može se vezati monodentatno ili didentatno na centralni metalni ion, ali je moguće i premošćujuće vezanje karbonatnog liganda. Zbog određene zahvatne udaljenosti (udaljenost atoma kisika preko kojih se didentatno veže ligand na metalni centar) radijus metalnog iona od velikog je značaja.¹⁶

Interesantan primjer kompleksa kobalta(III) na kojem je tumačeno postojanje vezne izomerije je kompleks $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Tu je svakako važno istaći da posebno mjesto u istraživanje izomerije koordinacijskih spojeva kobalta(III) pripada A. Werneru dobitniku prve Nobelove nagrade (1913.) iz područja anorganske koordinacijske kemije.¹⁷

Nitritni anion ambidentatni je ligand što znači da se može vezati na metalni centar preko atoma dušika ili preko atoma kisika. Ukoliko se veže preko kisikova atoma nastaje –nitrito kompleks, u slučaju vezanja preko dušikova atoma nastaje –nitro kompleks. U slučaju kada se veže preko kisika ($-\text{ONO}^-$) nitritni anion koji je relativno slab σ -donor te slabo cijepa ligandno polje. Kada se veže preko atoma dušika ($-\text{NO}_2^-$) nitritni anion je σ -donor i π -akceptor, te jako cijepa ligandno polje. Nitritni anion može se vezati i preko oba kisikova

2. LITERATURNI PREGLED

atoma na određeni metalni centar tvoreći kelatni kompleks (pri tome je važan radijus metala). Moguće je i premošćujuće vezanje nitritnog liganda na dva metalna centra (preko dušikova atoma na jedan atom metala, preko kisikova atoma na drugi). Također su poznati i kompleksi u kojima pojedini kisikov atom nitritnog aniona premošćuje dva metalna centra. Na sličan način, premostiti dva centra može i oksalatni ligand.⁴

Oksalat je je σ -donorski ligand, koji srednje jako cijepa ligandno polje, a prema HSAB teoriji ubraja se u tvrde baze. Oksalna kiselina najjednostavnija je dikarboksilna kiselina i njenom dvostrukom deprotonacijom nastaje oksalatni anion. Oksalatni anion nije naročito jaka baza pa može egzistirati kao dominantna vrsta i u neutralnoj otopini. Na metalni centar uglavnom se veže didentatno (preko kisikovih atoma), ali su poznati i brojni primjeri u kojima je oksalatni anion premošćujući ligand. Može li određeni metal ostvariti vezu s oksalatnim anionom kao ligandom ovisi u prvom redu o radijusu samog metala. Radijus metala mora biti manji (ali ne i mnogo manji) od zahvatne udaljenosti oksalatnog aniona.¹⁵

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. *Priprava polaznih spojeva*

Za dobivanje kompleksnih spojeva $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ i $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ korištene su komercijalno dostupne kemikalije: molibdenov(VI) oksid, MoO_3 , kalijev oksalat monohidrat, $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, oksalna kiselina dihidrat, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ i kalijev klorid, KCl . U okviru ovog rada kao polazni spojevi korišteni su i kompleksni spojevi kobalta(III), $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$, $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ i $[Co(CO_3)(NH_3)_4]NO_3$.¹⁸⁻²¹

3.1.1. *Priprava kalijevog akva(oksalato)trisoksomolibdata(VI) monohidrata, $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$*

U zasebnim čašama otope se kalijev oksalat (184 mg u 10 mL vode) i molibdenov(VI) oksid (144 mg u 10 mL vode). Otopine se pomiješaju u reakcijskoj tikvici te se smjesa zagrijava uz povratno hladilo tri sata. Tijekom reakcije dolazi do nastanka bijelog kristaliničnog produkta koji se profiltrira pri sniženom tlaku, ispere vodom i osuši. U svrhu potpunijeg iskorištenja otopina zaostala nakon izolacije produkta ostavi se stajati na sobnoj temperaturi. Produkt se čuva na tamnom mjestu zbog svoje fotokemijske osjetljivosti.

3.1.2. *Priprava kalijevog μ -okso-diakva(oksalato)tetraoksodimolibdata(VI) monohidrata, $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$*

U zasebnim čašama otope se kalijev klorid (0,75 g u 10 mL) i oksalna kiselina dihidrat (1,26 g u 10 mL). Otopine se pomiješaju i u reakcijsku smjesu se doda molibdenov(VI) oksid (1,46 g). Tako priređena smjesa se zagrijava pet sati uz povratno hladilo. Nakon provedene reakcije otopina se ostavi stajati na sobnoj temperaturi kako bi došlo do kristalizacije. Nakon nekoliko dana dolazi do taloženja bijelog kristalnog produkta koji se profiltrira pri sniženom tlaku, ispere vodom te osuši. Produkt se čuva na tamnom mjestu zbog svoje fotokemijske osjetljivosti.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.2. *Priprava spojeva koji sadrže kompleksne katione $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$, ili $[Co(CO_3)(NH_3)_6]^+$*

a) *Priprava kompleksa $[Co(NO_2)(NH_3)_5][MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$*

Reakcije otopina kompleksnih soli kobalta(III) i molibdena(VI), $[Co(NO_2)(NH_3)_5](NO_3)_2$ i $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$, napravljene su pri povišenoj i na sobnoj temperaturi.

REAKCIJA PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI (UZ POVRATNO HLADILO): smjesa otopina kompleksne soli $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$ (78 mg u 20 mL vode) i $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ (100 mg u 20 mL vode) zagrijavana je 4 sata. Nakon trideset minuta zagrijavanja otopina je postala narančasto obojena da bi nakon jednog sata poprimila crvenu boju. Daljnjim zagrijavanjem došlo je do promjene boje otopine u smeđu (nakon 2 sata zagrijavanja) što je ujedno bila i konačna promjena boje reakcijske otopine. Stajanjem otopine na sobnoj temperaturi, nakon 48 sati, došlo je do taloženja produkta (64 mg), za koji je ustanovljeno da je smjesa i koju nije bilo moguće razdvojiti, a time i identificirati.

REAKCIJA PRI SOBNOJ TEMPERATURI: otopina kompleksne soli $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$ (78 mg u 15 mL vode) i otopina $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ (78 mg u 15 mL vode) pomiješane su u čaši i smjesa je ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Stajanjem otopine na sobnoj temperaturi nakon dva dana nastali su narančasti pločasti kristali (109 mg).

Tablica 1. Količine reaktanata, dobivene mase produkata i iskorištenja za reakciju nastajanja kompleksne soli $[Co(NO_2)(NH_3)_5][MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$.

REAKCIJA	REAKTANTI	MASA / mg	MASA DOBIVENOG PRODUKTA	ISKORIŠTENJE
PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI	$[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$	78	0,064 g (smjesa)	-
	$K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$	100		
SOBNA TEMPERATURA	$[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$	78	0,109 g	77,78%
	$K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$	100		

3. EKSPERIMENTALNI DIO

b) *Pokušaj pripreve kompleksa $[Co(NO_2)(NH_3)_5][Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$*

Reakcije otopina kompleksnih soli kobalta(III) i molibdena(VI), $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$ i $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$, napravljene su pri povišenoj i na sobnoj temperaturi.

REAKCIJA PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI (UZ POVRATNO HLADILO): smjesa otopina kompleksne soli $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$ (66 mg u 20 mL vode) i $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (134 mg u 20 mL vode) zagrijavana je 4 sata uz povratno hladilo. Reakcijska smjesa je nakon trideset minuta zagrijavanja postala tamnonarančasto obojena, a nakon daljnjih petnaestak minuta crvena. Nakon dva i pol sata zagrijavanja zamijećeno je nastajanje crvene kristalne supstancije i praškastog produkta što je ujedno bila konačna promjena do kraja zagrijavanja. Količina nastalog produkata (smjese) tijekom reakcije bila je vrlo mala pa ga nije bilo moguće izolirati, a i daljnjim stajanjem otopine na sobnoj temperaturi nije bilo moguće izolirati produkt definiranog sastava.

REAKCIJA PRI SOBNOJ TEMPERATURI: otopina kompleksne soli $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$ (66 mg u 15 mL vode) i otopina $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (134 mg u 15 mL vode) pomiješane su u čaši. Momentalno je došlo do nastajanja bijelog pahuljastog taloga čija se količina stajanjem na sobnoj temperaturi postepeno smanjivala i nastajao je narančasti sitno kristalinični produkt. Stajanjem smjese na sobnoj temperaturi nakon tjedan dana opaženo je da je u čaši zaostala smjesa narančastog i bijelog pahuljastog taloga, koje nije bilo moguće razdvojiti.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

c) *Priprava kompleksa $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_3O_9(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$*

Reakcije otopina kompleksnih soli kobalta(III) i molibdena(VI), $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ i $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$, napravljene su pri povišenoj i sobnoj temperaturi uz stehiometriju 1:1.

REAKCIJA PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI (UZ POV RATNO HLADILO): smjesa otopine kompleksne soli $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (97 mg u 20 mL vode) i otopine $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ (103 mg u 20 mL vode) zagrijavana je 4 sata uz povratno hladilo. Boja otopine je ubrzo nakon početka zagrijavanja postala narančasta, a nakon trideset minuta dolazi do pojave narančastog taloga. Nastali produkt je izrazito sitan prah nastao u vrlo maloj količini. Smanjenje volumena otapala kao i duže stajanje otopine na sobnoj temperaturi nije dovelo do nastanka produkta u značajnijoj količini.

REAKCIJA PRI SOBNOJ TEMPERATURI: otopina kompleksne soli $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (53 mg u 15 mL vode) i otopina $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ (50 mg u 15 mL vode) pomiješane su u čaši. Momentalno je došlo do nastajanja bijelog pahuljastog taloga čija se količina stajanjem na sobnoj temperaturi postepeno smanjivala i nastajao je narančasti kristalni produkt. Stajanjem smjese na sobnoj temperaturi nakon 24 sata opaženo je da je došlo do potpune transformacije pahuljastog taloga i nastanka narančastih kristala kao jedinog produkta (80 mg).

Tablica 2. Količine reaktanata, dobivene mase produkata i iskorištenja za reakcije nastajanja kompleksne soli $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_3O_9(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$.

REAKCIJA	REAKTANTI	MASA / mg	MASA DOBIVENOG PRODUKTA	ISKORIŠTENJE
PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI	$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	97	-	-
	$K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$	103		
SOBNA TEMPERATURA	$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	50	0,080 g	57,99%
	$K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$	53		

3. EKSPERIMENTALNI DIO

d) *Priprava kompleksa $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_4O_{11}(C_2O_4)_4(H_2O)] \cdot 5H_2O$*

Reakcije otopina kompleksnih soli kobalta(III) i molibdena(VI), $[Co(NO_2)(NH_3)_5](NO_3)_2$ i $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$, napravljene su pri povišenoj i sobnoj temperaturi uz stehiometriju 1:1.

REAKCIJA PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI (UZ POVRATNO HLADILO): smjesa otopina kompleksne soli $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (62 mg u 20 mL vode) i otopina $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (100 mg u 20 mL vode) zagrijavana je 4 sata uz povratno hladilo. Boja otopine je ubrzo nakon početka zagrijavanja postala narančasta, a nakon trideset minuta dolazi do pojave narančastog taloga. Nastali produkt je bila smjesa koju nije bilo moguće izolirati u većoj količini i razdvojiti na temelju topljivosti ili nekim drugim odgovarajućim kemijskim postupkom.

REAKCIJA PRI SOBNOJ TEMPERATURI: otopina kompleksne soli $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (36 mg u 20 mL vode) i otopina $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (60 mg u 20 mL vode) pomiješane su u čaši. Momentalno je došlo do nastajanja bijelog pahuljastog taloga čija se količina stajanjem na sobnoj temperaturi postepeno smanjivala i nastajao je narančasti kristalni produkt. Stajanjem smjese na sobnoj temperaturi nakon sedam dana opaženo je da je došlo do potpune transformacije pahuljastog taloga i nastanka narančastih kristala kao jedinog produkta (70 mg).

Tablica 3. Količine reaktanata, dobivene mase produkata i iskorištenja za reakciju nastajanja kompleksne soli $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_4O_{11}(C_2O_4)_4(H_2O)] \cdot 5H_2O$.

REAKCIJA	REAKTANTI	MASA / mg	MASA DOBIVENOG PRODUKTA	ISKORIŠTENJE
PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI	$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	62	-	-
	$K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	100		
SOBNA TEMPERATURA	$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	36	0,070 g	31,41%
	$K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	60		

3. EKSPERIMENTALNI DIO

e) *Priprava kompleksa $[Co_2(\mu-OH)_2(C_2O_4)_2(NH_3)_4] \cdot 3H_2O$*

Reakcije pripreve kompleksa koji će sadržavati kompleksni kation $[Co(CO_3)(NH_3)_4]^+$ provedene su na sobnoj temperaturi reakcijama izmjene $[Co(CO_3)(NH_3)_4](NO_3)$ i $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ odnosno $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ u stehiometrijskom omjeru 1:1 i 2:1.

REAKCIJA PRI SOBNOJ TEMPERATURI: otopina kompleksne soli $[Co(CO_3)(NH_3)_4](NO_3)$ (76 mg u 20 mL vode) i otopina $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ (100 mg u 20 mL vode) pomiješane su u čaši. Momentalno je došlo nastanka mutne smeđe-crne otopine. Stehiometrijske količine reaktanata bile su 1:1. Stajanjem smjese na sobnoj temperaturi nakon nekoliko dana opaženo je da je došlo do nastajanja smjese taloga. Ukoliko se reakcija provede uz stehiometriju 2 : 1 uz iste volumene otapala, momentalno nastaje svijetli pahuljasti talog i otopina postaje tamnija. Stajanjem otopine na sobnoj temperaturi nastaje ljubičasta supstancija u formi tankih iglica i u vrlo maloj količini (10 mg). Uočeno je da se radi o nestabilnoj supstanciji budući da se kristali matiraju kada se izvade iz otopine.

REAKCIJA PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI (UZ POVRATNO HLADILO) : smjesa otopina $[Co(CO_3)(NH_3)_4](NO_3)$ (152 mg u 20 mL vode) i $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ (100 mg u 20 mL vode) zagrijavana je četiri sata. Početna boja otopine je ljubičasta, ali nakon petnaestak minuta zagrijavanja otopina postaje crno-smeđa te takva ostaje do kraja reakcije. Otopina je ostavljena na sobnoj temperaturi, ali nakon smanjenja volumena otapala i stajanja na sobnoj temperaturi oko mjesec dana nije došlo do nastanka produkta.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Tablica 4. Količine reaktanata, dobivene mase produkata i iskorištenja za reakciju nastajanja kompleksa $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

REAKCIJA	REAKTANTI	MASA / mg	MASA DOBIVENOG PRODUKTA	ISKORIŠTENJE
SOBNA TEMPERATURA (1:1)	$[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$	76	-	-
	$\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	100		
SOBNA TEMPERATURA (2:1)	$[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$	152	0,01 g	8,3%
	$\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	100		
PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI (2:1)	$[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$	152	-	-
	$\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	100		

3. EKSPERIMENTALNI DIO

f) *Pokušaj pripreve kompleksa $[Co(CO_3)(NH_3)_4][Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$*

Reakcije pripreve kompleksa koji će sadržavati kompleksni kation $[Co(CO_3)(NH_3)_4]^+$ i kompleksni anion $[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ provedene su na sobnoj temperaturi reakcijama izmjene u stehiometrijskom omjeru 1:1 i 2:1.

REAKCIJA PRI SOBNOJ TEMPERATURI: otopina kompleksne soli $[Co(CO_3)(NH_3)_4](NO_3)$ (44 mg u 15 mL vode) i otopina $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (100 mg u 15 mL vode) pomiješane su u čaši. Stehiometrijska količina reaktanata bila je 1:1. Stajanjem smjese na sobnoj temperaturi niti nakon mjesec dana nije uočeno nastajanje nikakvog produkta.

Ukoliko se reakcija provede uz stehiometrijski omjer reaktanata 2:1 i na sobnoj temperaturi miješanjem otopina došlo je do trenutačnog nastanka bijelog pahuljastog taloga koji je pri korištenim reakcijskim uvjetima ostao u otopini, nije došlo do nikakve transformacije u čvrstu krutinu koju bi bilo moguće izolirati.

REAKCIJA PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI (UZ POVRATNO HLADILO): ukoliko se reakcija provodi pri povišenoj temperaturi uz prethodno otapanje $[Co(CO_3)(NH_3)_4](NO_3)$ (89 mg u 20 mL vode) i $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (100 mg u 20 mL vode) i u trajanju od 4 sata uočeno je da također dolazi do nastajanja pahuljastog taloga, a otopina mijenja boju iz ljubičaste u smeđu. Ni ovim postupkom nije bilo moguće izolirati produkt definiranog sastava.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.3. *Kemijska analiza produkata*

3.3.1. *Kvalitativno dokazivanje molibdena*

Mala količina produkta se otopi u nekoliko mililitara koncentrirane klorovodične kiseline. Otopina se po potrebi malo zagrije te se u nju doda na vrh špatule cinka u prahu. Nakon toga otopini je dodano malo amonijeva tiocijanata. Promjena boje otopine iz žute u crvenu dokaz je da spoj sadrži molibden i to u formu molibdena(V), [MoO(NCS)].

3.3.2. *Elementna (CHN) analiza*

Elementna analiza provedena je u Centralnom analitičkom laboratoriju instituta Ruđer Bošković.

Tablica 5. Rezultati elementne analize priređenih kompleksa.

Kompleks	Računati udjeli i dobiveni analizom (u zagradi) u postocima		
	C	H	N
[Co(NO ₂)(NH ₃) ₅][MoO ₃ (C ₂ O ₄)(H ₂ O)] · H ₂ O	5,24 (7,10)	4,18 (2,46)	18,35 (16,98)
[Co(NH ₃) ₆] ₂ [Mo ₃ O ₉ (C ₂ O ₄) ₃] · 5H ₂ O	8,41 (6,67)	4,23 (3,87)	19,62 (16,14)
[Co(NH ₃) ₆] ₂ [Mo ₄ O ₁₁ (C ₂ O ₄) ₄ (H ₂ O)] · 5H ₂ O	7,67 (7,09)	3,06 (3,90)	13,42 (13,03)
[Co ₂ (μ-OH) ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃) ₄] · 3H ₂ O	12,13 (12,10)	3,56 (3,43)	14,15 (14,02)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.4. Instrumentne metode identifikacije produkata

3.4.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri snimljeni su metodom KBr pastile, na spektrometru Spectrum Two, PerkinElmer, u području 4000 cm^{-1} do 450 cm^{-1} s razlučivanjem od 4 cm^{-1} . Spektri su obrađeni u programskom paketu PerkinElmer Spectrum 10.4.2.

TABLICA 6. Najvažnije vrpce svih izoliranih kompleksa.

Kompleks	$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\nu_s(\text{NH}_3)/\text{cm}^{-1}$	3261,34	3288,5
$\nu(\text{H}_2\text{O})/\text{cm}^{-1}$	3400-3200*	3400-3200*
$\nu_a(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	1720,03; 1698,36	1710,7
$\delta_a(\text{HNH})/\text{cm}^{-1}$	1651,18	1668,19
$\nu_s(\text{CO}) + \nu(\text{CC})/\text{cm}^{-1}$	1401,53	1407,38
$\nu_a(\text{CO}) + \nu(\text{CC})/\text{cm}^{-1}$	1312,48	1343,07
$\delta_s(\text{HNH})/\text{cm}^{-1}$	1278,17	1282,1
$\nu(\text{MoO}_t)/\text{cm}^{-1}$	899,68	*
$\nu_s(\text{CO}) + \delta(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	842,34	834,82
$\nu(\text{Mo}_2\text{O}_b)/\text{cm}^{-1}$	804,95	825-800*
$\rho_r(\text{NH}_3)/\text{cm}^{-1}$	593,93	*
Kompleks	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\nu_s(\text{NH}_3)/\text{cm}^{-1}$	3429,11	3444,67
$\nu(\text{H}_2\text{O})/\text{cm}^{-1}$	3301,43	3400-3200*
$\nu_a(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	1750-1650*	1750-1650*
$\delta_a(\text{HNH})/\text{cm}^{-1}$	1654,69	1670
$\nu_s(\text{CO}) + \nu(\text{CC})/\text{cm}^{-1}$	1399,54	1401,05
$\nu_a(\text{CO}) + \nu(\text{CC})/\text{cm}^{-1}$	1343,71	1327,45
$\delta_s(\text{HNH})/\text{cm}^{-1}$	1278,99	1300-1200*
$\nu(\text{MoO}_t)/\text{cm}^{-1}$	891,63	-
$\nu_s(\text{CO}) + \delta(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	848,2	850-825*
$\nu(\text{Mo}_2\text{O}_b)/\text{cm}^{-1}$	789,05	-
$\rho_r(\text{NH}_3)/\text{cm}^{-1}$	675,91	*

*zbog širine vrpce ili previše prekrivanja vrpce, označene vrpce se ne mogu točno asignirati u spektru

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.4.2. *Termogravimetrijska analiza*

Termogravimetrijska analiza provedena je na termovagi Mettler TG50, u atmosferi kisika od 25 do 600 °C, brzinom 10 °C po minuti. Termogrami su obrađeni u programskom paketu Mettler STAR^e 9.01.

3.4.3. *Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku*

Difraktogrami polikristalnog uzorka prikupljeni su pomoću PW3710 difraktometra. Korišteno je MoK α zračenje. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je programski paket Philips X'Pert.

3.4.4. *Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu*

Intenziteti refleksa prikupljeni su pomoću Oxford Diffraction Xcalibur CCD difraktometra. Korišteno je MoK α zračenje valne duljine 0,717 Å. Kristalna struktura je određena upotrebom programa WinGX i SHELXS97.²² Strukture su vizualizirane u programu Mercury 3.3.²³

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Tablica 7. Osnovni kristalografski podaci za dobivene komplekse.

Kompleks	$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kristalni sustav	Rompski	Trikliniski
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> / Å	27,0371(12)	10,1873(6)
<i>b</i> / Å	7,9845(3)	13,1994(7)
<i>c</i> / Å	6,4776(3)	13,2376(8)
α / °	90	79,232(4)
β / °	90	83,933(5)
γ / °	90	77,603(5)
<i>V</i> / Å ³	1398,37	1703,90(17)
Kompleks	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kristalni sustav	Rompski	Monoklinski
Prostorna grupa	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	10,5673(6)	14,1191(11)
<i>b</i> / Å	16,2281(11)	10,4015(9)
<i>c</i> / Å	23,4861(13)	10,3597(7)
α / °	90	90
β / °	90	104,881(8)
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	4027,57	1470,4

4. REZULTATI I RASPRAVA

4. REZULTATI I RASPRAVA

Ispitivanje reakcija zamjene alkalijskog kationa u kompleksima molibdena(VI), $K_2[MoO_3(C_2O_4(H_2O))]$ i $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, kompleksnim kationima kao što su $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ i $[Co(CO_3)(NH_3)_4]^+$ dovelo je do zanimljivih rezultata i izolacije kompleksnih spojeva koji do danas nisu opisani u literaturi. Izolirani kompleksni spojevi priređeni su reakcijama koje su se odvijale pri sobnoj temperaturi i u vodenoj otopini i jedino u slučaju reakcije s kompleksnim kationom $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ došlo je samo do zamjene kationskih vrsta uz zadržavanje anionskih vrsta $[MoO_3(C_2O_4(H_2O))]^{2-}$ i $[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$.

4.1. Izolirani kompleksni spoj $[Co(NO_2)(NH_3)_5][MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$

Tijekom pripreve kompleksnog spoja $[Co(NO_2)(NH_3)_5][MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ prvo je nastao bijeli pahuljasti talog, koji je stajanjem otopine na sobnoj temperaturi nakon nekoliko dana prešao u narančastu kristalnu supstanciju (Slika 7).



Slika 7. Kristali kompleksnog spoja $[Co(NO_2)(NH_3)_5][MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$.

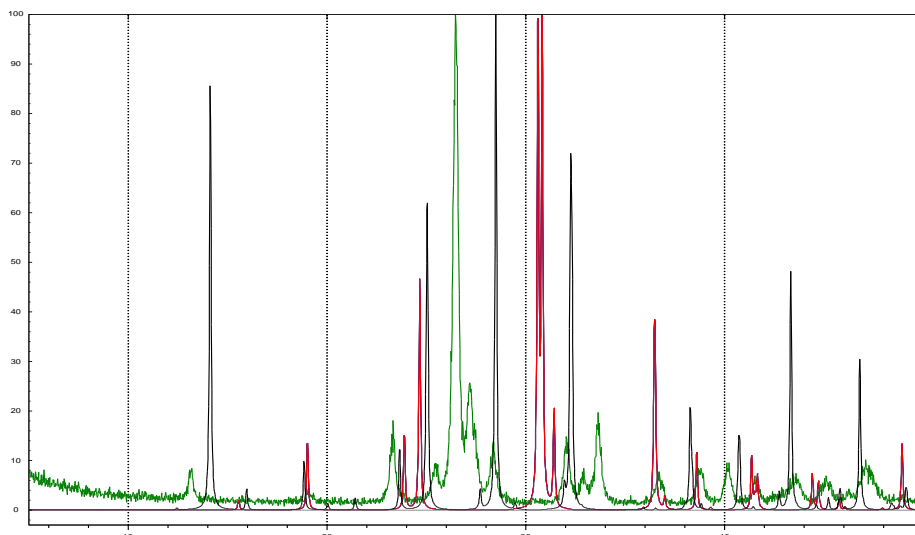
S ciljem ispitivanja svojstava dobivene kristalne supstancije, uzorak je zagrijavan u sušioniku na 150 °C. Zagrijavanje je provedeno dva sata tj. do konačne promjene boje iz narančaste u smeđu. Usporedbom infracrvenih spektara ali i na temelju rezultata elementne i termogravimetrijske analize moglo se zaključiti da je promjena boje izazvana samo izlaskom molekula vode. Difrakcija rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku je pokazala da zagrijavanjem ne dolazi do većih strukturnih promjena u samom spoju.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Infracrveni spektar narančastog kompleksa, $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, sadržavao je dvije jake vrpce na 875 cm^{-1} i 848 cm^{-1} što se može pripisati vibraciji istezanja veze molibden-kisik (terminalni), MoO_t . Jake vrpce uočene na 1690 i 1311 cm^{-1} mogu se pripisati asimetričnom odnosno simetričnom istezanju CO_2 veza. Prema literaturnim podacima oko 1310 cm^{-1} javljaju se i vrpce koje su posljedica deformacije veza NH_3 skupine, $\delta(\text{NH}_3)$ i istezanja veza NO_2 skupine, $\nu(\text{NO}_2)$ pa su opažene vrpce u tom području (1311 , 1278 i 1343 cm^{-1}) posljedica preklapanja apsorpcijskih maksimuma koji potječu od $\nu_s(\text{CO}_2)$, $\delta(\text{NH}_3)$ i $\nu(\text{NO}_2)$. Vrlo jaka vrpca na 1426 cm^{-1} može se pripisati asimetričnom istezanju veza NO_2 skupine. Prema literaturnim podacima vrpca istezanja veza Co-NO_2 pojavljuje se između 520 i 499 cm^{-1} . U spektru dobivenog našeg kompleksa uočene su tri vrpce na 522 , 516 i 486 cm^{-1} , a koje se mogu pripisati istezanju Co-NO_2 veza. Vrlo jaki apsorpcijski maksimum u području oko 3268 cm^{-1} potječe od istezanja veza O-H iz molekula vode, a s obzirom da se radi o proširenoj vrpci nedvojbeno ukazuje na postojanje vodikovih veza u kompleksu, a što je i potvrđeno rentgenskom strukturnom analizom.

Zanimljiv rezultat dala je termogravimetrijska (TG) analiza. Tijekom zagrijavanja uzorka u temperaturnom intervalu od $73 \text{ }^\circ\text{C}$ do $170 \text{ }^\circ\text{C}$ uzorak na masi gubi $7,67\%$ što odgovara gubitku dviju molekula vode, kristalne i koordinirane. Nakon toga je došlo do raspada ostatka molekule koji se odvijao u jednom koraku i pri $360 \text{ }^\circ\text{C}$ proces termičke razgradnje je bio završen. Konačni produkt razgradnje bio je ljubičasti kristalinični kobaltov molibdat, CoMoO_4 koji je podvrgnut difrakciji rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku. Usporedbom dobivenog difraktograma praha s difraktogramima praha nekoliko različitih formi CoMoO_4 opisanih u literaturi ustanovljeno je da se difraktogram praha našeg uzorka ne podudara s dosada poznatim formama kobaltovih molibdata. Preklopljeni difraktogrami praha uzoraka kobaltovih molibdata opisanih u literaturi i našeg uzorka prikazani su na slici 8.²⁴

4. REZULTATI I RASPRAVA

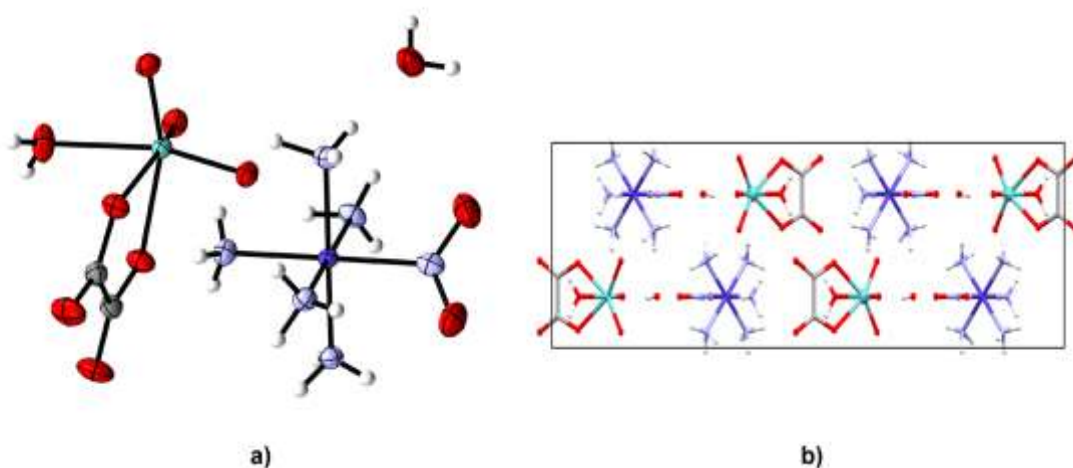


Slika 8. Difraktogrami praha uzoraka $\text{CoMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (zeleno – dobiveni, crveno i crno – već poznati u literaturi).

Dobivenom kobaltovom molibdatu, $\text{CoMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ snimljen je infracrveni spektar koji se sastojao od nekoliko vrpce karakterističnih za ovu vrstu spojeva i to dvije vrpce vrlo jakog intenziteta na 949 i 648 cm^{-1} , te vrpce srednjeg intenziteta na 438 cm^{-1} a što se može pripisati vibracijama istezanja metal-kisik. Spektar sadrži i jaku vrpču na 3436 cm^{-1} kao i vrpču srednjeg intenziteta na 1630 cm^{-1} a što upućuje na prisutnost molekula vode u sastavu ovog kobaltovog molibdata. U literaturi je opisano nekoliko polimorfnih formi ovog miješanog oksida koji se osim strukturom razlikuju i bojom. Prema preliminarnim rezultatima difrakcije rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku radi se o tzv. niskotemperaturnoj α -formi koja je u literaturi opisana kao tamnozeleno supstancija.²⁵

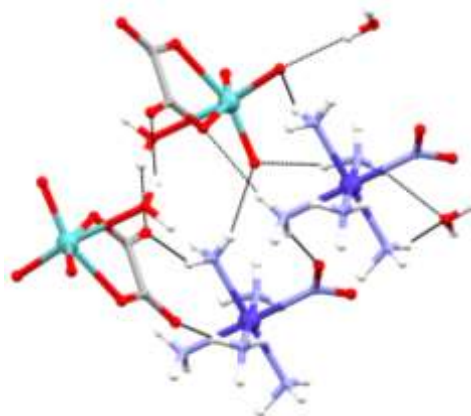
Kristalizacijom iz vodene otopine dobiveni su i kristali zadovoljavajućih karakteristika za rentgensku difrakciju na jediničnom kristalu te je kompleksu bilo moguće odrediti molekulska i kristalnu strukturu. Ustanovljeno je da se radi o kompleksnom spoju koji je građen od kompleksnog kationa kobalta(III) i anionskog kompleksa molibdena(VI), a što se može vidjeti na slici 9.

4. REZULTATI I RASPRAVA



Slika 9. a) Kristalna struktura kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) Pakiranje molekula duž osi c.

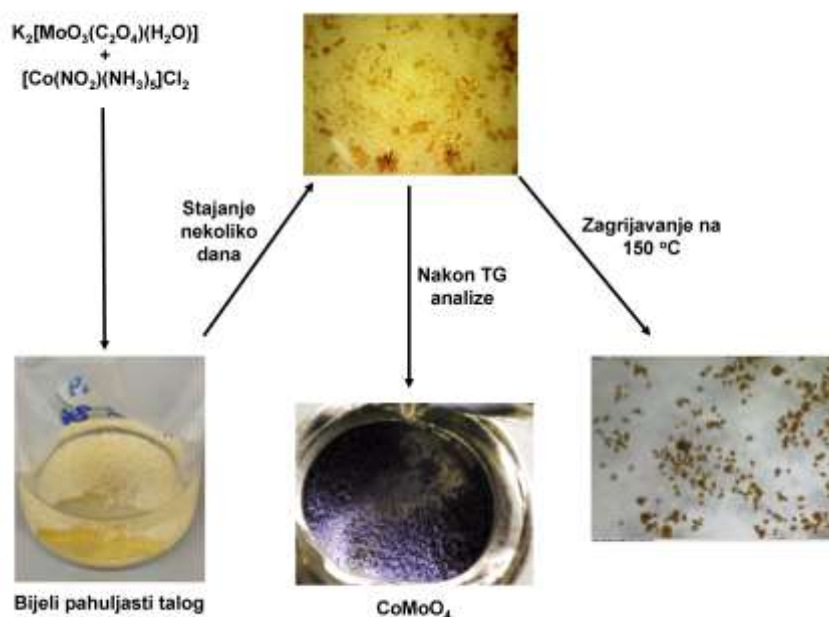
Također je ustanovljeno da u sastav kompleksa ulazi i jedna molekula vode koja je povezana vodikovom vezom s terminalnim kisikovim atomom MoO_3 skupine. Na slici 10 dan je prikaz vodikovih veza nađenih u strukturi



Slika 10. Prikaz vodikovih veza u kompleksu $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Detaljnim pretraživanjem kristalografske baze podataka utvrđeno je kako je dobiveni spoj drugi do danas u literaturi opisani spoj koji sadrži kompleksni kation kobalta i $\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)$ skupinu u anionu. Prvi priređeni i okarakterizirani spoj koji je u svom sastavu sadržavao $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ anion bio je kompleks sastava $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$. [23]

4. REZULTATI I RASPRAVA



Slika 11. Shematski prikaz pripreme i identifikacije izoliranog kompleksnog spoja $[Co(NO_2)(NH_3)_5][MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$.

4.2. Pretpostavljena formula kompleksnog spoja $[Co(NO_2)(NH_3)_5][Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$

Reakcija u kojoj je kao izvor anionske vrste korišten kompleks $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ odvijala se na identičan način kao i opisana reakcija s $[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)]^{2-}$ anionom. Dobiven je također narančasti sitno kristalni produkt kojem nije bilo moguće odrediti kristalnu i molekulsku strukturu. Podatci dobiveni iz rezultata elementne i termogravimetrijske analize, infracrvenih spektara i rentgenograma praha upućivali su na zaključak da je i ovdje došlo do zamjene alkalijskog kationa, kompleksnim kationom kobalta(III) i da je nastao spoj čiji sastav možemo opisati formulom, $[Co(NO_2)(NH_3)_5][Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$. U infracrvenom spektru kompleksa opažen je jaki apsorpcijski maksimum na 672 cm^{-1} i nešto slabiji na 785 cm^{-1} , a koji upućuju na postojanje Mo_2O_6 veze koju nalazimo u $[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ anionu. Položaji vrpce karakterističnih za simetrična i asimetrična istežanja kao i deformacije veza funkcionalnih skupina prisutnih u ispitivanom kompleksu bili su u skladu s podacima iz literature i njihov položaj se vrlo malo razlikovalo od položaja istih u prethodno opisanom kompleksu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.3. *Izolirani kompleksni spoj [Co(NH₃)₆]₂[Mo₃O₉(C₂O₄)₃] · 5H₂O*

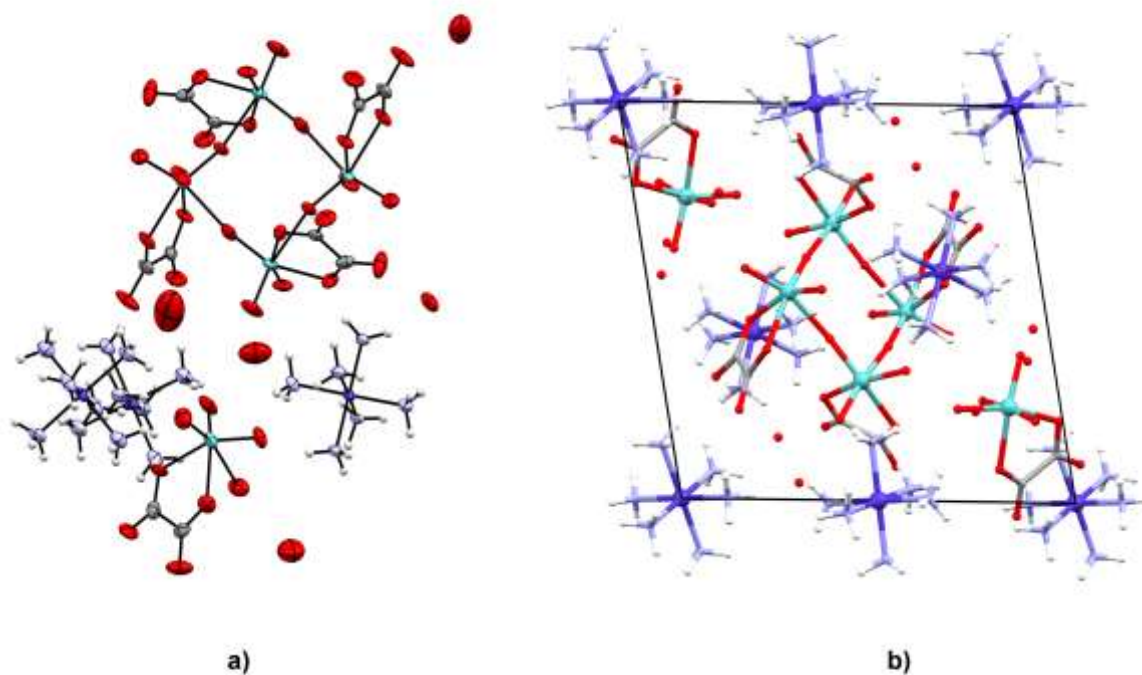
U slučaju kada je korišten heksaaminkobalt(III) kao protu-ion dobiven je kompleks sastava [Co(NH₃)₆]₂[Mo₃O₉(C₂O₄)₃] · 5H₂O, ali tijekom njegova nastanka bio je vrlo sličan prethodno opisanom kada je došlo do nastajanja [Co(NO₂)(NH₃)₅][MoO₃(C₂O₄)(H₂O)] · H₂O. Naime, i tijekom reakcije [Co(NH₃)₆](NO₃)₃ i K₂[MoO₃(C₂O₄)(H₂O)] dobiven je bijeli pahuljasti talog, koji stajanjem prelazi u narančastu kristalnu supstanciju. Priređeni kompleks identificiran je na osnovi podataka elementne i termogravimetrijske analize, podataka iz infracrvenih kao i podataka difrakcije na polikristalnom uzorku.

U infracrvenom spektru kompleksa opaženi su apsorpcijski maksimumi karakteristični za istezanja veza MoO_t i Mo₂O_b i to kao jake vrpce na 925 i 902 cm⁻¹ odnosno na 835 i 815 cm⁻¹. U području od 1710-1343 cm⁻¹ opažene su četiri vrpce koje se mogu pripisati simetričnom i asimetričnom istezanju ν(CO) odnosno ν(CO) + ν(CC). U području od 3402-3288 cm⁻¹ pojavljuju se dva proširena maksimuma, a posljedica su preklapanja apsorpcijskih vrpce ν(H₂O) i ν_s(NH₃). Prošireni apsorpcijski maksimum upućuje na postojanje vodikovih veza u kompleksu, a što je i potvrđeno rentgenskom strukturnom analizom.

Tijekom termogravimetrijske analize razgradnja kompleksa je započela već pri 55 °C i odvijala se je u jednom koraku. Na temperaturi od oko 400 °C postupak razgradnje je završio i kao konačni produkt je dobiven ljubičasti prah koji je podvrgnut difrakciji rentgenskih zraka i ustanovljeno je da se radi o istoj polikristalnoj formi kobaltova molibdata, CoMoO₄ · nH₂O koji je dobiven i pri prethodno opisanom eksperimentu.

Na temelju svih podataka dobivenih primijenjenim metodama identifikacije moglo se zaključiti da je došlo do nastanka novog kompleksa čija je molekulska i kristalna struktura određena na temelju difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Ono što je uočeno je da se radilo o novoj kompleksnoj vrsti u kojoj nije došlo samo do zamjene alkalijskog kationa već je došlo i do polimerizacije okso-vrsta molibdena prisutnih u otopini. Nastao je kompleks građen od tetramerne jedinice gdje su MoO₃(C₂O₄) skupine premoštene kisikovim atomima, monomerne MoO₃(C₂O₄)(H₂O) jedinice i [Co(NH₃)₆]³⁺ kompleksnih kationa kao protu-iona. Na sljedećoj slici (Slika 12.) dan je prikaz strukturne formule dobivenog kompleksa kao i prikaz pakiranja molekula duž osi a.

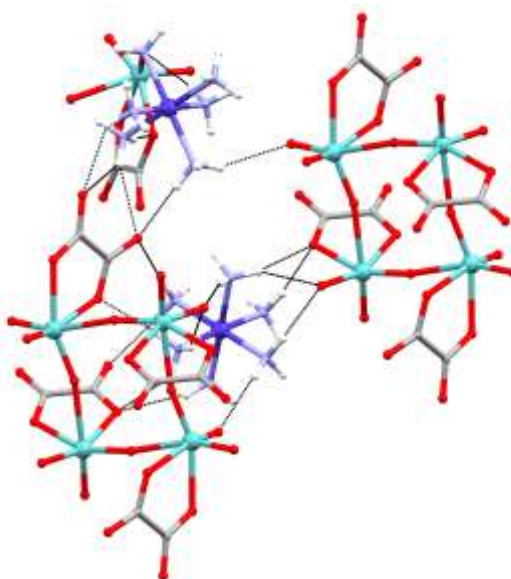
4. REZULTATI I RASPRAVA



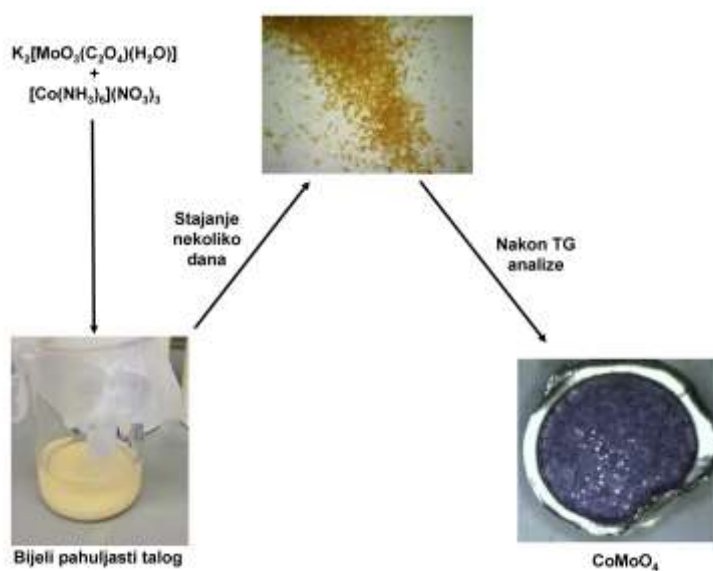
Slika 12. a) Kristalna struktura kompleksa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; b) Pakiranje u jediničnoj ćeliji duž osi a.

Izolirani kompleks je bila stabilna vrsta čija stabilnost je posljedica i postojanja mreže vodikovih veza između kompleksnih kationa i tetramernih odnosno monomernih jedinica aniona. Na sljedećoj slici (Slika 13.) može se vidjeti ta mreža vodikovih veza koje postoje između vodikovih atoma amino skupina koordiniranih na kationu i okso kisikovih atoma MoO_3 skupina.

4. REZULTATI I RASPRAVA



Slika 13. Mreža vodikovih veza u $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksu.



Slika 14. Shematski prikaz priprave i identifikacije kompleksa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.4. Izolirani kompleksni spoj $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_4O_{11}(C_2O_4)_4(H_2O)] \cdot 5H_2O$

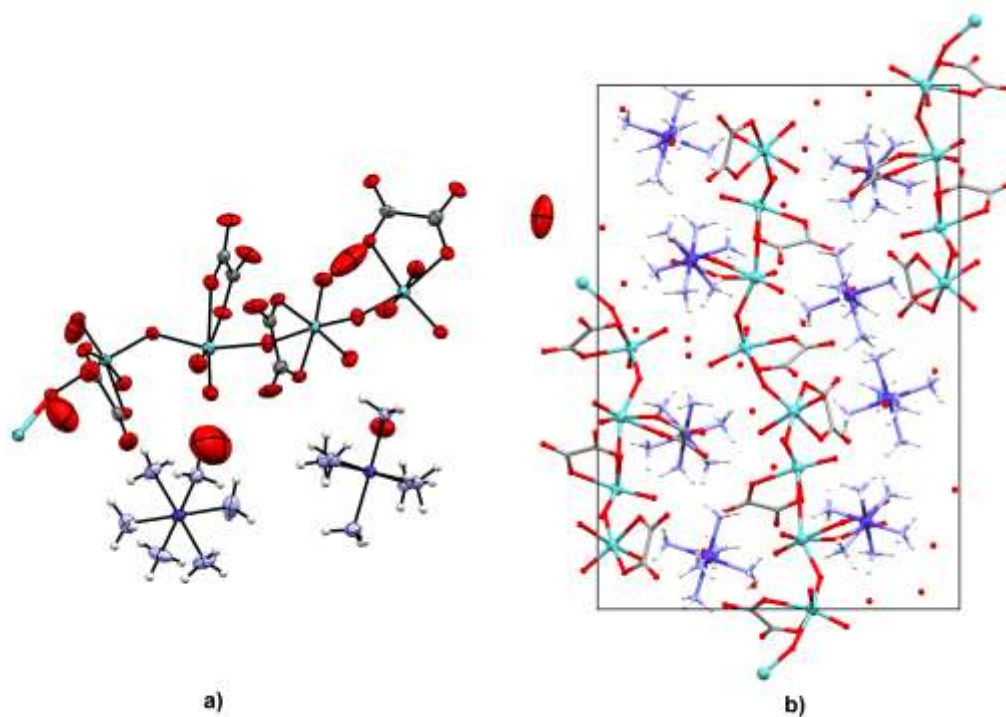
Kada je kao ishodna supstancija upotrijebljen kompleks molibdena, $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, u reakciji s heksaamminkobaltovim(III) nitratom dobiven je kompleks s polioksometalatom anionom, a čiji sastav možemo opisati formulom, $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_4O_{11}(C_2O_4)_4(H_2O)] \cdot 5H_2O$. Tijekom reakcije uočeno je također nastajanje bijelog pahuljastog taloga kao i u svim do sada opisanim reakcijama koji postepeno prelazi u narančaste igličaste kristale. Priređenom kompleksu snimljeni su infracrveni spektri, napravljena je termička analiza te je snimljen difraktogram praha.

Infracrveni spektar sadržavao je vrpce na 945 i 927 cm^{-1} odnosno 892 i 789 cm^{-1} koje se mogu pripisati istezanju MoO_t i Mo_2O_b . Između 1708 i 1344 cm^{-1} u spektru su opažene četiri vrpce srednjeg intenziteta, a koje potječu od istezanja $\nu(CO)$ odnosno $\nu(CO) + \nu(CC)$, dok je oko 3400 cm^{-1} opažen prošireni apsorpcijski maksimuma koji je posljedica postojanja vodikovih veza.

I u ovom slučaju nakon termogravimetrijske analize, zaostaje ljubičasti kobaltov molibdat, kome je snimljen difraktogram praha i koji je potvrdio da se radi o istoj formi molibdata koja je nastala i u prethodnim eksperimentima.

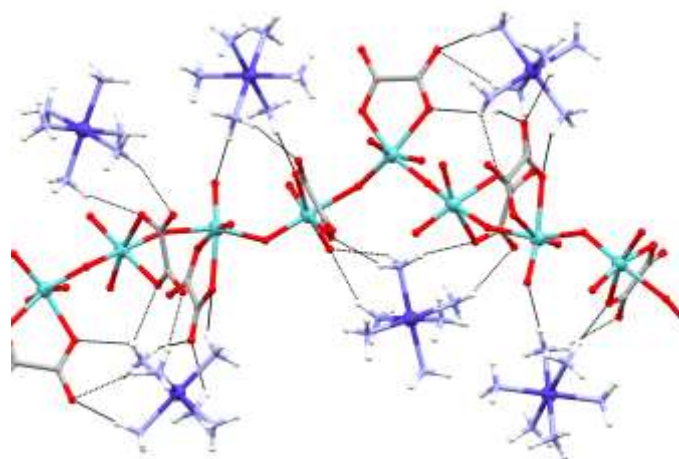
Narančasti kristali dobiveni iz otopine podvrgnuti su rentgenskoj strukturnoj analizi i dobiveni rezultat je bio pomalo neočekivan. Ustanovljeno je da je nastao kompleks građen od beskonačnog 1D lanca $MoO_3(C_2O_4)$ jedinica koje su povezane preko kisikovih atoma dok su $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kompleksni kationi u ulozi protu-iona. Na sljedećoj slici (Slika 15.) dan je prikaz strukture i pakiranja u jediničnoj ćeliji kompleksa.

4. REZULTATI I RASPRAVA



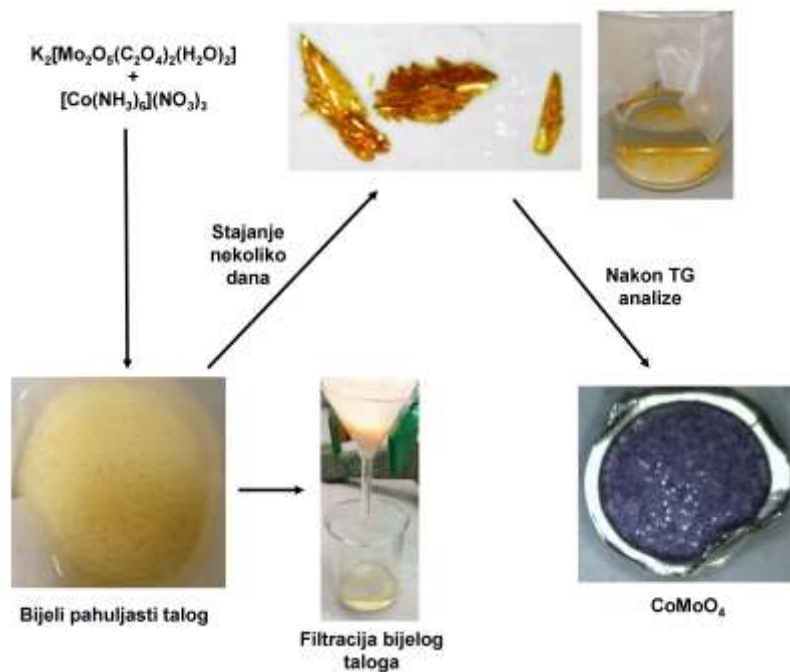
Slika 15. a) Kristalna struktura kompleksa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
b) Pakiranje duž osi a.

U kristalnoj strukturi uočena je mreža vodikovih veza (Slika 16.) između vodikovih atoma amino skupine kompleksnih kationa i okso kisikovih atoma MoO_3 skupina.



Slika 16. Mreža vodikovih veza u kompleksu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

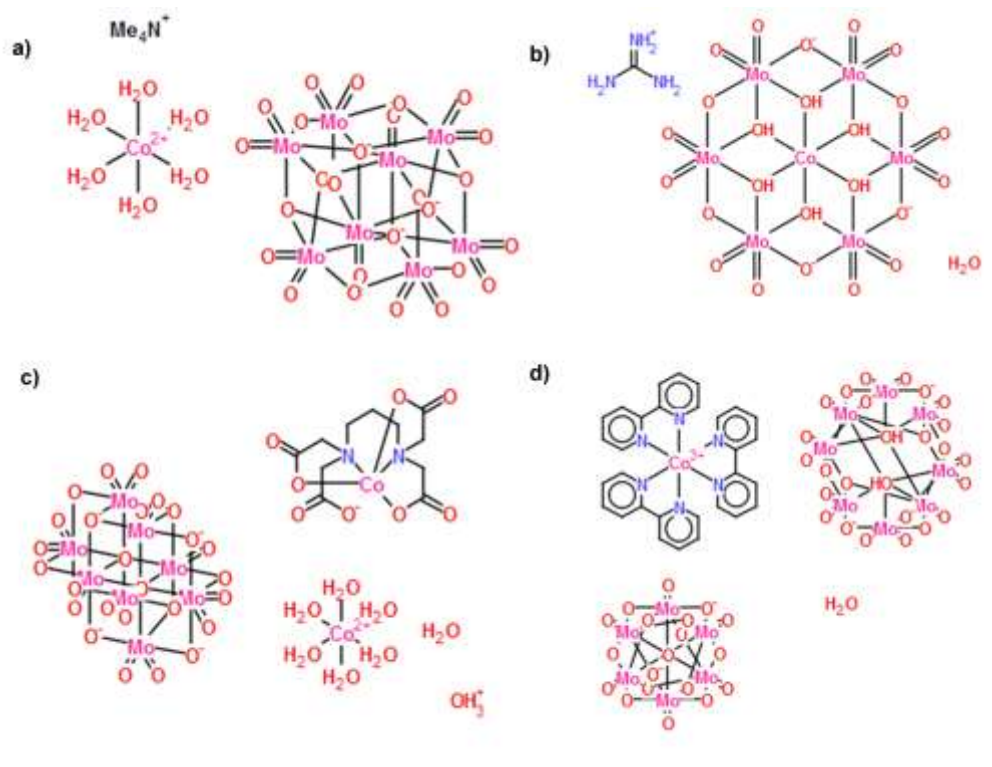
4. REZULTATI I RASPRAVA



Slika 17. Shematski prikaz pripreve i identifikacije kompleksa $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_4O_{11}(C_2O_4)_4(H_2O)] \cdot 5H_2O$.

Pretraživanjem anorganske baze podataka nije nađen niti jedan spoj koji sadrži $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kompleksni kation i neku od okso-molibdenskih vrsta. U anorganskoj bazi podataka pronađeno je tek nekoliko kompleksnih spojeva koji sadrže kobalt(III) i heksa- ili oktamolibdatne vrste kao anione, a koji su prikazani na slici 18.²⁷

4. REZULTATI I RASPRAVA



Slika 18. Poznate strukture koje sadrže kompleksne kobaltove katione i polioksomolibdatne anione: a) oktamolibdatni anion, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ s heksaakvakobalt(III) protu-ionom; b) primjer heksamolibdatnog aniona $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ s protoniranim aminogvanidinom kao protu-ionom; c) oktamolibdatni anion, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ s miješanim kobaltovim protu-ionima; d) $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ i $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ u istoj kristalnoj strukturi s $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ kao protu-ionom.²⁷

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.5. Izolirani kompleksni spoj $[Co_2(\mu-OH)_2(C_2O_4)_2(NH_3)_4] \cdot 3H_2O$

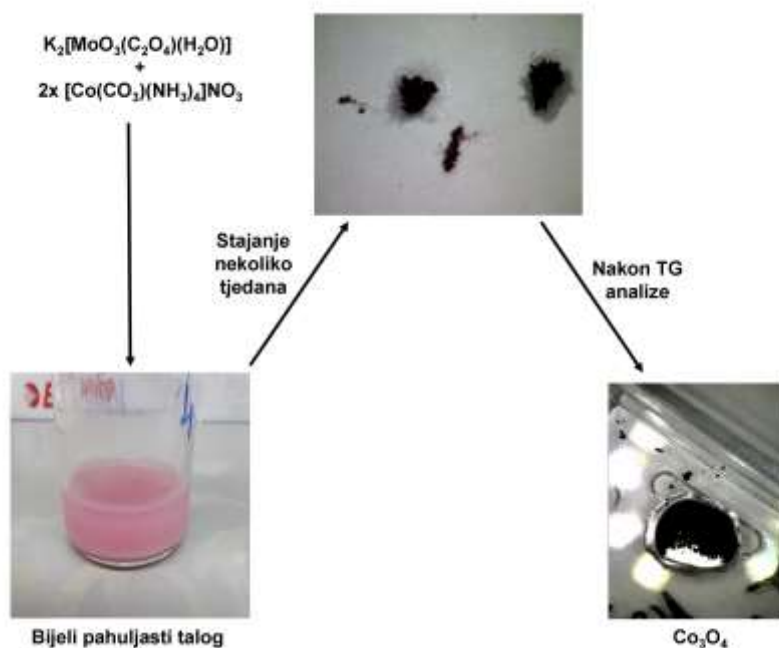
Ako se kao izvor protu-iona u reakciji upotrijebi kompleksni spoj kobalta(III) koji sadrži kation, $[Co(CO_3)(NH_3)_4]^+$, ne nastaje kompleksni spoj koji bi sadržavao okso-anionsku vrstu molibdena(VI) već nastaje nesimetrični dinuklearni kompleks kobalta(III), $[Co_2(\mu-OH)_2(C_2O_4)_2(NH_3)_4] \cdot 3H_2O$. Reakcija pripreme kompleksa bila je slična kao i u prethodno opisanim reakcijama. Miješanjem otopina $[Co(CO_3)(NH_3)_4]NO_3$ i $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ ili $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)]$ kompleksa nastala je ljubičasta otopina i pahuljasti bijeli talog. Reakcijska smjesa je stajala na sobnoj temperaturi nekoliko tjedana prije nego li se pojavilo nekoliko sitnih igličastih kristala tamnoljubičaste boje.

Uzorku je napravljena elementna analiza i snimljen je infracrveni spektar. Izostanak vrpce u infracrvenom spektru, karakterističnih za istežanja veza MoO_t i Mo_2O_b u području od 900 do 730 cm^{-1} upućivalo je da se ne radi o kompleksu koji sadrži anionsku oksomolibdatnu vrstu. Jake vrpce između 1685 i 1298 cm^{-1} upućivale su na prisustvo oksalatnog aniona u kompleksu. U istom spektralnom području očekivana je i apsorpcija karbonatne skupine tako da tu dolazi do preklapanja vrpce ovih funkcionalnih skupina. Prošireni i jaki apsorpcijski maksimum na 3440 cm^{-1} upućuje na postojanje vodikovih veza u spoju. To je područje i vibracija amino skupine pa i ovdje imamo preklapanje vrpce.

Uzorak je podvrgnut termogravimetrijskoj analizi. Kao konačni produkt razgradnje kompleksa dobiven je tamnosmeđi prah kojem je snimljen infracrveni spektar. Boja, ali i infracrveni spektar bili su dodatni dokaz da je nastao kompleks koji ne sadrži molibden. Tamnosmeđi prah bio je oksid kobalta, Co_3O_4 , čiji spektar je sadržavao jake vrpce na 835, 660 i 557 cm^{-1} , ali i proširenu vrpcu na 3414 cm^{-1} što upućuje na zaključak da se radi o hidratiziranoj formi oksida Co_3O_4 .

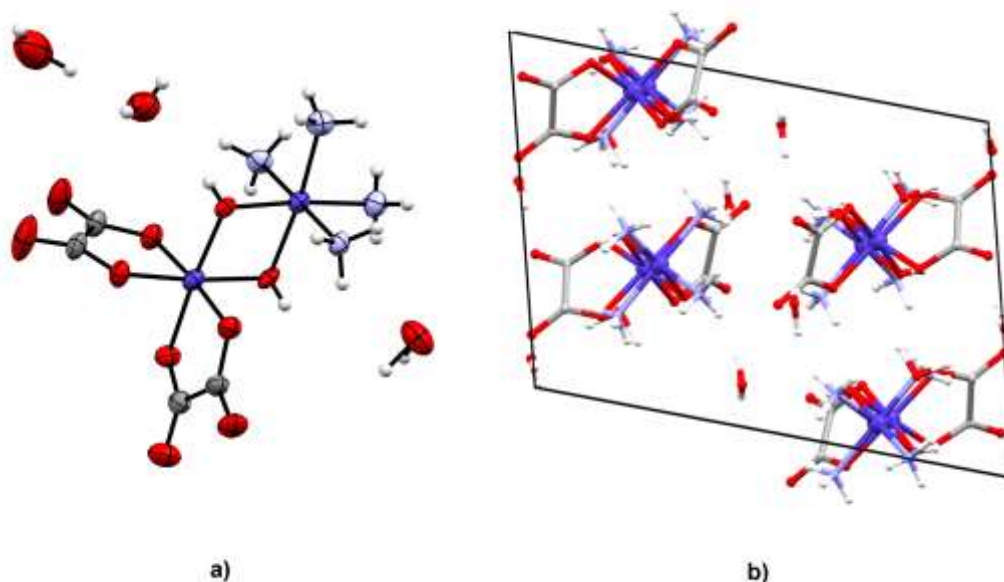
Kristali nastalog kompleksa nisu bili izrazito stabilni već su se matirali izvan otopine što je upućivalo da dolazi do izlaska otapala iz kristalne rešetke. (Slika 19.).

4. REZULTATI I RASPRAVA



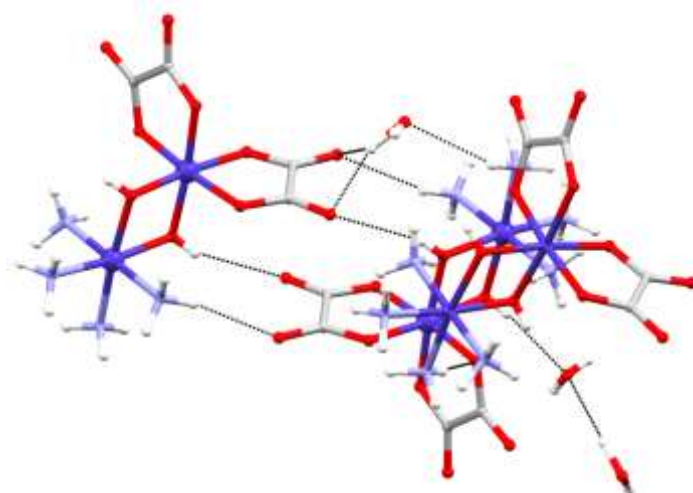
Slika 19. Shematski prikaz pripreve i identifikacije kompleksa $[Co_2\mu-(OH)_2(NH_3)_4(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$.

Iz otopine je dobiven monokristalni uzorak tako da mu je bilo moguće odrediti molekulsku i kristalnu strukturu (Slika 20.) difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.



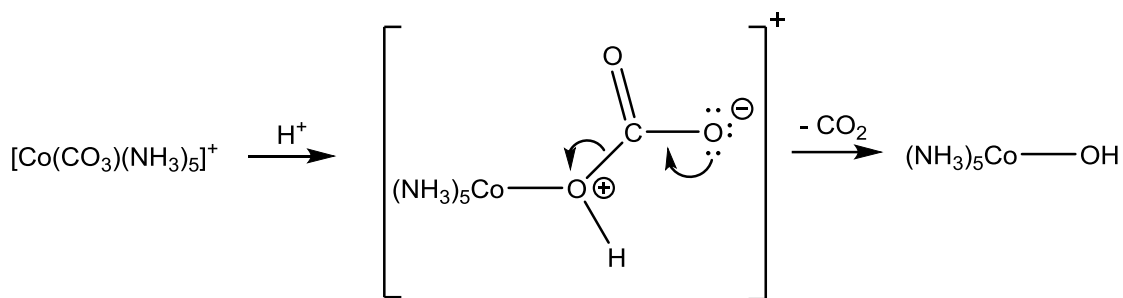
Slika 20. a) Kristalna struktura kompleksa $[Co_2(\mu-OH)_2(C_2O_4)_2(NH_3)_4] \cdot 3H_2O$; b) Pakiranje molekula u jediničnoj ćeliji duž osi b.

4. REZULTATI I RASPRAVA



Slika 21. Mreža vodikovih veza u kompleksu $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Nastanak asimetričnog kobaltovog kompleksa nije bio očekivan. Osim nastanka samog asimetričnog kompleksa, zanimljivo je da karbonatnog liganda uopće nema u strukturi te da je došlo do vezanja oksalatnog aniona na kobalt, a koji je bio vezan na molibden u kompleksnom anionu $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Premoštenje preko hidroksilnih skupina nije iznenađujuće ako se u obzir uzme mehanizam dekarboksilacije koji je istražen na primjeru $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]^+$ kompleksnog kationa (Slika 22.).



Slika 22. Poznati mehanizam dekarboksilacije $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]^+$ kationa.¹⁴

Mehanizam nastanka OH premoštenja u dobivenom kompleksu je vjerojatno izrazito sličan navedenom mehanizmu. Razlika je da je u polaznom kompleksu karbonatni anion vezan kao didentatni ligand. Na temelju literaturnih podataka i dosadašnjih saznanja o ovakvim reakcijama da se zaključiti kako dolazi do pucanja jedna Co-O veze gdje nastaje

4. REZULTATI I RASPRAVA

nestabilni međuprodukt koji se dekarboksilira i dolazi do dimerizacije kako bi se stabilizirala nastala vrsta. Kako prema prikazanom mehanizmu na slici 22. dolazi do protoniranja OH skupine može se pretpostaviti da u sljedećem koraku važnu ulogu ima $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ anionska vrsta. Kako bi se moglo u potpunosti objasniti mehanizam nastajanja kompleksa, $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, potrebna su dodatna istraživanja.

5. ZAKLJUČAK

5. ZAKLJUČAK

1. U sklopu istraživanja reakcija supstitucije kalijevog kationa, kompleksnim kationima kobalta(III) u kompleksima $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)]$ i $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ izolirano je pet novih kompleksnih spojeva. Svi priređeni i izolirani kompleksi su identificirani na osnovi rezultata elementne i termogravimetrijske analize, podataka iz infracrvenih spektara i rentgenske strukturne analize na polikristalnim uzorcima, a u slučaju četiri kompleksa određena im je molekulska i kristalna struktura.

2. U reakciji s $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ izolirana su dva kompleksa kojima je određena molekulska i kristalna struktura

a) $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_3O_9(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$ i

b) $[Co(NH_3)_6]_2[Mo_4O_{11}(C_2O_4)_4(H_2O)] \cdot 5H_2O$.

3. U reakciji s $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ bilo je moguće izolirati komplekse:

a) $[Co(NO_2)(NH_3)_5][MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$ kojem je određena molekulska i kristalna struktura i

b) $[Co(NO_2)(NH_3)_6][Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ kojem je sastav određen na osnovi rezultata elementne analize kao i podataka termogravimetrijske analize i infracrvenih spektara.

4. U reakciji s $[Co(CO_3)(NH_3)_4]^+$ izoliran je dinuklearni kompleks $[Co_2(\mu-OH)_2(C_2O_4)_2(NH_3)_4]$.

5. Rezultati reakcija odnosno sastav izoliranih kompleksa upućuju da je pH otopine presudan u nastajanju određenih vrsta, a kontroliran je pozitivnim nabojem prisutnih protu-iona. Kao što je vidljivo u reakciji s protu-ionom $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ nastaju poliokso vrste molibdena(VI), $[Mo_3O_9(C_2O_4)_3]^{6-}$ odnosno $[Mo_4O_{11}(C_2O_4)_4(H_2O)]^{6-}$, što upućuje na zaključak da se radi o kiselim otopinama. Poznato je da polioksomolibdatne vrste egzistiraju u vodenim otopinama u pH području između 4-6. Ukoliko je otopina lužnata u otopini će biti dominantna molibdatna MoO_4^{2-} vrsta, što može biti razlogom da u slučaju kada je kao kationska vrsta korišten $[Co(CO_3)(NH_3)_5]^+$ nije bilo moguće izolirati kompleks koji će sadržavati oksomolibdensku vrstu. Također je uočeno da dolazi do dekarboksilacije karbonatog aniona i nastajanja vrlo reaktivne vrste koja momentalno reagira sa sličnom vrstom. Budući da pri reakciji dekarboksilacije dolazi do smanjenja koordinacijskog broja kobaltova iona sa šest na

5. ZAKLJUČAK

pet, dimerizacija i nastajanje dinuklearnog kompleksa način je stabilizacije. Oksalatni anion, prisutan u otopini kao posljedica razgradnje molibdenskog kompleksa koordinira kobalt budući da molibdenska vrsta, MoO_4^{2-} , koja egzistira pri datim uvjetima ne omogućuje njegovu koordinaciju na molibden. U slučaju priređenih $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksa došlo je do supstitucije alkalijskog kompleksnim kationom kobalta(III). Naboj protu-iona, $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, iznosi +2 zbog čega je očekivati neutralnost otopine.

5. Kod svih izoliranih kompleksnih spojeva kojima je određena molekulska i kristalna struktura ustanovljeno je da dolazi do izrazite stabilizacije struktura vodikovima vezama. U polioksomolibdatnim strukturama su prisutni neki vrlo zanimljivi strukturni motivi vodikovih veza s bifurkiranim donorima i trifurkiranim akceptorima vodikove veze.

6. Termička razgradnja kompleksnih spojeva koji su sadržavali kompleksni kation Co(III) i oksomolibdenski anion rezultirala je izolacijom nove polimorfne forme kobaltova molibdata, ljubičastog $\alpha\text{-CoMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

6. POPIS LITERATURE

6. POPIS LITERATURE

1. C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **143** (1998) 407-455.
2. J. Petersen, D. J. Lowe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 2356-2364.
3. M. Cindrić, Z. Veksli, B. Kamenar, *Croat. Chem. Acta* **82** (2009) 345-362.
4. F. A. Cotton, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley&Sons, New York, 1995.
5. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements, 2nd Edition*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
6. M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, M. Devčić, Z. Veksli, B. Kamenar, *Inorg. Chim. Acta* **304** (2000) 260-267.
7. A. Müller, B. Botar, S. K. Das, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Merca, *Polyhedron* **15** (2004) 2381.
8. L. Cunha-Silva, B. Monteiro, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, J. Rocha, F. A. Almeida Paz, *Acta Cryst.* **63** (2007) 376-378.
9. D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **98** (1998) 359.; M. Sadakoneand, E. Steckam, *ibid.* 219; J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, *ibid.* 327; I. V. Kozhevnikov, *ibid.* 171; N. Mizunoand M. Misono, *ibid.* 199.
10. M. M. Heravi, T. Benmorad, K. Bakhtiari, F. F. Bamoharram, H. H. Oskooie, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **264** (2007) 318-321.
11. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, SprigerVerlag, Berlin, 1983.
12. F. Mancia, N. H. Keep, A. Nakagawa, P. F. Leadlay, S. McSweeney, B. Rasmussen, P. Bösecke, O. Diat, P. R. Evans, *Structure* **4** (1996) 339-50.
13. L. Stryer, *Biokemija*, Školska Knjiga, Zagreb, 2013.
14. S. Ašperger, *Kemijska kinetika i anorganski reakcijski mehanizmi*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 1999.
15. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, *Shriver&Atkins Inorganic Chemistry, 4th edition*, Oxford University Press, 2006.
16. R.R. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, Oxford University Press, 2007, 78-83.
17. E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 1429-1439.
18. J. Bjerrum, J. P. McReynolds, A. L. Oppegard and R. W. Parry, *Inorg. Synth.* **2** (1946) 216-221.
19. W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, London, 1954, 534.

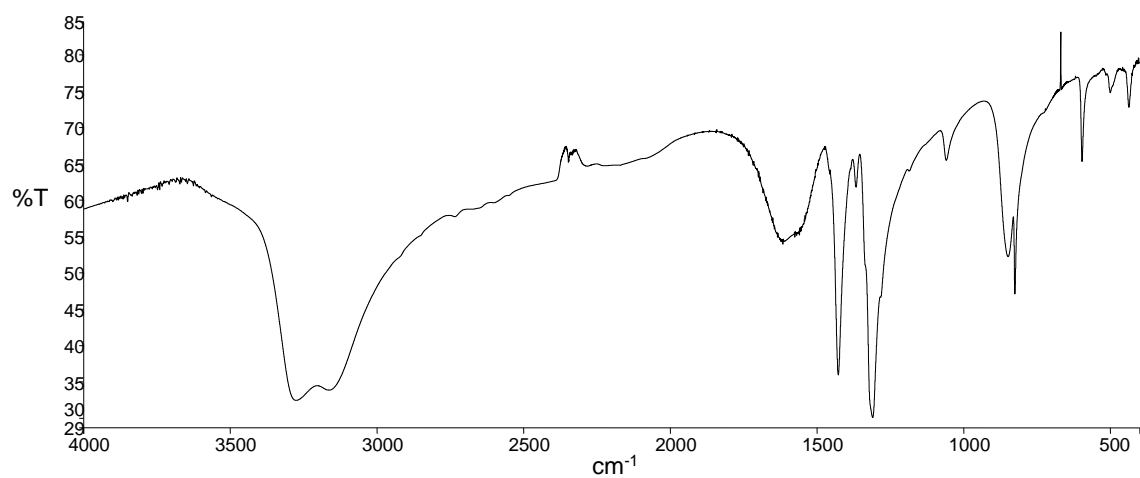
6. POPIS LITERATURE

20. G. G. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Company, New York, 1962.
21. G. Schlessinger, *Inorg. Synth.* **6** (1960) 173-175.
22. a) L. J. Farrugia, WinGX, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837-838.; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **64** (2008) 112-122.
23. C. F. Macree, I. J. Bruno, J. A. Chishholm, P.R. Edgington, P. T. Mccave, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst* **41** (2008) 466-470.
24. a) G. W. Smith, J. A. Ibers, *Acta Cryst.* **19** (1965) 269-275.; b) M. Wiesmann, H. Ehrenberg, G. Wltschek, P. Zinn, H. Weitzel, H. Fuess, *J. Magn. Magn. Mater.* **150** (1995) L1-L4.; c) C. Livage, A. Hynaux, J. Marrot, M. Nogues, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1423-1425.
25. K. Eda, Y. Uno, N. Nagai, N. Sotani, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 2791-2797.
26. L. R. Nassimbeni, M. L. Niven, Johannes J. Cruywagen, J. Bernard, B. Heyns., *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **17** (1987) 99-107.
27. a) S. Chen, C. Lu, Y. Yu, Q. Zhang, X. He, *Acta Cryst., Sect. E* **60** (2004) m723-m725.; b) U. Lee, S. Jang, H. Joo, K. Park, *Acta Cryst., Sect. E* **59** (2003) m345-m347.; c) D. Sun, Q. Zhang, H. Zhai, *Acta Cryst., Sect. E* **62** (2006) m2770-m2772.; d) W. Wang, L. Xu, Y. Wei, F. Li, G. Gao, E. Wang, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 608–612.

7. DODATAK

7. DODATAK

Dodatak 1. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

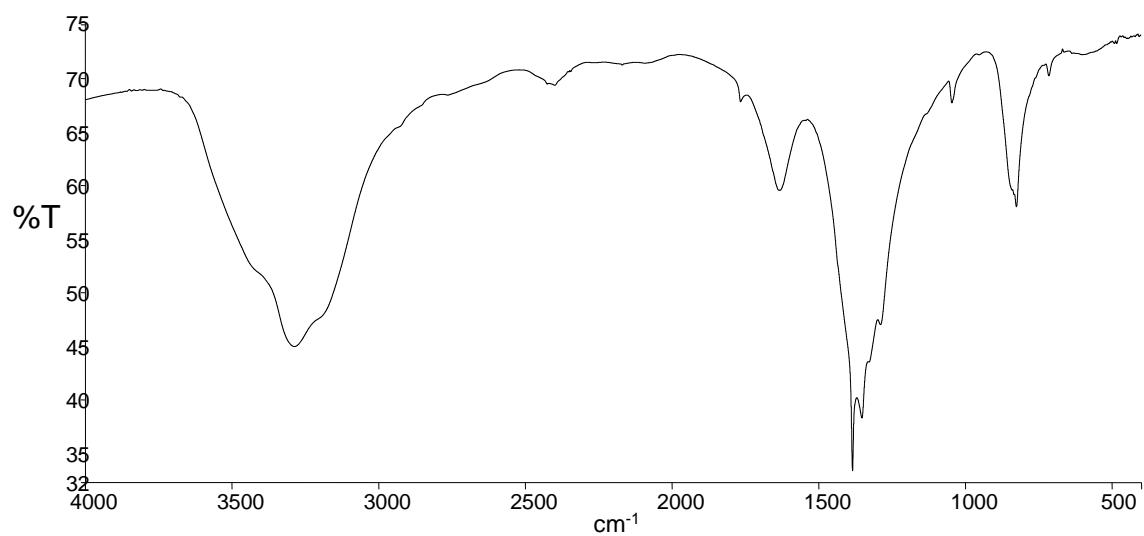


Tablica 8. Najvažniji apsorpcijski maksimumi iz IR spektra $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

Valni broj (cm^{-1})
3277,78; 2347,8; 2283,85
1615,69; 1426,83; 1366,12; 1309,33
1058; 847,26; 824,39 ;664,78; 595,15

7. DODATAK

Dodatak 2. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$.

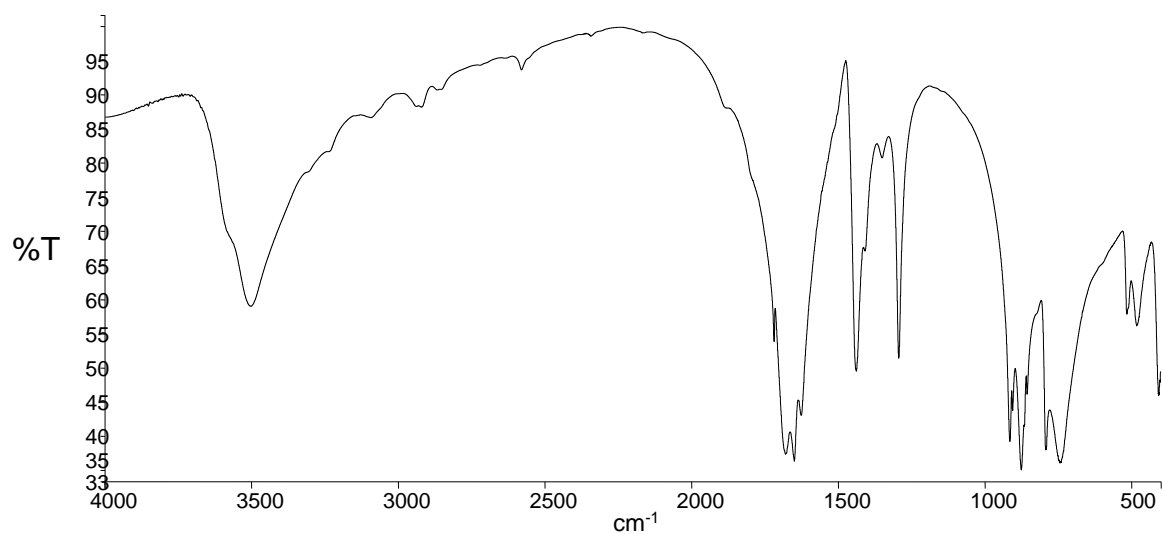


Tablica 9. Apsorpcijski maksimumi IR spektra $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$.

Valni broj (cm ⁻¹)
3288,53; 2400,38
1634,98; 1384,24; 1352,03
1045,2; 824,88

7. DODATAK

Dodatak 3. Infracrveni spektar $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$.

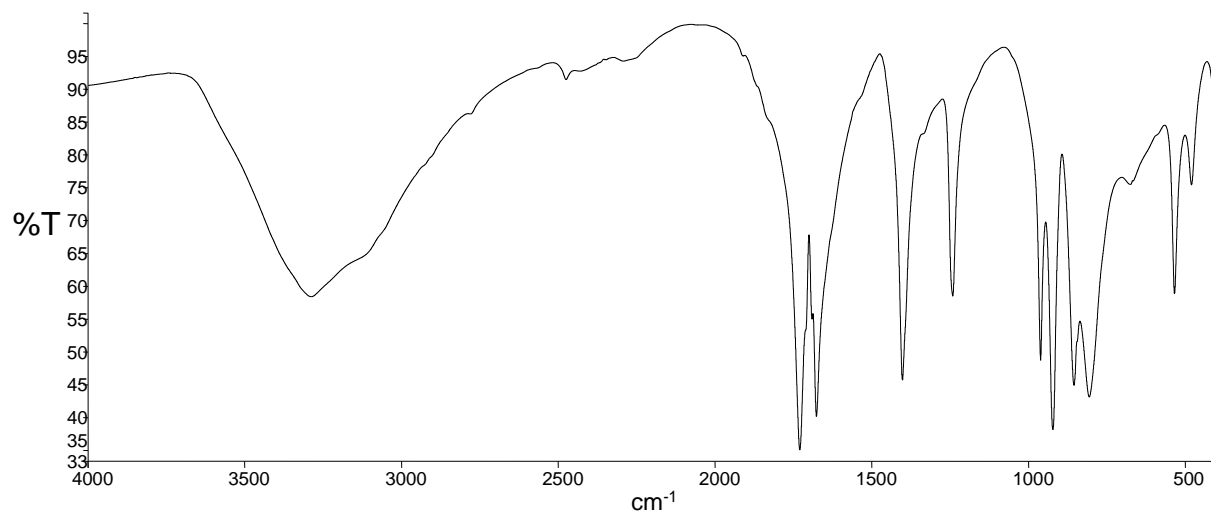


Tablica 10. Apsorpcijski maksimumi IR spektra $K_2[MoO_3(C_2O_4)(H_2O)] \cdot H_2O$.

Valni broj (cm^{-1})
3503,49; 2921,56; 2580,55
1718,6; 1679,96; 1649,67; 1626,02
1437,07; 1350,01; 1293,31
914,1; 904,84; 875,7; 855,3
791,75; 742,55

7. DODATAK

Dodatak 4. Infracrveni spektar $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

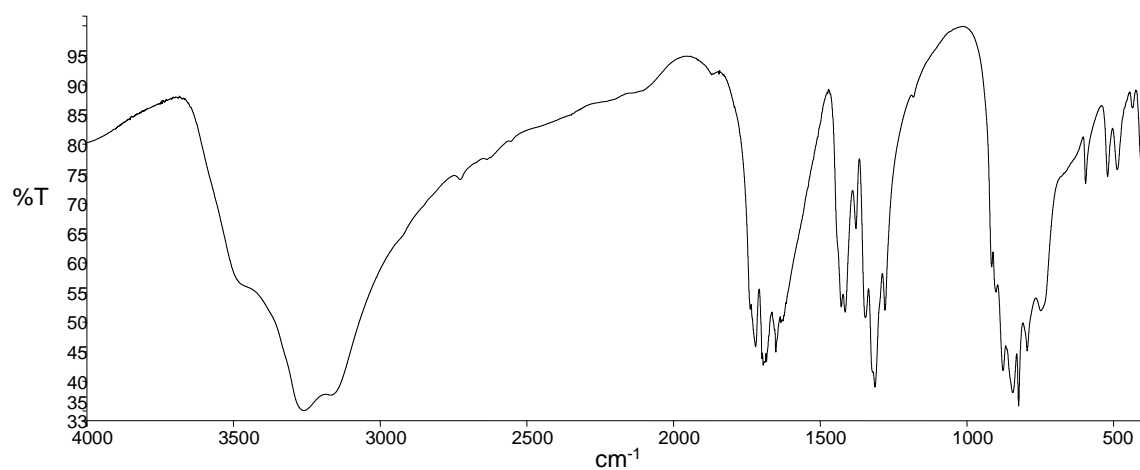


Tablica 11. Apsorpcijski maksimumi IR spektra $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Valni broj (cm^{-1})
3288,85; 2475,52
1729,19; 1676,01; 1401,53; 1240,92
960,45; 921,27; 853,88; 804,95
532,89; 478,67

7. DODATAK

Dodatak 5. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

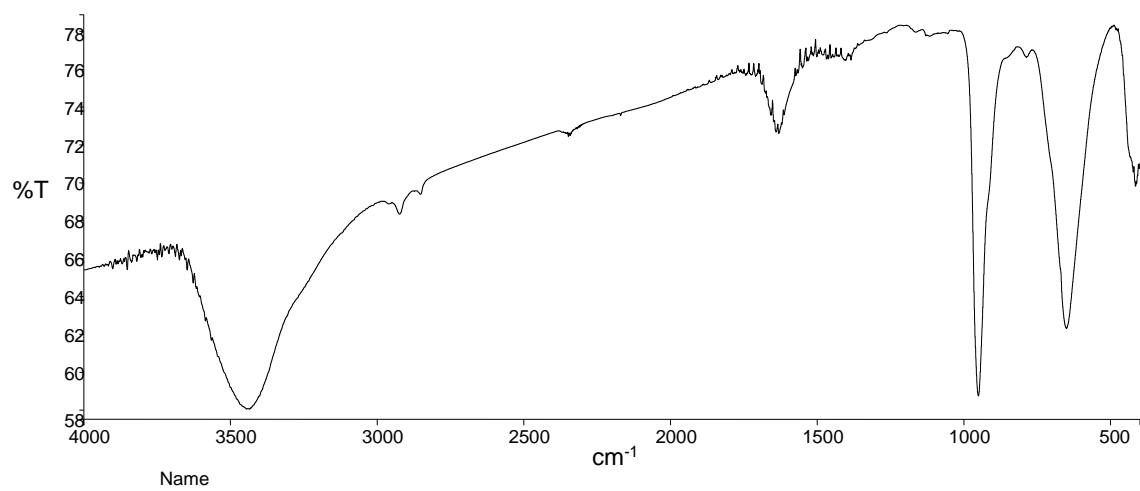


Tablica 12. Apsorpcijski maksimumi IR spektra $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Valni broj (cm^{-1})
3261,34
1720,03; 1698,36; 1693,99; 1682,81; 1651,18
1427,91; 1414,12; 1377,5; 1345,19; 1312,48; 1278,17
914,4; 899,68; 875,4; 842,34; 822,44
793,13; 746,62
593,93; 518,61; 485,64

7. DODATAK

Dodatak 6. Infracrveni spektar CoMoO_4 .

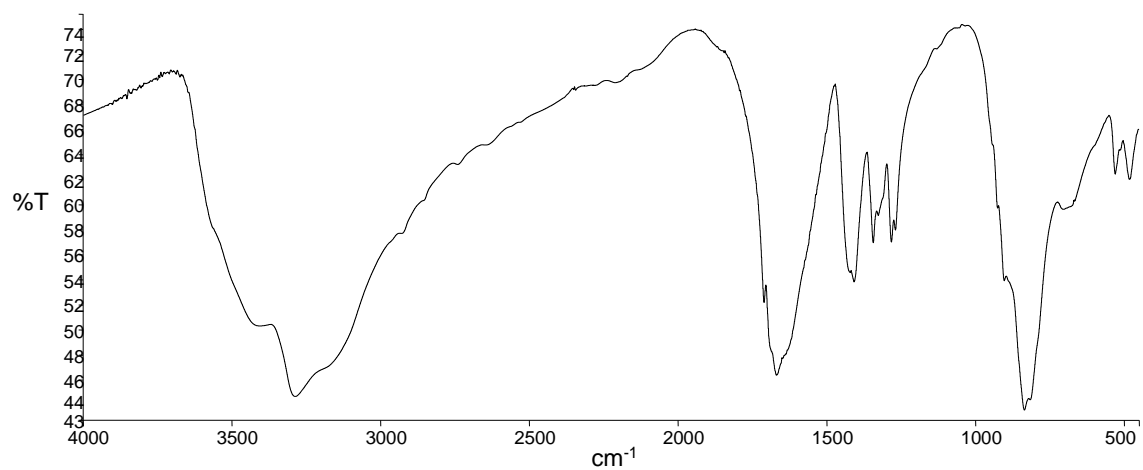


Tablica 13. Apsorpcijski maksimumi IR spektra CoMoO_4 .

Valni broj (cm ⁻¹)
3436,12
1630,55
949,28
647,82

7. DODATAK

Dodatak 7. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

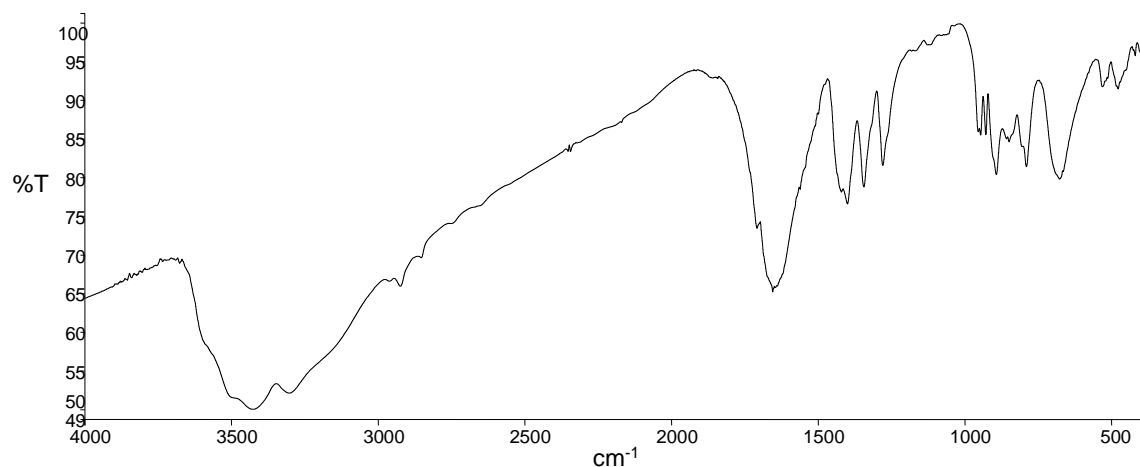


Tablica 14. Apsorpcijski maksimumi IR spektra $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Valni broj (cm^{-1})
3288,5
1710,7; 1668,19
1407,38; 1343,07; 1282,1
834,82
528,82; 480,5

7. DODATAK

Dodatak 8. Infracrveni spektar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

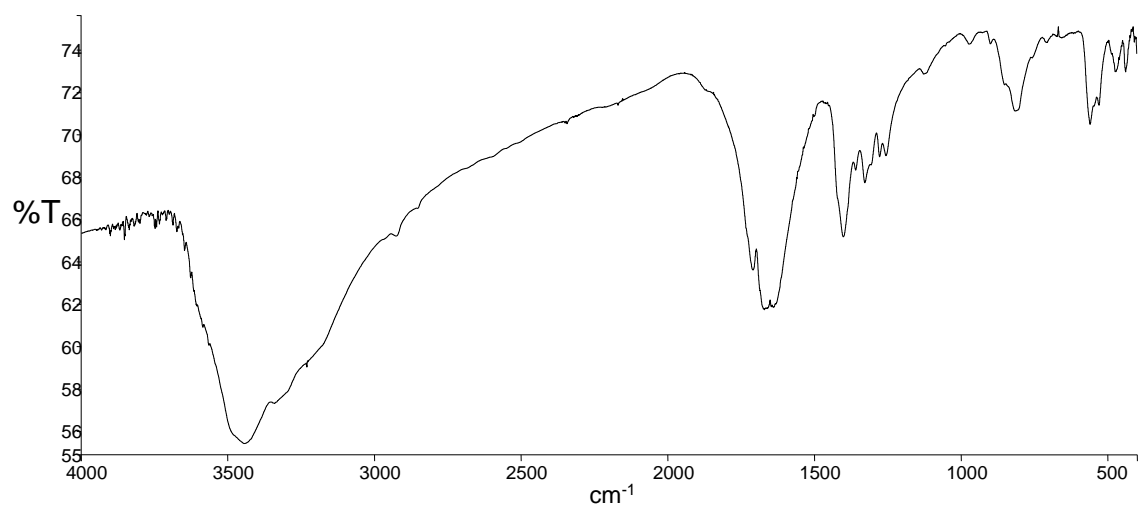


Tablica 15. Apsorpcijski maksimumi IR spektra $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Valni broj (cm^{-1})
3429,11; 3301,43
1654,69
1399,54; 1343,7; 1278,99
945,17; 927,42; 891,63; 848,2
789,05; 675,91; 529,72; 476,11

7. DODATAK

Dodatak 9. Infracrveni spektar $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

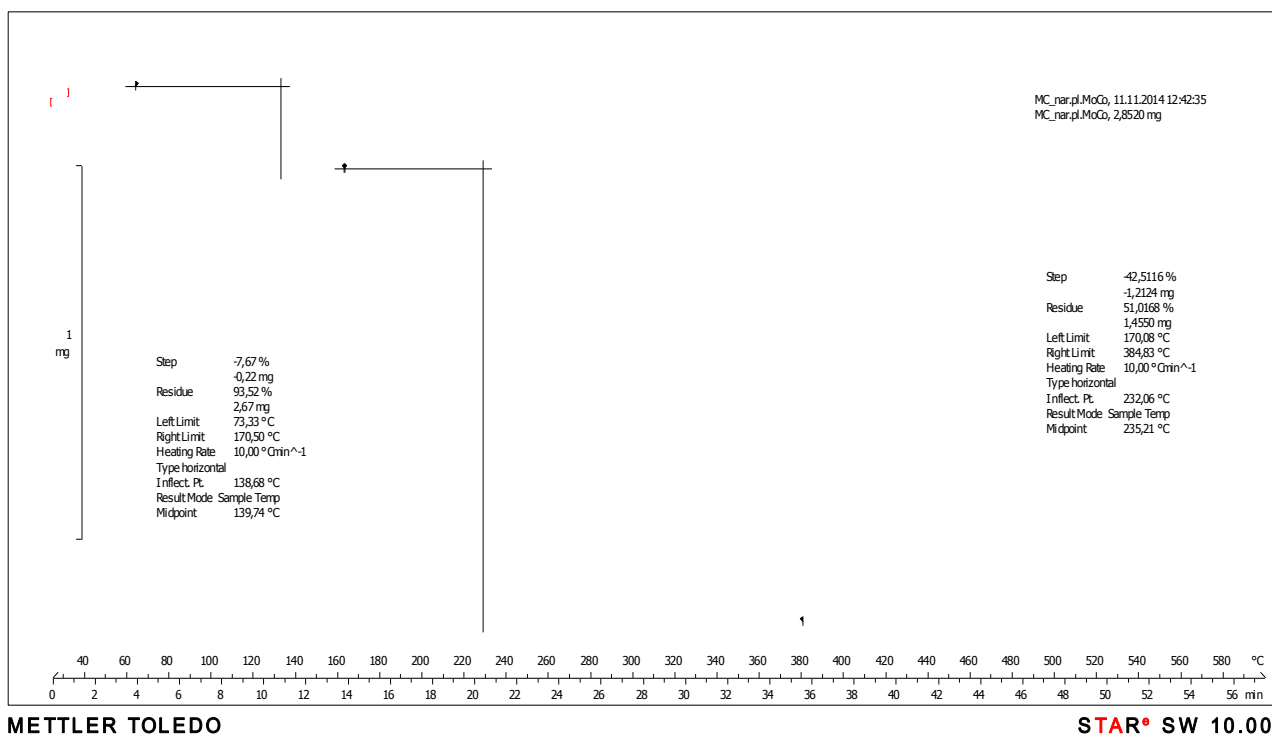


Tablica 16. Apsorpcijski maksimumi IR spektra $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

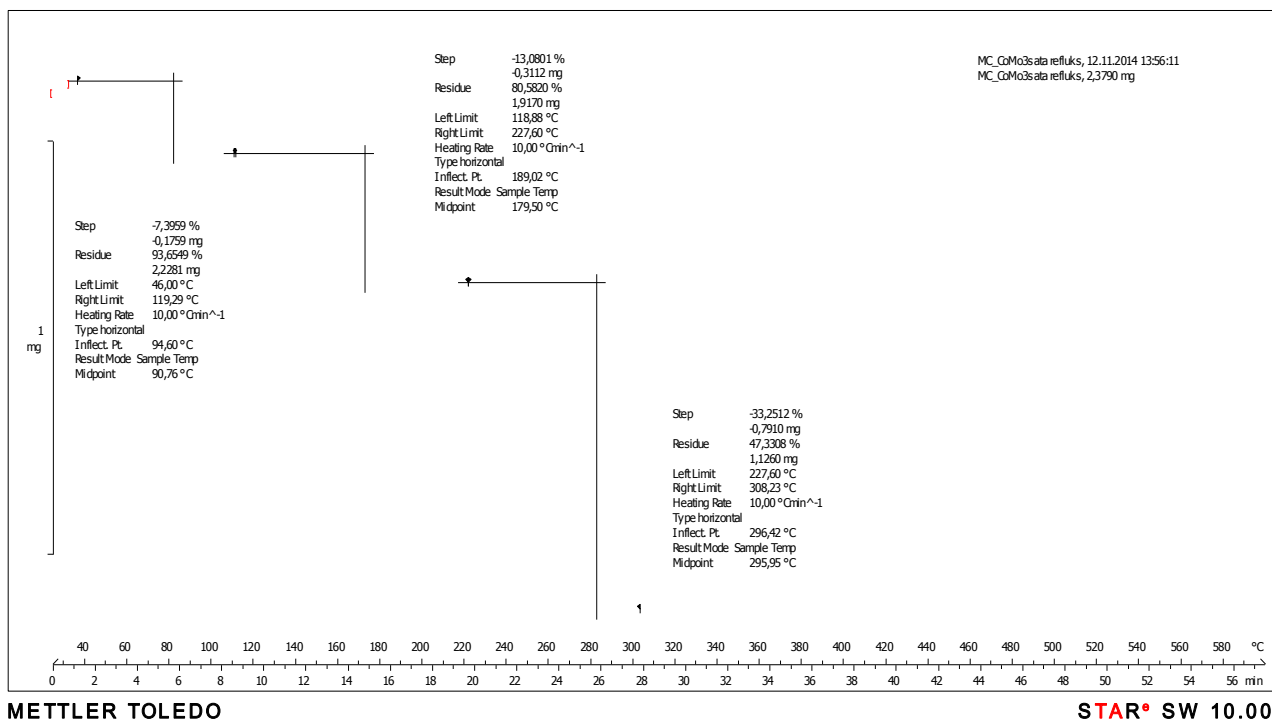
Valni broj (cm^{-1})
3444,67
1670
1401,05; 1327,45
813,87
559,03; 437,84

7. DODATAK

Dodatak 10. Termogravimetrijska krivulja $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

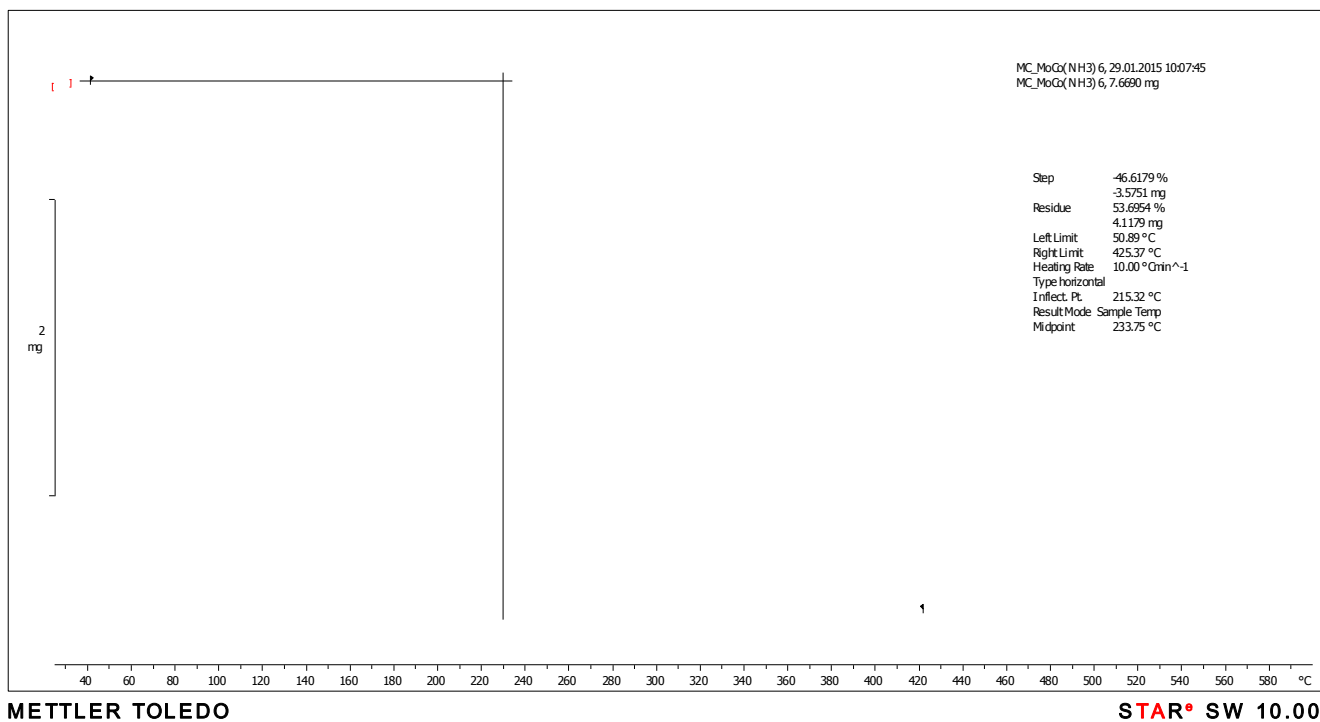


Dodatak 11. Termogravimetrijska krivulja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

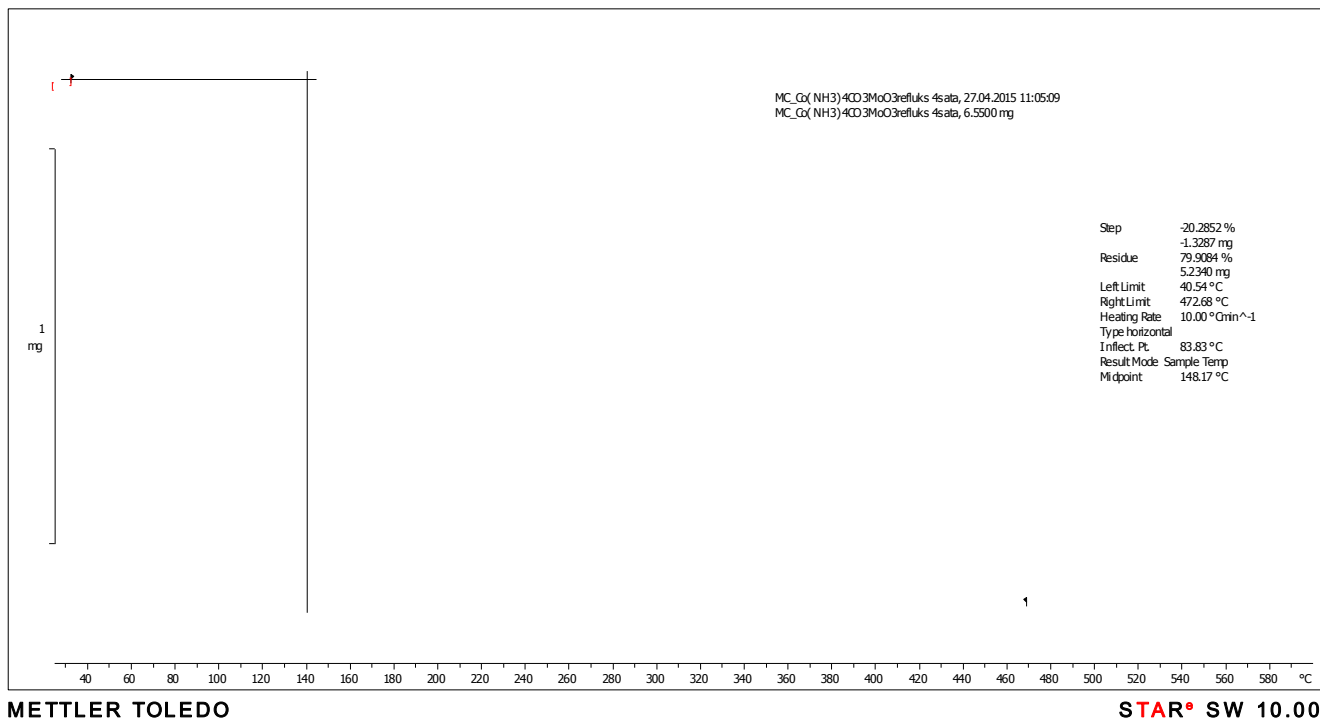


7. DODATAK

Dodatak 12. Termogravimetrijska krivulja $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

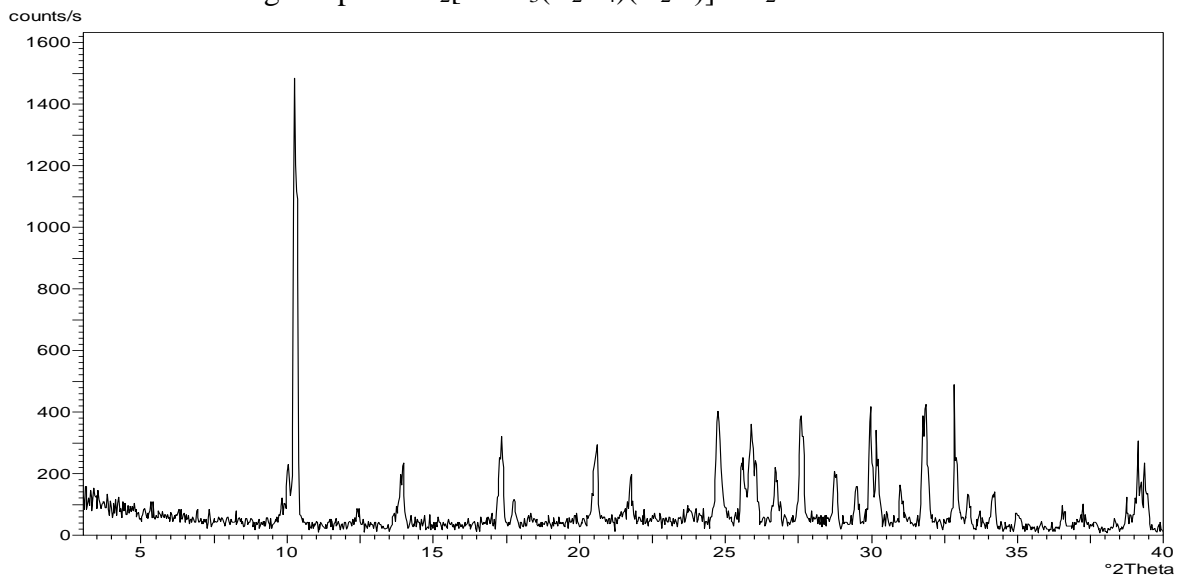


Dodatak 13. Termogravimetrijska krivulja $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

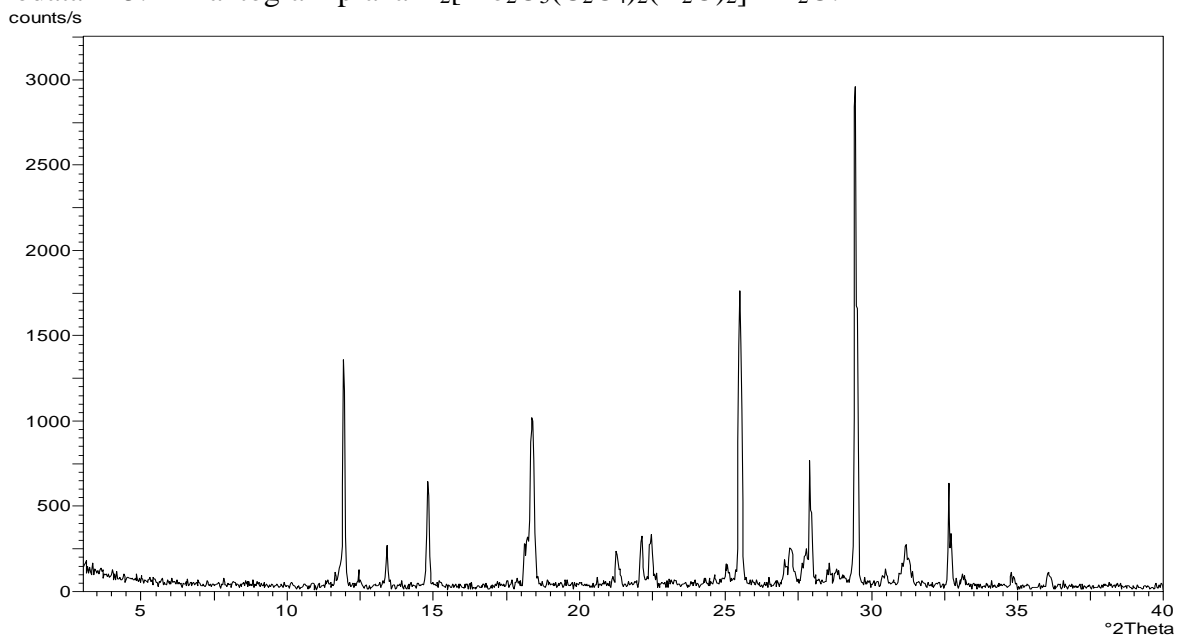


7. DODATAK

Dodatak 14. Difraktogram praha $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

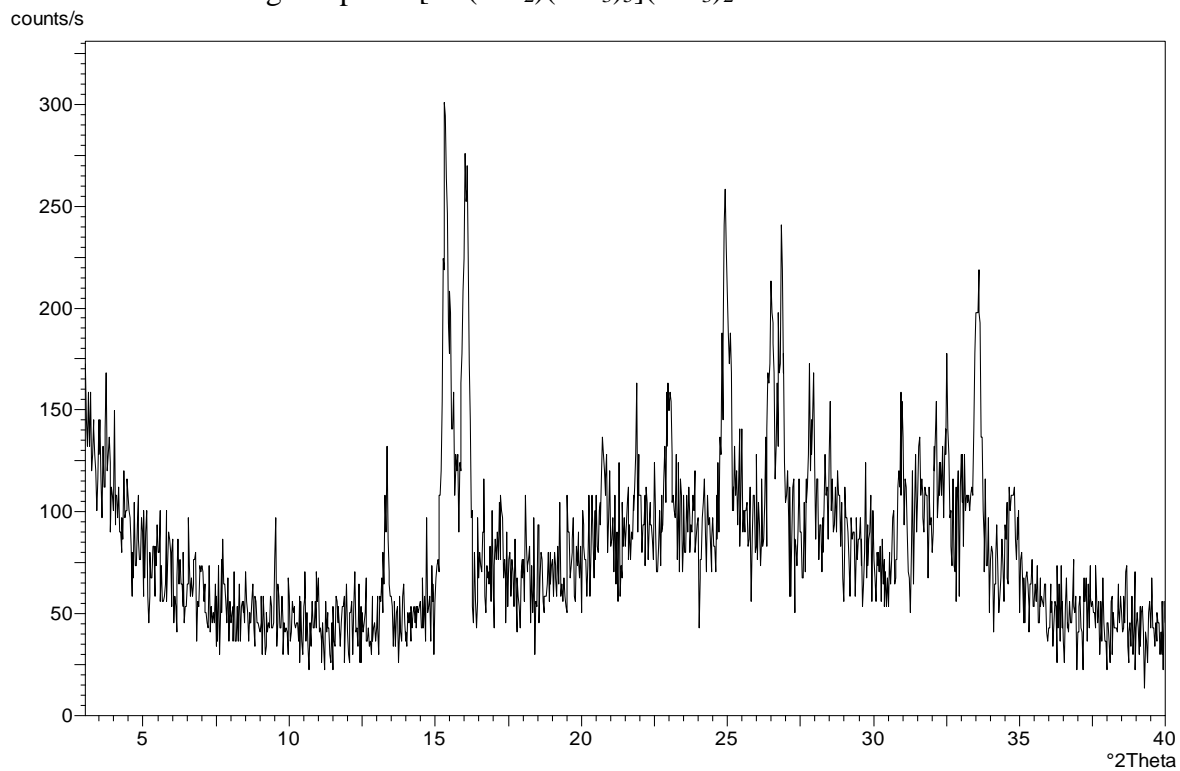


Dodatak 15. Difraktogram praha $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

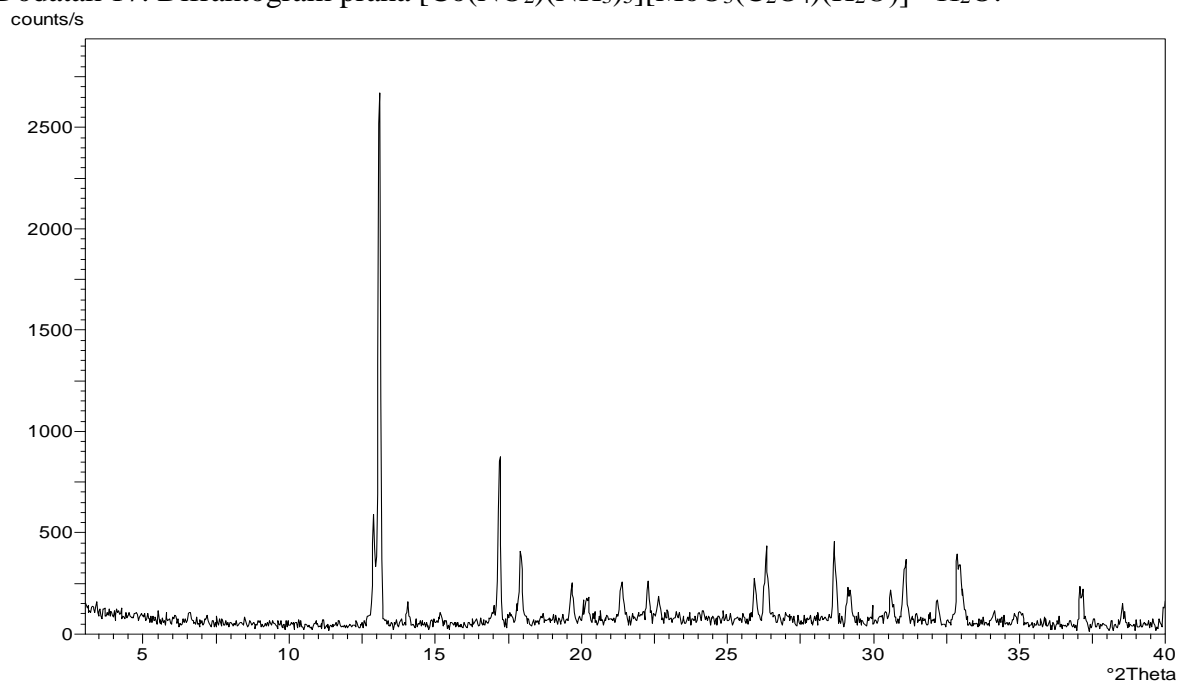


7. DODATAK

Dodatak 16. Difraktogram praha $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$.

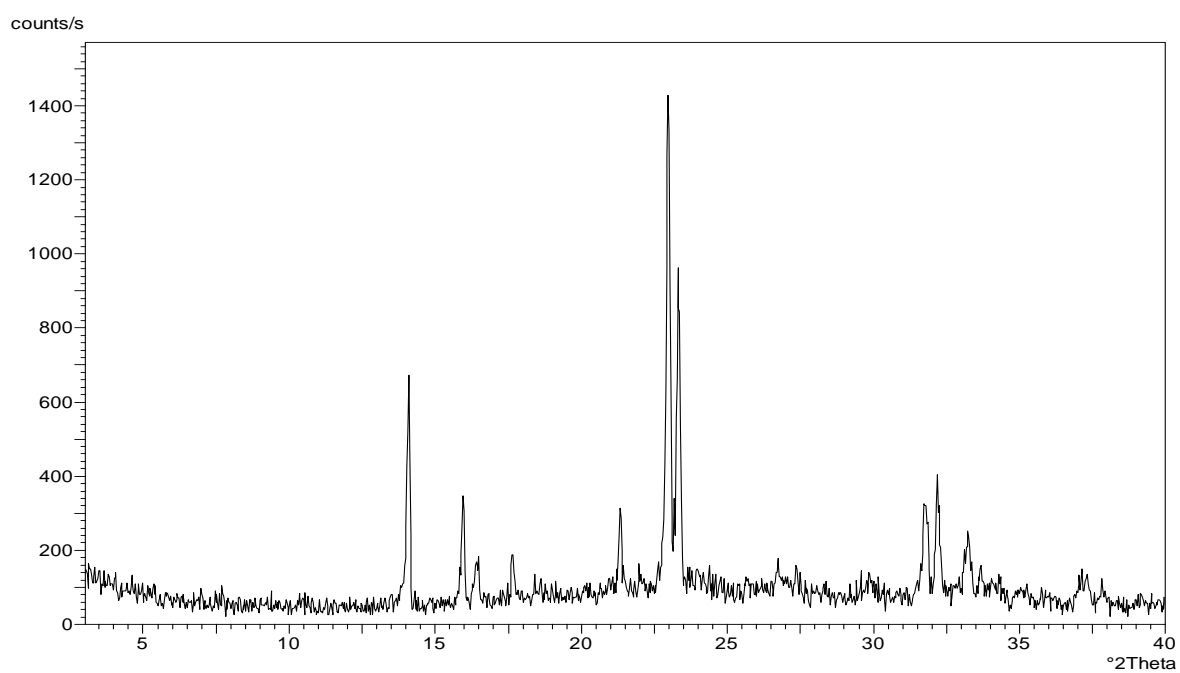


Dodatak 17. Difraktogram praha $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

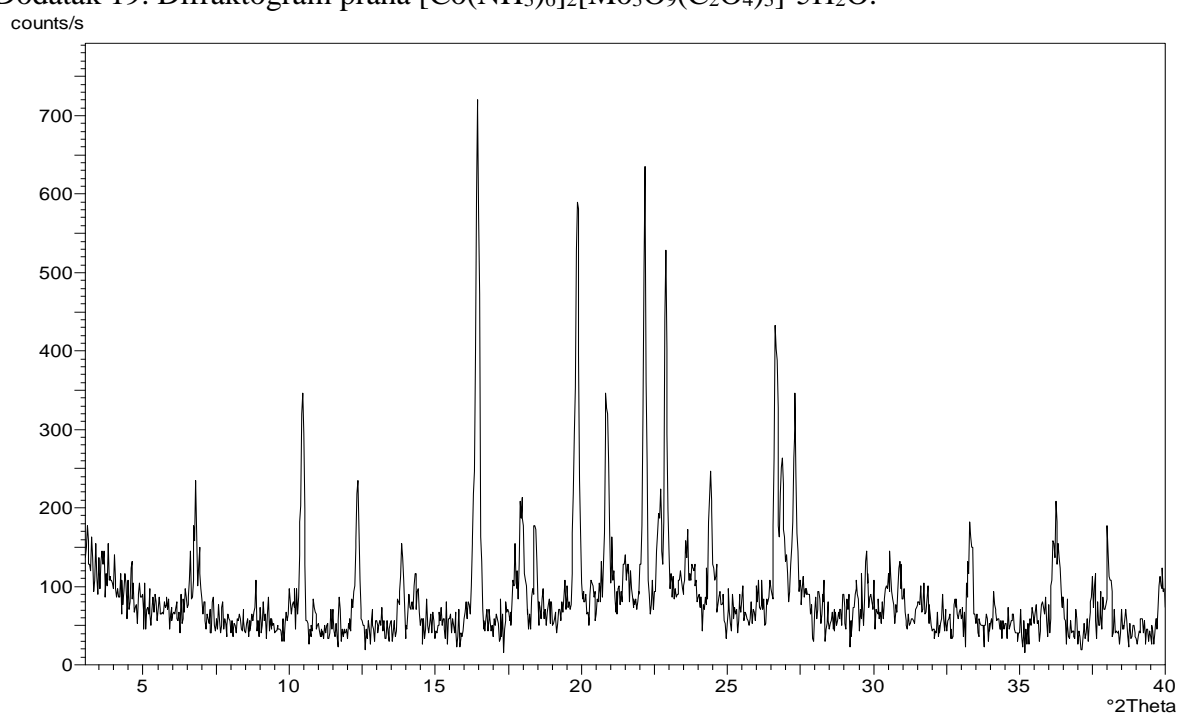


7. DODATAK

Dodatak 18. Difraktogram praha $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$.

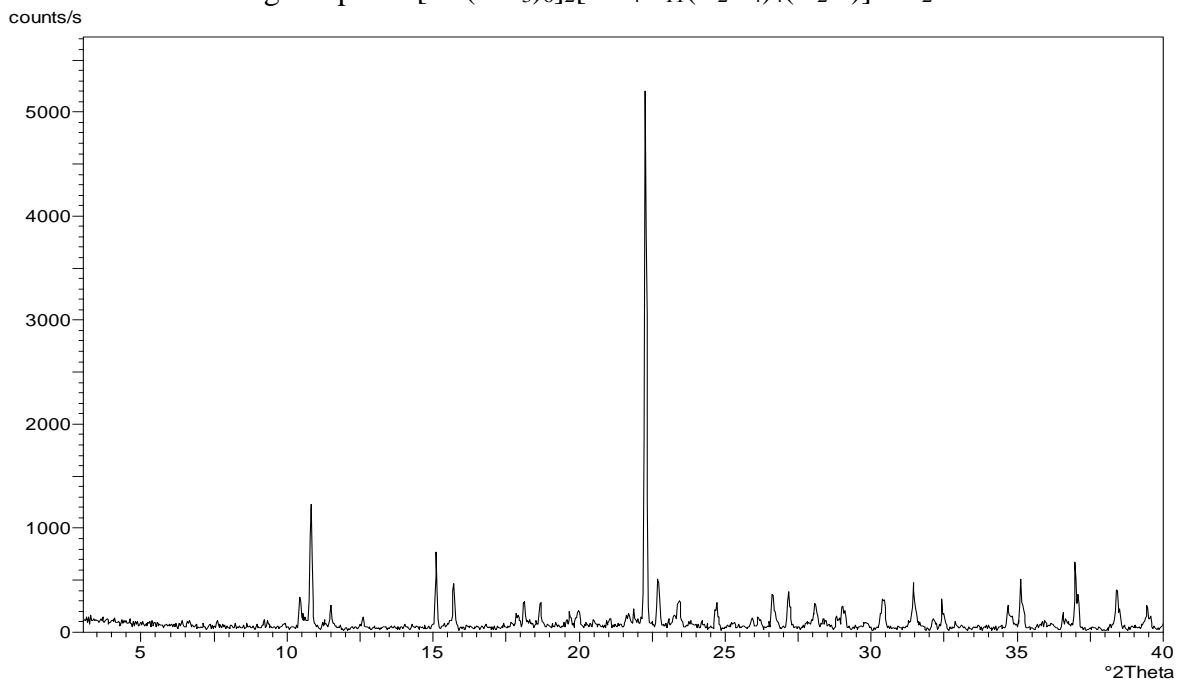


Dodatak 19. Difraktogram praha $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

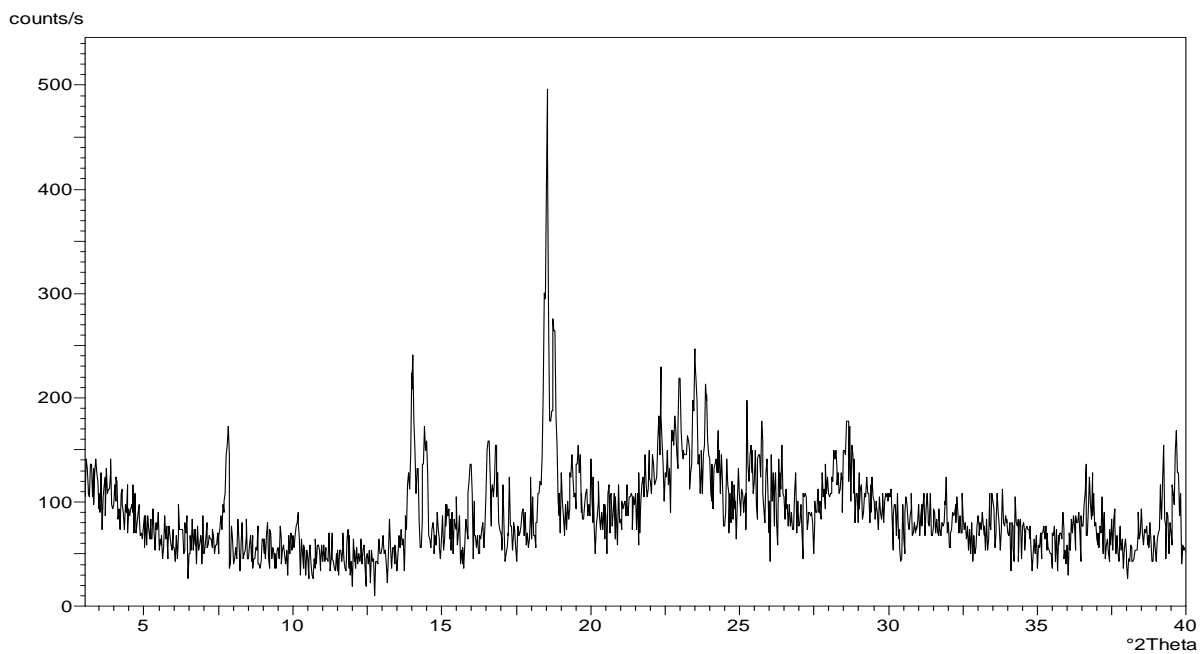


7. DODATAK

Dodatak 20. Difraktogram praha $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

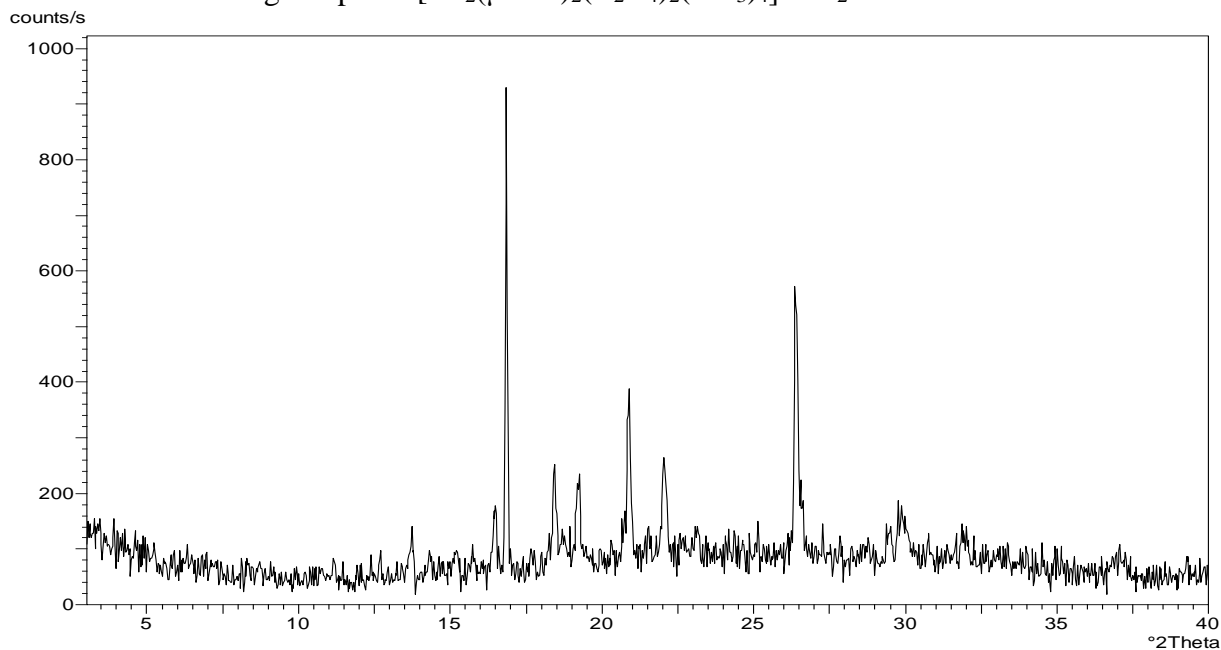


Dodatak 21. Difraktogram praha $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)$.

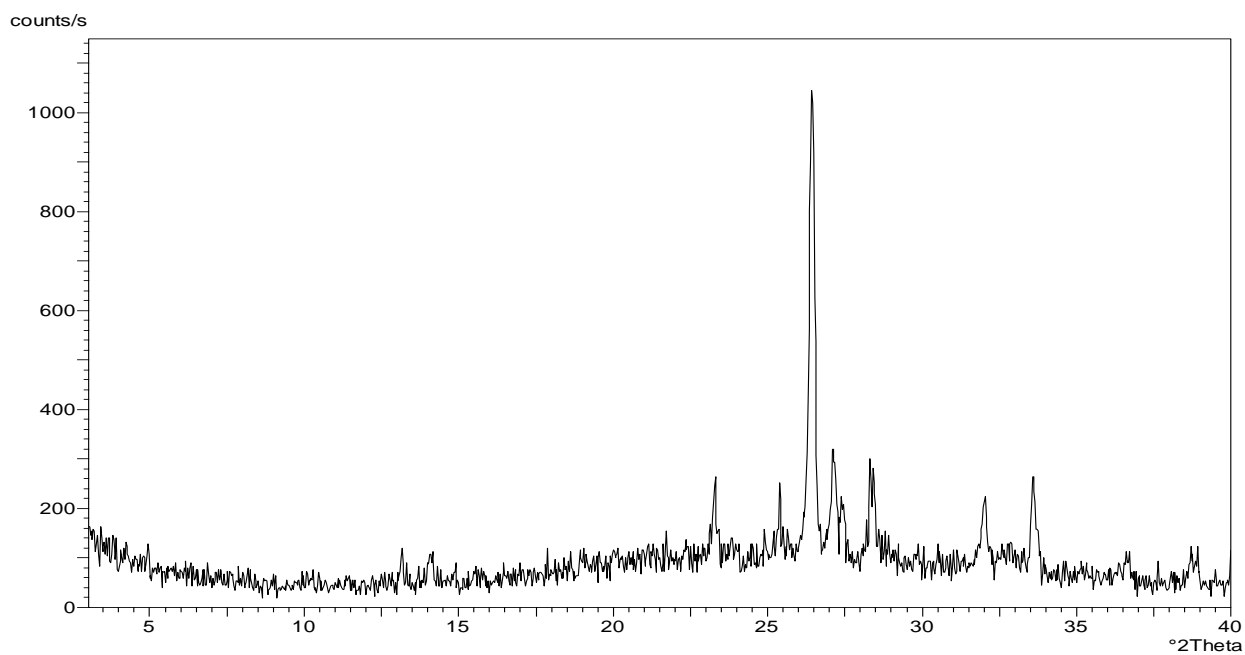


7. DODATAK

Dodatak 22. Difraktogram praha $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



Dodatak 23. Difraktogram praha CoMoO_4 .



8. SAŽETAK

8. SAŽETAK

UTJECAJ AMINSKIH KOMPLEKSA KOBALTA(III) NA NASTAJANJE POLIOKSOMOLIBDATA

Juraj Nikolić, Tomislav Friganović

Sažetak

U sklopu ovog istraživanja ispitivan je utjecaj različitih kompleksnih protu-iona kobalta(III) na nastajanje polioksomolibatnih kompleksa. Ishodne supstancije sadržavale su protu-ione kobalta(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ i kompleksne anione molibdena(VI), $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ i $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Izolirano je pet novih kompleksnih spojeva, a molekulska i strukturna formula određena je kompleksim $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ustanovljeno je da kompleksni kationi kobalta(III) imaju važnu ulogu u nastajanju odgovarajuće polioksomolibdatne vrste. Kada je kao kobaltov kation korišten $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ došlo je do reakcije dekarboksilacije karbonatnog aniona i nastajanja dinuklearnog nesimetrično supstituiranog kompleksa kobalta(III), $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kojem je također određena molekulska i kristalna struktura.

Ključne riječi: polioksomolibdati,aminski kompleksi kobalta(III), vodikove veze, difrakcija rentgentskog zračenja, dekarboksilacija

9. ABSTRACT

**THE EFFECT OF AMMINE COMPLEXES OF COBALT(III) ON FORMING OF
POLYOXOMOLYBDATES**

Juraj Nikolić, Tomislav Friganović

Abstract

Influence of different Co(III) ammine complexes on formation of polyoxomolybdates was investigated in this study. The starting cobalt(III) complexes consisted of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ or $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ cations whereas polynuclear and dinuclear molybdate(VI) complexes consists of $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ and $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ anions, respectively. Five new complexes were prepared and they were characterized by elemental (CHN) and thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and powder X-ray diffraction. Crystal and molecular structures of $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5][\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were solved by the single-crystal X-ray diffraction method. The importance of complex Co(III) cations on formation of different polyoxomolybdates was established. Also, decarboxylation of $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$, followed by formation of dinuclear asymmetrically substituted, cobalt(III) $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex was observed.

Keywords: polyoxomolybdates, ammine complexes of cobalt(III), hydrogen bonds, X-ray diffraction, decarboxylation

10. ŽIVOTOPISI

10. ŽIVOTOPISI

Juraj Nikolić

Rođen sam 18.03.1992. u Koprivnici. Cijeli život živim u Križevcima gdje sam od 1998. do 2006. pohađao Osnovnu školu *Ljudevita Modeca* te osnovnu glazbenu školu *Alberta Štrige* od 1999. do 2005. Od 2006. do 2010. pohađao sam Gimnaziju *Ivana Zakmardija Dijankovečkoga*, smjer matematička gimnazija. 2010. godine upisujem preddiplomski studije kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu koji završavam 2013. Od 2013. do sada student sam diplomskog studija kemije - smjer istraživački, grane anorganska kemija i organska kemija. Od prve godine fakulteta sudjelujem u *Otvorenom danu Kemijskog odsjeka* te 2013. godine za sudjelovanje u *6. Otvorenom danu kemije* dobivam zajedno sa svojim kolegama posebnu Rektorovu nagradu. Sudjelovao sam na 24. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera (SKIKI) u travnju 2015. godine s posterskim priopćenjem "*Sinteza metaloorganskih polimera 5-aminoizoftalne kiseline metodama starenja i mljevenja*". Tečno govorim engleski jezik, razgovorno slovenski te imam osnovno znanje njemačkog jezika.

Tomislav Friganović

Rođen sam 10.01.1992. u Zagrebu gdje sam pohađao osnovnu školu *Tituša Brezovačkog* od 1998. do 2006. godine. U razdoblju od 2006. do 2010. pohađao sam Prirodoslovnu školu *Vladimira Preloga*, gimnazijski smjer. Po završetku srednjoškolskog obrazovanja upisujem preddiplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Preddiplomski studij kemije završavam 2013. godine. Po završetku preddiplomskog studija, 2013. godine upisujem diplomski studij kemije, istraživački smjer, grane fizikalne i anorganske kemije.