

Simetrični i asimetrični karbonohidrazidi izvedeni iz 2,3-dihidroksibenzaldehida i 2,4-dihidroksibenzaldehida

Šuntić, Iris Renata

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:312363>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-18**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Iris Renata Šuntić

**SIMETRIČNI I ASIMETRIČNI
KARBONOHIDRAZIDI IZVEDENI IZ
2,3-DIHIDROKSIBENZALDEHIDA I
2,4-DIHIDROKSIBENZALDEHIDA**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre kemije

Zagreb, 2019. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Mirte Rubčić i neposrednim voditeljstvom doc. dr. sc. Jane Pisk.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta HRZZ, Metalosupramolekulske strukture i anorgansko-organski polioksometalatni hibridi, IP-06-2016-4221.

Zahvale

Zahvaljujem mentorici diplomskog rada izv. prof. dr. sc. Mirti Rubčić i neposrednoj voditeljici diplomskog rada doc. dr. sc. Jani Pisk na ukazanom strpljenju, trudu i pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem svojoj majci, Jasni Šuntić koja je bila uz mene, ohrabivala me, podržavala i vjerovala u moj uspjeh tijekom cijelog studija.

Zahvaljujem svojoj najmilijoj prijateljici Dori Bešić što me potaknula na učenje kada nisam imala nimalo volje za to, u svemu me razumjela i podržala, sto puta mi je rekla: „dobro Iris daj se malo skubiciraj, nisi glupa, izvoliš završiti taj faks“, kad je trebalo i smijala se sa mnom i plakala, ali uvijek mi je dala poticaj za napredak.

Zahvaljujem Alenu Gvozdenu na svakoj gluposti koju je napravio samo da bih se nasmijala u trenucima živčanoće za vrijeme polaganja zadnjih ispita i pisanja diplomskog rada. Hvala ti na svakodnevnoj brižnosti, podršci i razumijevanju.

Zahvaljujem Vedranu Barbariću i Marku Dominiku Ricovu na zajedničkim učenjima, predivnom prijateljstvu, razgovorima, podršci i molitvi onda kada mi je bila najpotrebnija.

Zahvaljujem Ani i Larisi na kavama i razgovorima i što su saslušale svaku moju glupost i nesigurnost.

Zahvaljujem kolegicama iz Tiskare Zagreb, Patriciji, Amandi, Anamariji, Teni, Petri, Antoniji i Marini te kolegama Cocu, Goranu, Leonu, Luki, Marku, Anti i Svenu na društvu i smijehu uz koje mi je bilo ljepše raditi.

Zahvaljujem Vesni Brlek na ukazanom povjerenju i prilici za rad, koja je obogatila moj studentski život novim poznanstvima i prijateljstvima, ali i omogućila financiranje studija.

Sadržaj

SAŽETAK	VI
ABSTRACT	VII
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Hidrazoni	2
2.2. Karbonohidrazidi	4
2.2.1. <i>Simetrični i asimetrični karbonohidrazidi</i>	5
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	10
3.1. Materijali i metode	10
3.1.1. <i>Infracrvena spektroskopija (IR)</i>	10
3.1.2. <i>Metode termičke analize</i>	10
3.1.3. <i>Rentgenska strukturna analiza</i>	10
3.1.4. <i>Elementna analiza</i>	11
3.2. Priprava simetričnih i asimetričnih karbonohidrazida	11
3.2.1. <i>Materijali</i>	11
3.2.2. <i>Priprava disupstituiranih simetričnih karbonohidrazida</i>	11
<i>1,5-bis(2,3-dihidroksibenziliden)karbonohidrazida, H₄L^{3OH-3OH}</i>	12
<i>1,5-bis(2,4-dihidroksibenziliden)karbonohidrazida, H₄L^{4OH-4OH}·MeOH</i>	12
3.2.3. <i>Priprava monosupstituiranih asimetričnih liganada</i>	12
<i>1-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazida, H₂L^{2py} · MeOH</i>	12
<i>1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, H₂L^{3py} · MeOH</i>	13
<i>1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid hidrata, H₂L^{3py} · 1,5(H₂O)</i>	13
<i>1-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazida, H₂L^{4py}</i>	13
3.2.4. <i>Priprava disupstituiranih asimetričnih liganada</i>	13
<i>1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, H₃L^{2py-3OH} · MeOH</i>	14
<i>1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazida, H₃L^{2py-4OH}</i>	14
<i>1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid dihidrata, H₃L^{3py-3OH} · 2 H₂O</i>	14
<i>1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, H₃L^{3py-4OH} · 0,5(MeOH)</i>	15
<i>1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazida, H₃L^{4py-3OH}</i>	15

<i>1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, H₃L^{4py-4OH} . MeOH</i>	15
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1. Simetrični karbonohidrazidi	16
4.2. Asimetrični karbonohidrazidi	20
4.2.1. <i>Monosupstituirani asimetrični ligandi</i>	20
4.2.2. <i>Disupstituirani asimetrični ligandi</i>	27
§ 5. ZAKLJUČAK	34
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	36
§ 7. LITERATURNI IZVORI	37
§ 8. DODATAK	XXXIX
§ 9. ŽIVOTOPIS	LXXVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

SIMETRIČNI I ASIMETRIČNI KARBONOHIDRAZIDI IZVEDENI IZ 2,3-DIHIDROKSIBENZALDEHIDA I 2,4-DIHIDROKSIBENZALDEHIDA

Iris Renata Šuntić

U okviru ovog rada pripravljena su, reakcijom karbonohidrazida i odgovarajućeg aldehida u množinskom omjeru 1:2, dva disupstituirana simetrična derivata karbonohidrazida, 1,5-bis(2,3-dihidroksibenziliden)karbonohidrazid, $H_4L^{3OH-3OH}$ i 1,5-bis(2,4-dihidroksibenziliden)karbonohidrazid, $H_4L^{4OH-4OH}$. Također, pripravljena je i serija monosupstituiranih karbonohidrazida izvedenih iz odgovarajućih piridinkarbaldelida, 1-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid, H_2L^{2py} , hidrat 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ i 1-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid, H_2L^{4py} . Konačno, korištenjem asimetričnih monosupstituiranih derivata kao ishodnih spojeva, u reakcijama s 2,3-dihidroksibenzaldehidom ili 2,4-dihidroksibenzaldehidom pripravljena je serija asimetričnih disupstituiranih karbonohidrazida, 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{2py-3OH}$, 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{3py-3OH}$, 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{4py-3OH}$, 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{2py-4OH}$, 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{3py-4OH}$ i 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{4py-4OH}$.

Pripravljene spojevi okarakterizirani su na temelju podataka infracrvene spektroskopije, difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, elementnom analizom, metodama termičke analize te difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Većina pripremljenih karbonohidrazida dala je dvije kristalnih forme u čvrstom stanju, uglavnom solvat i odgovarajuću nesolvatiranu formu. Detaljna strukturna analiza priređenih kristalnih formi otkriva kako simetrični disupstituirani karbonohidrazidi u čvrstom stanju poprimaju *sin* konformaciju, dok se asimetrični nalaze u *anti* konformaciji.

Rad sadrži: 85 stranica, 91 slika, 5 shema, 6 tablica, 22 literaturna navoda, izvornik je na hrvatskom jeziku
Ključne riječi: elementna analiza, infracrvena spektroskopija, karbonohidrazidi, otopinska sinteza, rentgenska strukturna analiza, termička analiza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
Neposredni voditelj: doc. dr. sc. Jana Pisk
Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
2. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
3. doc. dr. sc. Ivana Biljan

Datum diplomskog ispita: 27. rujna 2019.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SYMMETRICAL AND ASYMMETRICAL CARBOHYDRAZIDES DERIVED FROM 2,3-DIHYDROXYBENZALDEHIDE AND 2,4-DIHYDROXYBENZALDEHIDE

Iris Renata Šuntić

Within this work, two disubstituted symmetrical carbohydrazides, 1,5-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)carbohydrazide, $H_4L^{3OH-3OH}$ and 1,5-bis(2,4-dihydroxybenzylidene)carbohydrazide, $H_4L^{4OH-4OH}$ were prepared by the reaction of carbohydrazide and appropriate aldehyde in the molar ratio 1:2. Moreover, a series of monosubstituted carbohydrazides were derived from carbohydrazide, 1-(pyridine-2-ylmethylidene)carbohydrazide, H_2L^{2py} , 1-(pyridine-3-ylmethylidene)carbohydrazide hydrate, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ and 1-(pyridine-4-ylmethylidene)carbohydrazide, H_2L^{4py} . Using asymmetrical monosubstituted carbohydrazides as precursors in reactions with 2,3- or 2,4-dihydroxybenzaldehyde, series of asymmetrical disubstituted carbohydrazides were obtained, 1-(2,3-dihydroxybenzylidene)-5-(pyridine-2-ylmethylidene)carbohydrazide, $H_3L^{2py-3OH}$, 1-(2,3-dihydroxybenzylidene)-5-(pyridine-3-ylmethylidene)carbohydrazide, $H_3L^{3py-3OH}$, 1-(2,3-dihydroxybenzylidene)-5-(pyridine-4-ylmethylidene)carbohydrazide, $H_3L^{4py-3OH}$, 1-(2,4-dihydroxybenzylidene)-5-(pyridine-2-ylmethylidene)carbohydrazide, $H_3L^{2py-4OH}$, 1-(2,4-dihydroxybenzylidene)-5-(pyridine-3-ylmethylidene)carbohydrazide, $H_3L^{3py-4OH}$ and 1-(2,4-dihydroxybenzylidene)-5-(pyridine-4-ylmethylidene)carbohydrazide, $H_3L^{4py-4OH}$.

Prepared compounds were identified and characterized by means of infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, elemental analysis, thermal analysis and when it was possible *via* single-crystal X-ray diffraction.

Majority of prepared carbohydrazides gave two crystal forms in the solid-state, mostly solvate and the corresponding unsolvated form. Detailed structural analysis of the crystal forms unveils that symmetrical disubstituted carbohydrazides assume a *sin* conformation in the solid-state, whereas the asymmetrical ones are found in the *anti* conformation.

Work contains: 85 pages, 91 figures, 5 schemes, 6 tables, 22 references, the original is in Croatian

Keywords: carbohydrazides, elemental analysis, infrared spectroscopy, solution synthesis, thermal analysis, X-ray diffraction

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Assistant mentor: doc. dr. sc. Jana Pisk

Reviewers:

1. Dr. Mirta Rubčić, Associate Professor
2. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor
3. Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor

Date of exam: September 27th, 2019.

§ 1. UVOD

Karbonhidrazid i njegovi derivati pripadaju skupini spojeva temeljenih na urei.¹ Dvije periferne amino skupine, prisutne u strukturi karbonhidrazida, otvaraju mogućnost pripreme njihovih monosupstituiranih i disupstituiranih derivata kondenzacijom s odgovarajućim ketonom ili aldehidom.² Povijesno gledajući, najznačajniju su ulogu karbonhidrazid i njegovi derivati ostvarili kao ishodni spojevi pri sintezi heterocikličkih spojeva koji u strukturi imaju dušikove atome.³ Danas se ipak ovi spojevi sve više prepoznaju kao anionski receptori, multifunkcionalni ligandi, dok je sve više istraživanja usmjereno na ispitivanje njihovih bioaktivnih značajki.^{4,5} Zbog svoje konformacijske i tautomerne fleksibilnosti, značajnu primjenu nalaze u ciljanoj sintezi višenuklearnih metaloorganskih sustava, kako onih diskretnih tako i trodimenzijskih struktura.^{6,7} Konačno valja istaknuti i njihovu primjenu u industriji boja i pigmenata, farmaceutskoj industriji te industriji eksploziva.⁸

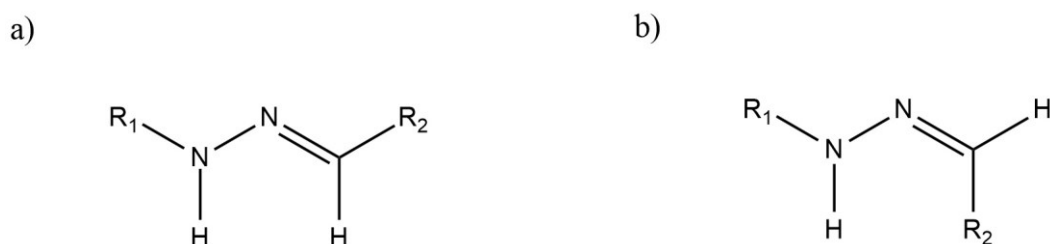
Cilj je ovoga rada bilo ispitati mogućnost pripreme odabranih simetričnih i asimetričnih karbonhidrazida, optimirati odgovarajuće postupke sinteze, istražiti njihove strukture i termička svojstva te ih usporediti s malobrojnim primjerima ove skupine spojeva koji su opisani u literaturi. U tu su svrhu odabrani karbonhidrazidi izvedeni iz 2,3-dihidroksibenzaldehida ili 2,4-dihidroksibenzaldehida i/ili odgovarajućih piridinkarbaldehida. Svi pripremljeni spojevi su okarakterizirani infracrvenom spektroskopijom, elementnom analizom, difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku i na jediničnom kristalu, dok je njihova termička stabilnost ispitana termogravimetrijskom analizom te razlikovnom pretražnom kalorimetrijom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Hidrazoni

Hidrazoni su spojevi opće formule $R_1R_2C=NNR_3R_4$. Oznaka R označava alkilne ili arilne skupine pri čemu R_1 , R_2 i R_3 mogu biti vodikovi atomi, a R_4 može biti i acilna skupina.⁹ Ovi spojevi strukturno su povezani s iminima, ali su znatno manje podložni hidrolizi. Hidrazone karakteriziraju dva nukleofilna dušikova atoma, dušikov atom imino skupine, koji ima i elektrofilni karakter te dušikov atom amino skupine, pri čemu je dušikov atom amino skupine znatno reaktivniji.

Zbog prisutne C=N skupine te mogućnosti rotacije oko nje, hidrazoni mogu postojati u obliku dva stereoisomera, *E* i *Z*, kako je prikazano na slici 1.^{9,10,11}

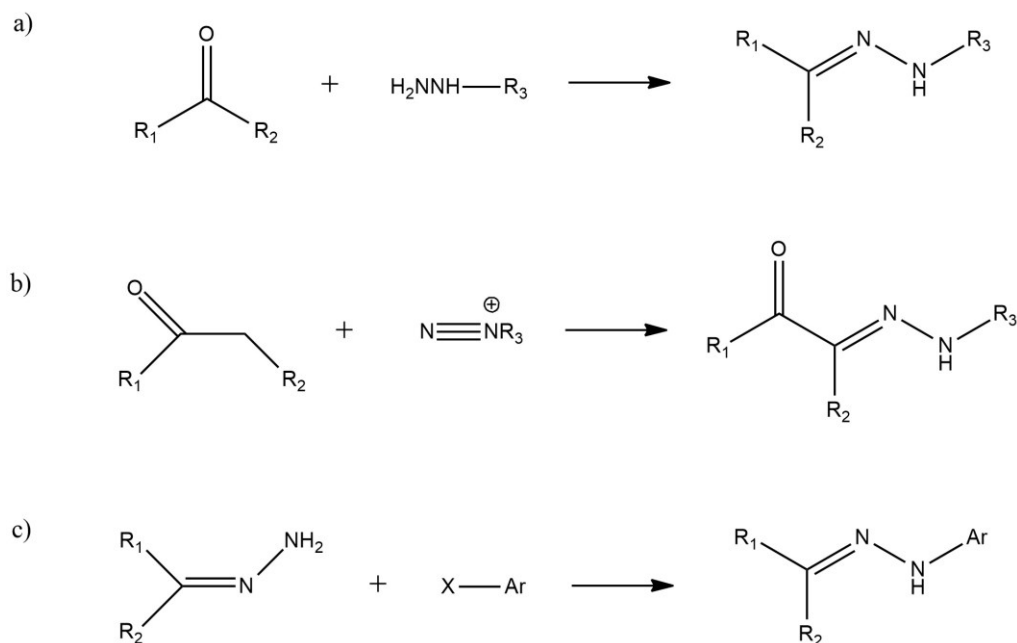


Slika 1. Dijastereoizomeri hidrazona tipa $R_1HC=NNHR_2$: a) *E* izomer i b) *Z* izomer.

Izomerizacija hidrazona može se postići i kontrolirati na više načina, primjerice promjenom temperature, promjenom pH vrijednosti otopine ili obasjavanjem uzorka zračenjem određene valne duljine, što će uvelike ovisiti o strukturi samog hidrazona. Stabilnost stereoisomera općenito ovisi o strukturi hidrazona, ali u većini slučajeva *Z* izomer je nestabilna, kratko-živuća vrsta. Ipak, u određenim slučajevima manje favorizirani *Z* izomer može se stabilizirati putem unutar-molekulskih vodikovih veza.^{10,12}

Hidrazone je moguće pripremiti na tri načina: kondenzacijom hidrazina i aldehida ili ketona (shema 1a), Japp-Klingemannovom reakcijom gdje hidrazon nastaje iz arildiazonijeve soli i β -

ketoestera ili kiselina (shema 1b) te reakcijom aril-halogenida i nesupstituiranih hidrazona (shema 1c).¹⁰



Shema 1. Metode priprave hidrazona: a) kondenzacija hidrazina s aldehidom ili ketonom, b) Japp-Klingemannova reakcija, c) reakcija aril-halogenida i nesupstituiranog hidrazona

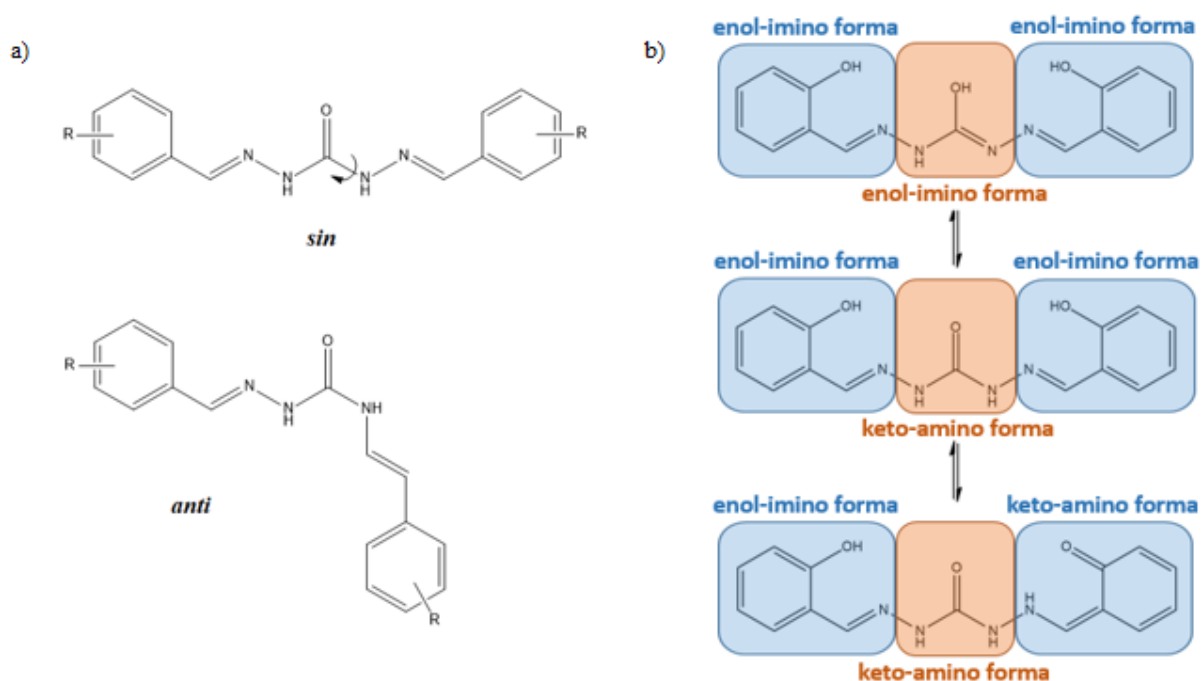
Konačno, valja istaknuti kako hidrazoni imaju važnu ulogu u medicinskoj kemiji, zbog svojih bioaktivnih značajki. Također, nalaze primjenu u organskoj sintezi te u supramolekulskoj kemiji, ali i kao ligandi pri sintezi metaloorganskih sustava.¹³

2.2. Karbonohidrazidi

Kako je već bilo spomenuto u uvodnom dijelu, karbonohidrazid i njegovi spojevi mogu se smatrati derivatima uree. Za razliku od ostalih pripadnika ove skupine spojeva, karbonohidrazidi su značajno manje istraženi.¹

Sinteza samog karbonohidrazida prvi je puta opisana 1894. godine.¹⁵ U početku su karbonohidrazidi i njihovi derivati korišteni kao ishodni spojevi u sintezi heterocikličkih spojeva koji u svom sastavu imaju dušik.³ Kasnija istraživanja su otkrila i njihovu značajnu biološku aktivnost, poput one antibakterijske kao i uloge u inhibiciji određenih enzima.⁴

Kako je već bilo spomenuto, dvije periferne amino skupine u strukturi karbonohidrazida pružaju mogućnosti sinteze monosupstituiranih i disupstituiranih derivata, kako simetričnih tako i asimetričnih.^{8,2,14} Spomenuti spojevi odlikuju se značajnom konformacijskom i tautomernom fleksibilnošću (shema 2), što ih čini pogodnim ligandima pri sintezi metaloorganskih spojeva. Dodatno, ovisno o prisutnim funkcijskim skupinama u strukturi, koje su podložne (de)protonaciji, ovi spojevi značajnu primjenu nalaze i kao analitički reagensi.⁵



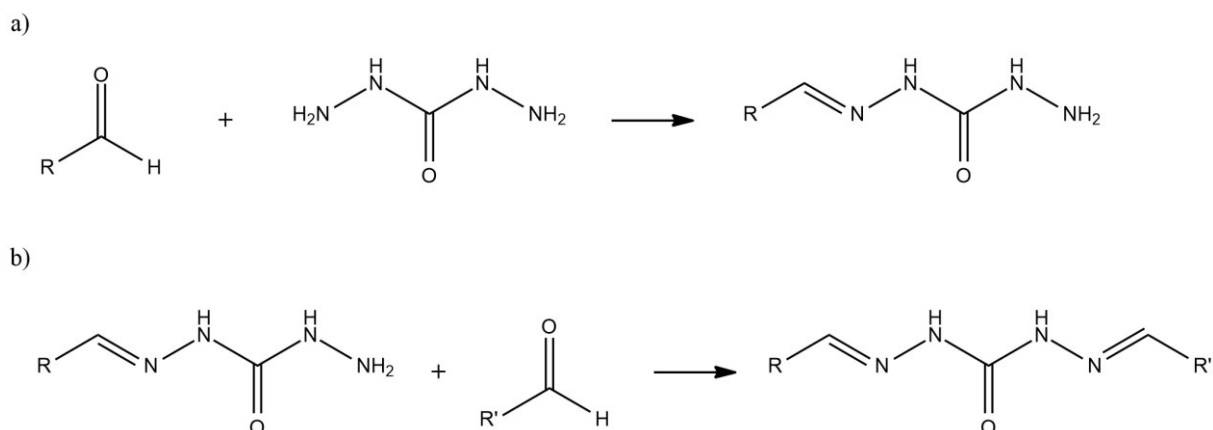
Shema 2. a) Konformacijski izomeri disupstituiranog karbonohidrazida,
b) tautomerni oblici 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida

Upravo velik broj i raznolikost funkcijskih skupina koje se mogu uvesti u strukturu karbonohidrazida, uz već spomentu konformacijsku fleksibilnost, čini ih idealnim kandidatima za proučavanje supramolekulskih motiva (sintona) koje ostvaruju u čvrstom stanju. U tom smislu i ne čudi što se ova skupina spojeva u čvrstom stanju javlja u obliku nekoliko formi, polimorfa, amorfnih faza i solvata, što dokazuju primjeri opisani u literaturi. Identifikacija pojedinih čvrstih formi kao i utvrđivanje uvjeta pri kojima se one javljaju i pri kojima su stabilne, uvijek je izuzetno izazovan zadatak. Konačno, poznavanje domena stabilnosti pojedinih čvrstih formi od velike je važnosti u području kemije čvrstog stanja, pogotovo kada je riječ o proizvodnji i komercijalizaciji nekog proizvoda u čvrstom stanju.^{16,17}

2.2.1. *Simetrični i asimetrični karbonohidrazidi*

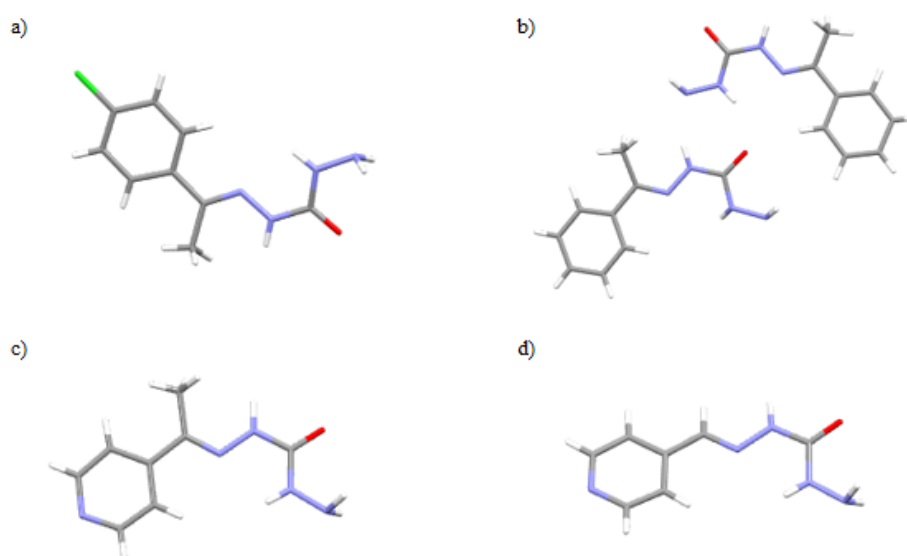
Simetrične i asimetrične karbonohidrazide je moguće pripremiti klasičnom otopinskom sintezom i/ili mehanokemijskom sintezom. Prednost mehanokemijske sinteze, u odnosu na klasičnu otopinsku sintezu, je uporaba vrlo male ili nikakve količine otapala, čime je ukupan proces ekološki prihvatljiviji. Također, mehanokemijskom sintezom je moguće postići kvantitativno iskorištenje reakcije.¹⁴

Kada je riječ o asimetričnim karbonohidrazidima, valja razlikovati monosupstituirane i disupstituirane, pri čemu se razlikuju i postupci njihove sinteze. Za razliku od monosupstituiranih derivata koji se pripremaju reakcijom karbonohidrazida i aldehida/ketona u množinskom omjeru 1:1 (shema 3a), sinteza asimetričnih disupstituiranih derivata provodi se u dva koraka. U prvom koraku se priređuje monosupstituirani derivat na prethodno opisan način, dok u drugom koraku monosupstituirani derivat reagira s dodatnim aldehydom/ketonom dajući pritom asimetrični disupstituirani produkt (shema 3b).



Shema 3. Postupak priprave a) monosupstituiranih karbonohidrazida i b) drugi korak u sintezi disupstituiranih karbonohidrazida

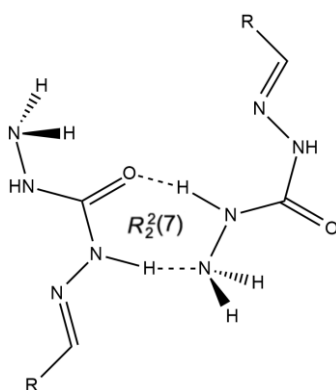
Primjeri monosupstituiranih derivata opisanih u literaturi čije su strukture pohranjene u bazi podataka *The Cambridge Structural Database* (CSD; ažurirana verzija od studenog 2018. godine) prikazane su na slici 2.



Slika 2. Molekulska struktura a) 1-(1-(4-klorfenil)etiliden)karbonohidrazida,¹⁸ b) 1-(1-feniletaliden)karbonohidrazida,¹⁹ c) 1-(1-(4-piridin-4-iletaliden)karbonohidrazida²⁰ i d) 1-(piridin-4-iletaliden)karbonohidrazida²⁰

Zanimljivo je uočiti kako se u čvrstom stanju svi spojevi nalaze u *anti* konformaciji. Dodatno, u svim slučajevima molekule se udružuju putem vodikovih veza, tvoreći odgovarajući

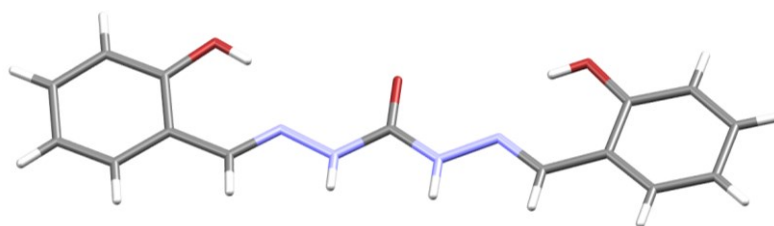
heterosinton graf-set oznake $R_2^2(7)$ (slika 3).²¹ Kada je u pitanju graf-set notacija vodikovih veza u supramolekularnoj strukturi, osim navedenih prstenastih motiva (R), postoje još i lančani motivi (C), unutarmolekulski motivi (S) te konačni motivi (D). Motivi vodikovih veza općenito se označavaju kao $G_d^a(n)$, gdje "G" označava jednu od četiri navedene vrste motiva, "d" označava broj atoma donora vodikove veze, "a" označava broj atoma akceptora vodikove veze, a "n" označava ukupan broj atoma koji sudjeluju u tvorbi supramolekulskog motiva. U slučaju da je broj atoma donora i broj atoma akceptora vodikove veze izostavljen iz graf-set notacije, znači da u tvorbi motiva sudjeluje samo jedan atom donor i jedan atom akceptor vodikove veze.²¹



Slika 3. Prikaz vodikovih veza N–H···O i N–H···N tipa koje tvore heterosinton graf-set oznake $R_2^2(7)$ u strukturi monosupstituiranih karbonohidrazida

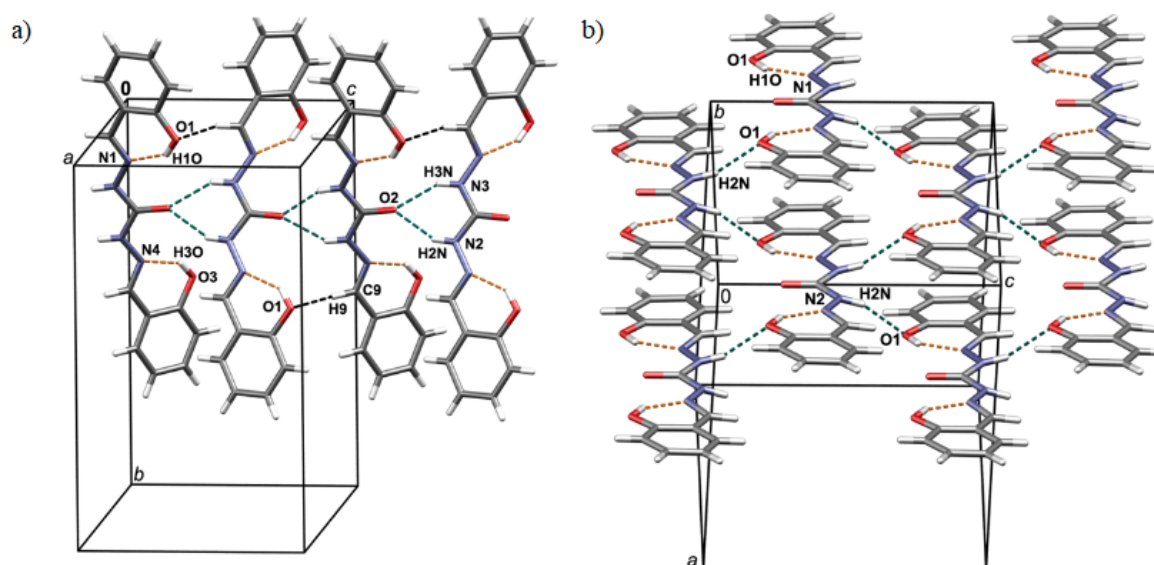
Kada je riječ o simetričnim disupstituiranim karbonohidrazidima, njih je moguće razvrstati u grubo u dvije skupine: one izvedene iz *orto*-hidroksibenzaldehida te one čiji su aldehidni/ketonski dijelovi piridinske prirode ili halogenirani benzaldehidi. Ovdje je zanimljivo istaknuti kako se oni izvedeni iz *orto*-hidroksibenzaldehida u čvrstom stanju uglavnom javljaju u *sin* konformaciji, dok se ovi potonji uglavnom nalaze u *anti* konformaciji (shema 2a).

Među, ne baš brojnim primjerima simetričnih disupstituiranih karbonohidrazida izvedenih iz *orto*-hidroksibenzaldehida, posebno je zanimljiv primjer 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida (slika 4), za kojeg je utvrđeno da u čvrstom stanju tvori čak pet čvrstih (kristalnih) formi, tri polimorfa i dva solvata.



Slika 4. Struktura 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida

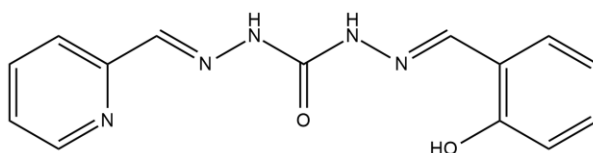
Molekulske i kristalne strukture za četiri izolirane kristalne forme određene su na temelju podataka difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Rezultati ukazuju kako se sve čvrste forme spomenutog spoja nalaze u keto tautomernoj formi s obzirom na centralni karbamidni dio molekule, dok se aldehidni dijelovi molekula nalaze u enol-imino tautomernoj formi koju karakteriziraju jake unutarmolekulske vodikove veze O–H···N tipa. Također, utvrđeno je kako postoje značajne razlike u konformacijama molekula u čvrstom stanju, što se odražava i na supramolekulske motive (sintone) vodikovih veza, kojima se molekule međusobno povezuju (slika 5).⁸



Slika 5. Prikaz unutarmolekulskih vodikovih veza O–H···N tipa te međumolekulskih vodikovih veza N–H···O tipa i različitih supramolekulskih motiva u građevnoj jedinici a) forme I i b) forme II 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida⁸

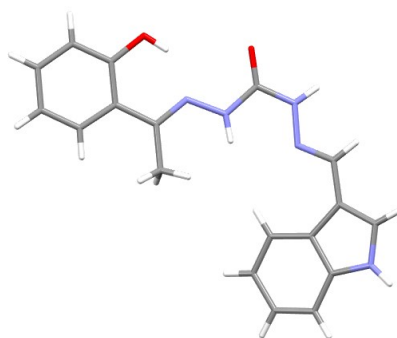
Jedna od izuzetno moćnih metoda koja pruža uvid u strukturu molekula kako u otopini, tako i u čvrstom stanju jest spektroskopija NMR. Tako je u slučaju 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida, molekulska struktura njegovog *tert*-butanolnog solvata određena upravo putem spektroskopije NMR u čvrstom stanju, točnije tehnike križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu (CP-MAS NMR; eng. *Cross-Polarization Magic Angle Spinning*). Utvrđeno je kako u toj formi molekula poprima istu tautomernu formu kao i u prethodnim slučajevima. Spektroskopijom NMR u DMSO otopini, utvrđeno je kako je u njoj većinski zastupljena tautomerna forma koja je prisutna i u čvrstom stanju.

Konačno, valja se osvrnuti i na literaturno opisane primjere asimetričnih disupstituiranih karbonohidrazida. Oni su značajno manje zastupljeni u literaturi i istraživani su manje od simetričnih. Istraživana su analitička svojstva disupstituiranog asimetričnog karbonohidrazida: 1-(piridin-2-ilmetiliden)-5-(saliciliden)karbonohidrazida (slika 6).²



Slika 6. 1-(Piridin-2-ilmetiliden)-5-(saliciliden)karbonohidrazid

Jedina poznata struktura disupstituiranog asimetričnog karbonohidrazida pohranjena u bazi podataka *The Cambridge Structural Database* (CSD; ažurirana verzija od studenog 2018. godine) prikazana je na slici 7.²²



Slika 7. Molekulska struktura 1-(1-(2-hidroksifenil)etilidenamino)-3-(1H-indol-3-ilmetilenamino)uree

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

3.1.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

Za snimanje IR spektara korišten je Perkin Elmer instrument, Spectrum Two. Spektri su snimljeni metodom prigušene totalne refleksije (eng. *Attenuated Total Reflectance*; ATR) u spektralnom području od 450 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} uz razlučenje od 2 cm^{-1} .

3.1.2. Metode termičke analize

Termogravimetrijska analiza (eng. *thermogravimetric analysis*; TGA) provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA851. Mjerenja su provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 °C do 400 °C , pri čemu su korištene aluminijske posudice zapremine $40\text{ }\mu\text{L}$.

Za razlikovnu pretražnu kalorimetriju (eng. *differential scanning calorimetry*; DSC) korišten je Mettler-Toledo DSC823e kalorimetar. Mjerenja su provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 °C do 400 °C , pri čemu su korištene aluminijske posudice zapremine $40\text{ }\mu\text{L}$.

3.1.3. Rentgenska strukturna analiza

Difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku prikupljeni su intenziteti refleksa. Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su na difraktometru Philips PW 3710 s $\text{Cu-K}\alpha$ zračenjem ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$) u Bragg-Brentano geometriji. Usitnjeni uzorak nanesen je u tankom sloju na nosač, jedinični kristal silicija. Difraktogrami su prikupljeni u kutnom području od $2\theta = 4^\circ$ do $2\theta = 40^\circ$.

Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu provedena je automatskim difraktometrom Oxford Diffraction Xcalibur 3 s molibdenskom anodom ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) i grafitnim monokromatorom uz CCD detektor Sapphire 3. Strukturnu analizu na jediničnim kristalima provela je izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić.

3.1.4. Elementna analiza

Provedena je elementna analiza pripremljenih simetričnih i asimetričnih karbonohidrazida te su eksperimentalno određene vrijednosti udjela pojedinih elemenata u sastavu spojeva uspoređene s teorijskim vrijednostima. U slučaju solvata, elementna analiza je provedena na svježe pripremljenim uzorcima, a nesolvatne forme su analizirane nakon što su posušene do konstantne mase. Elementna analiza (C, H, N) provedena je u analitičkom laboratoriju Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

3.2. Priprava simetričnih i asimetričnih karbonohidrazida

3.2.1. Materijali

Za sintezu spojeva korištene su kemikalije: 2,3-dihidroksibenzaldehid (p.a. Merck), 2,4-dihidroksibenzaldehid (p.a. Merck), karbonohidrazid (p.a. Merck), piridin-2-karbaldehid (p.a. Kemika), piridin-3-karbaldehid (p.a. Kemika), piridin-4-karbaldehid (p.a. Kemika), metanol (p.a. Carlo Erba). Kemikalije prije upotrebe nisu pročišćavane.

3.2.2. Priprava disupstituiranih simetričnih karbonohidrazida

Karbonohidrazid (0,32 g; 3,55 mmol) se otopi u 20 mL metanola uz refluks. U otopinu se doda 2,3-dihidroksibenzaldehid ili 2,4-dihidroksibenzaldehid (0,98 g; 7,10 mmol) te se reakcijska smjesa zagrijava uz refluks i povremeno miješanje dva sata te se potom ohladi na sobnu temperaturu. Sadržaj u tikvici upari se na polovicu volumena. Nastali talog se profiltrira i osuši. Uzorcima su prikupljeni IR-ATR spektri (slike I i II), provedena je termička analiza (slike VI, VII, VIII i IX) kao i karakterizacija materijala putem difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (slike X i XI). S obzirom da su oba uzorka dala jedinične kristale zadovoljavajuće kvalitete, na njima je provedena i rentgenska strukturna analiza (slike XII i XIII).

1,5-bis(2,3-dihidroksibenziliden)karbonohidrazida, H₄L^{3OH-3OH}

Boja uzorka: smečkasta (oker). Iskorištenje (C₁₅H₁₄N₄O₅): 1,05 g, $\eta = 90$ %.

IR-ATR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1} \approx 3524, 3481 \nu(\text{O-H}); 3270 \nu(\text{N-H}); 3037 \nu(\text{C}_{\text{ar-H}}); 1663 \nu(\text{C=O}); 1614 \nu(\text{C=N}); 1572 \nu(\text{C=C})_{\text{ar}}; 1464 \delta(\text{N-H}); 1271 \nu(\text{C(O)-N}); 1230, 1206 \nu(\text{C}_{\text{phen-O}})$.

Elementna analiza (C, H, N); izračunate vrijednosti za C₁₅H₁₄N₄O₅: %C=54,55; %H=4,27; %N=16,96. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=53,97; %H=4,05; %N=17,19.

1,5-bis(2,4-dihidroksibenziliden)karbonohidrazida, H₄L^{4OH-4OH}·MeOH

Boja uzorka: svijetlo žuta. Iskorištenje (C₁₆H₁₈N₄O₆): 1,03 g, $\eta = 80$ %.

IR-ATR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1} \approx 3400 - 3100 \nu(\text{O-H}), \nu(\text{N-H}); 2998 \nu(\text{C}_{\text{ar-H}}); 1681 \nu(\text{C=O}); 1614 \nu(\text{C=N}); 1584 \nu(\text{C=C})_{\text{ar}}; 1457 \delta(\text{N-H}); 1243 \nu(\text{C(O)-N}); 1210 \nu(\text{C}_{\text{phen-O}})$.

Elementna analiza (C, H, N); izračunate vrijednosti za C₁₆H₁₈N₄O₆: %C=53,04; %H=5,01; %N=15,46. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=53,29; %H=4,95; %N=15,73.

3.2.3. Priprava monosupstituiranih asimetričnih liganada

Karbonohidrazid (0,32 g; 3,55 mmol) se otopi u 20 mL metanola uz reflux. U otopinu se doda odgovarajući piridin karbaldehid (0,38 g; 3,55 mmol) te se reakcijska smjesa zagrijava uz reflux i povremeno miješanje dva sata te se ohladi na sobnu temperaturu. Nastali talog se profiltrira i osuši. Uzorcima su prikupljeni IR-ATR spektri (slike XIV, XV, XVI i XVII), provedena je termička analiza (slike XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII i XXIV) kao i karakterizacija materijala putem difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (slike XXV, XXVI, XXVII, XXVIII i XXIX). S obzirom da su uzorci dali jedinične kristale zadovoljavajuće kvalitete, na njima je provedena i rentgenska strukturna analiza (slike XXX, XXXI, XXXII, XXXIII i XXXIV).

1-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazida, H₂L^{2py}·MeOH

Boja uzorka: svijetlo žuta. Iskorištenje (C₈H₁₃N₅O₂): 0,47 g, $\eta = 63$ %.

IR-ATR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1} \approx 3300-3200 \nu(\text{O-H}), \nu(\text{N-H}); 3066-3048 \nu(\text{C}_{\text{ar-H}}); 1677 \nu(\text{C=O}); 1611 \nu(\text{C=N}); 1585, 1520 \nu(\text{C=N})_{\text{ar}}, \nu(\text{C=C})_{\text{ar}}; 1493 \delta(\text{N-H}); 1233 \nu(\text{C(O)-N}); 1034 \nu(\text{C-O})_{\text{MeOH}}$.

Elementna analiza (C, H, N) provedena je na posušenom uzorku; izračunate vrijednosti za $C_7H_9N_5O$: %C=46,92; %H=5,06; %N=39,09. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=47,07; %H=4,98; %N=38,93.

1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_2L^{3py} \cdot MeOH$

Boja uzorka: bijela. Iskorištenje ($C_8H_{13}N_5O_2$): 0,60 g, $\eta = 80$ %.

IR-ATR $\nu_{max}/cm^{-1} \approx 3300 \nu(O-H)$, $\nu(N-H)$; 3092 $\nu(C_{ar}-H)$; 1689 $\nu(C=O)$; 1611 $\nu(C=N)$; 1594, 1520 $\nu(C=N)_{ar}$, $\nu(C=C)_{ar}$; 1491 $\delta(N-H)$; 1238 $\nu(C(O)-N)$; 1030 $\nu(C-O)_{MeOH}$

1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid hidrata, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$

Boja uzorka: bijela. Iskorištenje ($C_7H_{12}N_5O_{2,5}$): 0,60 g, $\eta = 82$ %.

IR-ATR $\nu_{max}/cm^{-1} \approx 3500 \nu(O-H)_{H_2O}$; 3320 $\nu(N-H)$; 3092 $\nu(C_{ar}-H)$; 1689 $\nu(C=O)$; 1611 $\nu(C=N)$; 1594, 1520 $\nu(C=N)_{ar}$, $\nu(C=C)_{ar}$; 1491 $\delta(N-H)$; 1238 $\nu(C(O)-N)$.

Elementna analiza (C, H, N) provedena je na dobro posušenom uzorku; izračunate vrijednosti za $C_7H_{12}N_5O_{2,5}$: %C=40,77; %H=5,38; %N=33,97. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=40,51; %H=5,78; %N=33,77.

1-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazida, H_2L^{4py}

Boja uzorka: svijetlo žuta. Iskorištenje ($C_7H_9N_5O$): 0,50 g, $\eta = 79$ %.

IR-ATR $\nu_{max}/cm^{-1} \approx 3350 - 3200 \nu(N-H)$; 3069, 3030 $\nu(C_{ar}-H)$; 1681 $\nu(C=O)$; 1611 $\nu(C=N)$; 1599, 1520 $\nu(C=N)_{ar}$, $\nu(C=C)_{ar}$; 1491 $\delta(N-H)$; 1234 $\nu(C(O)-N)$.

Elementna analiza (C, H, N) izračunate vrijednosti za $C_7H_9N_5O$: %C=46,92; %H=5,06; %N=39,09. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=46,78; %H=4,86; %N=38,85.

3.2.4. Priprava disupstituiranih asimetričnih liganada

U tikvici se otopi odgovarajući monosupstituirani karbonohidrazid (0,558 mmol), H_2L^{2py} ili $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ ili H_2L^{4py} , u 15 mL metanola zagrijavanjem uz refluks. U otopinu se zatim doda 2,3-dihidroksibenzaldehid ili 2,4-dihidroksibenzaldehid (0,077 g; 0,558 mmol) te se reakcijska smjesa zagrijava uz refluks i povremeno miješanje dva sata. Zatim se reakcijska smjesa ohladi se na sobnu temperaturu. Produkt koji je nastao unutar 1-2 dana se profiltrira i

osuši. Svim izoliranim produktima su prikupljeni IR-ATR spektri (slike XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII, XXXIX i XL) te je provedena termička analiza (slike XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII i XLIX) kao i difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (slike L, LI, LII, LIII, LIV i LV). Na produktima koji su dali jedinične kristale zadovoljavajuće kvalitete provedena je difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (slike LVI, LVII, LVIII, LIX i LX).

1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$

Boja uzorka: smečkasta (oker). Iskorištenje ($C_{15}H_{17}N_5O_4$): 0,10 g, $\eta = 54\%$.

IR-ATR $\nu_{max}/cm^{-1} \approx 3500-3100$ $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$; 3067-2900 $\nu(C_{ar}-H)$; 1666 $\nu(C=O)$; 1621 $\nu(C=N)$; 1591, 1570, 1520 $\nu(C=N)_{ar}$, $\nu(C=C)_{ar}$; 1470 $\delta(N-H)$; 1271 $\nu(C(O)-N)$; 1230 $\nu(C_{phen}-O)$. Elementna analiza (C, H, N) provedena je na svježe pripremljenom uzorku, izračunate vrijednosti za $C_{15}H_{17}N_5O_4$: %C=54,37; %H=4,87; %N=21,14. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=54,01; %H=4,92; %N=20,95.

1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{2py-4OH}$

Boja uzorka: bijela. Iskorištenje ($C_{14}H_{13}N_5O_3$): 0,10 g, $\eta = 60\%$.

IR-ATR $\nu_{max}/cm^{-1} \approx 3300-3100$ $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$; 3093-2857 $\nu(C_{ar}-H)$; 1703 $\nu(C=O)$; 1613 $\nu(C=N)$; 1592, 1568, 1517 $\nu(C=N)_{ar}$, $\nu(C=C)_{ar}$; 1474 $\delta(N-H)$; 1243 $\nu(C(O)-N)$; 1220 $\nu(C_{phen}-O)$; 1028 $\nu(C-O)_{MeOH}$. Elementna analiza (C, H, N) provedena je na dobro posušenom uzorku; izračunate vrijednosti za $C_{14}H_{13}N_5O_3$: %C=56,18; %H=4,38; %N=23,40. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=56,09; %H=4,31; %N=23,22.

1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid dihidrata, $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$

Boja uzorka: svijetlo žuta. Iskorištenje ($C_{14}H_{17}N_5O_5$): 0,12 g, $\eta = 64\%$.

IR-ATR $\nu_{max}/cm^{-1} \approx 3545$ $\nu(O-H)_{H_2O}$; 3400 - 3200 $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$; 3077, 2958, 2861 $\nu(C_{ar}-H)$; 1691 $\nu(C=O)$; 1621 $\nu(C=N)$; 1594, 1572, 1532 $\nu(C=N)_{ar}$, $\nu(C=C)_{ar}$; 1474 $\delta(N-H)$; 1270 $\nu(C(O)-N)$; 1230 $\nu(C_{phen}-O)$. Elementna analiza (C, H, N) provedena je na svježe

pripravljenom uzorku; izračunate vrijednosti za $C_{14}H_{17}N_5O_5$: %C=50,14; %H=5,11; %N=20,89. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=50,08; %H=5,07; %N=20,79.

1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_3L^{3py-4OH} \cdot 0,5(MeOH)$

Boja uzorka: bijela. Iskorištenje ($C_{15}H_{17}N_5O_4$): 0,12 g, $\eta = 65$ %.

IR-ATR $\nu_{max}/cm^{-1} \approx 3350-3000$ $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$; 2986-2746 $\nu(C_{ar}-H)$; 1676 $\nu(C=O)$; 1613 $\nu(C=N)$; 1592, 1568, 1510 $\nu(C=N)_{ar}$, $\nu(C=C)_{ar}$; 1469 $\delta(N-H)$; 1243 $\nu(C(O)-N)$; 1220 $\nu(C_{phen}-O)$; 1027 $\nu(C-O)_{MeOH}$. Elementna analiza (C, H, N) provedena je na dobro posušenom uzorku, izračunate vrijednosti za $C_{14}H_{13}N_5O_3$: %C=56,18; %H=4,38; %N=23,40. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=56,03; %H=4,35; %N=23,29.

1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{4py-3OH}$

Boja uzorka: bijela. Iskorištenje ($C_{14}H_{13}N_5O_3$): 0,16 g, $\eta = 96$ %.

IR-ATR $\nu_{max}/cm^{-1} \approx 3350-3100$ $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$; 3067-2852 $\nu(C_{ar}-H)$; 1704 $\nu(C=O)$; 1630 $\nu(C=N)$; 1594, 1575, 1520 $\nu(C=N)_{ar}$, $\nu(C=C)_{ar}$; 1475 $\delta(N-H)$; 1266 $\nu(C(O)-N)$; 1228, 1210 $\nu(C_{phen}-O)$. Elementna analiza (C, H, N); izračunate vrijednosti za $C_{14}H_{13}N_5O_3$: %C=56,18; %H=4,38; %N=23,40. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=56,07; %H=4,29; %N=23,19.

1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$

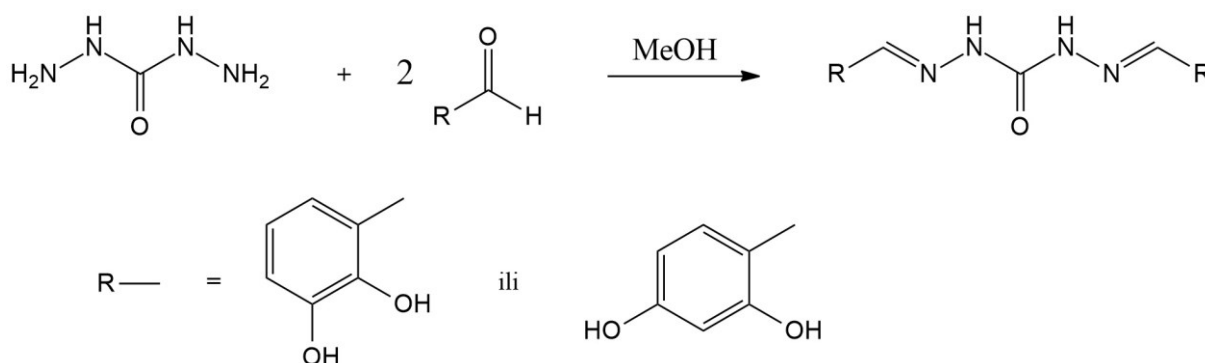
Boja uzorka: bijela. Iskorištenje ($C_{15}H_{17}N_5O_4$): 0,15 g, $\eta = 81$ %.

IR-ATR $\nu_{max}/cm^{-1} \approx 3500-3100$ $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$; 3073-2791 $\nu(C_{ar}-H)$; 1692 $\nu(C=O)$; 1613 $\nu(C=N)$; 1592, 1568, 1535 $\nu(C=N)_{ar}$, $\nu(C=C)_{ar}$; 1471 $\delta(N-H)$; 1243 $\nu(C(O)-N)$; 1223 $\nu(C_{phen}-O)$; 1025 $\nu(C-O)_{MeOH}$. Elementna analiza (C, H, N) provedena je na dobro posušenom uzorku, izračunate vrijednosti za $C_{14}H_{13}N_5O_3$: %C=56,18; %H=4,38; %N=23,40. Eksperimentalno određene vrijednosti: %C=56,29; %H=4,49; %N=23,33.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Simetrični karbonohidrazidi

U okviru ovoga rada pripremljeni su simetrični disupstituirani derivati karbonohidrazida, $H_4L^{3OH-3OH}$ i $H_4L^{4OH-4OH}$, reakcijom karbonohidrazida s 2,3-dihidroksibenzaldehidom odnosno 2,4-dihidroksibenzaldehidom u množinskom omjeru 1:2, u metanolu (shema 4). Oba su spoja pripravljena u vrlo visokim iskorištenjima od $\approx 90\%$.

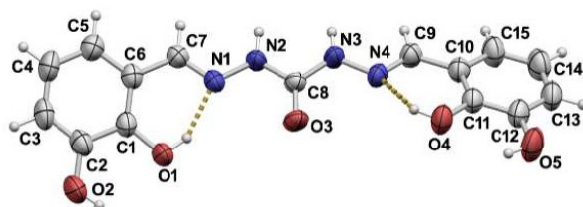


Shema 4. Postupak pripreve simetričnih disupstituiranih derivata karbonohidrazida, 1,5-bis(2,3-dihidroksi-benziliden)karbonohidrazida, $H_4L^{3OH-3OH}$, i 1,5-bis(2,4-dihidroksibenziliden)karbonohidrazida, $H_4L^{4OH-4OH}$

Rezultati istraživanja koje je obuhvatilo i ove spojeve prezentirani su u znanstvenom radu koji je objavljen tijekom izrade ovog diplomskog rada.¹⁴ Zanimljivo je istaknuti kako mehanokemijska sinteza, u ovim konkretnim slučajevima, nije rezultirala čistim produktima, bez obzira na količinu otapala i vrijeme mljevenja, već smjesama, o čemu se detaljno diskutira u spomenutom radu.

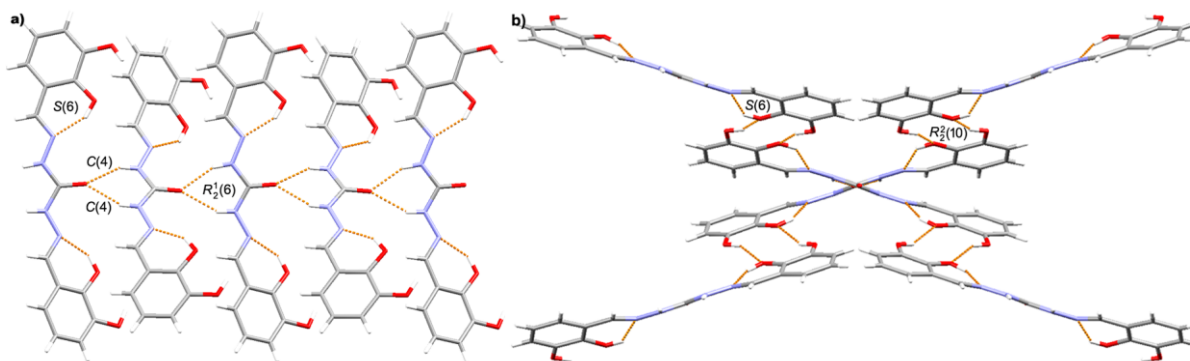
Prethodno opisanim postupkom, priređena su oba spoja, $H_4L^{3OH-3OH}$ i $H_4L^{4OH-4OH}$. MeOH, u obliku sitnih kristalića. Difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnim kristalima određene su njihove molekulske i kristalne strukture.¹⁴ Detaljno razmatrajući duljine veza može se zaključiti kako su oba spoja u čvrstom stanju prisutna u istoj tautomernoj formi, keto-amino s obzirom

na središnji karbamidni fragment te enol-imino uzevši u obzir aldehidne dijelove molekula. Aldehidne podjedinice, prisutne u enol-imino tautomernoj formi, stabilizirane su jakom unutarmolekulskom vodikovom vezom O–H···N tipa (slika 8). Konačno, u oba slučaja molekule zauzimaju *sin* konformaciju.



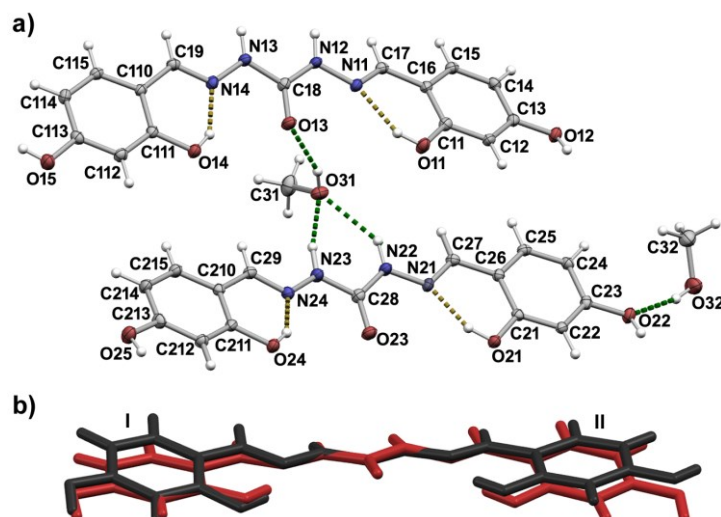
Slika 8. Molekulska struktura $H_4L^{3OH-3OH}$ te unutarmolekulske vodikove veze O–H···N tipa. elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

U slučaju spoja $H_4L^{3OH-3OH}$, hidroksidne skupine aldehidnih podjedinica tvore dodatne međumolekulske vodikove veze O–H···O tipa tvoreći tako homosintone graf-set oznake $R_2^2(10)$. Molekule $H_4L^{3OH-3OH}$ međusobno se povezuju i vodikovim vezama N–H···O tipa tvoreći lančane graf-set motive C(4) te prstenaste graf-set motive $R_2^1(6)$ (slika 9). Pakiranje molekula prikazano je na slici XII.



Slika 9. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u strukturi $H_4L^{3OH-3OH}$: a) heterosintoni C(4) i $R_2^1(6)$, b) homosintoni $R_2^2(10)$

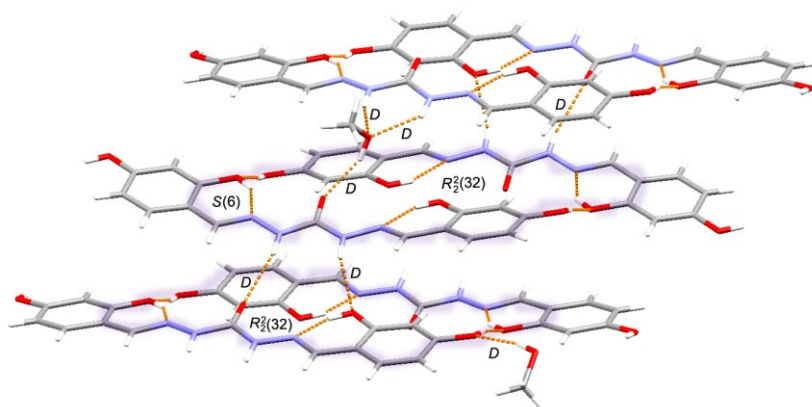
U strukturi spoja $H_4L^{4OH-4OH} \cdot MeOH$ molekule $H_4L^{4OH-4OH}$ osim unutarmolekulskih vodikovih veza O–H···N tipa, ostvaruju i vodikove veze O–H···O i N–H···O tipa s molekulom metanola (slika 10).



Slika 10. Molekulska struktura $H_4L^{4OH-4OH} \cdot MeOH$ te a) unutarmolekulske vodikove veze O–H···N tipa označene žutom isprekidanom linijom te međumolekulske vodikove veze O–H···O i N–H···O tipa s molekulom metanola označene zelenom isprekidanom linijom. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa,

b) Preklap dviju kristalografski neovisnih molekula iz strukture $H_4L^{4OH-4OH} \cdot MeOH$

Povezivanjem navedenim međumolekulskim vodikovim vezama $H_4L^{4OH-4OH}$ s kristalnom molekulom metanola nastaju konačni heterosintoni graf-set oznake D , a međusobnim vodikovim vezama O–H···O tipa nastaju prstenasti homosintoni graf-set oznake $R_2^2(32)$ (slika 11). Pakiranje molekula prikazano je na slici XIII.



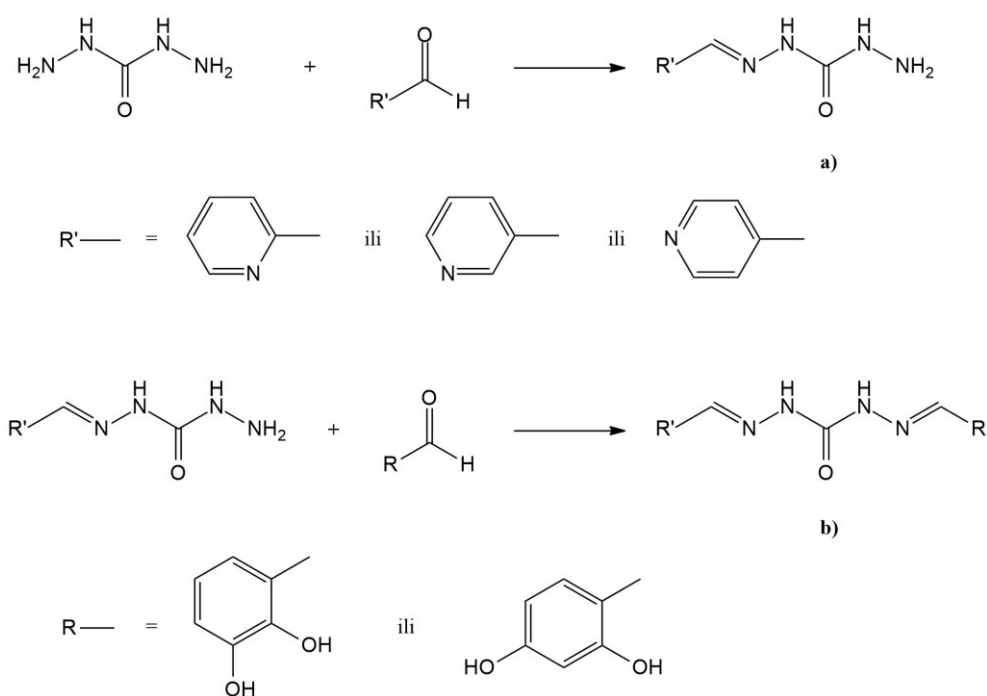
Slika 11. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u strukturi $H_4L^{4OH-4OH}$

Pripravljene su spojevi istraženi i metodom IR-ATR spektroskopije. IR-ATR spektri $H_4L^{3OH-3OH}$ i $H_4L^{4OH-4OH}$ uspoređeni su međusobno (slika I, slika II), ali i sa spektrima ishodnih spojeva (slika III, slika IV i slika V). Dok spektar karbonohidrazida (slika III) karakterizira niz vrpca u području od $3400-2800\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju $\nu(N-H)$, u spektrima 2,3- i 2,4-dihidroksibenzaldehida opaža se niz vrpca u području od $3400-2600\text{ cm}^{-1}$, odnosno od $3300-2800\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju $\nu(O-H)$ i $\nu(C_{ar}-H)$. U spektru $H_4L^{3OH-3OH}$ u tom području prisutno je samo nekoliko apsorpcijskih maksimuma koji se pripisuju $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$ i $\nu(C_{ar}-H)$, a u slučaju $H_4L^{4OH-4OH}$ prisutna je jedna šira vrpca koja se pripisuje $\nu(O-H)$ kristalnog metanola. U odnosu na spektre ishodnog karbonohidrazida, gdje se vrpca $C=O$ istezanja nalazi pri 1652 cm^{-1} , kod $H_4L^{3OH-3OH}$ i $H_4L^{4OH-4OH}$ ona se opaža pri nešto većoj vrijednosti od 1663 cm^{-1} odnosno 1681 cm^{-1} . Apсорpcijski maksimum pri 1572 cm^{-1} kod $H_4L^{3OH-3OH}$ te 1584 cm^{-1} kod $H_4L^{4OH-4OH}$ pripisuje se istezanju aromatskog prstena, $\nu(C=C)_{ar}$. Vrpca $\delta(N-H)$ kod karbonohidrazida nalazi se na 1448 cm^{-1} , a kod $H_4L^{3OH-3OH}$ i $H_4L^{4OH-4OH}$ odgovara vrijednostima 1464 cm^{-1} odnosno 1457 cm^{-1} . Vrpca pri 1227 cm^{-1} u spektru 2,3- i 2,4-dihidroksibenzaldehida odgovara $\nu(C_{phen}-O)$, a kod $H_4L^{3OH-3OH}$ tom istezanju odgovaraju vrpce pri 1230 cm^{-1} i 1206 cm^{-1} , odnosno 1210 cm^{-1} kod $H_4L^{4OH-4OH}$. Vrpca pri 1271 cm^{-1} , odnosno 1243 cm^{-1} u spektrima $H_4L^{3OH-3OH}$ i $H_4L^{4OH-4OH}$ pripisuje se $\nu(C(O)-N)$. U IR-ATR spektru $H_4L^{3OH-3OH}$ i $H_4L^{4OH-4OH}$ također se opaža intenzivna oštra vrpca pri 1614 cm^{-1} koja nije prisutna u spektrima reaktanata te se pripisuje $\nu(C=N)$.

Termičko ponašanje spojeva $H_4L^{3OH-3OH}$ i $H_4L^{4OH-4OH} \cdot MeOH$ ispitano je i termogravimetrijskom analizom i DSC mjerenjem (slike VI, VII, VIII i IX). Rezultati provedene analize za $H_4L^{3OH-3OH}$ ukazuju kako je spoj stabilan do $\approx 220\text{ }^\circ\text{C}$, kada nastupa endotermni proces koji se može pripisati taljenju pri $225\text{ }^\circ\text{C}$ (talište je definirano preko „onset“ temperature). Nakon taljenja slijedi razlaganje spoja (slike VI i VII). Rezultati termičke analize $H_4L^{4OH-4OH}$ ukazuju kako je spoj stabilan do $\approx 130\text{ }^\circ\text{C}$, kada nastupa endotermni proces popraćen gubitkom mase od $\approx 6,6\%$, koji se pripisuje gubitku metanola prisutnog u kristalnoj strukturi (slike VIII i IX). Sudeći prema rezultatima provedene analize, ovaj se spoj ne tali već podliježe kompliciranom raspadu u nekoliko koraka (slike VIII i IX).

4.2. Asimetrični karbonhidrazidi

Osim simetričnih, pripremljeni su monosupstituirani i disupstituirani asimetrični ligandi. Monosupstituirani ligandi pripremljeni su reakcijom piridin-2-karbaldehida, piridin-3-karbaldehida odnosno piridin-4-karbaldehida i karbonhidrazida (shema 5a)). Nadalje, reakcijom pojedinog monosupstituiranog derivata karbonhidrazida s 2,3-dihidroksibenzaldehidom ili 2,4-dihidroksibenzaldehidom pripremljeni su disupstituirani asimetrični ligandi (shema 5b)).



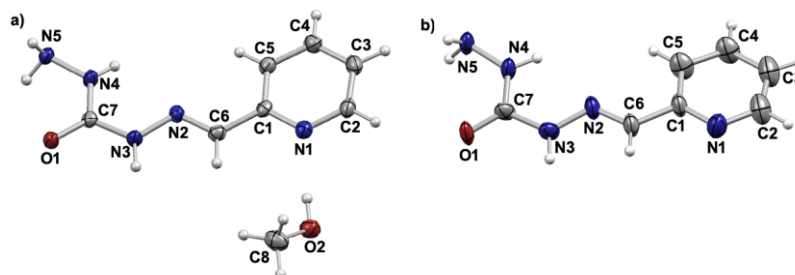
Shema 5. Način priprave: a) monosupstituiranih asimetričnih liganada (H_2L^{2py} , H_2L^{3py} , H_2L^{4py}) i b) disupstituiranih asimetričnih liganada ($H_4L^{2py-3OH}$ $H_4L^{2py-4OH}$ $H_4L^{3py-3OH}$ $H_4L^{3py-4OH}$ $H_4L^{4py-3OH}$ $H_4L^{4py-4OH}$)

4.2.1. Monosupstituirani asimetrični ligandi

U okviru ovog rada ispitani su i optimirani načini priprave 1-(piridin-2-ilmetiliden)karbonhidrazida, H_2L^{2py} , 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonhidrazida, H_2L^{3py} i 1-(piridin-4-ilmetiliden)karbonhidrazida, H_2L^{4py} . Treba istaknuti kako su struktura i način

pripreme spoja H_2L^{4py} objavljeni tijekom izrade ovog diplomskog rada,²⁰ iako znatno drugačijim postupkom od onoga koji je ovdje opisan. Naime, u navedenom su radu, monosupstituirani derivati pripremljeni otopinskom sintezom u vodi uz dodatak jedne kapi klorovodične kiseline.²⁰ Priprava navedenih karbohidrazida u ovom radu uspješno je provedena klasičnom otopinskom sintezom u metanolu reakcijom karbohidrazida i piridin-2-karbaldehida, piridin-3-karbaldehida, ili piridin-4-karbaldehida u množinskom omjeru 1:1 uz metanol kao otapalo, u vrlo dobrim do odličnim iskorištenjima (65–85 %). Difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnim kristalima određene su strukture liganada H_2L^{2py} (tablica I), $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ (tablica I), $H_2L^{3py} \cdot MeOH$ (tablica II), $H_2L^{3py} \cdot 1,5 (H_2O)$ (tablica II) i H_2L^{4py} (tablica III).

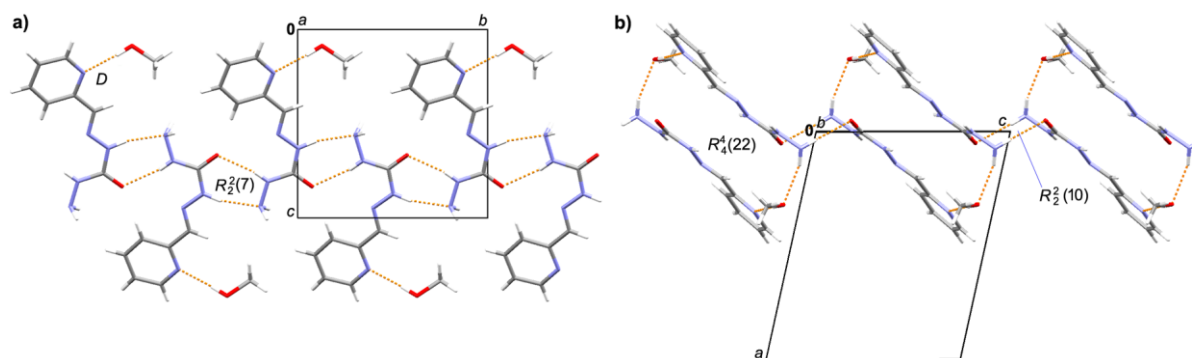
Analizom svježe pripremljenog monosupstituiranog karbohidrazida izvedenog iz piridin-2-karbaldehida, utvrđeno je da se zapravo radi o metanolnom solvatu, točnije $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ (slika 12a)). Spomenuti je spoj nestabilan i njegovim stajanjem na zraku dolazi do „izlaska“ kristalnog metanola te transformacije u nesolvatiranu formu, H_2L^{2py} (slika 12b)). Stoga je važno naglasiti kako je nakon izolacije spoj $H_2L^{2py} \cdot MeOH$, potrebno čuvati u odgovarajućim uvjetima (primjerice u ledenici) kako ne bi došlo do spontane transformacije u nesolvatiranu formu.



Slika 12. Molekulske strukture s istaknutom numeracijom atoma: a) metanolnog solvata, $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ i b) nesolvatirane forme, H_2L^{2py} . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

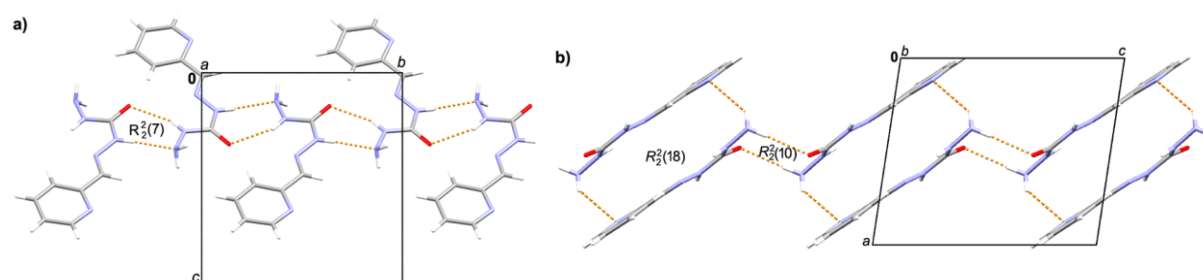
Uzevši u obzir duljine veza $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ i H_2L^{2py} može se zaključiti kako se u oba spoja središnji karbamidni dio molekule nalazi u keto obliku, a obje molekule poprimaju *anti* konformaciju. Konformacija liganda se odražava na prostorni razmještaj donora i akceptora vodikovih veza. U strukturi $H_2L^{2py} \cdot MeOH$, molekule H_2L^{2py} se povezuju vodikovim vezama $O-H \cdots N$ tipa s molekulom metanola tvoreći konačne *D* graf-set motive, dok se međusobno povezuju vodikovim vezama $N-H \cdots O$ i $N-H \cdots N$ tipa tvoreći prstenaste graf-set motive

$R_4^4(22)$, $R_2^2(10)$ i $R_2^2(7)$ (slika 13). Molekule $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ međusobno se povezuju vodikovim vezama N–H \cdots O i O–H \cdots N tipa duž kristalografske b -osi u složenu kristalnu strukturu (slika XXX).



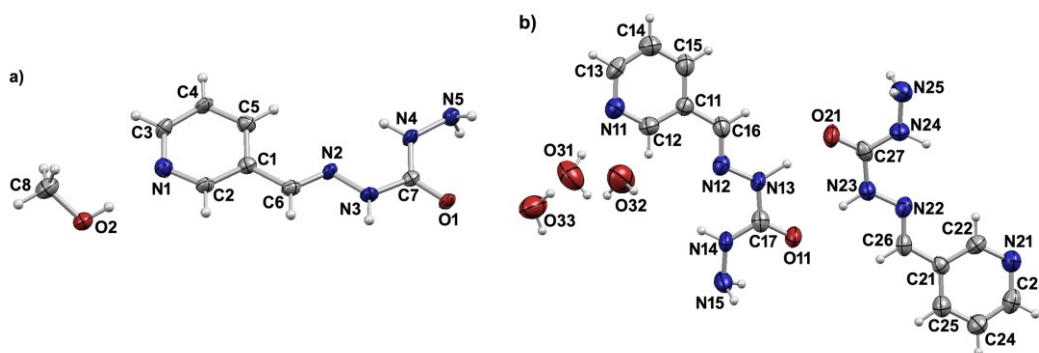
Slika 13. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u strukturi $H_2L^{2py} \cdot MeOH$: a) duž kristalografske a -osi; b) duž kristalografske b -osi.

U strukturi H_2L^{2py} , molekule H_2L^{2py} međusobno se povezuju vodikovim vezama N–H \cdots N i N–H \cdots O tipa tvoreći prstenaste heterosintone graf-set oznaka $R_2^2(7)$, $R_2^2(10)$ i $R_2^2(18)$ (slika 14). Vodikovim vezama N–H \cdots O i O–H \cdots N tipa molekule H_2L^{2py} povezuju se duž kristalografske b -osi u složenu kristalnu strukturu (slika XXXI).



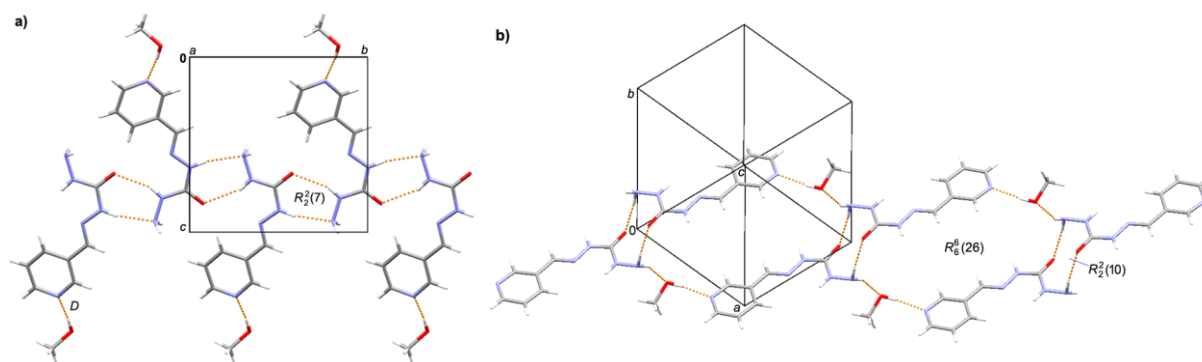
Slika 14. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u strukturi H_2L^{2py} : a) duž kristalografske a -osi; b) duž kristalografske b -osi.

Slično kao i prethodnom slučaju, svježe pripremljeni H_2L^{3py} kristalizira kao metanolni solvat, $H_2L^{3py} \cdot MeOH$ (slika 15a)). Stajanjem na zraku, dolazi do njegove transformacije u hidrat, $H_2L^{3py} \cdot 1,5 (H_2O)$ (slika 15b)).



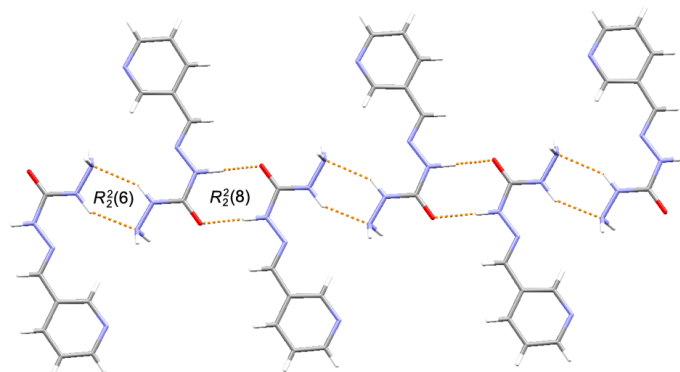
Slika 15. Molekulska struktura: a) $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot \text{MeOH}$ i b) $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot 1,5 (\text{H}_2\text{O})$, u kojem asimetričnu jedinku čine 2 molekule $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}}$ i 3 molekule H_2O . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

U oba spoja središnji karbamidni dijelovi molekula prisutni su u keto-amino obliku, a molekule se u oba slučaja nalaze u *anti* konformaciji. Zanimljivo je uočiti kako se molekulske strukture $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}}$ u $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot \text{MeOH}$ i u $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot 1,5 (\text{H}_2\text{O})$ razlikuju u orijentaciji piridinskog prstena, kao posljedica rotacije oko C1–C6 veze. U strukturi $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot \text{MeOH}$ molekule $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}}$ se povezuju s molekulama metanola konačnim graf-set *D* motivom. Dodatno se molekule $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}}$ međusobno povezuju vodikovim vezama O–H···N, N–H···N i N–H···O tipa tvoreći niz prstenastih graf-set motiva $R_2^2(7)$, $R_2^2(10)$ i $R_6^6(26)$ (slika 16 i slika XXXII).



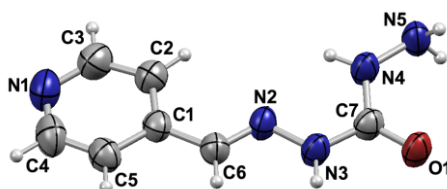
Slika 16. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u strukturi $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot \text{MeOH}$: a) duž kristalografske *a*-osi; b) duž kristalografske *b*-osi.

Slično kao u slučaju strukture spoja $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot \text{MeOH}$ i u strukturi $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot 1,5 (\text{H}_2\text{O})$, molekule $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}}$ se povezuju vodikovim vezama $\text{N-H}\cdots\text{N}$ i $\text{N-H}\cdots\text{O}$ tipa tvoreći prstenaste graf-set motive $R_2^2(6)$ i $R_2^2(8)$ (slika 17 i slika XXXIII).



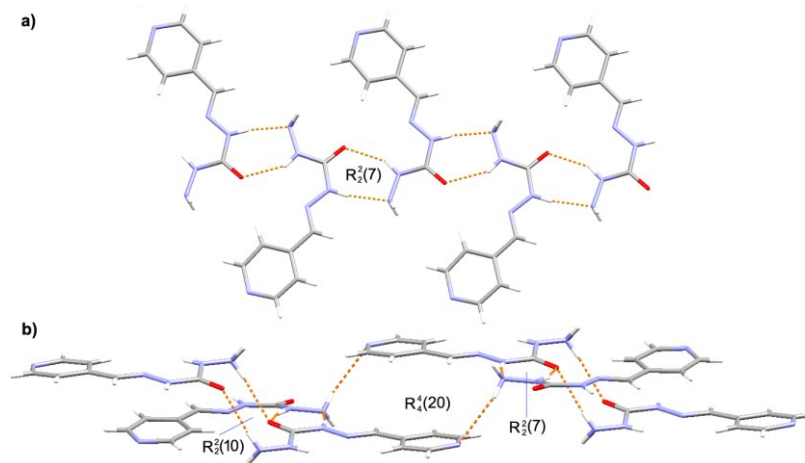
Slika 17. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u strukturi $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot 1,5 (\text{H}_2\text{O})$. Molekule vode su izostavljene iz prikaza.

Kako je već bilo istaknuto, molekulska i kristalna struktura spoja $\text{H}_2\text{L}^{4\text{py}}$ već je opisana u literaturi.²⁰ I ovdje, kao i u prethodno opisanim slučajevima, molekula je u čvrstom stanju prisutna u keto-amino obliku, razmatrajući centralni karbamidni fragment te se njena struktura može opisati *anti* konformacijom (slika 18).



Slika 18. Molekulska struktura $\text{H}_2\text{L}^{4\text{py}}$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

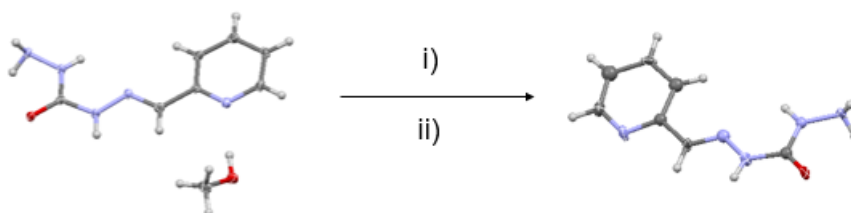
Molekule $\text{H}_2\text{L}^{4\text{py}}$ međusobno se povezuju vodikovim vezama $\text{N-H}\cdots\text{N}$ i $\text{N-H}\cdots\text{O}$ tipa tvoreći prstenaste graf-set motive $R_2^2(10)$, $R_2^2(7)$, $R_4^4(20)$ i $R_2^2(7)$ (slika 19). Takav način udruživanja molekula u konačnici rezultira složenom kristalnom strukturom (slika XXXIV).



Slika 19. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u strukturi H_2L^{4py} : a) heterosintoni $R_2^2(7)$, b) homosintoni $R_2^2(10)$, $R_4^4(20)$ i heterosinton $R_2^2(7)$

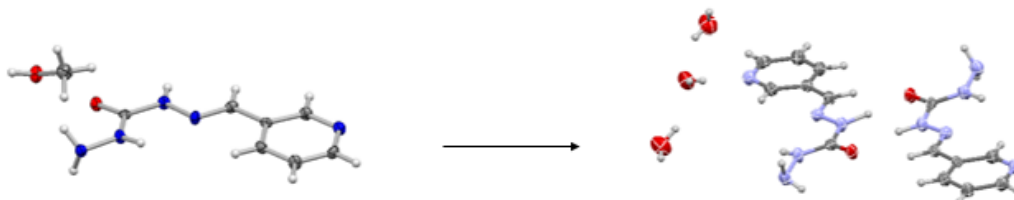
Strukture pripremljenih spojeva istražene su metodom IR-ATR spektroskopije. Prikupljeni spektri (slike XIV, XV, XVI i XVII) uspoređeni su sa spektrima ishodnih spojeva. Kako je već bilo spomenuto, spektar karbonohidrida karakterizira niz vrpca u području od $3400\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju $\nu(N-H)$. U spektrima $H_2L^{2py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ i H_2L^{4py} u tom području prisutno je svega nekoliko apsorpcijskih maksimuma koji se pripisuju $\nu(N-H)$ i $\nu(C_{ar}-H)$. U spektrima $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ i $H_2L^{3py} \cdot MeOH$ ti se maksimumi preklapaju sa širokom vrpcom koja se pripisuje $\nu(O-H)$ metanola, dok se istežanje pri $\approx 1030\text{ cm}^{-1}$ pripisuje $\nu(C-O)_{MeOH}$. U spektru $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ maksimumi se preklapaju sa širokom vrpcom koja počinje pri $\approx 3500\text{ cm}^{-1}$, a pripisuje se $\nu(O-H)$ vode. Vrpca $C=O$ istežanja koja se u spektru karbonohidrida nalazi pri 1632 cm^{-1} , dok se u spektrima $H_2L^{2py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ i H_2L^{4py} opaža pri nešto većim vrijednostima: 1677 cm^{-1} , 1689 cm^{-1} i 1681 cm^{-1} . Apsorpcijski maksimumi pri 1520 cm^{-1} te pri približno 1590 cm^{-1} kod svakog od pripremljenih spojeva se pripisuju istežanjima aromatskih prstenova, $\nu(C=N)_{ar}$ i $\nu(C=C)_{ar}$. Vrpca $\delta(N-H)$ koja se kod karbonohidrida nalazi na 1448 cm^{-1} , u spektru $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ se nalazi pri nešto višoj vrijednosti, točnije pri 1493 cm^{-1} , kao i kod $H_2L^{3py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ i H_2L^{4py} gdje se nalazi pri 1491 cm^{-1} . Vrpca pri 1233 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} , odnosno 1234 cm^{-1} u spektrima pripremljenih liganada pripisuje se $\nu(C(O)-N)$. U spektrima $H_2L^{2py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ i H_2L^{4py} opaža se oštra vrpca pri 1611 cm^{-1} koja nije prisutna u spektru karbonohidrida te se pripisuje $\nu(C=N)$.

Termičko ponašanje H_2L^{2py} , $H_2L^{2py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ i H_2L^{4py} ispitano je odgovarajućim metodama termičke analize (slike XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII i XXIV). Kombinirani rezultati termogravimetrijske i DSC analize ukazuju kako je spoj $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ stabilan do $\approx 70^\circ C$, nakon čega dolazi do gubitka kristalnog metanola ($w_e(MeOH) = 8,47\%$). Preostali H_2L^{2py} je stabilan sve do $\approx 170^\circ C$ kada dolazi do taljenja popraćenog egzotermnim raspadom. Kako bi se nedvojbeno utvrdilo kako $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ zagrijavanjem prelazi u istu fazu kao i stajanjem „na zraku“, uzorak $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ je zagrijan do $100^\circ C$ te ohlađen do sobne temperature. Usporedbom difraktograma praha uzoraka (slike XXV i XXVI) potvrđeno je nastajanje iste faze kao i stajanjem „na zraku“ (slika 20).



Slika 20. Transformacija između kristalnih formi H_2L^{2py} . Do transformacije dolazi uslijed: i) zagrijavanja $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ (prijelaz se zbiva pri $\approx 70^\circ C$); ii) izlaganja $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ ambijentalnim uvjetima.

Rezultati analize svježe izoliranog $H_2L^{3py} \cdot MeOH$ ukazuju na endotermne procese pri $\approx 80^\circ C$ i $\approx 170^\circ C$. Usporedbom s TG, SDTA i DSC krivuljama, prva endotermna promjena pripisana je „izlasku“ jedne molekule metanola iz kristalne strukture, dok je ona druga pripisana taljenju H_2L^{3py} nakon kojeg dolazi do razlaganja liganda. Rezultati DSC analize $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$, koji je dobiven izlaganjem $H_2L^{3py} \cdot MeOH$ ambijentalnim uvjetima, ukazuju na endotermnu promjenu pri $\approx 60^\circ C$ koja se povezuje s „izlaskom“ kristalne vode iz strukture. Zaostali H_2L^{3py} se tali pri $\approx 170^\circ C$.



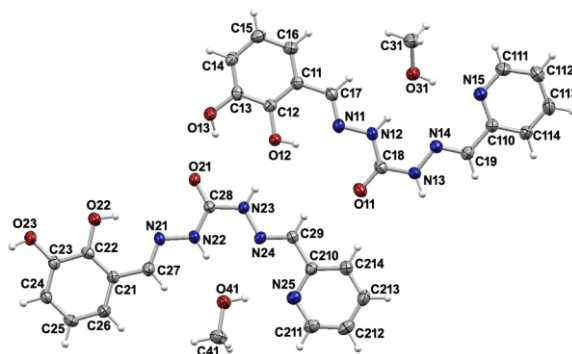
Slika 21. Transformacija između solvata H_2L^{3py} . Do transformacije dolazi uslijed izlaganja $H_2L^{3py} \cdot MeOH$ ambijentalnim uvjetima.

Rezultati analize H_2L^{4py} DSC metodom ukazuju na termičku stabilnost liganda do temperature od ≈ 190 °C kada nastupa proces koji odgovara taljenju popraćenim raspadom spoja H_2L^{4py} (slika XXIV).

4.2.2. Disupstituirani asimetrični ligandi

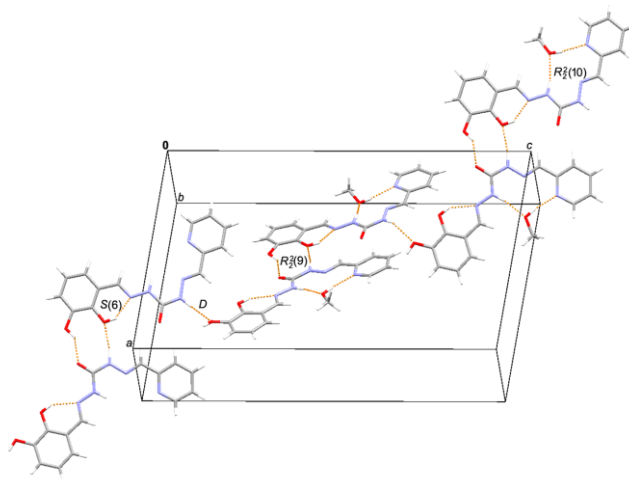
Priprava 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{2py-3OH}$, 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{2py-4OH}$, 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{3py-3OH}$, 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{3py-4OH}$, 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{4py-3OH}$ i 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{4py-4OH}$ u ovom radu je provedena klasičnom otopinskom sintezom. Navedeni spojevi su uspješno pripremljeni reakcijom H_2L^{2py} , $H_2L^{3py} \cdot 1,5 H_2O$ ili H_2L^{4py} s 2,3-dihidroksibenzaldehidom, odnosno 2,4-dihidroksibenzaldehidom u množinskom omjeru 1:1 otopinskom sintezom u metanolu, u iskorištenjima koja su varirala od 60 % do 96 %. S obzirom da su spojevi $H_3L^{2py-3OH}$, $H_3L^{3py-3OH}$, $H_3L^{3py-4OH}$ i $H_3L^{4py-4OH}$ priređeni u obliku jediničnih kristala, difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu određena je njihova struktura (tablice IV, V i VI).

$H_3L^{2py-3OH}$ je priređen u obliku metanolnog solvata, $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$ (slika 22). Molekule $H_3L^{2py-3OH}$ su u strukturi $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$ prisutne u *anti* konformaciji, pri čemu se središnji karbamidni dio molekule nalazi u keto-amino, a 2,3-dihidroksibenzaldehidni „ostatak“ u enol-imino tautomernom obliku.



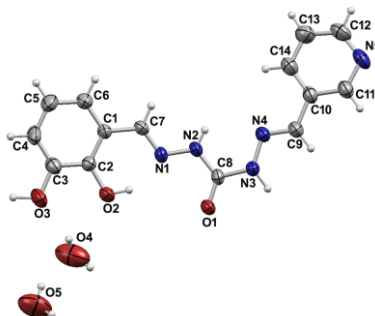
Slika 22. Molekulska struktura $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$, asimetričnu jedinku čine dvije molekule $H_3L^{2py-3OH}$ te dvije molekule MeOH. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Molekule $\text{H}_3\text{L}^{2\text{py}-3\text{OH}}$ se u strukturi $\text{H}_3\text{L}^{2\text{py}-3\text{OH}} \cdot \text{MeOH}$ povezuju se vodikovim vezama $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ i $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ tipa s molekulom metanola tvoreći prstenaste graf-set motive, $R_2^2(10)$. Međusobno se molekule $\text{H}_3\text{L}^{2\text{py}-3\text{OH}}$ povezuju vodikovim vezama $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ tipa tvoreći konačne te prstenaste graf-set motive, D i $R_2^2(9)$. Osim međumolekulskih, prisutne su i unutmolekulske veze $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ tipa $S(6)$ (slika 23). Vodikovim vezama $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ i $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ tipa molekule liganda se povezuju u vrlo složenu kristalnu strukturu (slika LVI).



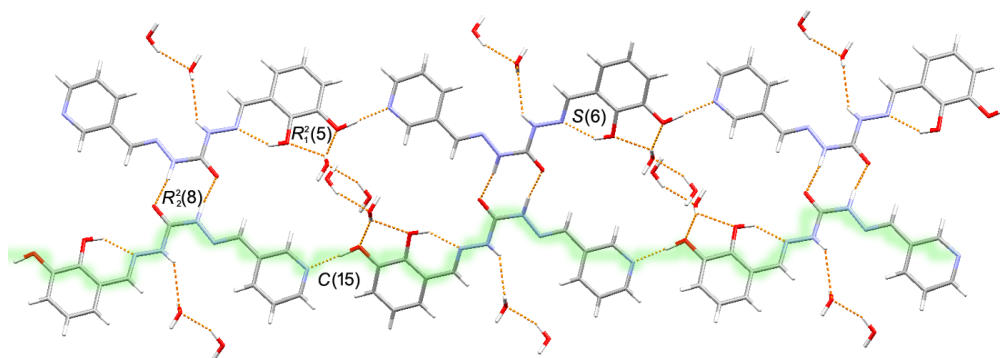
Slika 23. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u strukturi $\text{H}_3\text{L}^{2\text{py}-3\text{OH}} \cdot \text{MeOH}$

Ligand $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}}$ je izoliran u formi dihidrata, $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (slika 24). I ovdje se, slično kao i u prethodnom slučaju, molekule $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}}$ nalaze u *anti* konformaciji sa središnjim karbamidnim dijelom prisutnim u keto-amino, a 2,3-dihidroksibenzaldehidnim „ostatakom“ u enol-imino tautomernom obliku.



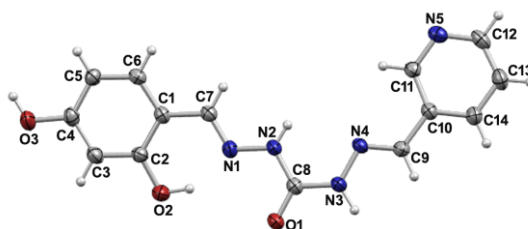
Slika 24. Molekulska struktura asimetrične jedinice $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Konformacija molekule odražava se na prostorni razmještaj donora i akceptora vodikovih veza. U strukturi $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prisutne su unutarmolekulske vodikove veze O–H···N tipa, graf-set oznake $S(6)$, a molekule $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}}$ povezuju se s molekulom vode vodikovim vezama O–H···O tipa tvoreći graf-set motive $R_1^2(5)$. Molekule $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}}$ međusobno se povezuju u beskonačne supramolekulske lance vodikovim vezama O–H···N tipa, $C(15)$ koji se zatim vodikovim vezama N–H···O tipa tvoreći graf-set motive $R_2^2(8)$, udružuju u složenu kristalnu strukturu (slika 25). Pakiranje $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prikazano je na slici LVII.



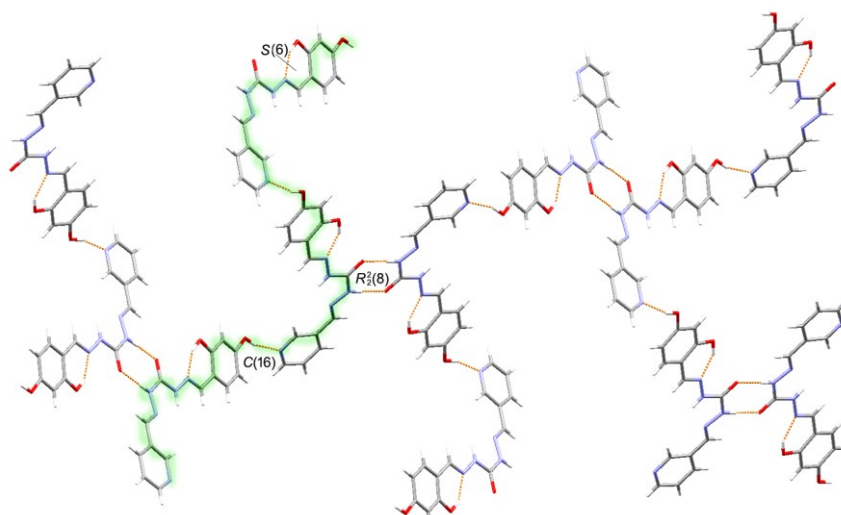
Slika 25. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u strukturi $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ligand $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}}$ prisutan je, najvjerojatnije u formi metanolnog solvata, $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}} \cdot 0,5(\text{MeOH})$ pri čemu su molekule otapala prisutne u kristalnoj strukturi u neredu (slika 26). Analizom duljine veza $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}} \cdot 0,5(\text{MeOH})$ potvrđeno je da se središnji karbamidni dio molekule nalazi u keto obliku, periferni 2,4-dihidroksibenzaldehidni „ostatak“ u enol-imino tautomernom obliku te da molekula poprima *anti* konformaciju.



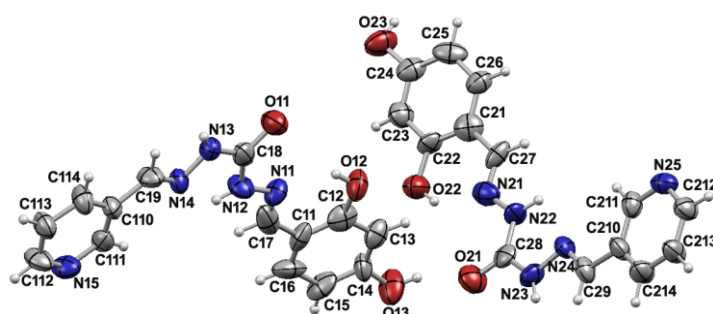
Slika 26. Molekulska struktura $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}} \cdot 0,5(\text{MeOH})$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Molekule otapala prisutne u kristalnoj strukturi se nalaze u neredu te su radi preglednosti prikaza izostavljene

Molekule $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}}$ međusobno se povezuju vodikovim vezama O–H \cdots N tipa, C(16) u beskonačne lance koji se vodikovim vezama N–H \cdots O tipa, tvoreći graf-set motive $R_2^2(8)$, povezuju u složenu kristalnu strukturu. Osim međumolekulskih, prisutne su i unutarmolekulske vodikove veze O–H \cdots N tipa, S(6) (slika 27). S obzirom da su molekule otapala u kristalnoj strukturi u neredu, logično je za zaključiti kako one ne ostavaruju jake međumolekulske veze. Pakiranje molekula u strukturi $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}} \cdot 0,5(\text{MeOH})$ prikazano je na slici LVIII.



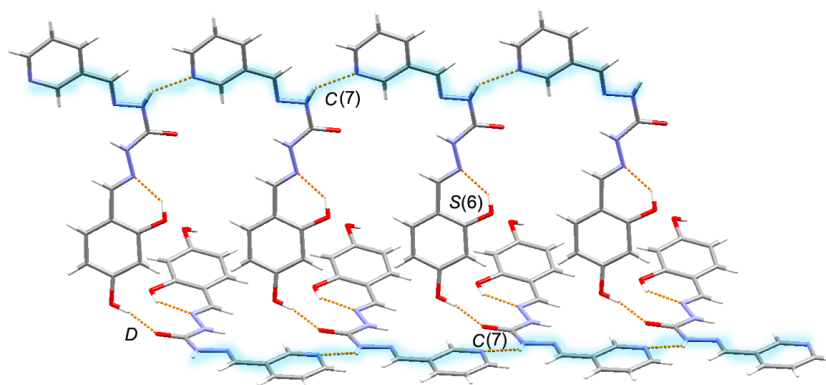
Slika 27. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u strukturi $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}} \cdot 0,5(\text{MeOH})$, duž kristalografske a -osi

Stajanjem na zraku, dolazi do transformacije spoja $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}} \cdot 0,5(\text{MeOH})$ iz solvata u nesolvatiranu formu, $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}}$ (slika 28).



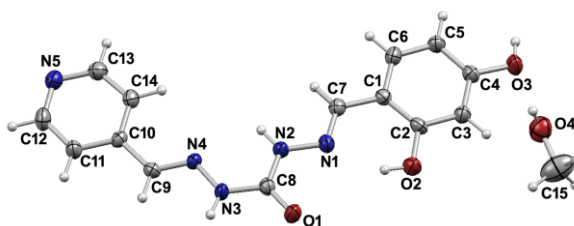
Slika 28. Molekulska struktura $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}}$, simetričnu jedinku čine 2 molekule $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}}$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Molekule $H_3L^{3py-4OH}$ povezuju se vodikovim vezama N–H···N tipa u beskonačne lance, tvoreći graf-set motive $C(7)$. Osim međumolekulskih, prisutne su i unutarmolekulske vodikove veze O–H···N tipa koje tvore graf-set motive $S(6)$ (slika 29). Lanci $H_3L^{3py-4OH}$ se putem vodikovih veza O–H···O tipa udružuju u složenu kristalnu strukturu koja je prikazana na slici LIX.



Slika 29. Prikaz pakiranja molekula, s istaknutim graf-set motivima vodikovih veza, u kristalnoj strukturi $H_3L^{3py-4OH}$

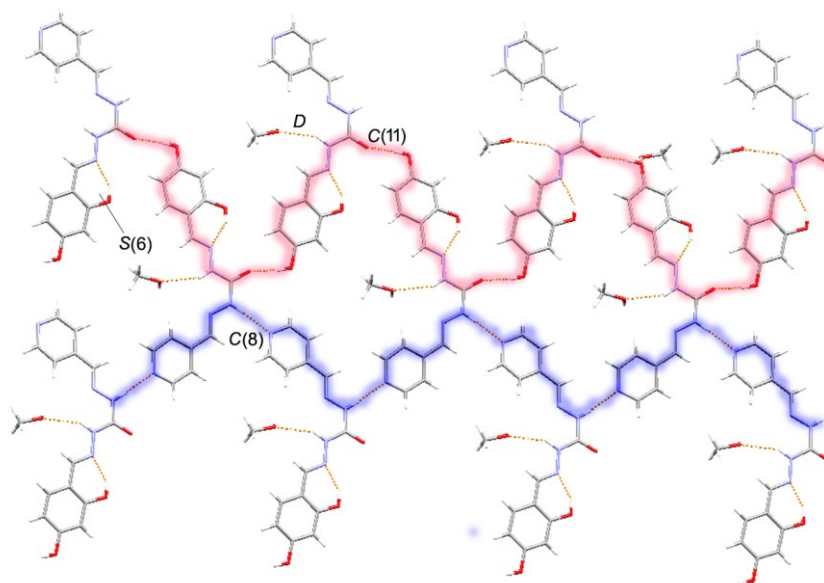
Spoj $H_3L^{4py-4OH}$ je izoliran u formi metanolnog solvata, $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$ (slika 30). I ovdje kao i u prethodno opisanim slučajevima molekule $H_3L^{4py-4OH}$ poprimaju *anti* konformaciju, gdje je središnji karbamidni dio molekule u keto-amino obliku, a 2,4-dihidroksibenzaldehidni „ostatak“ u enol-imino tautomernom obliku.



Slika 30. Molekulska struktura $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa

Molekule $H_3L^{4py-4OH}$ povezuju se s molekulama metanola vodikovim vezama N–H···O tipa tvoreći konačne graf-set motive, D . Molekule $H_3L^{4py-4OH}$ međusobno se povezuju vodikovim vezama O–H···O i N–H···N tipa u beskonačne lance, $C(8)$ i $C(11)$ (slika 31). Prisutne su i

unutarmolekulske vodikove veze O–H···N tipa koje tvore graf-set motive $S(6)$. Pakiranje molekula $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$ prikazano je na slici LX.



Slika 31. Prikaz uzoraka vodikovih veza, s istaknutim graf-set motivima, u kristalnoj strukturi $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$

Svim pripremljenim spojevima prikupljeni su IR-ATR spektri, difraktogrami praškastog uzorka te je njihovo termičko ponašanje ispitano metodama termičke analize. Prikupljeni podaci su detaljno analizirani i uspoređeni s literaturno dostupnim podacima.⁸

IR-ATR spektri pripremljenih liganada uspoređeni su sa spektrima ishodnih spojeva. Kako je već bilo ranije spomenuto, IR-ATR spektar 2,3-dihidroksibenzaldehida i 2,4-dihidroksibenzaldehida (slika IV I V) karakterizira niz vrpca u području od $3400\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju $\nu(O-H)$ i $\nu(C_{ar}-H)$. IR-ATR spektar $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$, $H_3L^{2py-4OH}$, $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$, $H_3L^{3py-4OH} \cdot 0,5(MeOH)$, $H_3L^{4py-3OH}$ i $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$ (slika XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII, XXXIX i XL) u tom području karakterizira nekoliko apsorpcijskih maksimuma koji se pripisuju $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$ i $\nu(C_{ar}-H)$. U spektrima $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$, $H_3L^{3py-4OH} \cdot 0,5(MeOH)$ i $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$ ti maksimumi se preklapaju sa širokom vrpcom koja se pripisuje $\nu(O-H)$ metanola, dok se istežanje pri $\approx 1025\text{ cm}^{-1}$ pripisuje $\nu(C-O)_{MeOH}$. U spektru $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$, maksimumi se preklapaju sa širokom vrpcom s početkom pri $\approx 3500\text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje $\nu(O-H)$ vode. Vrpca C=O istežanja u spektrima pripremljenih liganada nalazi se pri vrijednostima od $1666\text{--}1704\text{ cm}^{-1}$. Apсорpcijski maksimumi pri ≈ 1590 , ≈ 1570 i $\approx 1520\text{ cm}^{-1}$ pripisuju se istežanju aromatskog prstena, $\nu(C=N)_{ar}$ i $\nu(C=C)_{ar}$ i poklapaju se s

vrijednostima istih istežanja kod $H_2L^{2py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ i H_2L^{4py} . Vrpca $\delta(N-H)$ kod $H_2L^{2py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ i H_2L^{4py} nalazi se pri 1491 cm^{-1} te je kod pripremljenih liganada nešto manje vrijednosti i odgovara $\approx 1470\text{ cm}^{-1}$. Apsorpcijski maksimum pri 1230 cm^{-1} u spektrima $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$, $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ i $H_3L^{4py-3OH}$, odnosno 1220 cm^{-1} u spektrima $H_3L^{2py-4OH}$, $H_3L^{3py-4OH} \cdot 0,5(MeOH)$ i $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$ odgovara $\nu(C_{phen}-O)$, slično kao u spektru 2,3- i 2,4-dihidroksibenzaldehida gdje se nalazi pri 1227 cm^{-1} . Vrpca pri $\approx 1270\text{ cm}^{-1}$ kod $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$, $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$ i $H_3L^{4py-3OH}$, odnosno 1243 cm^{-1} kod $H_3L^{2py-4OH}$, $H_3L^{3py-4OH} \cdot 0,5(MeOH)$ i $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$ pripisuje se $\nu(C(O)-N)$. Opaža se oštra vrpca pri 1621 cm^{-1} kod $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$ i $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$, 1630 cm^{-1} kod $H_3L^{4py-3OH}$ te 1613 cm^{-1} kod $H_3L^{2py-4OH}$, $H_3L^{3py-4OH} \cdot 0,5(MeOH)$ i $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$ koja se pripisuje C=N istežanju te je nešto veće vrijednosti u odnosu na $H_2L^{2py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$ i H_2L^{4py} gdje se nalazi pri 1611 cm^{-1} .

Termičko ponašanje pripremljenih disupstituiranih asimetričnih liganada ispitano je TG analizom i DSC metodom (slike XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII i XLIX). Analizom TG i SDTA krivulja $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$ i $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$ potvrđeno je da se radi o metanolnim solvatima. Naime, u odgovarajućim TG krivuljama uočava se pad mase koji započinje pri $\approx 125^\circ\text{C}$, za $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$, odnosno pri 143°C , za $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$, a njegova vrijednost se poklapa s računatom vrijednosti masenog udjela metanola ($w_e(MeOH) = 9,3\%$ za $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$, odnosno $w_e(MeOH) = 10,3\%$ za $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$). U slučaju izolirane forme spoja $H_3L^{2py-4OH}$, rezultati TG analize upućuju kako se najvjerojatnije radi o metanolnom solvatu sastava $H_3L^{2py-4OH} \cdot 1,5(MeOH)$, kod kojeg otapalo „izlazi“ iz kristalne strukture već pri $\approx 53^\circ\text{C}$. Analiza TG i SDTA krivulje za $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$ potvrđuje prisutnost molekula vode u kristalnoj strukturi, koje istu „napuštaju“ pri $\approx 45^\circ\text{C}$. Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je kako $H_4L^{3py-4OH}$ i $H_4L^{4py-3OH}$ u svojoj strukturi ne sadrže otapalo. DSC analizom određene su temperature tališta za $H_4L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$, $H_4L^{3py-4OH}$ i $H_4L^{4py-4OH} \cdot MeOH$ redom $\approx 133^\circ\text{C}$ (slika XLIV), $\approx 218^\circ\text{C}$ (slika XLVI) i $\approx 231^\circ\text{C}$ (slika XLIX).

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada uspješno su sintetizirana dva simetrična disupstituirana derivata karbonohidrazida: $H_4L^{3OH-3OH}$ i $H_4L^{4OH-4OH} \cdot MeOH$. Oba su spoja pripravljena „klasičnom“ otopinskom sintezom u metanolu, u množinskom omjeru reaktanata 1:2. Također, sintetizirana su i tri asimetrična monosupstituirana derivata karbonohidrazida: $H_2L^{2py} \cdot MeOH$, $H_2L^{3py} \cdot MeOH$ i H_2L^{4py} , reakcijom karbonohidrazida s piridin-2-, piridin-3- odnosno piridin-4-karbaldehidom u množinskom omjeru 1:1 otopinskom sintezom u metanolu. Utvrđeno je kako su $H_2L^{2py} \cdot MeOH$ i $H_2L^{3py} \cdot MeOH$ nestabilni te pri ambijentalnim uvjetima prelaze u H_2L^{2py} , odnosno u $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$. Konačno, reakcijom spomenutih asimetričnih monosupstituiranih liganada i 2,3-dihidroksibenzaldehida ili 2,4-dihidroksibenzaldehida u množinskom omjeru 1:1 otopinskom sintezom u metanolu pripravljeno je šest asimetričnih disupstituiranih liganada: $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$, $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$, $H_3L^{4py-3OH}$, $H_3L^{2py-4OH}$, $H_3L^{3py-4OH} \cdot MeOH$ i $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$.

Strukture izoliranih spojeva čiji su kristali bili zadovoljavajuće kvalitete određene su rentgenskom strukturnom analizom, dok je IR-ATR spektroskopija dala dodatni uvid u strukturne karakteristike materijala u čvrstom stanju. Prikupljeni podaci otkrivaju kako-simetrični disupstituirani derivati karbonohidrazida, $H_4L^{3OH-3OH}$ i $H_4L^{4OH-4OH}$, u čvrstom stanju poprimaju *sin* konformaciju, što je u skladu s trendom opaženim kod karbonohidrazida izvedenih iz 2-hidroksibenzaldehida. Suprotno tome, asimetrični karbonohidrazidi, kako monosupstituirani tako i disupstituirani, u čvrstom se stanju nalaze u *anti* konformaciji. Neovisno o konformaciji koju poprimaju u čvrstom stanju, u svim slučajevima se spojevi nalaze u istoj keto-amino tautomernoj formi s obzirom na karbamidni dio molekule. Nadalje, u svim derivatima izvedenim iz 2,3-dihidroksibenzaldehida, odnosno 2,4-dihidroksibenzaldehida aldehidni su dijelovi karbonohidrazida prisutni u enol-imino tautomernom obliku.

Razmatrajući supramolekulske motive vodikovih veza u kristalnim strukturama može se uočiti kako se u onima monosupstituiranih karbonohidrazida najčešće ostvaruje $R_2^2(7)$ heterosinton koji obuhvaća $NH-C(=O)NHNH_2$ fragment molekula. Takva je situacija u skladu s onom utvrđenom kod literaturno opisanih primjera. Kod disupstituiranih derivata, sličan trend nije uočen i ovisno o funkcijskim skupinama u strukturi, ali ovisno i o molekulama otapala u tim

strukturama, ostvaruju se vrlo raznoliki motivi vodikovih veza. Ipak kod asimetričnih derivata, kao posljedica prisutnih piridinskih i dihidroksialdehidnih fragmenata u molekuli, češće se opažaju lančasti motivi vodikovih veza.

Pripravljene derivati karbonohidrazida pokazali su prilično raznoliku termičku stabilnost. Očekivano su solvati bili znatno manje stabilni od nesolvatiranih spojeva, koji su gotovo u svim slučajevima pokazali znatnu termičku stabilnost, do ≈ 200 °C. Međutim, kod većine derivata uočeno je kako njihovim zagrijavanjem ne dolazi samo do taljenja, već je ono u većini slučajeva popraćeno gotovo trenutnim raspadom.

Konačno, valja istaknuti kako su u slučajevima gdje je utvrđeno postojanje više kristalnih formi spoja u čvrstom stanju, definirani i uvjeti pretvorbe među njima.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

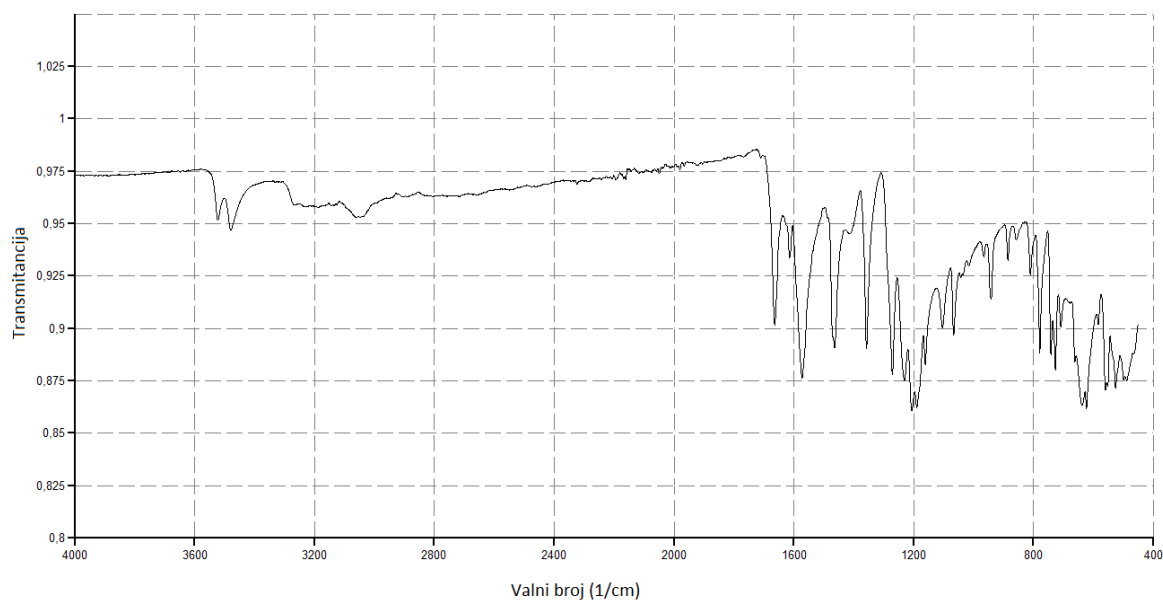
- 1,5-bis(2,3-dihidroksibenziliden)karbonohidrazid, $H_4L^{3OH-3OH}$
- 1,5-bis(2,4-dihidroksibenziliden)karbonohidrazid, $H_4L^{4OH-4OH}$
- 1,5-bis(2,4-dihidroksibenziliden)karbonohidrazid metanol solvat, $H_4L^{4OH-4OH} \cdot MeOH$
- 1-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid, H_2L^{2py}
- 1-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvat, $H_2L^{2py} \cdot MeOH$
- 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid, H_2L^{3py}
- 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvat, $H_2L^{3py} \cdot MeOH$
- 1-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid, H_2L^{4py}
- 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{2py-3OH}$
- 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvat, $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$
- 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{3py-3OH}$
- 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid dihidrat, $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$
- 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{4py-3OH}$
- 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{2py-4OH}$
- 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{3py-4OH}$
- 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvat, $H_3L^{3py-4OH} \cdot 0,5(MeOH)$
- 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid, $H_3L^{4py-4OH}$
- 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvat, $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$
- hidrat 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_2L^{3py} \cdot 1,5 (H_2O)$

§ 7. LITERATURNI IZVORI

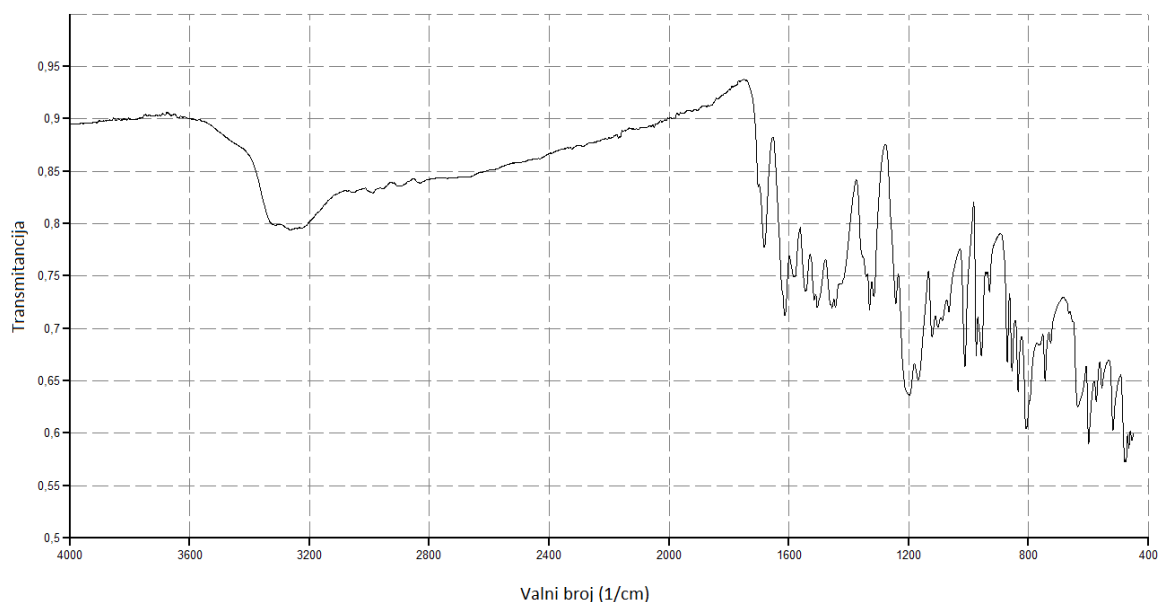
1. F. Kurzer, M. Wilkinson, *Chem. Rev.* **70** (1970) 111–149.
2. D. Rosales, G. Gonzalez, J. L. Gómez Ariza, *Talanta* **32** (1985) 467–474.
3. J. A. Gordon, W. P. Jencks, *Biochemistry* **2** (1963) 47–57.
4. A. H. Corwin, J. D. Reinheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 1184–1186
5. F. Medrano, S. Lujano, C. Godoy-Alcántar, H. Tlahuext, *Acta Cryst.* **E70** (2014) 373–375.
6. A.-M. Stadler, J. Harrowfield, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 4298–4314.
7. S. S. Tandon, M.-C. Dul, J. L. Lee, L. N. Dawe, M. U. Anwar, L. K. Thompson, *Dalton Trans.* **40** (2011) 3466–3475.
8. M. Rubčić, N. Galić, I. Halasz, T. Jednačak, N. Judaš, J. Plavec, P. Šket, P. Novak, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 2900–2912.
9. H. C. Yao, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2959–2963.
10. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963–1981.
11. M. N. Chaur, D. Collado, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 248–258.
12. D. J. van Dijken, P. Kovaříček, S. P. Ihrig, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **47** (2015) 14982–14991.
13. S. Rollas, Ş. G. Küçükgülzel, *Molecules* **12** (2007) 1910–1939.
14. M. Rubčić, J. Pisk, K. Pičuljan, V. Damjanović, J. Lovrić, V. Vrdoljak, *J. Mol. Struct.* **1178** (2019) 222–228.
15. T. Curtius, K. Heidenreich, *Chem. Ber.*, **27** (1894) 55–85.
16. J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals, 1st ed.*, Oxford University Press Inc., New York (2002)
17. G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* (1964) 2014–2021.
18. L. Du, L. Du, S. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **65** (2009) 2130.
19. Y. Qiao, X. Ju, Z. Gao, L. Kong, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **66** (2010) 2691.
20. A. R. Božić, N. R. Filipović, T. Ž. Verbić, M. K. Milčić, T. R. Todorović, I. N. Cvijetić, O. R. Klisurić, M. M. Radišić, A. D. Marinković, *A. J. Chem.* (2017)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.08.010>.

21. J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1555–1573.
22. S. M. Saharin, H. M. Ali, W. T. Robinson, A. A. Mahmood, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **64** (2008) 2357.

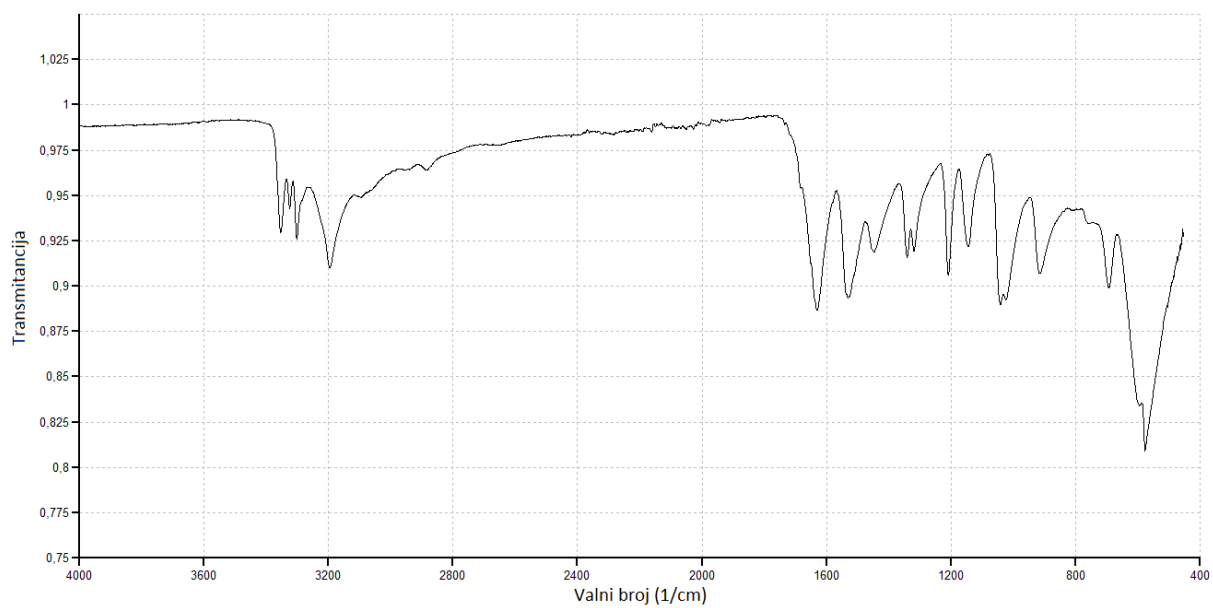
§ 8. DODATAK



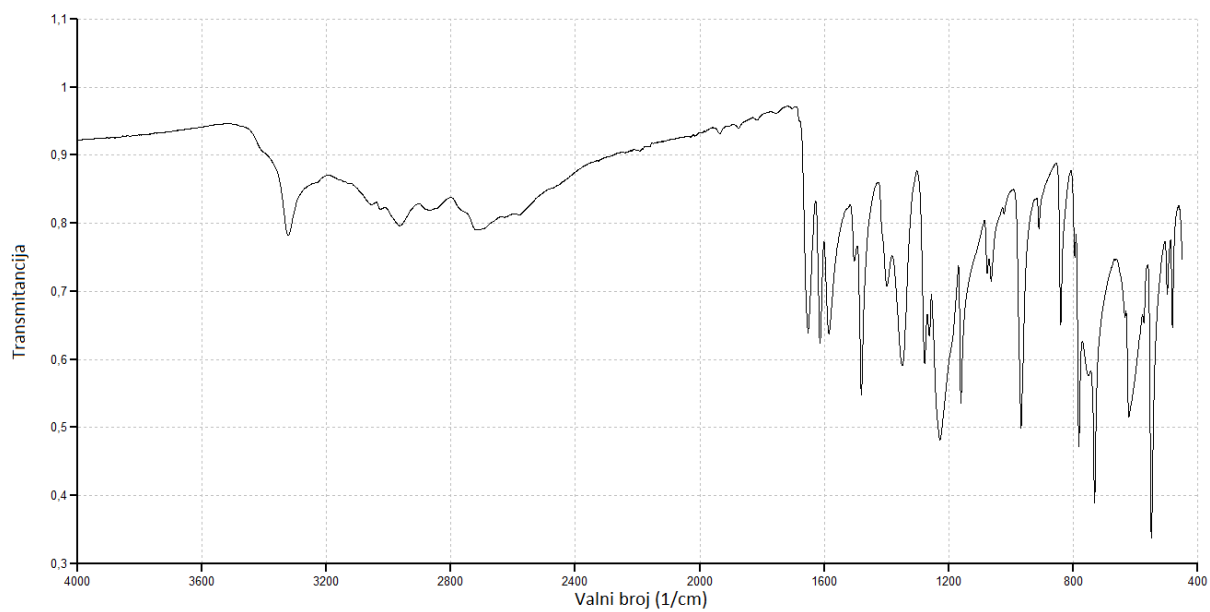
Slika I. IR-ATR spektar 1,5-bis(2,3-dihidroksibenziliden)karbonohidrazida, H₄L^{3OH-3OH}



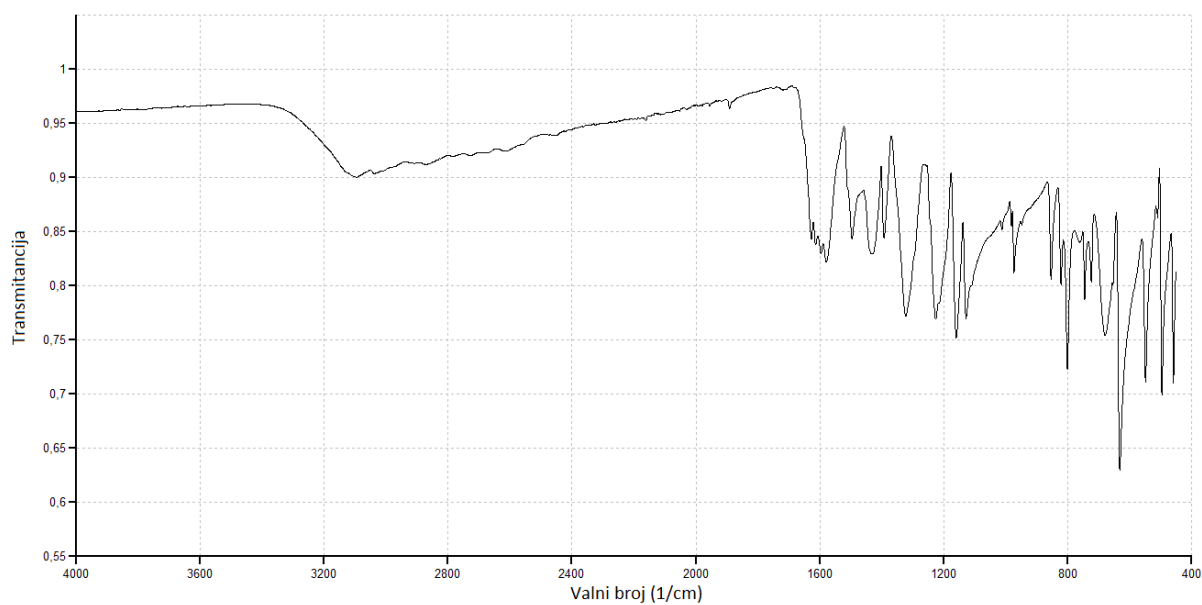
Slika II. IR-ATR spektar 1,5-bis(2,4-dihidroksibenziliden)karbonohidrazid metanol solvata,
H₄L^{4OH-4OH} · MeOH



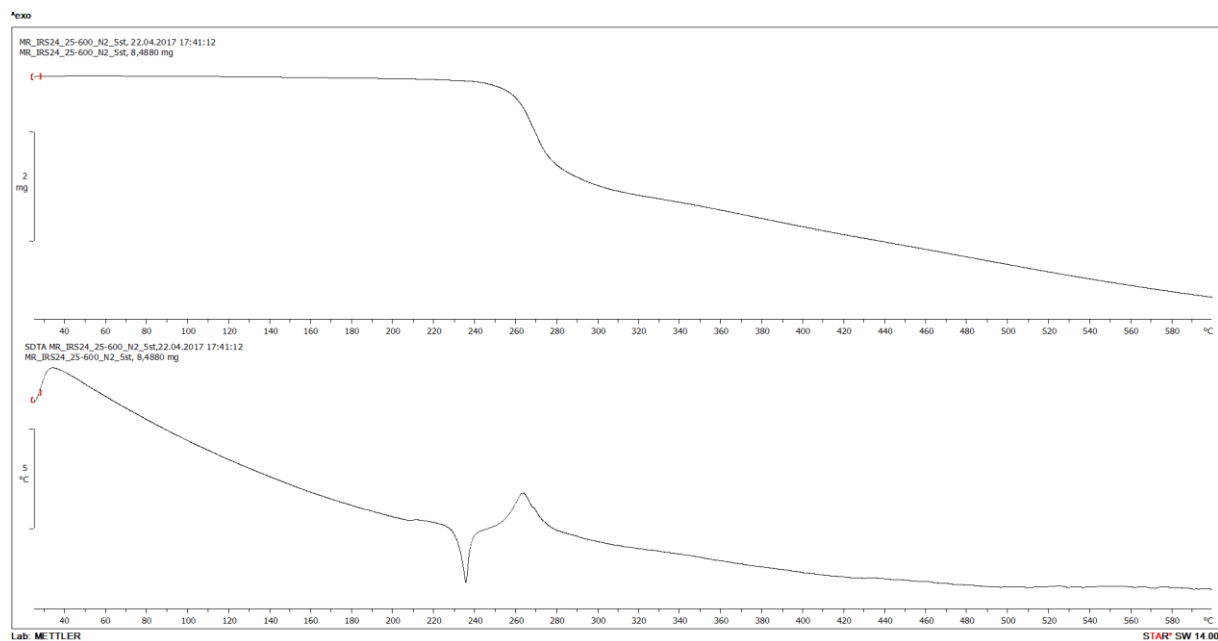
Slika III. IR-ATR spektar karbonohidrazida

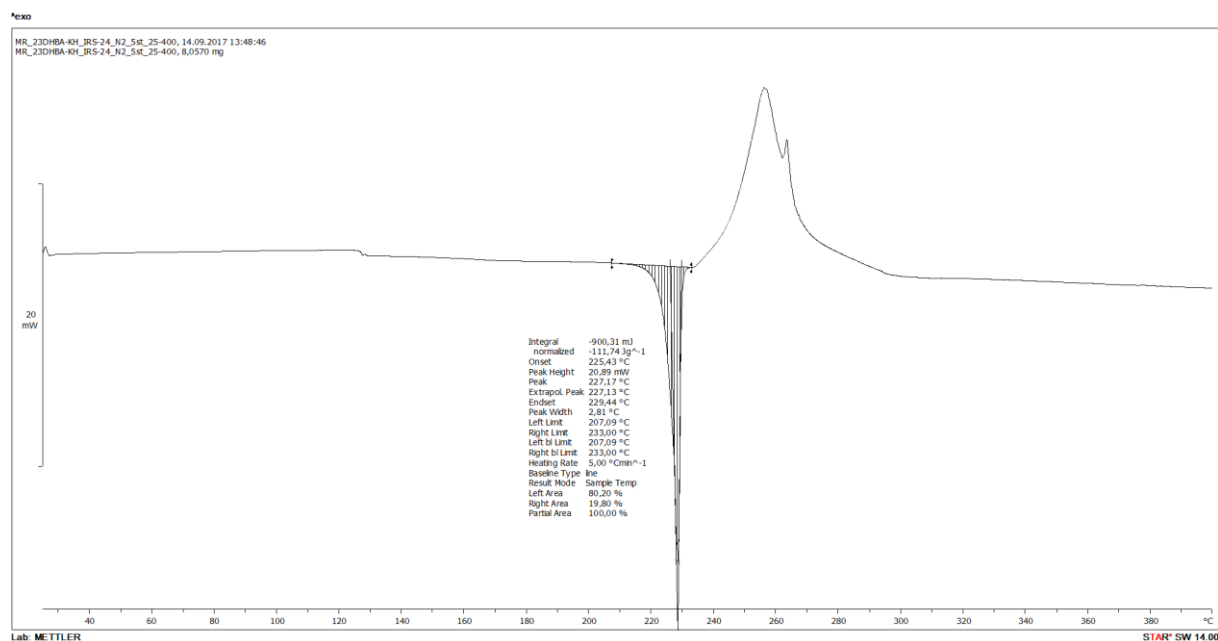
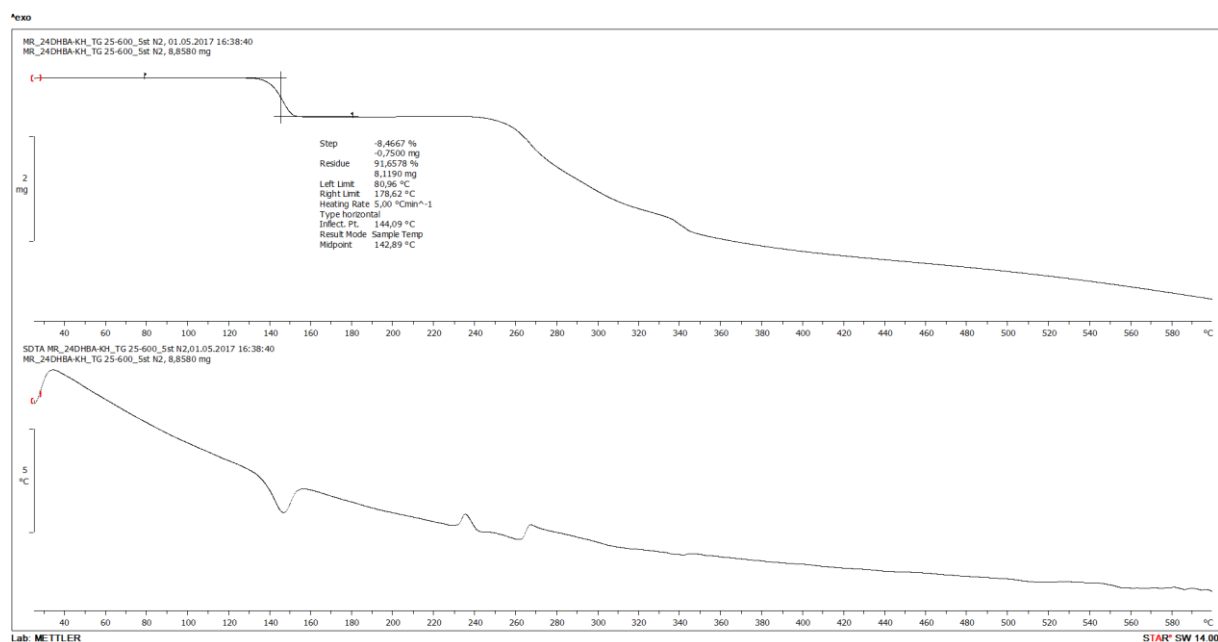


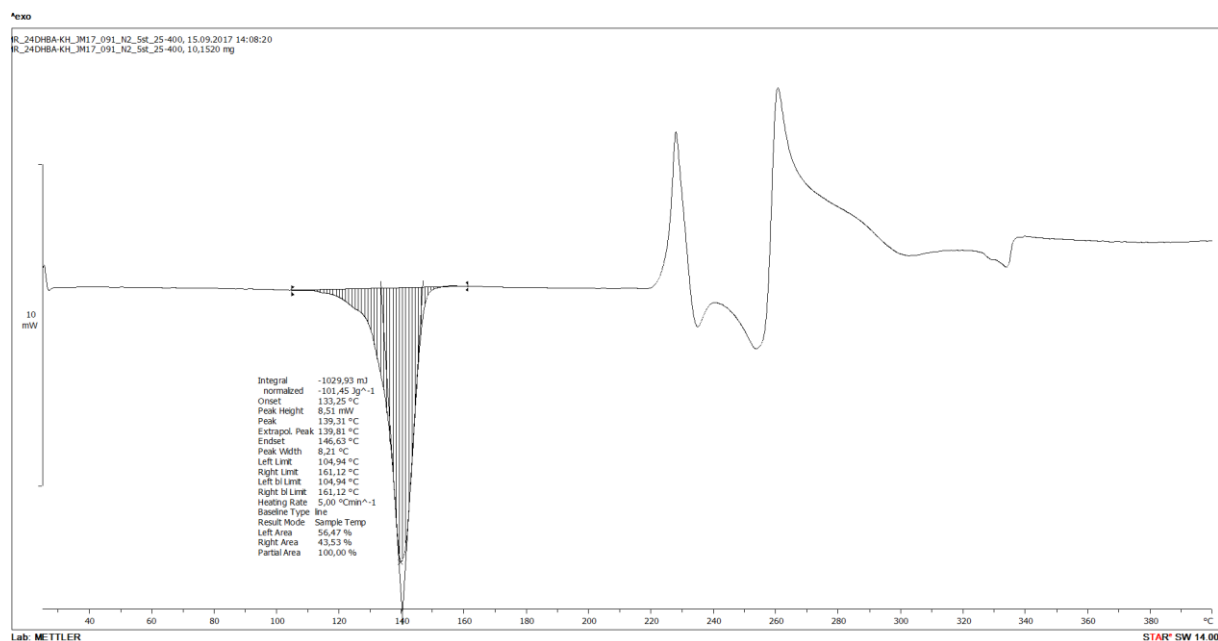
Slika IV. IR-ATR spektar 2,3-dihidroksibenzaldehida



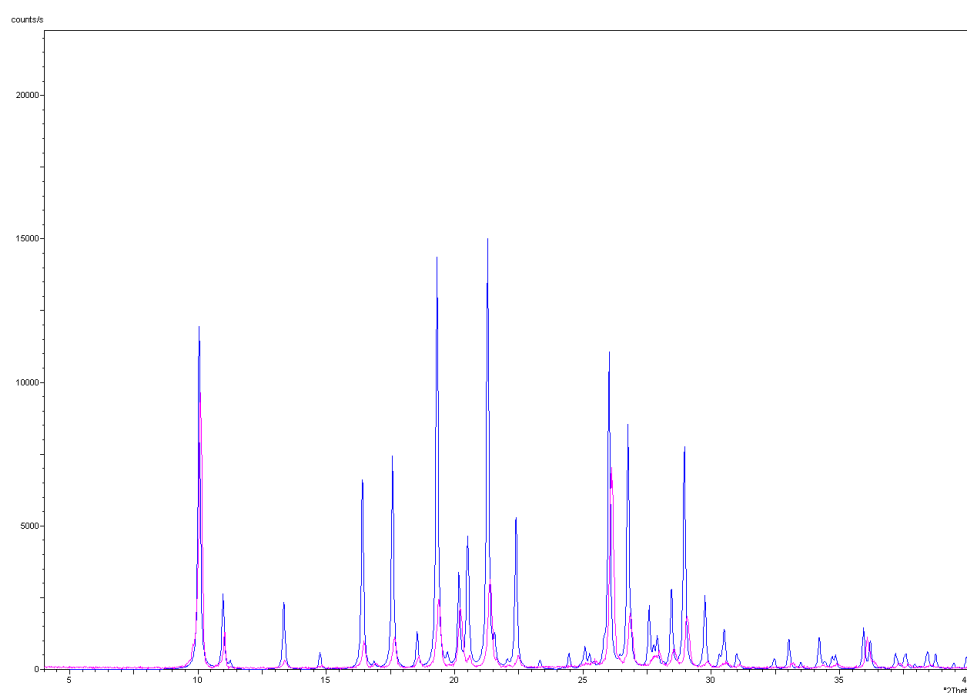
Slika V. IR-ATR spektar 2,4-dihidroksibenzaldehida

Slika VI. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) 1,5-bis(2,3-dihidroksibenziliden)karbonohidrazida, $H_4L^{3OH-3OH}$

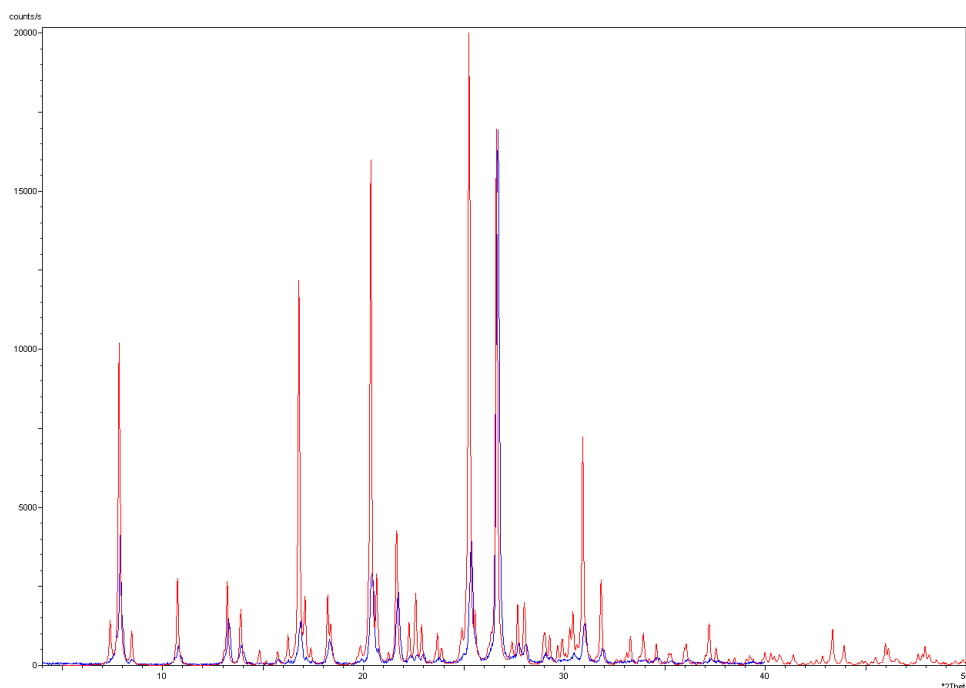
Slika VII. DSC krivulja 1,5-bis(2,3-dihidroksibenziliden)karbonohidrida, H₄L^{3OH-3OH}Slika VIII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) 1,5-bis(2,4-dihidroksibenziliden)karbonohidrid metanol solvata, H₄L^{4OH-4OH} · MeOH



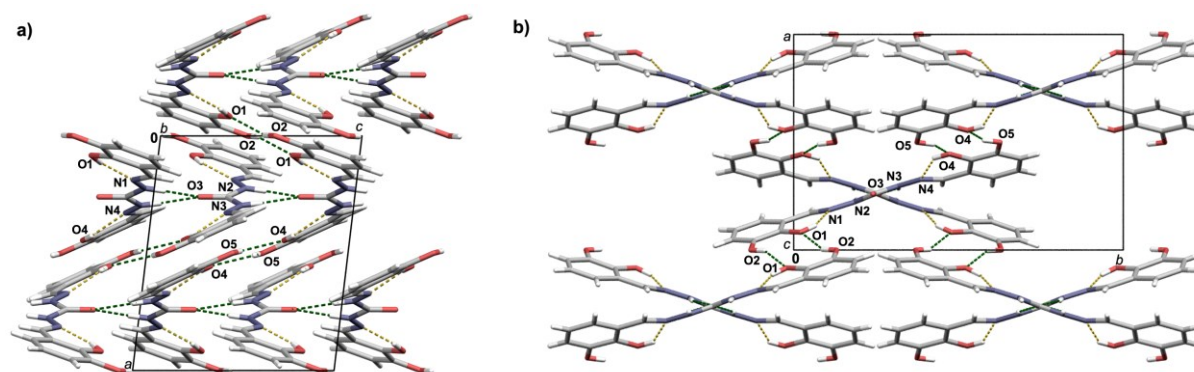
Slika IX. DSC krivulja 1,5-bis(2,4-dihidroksibenziliden)karbonhidrazid metanol solvata,
 $H_4L^{4OH-4OH} \cdot MeOH$



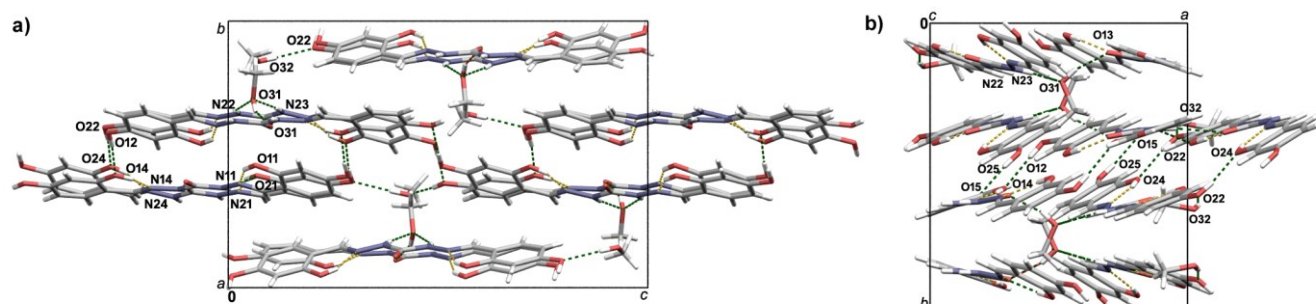
Slika X. Usporedba difraktograma praškastog uzorka $H_4L^{3OH-3OH}$ pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.2. (ljubičasto) i $H_4L^{3OH-3OH}$ kojemu je riješena struktura (plavo)



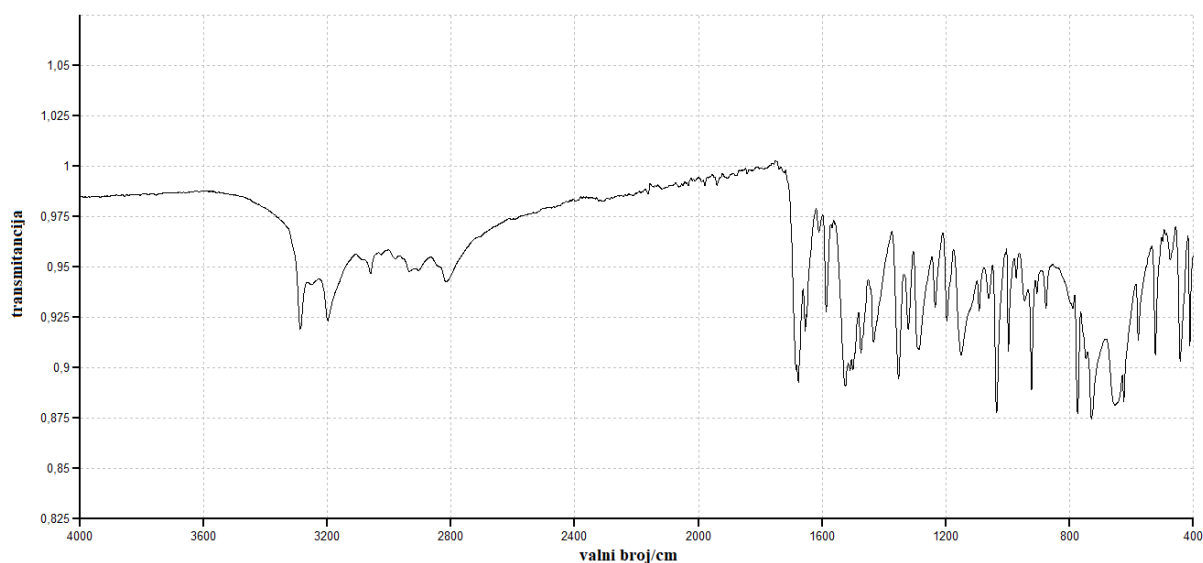
Slika XI. Usporedba difraktograma praškastog uzorka $\text{H}_4\text{L}^{4\text{OH}-4\text{OH}} \cdot \text{MeOH}$ pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.2. (crveno) i $\text{H}_4\text{L}^{4\text{OH}-4\text{OH}} \cdot \text{MeOH}$ kojemu je riješena struktura (plavo)



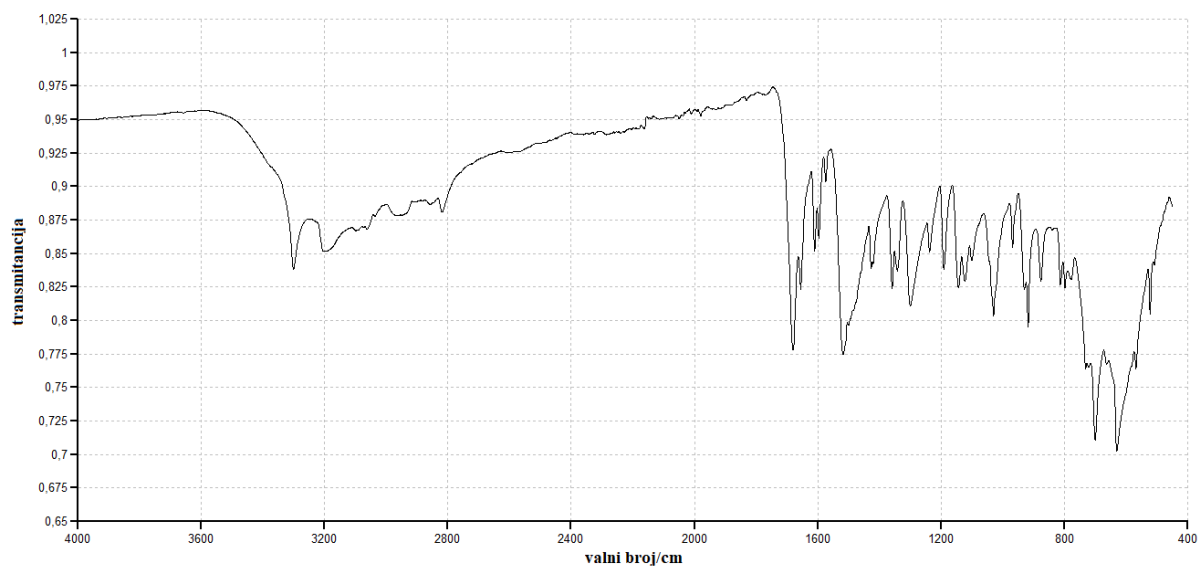
Slika XII. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OH}-3\text{OH}}$: a) duž kristalografske b -osi i b) duž kristalografske c -osi gdje su žutom isprekidanom linijom označene unutarmolekulske vodikove veze $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ tipa, a zelenom isprekidanom linijom međumolekulske vodikove veze $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ tipa



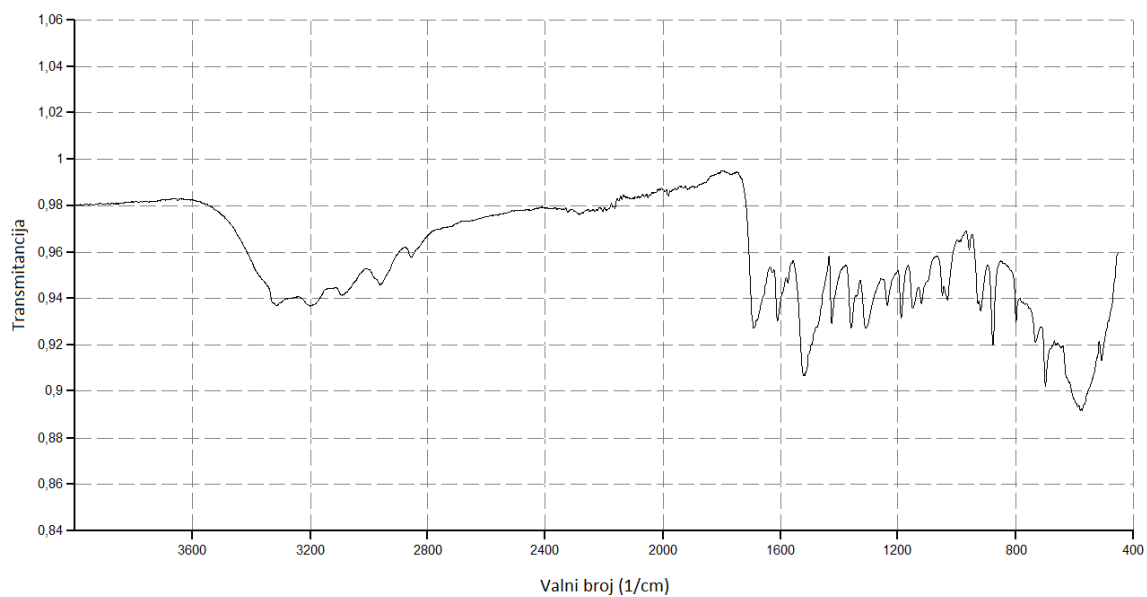
Slika XIII. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $H_4L^{4OH-4OH} \cdot MeOH$: a) duž kristalografske a-osi i b) duž kristalografske c-osi gdje su žutom isprekidanom linijom označene unutmolekulske vodikove veze O–H···N tipa, a zelenom isprekidanom linijom međumolekulske vodikove veze O–H···O i N–H···O tipa



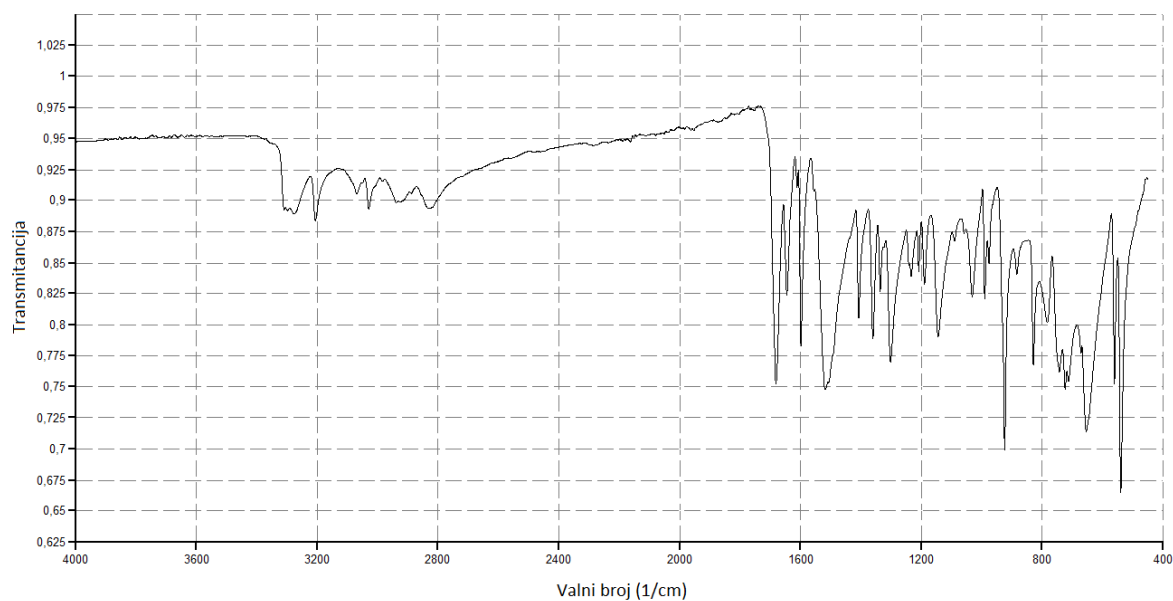
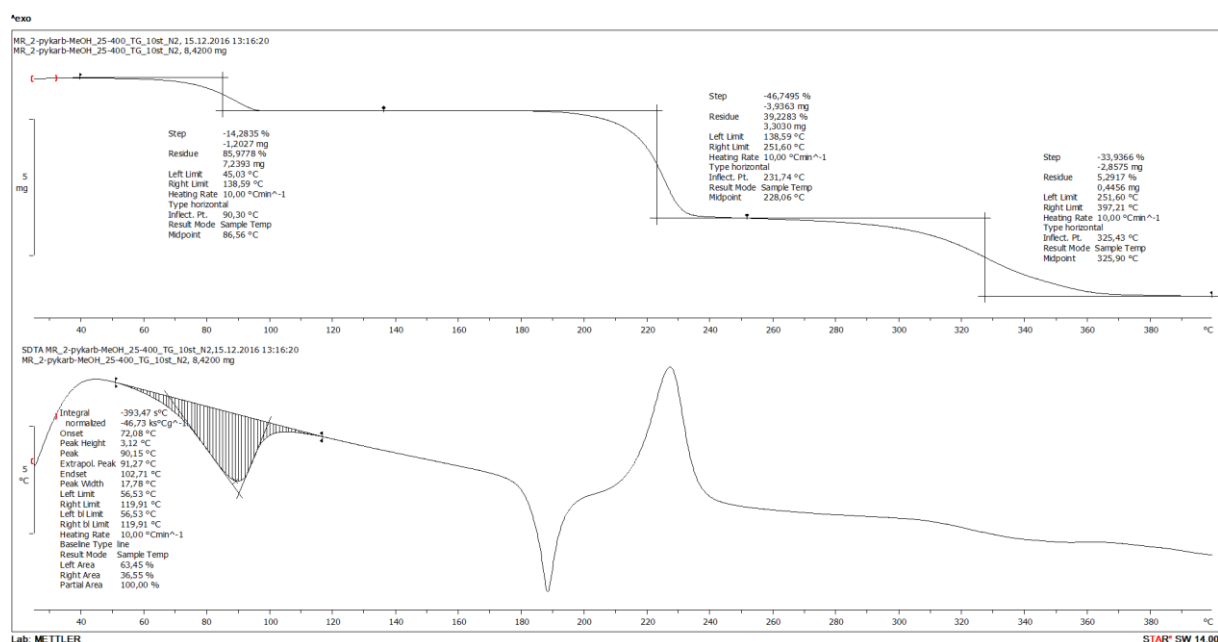
Slika XIV. IR-ATR spektar 1-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_2L^{2py} \cdot MeOH$

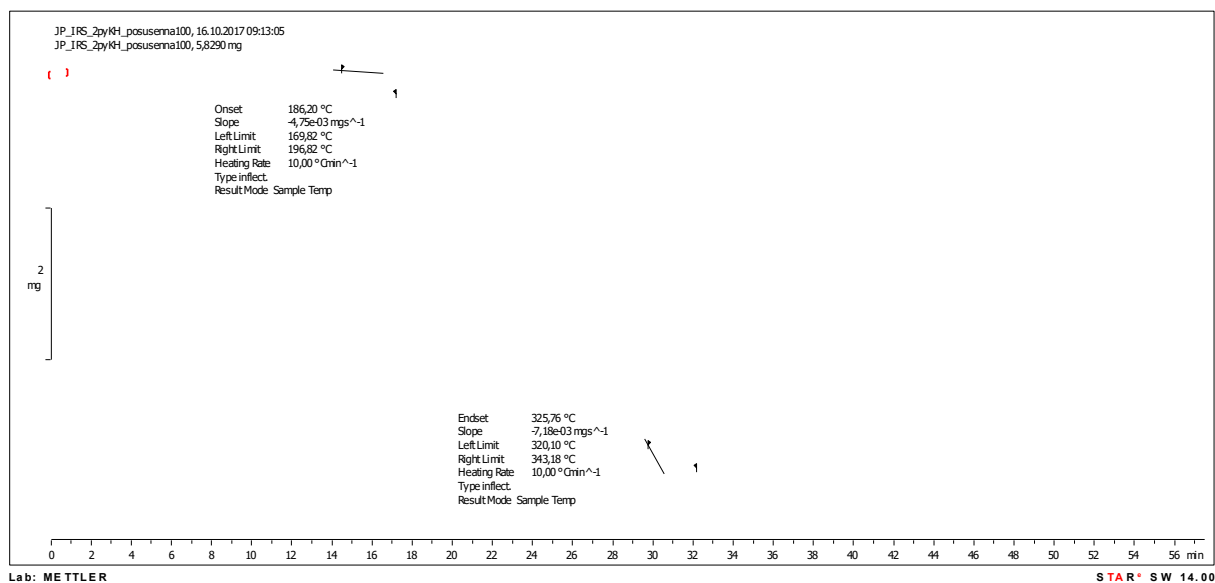


Slika XV. IR-ATR spektar 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata,
 $H_2L^{3py} \cdot MeOH$

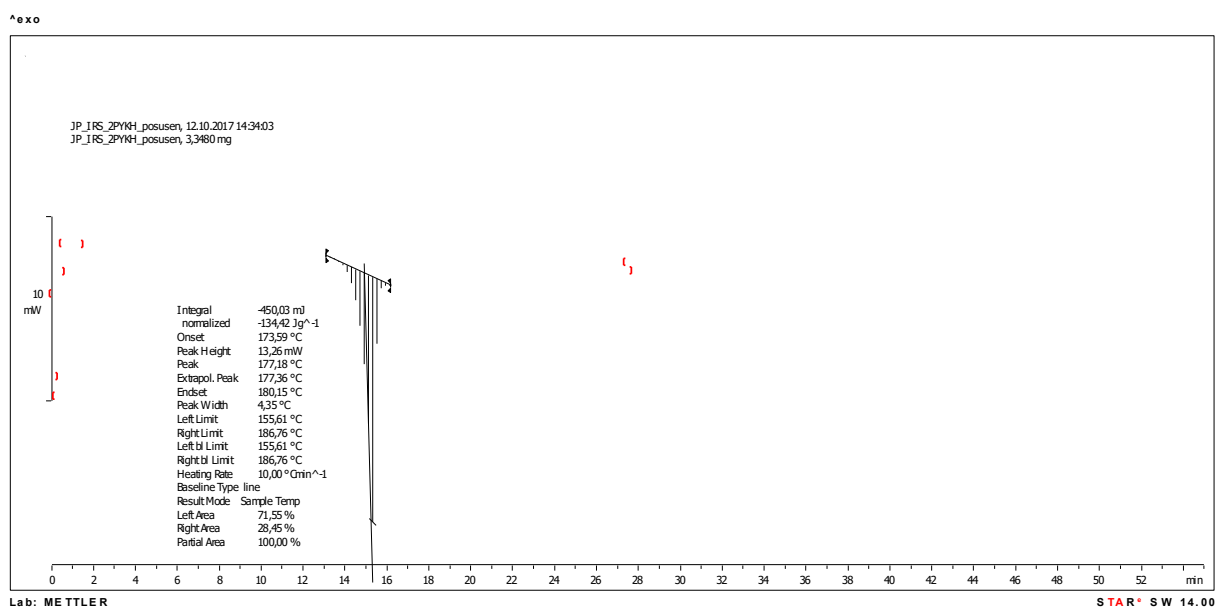


Slika XVI. IR-ATR spektar 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid hidrata, $H_2L^{3py} \cdot 1,5(H_2O)$

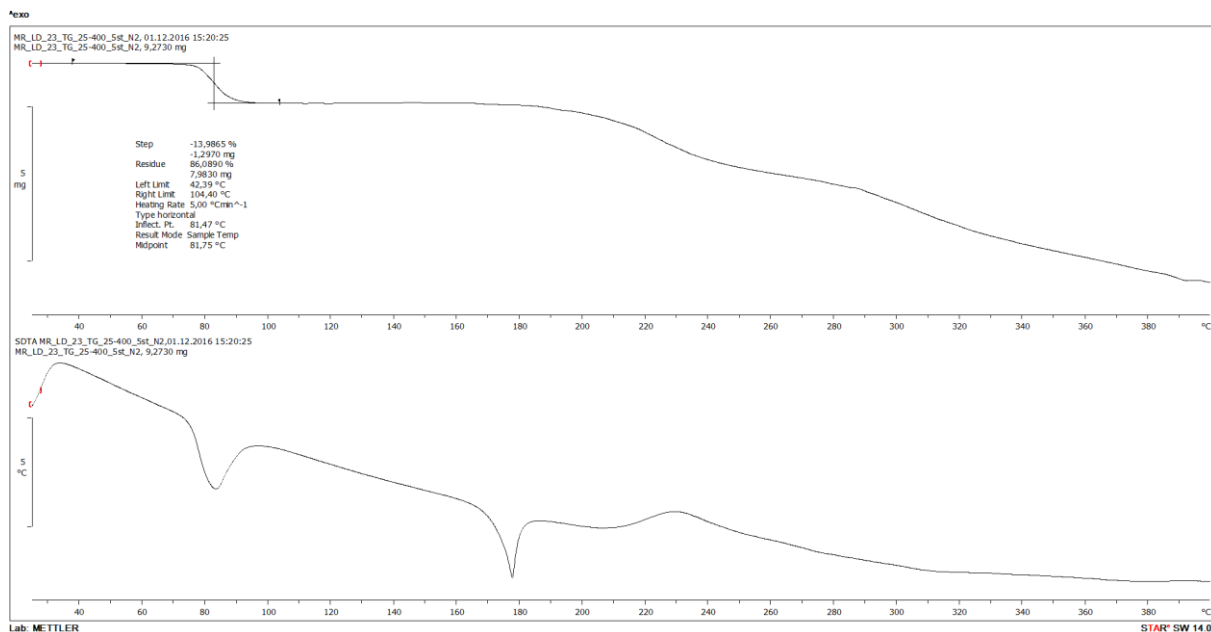
Slika XVII. IR-ATR spektar 1-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrida, H_2L^{4py} Slika XVIII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) 1-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrid metanol solvata, $H_2L^{2py} \cdot MeOH$



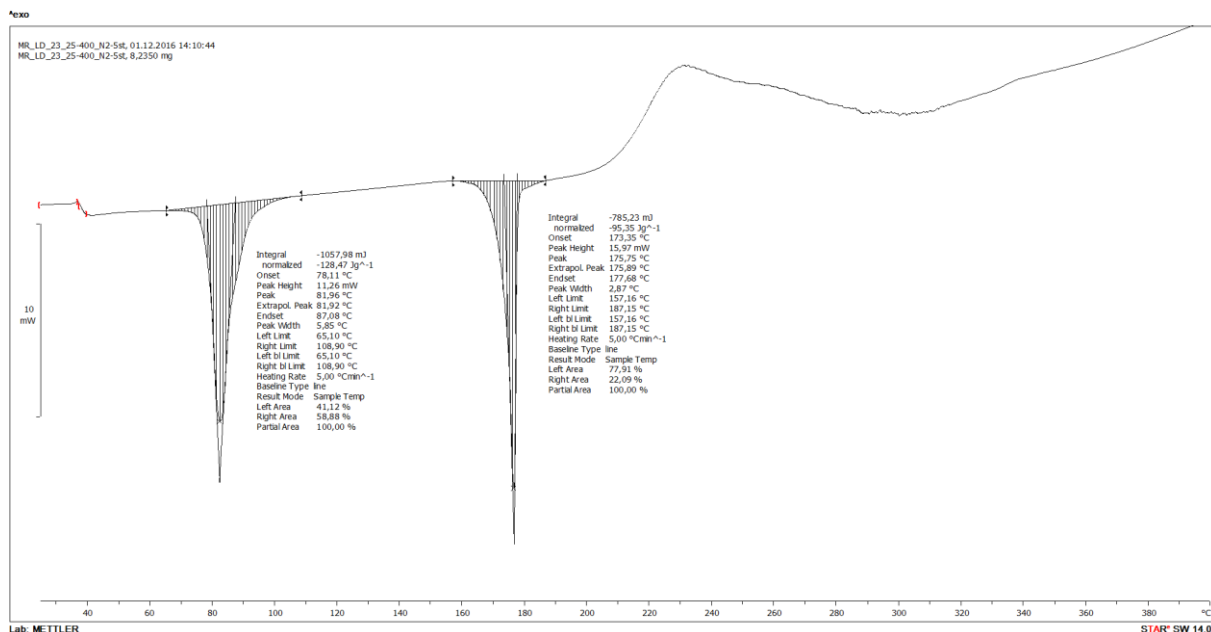
Slika XIX. TG krivulja 1-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazida, H_2L^{2py} posušenog na $100^\circ C$



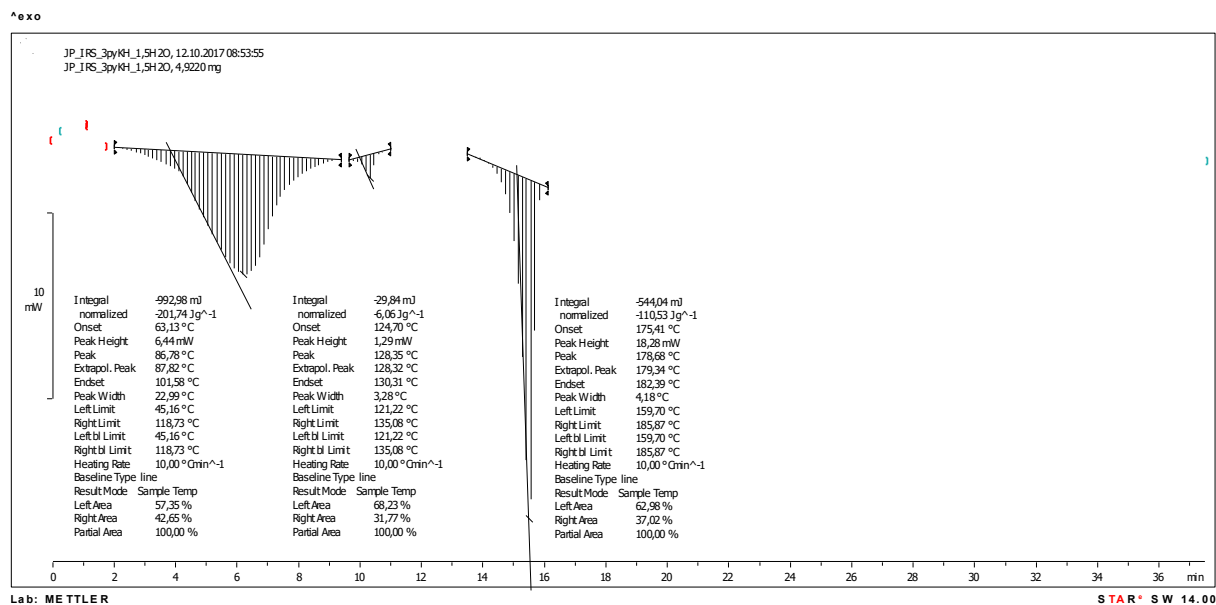
Slika XX. DSC krivulja 1-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazida, H_2L^{2py}



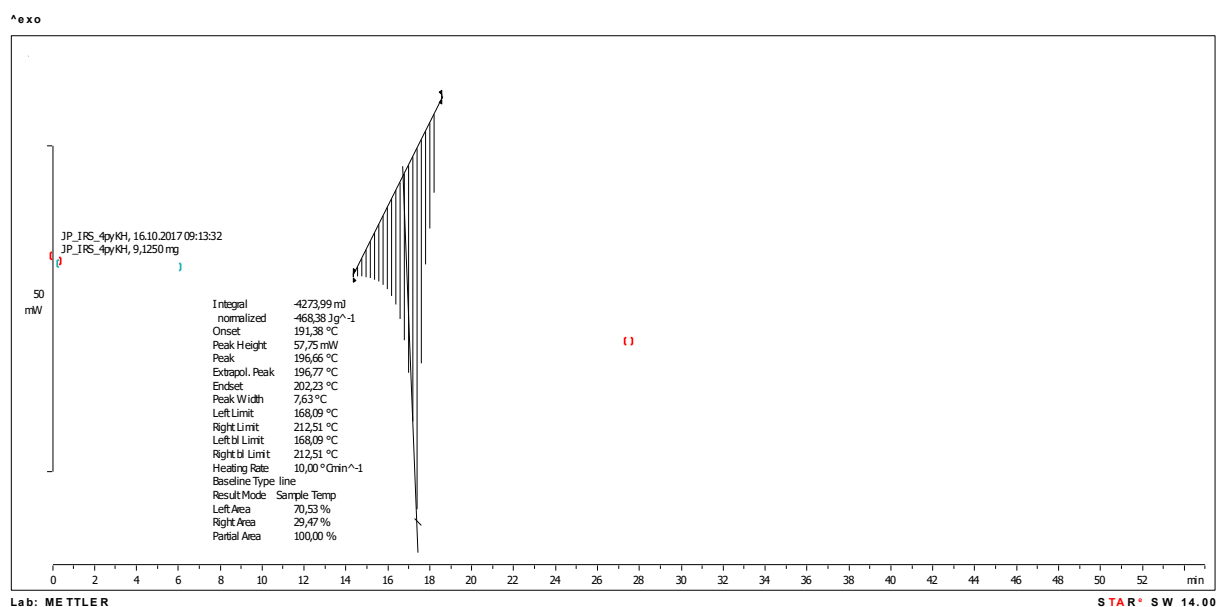
Slika XXI. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_2L^{3py} \cdot MeOH$



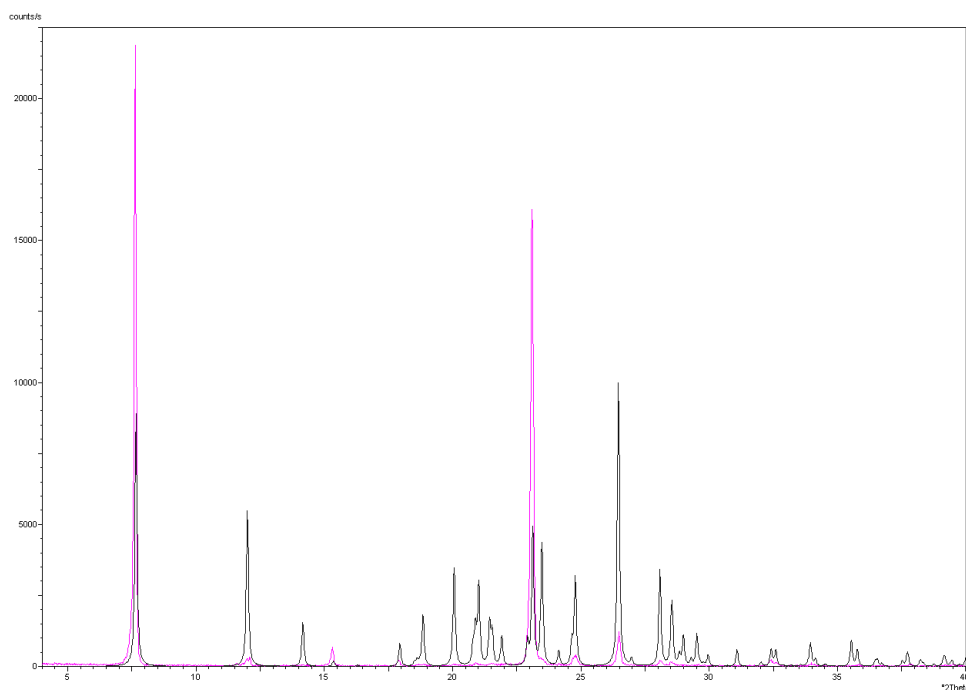
Slika XXII. DSC krivulja 1-(piridin-3-ilmetiliden) karbonohidrazid metanol solvata, $H_2L^{3py} \cdot MeOH$



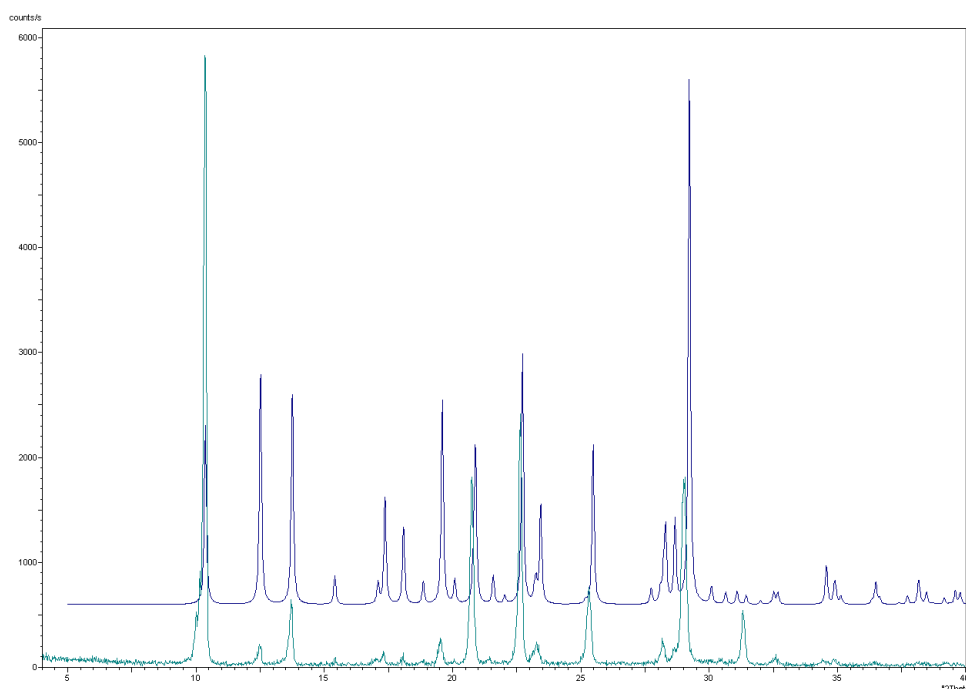
Slika XXIII. DSC krivulja hidrata 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida, H₂L^{3py} · 1,5(H₂O)



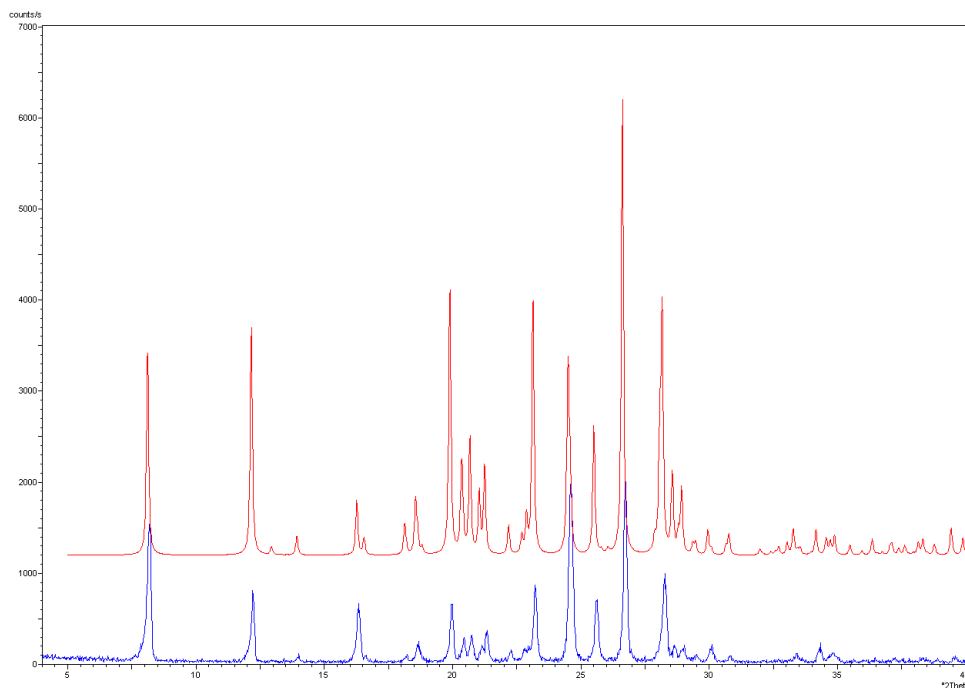
Slika XXIV. DSC krivulja 1-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazida, H₂L^{4py}



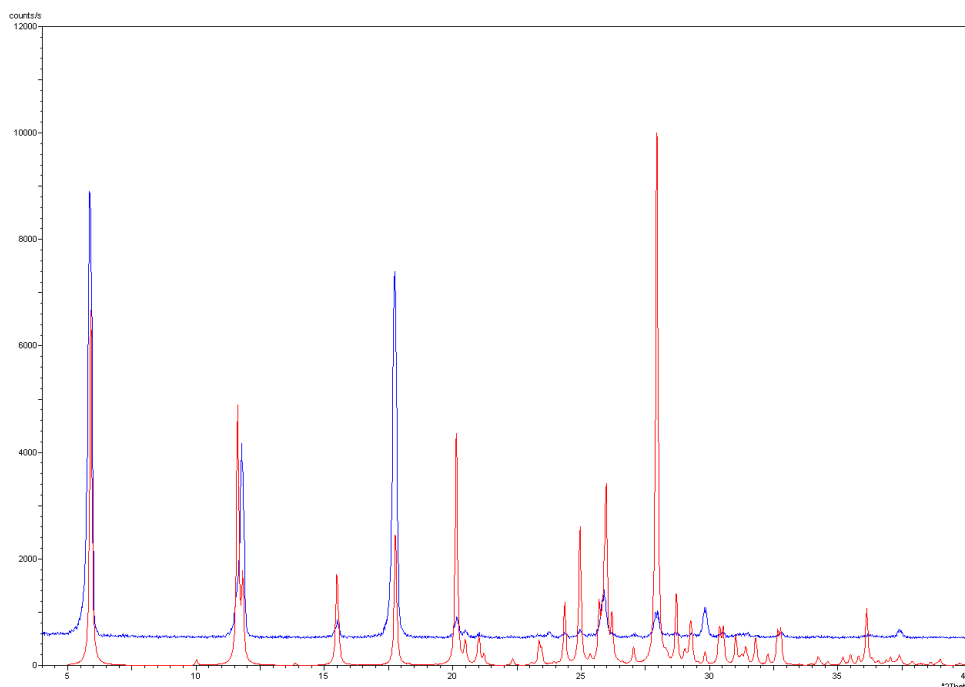
Slika XXV. Usporedba difraktograma svježeg praškastog uzorka $\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}}$ pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. (ljubičasto) i $\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}} \cdot \text{MeOH}$ kojemu je riješena struktura (plavo)



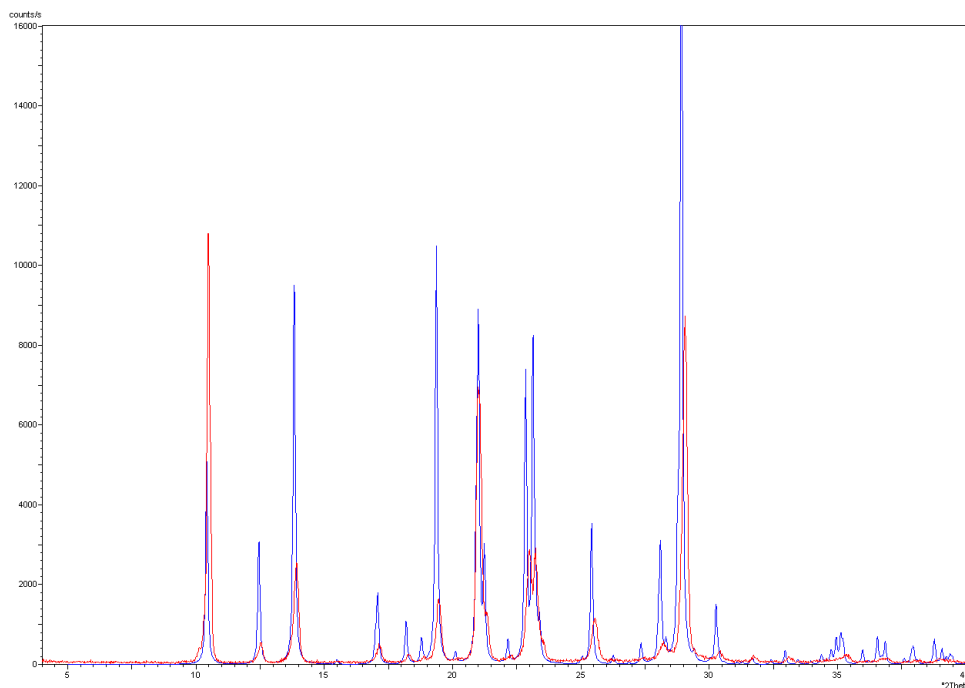
Slika XXVI. Usporedba difraktograma praškastog uzorka $\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}}$ pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. koji je stajao na zraku (svijetlo plavo) i $\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}}$ kojemu je riješena struktura (tamno plavo)



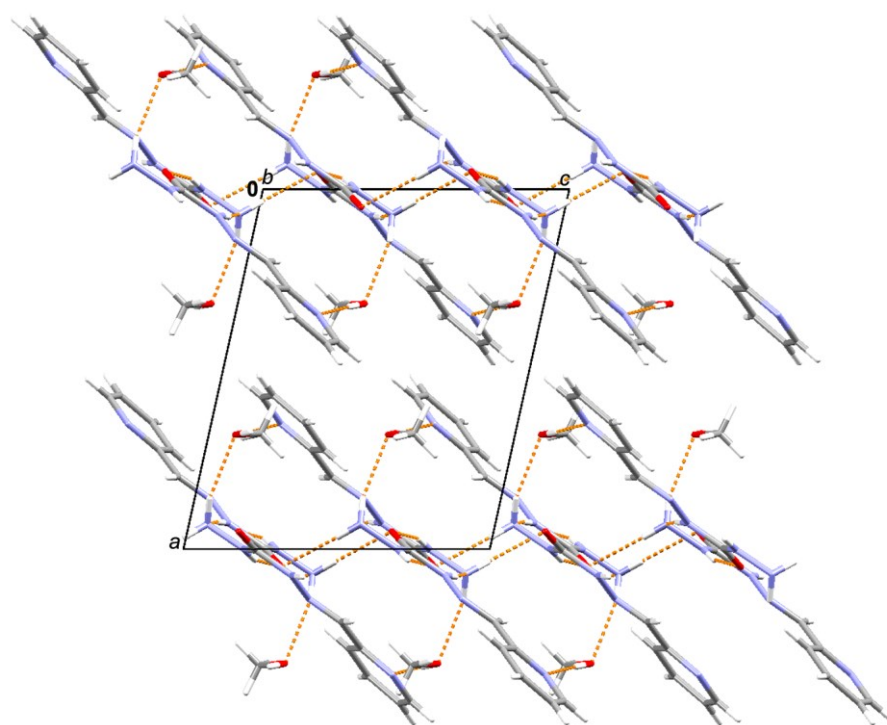
Slika XXVII. Usporedba difraktograma svježeg praškastog uzorka H_2L^{3py} pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. (plavo) i $H_2L^{3py} \cdot MeOH$ kojemu je riješena struktura (crveno)



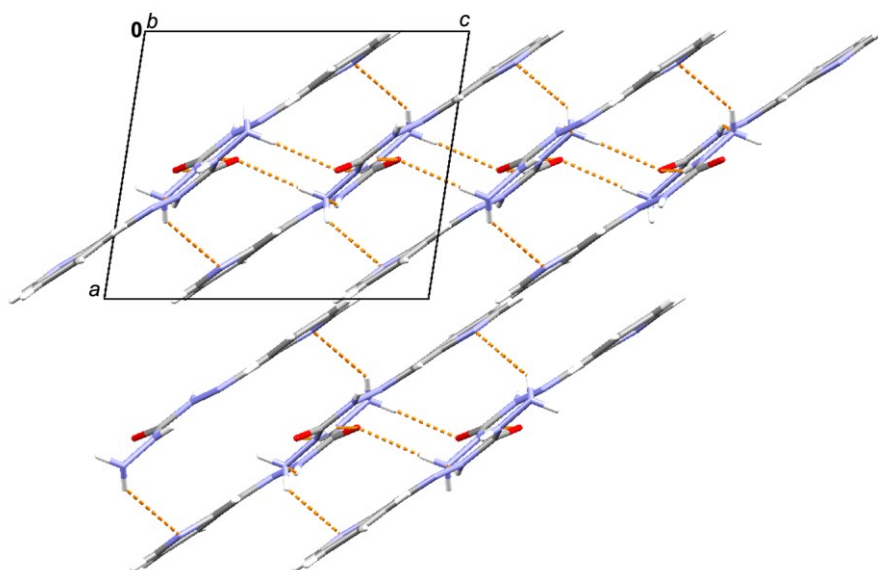
Slika XXVIII. Usporedba difraktograma praškastog uzorka H_2L^{3py} pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. koji je stajao na zraku (plavo) i $H_2L^{3py} \cdot 1,5 H_2O$ kojemu je riješena struktura (crveno)



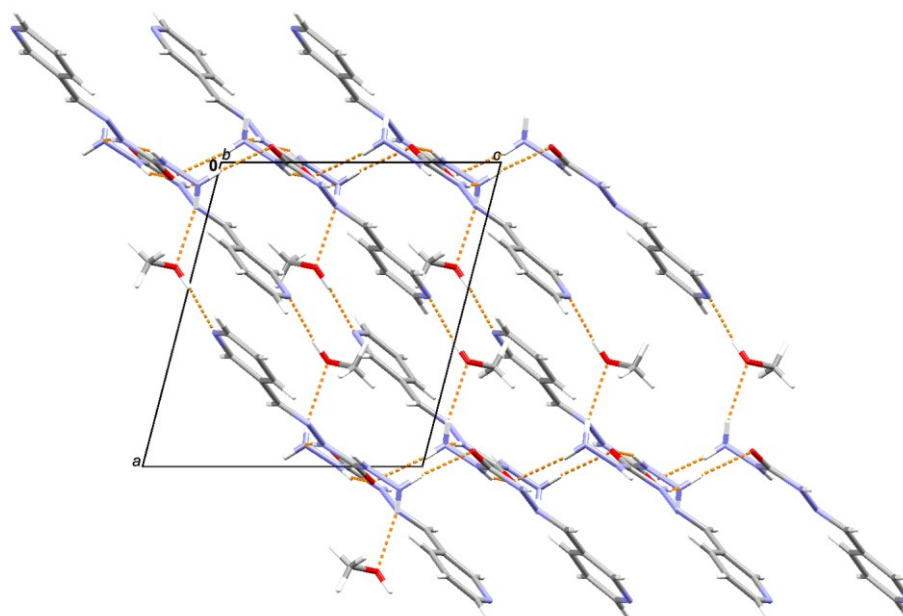
Slika XXIX. Usporedba difraktograma praškastog uzorka $\text{H}_2\text{L}^{4\text{py}}$ pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. (crveno) i $\text{H}_2\text{L}^{4\text{py}}$ kojemu je riješena struktura (plavo)



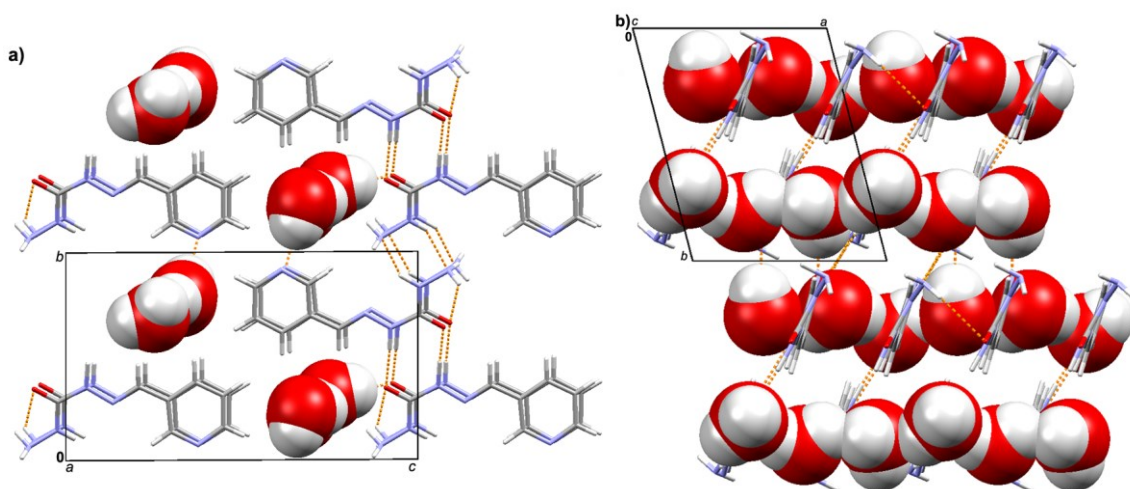
Slika XXX. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}} \cdot \text{MeOH}$ duž kristalografske b -osi gdje su vodikove veze $\text{N-H} \cdots \text{O}$ tipa označene isprekidanim narančastim linijama, a $\text{O-H} \cdots \text{N}$ tipa punim narančastim linijama



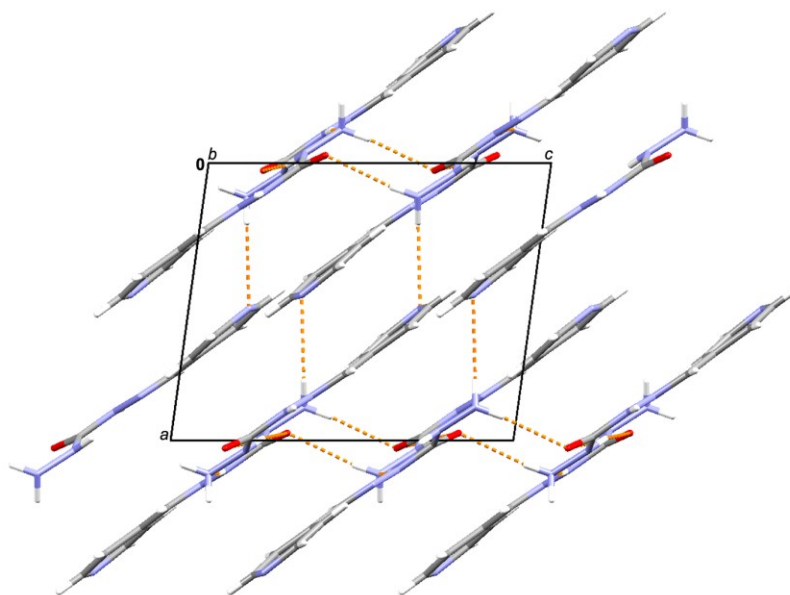
Slika XXXI. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}}$ duž kristalografske b -osi gdje su vodikove veze $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{N-H}\cdots\text{N}$ tipa označene isprekidanim narančastim linijama



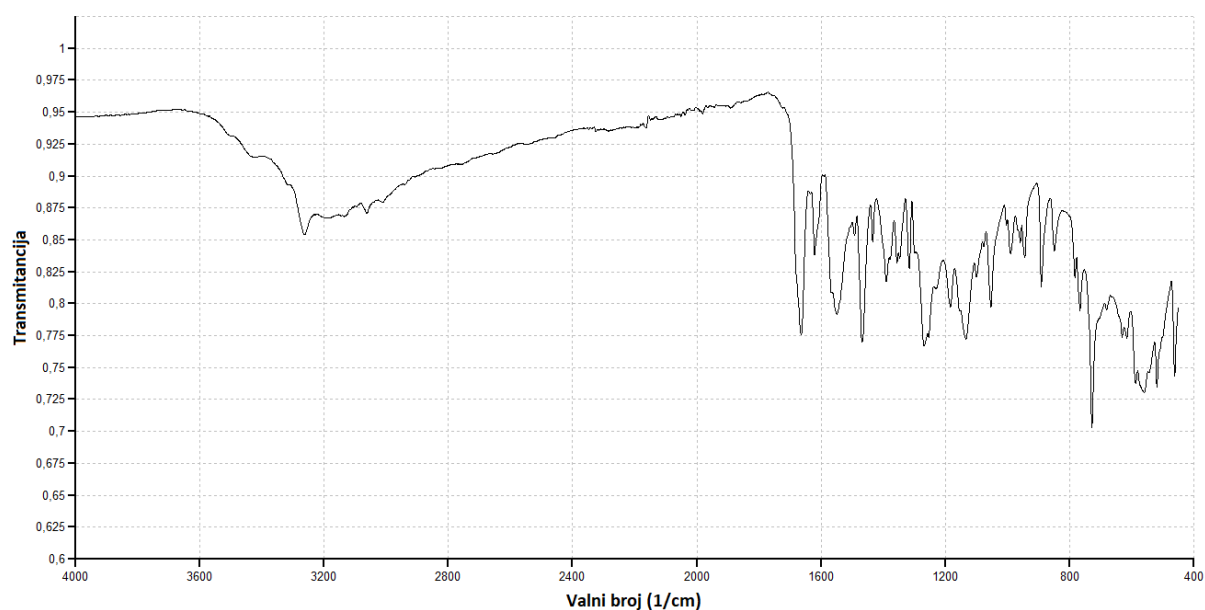
Slika XXXII. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot \text{MeOH}$ duž kristalografske b -osi gdje su vodikove veze $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{O-H}\cdots\text{N}$ tipa označene isprekidanim narančastim linijama



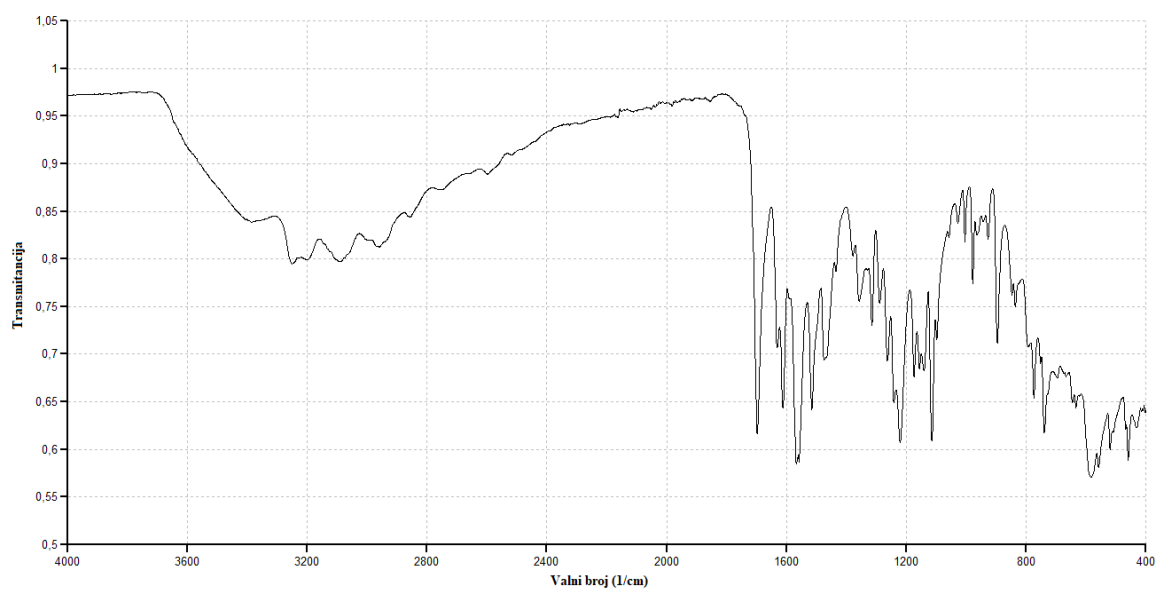
Slika XXXIII. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $H_2L^{3py} \cdot 1,5 (H_2O)$: a) duž kristalografske a -osi i b) duž kristalografske c -osi gdje su vodikove veze $N-H \cdots O$ tipa označene isprekidanim narančastim linijama



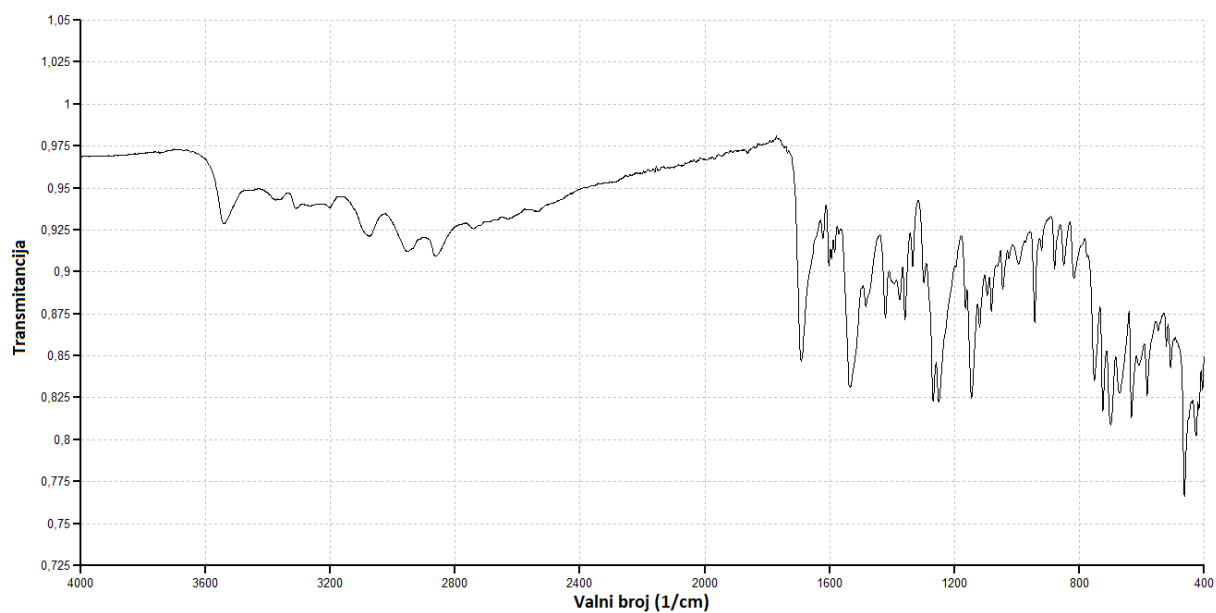
Slika XXXIV. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi H_2L^{4py} u kristalnoj strukturi duž kristalografske b -osi gdje su vodikove veze $N-H \cdots O$ i $N-H \cdots N$ tipa označene isprekidanim narančastim linijama



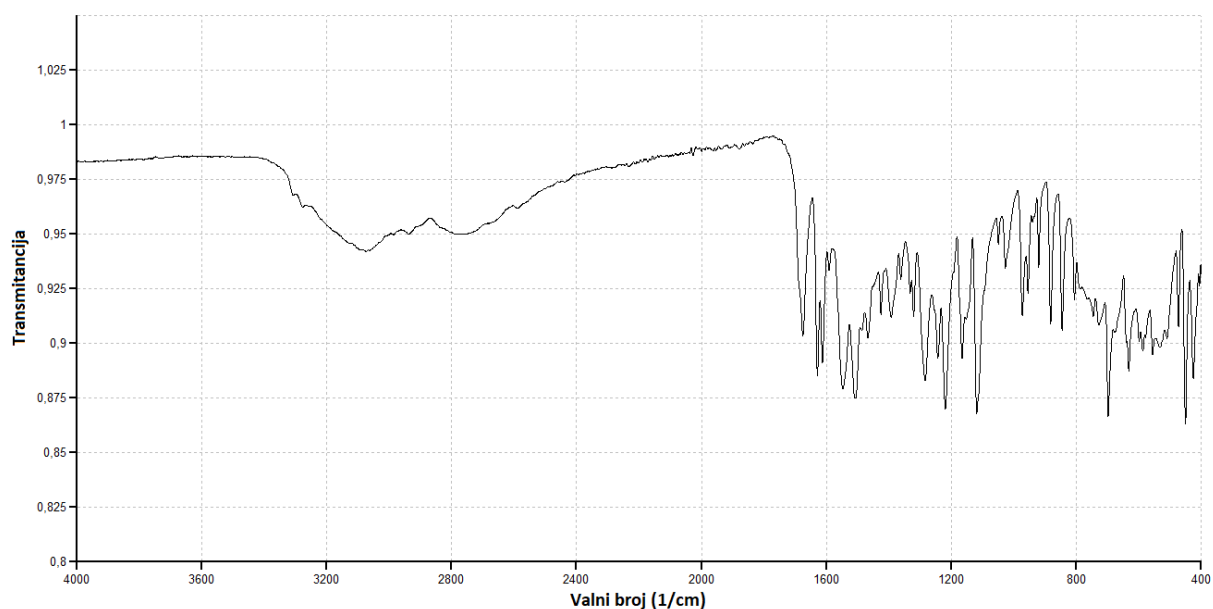
Slika XXXV. IR-ATR spektar 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$



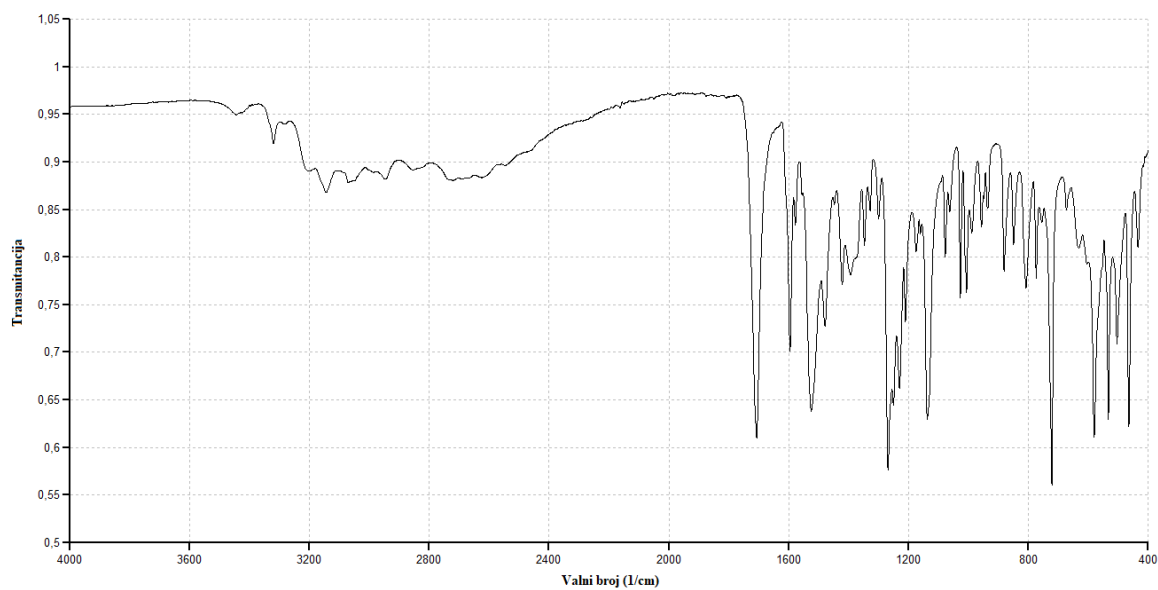
Slika XXXVI. IR-ATR spektar 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{2py-4OH}$



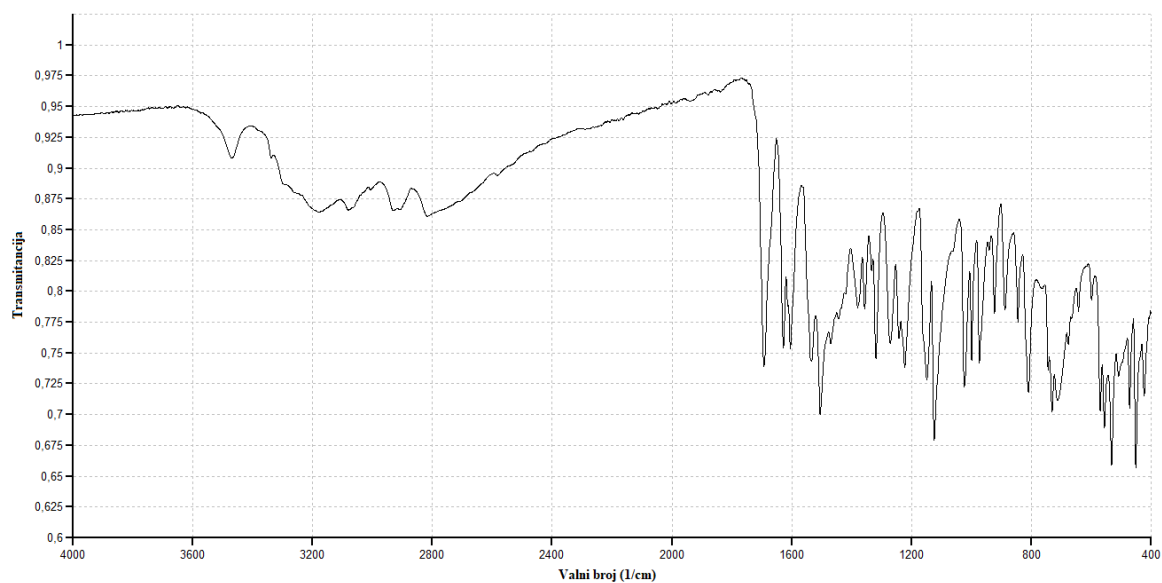
Slika XXXVII. IR-ATR spektar 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid dihidrata, $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$



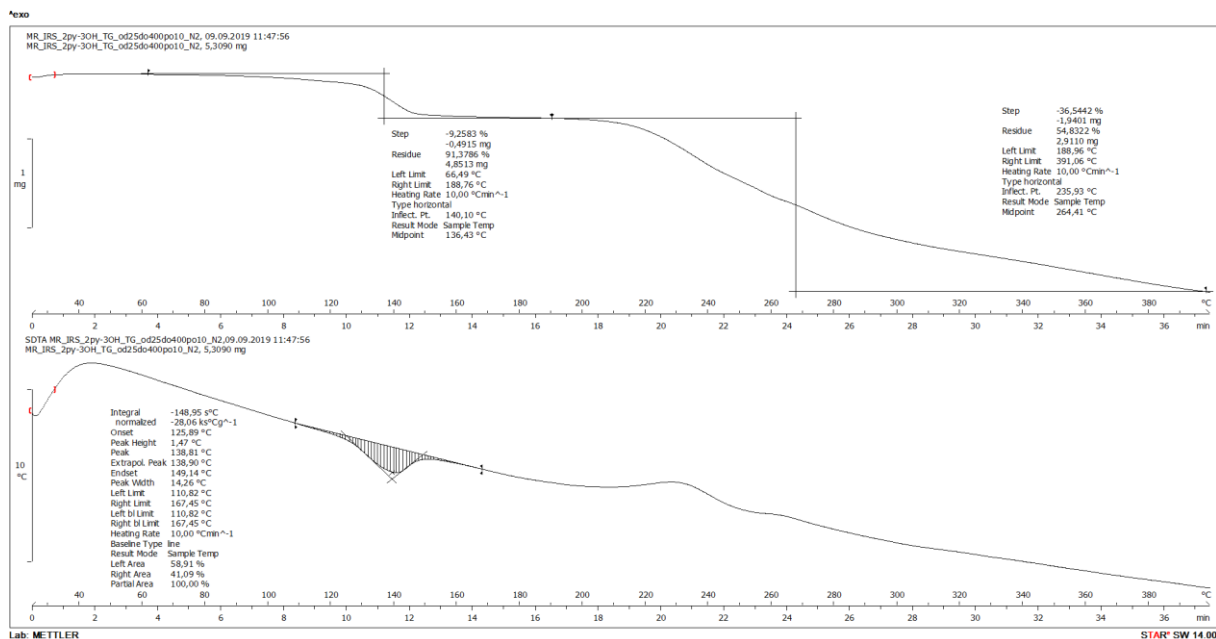
Slika XXXVIII. IR-ATR spektar 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_3L^{3py-4OH} \cdot 0,5(MeOH)$



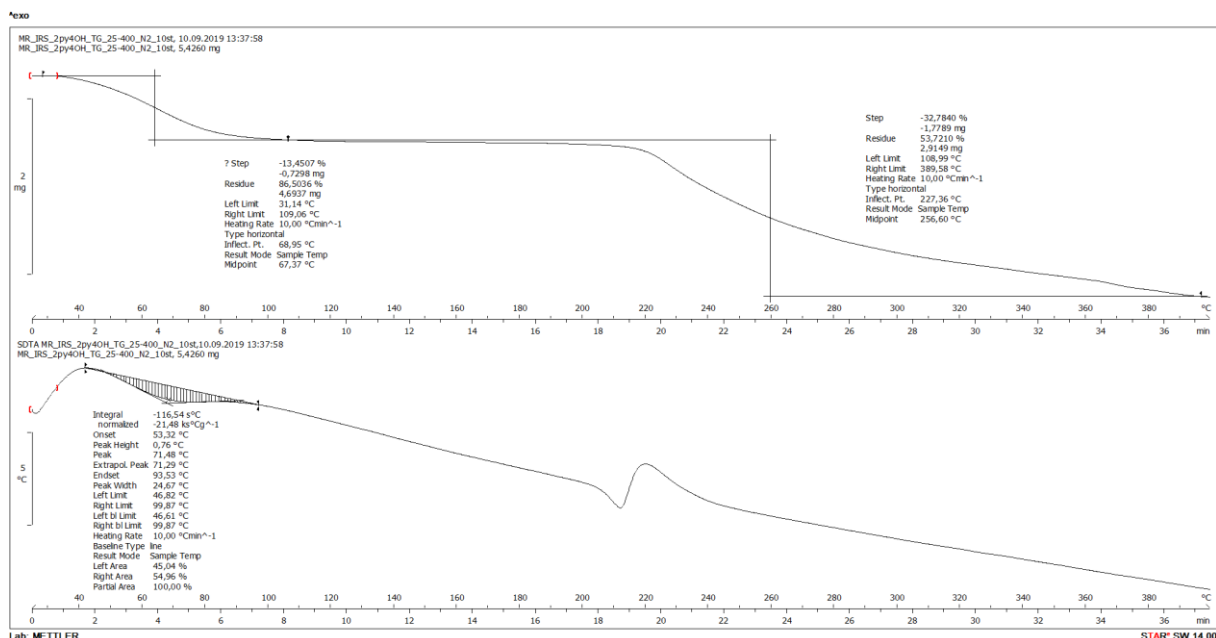
Slika XXXIX. IR-ATR spektar 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{4py-3OH}$



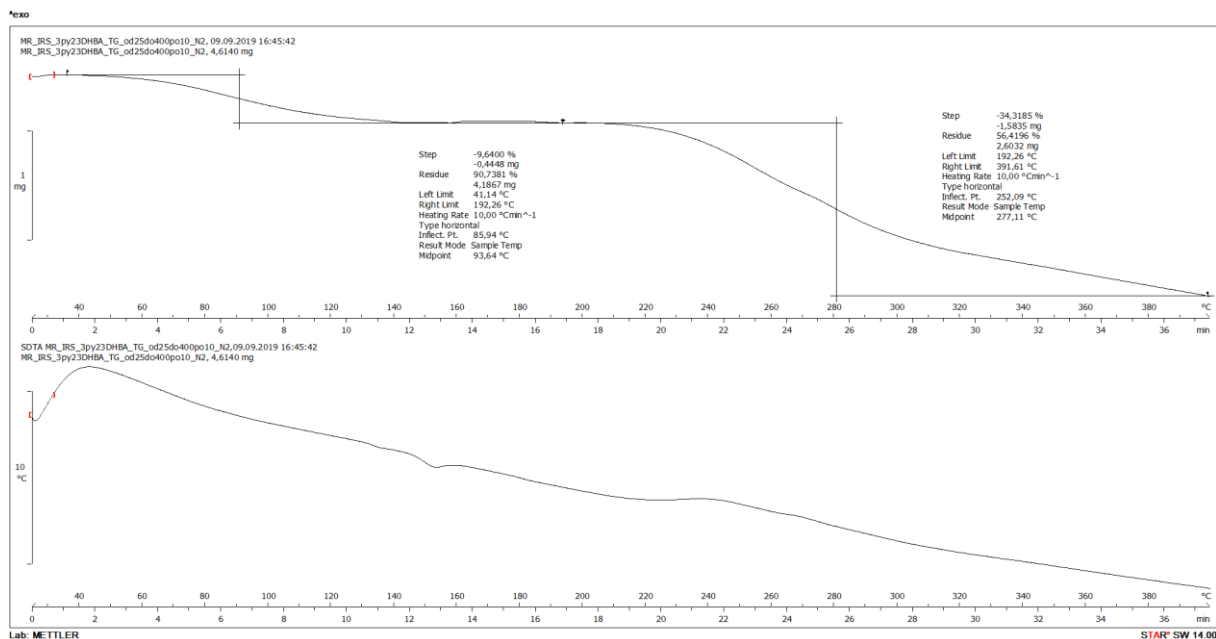
Slika XL. IR-ATR spektar 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$



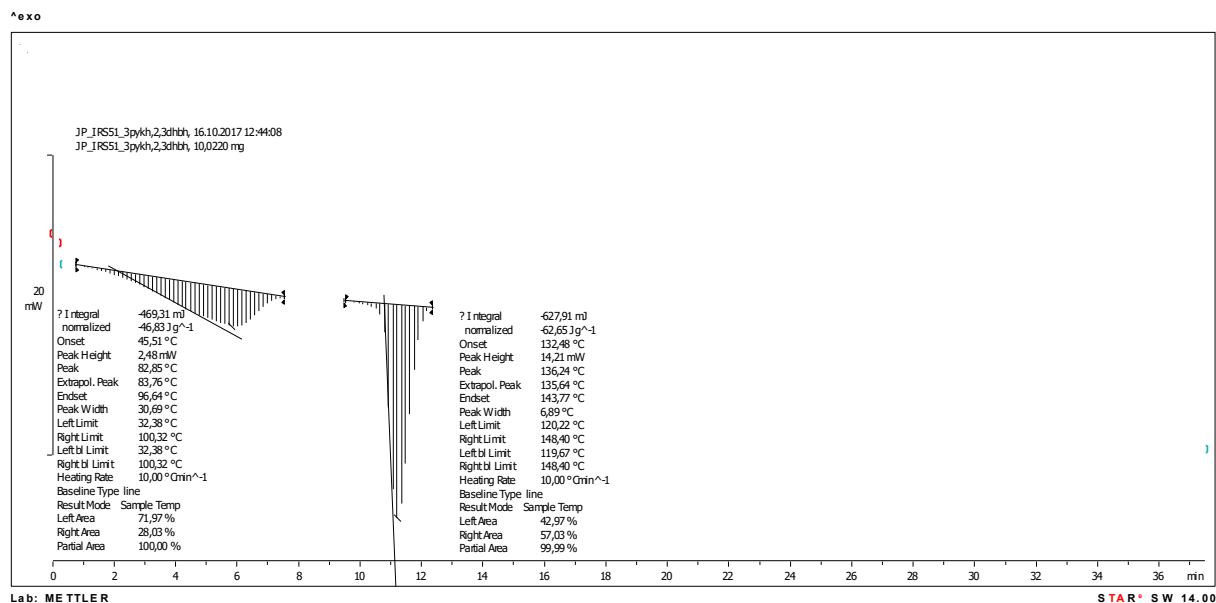
Slika XLI. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$



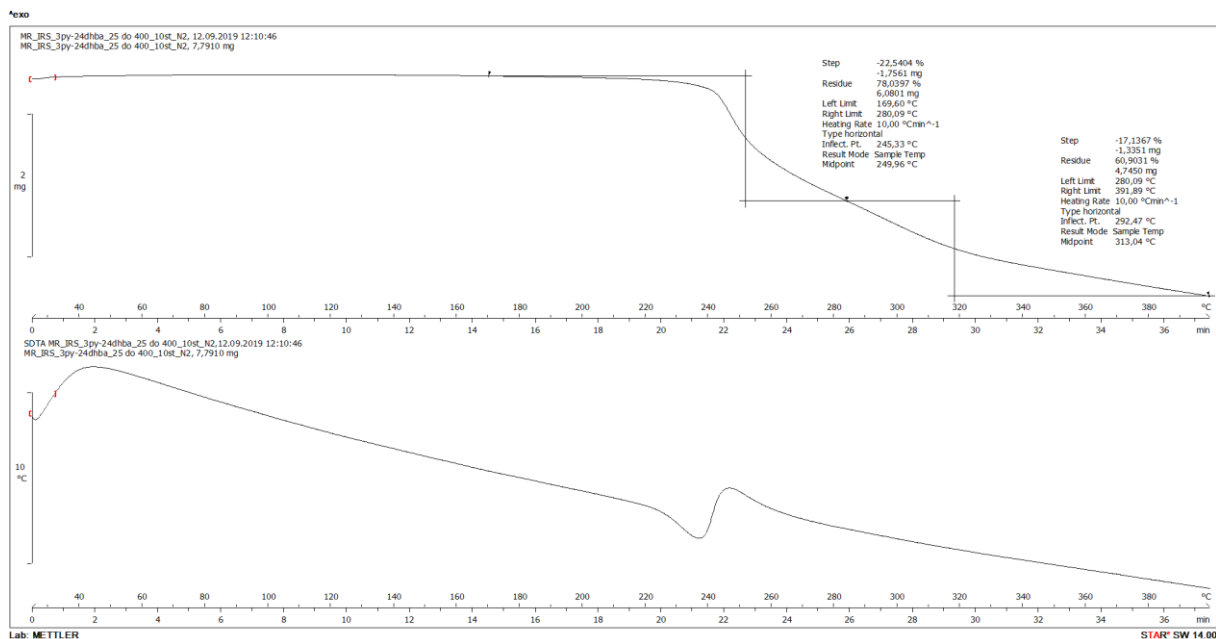
Slika XLII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_3L^{2py-4OH} \cdot 1,5 (MeOH)$



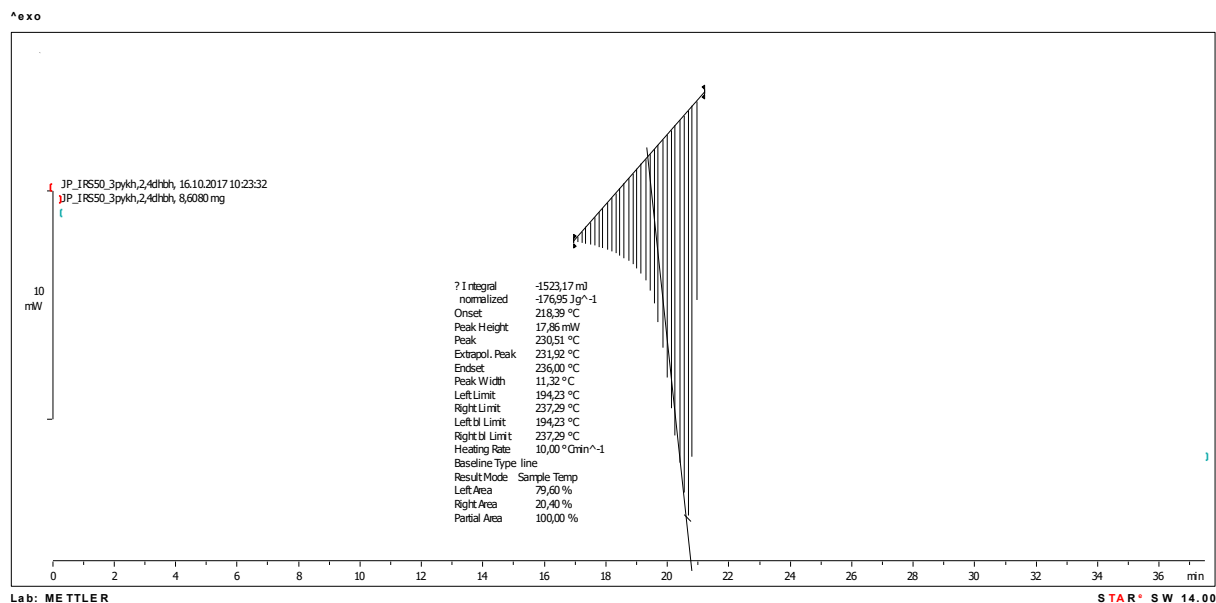
Slika XLIII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid dihidrata, $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$



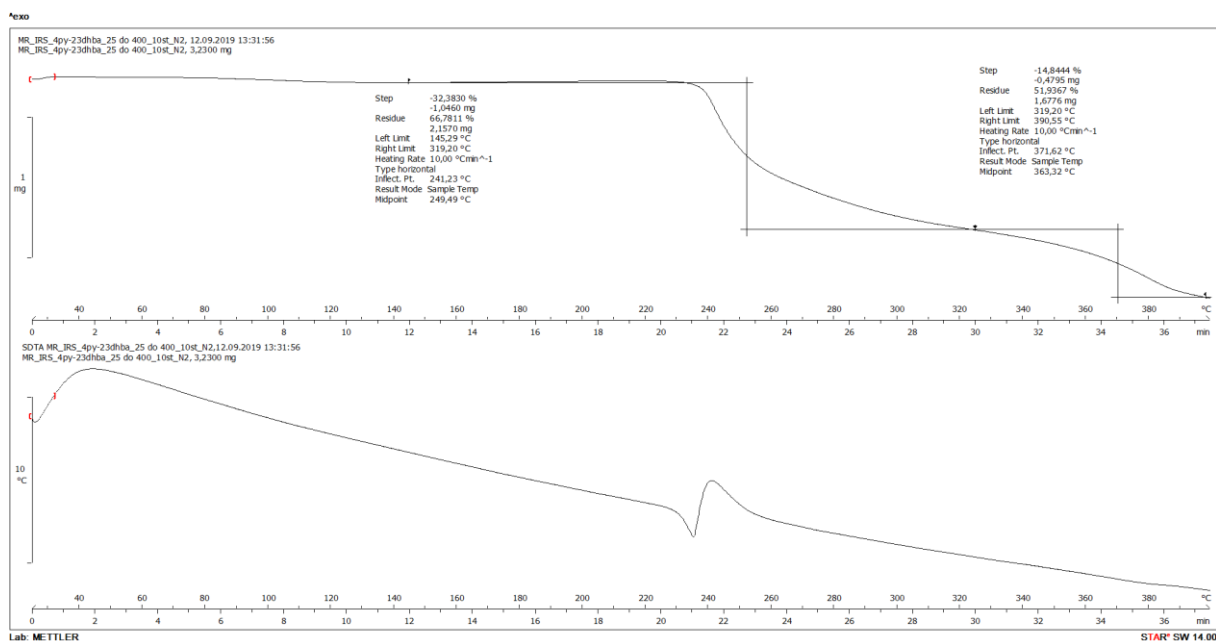
Slika XLIV. DSC krivulja 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid dihidrata, $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$



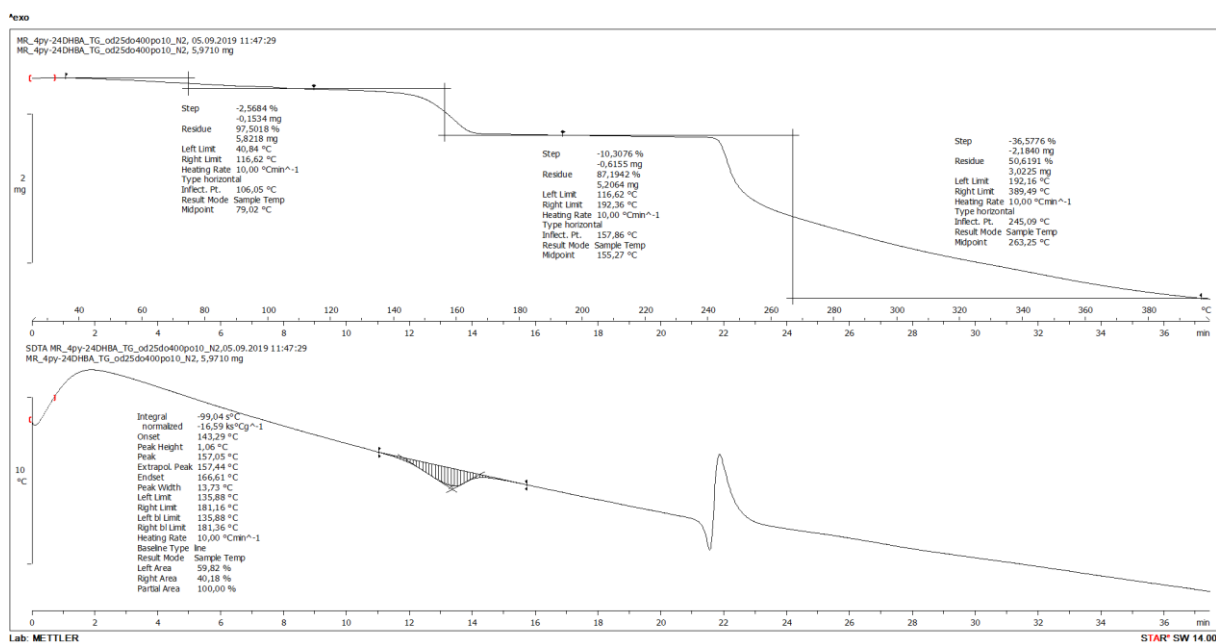
Slika XLV. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida, H₃L^{3py-4OH}



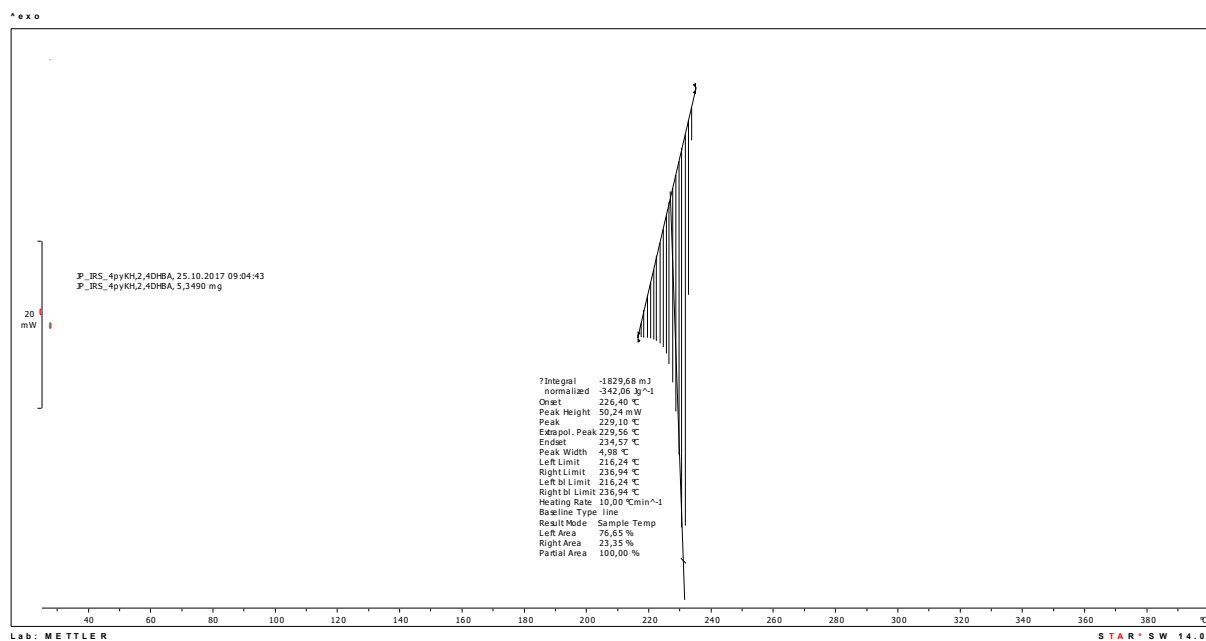
Slika XLVI. DSC krivulja 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida, H₃L^{3py-4OH}



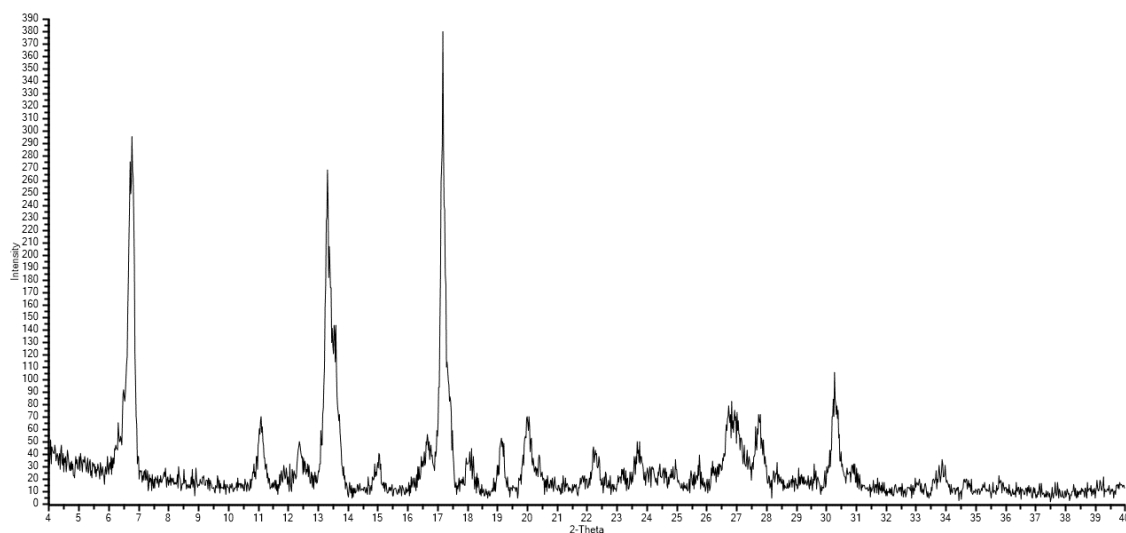
Slika XLVII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrida, $H_3L^{4py-3OH}$



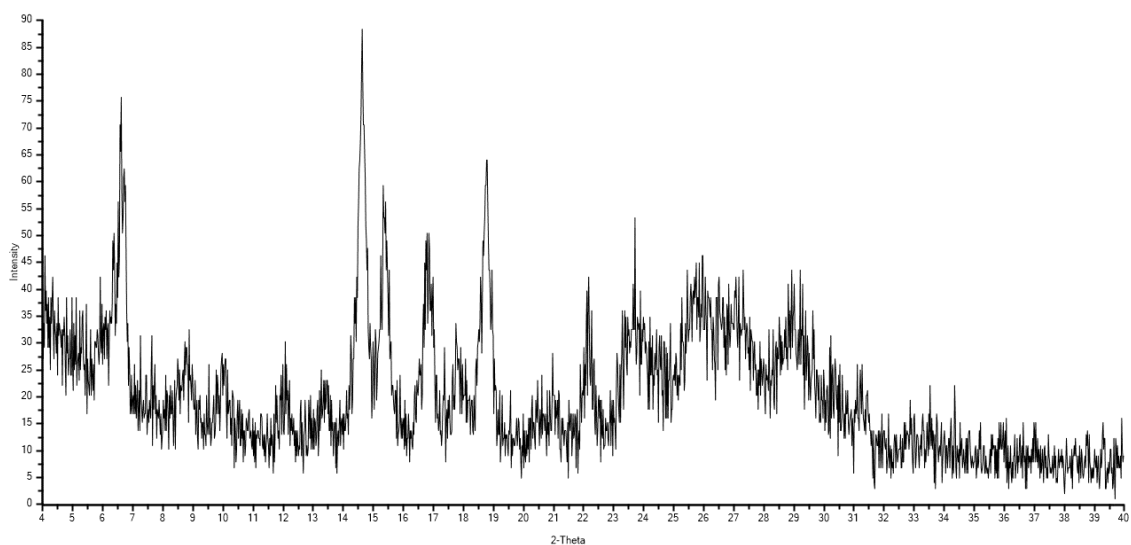
Slika XLVIII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrid metanol solvata, $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$



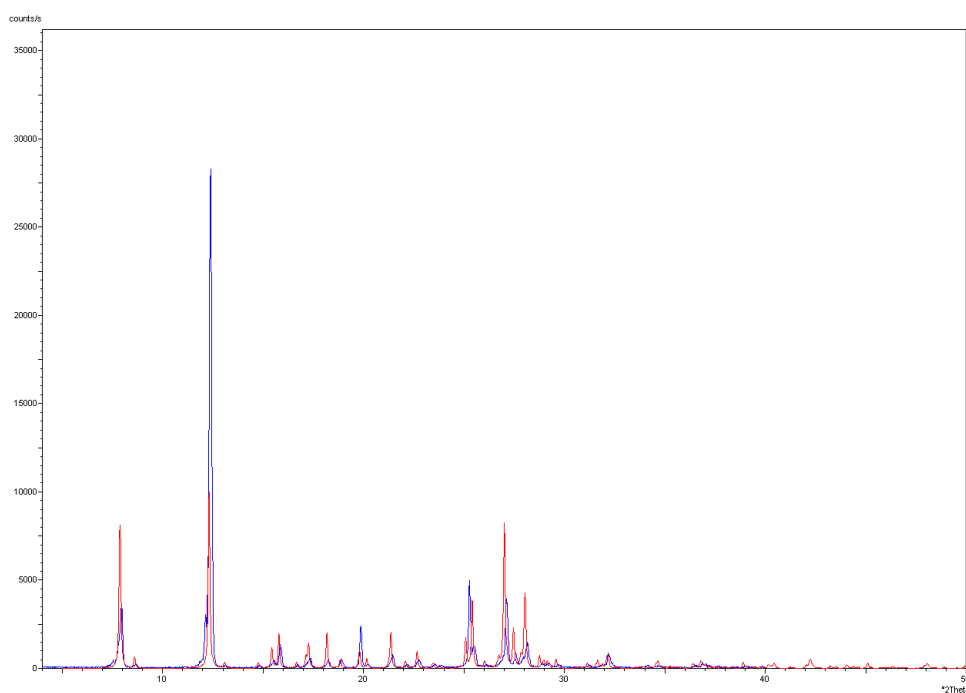
Slika XLIX. DSC krivulja 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{4py-4OH}$



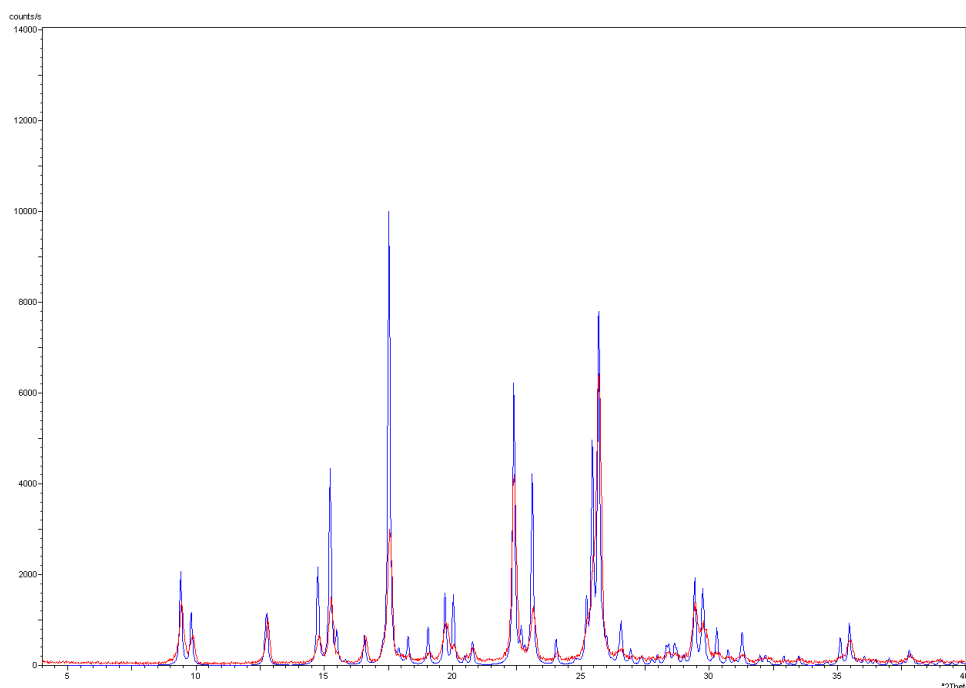
Slika L. Difraktogram praškastog uzorka 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$ pripravljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4.



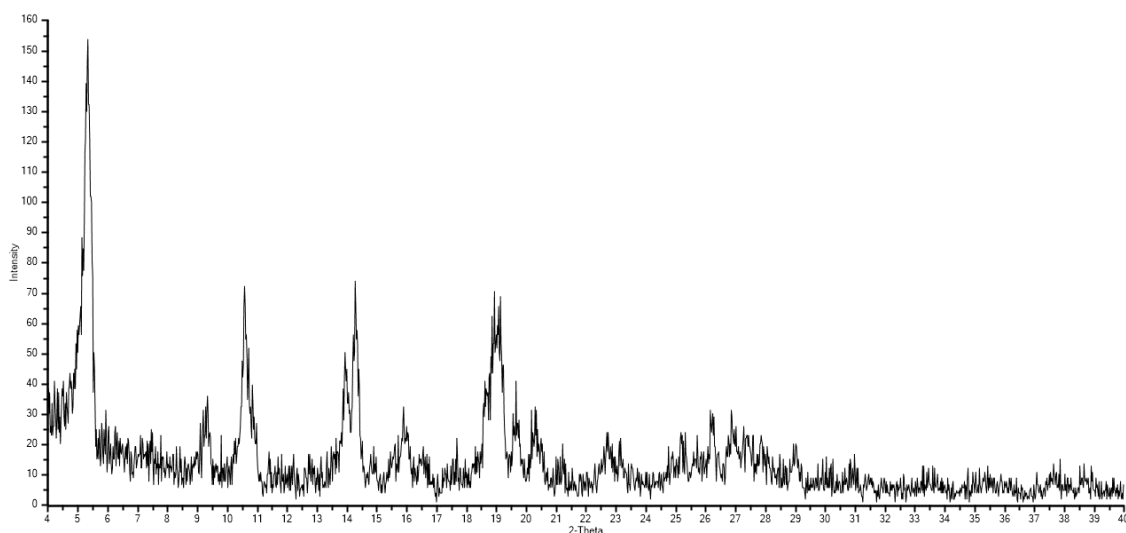
Slika LI. Difraktogram praškastog uzorka 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazida, $H_3L^{2py-4OH}$ pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4.



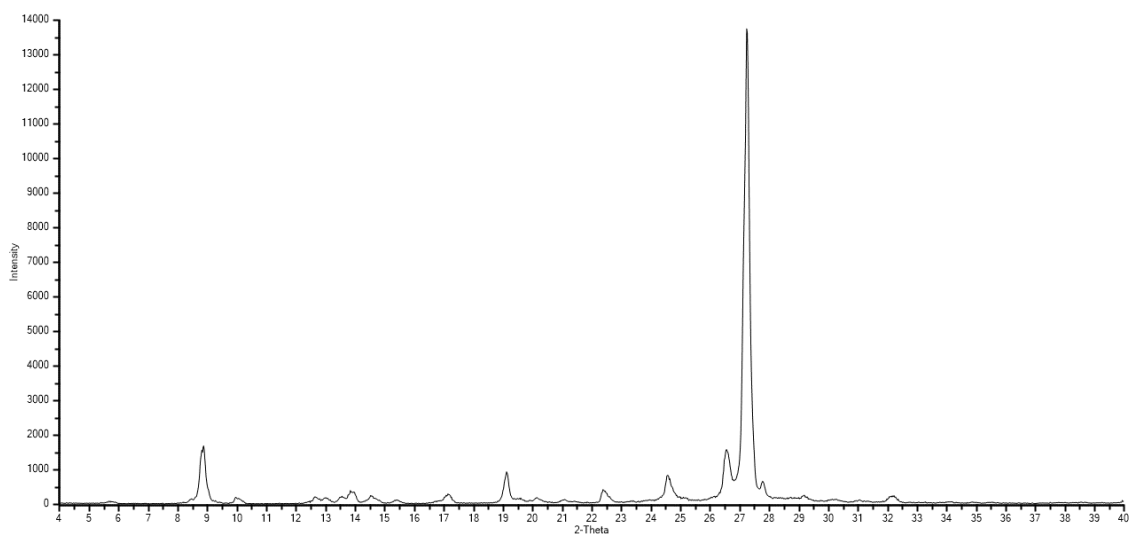
Slika LII. Usporedba difraktograma svježeg praškastog uzorka $H_3L^{3py-3OH}$ pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4. (plavo) i $H_3L^{3py-3OH} \cdot 2H_2O$ kojemu je riješena struktura (crveno)



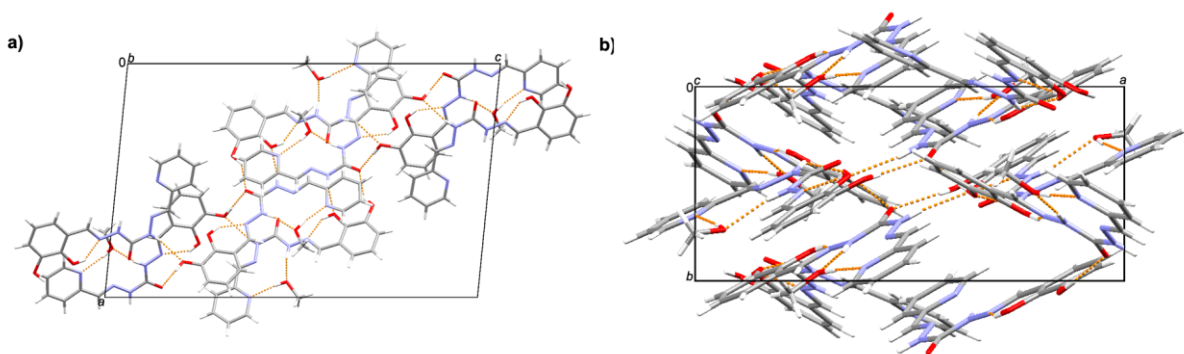
Slika LIII. Usporedba difraktograma praškastog uzorka H₃L^{3py-4OH} pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4. koji je izložen ambijentalnim uvjetima (crveno) i H₃L^{3py-4OH} kojemu je riješena struktura (plavo)



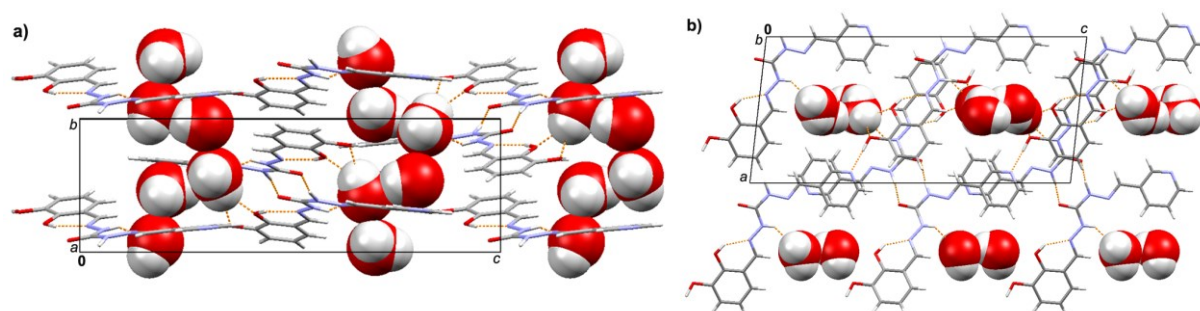
Slika LIV. Difraktogram praškastog uzorka 1-(2,3-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazida, H₃L^{4py-3OH} pripremljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4.



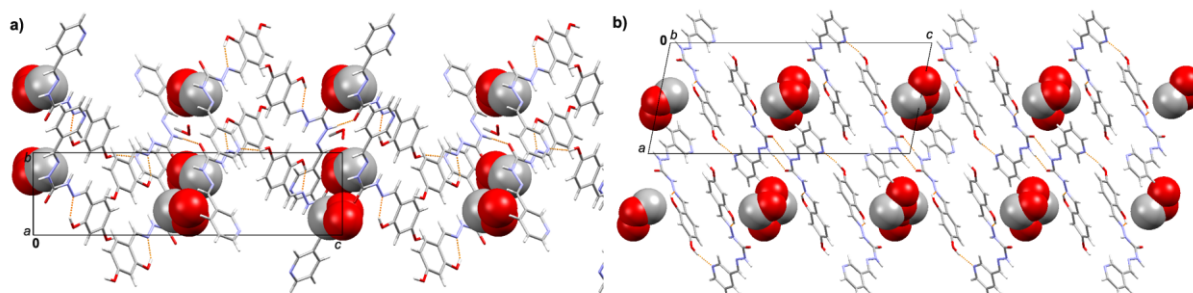
Slika LV. Difraktogram praškastog uzorka 1-(2,4-dihidroksibenziliden)-5-(piridin-4-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvata, $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$ pripravljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4.



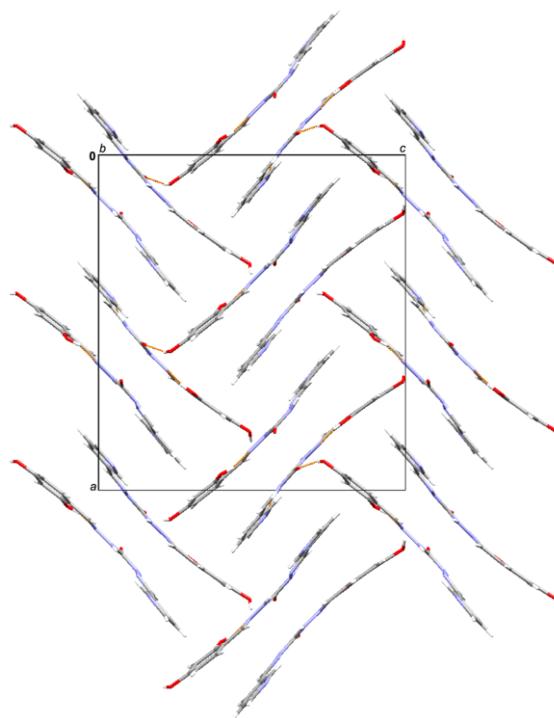
Slika LVI. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$: a) duž kristalografske *b*-osi, b) duž kristalografske *c*-osi gdje su vodikove veze O–H···O, N–H···O i O–H···N tipa označene isprekidanim narančastim linijama



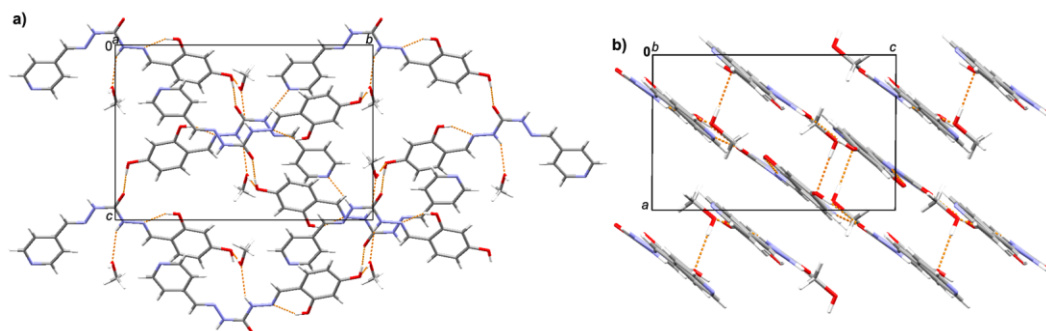
Slika LVII. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: a) duž kristalografske a -osi i b) duž kristalografske b -osi, gdje su vodikove veze $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ tipa označene isprekidanim narančastim linijama



Slika LVIII. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}} \cdot 0,5(\text{MeOH})$: a) duž kristalografske a -osi i b) duž kristalografske b -osi, gdje su vodikove veze $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ i $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ tipa označene isprekidanim narančastim linijama



Slika LIX. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $H_3L^{3py-4OH}$, duž kristalografske b -osi, gdje su vodikove veze $O-H\cdots O$ i $N-H\cdots N$ tipa označene isprekidanim narančastim linijama



Slika LX. Prikaz pakiranja molekula s istaknutim vodikovim vezama, u kristalnoj strukturi $H_3L^{4py-4OH} \cdot MeOH$: a) duž kristalografske a -osi i b) duž kristalografske b -osi, gdje su vodikove veze $O-H\cdots O$, $N-H\cdots O$ i $N-H\cdots N$ tipa označene isprekidanim narančastim linijama

Tablica I. Kristalografski podaci za $\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}} \cdot \text{MeOH}$ i $\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}}$

Oznaka spoja	$\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}} \cdot \text{MeOH}$	$\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}}$
Molekulska formula	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$
Relativna molekulska masa, M_r	211,23	179,19
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	11,5891(7)	8,628(11)
$b / \text{Å}$	9,5187(4)	9,801(7)
$c / \text{Å}$	9,6414(4)	10,323(13)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	102,484(5)	98,67(10)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1038,43(9)	863,0(17)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4	4
Računata gustoća, $D_c / \text{g cm}^{-3}$	1,351	1,379
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ / mm^{-1}	0,101	0,100
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	448	376
θ Područje skupljanja refleksa / $^\circ$	4,2–26	4,2–28,0
Broj skupljenih refleksa	8365	7167
Broj neovisnih refleksa	2043	7167
Broj opaženih refleksa, [$> 2\sigma(I)$]	1665	1120
Broj utočnjavanih parametara	157	84
Faktor nepouzdanosti, $R_1(F_0)$	0,0485	0,1687
Težinski faktor nepouzdanosti, $wR(F_0^2)$	0,1175	0,2343
Valjanost korištene težinske jednadžbe, S	1,07	0,83
Ostatak elektronske gustoće $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,22, 0,26	-0,37, 0,44

Tablica II. Kristalografski podaci za $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}}\cdot\text{MeOH}$ i $\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}}\cdot 1,5(\text{H}_2\text{O})$

Oznaka spoja	$\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}}\cdot\text{MeOH}$	$\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}}\cdot 1,5(\text{H}_2\text{O})$
Molekulska formula	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_{2,5}$
Relativna molekulska masa, M_r	211,23	206,22
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P -1$
Parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	11,0779(12)	7,437(2)
$b / \text{Å}$	9,7199(7)	9,1107(13)
$c / \text{Å}$	9,8583(8)	15,109(3)
$\alpha / ^\circ$	90	87,724(14)
$\beta / ^\circ$	104,474(10)	82,031(19)
$\gamma / ^\circ$	90	75,328(19)
$V / \text{Å}^3$	1027,81(16)	980,8(4)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4	4
Računata gustoća, $D_c / \text{g cm}^{-3}$	1,365	1,396
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ / mm^{-1}	0,102	0,109
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	448	436
θ Područje skupljanja refleksa / $^\circ$	4,2–26,5	4,2–26,5
Broj skupljenih refleksa	8955	8419
Broj neovisnih refleksa	2126	4059
Broj opaženih refleksa, [$> 2\sigma(I)$]	1043	1190
Broj utočnjanih parametara	157	318
Faktor nepouzdanosti, $R_1(F_0)$	0,0757	0,0713
Težinski faktor nepouzdanosti, $wR(F_0^2)$	0,1718	0,1268
Valjanost korištene težinske jednadžbe, S	0.94	0,87
Ostatak elektronske gustoće $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,21, 0,22	-0,18, 0,21

Tablica III. Kristalografski podaci za $\text{H}_2\text{L}^{4\text{py}}$ i $\text{H}_3\text{L}^{2\text{py}-3\text{OH}} \cdot \text{MeOH}$

Oznaka spoja	$\text{H}_2\text{L}^{4\text{py}}$	$\text{H}_3\text{L}^{2\text{py}-3\text{OH}} \cdot \text{MeOH}$
Molekulska formula	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4$
Relativna molekulska masa, M_r	179,19	331,34
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P 2_1/n$
Parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	8,5623(10)	16,3714(7)
$b / \text{Å}$	9,7465(8)	7,3818(4)
$c / \text{Å}$	10,4711(12)	25,9570(11)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	97,785(11)	95,609(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	865,79(16)	3121,9(3)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4	8
Računata gustoća, $D_c / \text{g cm}^{-3}$	1,375	1,410
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ / mm^{-1}	0,100	0,105
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	376	1392
θ Područje skupljanja refleksa / $^\circ$	4,2–27,5	4,1–26
Broj skupljenih refleksa	4234	44562
Broj neovisnih refleksa	1989	6093
Broj opaženih refleksa, [$I > 2\sigma(I)$]	617	3767
Broj utočnjavanih parametara	134	441
Faktor nepouzdanosti, $R_1(F_0)$	0,0627	0,0536
Težinski faktor nepouzdanosti, $wR(F_0^2)$	0,1507	0,1385
Valjanost korištene težinske jednadžbe, S	0,87	1,01
Ostatak elektronske gustoće $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,19, 0,17	-0,25, 0,21

Tablica IV. Kristalografski podaci za $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ i $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}} \cdot 0,5(\text{MeOH})$

Oznaka spoja	$\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-3\text{OH}} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{H}_3\text{L}^{3\text{py}-4\text{OH}} \cdot 0,5(\text{MeOH})$
Molekulska formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_5$	$\text{C}_{14,5}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_{3,5}$
Relativna molekulska masa, M_r	335,33	313,3
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	10,3263(6)	10,3944(4)
$b / \text{Å}$	7,0924(4)	6,2870(2)
$c / \text{Å}$	22,5775(11)	24,0138(9)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	96,433(5)	101,272(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1643,13(16)	1539,02(10)
Broj formulskih jedinica u jediničnoj ćeliji, Z	4	4
Računata gustoća, $D_c / \text{g cm}^{-3}$	1,355	1,352
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ / mm^{-1}	0,105	0,100
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	704	652
θ Područje skupljanja refleksa / $^\circ$	4,3-27,0	4,3-29,0
Broj skupljenih refleksa	13931	29329
Broj neovisnih refleksa	3564	4083
Broj opaženih refleksa, [$I > 2\sigma(I)$]	1818	3087
Broj utočnjavaanih parametara	233	227
Faktor nepouzdanosti, $R_1(F_0)$	0,0735	0,0715
Težinski faktor nepouzdanosti, $wR(F_0^2)$	0,1793	0,2181
Valjanost korištene težinske jednadžbe, S	1,03	1,06
Ostatak elektronske gustoće $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,19, 0,22	-0,29, 0,98

Tablica V. Kristalografski podaci za $\text{H}_3\text{L}^{3\text{py-4OH}}$ i $\text{H}_3\text{L}^{4\text{py-4OH}} \cdot \text{MeOH}$

Oznaka spoja	$\text{H}_3\text{L}^{3\text{py-4OH}}$	$\text{H}_3\text{L}^{4\text{py-4OH}} \cdot \text{MeOH}$
Molekulska formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4$
Relativna molekulska masa, M_r	299,29	331,34
Kristalni sustav	rompski	monoklinski
Prostorna grupa	$Pca2_1$	$P2_1/n$
Parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	20,5183(19)	7,6134(12)
$b / \text{Å}$	7,4010(6)	17,742(2)
$c / \text{Å}$	18,7924(17)	11,9831(14)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	90,309(14)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	2853,7(4)	1618,6(4)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	8	4
Računata gustoća, $D_c / \text{g cm}^{-3}$	1,393	1,360
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ / mm^{-1}	0,102	0,102
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	1248	696
θ Područje skupljanja refleksa / $^\circ$	4,1–25,5	4,1–26
Broj skupljenih refleksa	13722	8241
Broj neovisnih refleksa	5027	3165
Broj opaženih refleksa, [$I > 2\sigma(I)$]	1606	1519
Broj utočnjavanih parametara	413	221
Faktor nepouzdanosti, $R_1(F_0)$	0,0902	0,0613
Težinski faktor nepouzdanosti, $wR(F_0^2)$	0,2621	0,1306
Valjanost korištene težinske jednadžbe, S	0,91	0,96
Ostatak elektronske gustoće $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,21, 0,39	-0,20, 0,22

Tablica VI. Geometrija vodikovih veza (Å, °) u strukturama opisanim u okviru ovog rada

D–H…A	D–H	H…A	D…A	∠D–H…A	Simetrijski operator
$\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}} \cdot \text{MeOH}$					
N3–H1N3…N5	0,896(19)	2,059(19)	2,937(2)	166,5(17)	-x,1/2+y,3/2-z
N5–H2N5…O2	0,91(2)	2,17(2)	3,015(2)	154,4(17)	-x,-y,1-z
N4–H1N4…O1	0,786(19)	2,135(19)	2,8843(19)	159(2)	-x,-1/2+y,3/2-z
N5–H1N5…O1	0,86(3)	2,20(3)	3,063(2)	178,6(19)	-x,-y,2-z
O2–H1O2…N1	0,88(3)	1,98(3)	2,850(2)	177(3)	-
$\text{H}_2\text{L}^{2\text{py}}$					
N4–H1N4…O2	0,8600	2,2800	3,041(10)	147,00	1-x,-1/2+y,1/2-z
N3–H1N3…N5	0,8600	2,1500	2,952(10)	155,00	1-x,1/2+y,1/2-z
N5–H1N5…O2	0,8800	2,2500	3,110(12)	168,00	1-x,2-y,1-z
$\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot \text{MeOH}$					
N5–H1N5…O2	0,88(3)	2,24(2)	3,054(6)	153(3)	-
N3–H1N3…N5	0,86(2)	2,16(2)	3,003(4)	169(4)	2-x,1/2+y,3/2-z
N5–H2N5…O1	0,87(3)	2,26(3)	3,119(5)	172(3)	2-x,-y,2-z
O2–H1O2…N1	0,85(4)	1,95(4)	2,793(4)	173(5)	1+x,y,1+z
N4–H1N4…O1	0,86(3)	2,18(3)	2,959(4)	150(3)	2-x,-1/2+y,3/2-z
$\text{H}_2\text{L}^{3\text{py}} \cdot 1,5(\text{H}_2\text{O})$					
N13–H1N3…O21	1,13(5)	1,77(5)	2,896(6)	177(3)	-
N23–H2N3…O11	0,95(4)	1,98(4)	2,923(5)	172(3)	-
N24–H2N4…N15	1,00(5)	2,20(5)	3,096(7)	148(4)	1+x,-1+y,z
N14–H1N4…N25	0,89(3)	2,30(4)	3,109(7)	151(3)	-1+x,1+y,z
N25–H4N5…O11	0,89(4)	2,48(4)	3,224(6)	141(3)	2-x,1-y,-z
O31–H31B…N11	0,85(4)	2,00(4)	2,835(6)	170(13)	-
O32–H32A…O33	0,84(5)	1,91(5)	2,728(7)	164(4)	1+x,y,z

O32–H32B···O31	0,9(3)	2,20(14)	2,771(8)	123,00	-
O33–H33A···O21	0,7(3)	1,86(3)	2,729(5)	179(8)	-1+x,1+y,z
O33–H33B···O31	0,5(6)	1,96(6)	2,718(7)	147(7)	-
H_2L^{4py}					
N3–H1N3···N5	0,89(2)	2,08(2)	2,965(4)	171(3)	-x,-1/2+y,1/2-z
N4–H1N4···O1	0,86(3)	2,22(3)	3,013(4)	152(3)	-x,1/2+y,1/2-z
N5–H2N5···O1	0,85(3)	2,29(3)	3,130(6)	170(4)	-x,1-y,1-z
$H_4L^{3OH-3OH}$					
O1–H1O···N1	0,86(3)	1,82(3)	2,599(3)	151(2)	-
N2–H2N···O3	0,865(17)	1,98(2)	2,784(2)	154(2)	x,-1/2-y,-1/2+z
O2–H2O···O1	0,82(3)	2,08(3)	2,815(3)	150(3)	-x,-y,1-z
N3–H3N···O3	0,849(17)	2,05(2)	2,816(2)	150(2)	x,-1/2-y,-1/2+z
O4–H4O···N4	0,85(2)	1,97(3)	2,681(3)	140(2)	-
O5–H5O···O4	0,86(3)	2,18(3)	2,875(3)	137(3)	1-x,1-y,1-z
$H_4L^{4OH-4OH}$					
O11–H11O···N11	0,85(2)	1,93(2)	2,686(2)	149(2)	-
N12–H12N···O21	0,876(18)	2,22(2)	3,033(3)	155(2)	-1+x,y,z
O12–H12O···O14	0,86(2)	1,94(2)	2,789(2)	172(2)	1-x,2-y,1-z
N13–H13N···O23	0,864(17)	2,322(17)	3,162(2)	164(2)	-1+x,y,z
O14–H14O···N14	0,86(2)	1,79(2)	2,555(3)	148(2)	-
O15–H15O···O32	0,82(2)	1,87(2)	2,689(3)	173(2)	x,y,1+z
O21–H21O···N21	0,87(2)	1,77(2)	2,577(2)	154(2)	-
N22–H22N···O31	0,897(17)	2,210(18)	2,972(3)	143(2)	-
O22–H22O···O24	0,84(2)	1,86(2)	2,688(2)	169(2)	2-x,2-y,1-z
N23–H23N···O31	0,905(19)	1,89(2)	2,763(3)	163(2)	-
O24–H24O···N24	0,86(2)	1,75(2)	2,538(3)	152(2)	-

O25–H25O…O15	0,85(2)	1,93(2)	2,780(3)	174(2)	$1-x, 2-y, 2-z$
O31–H31O…O13	0,83(2)	1,92(2)	2,711(2)	158(2)	-
O32–H32O…O22	0,86(2)	2,023(19)	2,864(3)	168(3)	$-1+x, y, z$
$H_3L^{2py-3OH} \cdot MeOH$					
N12–H12N…O31	0,8800	2,0600	2,911(3)	163,00	-
O12–H12O…N11	0,8400	1,8600	2,599(3)	145,00	-
N13–H13N…O23	0,8800	2,2600	3,010(2)	142,00	$-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
O13–H13O…O21	0,8400	2,0200	2,721(2)	141,00	-
N22–H22N…O41	0,8800	1,9800	2,842(3)	168,00	-
O22–H22O…N21	0,8400	1,9900	2,722(2)	145,00	-
N23–H23N…O12	0,8800	2,1200	2,983(3)	167,00	-
O23–H23O…O21	0,8400	1,8900	2,729(2)	178,00	$3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$
O31–H31O…N15	0,8400	1,9800	2,819(3)	172,00	-
O41–H41O…N25	0,8400	1,9600	2,791(3)	170,00	-
$H_3L^{3py-3OH}$					
O4–H1O4…O2	0,8500	2,4300	3,061(3)	132,00	-
O4–H1O4…O3	0,8500	2,4200	3,235(4)	161,00	-
O5–H1O5…O4	0,8500	1,9900	2,779(3)	154,00	-
N3–H1N3…O1	0,97(3)	1,84(3)	2,803(4)	171(3)	$-x, -y, -z$
O2–H1O2…N1	0,88(3)	1,86(3)	2,624(3)	145(3)	-
O3–H1O3…N5	1,00(5)	1,80(5)	2,796(4)	179(6)	$1-x, 1/2+y, -1/2-z$
$H_3L^{3py-4OH} \cdot 0,5(MeOH)$					
N3–H1N3…O1	0,93(3)	1,90(3)	2,833(3)	179(3)	$-x, 1-y, -z$
O2–H1O2…N1	0,91(4)	1,78(4)	2,577(3)	145(4)	-
O3–H1O3…N5	0,88(3)	1,78(3)	2,619(3)	159(3)	$1-x, -3/2+y, 1/2-z$

$H_3L^{3py-4OH}$					
N12–H12N···N14	0,86(10)	2,02(13)	2,58(2)	122(8)	-
O12–H12O···N11	0,8200	1,9900	2,669(17)	139,00	-
N13–H13N···N15	0,87(9)	2,14(10)	2,870(19)	141(9)	$x, -1+y, z$
O13–H13O···O21	0,8200	1,7700	2,547(18)	156,00	$-x, -1-y, -1/2+z$
O22–H22O···N21	0,8200	1,9600	2,651(19)	142,00	-
N23–H23N···N25	0,89(9)	2,15(11)	2,861(19)	136(9)	$x, -1+y, z$
$H_3L^{4py-4OH}$					
N12–H12N···O21	0,8800	2,4000	3,190(3)	149,00	$1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$
O12–H12O···N11	0,8400	1,9100	2,648(3)	145,00	-
N13–H13N···N15	0,8800	2,1000	2,974(3)	170,00	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
O13–H13O···O11	0,8400	1,8100	2,651(3)	173,00	$-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$
O21–H21···O13	0,8400	2,0100	2,847(3)	177,00	-

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Iris Renata Šuntić

Datum rođenja: 17. veljače 1993.

Mjesto rođenja: Grad Zagreb

Obrazovanje

1999–2007 Osnovna škola [Osnovna škola Josip Račić, Zagreb]

2007–2011 Srednja škola [Prirodoslovno-matematička gimnazija: X. gimnazija „Ivan Supek“, Zagreb]

2011–2015 Preddiplomski studij [Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb]

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013.g. Otvoreni dan kemijskog odsjeka na Prirodoslovno–matematičkom fakultetu

2016.g. Otvoreni dan kemijskog odsjeka na Prirodoslovno–matematičkom fakultetu