

# Priprava i katalitička aktivnost kompleksnih spojeva molibdena(VI) s derivatima 2,4-dihidroksibenzaldehida

---

**Bafti, Arijeta**

**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:217:951651>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-17**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Arijeta Bafti

**PRIPRAVA I KATALITIČKA PRIMJENA  
KOMPLEKSNIH SPOJEVA  
MOLIBDENA(VI) S DERIVATIMA  
2,4-DIHIDROKSIBENZALDEHIDA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistrae kemije

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Jane Pisk i u laboratoriju Kemije, TAPI R&D PLIVA Hrvatska d.o.o. pod neposretnim voditeljstvom dr. sc. Zrinke Mastelić-Samardžić.

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

## Zahvale

*Veliku zahvalu dugujem mentorici doc. dr. sc. Jani Pisk na trudu, strpljenju, pomoći, podršci i brojnim prijateljskim savjetima uz koje su izrada i pisanje ovog diplomskog rada bili zanimljivi, poučni i vrlo ugodni. Također, hvala na iskazanom povjerenju i motivaciji za odlaskom na stručnu praksu.*

*Neposrednoj voditeljici dr. sc. Zrinki Mastelić-Samardžić velika hvala na pruženoj prilici i na idejama oko izrade samog rada.*

*Posebna zahvala Ljubici Ljubić na nesebičnoj pomoći i velikoj susretljivosti.*

*Hvala svim prijateljima i kolegama iz Plive što su mi bili podrška zadnje tri godine i vjerovali da mogu puno više od onoga što sam sama za sebe mislila.*

*Hvala ekipi iz diplomandskog labosa na ugodnoj radnoj atmosferi, a posebno Marti jer je ugodnu atmosferu prenijela i na stručnu praksu i napravila cijelu priču još ljepšom.*

*Hvala svim prijateljima i kolegama na predivnim studentskim danima, zajedničkim učenjima i druženjima, a posebno Sanji Renki na svim ispijenim kavama, pripremljenim ispitima i zašivenim tikvicama.*

*Mojim roditeljima, bratu i sestri najveća hvala na podršci kroz sve ove godine. Bez njihove vjere u moj uspjeh, ljubavi, razumijevanja i podrške sve bi bilo puno teže.*

*Marku posebno hvala na strpljenju i neizmjerne podršci uz koje sam lakše preživjela svaki stresan trenutak, a u lijepim trenucima još više uživala.*

*Još jednom, svima vama neizmjereno hvala što ste ovo putovanje zvano studiranje učinili lakšim, zabavnim i sretnijim.*

# Sadržaj

SAŽETAK.....	V
ABSTRACT .....	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1. Hidrazonski ligandi.....	3
2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI).....	7
2.3. Oksidacija olefina katalizirana molibdenskim(VI) (pred)katalizatorima .....	13
2.3.1. Uvod u zelenu kemiju i katalizu .....	13
2.3.2. Kataliza u sustavima bez dodatka otapala i mikrovalno potpomognuta kataliza.....	15
2.3.3. Kompleksni spojevi molibdena(VI) kao katalizatori.....	16
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	18
3.1. Priprava ishodnih spojeva.....	19
3.1.1. Sinteza liganda 2-amino-(2,4-dihidroksibenzildien)benzohidrazid ( $H_2L^1$ ) i 4-amino-(2,4-dihidroksibenzildien)benzohidrazida ( $H_2L^2$ ) .....	19
3.2. Priprava kompleksnih spojeva.....	21
3.2.1. Sinteza mononuklearnih kompleksa $[MoO_2(L)(MeOH)]$ .....	21
3.2.2. Sinteza dinuklearnih kompleksnih spojeva $[MoO_2(L)]_2$ i polinuklearnog kompleksnog spoja $[MoO_2(L)]_n$ .....	21
3.3. Katalitičke reakcije .....	23
§ 4. REZULATI I RASPRAVA .....	24
4.1. Sinteza liganda, Schiffove baze .....	24
4.1.1. Sinteza 1:1 liganda.....	24
4.2. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI).....	27
4.3. Katalitička aktivnost kompleksnih spojeva molibdena(VI) sa hidrazonskim ligandima.....	31
§ 5. ZAKLJUČAK .....	36
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	38
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	39
§ 8. DODATAK .....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS .....	XXXIV



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### PRIPRAVA I KATALITIČKA PRIMJENA KOMPLEKSNIH SPOJEVA MOLIBDENA(VI) S DERIVATIMA 2,4-DIHIDROKSIBENZALDEHIDA

Arijeta Bafti

U okviru ovog rada pripravljena su dva hidrazonska liganda, derivati 2,4-dihidroksibenzaldehida s 2-aminobenzhidrazidom ( $H_2L^1$ ), odnosno 4-aminobenzhidrazidom ( $H_2L^2$ ). Reakcijom  $[MoO_2(acac)_2]$  i odgovarajućeg aminobenzhidrazona,  $H_2L^{1,2}$ , pripremljeni su kompleksni spojevi molibdena(VI). Mononuklearni kompleksni spojevi,  $[MoO_2(L)(MeOH)]$ , su dobiveni iz metanolne otopine, a dinuklearni,  $[MoO_2(L)]_2$ , i polinuklearni,  $[MoO_2(L)]_n$ , iz acetonitrilnih otopina. Kompleksni spojevi su identificirani i analizirani metodom infracrvene spektroskopije, nuklearne magnetske rezonancije, termogravimetrijskom i elementnom analizom. Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu je određena molekulska i kristalna struktura oba liganda i dinuklearnog kompleksnog spoja molibdena(VI),  $[MoO_2(L^1)]_2$ . Katalitička aktivnost pripremljenih dinuklearnih i polinuklearnih spojeva ispitana je u reakcijama (ep)oksidacije cikloheksena s različitim oksidansima (vodenom otopinom *tert*-butil hidroperoksida, *tert*-butil hidroperoksidom u dekanu i otopinom vodikova peroksida), u uvjetima bez dodatka dodatnih organskih otapala u reakcijsku smjesu. Provedene katalitičke reakcije potpomognute su mikrovalnim zračenjem.

(66 stranica, 53 slike, 1 tablica, 40 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: cikloheksen, hidrazoni, epoksidacija, mikrovalno zračenje, kompleksi molibdena(VI)

Mentor: doc. dr. sc. Jana Pisk

Neposredni voditelj: dr. sc. Zrinka Mastelić-Samardžić

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Jana Pisk
  2. prof. dr. sc. Tajana Begović
  3. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Datum diplomskog ispita: 15. studenog 2019.



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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITY OF MOLYBDENUM(VI) COMPLEXES WITH 2,4-DIHYDROXYBENZALDEHYDE DERIVATIVES

Arijeta Bafti

As part of this diploma thesis, synthesis of two hydrazine ligands, derivatives of 2,4-dihydroxybenzaldehyde with 2-aminobenzhydrazide ( $H_2L^1$ ) or 4-aminobenzhydrazide ( $H_2L^2$ ). By the reaction of  $[MoO_2(acac)_2]$  and corresponding aminobenzhydrazone ligand, complexes of molybdenum(VI) were synthesized. Two mononuclear complexes  $[MoO_2(L)(MeOH)]$  were synthesized from a methanolic solution, whereas two dinuclear ( $[MoO_2(L^{1,2})]_2$ ) and one polynuclear  $[MoO_2(L^1)]_n$  complexes have been synthesized from acetonitrilic ones. All complexes were identified by the infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, thermogravimetric and element analysis. Molecular and crystal structures of both of the hydrazone ligands ( $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$ ) and of dinuclear dioxomolybdenum(VI) complex ( $[MoO_2(L^1)]_2 \times MeCN$ ) were determined by the single crystal X-ray diffraction. Catalytic activity of dinuclear and polynuclear complexes was tested in the microwave assisted solvent-free (ep)oxidation of cyclohexene with different oxidants (aqueous *tert*-butyl hydroperoxide, *tert*-butyl hydroperoxide in decane and hydrogen peroxide solution).

(66 pages, 53 figures, 1 table, 40 references, original in croatian)

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

Keywords: cyclohexene, solvent-free (ep)oxidation, hydrazones, microwave-assisted, molybdenum(VI)

Mentor: Dr. Jana Pisk, Assistant Professor

Assistant mentor: Dr. Zrinka Mastelić-Samardžić

Reviewers:

1. Dr. Jana Pisk, Assistant Professor
  2. Dr. Tajana Begović, Full Professor
  3. Dr. Sanda Rončević, Associate professor
- Substitute: Dr. Mirta Rubčić, Associate Professor

Date of exam: 15 November 2019

## § 1. UVOD

Kemija molibdena je raznolika zbog prisutnosti molibdena u različitim oksidacijskim stanjima, te mogućnosti stvaranja kompleksnih spojeva s različitim tipovima liganada. Molibden se nalazi u brojnim enzimima, a veći dio njih sudjeluje u reakcijama prijenosa kisika. Upravo zbog boljeg razumijevanja molibdoenzima, dolazi do potrebe za istraživanjem kompleksnih spojeva molibdena sa raznolikim ligandima. Što zbog biološke, što zbog industrijske primjene, često proučavani kompleksni spojevi molibdena su upravo oni koji u svojoj strukturi sadrže jezgru *cis*-dioksomolibden(VI),  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ . Reakcijama raznih tridentatnih liganada sa spojevima koji sadrže *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgru (npr.  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ), dolazi do nastanka mononuklearnih, dinuklearnih ili polinuklearnih kompleksnih spojeva. Kompleksni spojevi u kojima je na šesto koordinacijsko mjesto vezana molekula donora koja se lako otpušta (npr. metanol ili etanol), nalaze svoju primjenu u industrijskim reakcijama. Najveći broj molibdenskih(VI) kompleksnih spojeva pronašlo je primjenu u reakcijama (ep)oksidacije olefina u kojima dolazi do nastanka epoksida koji su vrlo važni za sintezu raznih polimera, lijekova i slično. Prilikom istraživanja katalitičkih procesa u industriji, bitno je slijediti principe i načela zelene kemije, zbog očuvanja okoliša, kao i zbog ekonomskih razloga.

U ovom radu, reakcijom iz 2,4-dihidroksibenzaldehida i 2-aminobenzhidrazida, odnosno 4-aminobenzhidrazida, otopinskom sintezom, kao i mehanokemijskom sintezom, pripremljeni su hidrazonski ligandi. Nadalje, provedena je sinteza dioksomolibdenskih(VI) kompleksnih spojeva sa dobivenim aminobenzhidrazonskim ligandima, nakon čega su isti i okarakterizirani. U reakcijama  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  sa aminobenzhidrazonskim ligandima, u omjeru 1:1, sintetizirani su mononuklearni, dinuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi. Mononuklearni kompleksni spojevi ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})(\text{MeOH})]$ ) izolirani su iz metanolnih otopina, dok su dinuklearni ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2 \times \text{MeCN}$ ) i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$  i polinuklearni kompleksni spojevi ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n \times \text{MeCN}$ ) sintetizirani reakcijama iz acetonitrilnih otopina. Svi nastali kompleksni spojevi karakterizirani su i identifikirani IR i NMR spektroskopijom, termogravimetrijskom i elementnom analizom. U slučajevima kada je bilo moguće, metodom difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (XRD) određena je struktura liganada i

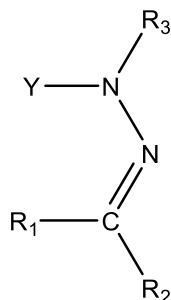


kompleksnih spojeva, a metodom rendgenskog zračenja na praškastom uzorku (PXRD) potvrđene su strukture istovrsnih spojeva koji su dobiveni različitim sintetskim putevima. Nadalje, odabrani kompleksni spojevi su ispitivani kao (pred)katalizatori u katalitičkim reakcijama oksidacije cikloheksena, potpomognutim mikrovalnim zračenjem, u uvjetima bez dodatka dodatnih količina otapala. Kao oksidansi u reakcijama su korišteni vodikov peroksid, vodena otopina *tert*-butil hidroperoksida i otopina *tert*-butil hidroperoksida u dekanu, a reakcije su praćene metodom plinske kromatografije (GC).

## § 2. LITERATURNI PREGLED

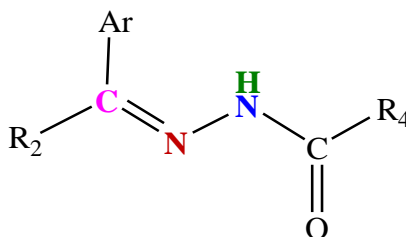
### 2.1. Hidrazonski ligandi

Hidrazoni su spojevi koji pripadaju skupini Schiffovih baza s općom formulom  $R_1R_2C=N-NR_3Y$  (slika 1).



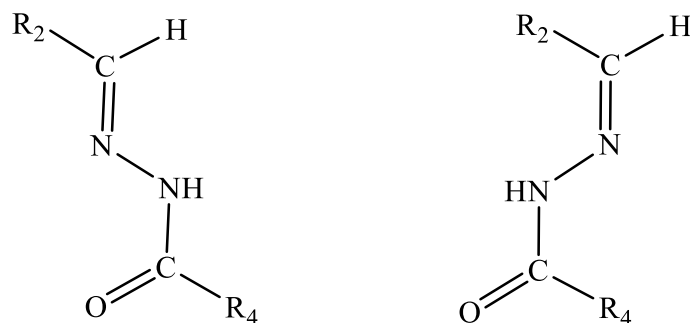
Slika 1. Prikaz općenite strukture hidrazona

U slučaju kada je  $Y = R_3 = H$  riječ je o nesupstituiranom hidrazonu, dok  $R_1 = Ar$ ,  $R_3 = (C=O)-R_4$  predstavlja aroilhidrazone (slika 2). Nesupstituirani hidrazoni vrlo su važni u organskim reakcijama, za potpunu redukciju keto skupina (Wolff-Kishnerova redukcija)<sup>1</sup>.



Slika 2. Prikaz strukture aroilhidrazona

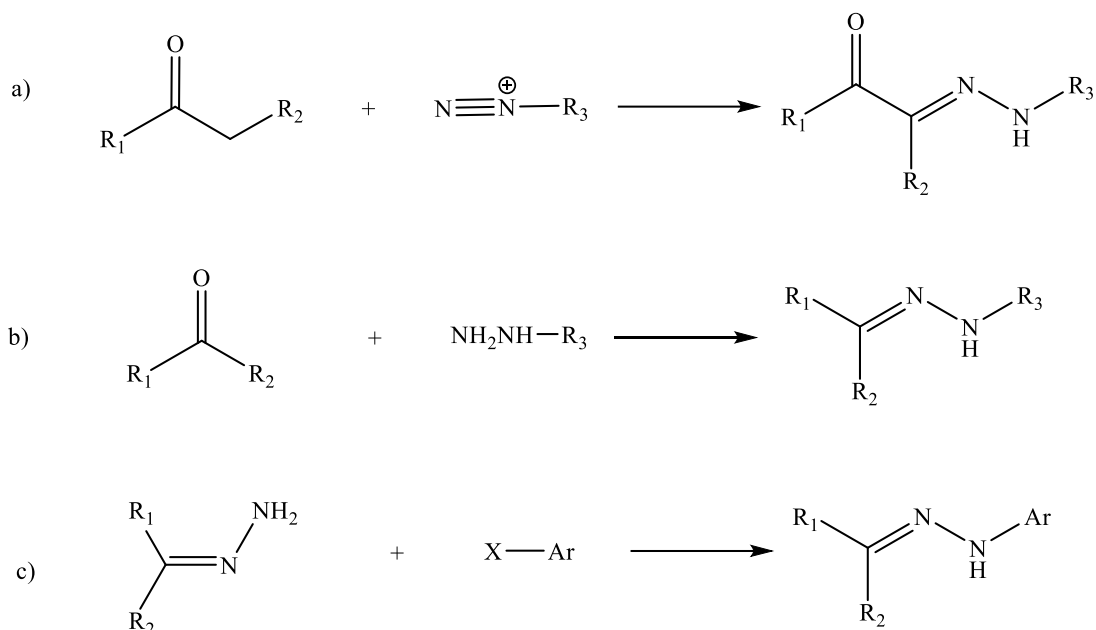
Tri atoma u strukturi hidrazona „skrivaju“ višestruka svojstva: a) dušikovi atomi posjeduju imino (obojan crveno) i amino (obojan plavo) svojstva, b) iminski ugljikov atom (obojan rozo) pokazuje nukleofilni i elektrofilni karakter, c) C=N veza, koja ima intrinzični karakter, omogućuje postojanje različitih konfiguracijskih izomera (slika 3) i d) vodikov atom (obojan zeleno) na dušiku najčešće je „kisel“ proton.<sup>2</sup> Upravo ta svojstva povezana su sa fizikalnim i kemijskim obilježjima samog hidrazona.



Slika 3. Prikaz konfiguracijskih izomera hidrazonskih liganada  
(*E* izomer - lijevo i *Z* izomer - desno)

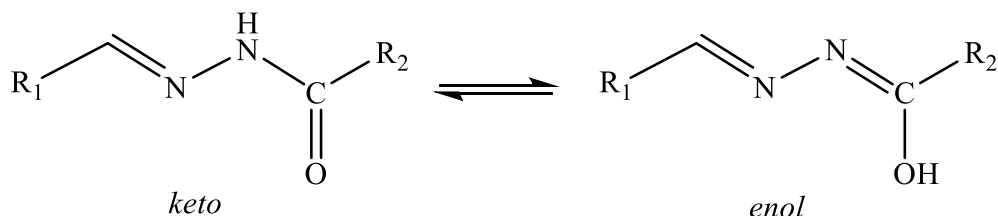
Ovisno o tipu R-skupina, hidrazoni pokazuju različita svojstva, koordiniraju se na različite načine i stvaraju interakcije, o čemu u konačnici ovisi i njihova primjena. Zbog svoje raznolikosti, hidrazoni nalaze primjenu kao katalizatori<sup>3,4</sup>, molekulski senzori<sup>5</sup>, luminiscentne probe<sup>6</sup>, itd. Na primjer, salicilaldehidni derivati benzhidrazona i njihovi kompleksni spojevi sa bakrom(II) imaju antibakterijska svojstva<sup>7</sup>, dok kompleksni spojevi titanija(IV) sa *ONO*-baziranim hidrazonskim ligandima pokazuju anitumorsku primjenu<sup>8</sup>.

Priprava hidrazona može se provesti na tri načina: Japp–Klingemannovom reakcijom (reakcija diazonijeve soli s  $\beta$ -keto esterom ili  $\beta$ -keto kiselinom), kondenzacijom aldehida ili ketona i odgovarajućeg hidrazida ili reakcijom aril-halogenida s nesupstituiranim hidrazonom (shema 1).<sup>2</sup>



Shema 1. Sinteza hidrazona a) Japp-Klingenmanovom reakcijom, b) kondenzacijom aldehida / ketona s hidrazidom, c) reakcijom nesupstituiranog hidrazona s aril-halogenidom

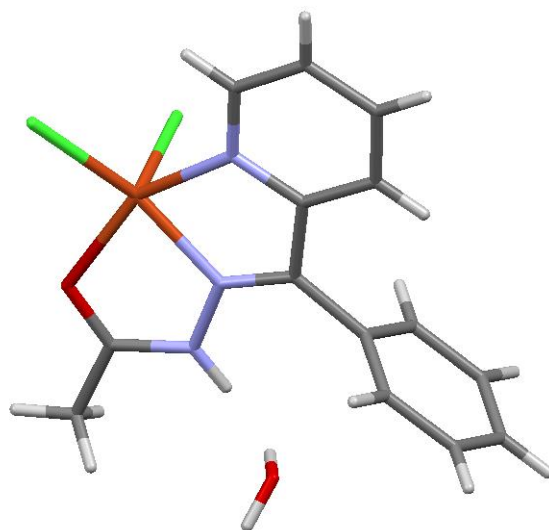
Hidrazoni opće formule  $R_1R_2C_2=N_1-N_2(H)(C=O)R_3$  u otopini su prisutni u dva različita oblika, odnosno u dvije tautomerne forme (keto i enolna forma). U čvrstom stanju prevladava keto forma, dok su u otopini keto i enolna forma u stanju ravnoteže (shema 2).<sup>9</sup>



Shema 2. Prikaz *keto*- i *enol*- forme hidrazonskih liganada

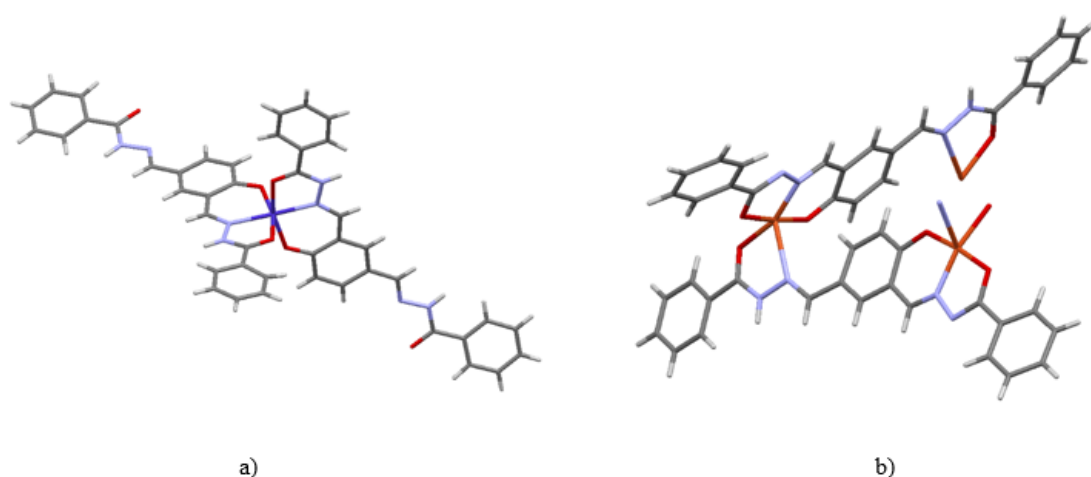
Na metalne centre, najčešće prijelaznih metala,<sup>10</sup> Mo(VI), Ti(IV)<sup>8</sup>, Zn(II)<sup>11</sup>, Cu(II),<sup>12</sup> hidrazoni se kao ligandi vežu u obliku neutralne molekule ( $H_2L$ ) ili u anionskom obliku,  $HL^-$  ili  $L^{2-}$ , deprotoniranjem  $-NH$  i/ili  $-OH$  skupina), te stvaraju stabilne kompleksne spojeve.

Na slici 4 je primjer kompleksnog spoja bakra u kojem je ligand, diklor(2-benzoilpiridin-metil) hidrazon, koordiniran kao neutralna molekula.<sup>13</sup>



Slika 4. Strukturni prikaz kompleksnog spoja bakra(II) s hidrazonom koji se veže kao neutralni ligand [Cu(HBzMe)Cl<sub>2</sub>]

Kompleksni spoj kobalta(II) s hidrazonskim liganadom je primjer kristalizacije kompleksnog spoja u agaroznom gelu gdje je monodeprotonirani ligand koordiniran na Co<sup>2+</sup> centar, dok konvencionalnim metodama otopinske sinteze uz zamjenu Co<sup>2+</sup> s Cu<sup>+</sup> ili Cu<sup>2+</sup>, kristaliziraju spojevi u kojima je ligand dvostruko deprotoniran (slika 5).<sup>14</sup>



Slika 5. Strukturni prikaz kompleksnih spojeva: a) kobalta(II) s monodeprotoniranim i b) bakra(I) i bakra(II) s dvostruko deprotoniranim hidrazonskim ligandima<sup>14</sup>

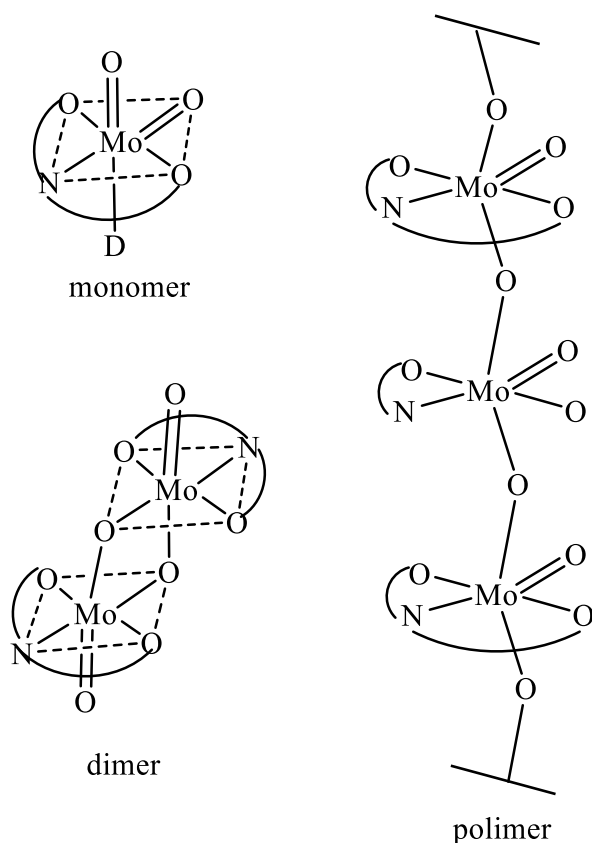
Razne funkcionalne skupine koje se koriste prilikom sinteze hidrazona mogu utjecati na afinitet vezanja samog hidrazona na metalni centar, a iste mogu imati i samo steričku ulogu. U strukturama hidrazona koji sadrže aromatske prstenove, položaj, ili uopće prisutstvo određenih supstituenata na istom, utječe na svojstva hidrazona kao liganda. Primjerice, aroilhidrazoni supstituirani s jednim ili više halogenih atoma, pokazuju antibakterijska svojstva<sup>15</sup>, dok aroilhidrazoni koji sadrže piridinski prsten u strukturi pokazuju svojstva visoke selektivnosti prema kationima koje vrlo lako kelatiraju pa se stoga koriste kao analitički reagensi<sup>16</sup>.

## 2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI)

Molibden je zbog svoje mogućnosti postojanja u više oksidacijskih stanja vrlo istraživani element VI skupine periodnog sustava elemenata. Mnoštvo oksidacijskih stanja (od  $-II$  do  $+VI$ ) rezultira velikim brojem istraženih spojeva, a također je poznato da molibden ima veliku sposobnost stvaranja kompleksnih spojeva s ligandima koji sadrže kisikove, dušikove i sumporove donorne atome.<sup>17</sup> Kemija molibdena je zanimljiva i zbog njegove enzimske uloge u raznim biokemijskim reakcijama, a najviše u oksidacijama aldehida, purina i sulfida. Upravo je enzimska uloga molibdena razlog zbog kojeg se sve više istražuje sinteza

kompleksnih spojeva molibdena koji bi imitirali molibdoenzime. Enzimi koji sadrže molibden su reduktaze, oksidaze i dehidrogenaze. Za oponašanje nekih oksotransferaza, kao modelni sustavi često se koriste kompleksni spojevi molibdena(VI), koji sadrže *cis*-{MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> jezgru, sa Schiffovim bazama kao ligandima (najčešće *ONNO* ili *ONS* donornim molekulama).<sup>18,19</sup> Nadalje, Mo=O skupina vrlo je proučavana u raznim industrijskim katalitičkim reakcijama, kao što je (ep)oksidacija olefina, oksidacija sulfida, itd.<sup>18,20</sup>

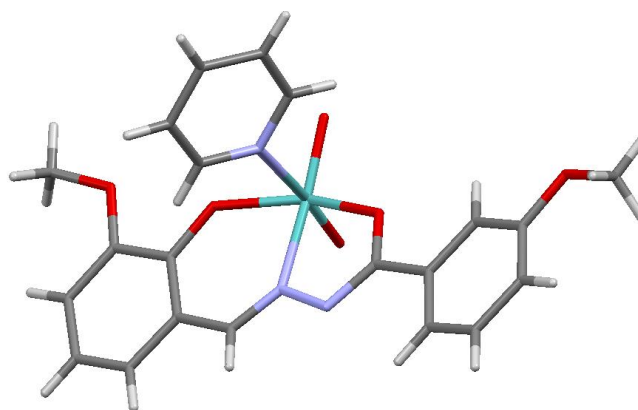
Općenito se kompleksni spojevi molibdena(VI) sa Schiffovim bazama mogu klasificirati u tri skupine.<sup>21</sup> Najjednostavniji su mononuklearni kompleksni spojevi tipa [MoO<sub>2</sub>(L)(D)] gdje je D donorna molekula (najčešće molekula otapala - metanol ili etanol, a može biti i neka druga molekula poput piridina i sl.), a L<sup>2-</sup> predstavlja ligand, odnosno pripadnu dvostruko deprotoniranu Schiffovu bazu. Nadalje, postoje dinuklearni [MoO<sub>2</sub>(L)]<sub>2</sub> i polinuklearni kompleksni spojevi [MoO<sub>2</sub>(L)]<sub>n</sub>. Sama sinteza navedenih kompleksnih spojeva najčešće se provodi direktnim vezanjem Schiffove baze na atom molibdena kao tridentatni ligand, a kao izvor *cis*-{MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> jezgre najčešće se koriste [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>], [MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] (X-halogenid). Ligand se kod aroilhidrazona tridentatno koordinira na molibdenski(VI) centar preko fenolnog kisika, iminskog dušika i keto/enolnog kisika. Oktaedarska koordinacija oko molibdena(VI) u mononuklearnim kompleksnim spojevima postiže se vezanjem donorne molekule (D) na šesto koordinacijsko mjesto, dok kod dinuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva, šesto koordinacijsko mjesto najčešće zauzima terminalni kisikov atom (slika 6), povezivanjem Mo=O...Mo=O jedinica. Dimerizacija, odnosno polimerizacija mogu se odvijati i preko atoma susjednih molekula kompleksnih spojeva ukoliko Schiffova baza vezana na Mo(VI) centar u svojoj strukturi sadrži funkcionalne skupine preko kojih se može odvijati polimerizacija/dimerizacija (npr. kada je na Mo(VI) centar vezana amino- skupina, dimerizacija se može odvijati preko dušikova atoma te skupine). Sama polimerizacija i dimerizacija kompleksnih spojeva najčešće se odvijaju u uvjetima kada se kao otapalo koriste slabi donori (npr. acetonitril, diklormetan i sl.).



Slika 6. Koordinacijska geometrija monomernih, dimernih i polimernih kompleksnih spojeva molibdena(VI)

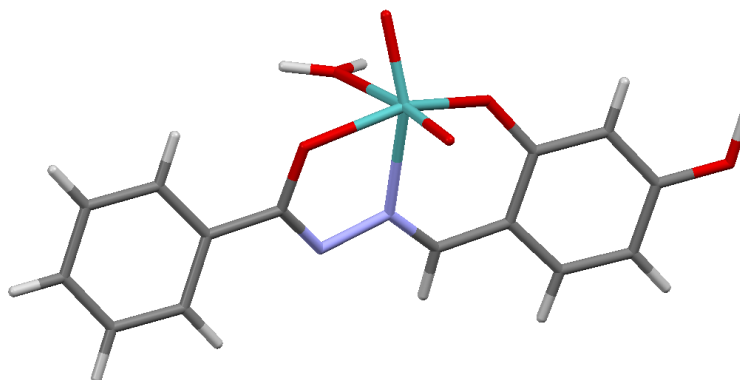
Mononuklearni kompleksni spojevi se najčešće vrlo lako mogu prevesti u dinuklearne i polinuklearne kompleksne spojeve, zagrijavanjem u otapalu koji je slabi donor (npr. acetoniril ili diklormetan)<sup>21</sup>. Također, zagrijavanjem mononuklearnog spoja na odgovarajućoj temperaturi može nastati pripadni dinuklearni ili polinuklearni spoj.<sup>22</sup> Kako se kod mononuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) sa Schiffovom bazom, na šesto koordinacijsko mjesto veže molekula otapala ili nekog donora dodanog u sustav<sup>23,24</sup>, tako se primjerice prilikom stvaranja kompleksnog spoja molibdena(VI) sa 3-metoksisalicilaldehid baziranim *ONO* donorskim ligandom, uz dodatak piridina u reakcijsku smjesu, molekula piridina veže na šesto koordinacijsko mjesto (slika 7).<sup>23</sup>





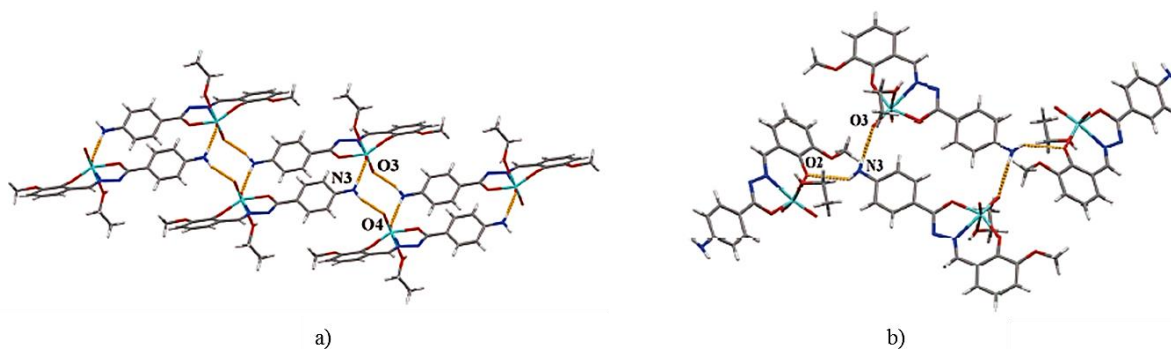
Slika 7. Prikaz strukture kompleksnog spoja molibdena(VI) s vezanom molekulom piridina i 3-metoksisalicilaldehid baziranim *ONO* donorskim ligandom

Ukoliko se prilikom sinteze kompleksnih spojeva koriste otapala u kojima je prisutna vlaga (npr. metanol ili acetonitril), može doći do vezanja molekule vode na šesto koordinacijsko mjesto, poput primjerice u kompleksnom spoju molibdena(VI) s 2,4-dihidroksibenzaldehid baziranim ligandom, prikazanom na slici 8. U istim reakcijskim uvjetima, uz promjenu otapala (etanol umjesto metanola), na molibdenski(VI) centar se veže molekula etanola. Vezanjem vode umjesto molekule metanola ili etanola na šesto koordinacijsko mjesto u kompleksnom spoju, smanjuje se njegova katalitička aktivnost zbog jačih donorskih svojstava vode u odnosu na metanol ili etanol.<sup>25</sup>



Slika 8. Prikaz strukture mononuklearnog kompleksnog spoja molibdena(VI) s 2,4-dihidroksibenzhidrazonskim ligandom

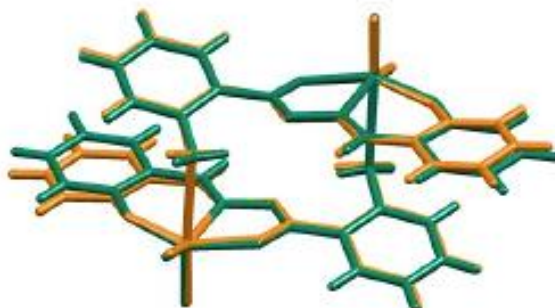
Kompleksni spojevi s hidrazonskim ligandima, ovisno o uvjetima reakcije sinteze, mogu kristalizirati u različitim polimorfnim formama. Tako su na primjer, ovisno o temperaturi reakcije i o ishodnim spojevima molibdena(VI) sa 4-aminobenzhidrazonskim ligandima u etanolu izolirane polimorfne forme mononuklearnih kompleksnih spojeva  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$  (slika 9). Navedene polimorfne forme razlikuju se u supramolekulskim strukturama, kao posljedica različitog povezivanja tj. prisutnosti intermolekulskih vodikovih veza.



Slika 9. Prikaz polimorfnih formi mononuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) dobivenih reakcijama u etanolu: a)  $\alpha$  i b)  $\beta$

Kod kompleksnih spojeva molibdena(VI) s 2-aminobenzhidrazonskim ligandom sintezom u acetonitrilu pri  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , dolazi do izolacije dinuklearnog kompleksnog spoja koji kristalizira

kao solvat acetonitrila, a ukoliko se reakcija provodi pri sobnoj temperaturi, ili pri 5 °C, dolazi do izolacije dvije polimorfne forme dinuklearnih kompleksnih spojeva (slika 10).<sup>27</sup>



Slika 10. Prikaz različitih polimorfnih formi dinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) s 2-aminobenzhidrazonskim ligandima

Iako dinuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi najčešće nastaju u sustavima u kojima se koriste slabi donori, različiti polimorfi dinuklearnih kompleksnih spojeva su izolirani provođenjem reakcije u etanolu i pretaloživanjem mononuklearnog kompleksnog spoja u acetonitrilu refluksiranjem. U prvom koraku prilikom reakcije pretaloživanja, dolazi do dekoordinacije molekule metanola te koordinacije dušikovog atoma amino skupine susjedne molekule kompleksnog spoja.<sup>27</sup>

Također, kako je već spomenuto, u prisutstvu jakih donora dinuklearni kompleksni spojevi mogu se pretvarati u mononuklearne kompleksne spojeve. Dobiveni dinuklearni kompleksni spojevi sa 4-aminobenzhidrazonskim ligandima, u prisutstvu dimetilformamida, prelaze u mononuklearne kompleksne spojeve molibdena(VI) koji na šestom koordinacijskom mjesu ima vezanu molekulu dimetilformamida. Mononuklearni kompleksni spojevi imaju strukturu deformiranog oktaedra i sadržavaju  $cis\text{-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgru, koordiniranu sa tridentantnim 4-aminobenzhidrazonskim ligandom. Deformirani oktaedar popunjen je kisikovim atomom iz koordinirajuće molekule otapala (metanol, etanol ili voda). Kod dinuklearnih kompleksnih spojeva, šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI) popunjuje se sa dušikom iz amino skupine susjedne molekule kompleksnog spoja.<sup>26</sup> Iako pentakoordinirani kompleksni spojevi molibdena(VI) imaju tendenciju ostvarivanja oktaedarske strukture preko Mo=O...Mo=O interakcija, i u slučaju 2-aminobenzhidrazonskih ligandada dobiveni su dimerni spojevi koji se povezuju preko dušika amino skupine.

IR spektri mononuklearnih kompleksnih spojeva sadrže dvije karakteristične apsorpcijske vrpce u području valnih brojeva od 890 do 940  $\text{cm}^{-1}$ , a odgovaraju istezanju veze Mo=O iz *cis*- {MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> jezgre. Dinuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi obično sadrže samo jedan apsorpcijski maksimum Mo=O istezanja u području valnih brojeva od 910 do 950  $\text{cm}^{-1}$ , a uz to sadrže i intenzivnu vrpcu u području od 800 do 850  $\text{cm}^{-1}$  koja se pripisuje Mo=O...Mo=O interakcijama.<sup>28</sup>

### 2.3. Oksidacija olefina katalizirana molibdenskim(VI) (pred)katalizatorima

#### 2.3.1. Uvod u zelenu kemiju i katalizu

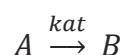
U novije vrijeme sve se više uviđaju negativni utjecaji industrije i laboratorija na okoliš, te se javlja potreba za razvojem procesa prihvatljivijih za okoliš. Zelena kemija temelji se na dvanaest principa koji su postavljeni s namjerom eliminacije organskih i štetnih otapala i smanjenja količine otpada („*Green chemistry efficiently utilizes (preferably renewable) raw materials, eliminates waste and avoids the use of toxic and/or hazardous reagents and solvents in the manufacture and application of chemical products.*”). Principi i načela zelene kemije, osim na produkte kemijskih reakcija, odnose se i na procese koji su doveli do nastanka tih produkata, kao i na procese kojima će se nastali produkti dalje zbrinjavati. Alternativni postupci koji prate načela zelene kemije primijenjuju se u oksidacijskim reakcijama koje uključuju preradu najkorištenijih sirovina u industrijskim procesima, ulja i zemnog plina. Niti jedan process nije u potpunosti “zelen”, ali može biti “zeleniji” od nekog drugog procesa.<sup>29</sup> Za međusobnu usporedbu procesa koriste se takozvani Sheldonovi parametri. Najprihvaćeniji za usporedbu utjecaja procesa na okoliš je *E* faktor koji se definira kao omjer masa otpada i željenog produkta u danoj reakciji pod uvjetom da je otpad sve osim željenog produkta. Što je veća vrijednost *E* faktora, to je štetniji utjecaj dane reakcije na okoliš. Drugi pojam koji se koristi za usporedbu dvaju procesa je učinkovitost atoma (“atom efficiency”), koji se definira kao omjer molekulskih masa željenog produkta i sume molekulskih masa svih produkata dobivenih provođenjem stehiometrijske reakcije. Učinkovitost atoma izražava se u postotku, a podrazumijeva da je u reakciji korištena točno stehiometrijska količina reaktanata, kao i da je iskorištenje reakcije 100 %.<sup>30</sup>

Jedan od parametara koji prati principe zelene kemije je potpuna potrošnja reaktanta što se može postići korištenjem katalizatora umjesto provođenja stehiometrijskih reakcija.

Katalitičke reakcije općenito se mogu podijeliti na homogene i heterogene. Homogena kataliza odnosi se na katalitičke reakcije u kojima su reaktanti, produkti, kao i katalizator u istoj fazi (npr. tekućine). U većini homogenih katalitičkih reakcija, kao katalizatori koriste se kompleksni spojevi prijelaznih metala s ligandima, koji mogu imati različitu ulogu, kao što je npr. stabilizacija metalnog centra u aktivnoj vrsti.

U heterogenim katalitičkim reakcijama, supstrat i katalizator su prisutni u različitim fazama. Najčešće se heterogene katalitičke reakcije odnose na sustave u kojima je katalizator krutina, a reaktanti su u pristuni u plinovitoj ili tekućoj fazi.

Govoreći o katalitičkim reakcijama, koriste se općeniti pojmovi za opisivanje učinkovitosti katalitičke reakcije, a to su pretvorba ( $CON_A$ ), selektivnost ( $S$ ), broj pretvorbe (“*turnover number*”, TON) i učestalost pretvorbe (“*turnover frequency*”, TOF), ukoliko se katalitička reakcija prikaže kao na shemi:



gdje je **A** reaktant, **kat** je katalizator, a **B** produkti.

Pretvorba A definirana je kao omjer broja molekula A koje su reagirale  $n_{A(t)}$  i početne količine, odnosno teorijskog broja molekula A koje bi reagirale ukoliko bi potrošnja reaktanta bila 100 %,  $n_{A(0)}$  (jednadžba 1).

$$CON_A = \frac{n_{A \text{ reagiralo}}}{n_{A(0)}} \times 100 (\%) = \frac{n_{A(0)} - n_{A(t)}}{n_{A(0)}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

Selektivnost ( $S$ ) se računa kao molarni omjer molekula B nastalih u reakciji  $n_{B(t)}$  i reaktanta koji je izreagirao u vremenu  $t$ ,  $n_{A \text{ reagiralo}}$ , koji odgovara teorijskoj vrijednosti nastalih molekula B (jednadžba 2).

$$S_B = \frac{n_{B(t)}}{n_{A \text{ reagiralo}}} \times 100 (\%) = \frac{n_{B(t)}}{n_{A(0)} - n_{A(t)}} \times 100 (\%) \quad (2)$$

TON (Turn Over Number) je broj katalitičkih krugova koje katalizator može odraditi, odnosno broj molekula A koje jedna molekula katalizatora može pretvoriti. TON vrijednost računa se kao omjer molova produkta B nastalih u određenom vremenu  $t$  i količine katalizatora koji je korišten u reakciji, a obično se računa na kraju reakcije (jednadžba 3).

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{A reagiralo}}}{n_{\text{katalizator}}} = \frac{n_{\text{A}(0)} - n_{\text{A}(t)}}{n_{\text{katalizator}}} \quad (3)$$

TOF (Turn Over Frequency) prikazuje vrijednost koja opisuje aktivnost katalizatora u točno određenom vremenskom intervalu, odnosno broj molekula A koje se troše u određenom vremenskom intervalu. TOF se računa kao omjer molekula A koje su izreagirale u vremenskom intervalu  $\Delta t$  i količine katalizatora korištenog u reakciji, a sve podijeljeno sa vremenskim intervalom (jednadžba 4). TOF vrijednost ukazuje na brzinu formiranja aktivne vrste katalizatora.

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{A reagiralo u } \Delta t}}{n_{\text{katalizator}}} \times \frac{1}{\Delta t} = \frac{n_{\text{A}(t_x)} - n_{\text{R}(t_{x+1})}}{n_{\text{katalizator}}} \times \frac{1}{t_{x+1} - t_x} \quad (\text{vrijeme}^{-1}) \quad (4)$$

Navedene definicije odnose se na homogene katalitičke reakcije. U heterogenim katalitičkim reakcijama, vrijednosti TOF i TON izražavaju se po gramu korištenog katalizatora ili po aktivnom mjestu, jer je u krutini raspodjela aktivnih vrsta katalizatora heterogena.<sup>31</sup>

### 2.3.2. Kataliza u sustavima bez dodatka otapala i mikrovalno potpomognuta kataliza

Katalitičke (ep)oksidacije olefina su vrlo važni procesi u organskoj sintezi, a najčešće se provode uz upotrebu oksidansa poput  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ili alkil-hidroperoksida<sup>32</sup>, uz dodatak organskih otapala<sup>33</sup> ili u ekološki prihvatljivijim uvjetima, odnosno bez upotrebe otapala<sup>33</sup>. Kao oksidans se najčešće koristi *tert*-butil hidroperoksid (TBHP) jer je topljiviji i stabilniji u organskim otapalima od vodikova peroksida koji je u svom većinskom sastavu voda (oko 70 %). Također, oksidacijske reakcije provođene s TBHP kao oksidansom su jeftinije jer kao nusprodukt tih reakcija nastaje *tert*-butanol (*t*-BuOH), koji se može dalje preraditi u *tert*-butil-metileter (MTBE) koji se koristi kao aditiv u benzinu.

Oksidacija olefina industrijski je važna reakcija jer dovodi do nastajanja epoksida, a dalje i do otvaranja epoksidnih prstena, tj. nastanka diola koji imaju primjenu u industriji. Epoksidi se koriste kao ishodne tvari za razne polimere, epoksi smole i slično.<sup>34</sup>

Kataliza potpomognuta mikrovalnim zračenjem podrazumijeva uporabu mikrovalnog zračenja koje odgovara valnim brojevima od 300 MHz do 300 GHz, u spektru elektromagnetskih valova, a može uzrokovati termalne i ne termalne efekte. Termalni efekti uzrokovani su jednoličnim prodiranjem mikrovalnog zračenja kroz cijeli volumen izloženog uzorka. Ne-termalni efekti uzrokuju pobudu molekula izloženih zračenju u više vibracijske i rotacijske razine. Grijanje potpomognuto mikrovalnim zračenjem u kontroliranim uvjetima često je neophodno u sintetskoj i medicinskoj kemiji jer se na taj način smanjuje vrijeme reakcije, obično s dana ili nekoliko sati na svega nekoliko minuta ili čak sekundi zbog niže energije aktivacije, jačanja vibracije kemijskih veza i slično.<sup>35</sup> Također, u reakcijama potpomognutim mikrovalnim zračenjem često dolazi do povećanja iskorištenja reakcije, a obzirom da je spriječeno isparavanje otapala, reakcije u mikrovalnim reaktorima ekološki su prihvatljivije, a često pokazuju i bolju selektivnost prema željenom produktu. Nadalje, organske sintetske i razne katalitičke reakcije potpomognute mikrovalnim zračenjem zbog uvjeta koji se postižu u reakcijama često dovode do novih otkrića, novih reakcijskih puteva koji nekada nisu ponovljivi konvencionalnim metodama.<sup>36</sup>

### 2.3.3. Kompleksni spojevi molibdena(VI) kao katalizatori

Razni kompleksni spojevi prijelaznih metala su aktivni u reakcijama oksidacije olefina, ali dioksomolibdenski(VI) kompleksni spojevi sa Schiffovim bazama su jedni od najprimjenjivijih spojeva, zbog svoje jeftine i jednostavne pripreme, kao i zbog velike učinkovitosti.<sup>20</sup> Kompleksni spojevi dioksomolibdena(VI) imaju sposobnost stvaranja različitih monomernih, dimernih i polimernih struktura, ovisno o uvjetima u kojima se nalaze. Katalitička sposobnost kompleksnih spojeva molibdena(VI) povezana je sa njihovom mogućnošću stvaranja pentakoordiniranih jezgri koje imaju sposobnost vezanja donora na šesto koordinacijsko mjesto što je ključno za katalitičku aktivnost. Katalitička aktivnost ovisi o ligandima koordiniranim na molibdenski(VI) centar, a kompleksni spojevi s barem jednom slabom vezom na metalnom centru pokazuju bolja katalitička svojstva. Pentakoordinirani kompleksni spojevi  $[MoO_2L]$  formiraju se disocijacijom vezane donorske molekule (npr. molekule alkohola vezane na šesto koordinacijsko mjesto u slučaju monomernih

kompleksnih spojeva) ili razdvajanjem molekula dimera, odnosno polimera.<sup>37</sup> Oslobađanjem šestog koordinacijskog mjesta na metalnom centru, dolazi do formiranja pentakoordiniranih spojeva, što omogućuje vezanje molekule oksidansa (npr. *tert*-butil hidroperoksida, TBHP) čime dolazi do nastajanja kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L})(t\text{-BuOOH})]$ . Nadalje, vezanjem oksidansa na molibdenski centar dolazi do odvlačenja elektrona s O–O veze čime se omogućuje nukleofilni napad molekula olefina na istu.<sup>29</sup>

Katalitičke reakcije oksidacije cikloheksena su industrijski vrlo važne jer se konačni produkt potpune oksidacije, adipinska kiselina, koristi za proizvodnju najlona-6,6, izuzetno mehanički čvrstog polimera koji je kemijski i termički vrlo stabilan. Industrijska proizvodnja adipinske kiseline najčešće uključuje korištenje jeftinih, ali za okoliš štetnih oksidansa poput nitritne kiseline koja uzrokuje stvaranje štetnih dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ ).<sup>38</sup> Alternativni sintetski postupci za dobivanje adipinske kiseline uključuju oksidaciju cikloheksena vodikovim peroksidom ili kisikom ( $\text{O}_2$ ), uz korištenje različitih katalizatora.<sup>39</sup> Katalitičke oksidacije cikloheksena provode se češće konvencionalnim metodama nego potpomognute mikrovalnim zračenjem, a u katalitičkim reakcijama s kompleksnim spojevima molibdena(VI) s 4-aminobenzhidrazonskim ligandima uz korištenje vodene otopine *tert*-butil hidroperoksida kao oksidansa, postiže se pretvorba cikloheksena do maksimalno 77 % pri temperaturi od 60 °C. Selektivnost pripadajućeg katalizatora prema 1,2-epoksicikloheksanu je vrlo niska, do 18 % zbog brzog otvaranja prstena što rezultira nastankom cikloheks-1,2-an diola.<sup>26</sup> Stvaranje cikloheks-1,2-an diola u vodenom mediju je izraženo puno više nego li u organskom, zbog bržeg i jednostavnijeg otvaranja epoksidnog prstena.



### § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Otapala i ishodne tvari koje su korištene su komercijalno dostupne i korištene su bez prethodnog pročišćavanja: 2-aminobenzhidrazid (*Sigma-Aldrich*), 4-aminobenzhidrazid (*Sigma-Aldrich*), metanol (MeOH, *Sigma-Aldrich*), 2,4-dihidroksibenzaldehid (*Sigma-Aldrich*), amonijev paramolibdat ((NH<sub>4</sub>)Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, *Kemika*), acetilaceton (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, *Kemika*), dušična kiselina, min 65 % (HNO<sub>3</sub>, *Sigma-Aldrich*), aetonitril (MeCN, *Sigma-Aldrich*), cikloheksen (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *TCI*), dekan (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, *TCI*), *tert*-butil hidroperoksid, 5,0 – 6,0 M otopina u dekanu (*Sigma-Aldrich*), *tert*-butil hidroperoksid, 70 %-tna vodena otopina (*Sigma-Aldrich*), vodikov peroksid, 30 %-tna vodena otopina (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Kemika*), oktan (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, *Sigma-Aldrich*), diklormetan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *Sigma-Aldrich*), 1,2-epoksicikloheksan (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O, *Sigma-Aldrich*), *cis*-cikloheks-1,2-en diol (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, *Sigma-Aldrich*), *trans*-cikloheks-1,2-an diol (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, *Sigma-Aldrich*)

IR-ATR (eng. *Attenuated Total Reflection*) infracrveni spektri snimljeni su korištenjem Perkin–Elmer 502 spektrofotometra koji je opremljen dijamantnim UATR dodatkom u području valnih brojeva od 4400–450 cm<sup>-1</sup>. Spektri su obrađeni i analizirani programom *SpectraGryph* V1.2.10.

Termogravimetrijska analiza (TG) odrađena je pomoću Mettler-Toledo TGA/SDTA851 korištenjem aluminijskih posudica, u atmosferi kisika, a u temperaturnom području od 25 do 600 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup>. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) odrađena je pomoću Mettler-Toledo DSC823 korištenjem aluminijskih posudica, u atmosferi dušika, u temperaturnom području od 25 do 400 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup>. Dobiveni podatci su obrađeni u programu Mettler STARe 16.01.

Snimanje uzoraka metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima provedena je na Philips X'Pert PRO difraktogramu praha u Bragg-Brentano geometriji uz Cu-K<sub>α</sub> zračenje kao izvor rendgenskih zraka. Difraktogrami su snimani od 5 do 40 ° vrijednosti 2θ kuta uz korak od 0,02 ° i 1,1 s po koraku. Podatci su prikupljeni i obrađeni pomoću X'Pert seta programa.

Molekulske i kristalne strukture liganada **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** i **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>** i kompleksnog spoja [MoO<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]<sub>2</sub>xMeCN određene su difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu na

Zavodu za opću i anorgansku kemiju na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu (doc. dr. sc. I. Đilović i Edi Topić, mag. chem.).

Kristalne strukture dinuklearnih kompleksnih spojeva ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})]_2$ ) određene su 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -DEPTq) i 2D (COSY, HSQC, HMBC) spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije (NMR) koja je provedena na Bruker Avance III HD spektrometru pri 400 MHz/ koji je opremljen sa 5 mm PA BBI  $^1\text{H}/\text{D}$ -BB Z-GRAD probom. Sva mjerenja provedena su na temperaturi od 298 K koristeći standardne Brukerove programe. Kao otapalo korišten je DMSO- $d_6$ , a kemijski pomaci izraženi su prema tetrametilsilanu ( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , TMS) kao unutarnjem standardu u ppm vrijednostima. Dobiveni spektri su obrađeni i analizirani u programu MastReNova.

Tekućinom potpomognuto mljevenje uzoraka (LAG- *Liquid Assisted Grinding*) provedeno je u Retsch MM200 mlinu.

Katalitičke reakcije provedene su u CEM Discover mikrovalnom reaktoru. Kromatogrami su dobiveni korištenjem Varian 3800 kromatografa sa FID detektorom i ZB-624 kapilarnom kolonom (30 m x 0,32 mm x 1,8  $\mu\text{m}$ ). GC parametri kvantificirani su sa autentičnim uzorcima reaktanata i produkata. Uzorak je nakon injektiranja (temperatura injektora- 250 °C) 5 minuta izložen temperaturi od 30 °C, nakon čega se brzinom od 10 °C / min grije do 220 °C. Plin nosioc je  $\text{N}_2$ , protoka 30 mL / min, a protok zraka bio je 300 mL / min. Pretvorba cikloheksena i nastajanje pripadajućeg epoksida i diola izračunati su pomoću kalibracijskih krivulja ( $R = 0,999$ ) relativno prema unutarnjem standardu (dekan, odnosno oktan).

### 3.1. Priprava ishodnih spojeva

#### 3.1.1. Sinteza liganda 2-amino-(2,4-dihidroksibenzildien)benzohidrazid ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) i 4-amino-(2,4-dihidroksibenzildien)benzohidrazida ( $\text{H}_2\text{L}^2$ )

##### a) Otopinska sinteza liganda $\text{H}_2\text{L}$

U trogloj tikvici, od 250 mL, se pri sobnoj temperaturi otopi 1,3 g (8,7 mmol) odgovarajućeg aminobenzhidrazida ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_3$ ) u 100 mL metanola. U dobivenu otopinu dokapa se bezbojna metanolna otopina 2,4-dihidroksibenzaldehida (1,2 g, 8,7 mmol, 100 mL). Dobivena otopina se miješa na magnetskoj miješalici 2 sata pri sobnoj temperaturi nakon čega se ostavi stajati do pojave taloga koji se profiltrira.

**2-amino-(2,4-dihidroksibenzildien)benzohidrazid (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)**

Prašasti uzorak bež boje, iskorištenje: 1,5 g (67 %). IR-ATR (cm<sup>-1</sup>): 3478 cm<sup>-1</sup> (-O-H), 3369 cm<sup>-1</sup>, 3322 cm<sup>-1</sup> (-NH<sub>2</sub>), 1637 cm<sup>-1</sup> (-C=O<sub>keto</sub>), 1610 cm<sup>-1</sup> (-C=N<sub>imin</sub>), 1231 cm<sup>-1</sup> (-C-O<sub>fenol</sub>) DSC termogramu prisutan je endotermni minimum pri 207 °C (onset),  $E = -15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

**4-amino-(2,4-dihidroksibenzildien)benzohidrazid (H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>)**

Prašasti uzorak žute boje, iskorištenje: 1,37 g (87 %), vrpce u IR-ATR (cm<sup>-1</sup>): 3494 cm<sup>-1</sup>, 3462 cm<sup>-1</sup> (-O-H), 3380 cm<sup>-1</sup>, 3348 cm<sup>-1</sup> (-NH<sub>2</sub>), 1626 cm<sup>-1</sup> (-C=O<sub>keto</sub>), 1604 cm<sup>-1</sup> (-C=N<sub>imin</sub>), 1237 cm<sup>-1</sup> (-C-O<sub>fenol</sub>) na DSC termogramu prisutan je endotermni minimum pri 277 °C (onset),  $E = -43,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

**b) Mehanokemijska sinteza liganda**

U ahatnu posudu za mlin volumena 10 mL stavi se 0,164 g odgovarajućeg aminobenzhidrazida (0,1 mmol) i 0,150 g 2,4-dihidroksibenzaldehida (0,1 mmol) uz 40 µL metanola i jedna ahatna kuglica (promjer 9 mm). Smjesa se melje na vibracijskom mlinu frekvencijom 25 Hz sat vremena nakon čega se PXRD metodom nastali produkt usporedi s produktom dobivenim klasičnom otopinskom sintezom.

Dobiveni produkti: **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**, **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**

**3.1.2. Sinteza dioksobis(2,4-pentadionato)molibdena(VI) [MoO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>40</sup>**

U vodenu otopinu amonij paramolibdata (NH<sub>4</sub>)Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (3 g u 15 mL) doda se acetilaceton (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, 4 mL) uz snažno miješanje. U otopinu se pažljivo i uz miješanje dodaje 10 %-tna vodena otopina dušične kiseline dok se pH otopine ne podesi na 3,5. Dodatkom kiseline dolazi do nastanka žutog produkta. Nastala smjesa ostavi se stajati 2 sata u mraku nakon čega se dobiveni žuti talog odfiltrira uz vakuum preko Büchnerovog lijevka, ispere s hladnom vodom i etanolom te osuši uz vakuum. Dobiveni žuti prah čuva se u zatamnjenoj posudi, zaštićenoj od svjetla, dobiveno 1,23 g (32,9 %).

### 3.2. Priprava kompleksnih spojeva

#### 3.2.1. Sinteza mononuklearnih kompleksa $[MoO_2(L)(MeOH)]$

a) sinteza kompleksnih spojeva iz otopine uz zagrijavanje

Odgovarajući ligand ( $H_2L^1$  ili  $H_2L^2$ ) (0,082 g, 0,3 mmol) stavi se u jednogrlu tikvicu od 100 mL, te se otopi u 50 mL metanola uz zagrijavanje. U dobivenu otopinu se stavi  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,1 g, 0,3 mmol). Reakcijska smjesa se miješa na magnetskoj miješalici uz refluksiranje dva sata nakon čega se ostavi stajati do taloženja praškastog produkta

Kompleksni spoj **1**:  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ , prah narančaste boje, dobiveno 0,0427 g (52 %), maseni udio pojedinih atoma u molekuli,  $\omega / \%$ , teorijski (eksperimentalno određen) za  $C_{15}H_{15}MoN_3O_6$ : C 41,97 (41,13); H 3,52 (3,11); N 9,79 (9,01), (IR vrpce (ATR)  $\nu / cm^{-1}$ : 1595 ( $-C=N_{imin}$ ), 1227 ( $-C-O_{fenol}$ ), 1125 (MeOH), 930, 904 ( $MoO_2$ ), TG: 7,12 % MeOH (teor. vrijednost 7,46 %), 35,9 %  $MoO_3$  (teor. vrijednost 36,24 %)

Kompleksni spoj **2**:  $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$ , prah narančaste boje, dobiveno 0,0251 g (19 %), maseni udio pojedinih atoma u molekuli,  $\omega / \%$ , teorijski (eksperimentalno određen) za  $C_{15}H_{15}MoN_3O_6$ : C 41,97 (41,02); H 3,52 (2,87); N 9,79 (8,31), IR vrpce (ATR)  $\nu / cm^{-1}$ : 3365, 3465 ( $NH_2$ ), 1598 ( $C=N_{imin}$ ), 1232 ( $C-O_{fenol}$ ), 1129 (MeOH), 928, 894 ( $MoO_2$ ), TG: 7,66 % MeOH (teor. vrijednost 7,46 %), 35,76 %  $MoO_3$  (teor. vrijednost 36,24 %)

b) sinteza kompleksnog spoja **1** iz otopine uz hlađenje ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ )

Ligand  $H_2L^1$  (0,08 g, 0,3 mmol) se stavi u jednogrlu tikvicu od 50 mL, te se otopi u 25 mL metanola uz zagrijavanje ( $40\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ ). Nakon što se dobivena otopina ohladi na sobnu temperaturu, doda se  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,1 g, 0,3 mmol). Reakcijska smjesa se stavi u zamrzivač ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) te se ostavi stajati do nastanka taloga koji se profiltrira preko običnog lijevka- plava vrpca.

Kompleksni spoj **1**: dobiveno 0,023 g (18 %)

#### 3.2.2. Sinteza dinuklearnih kompleksnih spojeva $[MoO_2(L)]_2$ i polinuklearnog kompleksnog spoja $[MoO_2(L)]_n$

a) sinteza iz otopine uz zagrijavanje

Odgovarajući ligand ( $H_2L^1$  ili  $H_2L^2$ ) (0,4 g, 1,5 mmol) se stavi u jednogrlu tikvicu od 100 mL, te se otopi u 80 mL acetonitrila uz refluksiranje. U dobivenu otopinu doda se

[MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] (0,5, 1,5 mmol). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici uz refluksiranje četiri sata nakon čega se ostavi stajati do nastanka taloga.

Dobiveni produkti:

Kompleksni spoj **1a**×MeCN: [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>×MeCN, crveni praškasti produkt, dobiveno 0,494 g (83 %), maseni udio pojedinih atoma u molekuli, ω / %, teorijski (eksperimentalno određen) za C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>10</sub>: C 43,13 (42,18); H 3,02 (2,06); N 11,74 (11,01), IR vrpce (ATR) ν / cm<sup>-1</sup>: 3196, 3311 (NH<sub>2</sub>), 1585 (C=N<sub>imin</sub>), 1199 (C-O<sub>fenol</sub>), 890, 922 (MoO<sub>2</sub>), 859 cm<sup>-1</sup> (Mo-N), TG: 4,35 % MeCN (teor. vrijednost 4,91 %), 36,70 % MoO<sub>3</sub> (teor. vrijednost 32,8 %); NMR pomaci (<sup>1</sup>H, DMSO) δ / ppm: 10,55 (s, 1H, H-O. **d**), 8,82 (s, 1H, H-C=, **a**), 7,71-7,61 (dd, 1H, H-Ar, **h**), 7,53-7,44 (d, 1H, H-Ar, **b**), 7,23-7,13 (ddd, 1H, H-Ar, **f**), 7,06-6,83 (s, 2H, H<sub>2</sub>-N-, **j**, **k**), 6,82-6,75 (dd, 1H, H-Ar, **g**), 6,60 (ddd, 1H, H-Ar, **i**), 6,52 (dd, 1H, H-Ar, **c**), 6,31 (d1 1H, H-Ar, **e**); (<sup>13</sup>C, DMSO) δ / ppm: 168,62 (**5**), 164,82 (**7**), 161,71 (**8**), 155,49 (**1**), 149,67 (**14**), 135,87 (**3**), 132,76 (**10**), 130,27 (**12**), 116,52 (**11**), 115,28 (**13**), 113,04 (**2**), 110,58 (**4**), 110,14 (**9**), 104,99 (**6**)

Kompleksni spoj **2a**: [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>], tamnocrveni praškasti produkt, dobiveno 0,532 g (89 %), maseni udio pojedinih atoma u molekuli, ω / %, teorijski (eksperimentalno određen), za C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>: C 42,33 (41,18); H 2,79 (1,89); N 10,58 (9,78), IR vrpce (ATR) ν / cm<sup>-1</sup>: 3267, 3330 (NH<sub>2</sub>), 1603 (C=N<sub>imin</sub>), 1230 (C-O<sub>fenol</sub>), 872, 919, (MoO<sub>2</sub>), 852 (Mo-N), TG: 38,69 % MoO<sub>3</sub> (teor. vrijednost 36,24 %), NMR pomaci <sup>1</sup>H, DMSO δ / ppm: 10,46 (s, 1H, H-O, **d**), 8,62 (s, 1H, H-C=, **a**), 7,65 (d, 1H, H-Ar, **f**), 7,64 (d, 1H, H-Ar, **h**), 7,48 (d, 1H, H-Ar, **b**), 6,60 (d, 1H, H-Ar, **g**), 6,58 (d, 1H, H-Ar, **i**), 6,49 (d, 1H, H-Ar, **c**), 6,29 (dd, 1H, H-Ar, **e**), 5,85 (s, 2H, H<sub>2</sub>-N-, **j**, **k**), <sup>13</sup>C, DMSO δ / ppm: 168,44 (**5**), 164,13 (**7**), 161,41 (**8**), 153,61 (**1**), 152,74 (**12**), 135,64 (**3**), 129,99 (**10**, **14**), 116,53 (**2**), 113,59 (**11**, **13**), 113,32 (**9**), 110,47 (**4**), 105,02 (**6**)

Ukoliko se ligand (**H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**) (0,4 g, 1,5 mmol) stavi u jednogrlu tikvicu od 100 mL, te se otopi u 50 mL acetonitrila uz refluksiranje i doda se [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] (1,5 mmol), izolira se produkt **1b** x MeCN.

Kompleksni spoj **1b**×**MeCN**:  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n \times \text{MeCN}$ , narančasti praškasti produkt, dobiveno 0,550 g (92 %), izoliran u slučaju kada se povećala koncentracija otopine, maseni udio pojedinih atoma u molekuli,  $\omega / \%$ , teorijski (eksperimentalno određen), za  $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{MoN}_4\text{O}_5)_n$ : C 43,13 (41,98); H 3,02 (2,36); N 11,74 (10,14), IR vrpce (ATR)  $\nu / \text{cm}^{-1}$ : 3207, 3341 (-NH<sub>2</sub>), 1551 (-C=N<sub>imin</sub>), 1232 (-C-O<sub>fenol</sub>), 902, 925 (MoO<sub>2</sub>)

a) sinteza kompleksnog spoja **1a**×**MeCN** uz hlađenje

Odgovarajući ligand (**H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**) (0,02 g, 0,07 mmol) stavi se u jednogrlu tikvicu od 100 mL, te se otopi u 50 mL acetonitrila uz lagano zagrijavanje. U dobivenu otopinu ohlađenu na sobnu temperaturu se doda  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,07 mmol). Reakcijska smjesa ostavi se stajati u ledenici (-20 °C) do nastanka taloga koji se profiltrira preko običnog lijevka-plava vrpca.

Dobiveni produkti:

Kompleksni spoj **1a**×**MeCN**: dobiveno: 0,01 g, iskorištenje: 36 %

b) mehanokemijska sinteza kompleksnih spojeva **1b**×**MeCN** i **2a**

U ahatnu posudu za mlin (10 mL) s jednom ahatnom kuglicom (promjer 9 mm) stavi se smjesa odgovarajućeg liganda (**H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** ili **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**) (0,04 g, 0,15 mmol) i  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,15 mmol), uz dodatak 50  $\mu\text{L}$  acetonitrila. Smjesa se melje na vibracijskom mlinu frekvencijom 25 Hz dva sata nakon čega dolazi do nastanka produkta koji se izolira.

### 3.3. Katalitičke reakcije

Ispitivanje (pred)katalitičkih svojstava

*Katalitički protokol 1.* Smjesa cikloheksena (2,03 mL, 20 mmol), dekana (0,1 mL, unutarnji standard) i molibdenskog(VI) (pred)katalizatora (kompleksni spojevi **1a**×**MeCN**, **1b**×**MeCN**, **2a**, 0,05 mmol) stavi se u kivetu od teškotaljivog stakla (10 mL). U smjesu se doda i oksidans (TBHP, 70 %-tna vodena otopina, 5,48 mL, 40 mmol ili TBHP, 30 %-tna vodena otopina vodikova peroksida, 3,87 mL, 40 mmol). Kiveta se začepi zaštitnim čepom i stavi u mikrovalni reaktor. Smjesa se grije na 80 °C snagom od 70 W.

*Katalitički protokol 2.* Prati se Procedura 1 uz iznimku osim što je korišteno pet puta manje (pred)katalizatora (Kompleksni spojevi **1a**×**MeCN**, **1b**×**MeCN**, **2a**, 0,01 mmol).

*Katalitički protokol 3.* Prate se Procedura 1 i 2, a kao oksidans se koristi 5,5 mol dm<sup>-3</sup> otopina TBHP u dekanu (40 mmol), te se kao unutarnji standard koristi oktan (0,1 mL)

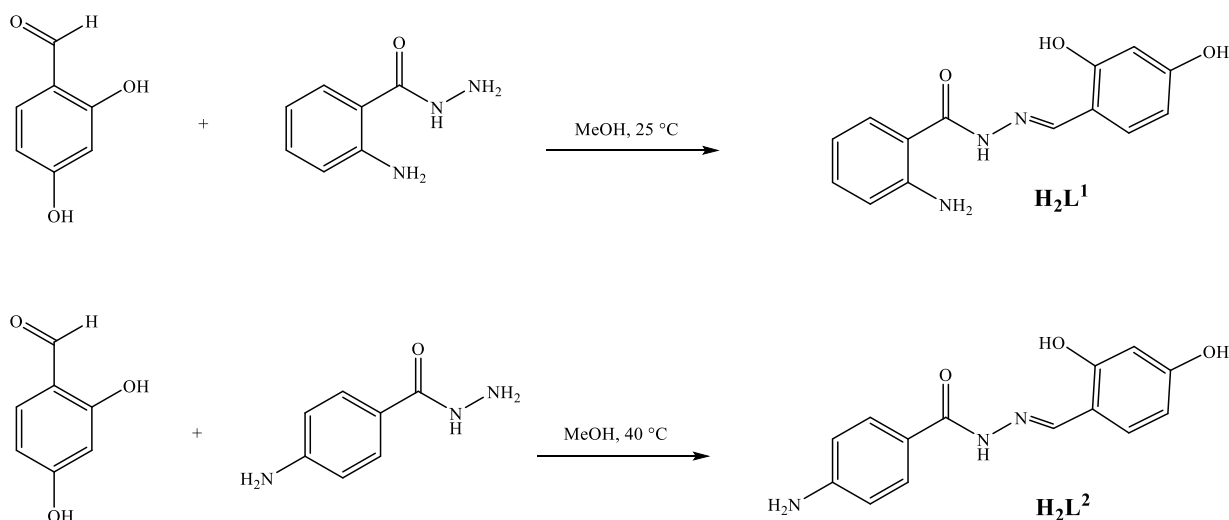
Sve reakcije su praćene 5 sati, alikvoti od približno 0,2 mL su uzimani nakon 0, 20, 50, 90, 150 i 300 minuta, razrijeđeni do 2 mL sa diklormetanom i kao takvi analizirani metodom plinske kromatografije (GC).

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza liganda, Schiffove baze

#### 4.1.1. Sinteza 1:1 liganda

Ligandi su pripremljeni kondenzacijskom reakcijom odgovarajućeg hidrazida (2-aminobenzohidrazida ili 4-aminobenzohidrazida) sa 2,4-dihidroksibenzaldehidom refluksiranjem iz metanolne otopine (shema 3).



Shema 3. Prikaz sinteze hidrazonskih liganada (**H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**; **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**)

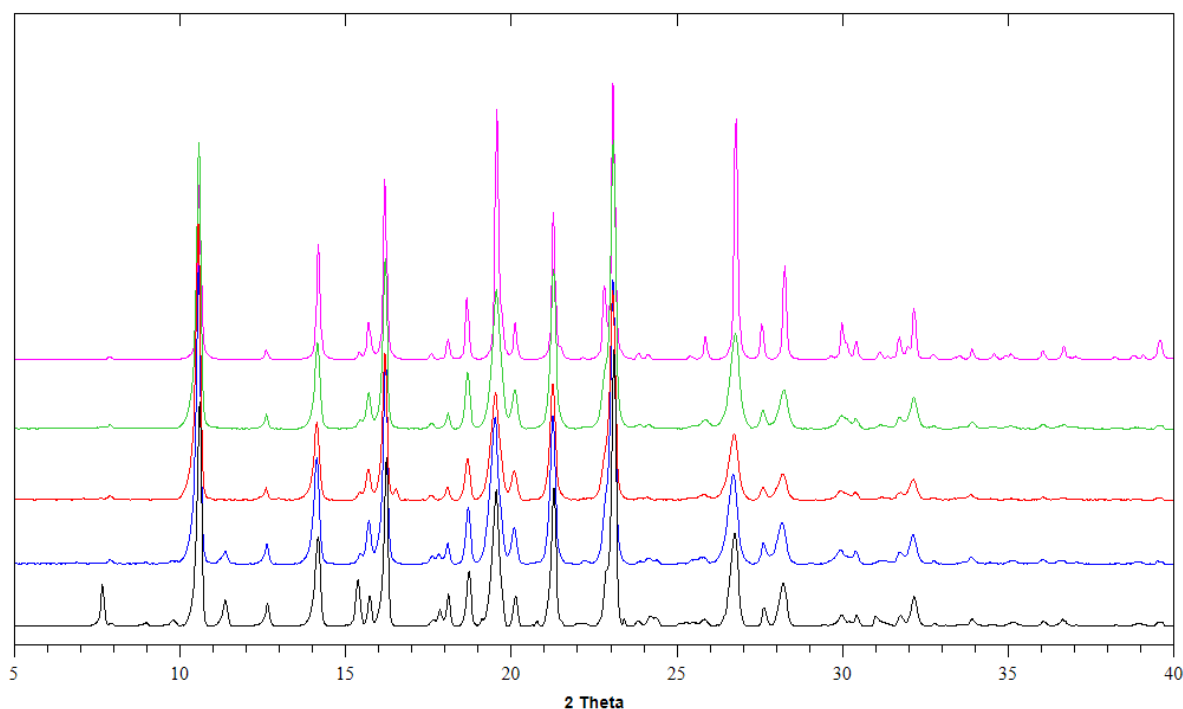
Oba sintetizirana liganda (**H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**, **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**) u IR spektrima imaju prisutne vrpce oko 3410 cm<sup>-1</sup> i 1650 cm<sup>-1</sup> što odgovara vibracijama veza -O-H i -C=O i ukazuje na enolizaciju liganda, uz

vrpca koja pripada istezanju C-O<sub>fenol</sub> veze (pri 1231 cm<sup>-1</sup> za **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** i 1237 cm<sup>-1</sup> za **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**). U spektrima oba liganda prisutna je vrpca na 1368 cm<sup>-1</sup> (**H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**) i 1357 cm<sup>-1</sup> (**H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**) što također ukazuje na enolizaciju. U spektrima je prisutna i vrpca koja odgovara istezanju C=N veze, karakteristična za Schiffove baze (u spektru **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** pri 1610 cm<sup>-1</sup>, a u spektru **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>** pri 1604 cm<sup>-1</sup>). U IR spektrima dobivenih liganda prisutne su vrpce istezanja NH<sub>2</sub> skupine u području valnih brojeva od 3380 cm<sup>-1</sup> do 3320 cm<sup>-1</sup> (za **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** na 3369 i 3320 cm<sup>-1</sup>, a za **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>** na 3380 i 3348 cm<sup>-1</sup>).

Otopinska sinteza iziskuje veliki volumen otapala koji se kasnije mora zbrinuti, a također, kako bi došlo do stvaranja željenih produkata, u sustav je potrebno dovoditi i energiju (npr. zagrijavati sustav). Štetan utjecaj otapala i njihovog zbrinjavanja na okoliš dovelo je do razvoja sintetskih postupaka bez korištenja otapala. Prema načelima zelene kemije, razvijaju se metode sinteze u kojima se osim što se ne koriste otapala, pokušava smanjiti dovod bespotrebne energije. Kao obećavajući proces „zelene“ sinteze, koristi se mehanokemijaska sinteza, koja se provodi uz dodatak 50 μL otapala. Otapalo koje se koristi prilikom mehanokemijske sinteze liganda nije potrebno dalje zbrinjavati, a potrebno je za sintezu te je stoga neizbježno.

Mehanokemijska sinteza liganda praćena je metodom difrakcije rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku (PXRD) i IR spektroskopijom na način da se mljevenom uzorku nakon svakih 10 minuta reakcije sniman PXRD i IR, do potpunog prelaska ishodnih supstanci u produkt (slika 11).

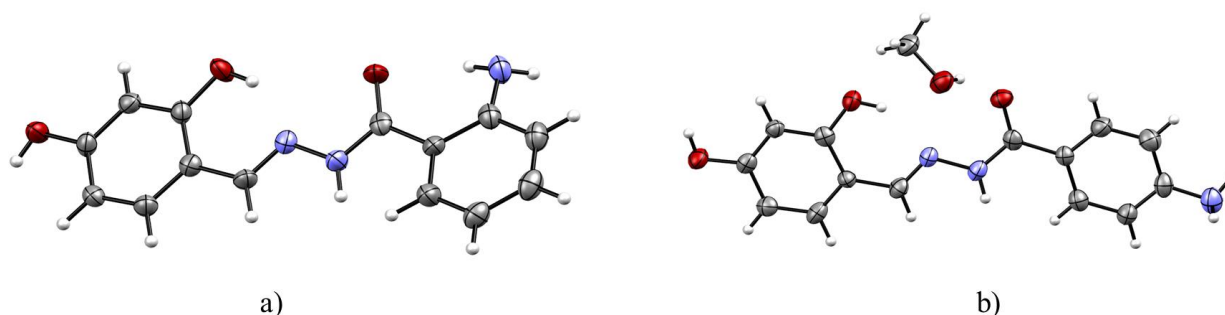




Slika 11. Prikaz praćenja nastanka liganda (**H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**) PXRD metodom: difraktogram spoja nakon 10 min mljevenja (crno), difraktogram spoja nakon 20 min mljevenja (plavo), difraktogram spoja nakon 30 min mljevenja (crveno), difraktogram spoja nakon 40 min mljevenja (zeleno), difraktogram liganda **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** izračunat iz podataka dobivenih rendgenskom strukturnom analizom (rozo)

Ligand **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** nastaje nakon 40 min mljevenja, dok se **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>** ligand izolira nakon 50 min mljevenja (slika D21).

Kristalizacijom iz otopine izolirani su jedinični kristali oba liganda te im je riješena struktura (slika 12). Ligand **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>** kristalizira zajedno s molekulom otapala (metanola), dok se u kristalnoj rešetci **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** liganda ne nalazi molekula otapala.

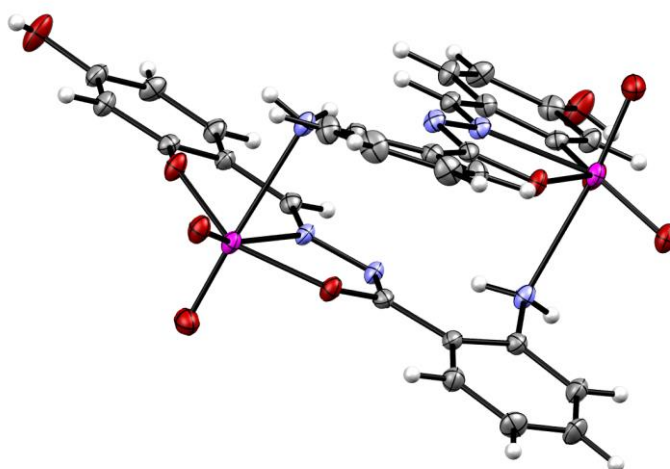


Slika 12. Prikaz struktura liganda: a)  $\text{H}_2\text{L}^1$ , b)  $\text{H}_2\text{L}^2$

Na termogramima oba liganda prisutan je endotermni minimum, koji se pripisuje taljenju ( $\text{H}_2\text{L}^1$ - pri temperaturi od 207 °C, tj. za  $\text{H}_2\text{L}^2$  pri temperaturi od 277 °C). Nakon taljenja, na termogramu  $\text{H}_2\text{L}^1$  liganda je vidljiv značajan porast bazne linije što se može pripisati egzotermnom raspadu liganda, dok je raspad  $\text{H}_2\text{L}^2$  liganda endoterman proces.

#### 4.2. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI)

Mononuklearni i dinuklearni kompleksni spojevi molibdena(VI) pripremljeni su reakcijom odgovarajućeg hidrazonskog liganda ( $\text{H}_2\text{L}^1$  ili  $\text{H}_2\text{L}^2$ ) i dioksobis(2,4-pentadionato)molibdena(VI)  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , u molarnom omjeru 1:1, u metanolu ili acetonitrilu pri različitim temperaturama. Reakcijama u acetonitrilu, izolirani su dinuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi molibdena(VI)  $1\text{a}\times\text{MeCN}$ ,  $1\text{b}\times\text{MeCN}$  i  $2\text{a}$  (slika 13), dok su reakcijama u metanolu izolirani mononuklearni kompleksni spojevi **1** i **2**.



Slika 13. Prikaz strukture kompleksnog spoja **1a**

Kompleksni spojevi **1a**×MeCN i **2a** sintetizirani su reakcijom hidrazonskih liganada (**H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**, **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**) sa [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] u acetonitrilu, a karakterizirani su kao dinuklearni, dok je kompleksni spoj **1b**×MeCN karakteriziran kao polinuklearni kompleksni spoj.

Kompleksni spoj **1b**×MeCN izoliran je iz reakcije koja je provedena pri manjem razrjeđenju, odnosno promjenom koncentracije otopine.

Prisutnost *cis*-{MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> jezgre u kompleksnim spojevima potvrđeno je pojavom dvije jake apsorpcijske vrpce u IR spektrima, koje se nalaze na valnim brojevima od 870-900 cm<sup>-1</sup> i 920-930 cm<sup>-1</sup>. Apsorpcijske vrpce na navedenim valnim brojevima pripadaju simetričnoj i asimetričnoj vibraciji karakterističnoj za *cis*-{MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> jezgru. Jaki apsorpcijski maksimumi u IR spektru koji se pojavljuju na valnim brojevima od 889 cm<sup>-1</sup> kod kompleksnog spoja **1a**×MeCN i 919 cm<sup>-1</sup> kod kompleksnog spoja **2a**, a također i kod kompleksnog spoja **1b**×MeCN pri 906 cm<sup>-1</sup>, pripadaju istezanju Mo=O. IR spektar kompleksnog spoja **1b**×MeCN ima apsorpcijski maksimum pri 870 cm<sup>-1</sup> koja se pripisuje intramolekulskim istezanjima Mo=O...Mo. Polinuklearni kompleksni spoj (**1b**×MeCN) ima široku apsorpcijsku vrpcu pri 902 cm<sup>-1</sup> (Mo=O), dok je kod dinuklearnih kompleksnih spojeva (**1a**×MeCN i **2a**) taj apsorpcijski maksimum oštar zbog interakcije molibdenskog centra s dušikovim atomom pripadajuće amino skupine susjednog liganda. Dinuklearni kompleksni spojevi, u IR spektrima imaju prisutne vrpce istezanja na oko 850 cm<sup>-1</sup> (859 cm<sup>-1</sup> za **1a**×MeCN i 852 cm<sup>-1</sup>

za **2a**) što ukazuje na povezivanje molibdenskog centra sa susjednom molekulom liganda preko dušikova atoma pripadajuće amino skupine.

Također, u svim kompleksnim spojevima molibdena(VI), hidrazonski ligandi tridentatno su koordinirani na molibdenski centar preko tri donorna atoma (*ONO*). U IR spektrima svih kompleksnih spojeva, prisutna su vibracijska istezanja za pojedine koordinirajuće grupe: na 1605 do 1550  $\text{cm}^{-1}$  (za  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ ) i oko 1200  $\text{cm}^{-1}$  (za  $\text{C}-\text{O}_{\text{enol}}$ ), što je u skladu s literaturnim podacima.<sup>27</sup> Budući da u otopini dolazi do tautomerizacije liganda ( $\text{C}=\text{N}-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})- \rightleftharpoons \text{C}=\text{N}-\text{N}=(\text{C}-\text{OH})-$ ), njegove deprotonacije i koordinacije metalnog centra preko kisikova atoma, u IR spektrima izostaju vrpce pri valnim brojevima od oko 3220  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{N}-\text{H}$ ) i oko 1650  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$ ). Simetrična i asimetrična istezanja  $\text{NH}_2$  skupine prisutna su u spektrima na valnim brojevima od 3210 do 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Dobiveni dinuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi analizirani su 1D i 2D tehnikama NMR spektroskopije. Mononuklearni kompleksi, budući da je kod njih prisutno koordinativno vezanje molekula otapala na molibdenski centar, nisu snimani NMR spektroskopijom, jer bi otapanjem kompleksnih spojeva u kojima je molekula otapala (metanola) vezana za metalni centar, došlo do vezanja DMSO na mjesto metanola i stvaranja mononuklearnih kompleksa kod kojih je šesto koordinacijsko mjesto zauzela molekula DMSO. U takvim spektrima, molekula metanola bi se vidjela kao slobodna molekula.

Razlika između kompleksnih spojeva sa 2-aminobenzhidrazonom i sa 4-aminobenzhidrazonom vidi se u pomacima u spektrima. Razlika je više izražena u  $^{13}\text{C}$  nego u  $^1\text{H}$  spektrima. Također, u  $^{13}\text{C}$  spektru kompleksnog spoja sa 4-aminobenzhidrazonom, ugljikovi atomi na aromatskom prstenu uz amino skupinu su ekvivalentni (**10** i **14**; **11** i **13**), kao i pripadajući vodikovi atomi, zbog njihove kemijske ekvivalencije. Vodikovi atomi na amino skupini u kompleksnom spoju sa 4-aminobenzhidrazonom (5,85 ppm) odsjenjeniji su od onih u kompleksnom spoju sa 2-aminobenzhidrazonom (7,06 - 6,83 ppm) zbog dipolne sprege. U kompleksnim spojevima gdje se amino skupina nalazi u *orto* položaju, dipolna sprežanja su jača i dolazi do zasjenjenja vodika amino skupine. U  $^1\text{H}$  spektrima se vide vodikovi atomi  $-\text{OH}$  i  $=\text{CH}$  skupina, na ppm vrijednostima od oko 10,5 i 8,82.

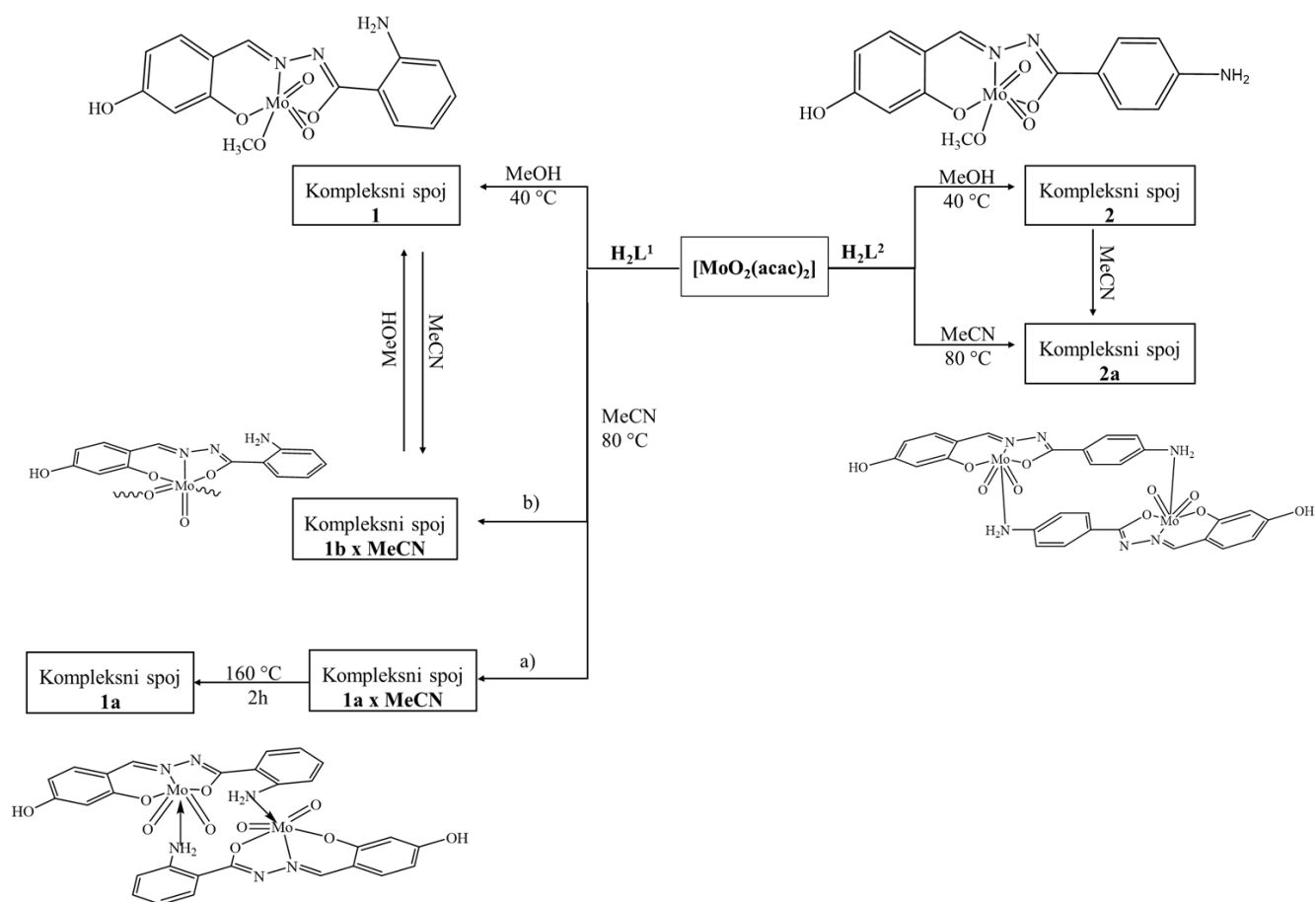
Kada se kompleksni spojevi molibdena(VI) podvrgnu termogravimetrijskoj analizi, grijanjem u struji kisika dolazi do pada mase odnosno raspada spoja u nekoliko koraka. Kod mononuklearnih kompleksnih spojeva **1** i **2** dolazi do raspada u dva koraka, a prvi od njih (123-187 °C kod spoja **1** i 90-146 °C kod spoja **2**) odgovara gubitku koordinirane molekule

metanola. Daljnjim grijanjem dolazi do raspada kompleksnog spoja u rasponu temperature od 200 do 540 °C. Kompleksni spoj **2** prilikom gubitka molekule metanola koordinirane na metalni centar, prelazi u dinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$ , a što je potvrđeno PXRD metodom (slika D28).

Dinuklearni kompleksni spoj **1a**×**MeCN** grijanjem gubi molekulu acetonitrila koja se nalazi u kristalnoj rešetci (što je utvrđeno i XRD metodom) u rasponu temperatura od 150 do 200 °C. Kod svih dinuklearnih i polinuklearnih spojeva dolazi do raspada kompleksa u temperaturnom rasponu od 280 do 500 °C. Preostali uzorci nakon odrađenih termogravimetrijskih analiza okarakterizirani su kao  $\text{MoO}_3$  što je i potvrđeno PXRD metodom (usporedbom s difraktogramom praha komercijalno dostupnim  $\text{MoO}_3$ , slika D30).

Izlaganjem sušenog kompleksnog spoja **1a**×**MeCN** ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2$ ) parama acetonitrila dolazi do promjene strukture kompleksnog spoja, odnosno molekule otapala ponovno ulaze u strukturu kompleksnog spoja te nastaje  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2$ ×**MeCN**.

Mononuklearni kompleksni spojevi (**1**, **2**), dobiveni reakcijama iz metanola, mogu se prevesti u dinuklearne kompleksne spojeve otapanjem u acetonitrilu (**1b**×**MeCN**, **2a**). Dinuklearni kompleksni spoj **1a**×**MeCN** može se prevesti u odgovarajući mononuklearni kompleksni spoj (**1**) otapanjem u metanolu i koordinacijom istog (shema 4).



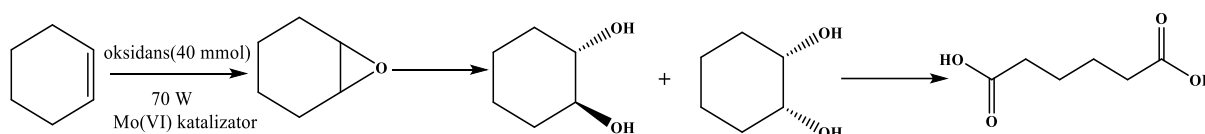
Shema 4. Sintaza mononuklearnih, dinuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) sa hidrazonskim ligandima

### 4.3. Katalitička aktivnost kompleksnih spojeva molibdena(VI) sa hidrazonskim ligandima

Ispitivana je katalitička aktivnost dobivenih polinuklearnih kompleksnih spojeva ( $1a \times \text{MeCN}$ ,  $1b \times \text{MeCN}$ ,  $2a$ ) u reakciji oksidacije cikloheksena pomoću tri različita oksidansa (70 %-tna vodena otopina TBHP, otopina TBHP u dekanu i 30 %-tna vodena otopina vodikova peroksida).

Slijedeći načela zelene kemije, reakcije oksidacije su provedene bez dodatka organskog otapala, uz nizak udio katalizatora ( $n(\text{katalizator}) : n(\text{cikloheksen}) = 0,05 \text{ mmol} : 20 \text{ mmol}$ ). Korišteni kompleksni spojevi netopljivi su u cikloheksenu i oksidansima pri sobnim uvjetima.

Provođenjem reakcija oksidacija potpomognutih mikrovalnim zračenjem i pri temperaturi od 80 °C, prilikom korištenja vodene otopine vodikova peroksida kao oksidansa, moglo se primjetiti stvaranje dvije faze otopine: organska (u kojoj je prisutan supstrat) i vodena faza. Katalizator se u navedenoj reakciji otapao u vodenoj fazi, a djelomično i u organskoj (vodena faza bila je žute boje, a organska blago žute) te su stoga pri izvođenju daljnjih mjerenja (GC), uzimani alikvoti iz obje faze. Prilikom korištenja TBHP kao oksidansa (i vodene otopine i otopine u dekanu) prilikom izvođenja reakcija, nije došlo do stvaranja dvije faze.



Shema 5. Općeniti prikaz katalitičke reakcije oksidacije cikloheksena

Katalitička aktivnost ispitivanih katalizatora određivana je preko parametara pretvorbe cikloheksena i selektivnosti katalizatora prema 1,2 - epoksicikloheksanu i nastalom cikloheks-1,2-an diolu (tablica 1).

Prilikom izvođenja katalitičkih reakcija sa udjelom katalizatora od 0,05 mmola, rezultati pretvorbe cikloheksena slični su za sve ispitivane polinuklearne kompleksne spojeve, dok je selektivnost prema 1,2 - epoksicikloheksanu i cikloheks-1,2-an diolu parametar koji varira između različitih kompleksnih spojeva. U provedenim reakcijama dolazi do stvaranja *trans* – cikloheks-1,2-an diola, što je potvrđeno plinskom kromatografijom, dok *cis* – cikloheks-1,2-an diol ne nastaje, ili nastaje u tragovima tijekom proučavanih reakcija.

Najniže vrijednosti pretvorbe cikloheksena prisutne su u reakcijama u kojima je kao oksidans korišten vodikov peroksid (17 – 21 %), dok su prilikom korištenja TBHP (i vodene otopine i otopine u dekanu), katalizatori vrlo aktivni (95 – 99 % pretvorbe cikloheksena).

Selektivnost katalizatora prema cikloheksen oksidu i prema cikloheks-1,2-an diolu varira ovisno o korištenom oksidansu. U reakcijama s vodikovim peroksidom kao oksidansom, katalizatori pokazuju najnižu selektivnost prema oba produkta (<1 % za 1,2-epoksicikloheksan i oko 80 % za cikloheks-1,2-an diol). U reakcijama s otopinom TBHP-a u dekanu, selektivnosti prema 1,2 - epoksicikloheksanu imaju vrijednosti od 89 do 99 %, dok se najveća selektivnost katalizatora prema cikloheks-1,2-an diolu uočava prilikom korištenja

vodene otopine TBHP (>99 %). Općenito, u sustavima gdje je prisutna voda, epoksidni prsten se otvara tijekom reakcije te najstaje pripadajući diol (cikloheks-1,2-an diola), dok je u organskom, nepolarnom mediju, reakcija nastajanja cikloheks-1,2-an diola sporija te je moguće uočiti visoku selektivnost katalizatora prema 1,2 – epoksicikloheksanu.

Tablica 1. Prikaz pretvorbe supstrata i selektivnosti katalizatora pri udjelu katalizatora od 0,05 mmol s različitim oksidansima u reakciji oksidacije cikloheksena (selektivnost<sup>1</sup>- selektivnost katalizatora prema 1,2-epoksicikloheksanu, selektivnost<sup>2</sup>- selektivnost katalizatora prema *trans*-cikloheks-1,2-an diolu)

oksidans	Mo katalizator	Pretvorba <sup>c</sup> / %	Selektivnost <sup>1, d</sup> / %	Selektivnost <sup>2, d</sup> / %
TBHP, u vodi	<b>1a</b> ×MeCN <sup>a</sup>	96	7,7	99,6
	<b>1b</b> ×MeCN <sup>a</sup>	95	99	98,8
	<b>2a</b> <sup>a</sup>	99	82	99,8
TBHP, u dekanu	<b>1a</b> ×MeCN <sup>b</sup>	>99	89	
	<b>1b</b> ×MeCN <sup>b</sup>	>99	>99	
	<b>2a</b> <sup>b</sup>	37,4	96	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>1a</b> ×MeCN <sup>a</sup>	17	0	82
	<b>1b</b> ×MeCN <sup>a</sup>	17	0,2	14
	<b>2a</b> <sup>a</sup>	21	1,4	30

<sup>a</sup> Reakcijski uvjeti: vrijeme, 360 min; temperatura, 80 °C, [Mo]/cikloheksen/oksidans molarni omjer: 0.25/100/200. <sup>b</sup> Reakcijski uvjeti: vrijeme, 90 min; temperatura, 80 °C, [Mo]/cikloheksen/oksidans molarni omjer: 0.25/100/200. <sup>c</sup> Cikloheksen pretvoren na kraju reakcije. <sup>d</sup> Nastali epoksid u odnosu na pretvoreni cikloheksen prilikom maksimalnog iskorištenja

Reakcijske smjese nakon izvođenja reakcija ostavljene su u frižideru (cca 5 °C), a duljim stajanjem dolazi do pojave bijelog taloga koji je analiziran i identificiran metodom IR-ATR spektroskopijom te je PXRD metodom potvrđeno da je došlo do nastanka adipinske kiseline.

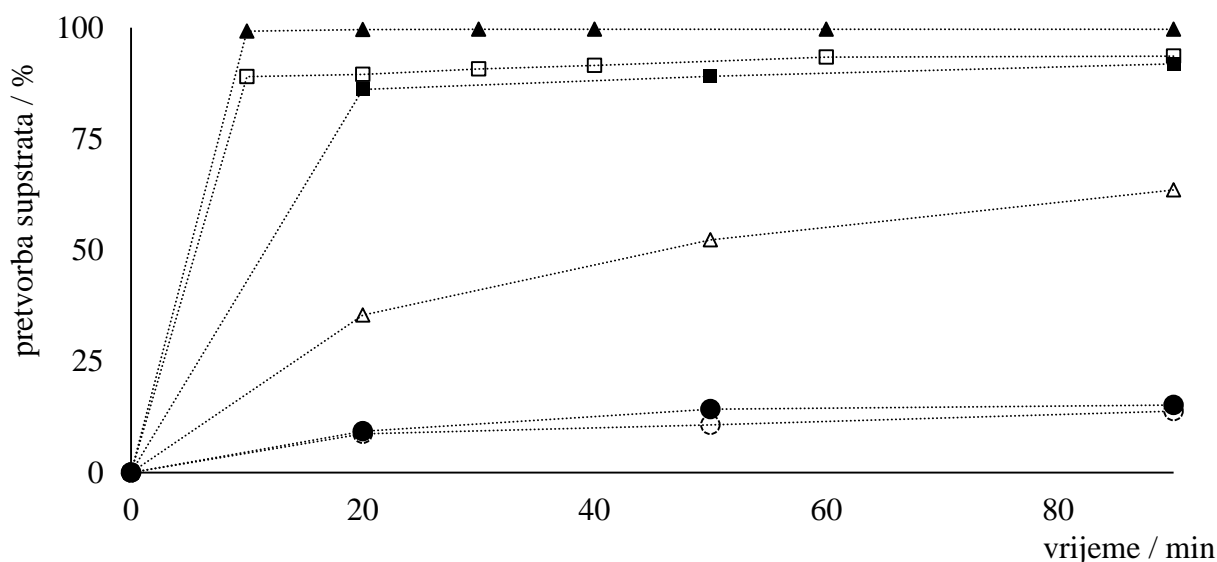
U reakcijama s udjelom katalizatora 0,05 mmol, uočeno je da je kompleksni spoj **1a**×MeCN najučinkovitiji u vidu pretvorbe cikloheksena, te su s njime provedene katalitičke reakcije uz



smanjeni udio katalizatora (0,01 mmol). U navedenim reakcijama, može se uočiti da u reakciji s vodenom otopinom TBHP kao oksidansom, katalitička aktivnost, kao i selektivnost katalizatora prema 1,2 - epoksicikloheksanu, ostaju iste (promjene su manje od 5 %). U reakcijama s dekanskom otopinom TBHP katalitička aktivnost se smanjuje, kao i selektivnost katalizatora prema 1,2 - epoksicikloheksanu, dok se u reakcijama s vodikovim peroksidom uočava porast oba parametra (slika 14). Povećanje katalitičke aktivnosti prilikom smanjenja udjela katalizatora ukazuje da se smanjenjem udjela katalizatora dolazi do njegovog bržeg otapanja i postizanja aktivne vrste.

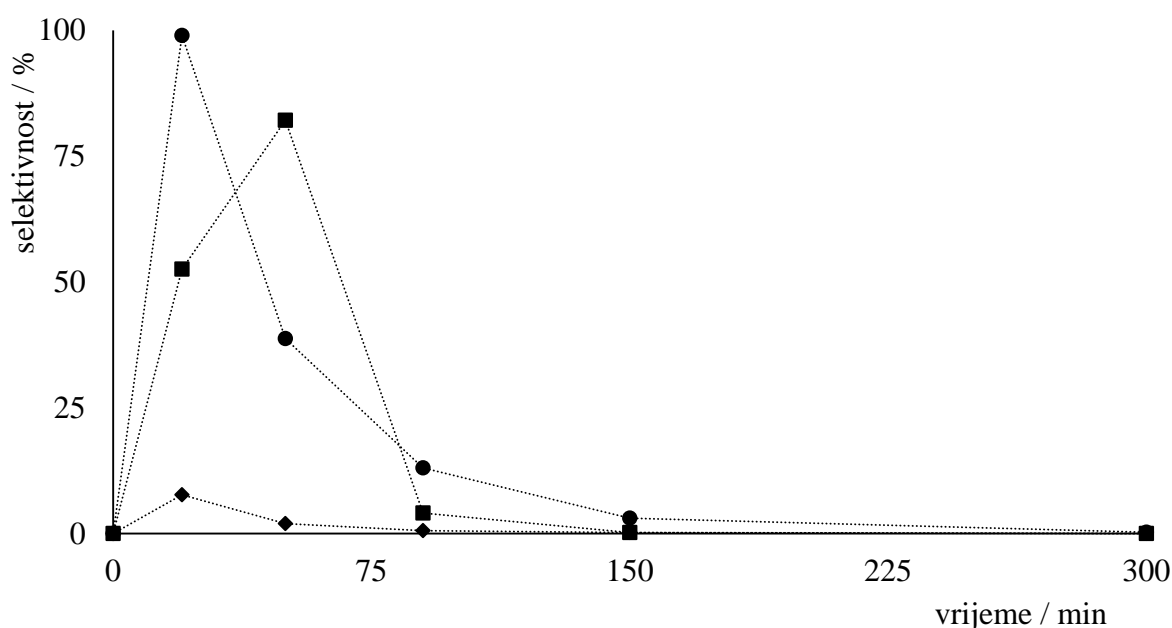
Prilikom provođenja svih reakcija s vodikovim peroksidom (neovisno o udjelu katalizatora), uočeno je da se katalizator otapa u vodenom sloju.

U reakcijama gdje nema prisutne vodene faze, manji udio katalizatora dovodi do smanjenja katalitičke aktivnosti i selektivnosti prema 1,2 - epoksicikloheksanu, a to znači da pri višim vrijednostima udjela katalizatora, odnosno otapanjem u dekanskoj otopini TBHP-a dolazi do stvaranja aktivne vrste katalizatora.



Slika 14. Utjecaj udjela katalizatora na katalitičku aktivnost kompleksnog spoja **1a**×MeCN u reakcijama s različitim oksidansima, ■ 0,05 mmol katalizatora s vodenom otopinom TBHP, □ 0,01 mmol katalizatora s vodenom otopinom TBHP, ▲ 0,05 mmol katalizatora s otopinom TBHP u dekanu, △ 0,01 mmol katalizatora s otopinom TBHP u dekanu, ● 0,05 mmol katalizatora s vodikovim peroksidom, ○ 0,01 mmol katalizatora s vodikovim peroksidom

U reakcijama u kojima je korištena vodena otopina TBHP kao oksidans, selektivnost prema 1,2 - epoksicikloheksanu dosegne maksimum, nakon čega pada. Ta se pojava može objasniti činjenicom da katalitička reakcija prati predloženi mehanizam (Shema 5), te da su katalizatori pogodni za pripravu cikloheks-1,2-an diola, odnosno adipinske kiseline. Maksimalna selektivnost prema 1,2 - epoksicikloheksanu varira ovisno o oksidansu i katalizatoru, a kreće se u vrijednostima od 7 do 99 % prije nego krene padati. Nagli pad selektivnosti prema 1,2 - epoksicikloheksanu uočava se u reakcijama kada se kao oksidans koristila vodena otopina TBHP (slika 15). Dakle, u prisutstvu vodene faze, dolazi do lakšeg otvaranja epoksidnog prstena i nastanka pripadajućeg diola.



Slika 15. Prikaz pada selektivnosti katalizatora prema 1,2 - epoksicikloheksanu u reakcijama oksidacije cikloheksena uz vodenu otopinu TBHP kao oksidansa, gdje ▲ odgovara kompleksnom spoju **1a**×MeCN, ● kompleksnom spoju **1b**×MeCN,

a ■ kompleksnom spoju **2a**

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu uspješno su sintetizirani kompleksni spojevi molibdena(VI) s dva različita liganda koji su derivati 2,4-dihidroksibenzaldehida. Isti su okarakterizirani IR spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom čime je utvrđeno da je koordinacija oko molibdenskog(VI) centra deformirani oktaedar, te da je isti koordiniran sa O, N i O atomima iz liganda. Također, utvrđeno je da je molekula metanola u oba sintetizirana mononuklearna kompleksna spoja vezana na šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI). U slučaju dinuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2 \times \text{MeCN}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \times \text{MeCN}$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n \times \text{MeCN}$  molekula acetonitrila nalazi se u kristalnoj rešetki, no nije vezana za metalni centar. Difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu utvrđeno je da kod dinuklearnih kompleksnih spojeva šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI) zauzima amino skupina susjedne molekule, dok se povezivanje susjednih molekula u polinuklearnim kompleksnim spojevima vrši preko terminalnih kisikovih atoma što je potvrđeno IR spektroskopijom.

Potvrđena je (pred)katalitička aktivnost sintetiziranih dinuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva na cikloheksenu kao supstratu. U katalitičkim reakcijama korištena su tri različita oksidansa, TBHP u vodi, TBHP u dekanu i 30%-tna vodena otopina vodikova peroksida. Najmanje vrijednosti pretvorbe cikloheksena zabilježene su prilikom korištenja vodene otopine vodikova peroksida kao oksidansa, dok se prilikom korištenja druga dva oksidansa ne zapaža bitna razlika u pretvorbi cikloheksena. Prilikom pretvorbe cikloheksena, dolazi do stvaranja dva različita produkta: 1,2-epoksicikloheksan i *trans*-cikloheks-1,2-an diol. Selektivnost katalizatora prema navedenim produktima razlikuje se ovisno o korištenom oksidansu, tako prilikom korištenja TBHP u dekanu ne dolazi do nastanka *trans*-cikloheks-1,2-an diola, a selektivnost prema 1,2-epoksicikloheksanu najveća je u odnosu na sve oksidanse (>99 %). Zbog prisutnosti vode, prilikom korištenja vodenih otopina oksidansa, dolazi do otvaranja epoksidnog prstena i nastanka diola. Smanjenjem udjela katalizatora ne dolazi do bitne promjene u katalitičkoj aktivnosti zbog lakšeg otapanja i stvaranja pentakoordinirane vrste  $[\text{MoO}_2(\text{L})]$  čije je stvaranje neophodno kako bi došlo do katalitičke reakcije. Nadalje, položaj amino skupine ne utječe bitno na katalitičku aktivnost jer u

mikrovalno potpomognutim reakcijama vrlo brzo dolazi do otapanja kompleksnih spojeva u danom sustavu i postizanja njegove katalitičke aktivnosti.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

acac – acetilaceton, 2,4-pentandion

ATR – *Attenuated Total Reflectance*

D – donorna molekula

GC – *Gas Chromatography*, plinska kromatografija

IR – Infracrvena spektroskopija

LAG – *Liquid Assisted Milling*

MeCN – acetonitril

MeOH – metanol

MTBE – metil *tert*-butil eter

NMR – Nuklearna Magnetska Rezonancija

PXRD – Powder X-Ray Diffraction

TBHP – *tert*-butil hidroperoksid

*t*-BuOH – *tert*-butanol

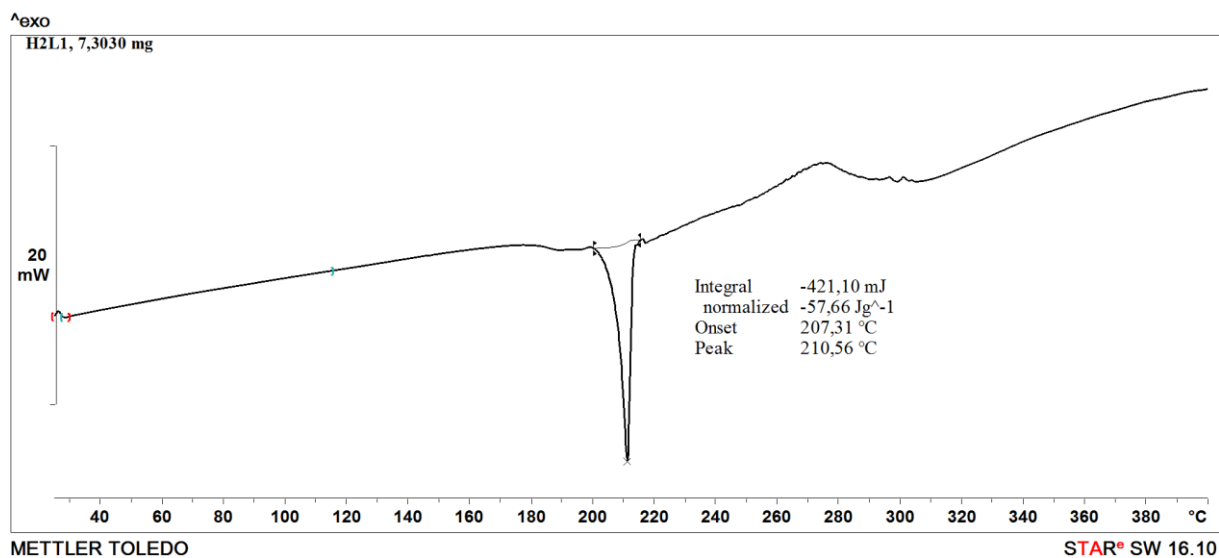
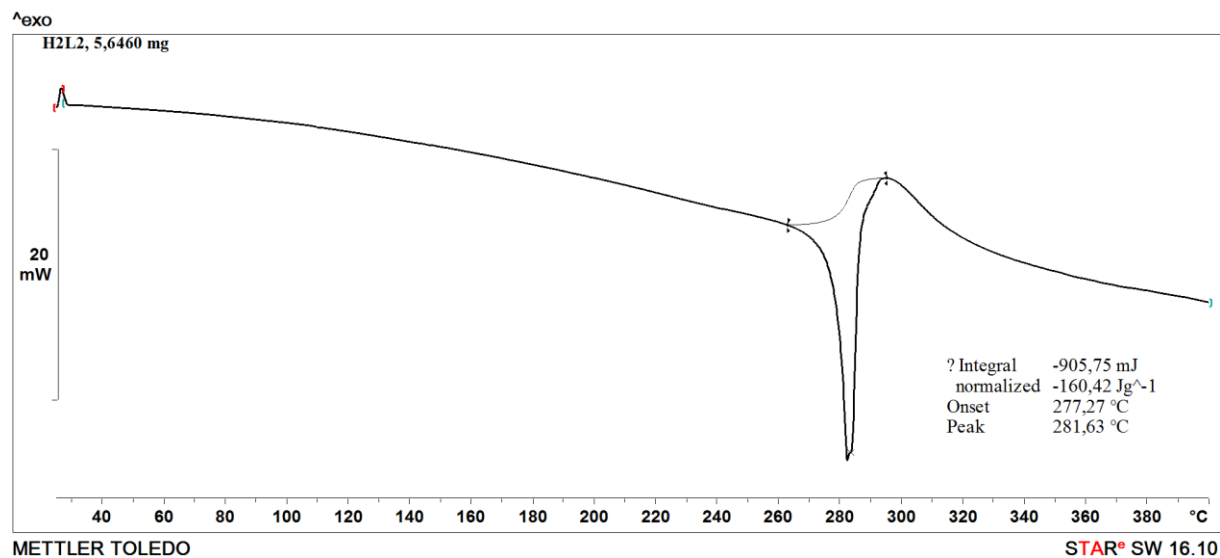
XRD – X-Ray Diffraction

## § 7. LITERATURNI IZVORI

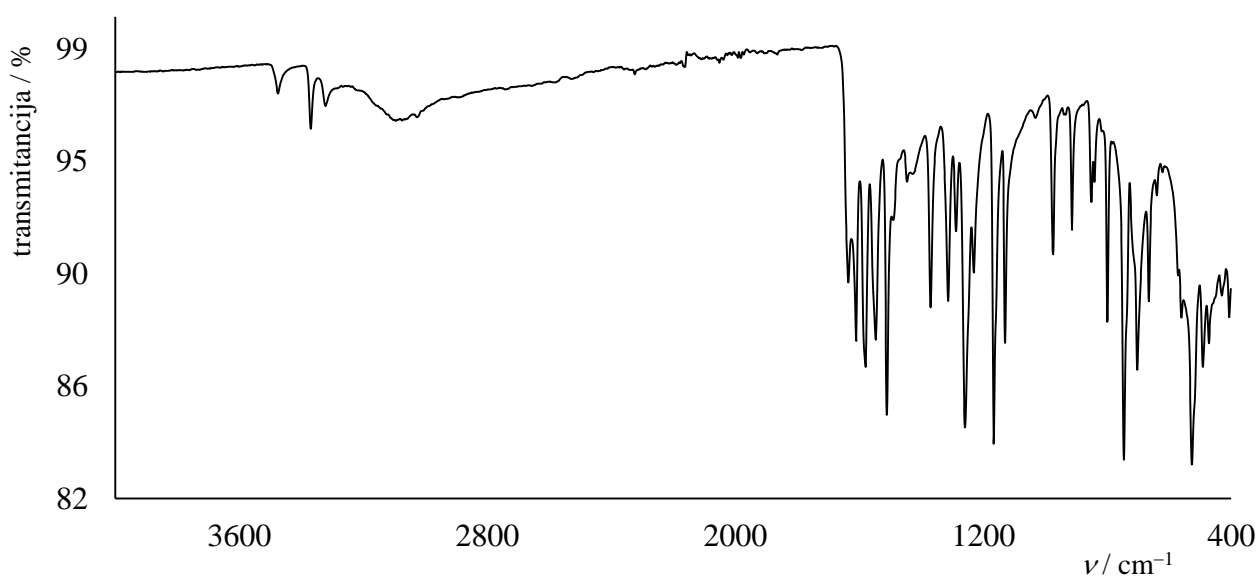
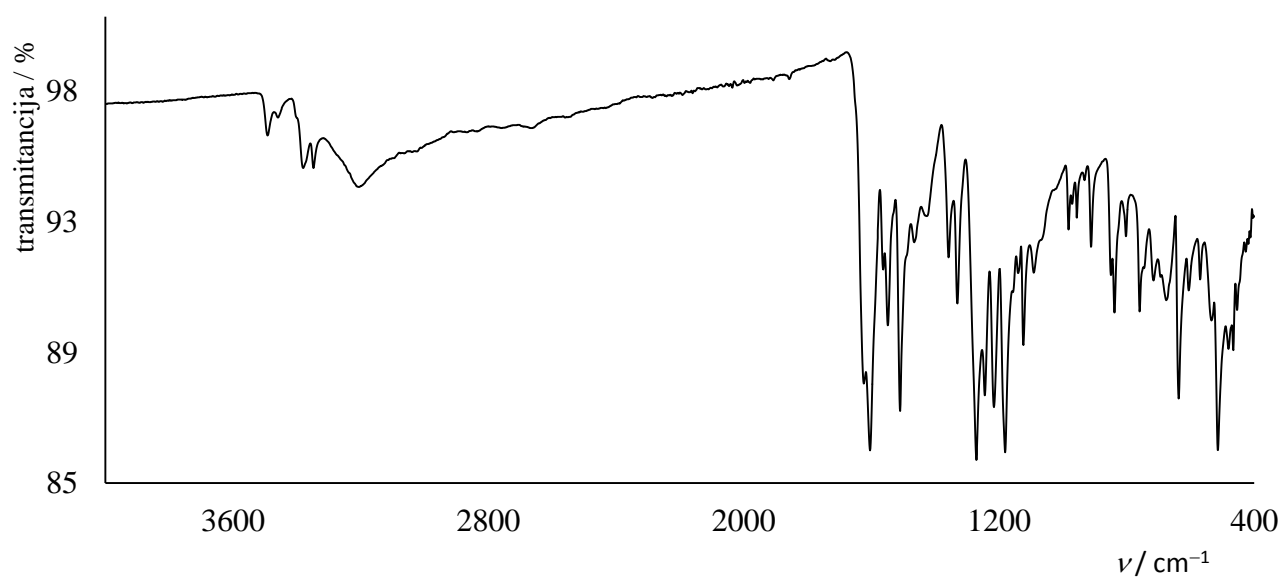
1. J., McMurry, *Organic Chemistry*, BROOKS/COLE, Belmont, 2012, str. 741-742.
2. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963–1981.
3. O. Puralimardan, A. C. Chamayou, C. Janiak, H. Hosseini-Monfared, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 1599–1608.
4. J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Jednačak, P. Novak, D. Agustin, V. Vrdoljak, *RSC Adv.* **4** (2014) 39000–39010.
5. M. Bakir, O. Green, W. H. Mulder, *J. Mol. Struct.* **873** (2008) 17–28.
6. C. Basu, S. Chowdhury, R. Banerjee, H. Stoeckli Evans, S. Mukherjee, *Polyhedron* **26** (2007) 3617–3624.
7. V. Vrdoljak, G. Pavlović, N. Maltar-Strmečki, M. Cindrić, *New J. Chem.* **40** (2016) 9263–9274.
8. R. Manne, M. Miller, A. Duthie, M. F. C. Guedes Da Silva, E. Y. Tshuva, T. S. Basu Baul, *Dalt. Trans.* **48** (2019) 304–314.
9. M. Sutradhar, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. Guedes Da Silva, C. B. A. Alegria, C. M. Liu, A. J. L. Pombero, *Dalt. Trans.* **43** (2014) 3966–3977.
10. K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **89** (1989) 431–458.
11. A. M. Stadler, J. Harrowfield, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 4298–4314.
12. L. EL Sayed, M. F. Iskander, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33** (1971) 435–443.
13. A. A. R. Despaigne, J. G. Da Silva, A. C. M. Do Carmo, O. E. Piro, E. E. Castellano, H. Beraldo, *J. Mol. Struct.* **920** (2009) 97–102.
14. S. Rodríguez-Hermida, A. B. Lago, L. Canãdillas-Delgado, R. Carballo, E. M. Vaázquez-López, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 1193–1205.
15. M. Zhang, D. M. Xian, H. H. Li, J. C. Zhang, Z. L. You, *Aust. J. Chem.* **65** (2012) 343–350.
16. N. Galić, B. Perić, B. Kojić-Prodić, Z. Cimerman, *J. Mol. Struct.* **559** (2001) 187–194.
17. R. R: Mendel, *Dalt. Trans.* **21** (2005) 3404–3409.
18. T. M. Asha, M. R. P. Kurup, *Polyhedron* **169** (2019) 151–161.
19. R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, W. S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2** (2003) 363–369.

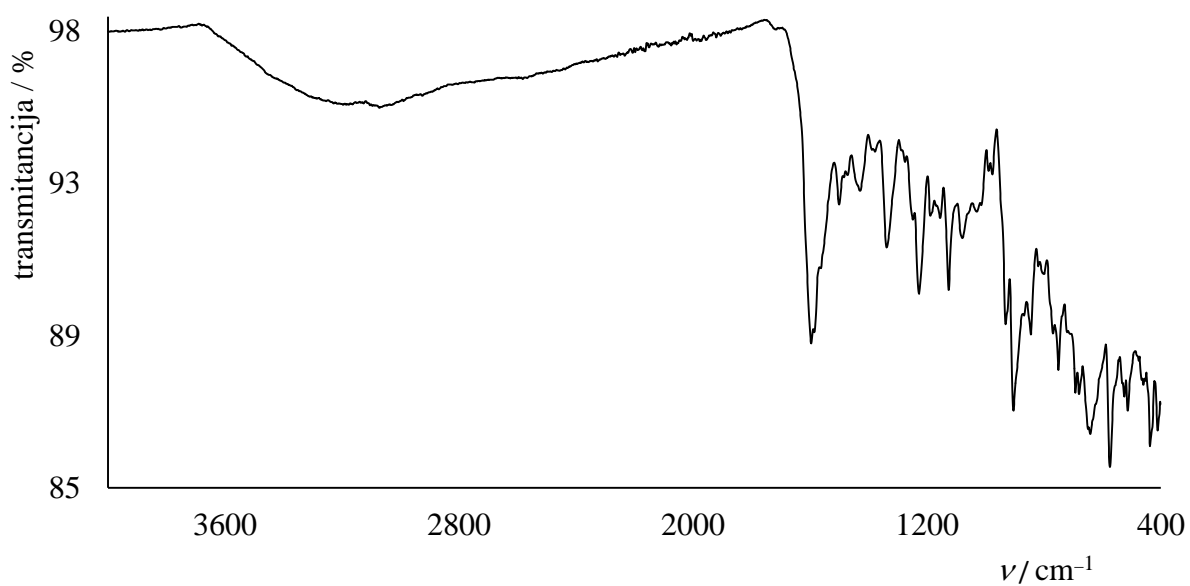
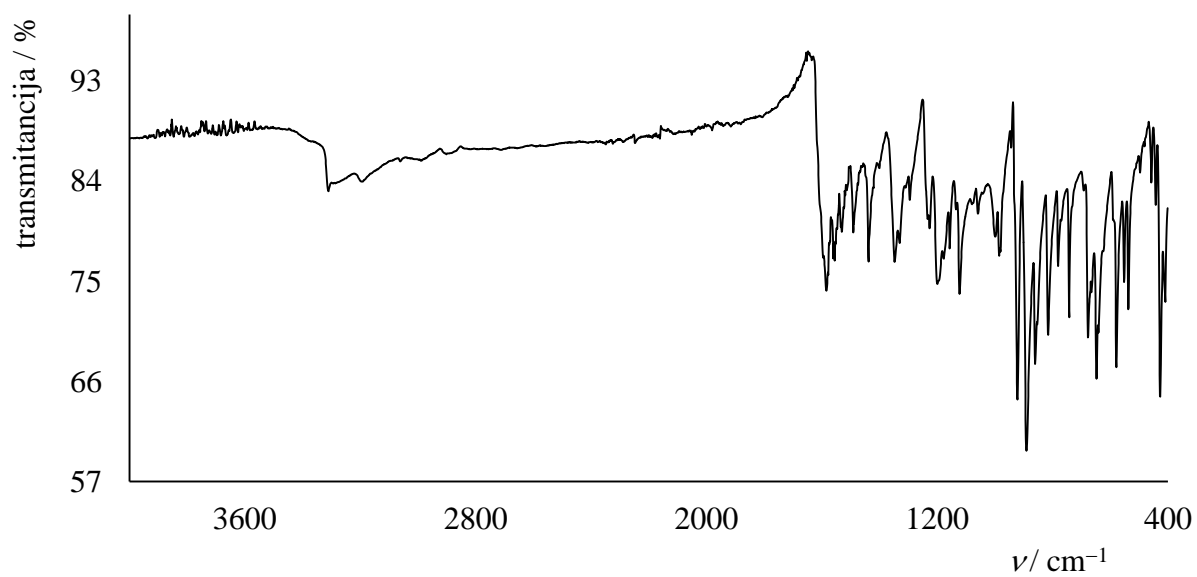
20. S. Rayati, N. Rafiee, A. Wojtczak, *Inorg. Chim. Acta* **386** (2012) 27–35.
21. R. D. Chakravarthy, D. K. Chand, *J. Chem. Sci.* **123** (2011) 187–199.
22. K. Nakajima, K. Yokoyama, T. Kano, M. Kojima, *Inorg. Chim. Acta* **282** (1998) 209–216.
23. T. M. Asha, M. R. P. Kurup, *Inorg. Chim. Acta* **483** (2018) 44–52.
24. D. Kuriakose, M. R. P. Kurup, *Polyhedron* **170** (2019) 749–761.
25. S. A. Aboafia, S. A. Elsayed, A. K. A. El-Sayed, A. M. El-Hendawy, *J. Mol. Struct.* **1158** (2018) 39–50.
26. D. Cvijanović, J. Pisk, G. Pavlović, D. Šišak-Jung, D. Matković-Čalogović, M. Cindrić, D. Agustin, V. Vrdoljak, *New J. Chem.* **43** (2019) 1791–1802.
27. J. Pisk, M. Rubčić, D. Kuzman, M. Cindrić, D. Agustin, V. Vrdoljak, *New J. Chem.* **43** (2019) 5531–5542.
28. J. M. Sobczak, T. Glowiak, J. J. Ziolkowski, *Transit. Met. Chem.* **15** (1990) 208–211.
29. R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Wilhelm, 2007, str. 1–5.
30. R. A. Sheldon, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 1437–1451.
31. J. Hagen, *Industrial catalysis: a practical approach*, Wiley-VCH, Wilhelm 2006, str. 6–8.
32. J. Pisk, D. Agustin, V. Vrdoljak, R. Poli, *Adv. Synth. Catal.* **353** (2011) 2910–2914.
33. C. Annese, D. Caputo, L. D'Accolti, C. Fusco, A. Nacci, A. Rossin, G. Tuci, G. Giamastiani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2** (2019) 221–229.
34. W. Wang, J. C. Daran, R. Poli, D. Agustin, *J. Mol. Catal. A Chem.* **416** (2016) 117–126.
35. N. Wang, H. Xu, S. Li, *RSC Adv.* **9** (2019) 7747–7756.
36. M. R. Maurya, S. Dhaka, F. Avecilla, *New J. Chem.* **39** (2015) 2130–2139.
37. J. Morlot, N. Uyttebroeck, D. Agustin, R. Poli, *ChemCatChem.* **5** (2013) 601–611.
38. J. Pisk, D. Agustin, R. Poli, *Molecules* **24** (2019) 783–798.
39. Y. Wang, F. Gayet, P. Guillo, D. Agustin, *Materials* **12** (2019) 3278–3301.
40. G. J. J. Chen, J. W. McDonald, W. E. Newton, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2612–2615.

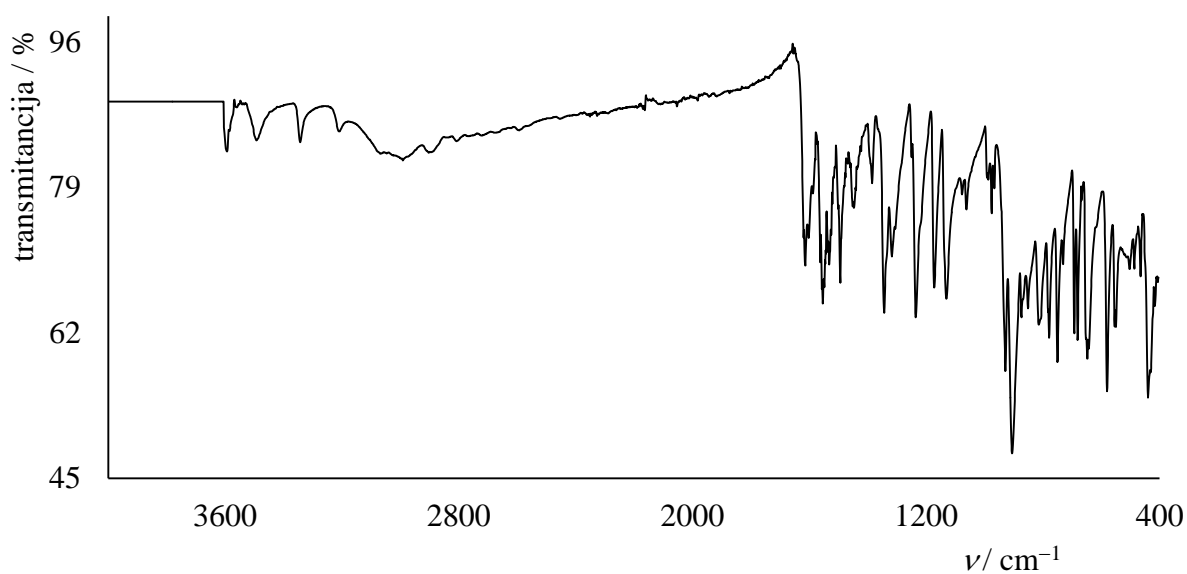
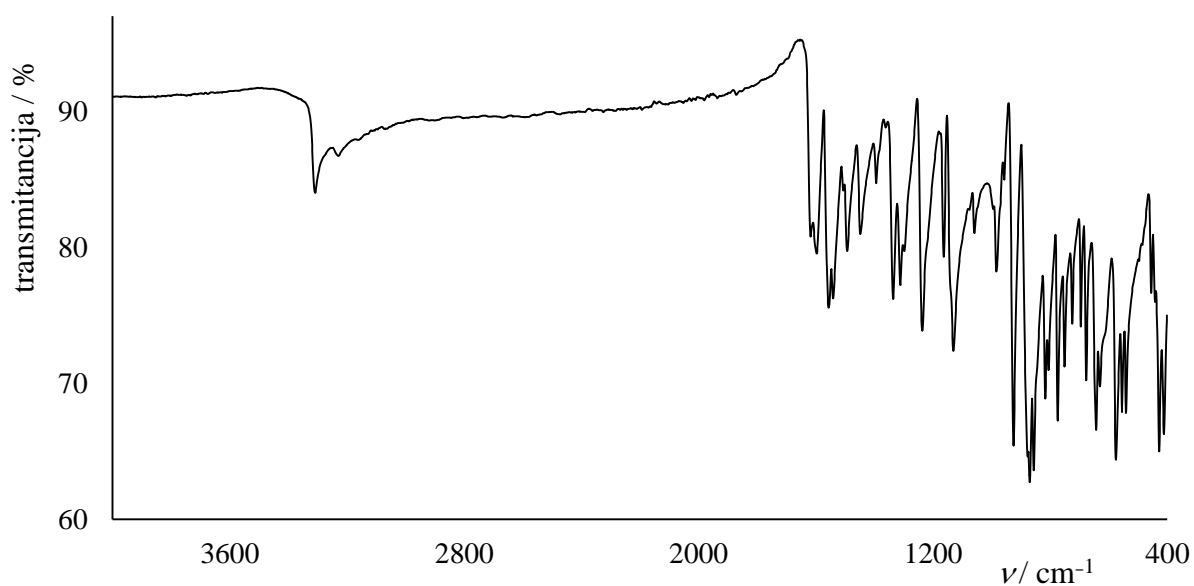
## § 8. DODATAK

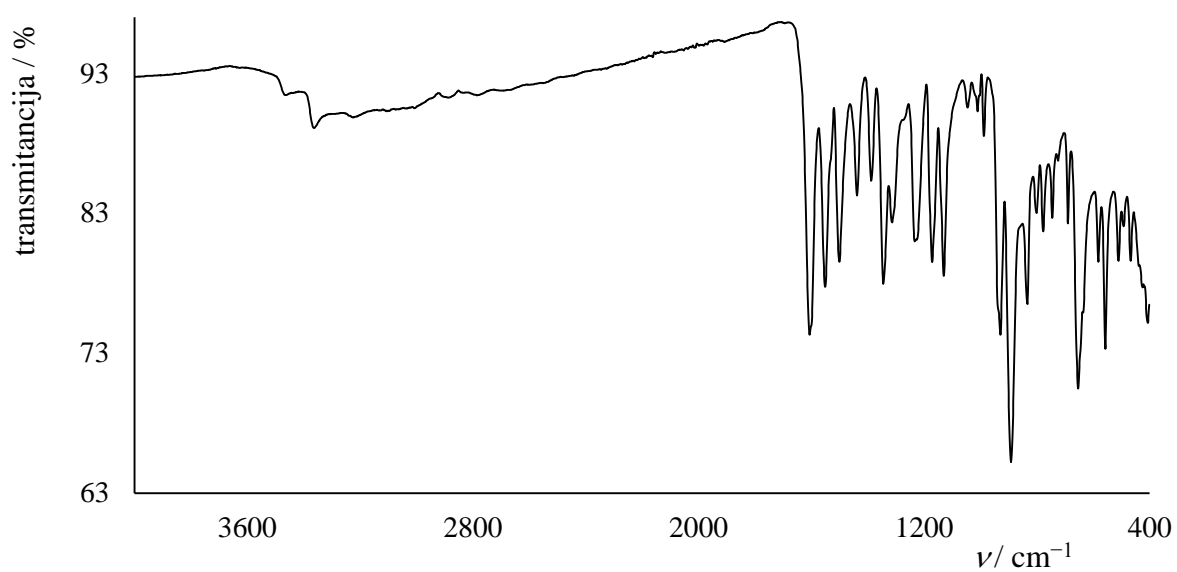
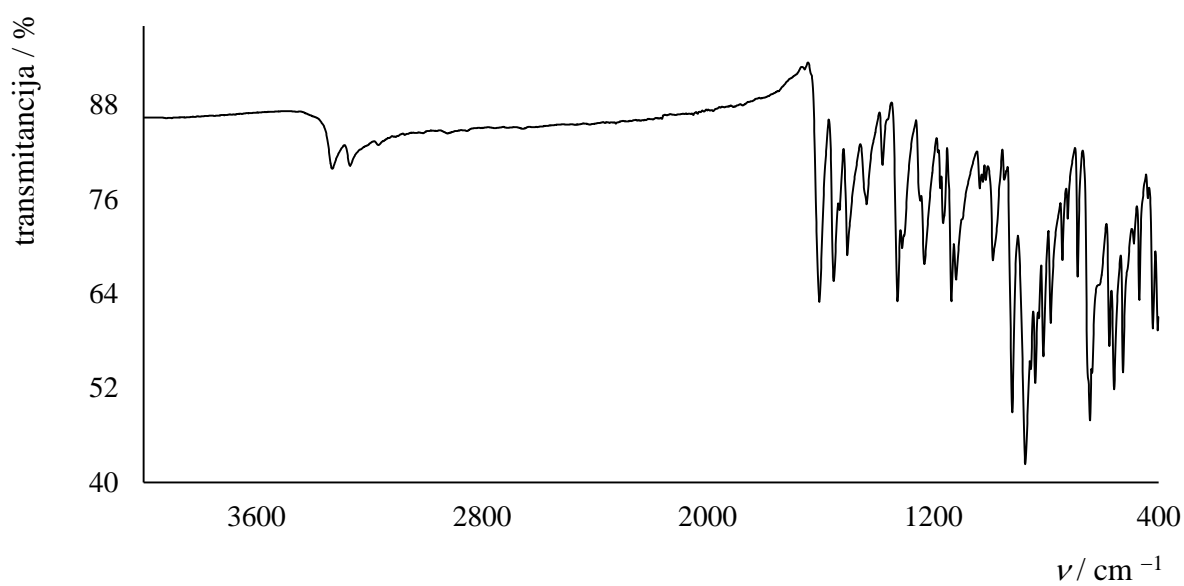
Slika D1. DSC termogram liganda **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**Slika D2. DSC termogram liganda **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**

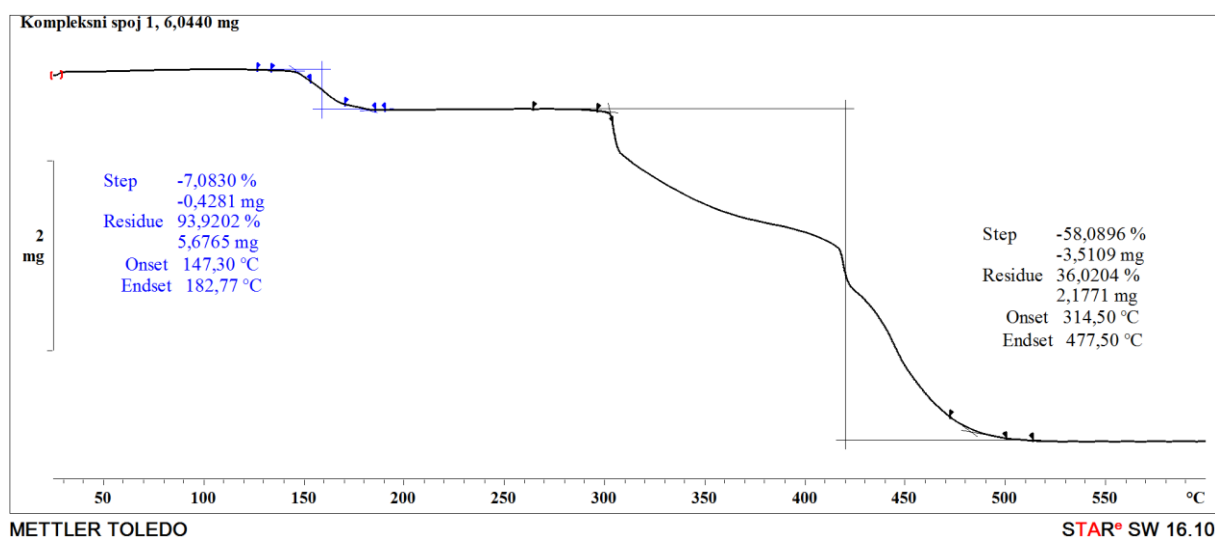


Slika D3. IR spektar liganda  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ Slika D4. IR spektar liganda  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$

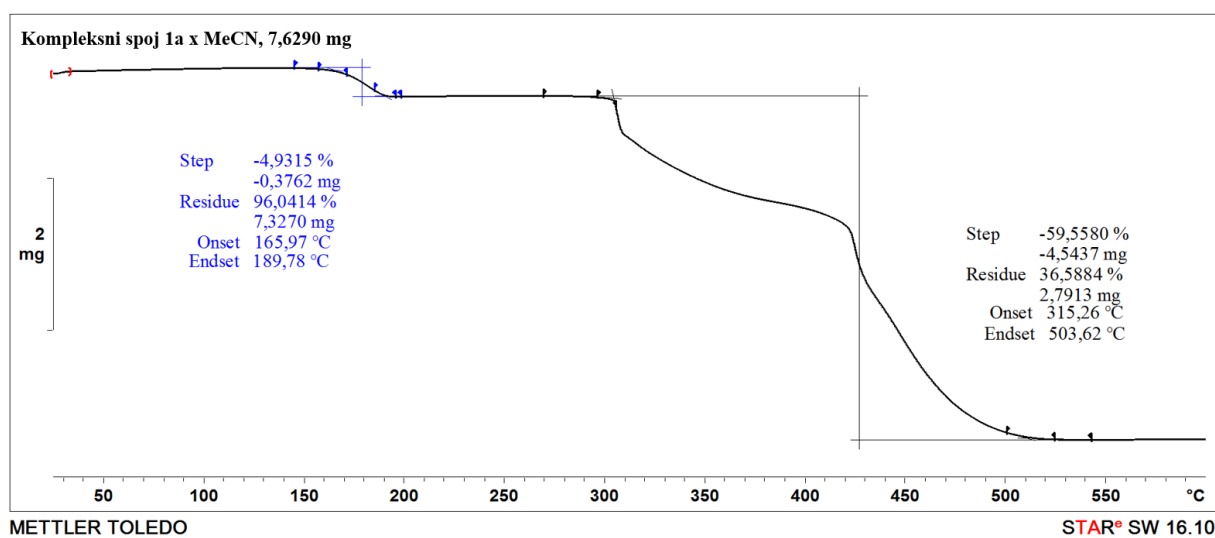
Slika D5. IR spektar mononuklearnog kompleksnog spoja **1**Slika D6. IR spektar dinuklearnog kompleksnog spoja **1a**×MeCN

Slika D7. IR spektar polinuklearnog kompleksnog spoja **1b**×MeCNSlika D8. IR spektar kompleksnog spoja **1a** (nakon sušenja na 160 °C 2 sata)

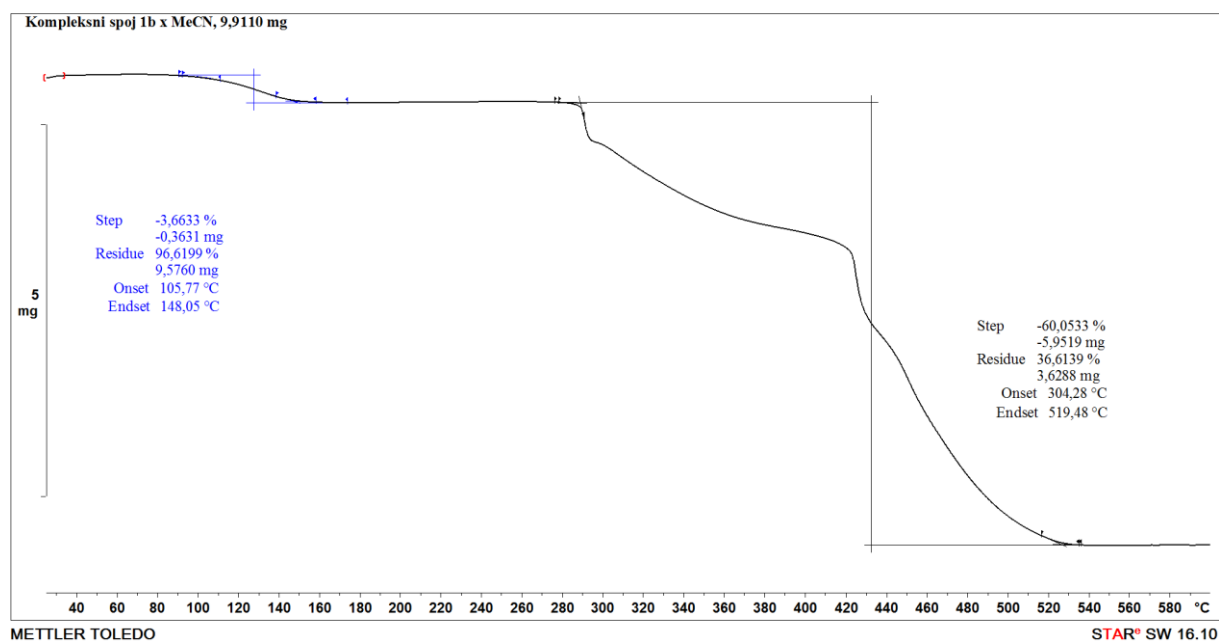
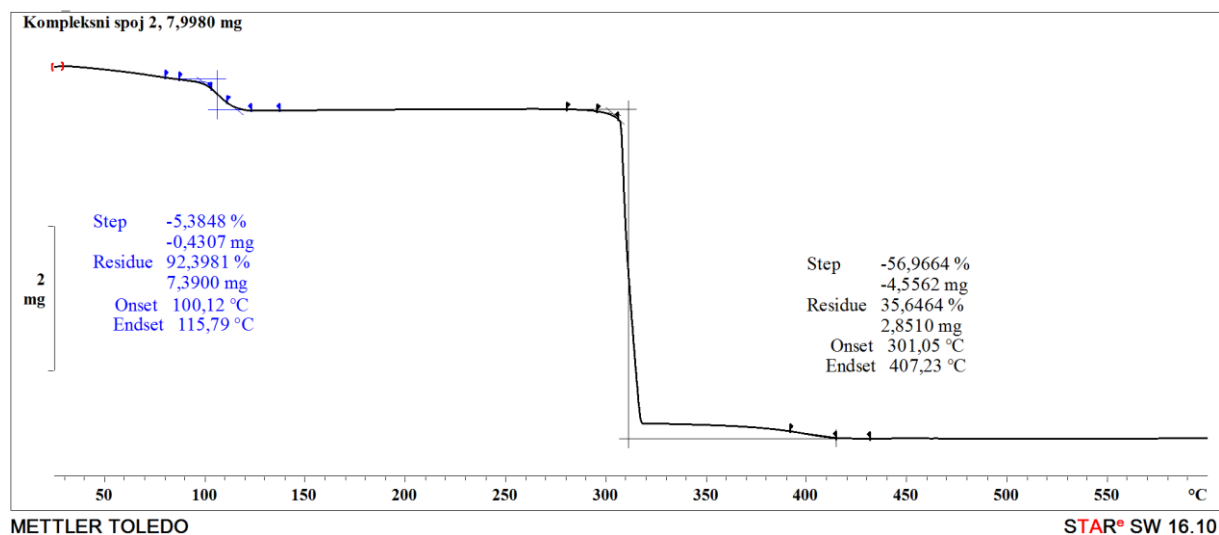
Slika D9. IR spektr kompleksnog spoja **2**Slika D10. IR spektr kompleksnog spoja **2a**

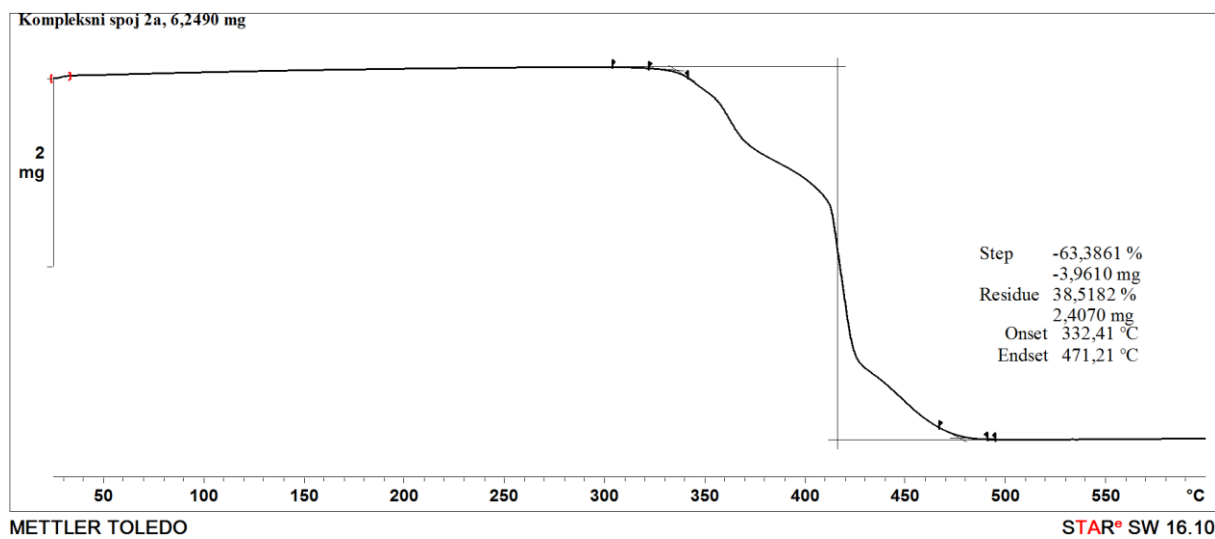


Slika D11. Termogram kompleksnog spoja 1

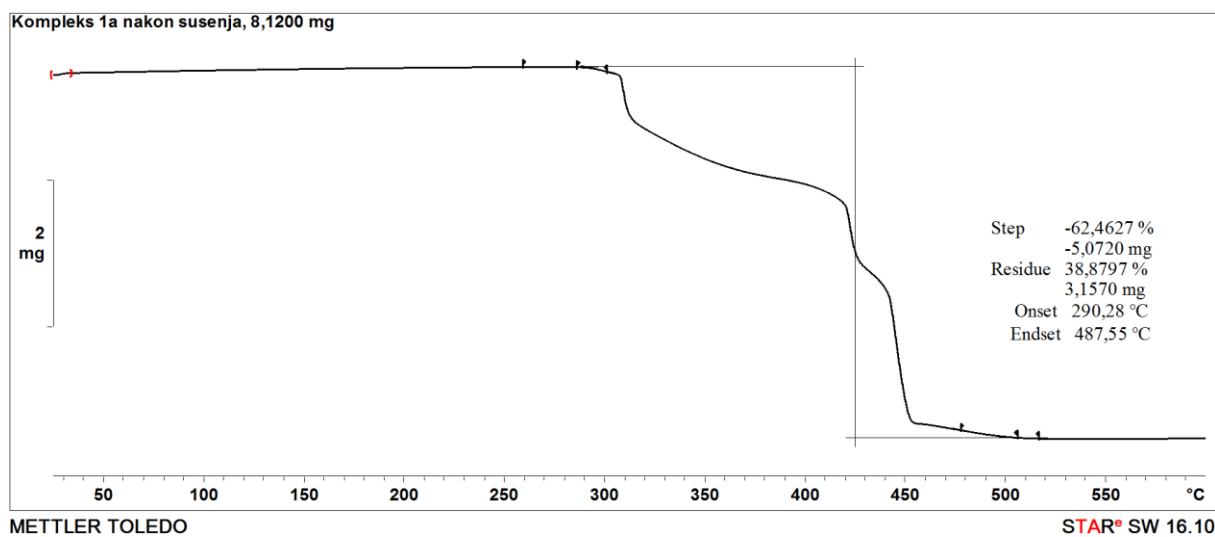


Slika D12. Termogram kompleksnog spoja 1a x MeCN

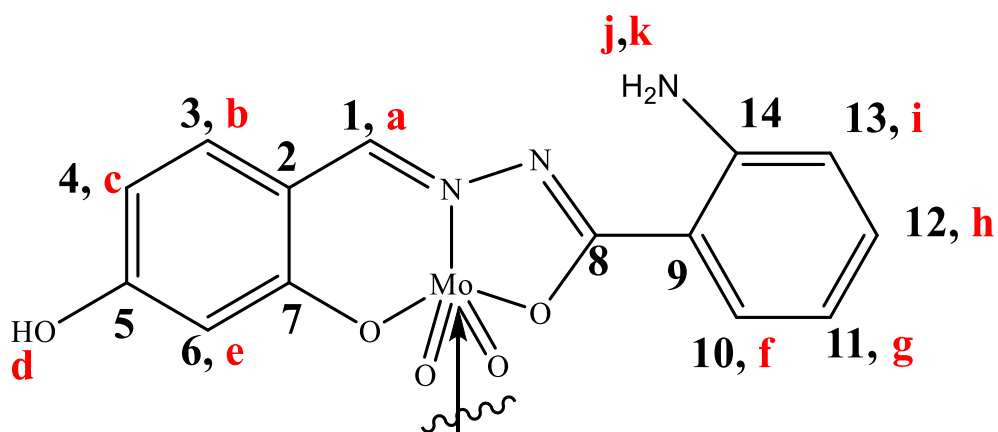
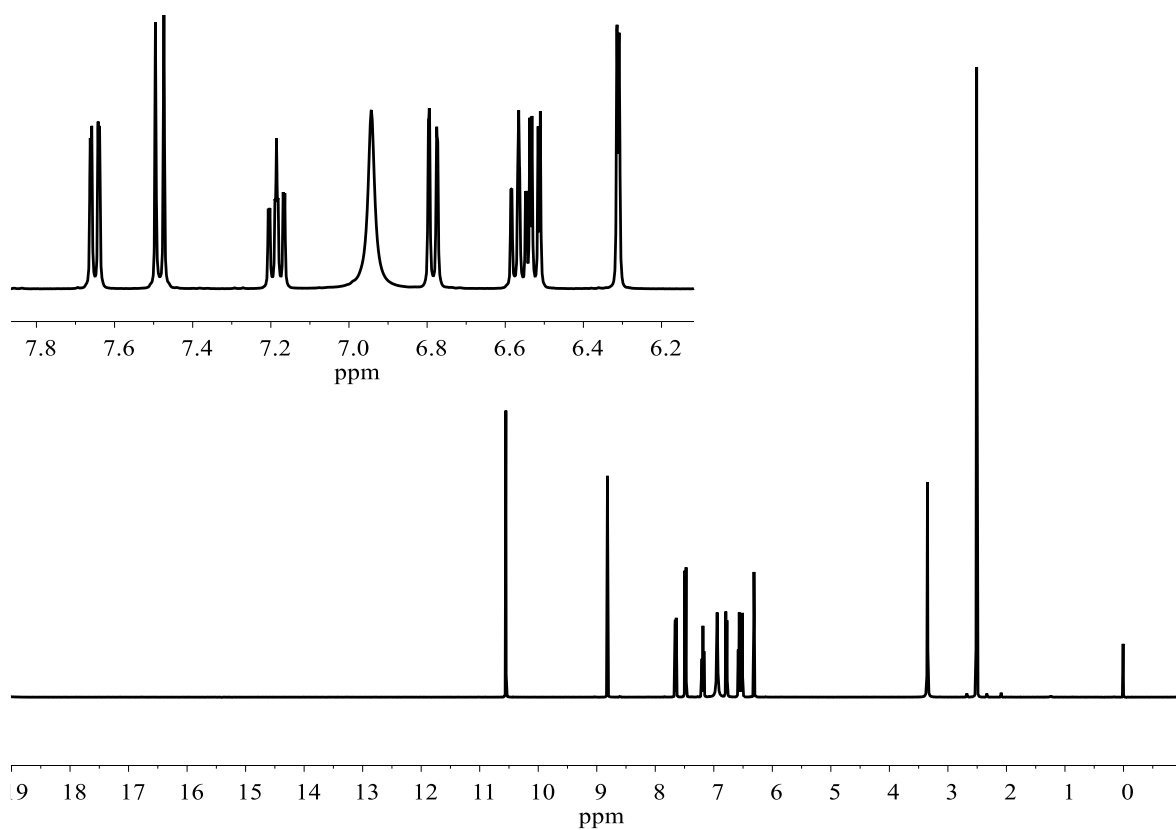
Slika D13. Termogram kompleksnog spoja **1b**×MeCNSlika D14. Termogram kompleksnog spoja **2**



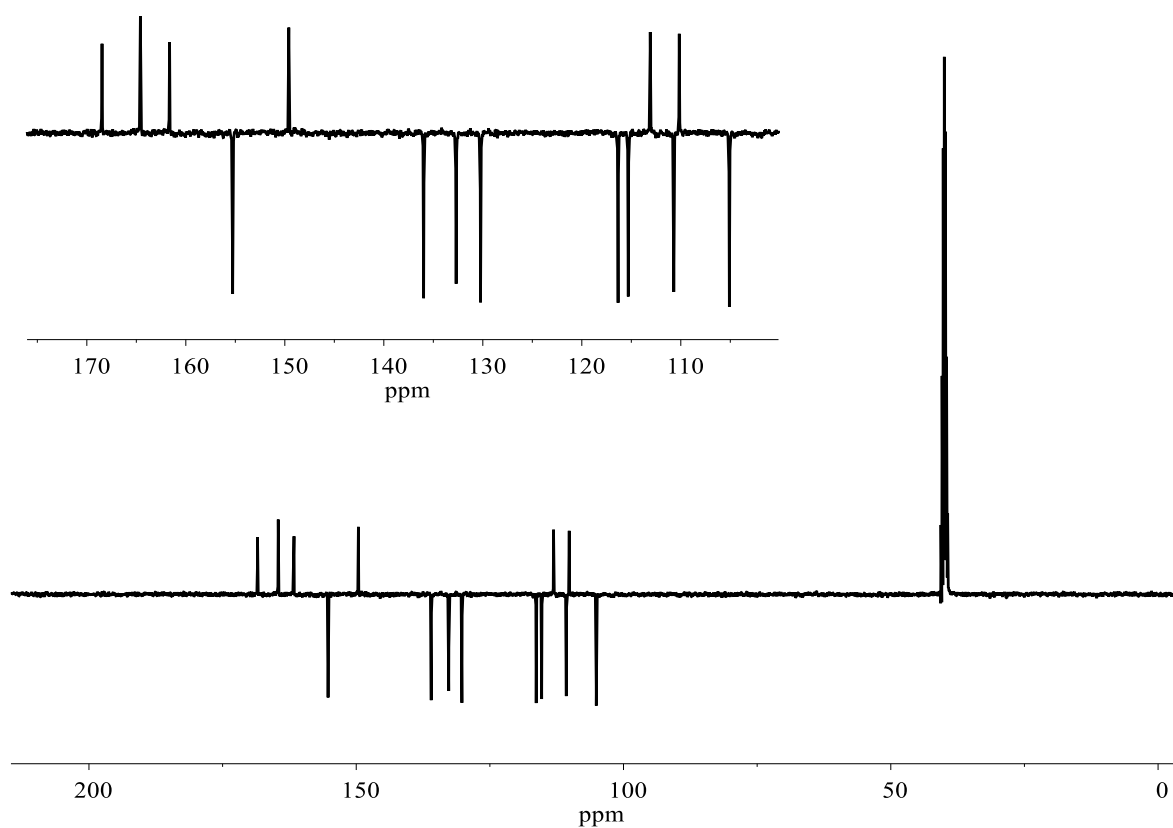
Slika D15. Termogram kompleksnog spoja 2a



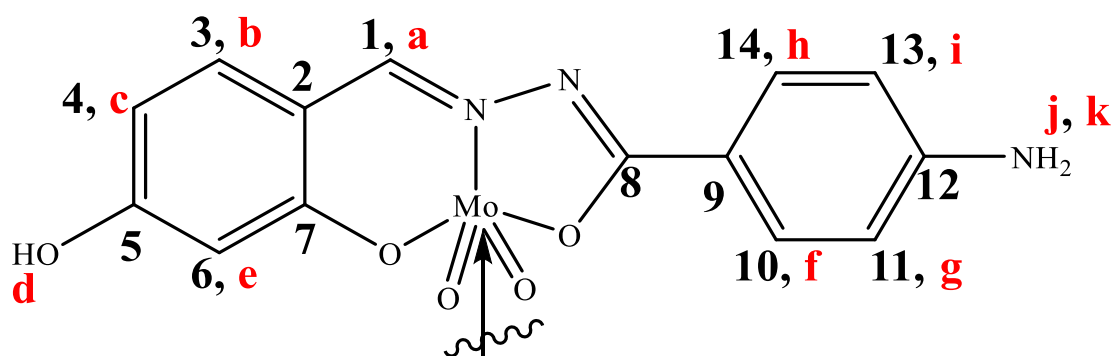
Slika D16. Termogram kompleksnog spoja 1a (nakon sušenja na 160 °C 2 sata)

Slika D17. Strukturni prikaz monomerne jedinice kompleksnog spoja **1a**Slika D18.  $^1\text{H}$  NMR spektar kompleksnog spoja **1a** s uvećanim prikazom signala na pomacima od 6,2 do 7,8 ppm

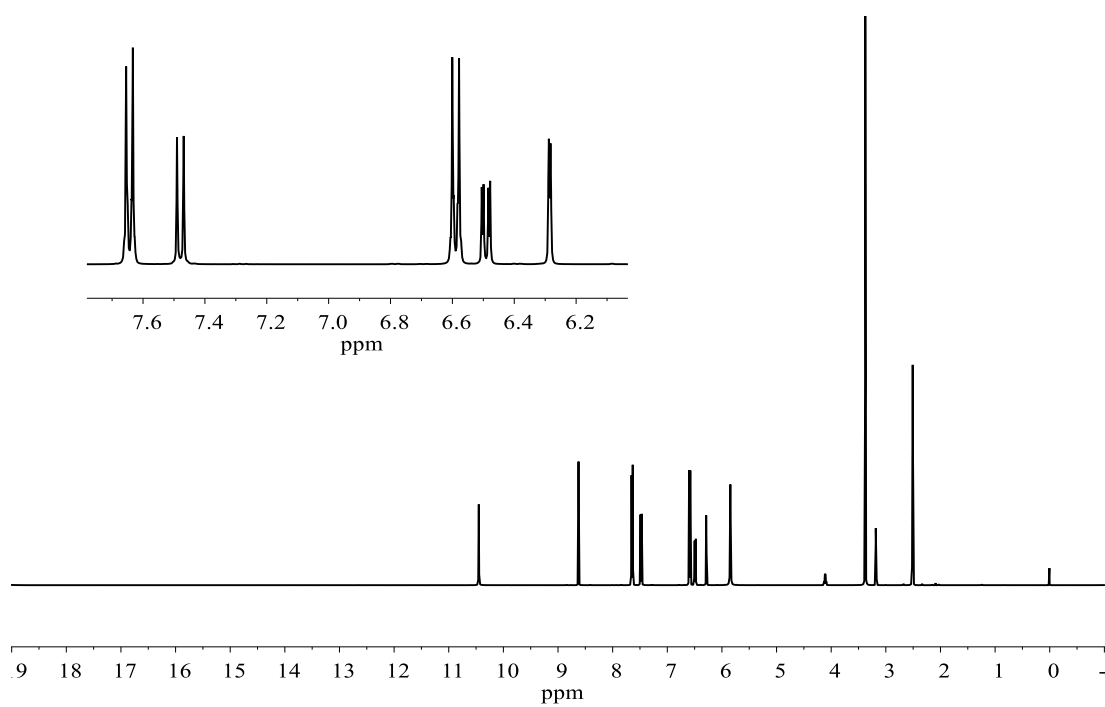




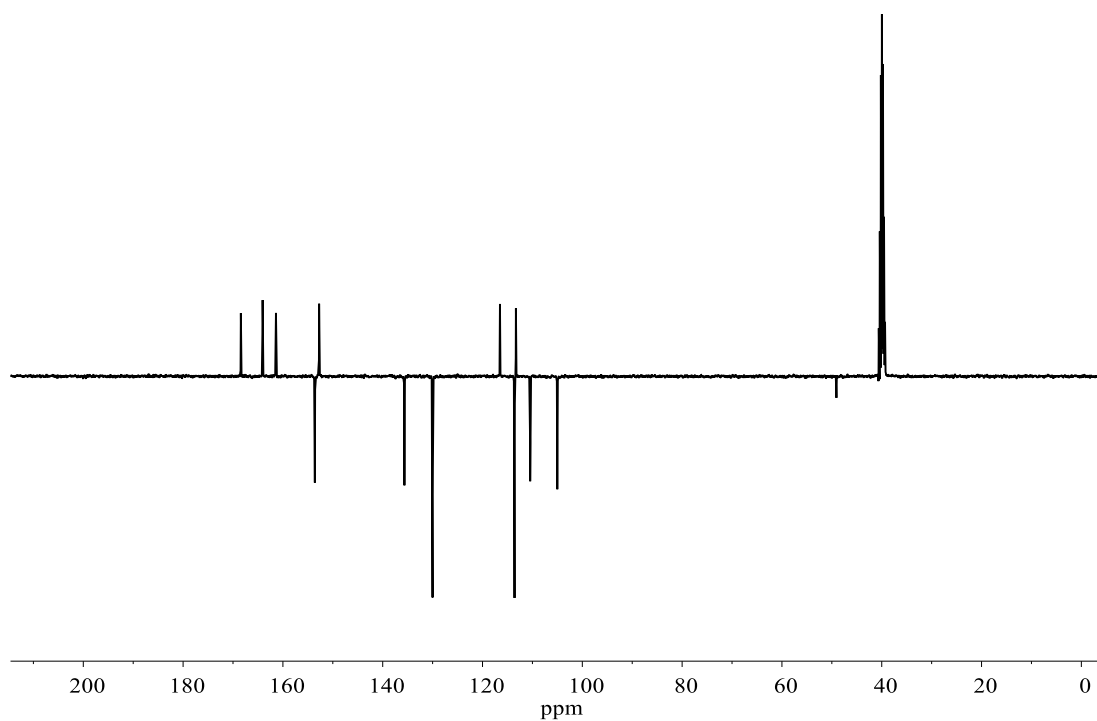
Slika D19.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar kompleksnog spoja **1a** s uvećanim prikazom signala od 100 do 175 ppm koji odgovaraju signalima molekule kompleksnog spoja



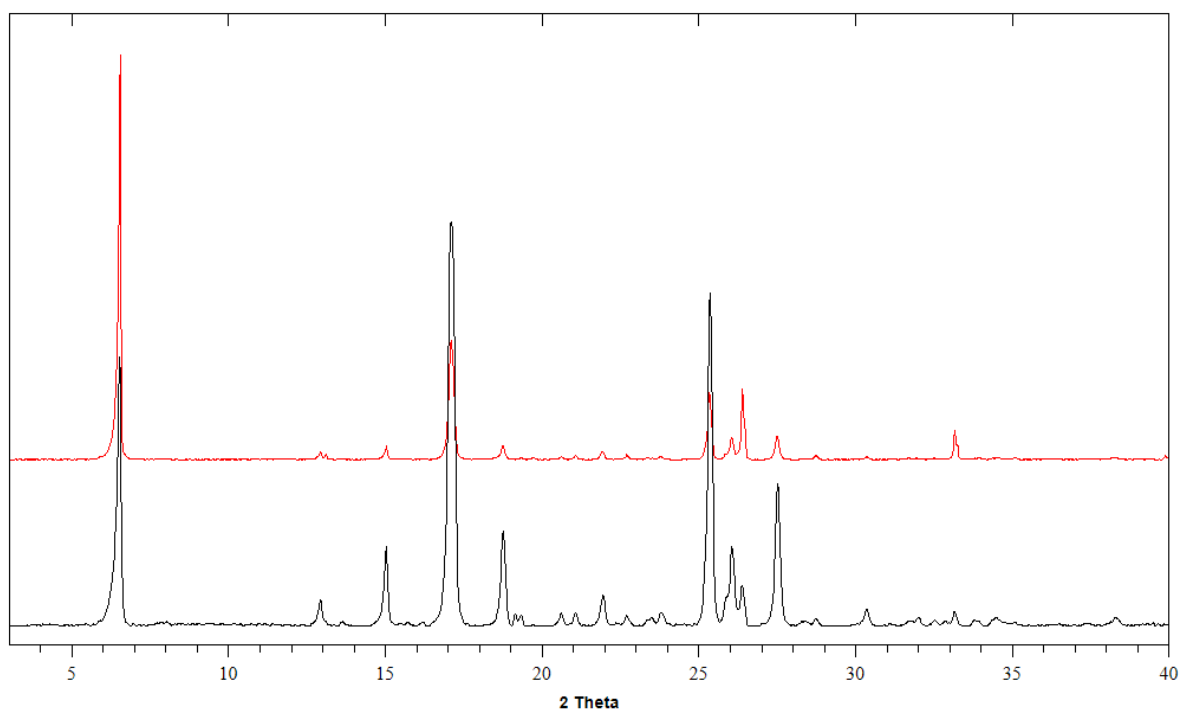
Slika D20. Strukturni prikaz monomerne jedinice kompleksnog spoja **2a**



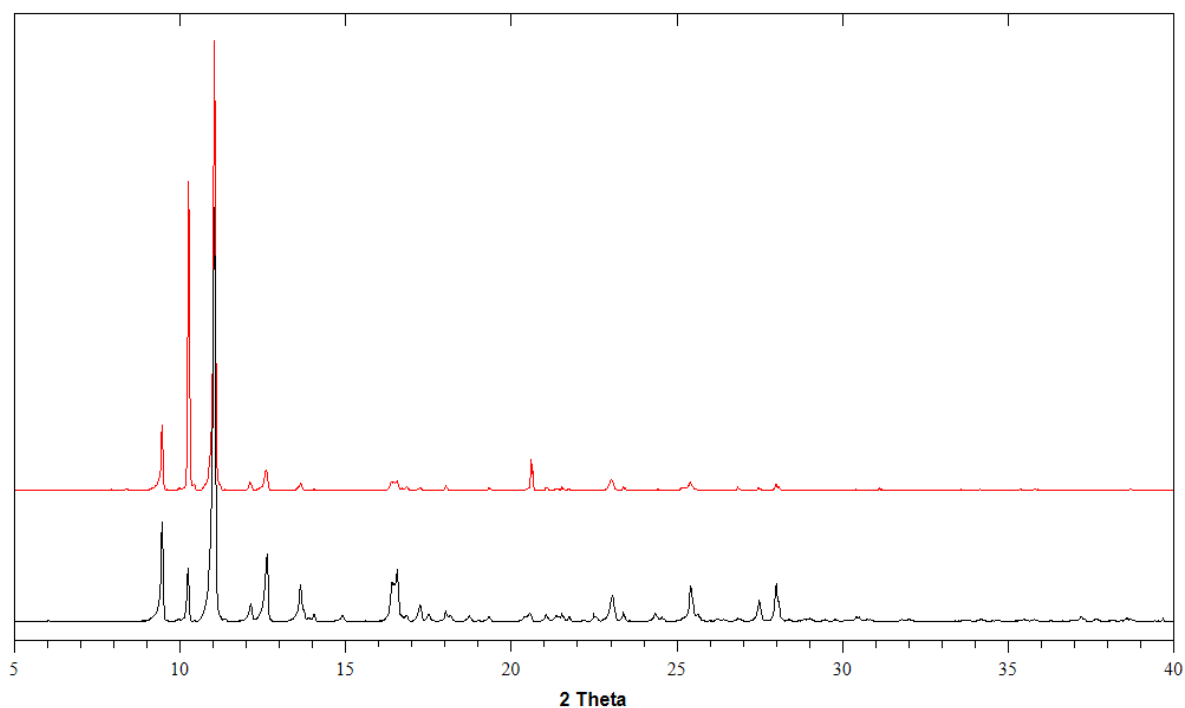
Slika D21.  $^1\text{H}$  NMR spektar kompleksnog spoja **2a** s uvećanim prikazom signala od 6,1 do 7,8 ppm



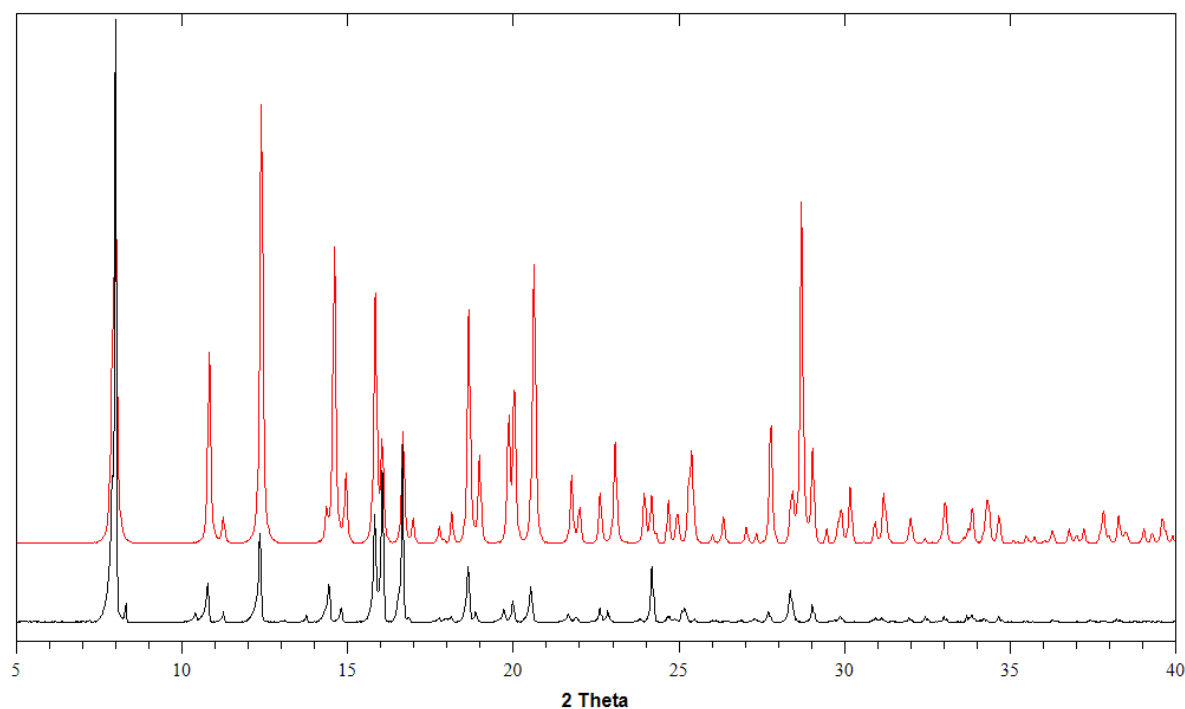
Slika D22.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar kompleksnog spoja **2a**



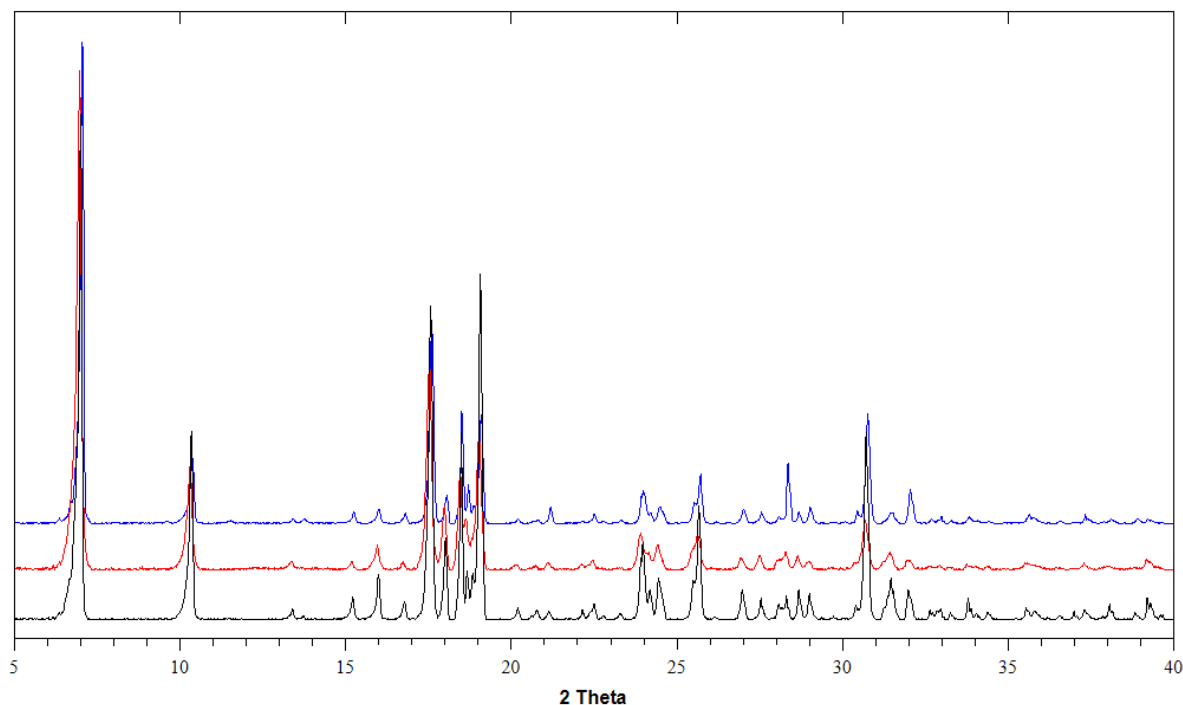
Slika D23. Usporedba difraktograma praha liganda  $H_2L^2$  dobivenog mehanokemijskom sintezom nakon 50 min mljevenja (crno) i difraktograma praha liganda  $H_2L^2$  dobivenog otopinskom sintezom (crveno)



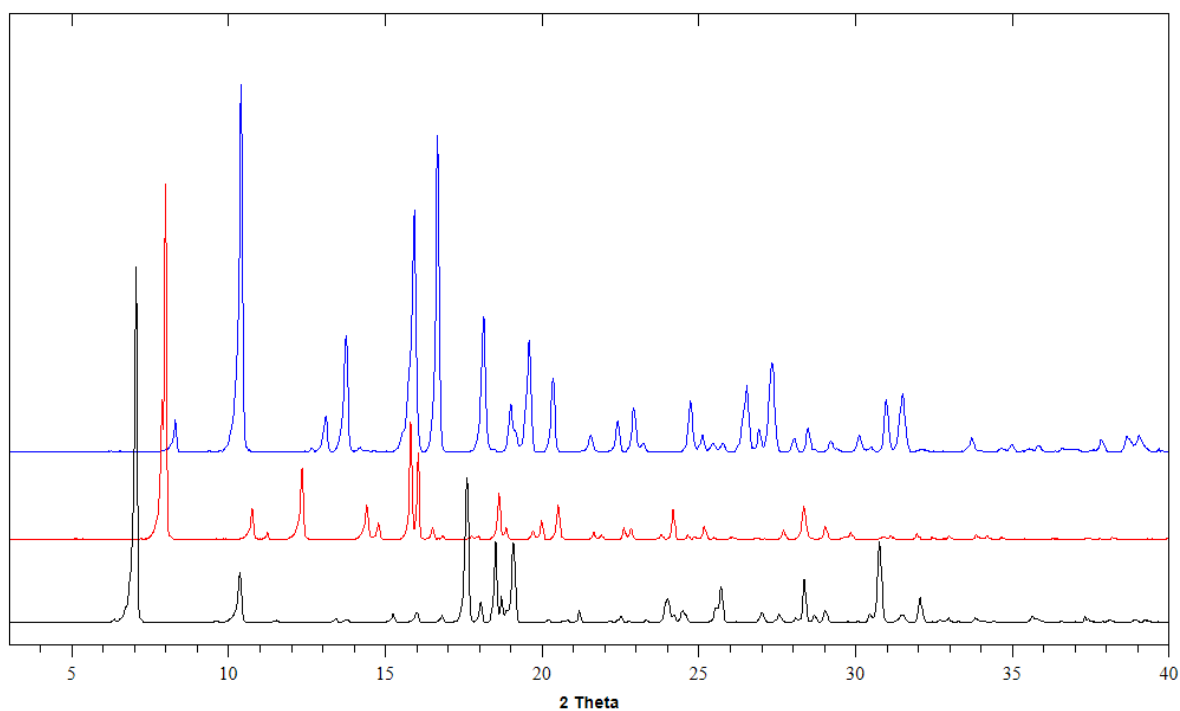
Slika D24. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja **1** dobivenog iz otopine (crno) i pretaloživanjem kompleksnog spoja  $1a \cdot MeCN$  u metanolu (crveno)



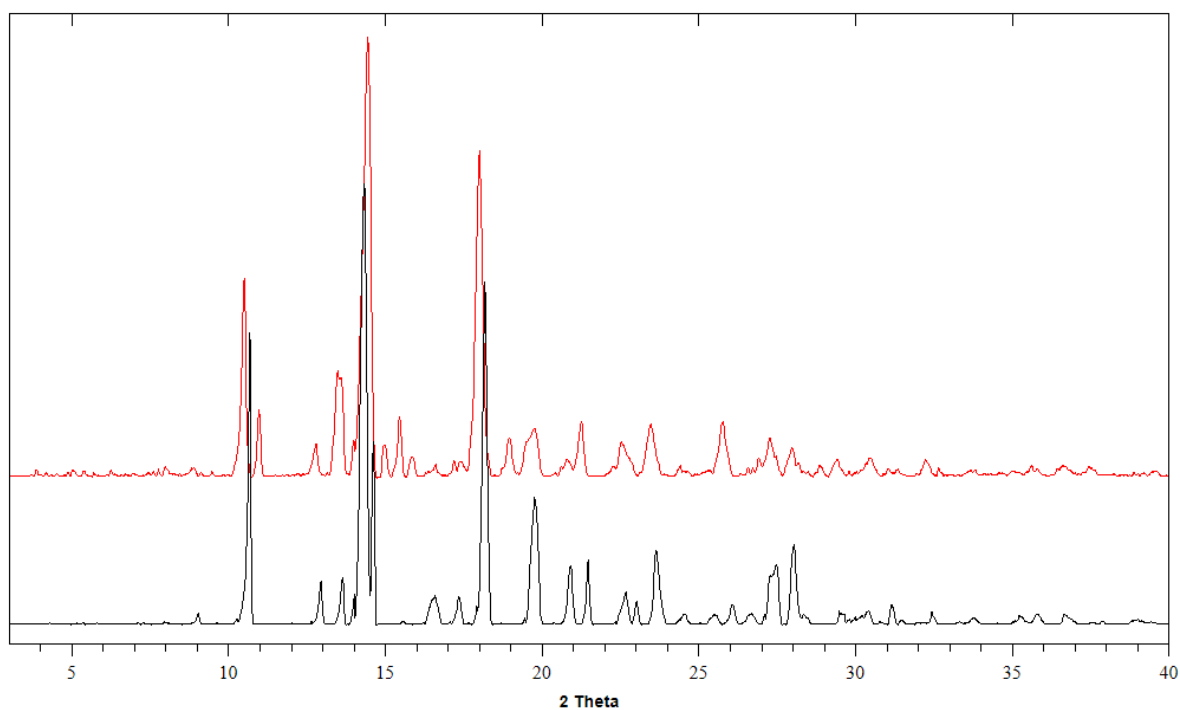
Slika D25. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja  $1a \cdot MeCN$  dobivenog iz otopine (crno) i izračunatog difraktograma praha iz podataka dobivenih rendgenskom strukturnom analizom (crveno)



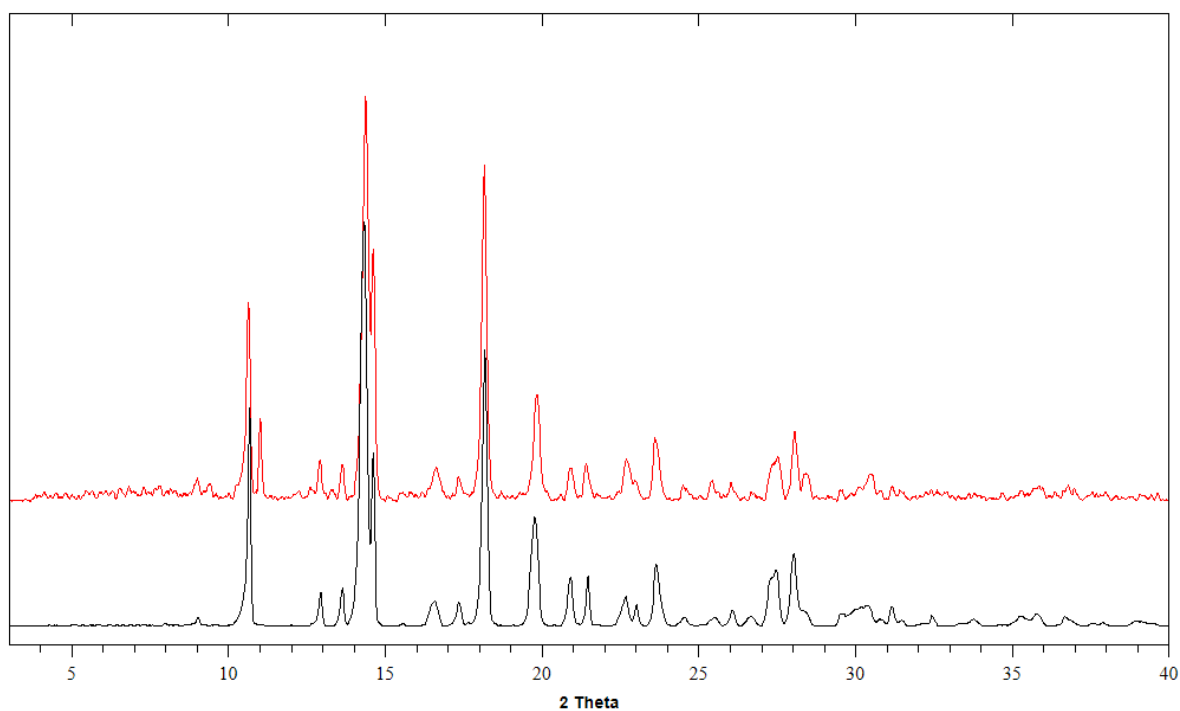
Slika D26. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja  $1b \cdot MeCN$  dobivenog sintezom iz otopine (crno), mehanokemijskom sintezom (crveno) i pretaloživanjem  $1b$  u acetonitrilu (plavo)



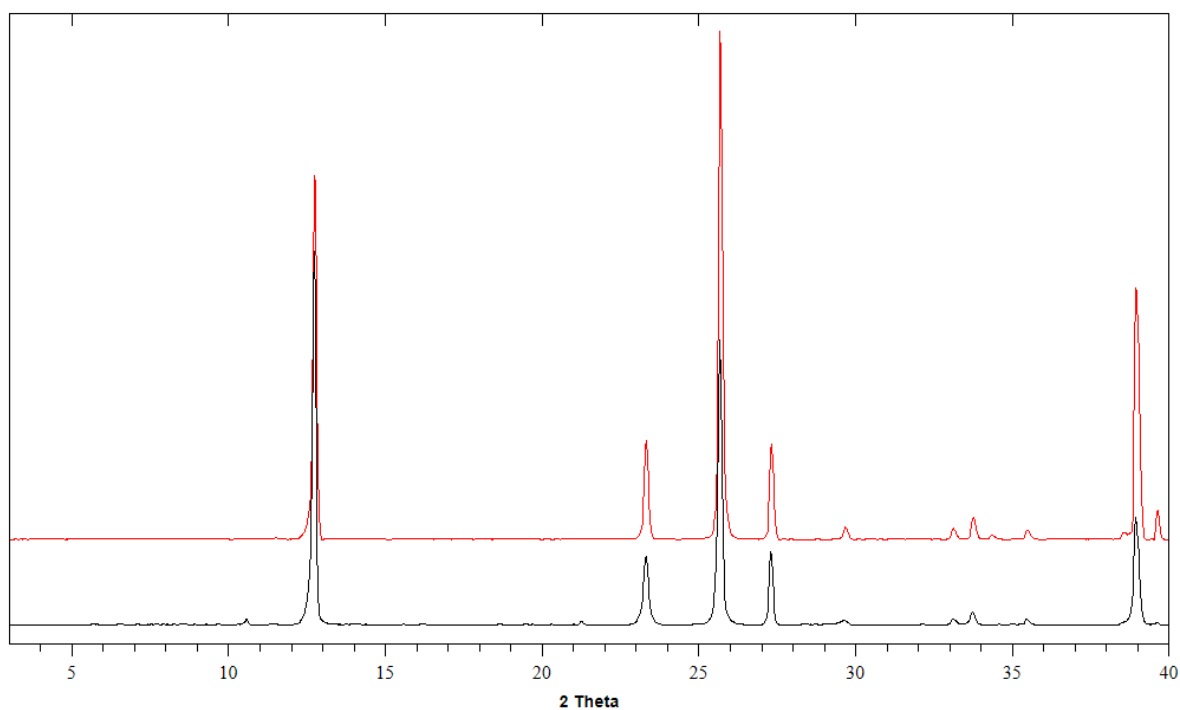
Slika D27. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja **1b**×MeCN (crno), kompleksnog spoja **1a**×MeCN (crveno) i kompleksnog spoja **1a** (plavo)



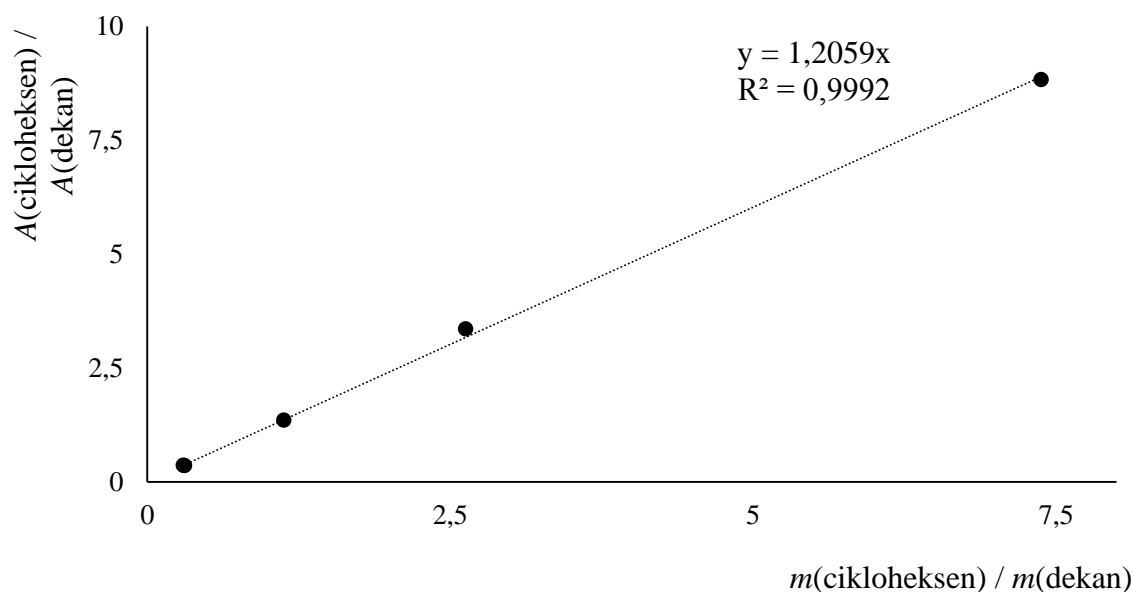
Slika D28. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja **2a** (crno) i kompleksnog spoja **2** grijanog na 150 °C 2 sata (crveno)



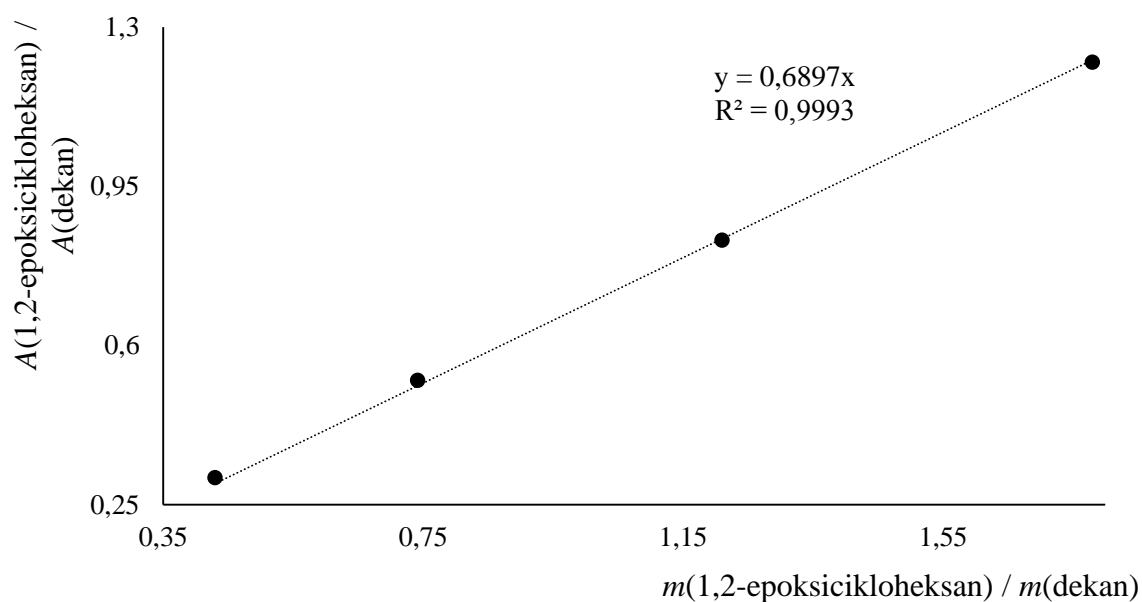
Slika D29. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja **2a** dobivenog sintezom iz otopine (crno) i kompleksnog spoja **2a** dobivenog pretaloživanjem kompleksnog spoja **2** u acetonitrilu (crveno)



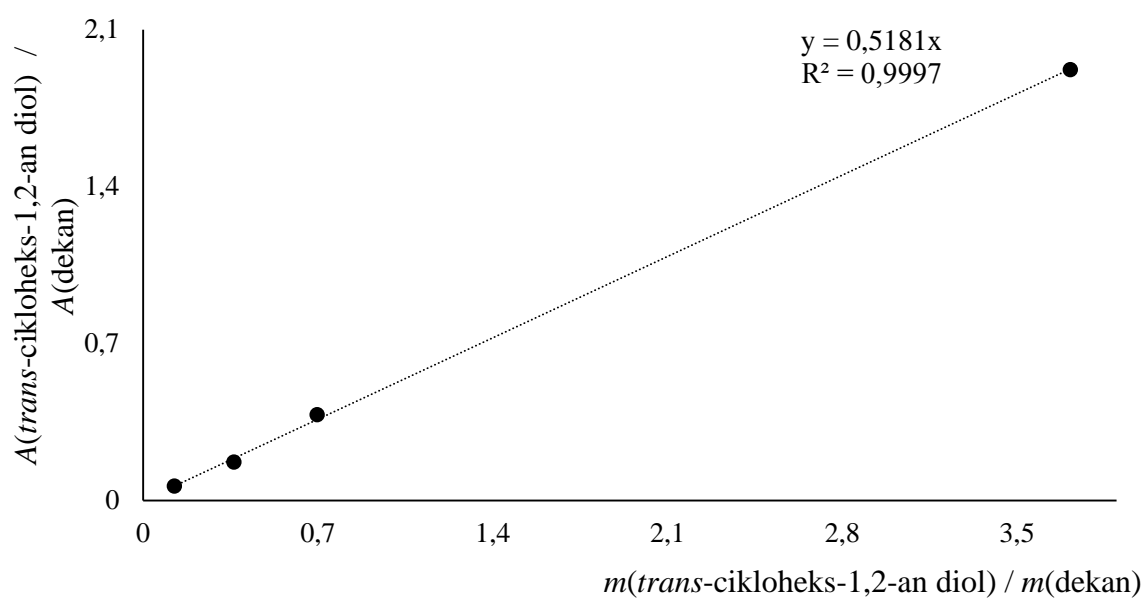
Slika D30. Usporedba difraktograma praha komercijalno dostupnog  $\text{MoO}_3$  (crno) i uzorka preostalog nakon termogravimetrijske analize  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$  (crveno)



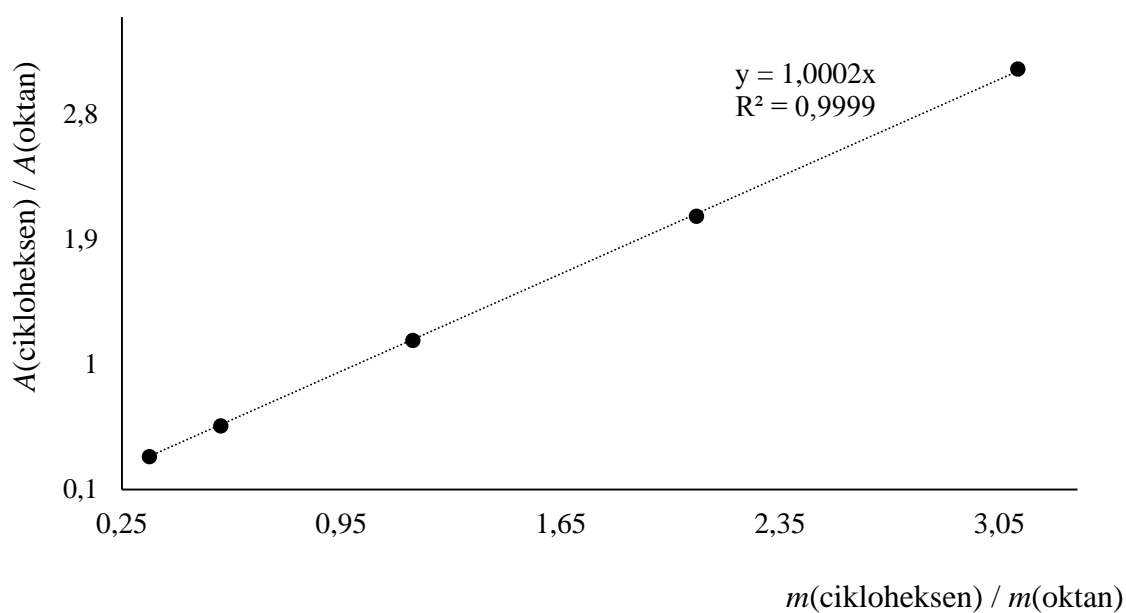
Slika D31. Kalibracijska krivulja za cikloheksen, dobivena mjerenjima metodom plinske kromatografije uz dekan kao unutarnji standard



Slika D32. Kalibracijska krivulja za 1,2-epoksicikloheksan, dobivena mjerenjima metodom plinske kromatografije uz dekan kao unutarnji standard

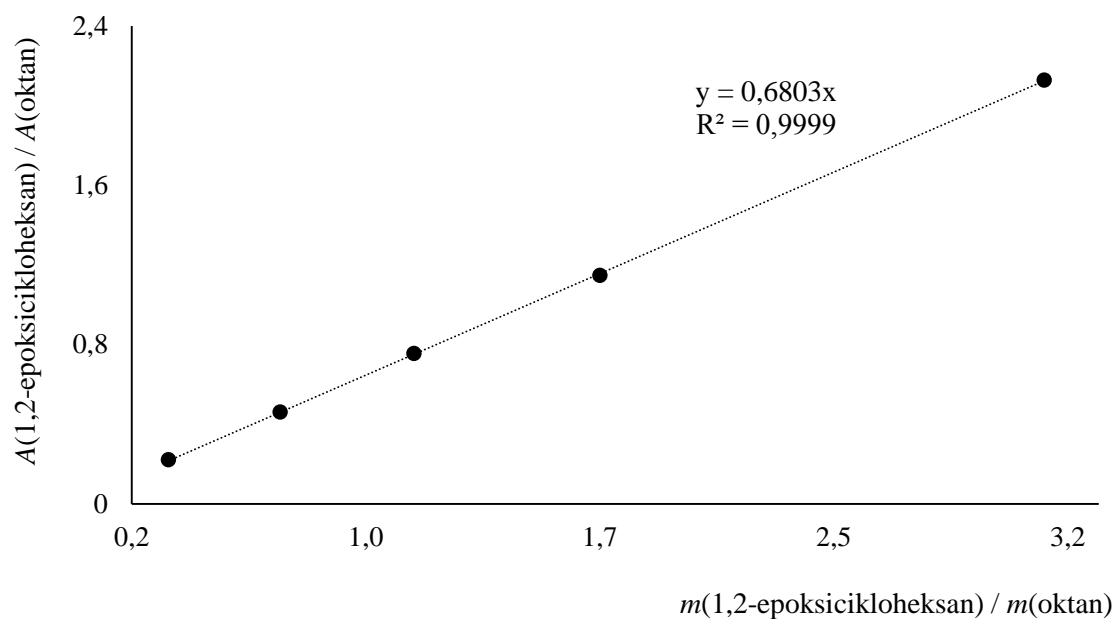


Slika D33. Kalibracijska krivulja za *trans*-cikloheks-1,2-an diol, dobivena mjerenjima metodom plinske kromatografije uz dekan kao unutarnji standard

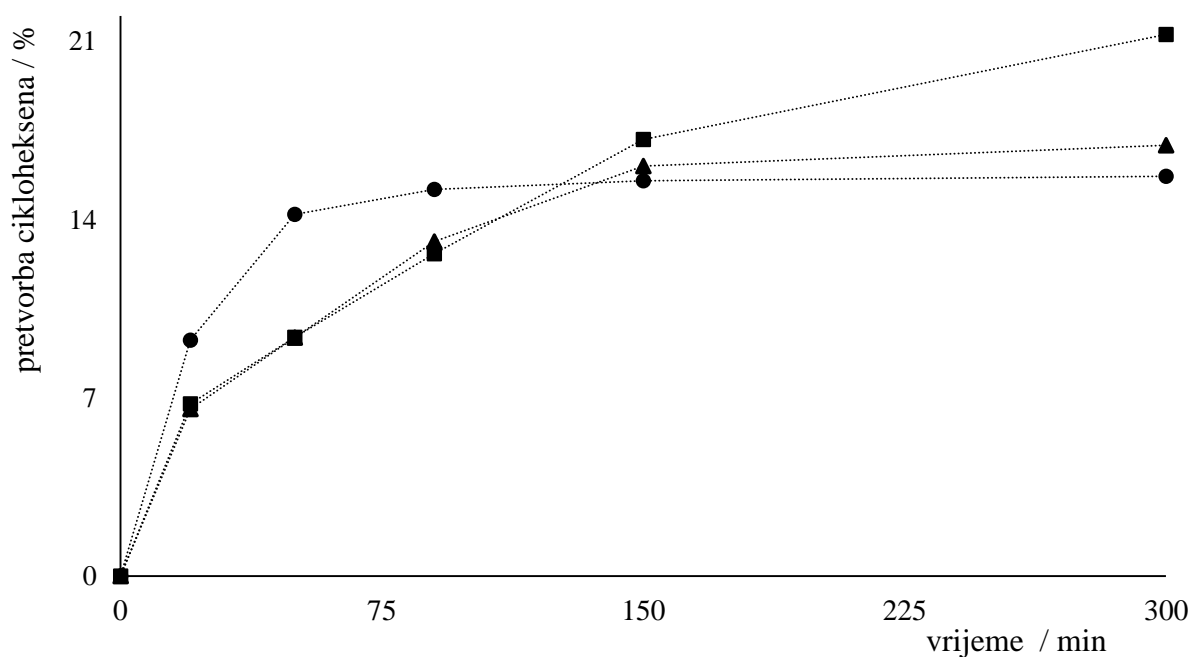


Slika D34. Kalibracijska krivulja za cikloheksen, dobivena mjerenjima metodom plinske kromatografije uz oktan kao unutarnji standard



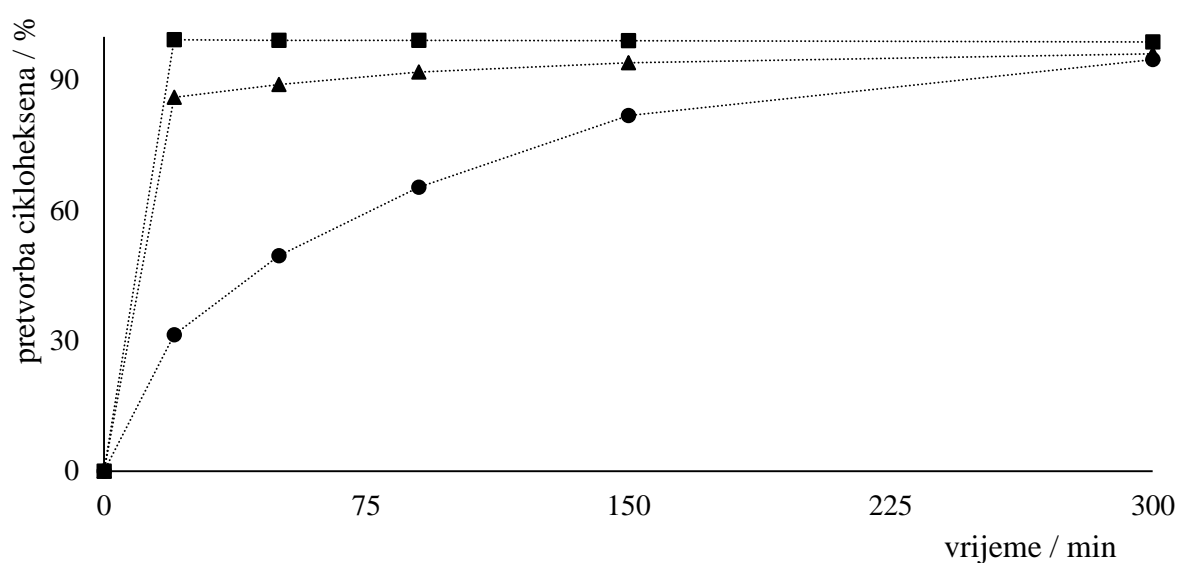


Slika D35. Kalibracijska krivulja za 1,2-epoksicikloheksan, dobivena mjerenjima metodom plinske kromatografije uz oktan kao unutarnji standard

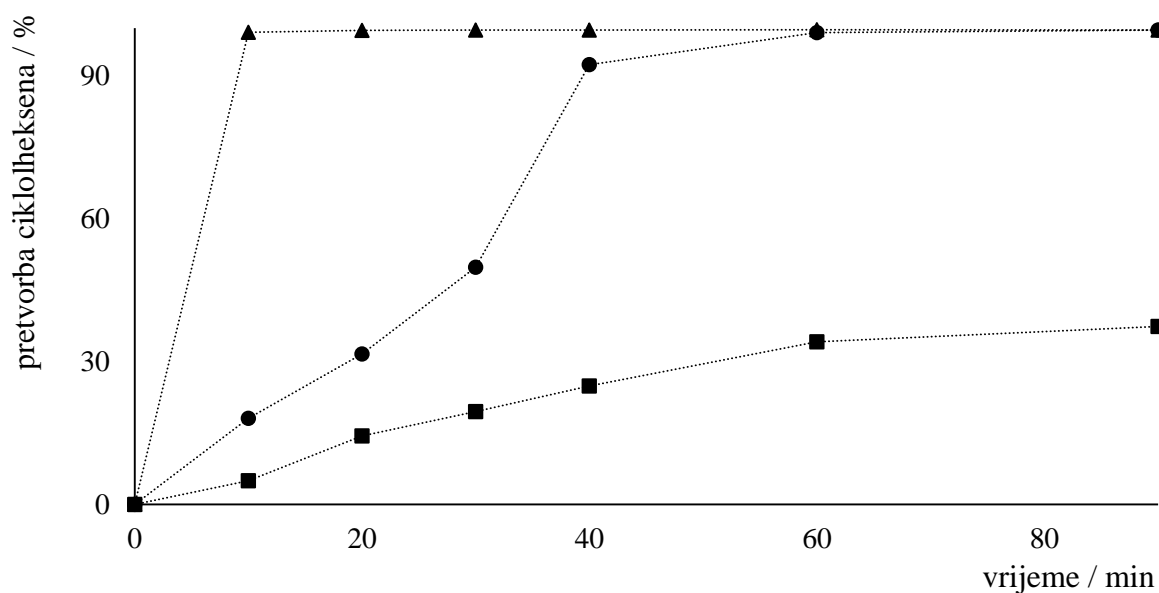


Slika D36. Pretvorba cikloheksena u vremenu uz Mo(VI) kompleksne spojeve kao katalizatore. Udio katalizatora je 0,25 %, a kao oksidans je korišten  $\text{H}_2\text{O}_2$  gdje ▲ odgovara kompleksnom spoju **1a** x MeCN, ● kompleksnom spoju **1b** x MeCN, a ■ kompleksnom spoju

**2a**



Slika D37. Pretvorba cikloheksena u vremenu uz Mo(VI) kompleksne spojeve kao katalizatore. Udio katalizatora je 0,25 %, a kao oksidans je korištena vodena otopina TBHP, gdje ▲ odgovara kompleksnom spoju **1a**×MeCN, • kompleksnom spoju **1b**×MeCN, a ■ kompleksnom spoju **2a**



Slika D38. Pretvorba cikloheksena u vremenu uz Mo(VI) kompleksne spojeve kao katalizatore. Udio katalizatora je 0,25 %, a kao oksidans je korištena otopina TBHP u dekanu, gdje ▲ predstavlja kompleksni spoj **1a**×MeCN, • kompleksni spoj **1b**×MeCN, a ■ kompleksni spoj **2a**

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Arijeta Bafti

Datum rođenja: 27. studenog 1994.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2001–2009 Osnovna škola Antuna Gustava Matoša, Zagreb

2009–2013 XV. Gimnazija, Zagreb

2013–2017 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu

2019 Erasmus+ stručna praksa, CNRS-LCC/IUT, Castres

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka