

# Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena s tridentatnim ONO donorskim ligandima

---

**Kujundžić, Matej**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*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:217:131684>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-19**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Matej Kujundžić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA  
KOMPLEKSNIH SPOJEVA MOLIBDENA S  
TRIDENTATNIM ONO DONORSKIM  
LIGANDIMA**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2021.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za Opću i anorganski kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Višnje Vrdoljak i neposrednim voditeljstvom mag. chem. Mirne Mandarić.

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

## Zahvale

Želio bih se zahvaliti svojoj mentorici, prof. dr. sc. Višnji Vrdoljak na strpljenju, pomoći ali i razumijevanju prilikom pisanja ovog diplomskog rada.

Želim se zahvaliti i neposrednoj voditeljici, mag. chem. Mirni Mandarić na svim savjetima i sugestijama te velikoj pomoći koja je olakšala izradu ovog diplomskog rada.

Želim se zahvaliti svojim roditeljima koji su mi uvijek bila velika podrška u svemu što sam radio.

Hvala Ljubici na pomoći prilikom rada u laboratoriju.

Želio bih se zahvaliti svim svojim prijateljima koji su mi uljepšali sve ove godine studiranja te ih učinili zabavnim i nezaboravnim.

# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Hidrazoni .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Kompleksi molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima .....</b>	<b>4</b>
2.2.1. Mononuklearni kompleksi molibdena(VI).....	5
2.2.2. Dinuklearni i polinuklearni kompleksi molibdena(VI).....	8
<b>2.3. Kompleksi drugih metala s hidrazonskim ligandima .....</b>	<b>12</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>14</b>
<b>3.1. Priprava polaznih spojeva.....</b>	<b>14</b>
3.1.1. Priprava $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ .....	14
3.1.2. Priprava liganda $H_23OHSal-4HBOH$ .....	15
3.1.3. Priprava liganda $H_24OHSal-4HBOH$ .....	15
<b>3.2. Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI) u acetonitrilu.....</b>	<b>15</b>
3.2.1. Sinteza $[MoO_2(3OHSal-4HBOH)]_n$ .....	15
3.2.2. Sinteza $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)]_n$ .....	15
<b>3.3. Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI) u metanolu .....</b>	<b>16</b>
3.3.1. Sinteza $[MoO_2(3OHSal-4HBOH)(MeOH)]$ .....	16
3.3.2. Sinteza $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)(H_2O)]$ .....	16
3.3.3. Sinteza $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)(H_2O)] \cdot MeOH$ .....	17
<b>3.4. Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI) u etanolu.....</b>	<b>17</b>
3.4.1. Sinteza $[MoO_2(3OHSal-4HBOH)(EtOH)]$ .....	17
3.4.2. Sinteza $[MoO_2(3OHSal-4HBOH)(EtOH)] \cdot EtOH$ .....	17
3.4.3. Sinteza $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)(EtOH)]$ .....	18
<b>3.5. Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI) u acetonu .....</b>	<b>18</b>
3.5.1. Sinteza $[MoO_2(3OHSal-4HBOH)(H_2O)] \cdot (CH_3)_2CO$ .....	18
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1. Ligandi <math>H_23OHSal-4HBOH</math> i <math>H_24OHSal-4HBOH</math>.....</b>	<b>19</b>
<b>4.2. Kompleksi molibdena(VI) .....</b>	<b>19</b>
4.2.1. Termogravimetrijska i elementna analiza.....	29
4.2.2. Spektroskopska analiza.....	34

---

4.2.3. <i>Analiza nuklearnom magnetskom rezonancijom</i> .....	36
<b>§ 5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>40</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI)</b> .....	<b>41</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI</b> .....	<b>42</b>
<b>§ 8. DODATAK</b> .....	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>XXXIV</b>



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPLEKSNIH SPOJEVA MOLIBDENA S TRIDENTATNIM ONO DONORSKIM LIGANDIMA

Matej Kujundžić

U ovom diplomskom radu ispitani su uvjeti pripreve kompleksnih spojeva molibdena(VI) s tridentatnim *ONO* donorskim ligandima. Ispitane su reakcije *bis*(pentan-2,4-dionato)dioksomolibdena(VI) i *N'*-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazona ( $H_2OHSal-4HBOH$ ) te *N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazona ( $H_2OHSal-4HBOH$ ) u metanolu, etanolu, acetonitrilu i acetonu. Kompleksi su priređeni pomoću klasične otopinske i solvothermalne sinteze. Reakcijom u metanolu, etanolu i acetonu su dobiveni mononuklearni spojevi opće formule  $[MoO_2(3OHSal-4HBOH)(D)]$  i  $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)(D)]$  ( $D =$  metanol, etanol ili voda), od kojih su neki izolirani kao solvati. Reakcijom u acetonitrilu su dobiveni polimeri  $[MoO_2(3OHSal-4HBOH)]_n$  i  $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)]_n$ . Reakcijom polimera s metanolom i etanolom nastali su odgovarajući monomeri. Kompleksi molibdena su okarakterizirani pomoću infracrvene spektroskopije, termogravimetrijske i kemijske analize, pomoću difrakcije rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku kao i pomoću nuklearne magnetske rezonancije.

(69 stranica, 65 slika, 12 tablica, 14 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: hidrazoni, kompleksi molibdena(VI)

Mentor: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak  
Neposredni voditelj: Mirna Mandarić, mag. chem.

Ocjenitelji:

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

Datum diplomskog ispita: 26. veljače 2021.



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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MOLYBDENUM COMPLEXES WITH TRIDENTATE *ONO* DONOR LIGANDS

Matej Kujundžić

In this Diploma thesis the reaction conditions to obtain molybdenum(VI) complexes with tridentate *ONO* donor ligands were investigated. Reactions of *N'*-(2,3-dihydroxybenzylidene)-4-hydroxybenzhydrazone ( $H_23OHSal-4HBOH$ ) and *N'*-(2,4-dihydroxybenzylidene)-4-hydroxybenzhydrazone ( $H_24OHSal-4HBOH$ ) with *bis*(pentane-2,4-dionato)dioxomolybdenum(VI) were carried out by using methanol, ethanol, acetonitrile and acetone as solvents. The complexes were prepared by conventional solution-based and solvothermal synthesis. Reactions in methanol, ethanol and acetone resulted in the formation of mononuclear complexes of the general formulae  $[MoO_2(3OHSal-4HBOH)(D)]$  and  $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)(D)]$  ( $D =$  methanol, ethanol or water), some of which were obtained as solvates. Reactions in acetonitrile resulted in the formation of polymers  $[MoO_2(3OHSal-4HBOH)]_n$  and  $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)]_n$ . Transformation of polymers into the corresponding monomers were achieved in methanol and ethanol. The obtained complexes were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric and chemical analysis, by powder X-ray diffraction and by nuclear magnetic resonance.

(69 pages, 65 figures, 12 tables, 14 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: hydrazones, molybdenum(VI) complexes

Mentor: Dr. Višnja Vrdoljak, Professor  
Assistant mentor: Mirna Mandarić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Višnja Vrdoljak, Professor
  2. Dr. Tomica Hrenar, Professor
  3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
- Substitute: Dr. Jana Pisk, Assistant Professor

Date of exam: 26 February 2021.



## § 1. UVOD

Kompleksi molibdena su zanimljivi zbog svoje raznolikosti ali i potencijalne primjene kao katalizatori. Istraživanja molibdenovih kompleksa su i od velike važnosti u području biokemije obzirom da je molibden esencijalni element, a kompleksi predstavljaju dobre modelne sustave za proučavanje enzima na bazi molibdena. Spojevi molibdena se nalaze u mnogim oksidacijskim stanjima, a najstabilnije je +VI. Molibden(VI) je u mnogim kompleksima prisutan kao  $\text{MoO}_2^{2+}$  kod kojeg su dva kisikova atoma u *cis* položaju. Na  $\text{MoO}_2^{2+}$  jezgru se često vežu tridentatni donorski ligandi, dok je na šesto koordinacijsko mjesto vezana molekula otapala. Geometrija takvih kompleksa se često može opisati deformiranim oktaedrom.

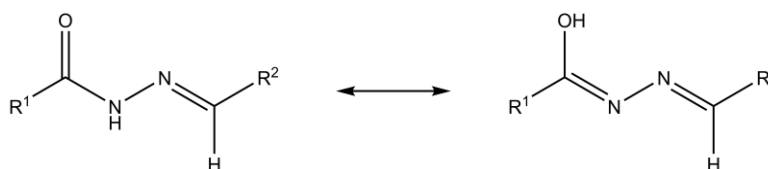
U okviru ovog diplomskog rada ispitani su uvjeti nastajanja kompleksa molibdena(VI) s ligandima koji sadrže O i N donorne atome. U tu svrhu provedene su reakcije hidrazona sa spojevima molibdena(VI). Kao ishodna supstancija upotrijebljen je  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ . Ispitan je i utjecaj otapala i ishodnih spojeva na tijek reakcije. Kompleksi  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$ ,  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$ ,  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ ,  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$  te kompleks  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  su okarakterizirani pomoću IR spektroskopije, termičke analize, difrakcijom rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku. Za analizu strukture liganada, kao i polimernih spojeva je upotrijebljena i nuklearna magnetska rezonancija.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Hidrazoni

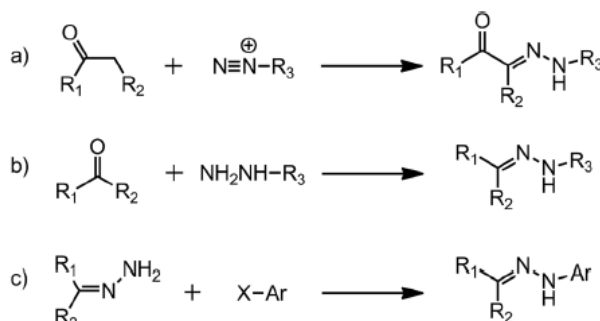
Hidrazoni su organski spojevi opće formule  $R^1R^2C=NNR^3R^4$ , pri čemu oznaka R može predstavljati alkilnu ili arilnu skupinu. Često je jedna od skupina  $R^3$  ili  $R^4$  vodik, a ako spoj posjeduje acilnu skupinu, u otopinama je moguća i tautomerija (slika 1).

Prilikom kompleksiranja na metal često dolazi do reverzibilne protonacije, pa tako hidrazoni mogu biti vezani kao neutralni ligandi,  $H_2L$ , ili kao jednostruko deprotonirani hidrazonato  $HL^-$  ili dvostruko deprotonirani, hidrazidato  $L^{2-}$  ligandi.



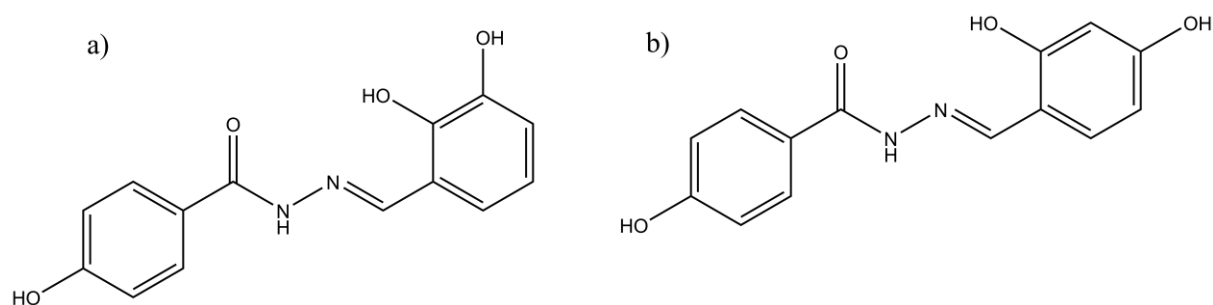
Slika 1. Tautomerni oblici hidrazona.

Hidrazoni, zbog svoje strukturne raznolikosti, nalaze primjenu u organskoj kemiji ali i kemiji kompleksnih spojeva. Pogodni su i za razvoj molekulskih prekidača, u okviru razvoja pametnih materijala. Također nalaze primjenu u medicinskoj biokemiji zbog opažene biološke aktivnosti.<sup>1</sup> Ovu vrstu spojeva moguće je dobiti reakcijom hidrazina ili njegovih derivata i aldehida ili ketona, reakcijom nesupstituiranih hidrazona i aril-halogenida te Japp-Klingemannovom reakcijom, odnosno, reakcijom  $\beta$ -keto estera i diazonijevih soli (slika 2).<sup>2,3</sup>



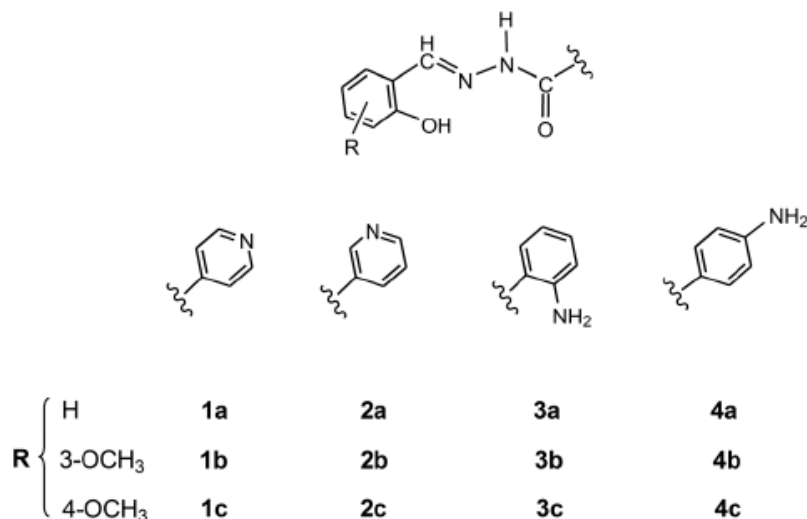
Slika 2. Sintaza hidrazona: a) Japp-Klingemannovom reakcijom, b) reakcijom hidrazina s aldehydom/ketonom, c) supstitucijom aril-halogenida i nesupstituiranih hidrazona

Često korišteni hidrazoni su oni izvedeni iz salicilaldehida. Primjer jednog takvog hidrazona je  $H_24OHSal-4HBOH$ , koji je dobiven reakcijom 4-hidroksibenzhidrazida i 2,4-dihidroksibenzaldehida refluksiranjem u etanolu uz dodatak manje količine kiseline.<sup>4</sup> Kako se ovi spojevi često koordiniraju preko dva kisikova i jednog dušikovog atoma, često ih se naziva i *ONO* donorskim ligandima. Uz navedeni hidrazon, u ovom radu je sintetiziran i  $H_23OHSal-4HBOH$  ligand (slika 3).



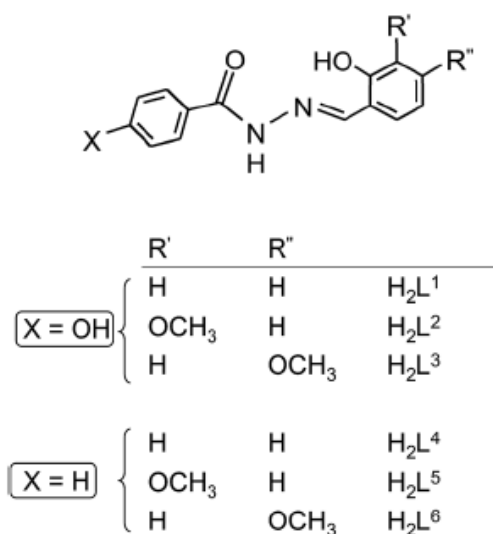
**Slika 3.** Strukturna formula hidrazona: a)  $H_23OHSal-4HBOH$  b)  $H_24OHSal-4HBOH$

Poznati su i mnogi drugi primjeri priređenih hidrazona u različitim reakcijskim uvjetima. Primjerice, reakcijom kondenzacije u otopini metanola ili etanola izonikotinhidrazida, nikotinhidrazida, 2-aminobenzhidrazida, 4-aminobenzhidrazida sa salicilaldehidom, 3-metoksisalicilaldehidom i 4-metoksisalicilaldehidom uz sporu kristalizaciju dobiveni su odgovarajući aroil-hidrazoni (slika 4) koji u kristalnoj strukturi sadrže jednu molekulu otapala ili molekulu vode, dok su brzim isparavanjem pomoću sniženog tlaka dobivene forme bez molekula otapala u kristalnoj strukturi. Također, neki od ovih hidrazona su uspješno priređeni mehanokemijskom sintezom, uz dodatak manje količine otapala.<sup>5</sup>



Slika 4. Strukture aroil-hidrazona

Hidrazoni H<sub>2</sub>L<sup>1-6</sup> su uspješno sintetizirani mehanokemijski, korištenjem ekvimolarnih količina aldehida (salicilaldehid, 3-metoksisalicilaldehid, 4-metoksisalicilaldehid) i benzhidrazida te 4-hidroksibenzihidrazida (slika 5).<sup>6</sup>

Slika 5. Struktura hidrazona H<sub>2</sub>L<sup>1-6</sup>

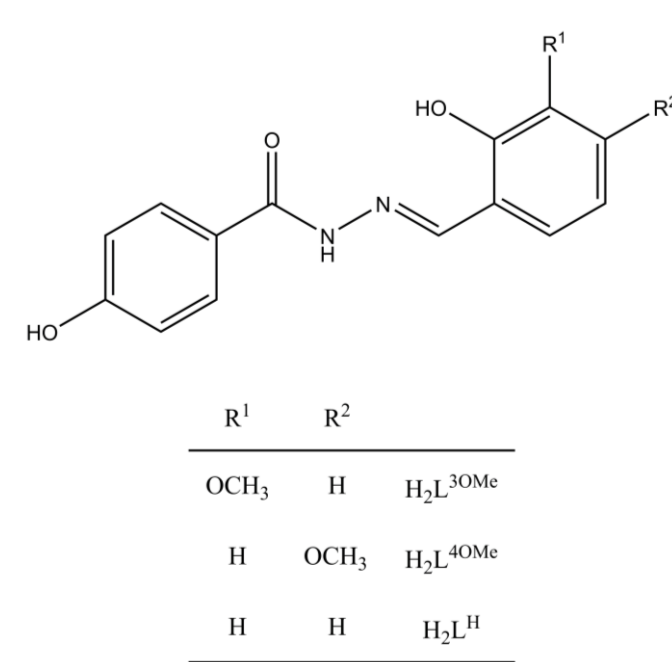
## 2.2. Kompleksi molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima

Kompleksi molibdena(VI) pokazuju veliku strukturnu raznolikost. Poznato je kako kompleksi molibdena s hidrazonskim ligandima mogu biti mononuklearni, dinuklearni i polinuklearni. Kod mononuklearnih kompleksa molibdena(VI) ligand se veže na MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> jezgru. Hidrazonski ligandi se vežu tridentatno na molibden(VI), te uz dva kisikova atoma ostaje slobodno šesto

koordinacijsko mjesto. Na to se mjesto može vezati molekula otapala ukoliko je ona dobar donor elektrona. Ukoliko je otapalo slab donor, tada nastaju dinuklearni ili polinuklearni spojevi. Šesto koordinacijsko mjesto  $\text{MoO}_2^{2+}$  kompleksa je labilno pa je moguće provoditi reakcije izmjene ili uklanjanja otapala čime se ujedno utječe i na samu strukturu i svojstva ovih kompleksa, čime ovi spojevi nalaze potencijalnu primjenu u katalizi.<sup>7</sup>

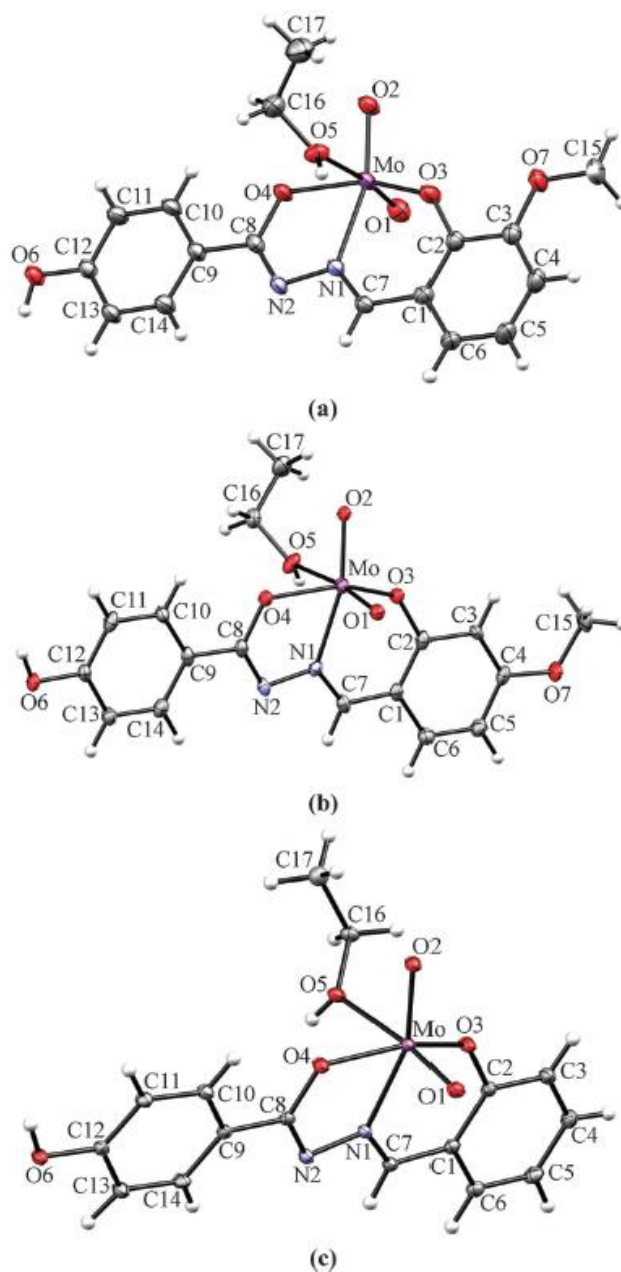
### 2.2.1. Mononuklearni kompleksi molibdena(VI)

Poznato je nekoliko strukturno okarakteriziranih kompleksa molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima izvedenih iz 4-hidroksibenzhidrazida. Kompleksi  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{R}})(\text{EtOH})]$  su sintetizirani u etanolu pomoću  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i hidrazonskog liganda  $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$ . Dobivena su tri liganda, uz  $\text{R} = 3\text{-OMe}$  (3-metoksisalicilaldehid 4-hidroksibenzhidrazon),  $4\text{-OMe}$  (4-metoksisalicilaldehid 4-hidroksibenzhidrazon) i  $\text{H}$  (salicilaldehid 4-hidroksibenzhidrazon) (slika 5).<sup>8</sup>



Slika 5. Struktura  $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$  liganada

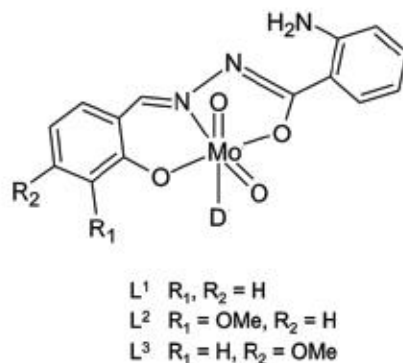
Ova tri liganda su vezana tridentatno pomoću dva kisikova atoma i jednog dušikovog atoma na *cis*- $\text{MoO}_2^{2+}$  jezgru. Ligand je vezan u dvostruko deprotoniranom obliku  $\text{L}^{2-}$  a na šestom koordinacijskom mjestu je vezana molekula etanola.<sup>8</sup> Struktura ovih hidrazonskih kompleksa prikazana je na slici 6.



**Slika 6.** Strukture kompleksa: a)  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{EtOH})]$ , b)  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{4\text{OMe}})(\text{EtOH})]$ , c)  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{H}})(\text{EtOH})]$

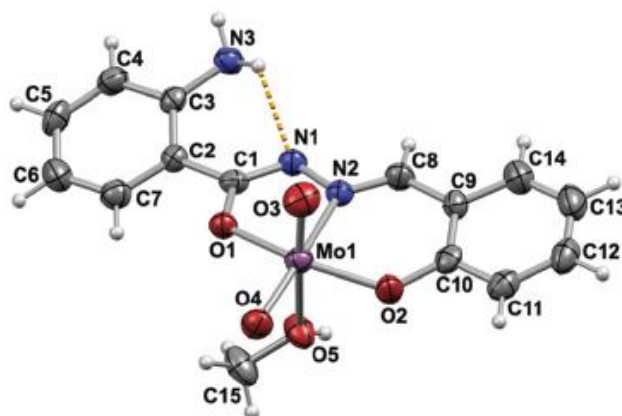
Infracrveni spektri priređenih mononuklearnih kompleksa također pokazuju karakteristične frekvencije istežanja određenih skupina, poput asimetričnog istežanja  $\text{MoO}_2$  skupine koja se nalazi na  $935\text{ cm}^{-1}$  te  $\nu(\text{O}=\text{Mo}-\text{O}_{\text{EtOH}})$  koje se nalaze pri  $910\text{ cm}^{-1}$  i  $890\text{ cm}^{-1}$ .<sup>8</sup>

Sintetizirani su i drugi kompleksi molibdena(VI) u kojima je hidrazon tridentatni *ONO* donorski ligand,  $H_2L^{1-3}$ . Primjer takvih kompleksa su  $[MoO_2(L^{1-3})(D)]$ , pri čemu D označava metanol ili etanol (slika 7).<sup>9</sup>



**Slika 7.** Struktura hidrazonskih kompleksa  $[MoO_2(L^{1-3})(D)]$ . D predstavlja metanol ili etanol

Kompleksi su priređeni tako da je  $[MoO_2(acac)_2]$  dodan u metanolnu ili etanolnu otopinu odgovarajućeg hidrazona  $H_2L^{1-3}$  izvedenog iz 2-aminobenzhidrazida. I u ovim spojevima je ligand vezan u dvostruko deprotoniranom obliku, a geometrija oko molibdena(VI) se može opisati pomoću deformiranog oktaedra.<sup>9</sup> Molekulska struktura kompleksa  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$  je prikazana na slici 8.



**Slika 8.** Struktura kompleksa  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ . Intramolekulska vodikova veza prikaza je narančastom isprekidanom linijom<sup>9</sup>

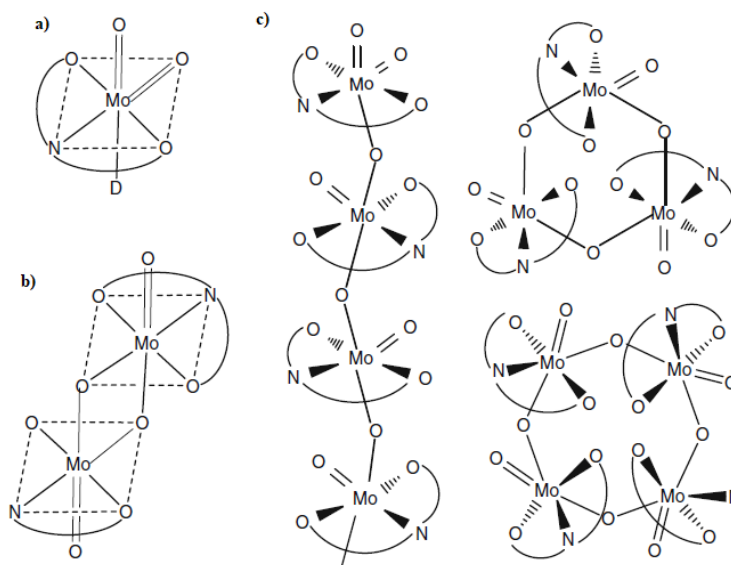
Kompleks  $[MoO_2(L^1)(EtOH)]$ , koji spada među prethodno spomenute komplekse, je sintetiziran i u drugačijim reakcijskim uvjetima. Daljnjom reakcijom tog kompleksa s različitim

heterocikličkim bazama u etanolu su dobiveni novi kompleksi s istim bazama kao ligandima umjesto etanola. Stabilni su na zraku te su blago topljivi u etanolu.<sup>10</sup>

### 2.2.2. Dinuklearni i polinuklearni kompleksi molibdena(VI)

Kako je već spomenuto, kompleksi molibdena(VI) s tridentatnim donorskim *ONO* ligandima mogu biti i dinuklearni i polinuklearni spojevi. Ovi kompleksi nastaju kada se u sintezi koristi otapalo koje je slab donor. Poznati primjeri uključuju acetonitril, diklormetan i aceton. Šesto koordinacijsko mjesto se upotpunjuje tako da nastaju  $\text{Mo}_2\text{O}_2$  jezgre u dinuklearnim spojevima koje sadrže premošćujući kisik. Ako je riječ o polinuklearnim spojevima onda se koordinacija molibdena(VI) upotpunjuje stvaranjem interakcije s atomom kisika vezanog na molibden iz susjedne molekule kompleksa.

Na slici 9 je dana shema koja pokazuje moguće strukture hidrazonskih kompleksa molibdena(VI).

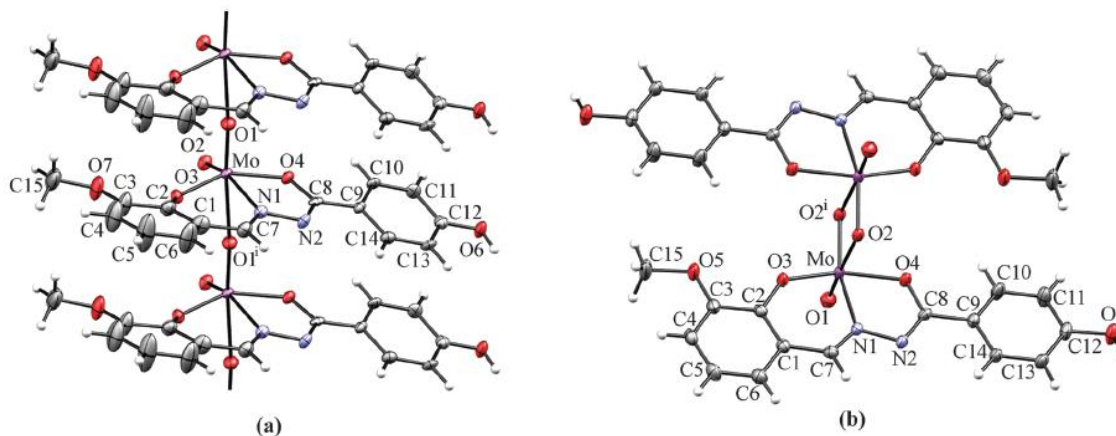


**Slika 9.** Topologija kompleksa molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima: a) mononuklearni, b) dinuklearni i c) linearnih i cikličkih polinuklearni kompleksi

Poznati su primjeri dinuklearnih i polinuklearnih kompleksa molibdena(VI) s tridentatnim *ONO* ligandima. Primjerice, polimeri formule  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{R}})]_n$ , gdje je  $\text{L}^{\text{R}}$  dvostruko deprotonirani ligand sa slike 5, se mogu dobiti zagrijavanjem odgovarajućeg mononuklearnog kompleksa u acetonitrilu. U infracrvenim spektrima ovih polimera se uočava intenzivna vrpca pri  $850\text{ cm}^{-1}$  zbog polimerizacije kroz  $\text{Mo}=\text{O}-\text{Mo}$  vezu. Kada je reakcija provedena solvotermalno u

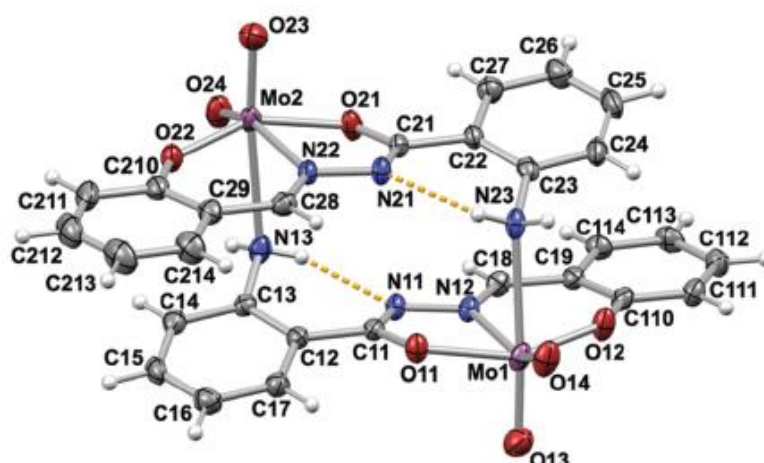


diklormetanu nastao je kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{3\text{OMe}})]_2$ , dok ostali dinuklearni kompleksi nisu uspješno priređeni ovim postupkom. Analizom infracrvenom spektroskopijom priređenog dinuklearnog kompleksa je uočena vrpca pri  $833\text{ cm}^{-1}$  koja ukazuje na prisutnost  $\text{Mo}_2\text{O}_2$  jezgre.<sup>8</sup> Na slici 10 su prikazane strukture polinuklearnog i dinuklearnog kompleksa molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima.



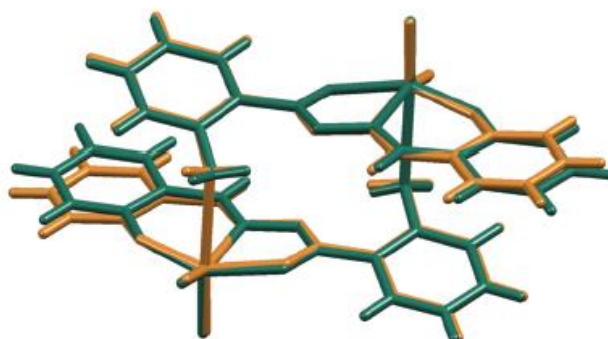
**Slika 10.** Struktura polinuklearnog kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{3\text{OMe}})]_n \cdot \text{MeCN}$  (a) i dinuklearnog kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{3\text{OMe}})]_2$  (b). Molekula acetonitrila je izostavljena radi preglednosti

Priređeni su i dinuklearni kompleksi molibdena(VI) s tridentatnim hidrazonskim ligandima izvedenim iz 2-aminobenzhidrazida. Kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2$  je priređen pomoću ekvimolarnih količina  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i liganda  $\text{H}_2\text{L}$  u acetonitrilu. Otopina je zagrijavana na  $40\text{ }^\circ\text{C}$  dva sata. L predstavlja iste ligande kao one na slici 7, vezane na mononuklearni kompleks. Ovom reakcijom je dobiven polimorf 1- $\alpha$  (slika 11).<sup>9</sup> Na slici je vidljivo kako se mononuklearne podjedinice povezuju tako da šesto koordinacijsko mjesto molibdena stvara vezu s amino skupinom fenilnog prstena susjedne molekule, za razliku od dinuklearnog spoja sa slike 10 b gdje se na šesto koordinacijsko mjesto veže atom kisika *cis*- $\text{MoO}_2^{2+}$  skupine susjedne mononuklearne podjedinice tvoreći premoštenje. U infracrvenom spektru su uočene vrpce slabog intenziteta pri  $890\text{ cm}^{-1}$  koje potvrđuju kako je koordinacijska sfera molibdena upotpunjena atomom dušika susjedne molekule. Izostanak intenzivne vrpce pri  $800\text{ cm}^{-1}$ , karakteristične za intermolekulsku  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{O}$  interakciju dodatno potvrđuje strukturu dinuklearnog kompleksa.



**Slika 11.** Struktura polimorfa 1- $\alpha$  dinuklearnog kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2$ . Narančastom isprekidanom linijom su prikazane intramolekulske vodikove veze<sup>9</sup>

Ako se ista reakcija provodi tako da se pomiješani reaktanti ostave deset dana na 5°C, kao produkt će nastati polimorf 1- $\beta$  s nešto  $\alpha$  forme. Provođenjem reakcije u čvrstom stanju zagrijavanjem kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  (slika 8), pri 220 °C u trajanju od dva sata dobiven je polimorf 1- $\gamma$ .<sup>9</sup> Na slici 12 je prikazana usporedba struktura polimorfa 1- $\alpha$  i 1- $\beta$ .

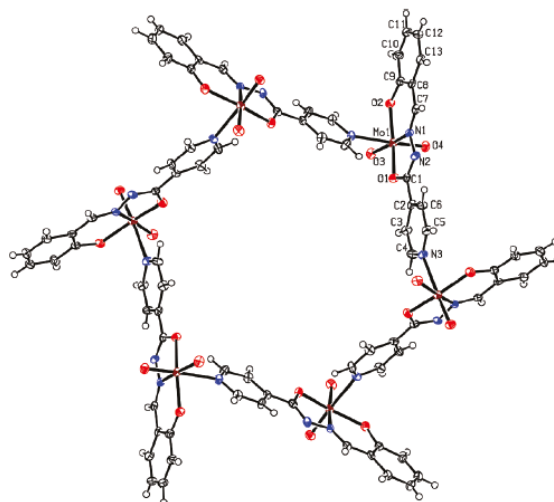


**Slika 12.** Usporedba strukturi polimorfa 1- $\alpha$  (zeleno) i 1- $\beta$  (narančasto)<sup>9</sup>

Kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  je dobiven otapanjem istog liganda u acetonitrilu. U otopinu liganda ohlađenu na -5 °C je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  te je otopina ostavljena nekoliko dana na temperaturi od -15 °C.<sup>9</sup> Spomenuti primjeri ukazuju kako uz sintetske metode i temperatura ima bitnu ulogu na sam ishod sinteze kompleksa.

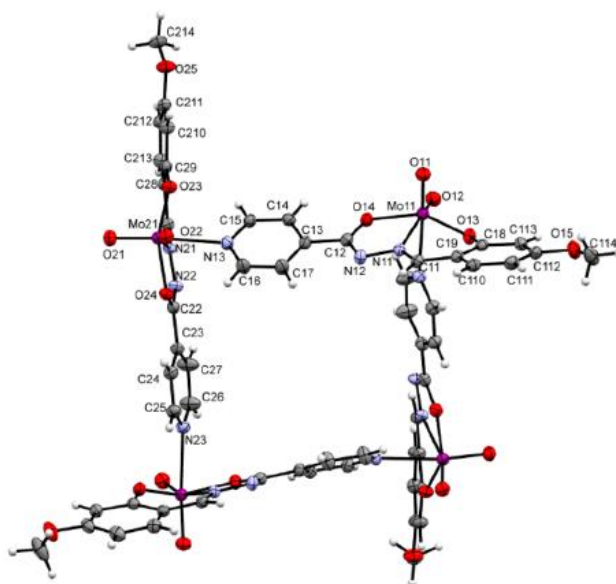
Od priređenih polinuklearnih spojeva mogu se spomenuti tetramerni i heksamerni kompleksi. Heksamer je dobiven reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i hidrazona  $\text{H}_2\text{SIH}$  (*salicilaldehid*

izonikotinil hidrazon) u benzonitrilu. Struktura ovog kompleksa,  $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$  prikazana je na slici 13. Atomi molibdena posjeduju nepravilnu oktaedarsku koordinaciju.<sup>11</sup>



**Slika 13.** Struktura heksamernog kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$ <sup>11</sup>

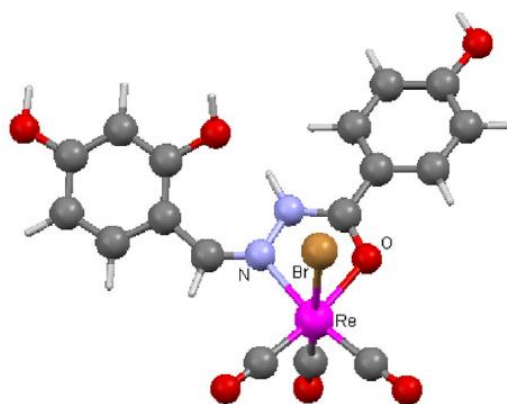
Tetramerni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_4 \supset \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  je sintetiziran prijelazom kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$  u diklormetanu, pri čemu je ligand  $\text{L}^{2-}$  dvostruko deprotonirani anion 4-metoksi-2-oksibenzaldehid izonikotinhidrazona (slika 14).<sup>12</sup>



**Slika 14.** Tetramerni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_4 \supset \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (molekule diklormetana su izostavljene radi jasnijeg prikaza)<sup>12</sup>

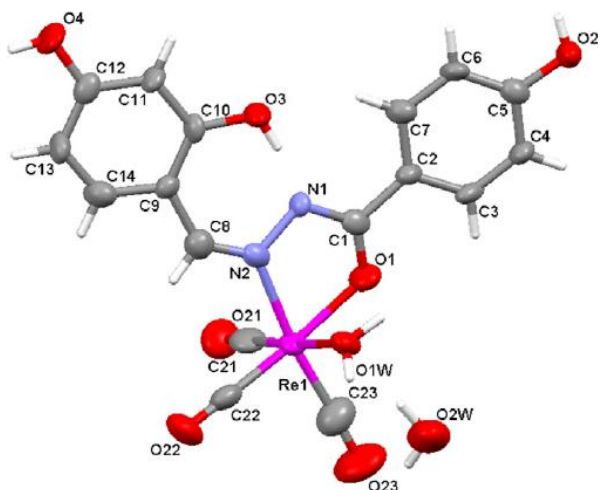
### 2.3. Kompleksi drugih metala s hidrazonskim ligandima

Poznati su i kompleksi drugih metala s hidrazonskim ligandima. Pretragom literature pronađena su dva kompleksa renija(I) koji na sebe imaju koordiniran ligand  $H_2OHSal-4HBOH$  korišten i u ovom radu. Prvi od tih kompleksa je  $[ReBr(CO)_3(H_2L)]$  (slika 15) koji je priređen tako da su ekvimolarne količine liganda  $H_2OHSal-4HBOH$  i  $[ReBr(CO)_3(CH_3CN)_2]$  refluksirane u suhom metanolu 4 sata. Količina otapala je reducirana na pola volumena te je dodan kloroform kako bi se izolirao kompleks. Struktura ovog kompleksa je predviđena teorijski jer se nisu mogli izolirati monokristali. Računalni proračuni su potvrđeni usporedbom teorijskih i eksperimentalnih infracrvenih i UV-Vis spektara.<sup>4</sup>



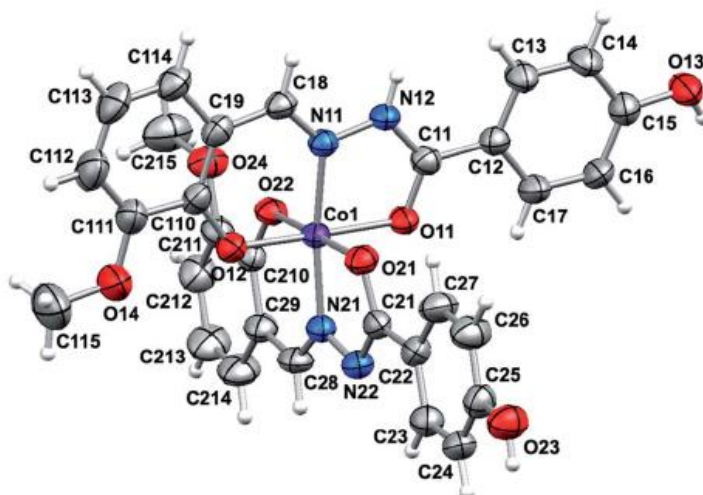
**Slika 15.** Struktura kompleksa  $[ReBr(CO)_3(H_2OHSal-4HBOH)]$  dobivena računalnim metodama<sup>4</sup>

Drugi kompleks renija(I),  $[Re(OH_2)(CO)_3(H_4OHSal-4HBOH)] \cdot H_2O$  je izoliran iz metanolne otopine prvog kompleksa koja je stajala nekoliko dana na sobnoj temperaturi. Geometrija oko renija(I) se u ovom akva kompleksu može opisati pomoću deformiranog oktaedra (slika 16).<sup>4</sup> Navedeni kompleksi su neki od primjera u kojima ligand ne mora nužno biti u hidrazidato  $L^{2-}$  obliku niti biti koordiniran kao tridentatni *ONO* donorski ligand.



**Slika 16.** Struktura kompleksa  $[\text{Re}(\text{OH}_2)(\text{CO})_3(\text{H}_4\text{OHSal-4HBOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}^4$

Od ostalih kompleksa s hidrazonskim ligandima mogu se spomenuti oni od kobalta(III), čija je formula  $[\text{Co}(\text{HL}^{1-6})(\text{L}^{1-6})]$ . Kompleksi su priređeni iz  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  i liganda  $\text{H}_2\text{L}^{1-6}$  (slika 5) solvotermalnom reakcijom u omjeru metal ligand 1:2. Struktura jednog kompleksa prikazana je na slici 17. Reakcija je provedena i sintezom u otopini uz reflux uz znatno manja iskorištenja.<sup>6</sup>



**Slika 17.** Struktura kompleksa  $[\text{Co}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)] \cdot 0,7 \text{ MeOH}$

U navedenom kompleksu su ligandi vezani u hidrazonato,  $\text{HL}^-$  i hidrazidato  $\text{L}^{2-}$  obliku. Kobalt(III) posjeduje deformiranu oktaedarsku koordinaciju.<sup>6</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Svi ishodni spojevi korišteni za eksperimentalni dio su komercijalno dostupni i korišteni su bez prethodnog pročišćavanja.

Termogravimetrijska analiza je provedena na Mettler-Toledo TGA/DSC 3+ uređaju u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lončićima zapremnine 70 mikrolitara u struji kisika u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C, uz brzinu zagrijavanja od 5 °C/min te 10 °C/min za ligande. Podaci su obrađeni pomoću programa Mettler-Toledo STARe 15.00.

Za snimanje infracrvenih spektara je korištena tehnika totalne prigušene refleksije, ATR. Spektri su snimljeni na Perkin-Elmer Spectrum Two uređaju u području od 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Spektri su analizirani pomoću programa PerkinElmer Spectrum.

Difraktogrami monokristalnih uzoraka su snimljeni u suradnji Zavoda za opću i anorgansku kemiju. Za utočnjavanje strukture korišten je program SHELXS-2013 integriran u WinGX<sup>13</sup> programski paket. Strukture su prikazane programom Mercury.

Difraktogrami prahova su snimljeni pomoću Panalitical X'Change difraktometra upotrebom  $\text{CuK}\alpha$ -cijevi. Podaci raspršenja su prikupljeni u rasponu  $2\theta$  kuta od 5° do 50° pri temperaturi od 150 K. Difraktogrami su prikazani pomoću programa DiffraX<sup>14</sup>.

Spektri nuklearne magnetske rezonancije ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -DEPTq, COSY, HSQC, HMBC) su snimljeni pomoću uređaja Bruker Avance III HD pri 400 MHz. Spektri su obrađeni programom SpinWorks 3.

### 3.1. Priprava polaznih spojeva

#### 3.1.1. Priprava [ $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ]

Amonijev heptamolibdat tetrahidrat je otopljen u vodi (3 g u 10 mL) te je dodano 4 mL acetilacetona,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ . Otopini je dodana dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$  (10 %), uz stalno i snažno miješanje, kako bi se pH otopine podesio na 3,5. Uočeno je nastajanje žutog taloga. Otopina s nastalim talogom je ostavljena približno pola sata na tamnom mjestu. Talog je filtriran uz sniženi tlak pomoću Büchenrovog lijevka (crna vrpca) te je ispran nekoliko puta vodom, a potom i etanolom. Žuti praškasti produkt je ostavljen na tamnom mjestu iznad  $\text{CaCl}_2$  kako bi se posušio. Produkt je prebačen u zatamnjenu bočicu gdje je čuvan na tamnom mjestu. Sinteza

navedenog spoja je provedena u odsutnosti svjetla. Dobiveno je 3,96 g produkta, a iskorištenje ove reakcije iznosi 35,74 %.

### 3.1.2. Priprava liganda $H_23OHSal-4HBOH$

3-Hidroksisalicilaldehid (0,69 g) i 4-hidroksibenzhidrazid (0,76 g) su otopljeni u 100 mL etanola zagrijavanjem uz refluks 3 sata. Otopina je nakon zagrijavanja ostavljena da se ohladi i zatvorena parafilmom do sljedećeg dana. Svijetložuta otopina je uparena na 1/4 volumena nakon što su odvojeni sitni prozirni kristalići, dobiveni praškasti produkt svijetložute boje je profiltriran sljedeći dan. Masa dobivenog produkta iznosi 0,8320 g. Iskorištenje reakcije iznosi 61,14 %.

### 3.1.3. Priprava liganda $H_24OHSal-4HBOH$

4-hidroksisalicilaldehid (0,69 g) i 4-hidroksibenzhidrazid (0,76 g) su otopljeni u 100 mL etanola. Otopina je zagrijavana uz refluks 3 sata, te je zatvorena pomoću parafilma i ostavljena da se ohladi. Otopina je sljedeći dan uparena na 1/4 volumena, te je dan nakon toga profiltrirana. Dobiveno je 1,0138 g roze praškaste krutine. Iskorištenje iznosi 74,42 %. Priređeni ligand je čuvan na sobnoj temperaturi.

## 3.2. Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI) u acetonitrilu

### 3.2.1. Sinteza $[MoO_2(3OHSal-4HBOH)]_n$

Metoda A:  $3,07 \times 10^{-4}$  mol liganda  $H_23OHSal-4HBOH$  je dodano u  $CH_3CN$ , acetonitril (80 mL). Kako se ligand nije otopio, u suspenziju je dodan  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,1 g). Tijekom zagrijavanja je otopina poprimila tamnožutu boju uz nastanak smeđeg taloga. Nakon nekoliko dana stajanja, talog crne boje je profiltriran. Dobiveno je 0,0865 g. Iskorištenje iznosi 70,50 %.

Metoda B:  $H_23OHSal-4HBOH$  ( $3,07 \times 10^{-4}$  mol) i  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,1 g) su dodani u autoklav nakon čega je dodano 25 mL acetonitrila. Reakcija je provedena 5 sati na 110 °C. Sljedeći dan je produkt, iz otopine žute boje, profiltriran. Izolirano je 0,0879 g produkta, a iskorištenje reakcije iznosi 72,58 %.

### 3.2.2. Sinteza $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)]_n$

Metoda A:  $H_24OHSal-4HBOH$  ( $3,07 \times 10^{-4}$  mol) je dodan u acetonitril (80 mL). Uz zaštitu od svjetla je potom dodan  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,1 g) i smjesa je zagrijavana uz refluks 4 sata.

Zagrijavanjem je otopina poprimila narančastu boju koja je prešla u smeđu te je nastao talog crne boje. Sljedeći dan je talog odfiltriran te je dobiveno 0,0744 g produkta. Iskorištenje reakcije iznosi 60,88 %.

Metoda B: U autoklav su dodani  $\text{H}_2\text{4OHSal-4HBOH}$  ( $3,07 \times 10^{-4}$  mol) i  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,1 g). Nakon dodatka acetonitrila (25 mL), reakcija je provedena na 110 °C u trajanju od 5 sati. Sljedeći dan je tamnonarančasta otopina s crnim talogom profiltrirana. Masa dobivenog produkta je iznosila 0,0486 g. Iskorištenje iznosi 39,71 %.

### 3.3. Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI) u metanolu

#### 3.3.1. Sinteza $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$

Metoda A: Ligand  $\text{H}_23\text{OHSal-4HBOH}$  (0,0836 g) je otopljen u metanolu (40 mL). Dobivenoj otopini svjetložute boje je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,1 g). Otopina, koja je poprimila intenzivnu žutu boju, se zagrijava uz refluks 3 sata. Sadržaj u tikvici je drugi dan uparen na 1/4 volumena. Produkt je profiltriran drugi dan. Dobiveno je 67,4 mg kristaličnog produkta crvene boje. Iskorištenje reakcije iznosi 51,14 %.

Metoda B: U autoklav je dodana ista količina reaktanata kao u metodi A i 25 mL metanola. Reakcijom, koja je provedena pri 110 °C u trajanju od 1,5 h je izolirano 20 mg kristaličnog produkta crvene boje. Iskorištenje ove reakcije iznosi 15,15 %.

Metoda C: Manja količina polimernog spoja  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$  stavljena je u tikvicu u koju je dodao 20 mL metanola. Otopina je zagrijavana dok se polimer nije otopio. Otopina je sljedeći dan uparena na 1/3 volumena te je nakon nekoliko dana izolirano 16,7 mg kristaličnog kompleksa crvene boje. Iskorištenje reakcije iznosi 35,16 %.

Metoda D: U malu bočicu je stavljena manja masa polimera  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$ . Bočica je stavljena u veću čašu s 1 mL metanola, pazeći da spoj ne dođe u dodir s otapalom. Čaša je zatvorena pomoću parafilma i ostavljena. Nakon nekoliko dana izlaganja uzorka parama izolirana je crvena praškasta krutina.

#### 3.3.2. Sinteza $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$

Metoda A:  $\text{H}_24\text{OHSal-4HBOH}$  (0,0836 g) je otopljen u metanolu (40 mL). U otopinu svjetlonarančaste boje je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,1 g). Otopina je zagrijavana uz refluks 3 sata. Otopina je uparena na 1/4 volumena nakon 10 dana. Sljedeći dan je izolirano 89,2 mg narančastocrvenoga kristaličnog produkta. Iskorištenje iznosi 69,71 %.



Metoda C: U tikvicu je dodana manja količina polimera  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$  te je potom dodano 20 mL metanola. Tikvica je zagrijavana dok se polimer u potpunosti nije otopio. Otopina je drugi dan uparena na 1/3 volumena i ostavljena. Nastankom produkta otopina je profiltrirana te je izolirano 7 mg kompleksa. Iskorištenje iznosi 21,89 %.

Metoda D: U bočicu je stavljena manja količina polimera  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$  koja je potom stavljena u veću čašu s 1 mL metanola, pazeći da otapalo ne dođe u kontakt s polimerom. Čaša je zatvorena i ostavljena. Nakon dva tjedna izlaganja uzorka parama izolirana je narančastocrvena krutina.

### 3.3.3. Sinteza $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$

Metoda B: u autoklav je dodano 0,0836 g liganda  $\text{H}_24\text{OHSal-4HBOH}$  nakon čega je dodano 25 mL metanola. Reakcija je provedena na temperaturi od 110 °C u trajanju od 1,5 h. Dobivena otopina je uparena na 1/4 volumena te je profiltrirana sljedećeg dana. Izolirano je 56,2 mg produkta. Iskorištenje iznosi 40,84 %.

## 3.4. Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI) u etanolu

### 3.4.1. Sinteza $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$

Metoda B: U autoklav je dodano 0,0836 g  $\text{H}_23\text{OHSal-4HBOH}$  i 25 mL etanola. Potom je dodan i  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,1 g). Reakcija je provedena u trajanju od 1,5 h pri temperaturi od 110 °C. Sljedeći dan je otopina narančaste boje profiltrirana i ostavljena nekoliko dana te je uparena na 1/2 volumena. Otopina je profiltrirana nakon nekoliko dana, nakon što je istaložio produkt. Nakon sušenja iznad  $\text{CaCl}_2$  produkt je zatvoren i ostavljen na hladnom mjestu iznad  $\text{CaCl}_2$ . Masa izoliranog kristaličnog kompleksa crvene boje iznosi 65 mg što daje iskorištenje od 47,7 %.

Metoda D: Manja količina polimera  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$  je prebačena u bočicu koja je stavljena u čašu s 1 mL etanola. Velika čaša je zatvorena parafilmom. Nakon nekoliko dana je izolirana praškasta krutina narančastocrvene boje.

### 3.4.2. Sinteza $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$

Metoda A:  $\text{H}_23\text{OHSal-4HBOH}$  (0,0836 g) je dodan u 40 mL etanola. Nakon što je otopljen u otopinu je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,1 g). Otopina je zagrijavana uz refluks 3 h. Sljedeći dan je uparena na 1/3 volumena i ostavljena kako bi istaložio produkt. Nakon nekoliko dana je

izolirano 21 mg narančastocrvenoga produkta. Iskorištenje iznosi 14,5 %. Produkt je pohranjen na hladnom mjestu iznad  $\text{CaCl}_2$ .

### 3.4.3. Sinteza $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$

Metoda A:  $\text{H}_24\text{OHSal-4HBOH}$  (0,0836 g;  $3,07 \times 10^{-4}$  mol) je otopljen u etanolu (40 mL) nakon 10 min miješanja i potresanja tikvice. U svjetlorozu otopinu je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,1 g) pazeći da je sve zaštićeno od svjetla. Smjesa narančaste boje je zagrijavana 4 sata uz refluks. Otopina je uparena na pola volumena nakon nekoliko dana. Nakon 10-ak dana je uočen crveni talog koji je profiltriran te je izolirano 42,8 mg produkta. Iskorištenje reakcije iznosi 31,33 %. Metoda B: Reakcija je provedena i solvotermalno tako da je uzeta ista količina reaktanata i 25 mL etanola. Nakon 1,5 h zagrijavanja na 110 °C izolirano je 54,3 mg kristaličnog produkta. Iskorištenje iznosi 39,81 %.

Metoda D: U manju bočicu je stavljeno nekoliko miligrama spoja  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$ . Bočica je stavljena u veću čašu s 1 mL etanola koja je potom zatvorena prafilmom tako da pare mogu reagirati s polimerom. Nakon nekoliko dana izlaganja polimera parama etanola je izolirana crvena praškasta krutina.

## 3.5. Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI) u acetonu

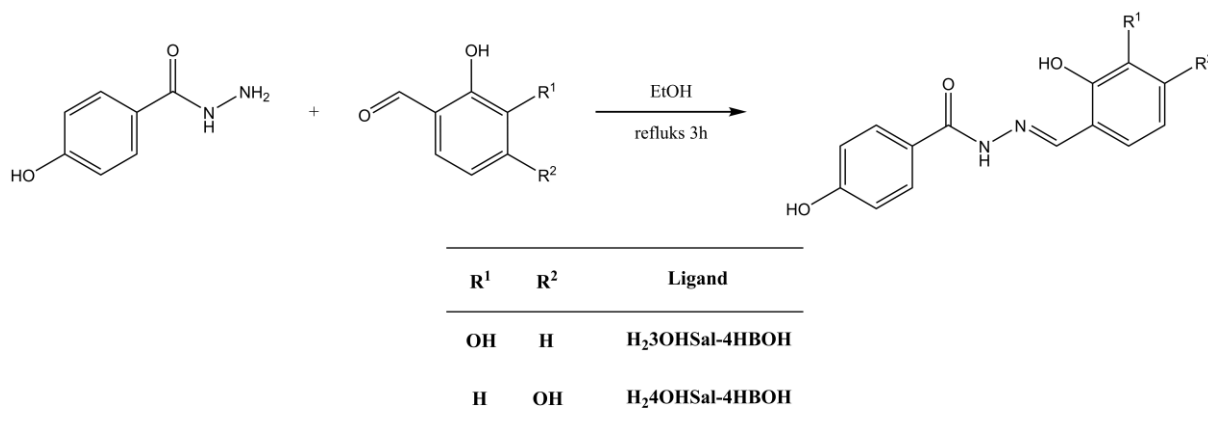
### 3.5.1. Sinteza $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Metoda A: U acetonu (40 mL) je otopljen  $\text{H}_23\text{OHSal-4HBOH}$  ligand (0,0836 g) nakon čega je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,1 g). Nastala smjesa je zagrijavana 3 sata uz refluks. Otopina je uparena drugi dan na 1/4 volumena. Nakon nekoliko dana je profiltriran kristalični talog crvene boje. Dobiveno je 16 mg produkta. Iskorištenje iznosi 11,43 %. Ista reakcija s hidrazonom  $\text{H}_24\text{OHSal-4HBOH}$  je dala ponovno kompleks  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$ .

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Ligandi H<sub>2</sub>3OHSal-4HBOH i H<sub>2</sub>4OHSal-4HBOH

Hidrazoni H<sub>2</sub>3OHSal-4HBOH i H<sub>2</sub>4OHSal-4HBOH su sintetizirani kondenzacijom 4-hidroksibenzhidrazida i odgovarajućeg aldehida u etanolu (shema 1).



**Shema 1.** Sinteza hidrazonskih liganada H<sub>2</sub>3OHSal-4HBOH i H<sub>2</sub>4OHSal-4HBOH

Sinteza je provedena u etanolu zbog dobre topljivosti polaznih spojeva. Ligandi su okarakterizirani pomoću infracrvene spektroskopije, termogravimetrije te nuklearne magnetske rezonancije. Termogravimetrijska analiza oba liganda ukazuje kako u kristalnim strukturama nema prisutnih molekula otapala, što se vidi po jednom koraku raspada (slike D1 i D2). U oba termograma se uočava raspad u temperaturnom intervalu od 300 do 550 °C.

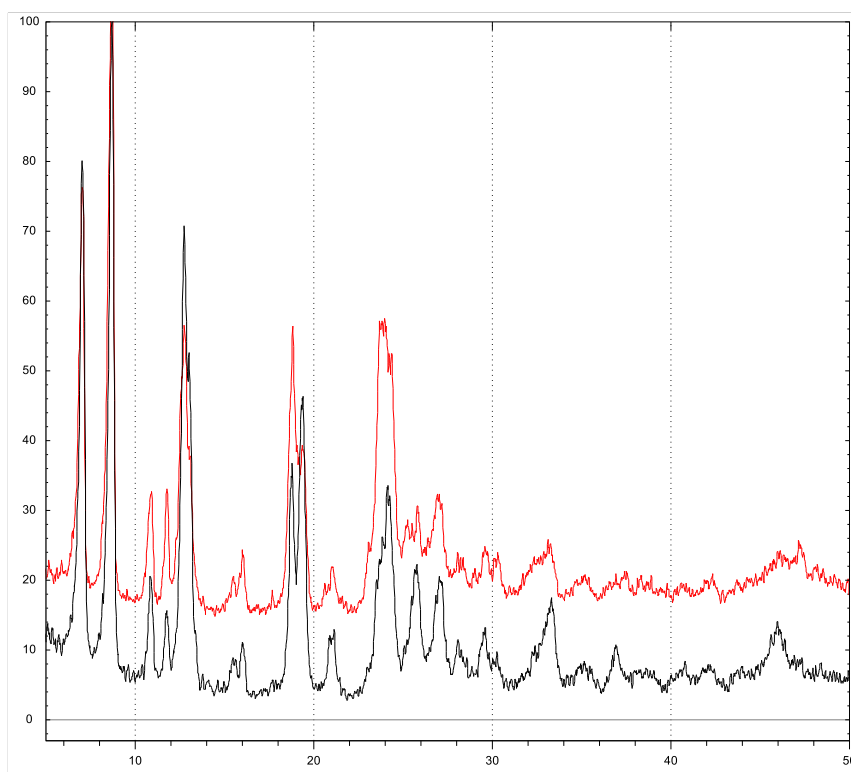
Analizom pomoću infracrvene spektroskopije su u oba liganda uočene karakteristične vrpce istežanja C=O skupine što ukazuje kako su ligandi u čvrstom stanju prisutni u keto formi (slike D3 i D4). Uspješnost sinteze potvrđuju i spektri nuklearne magnetske rezonancije o kojima će biti riječ u sljedećem poglavlju zbog usporedbe sa spektrima kompleksnih spojeva.

### 4.2. Kompleksi molibdena(VI)

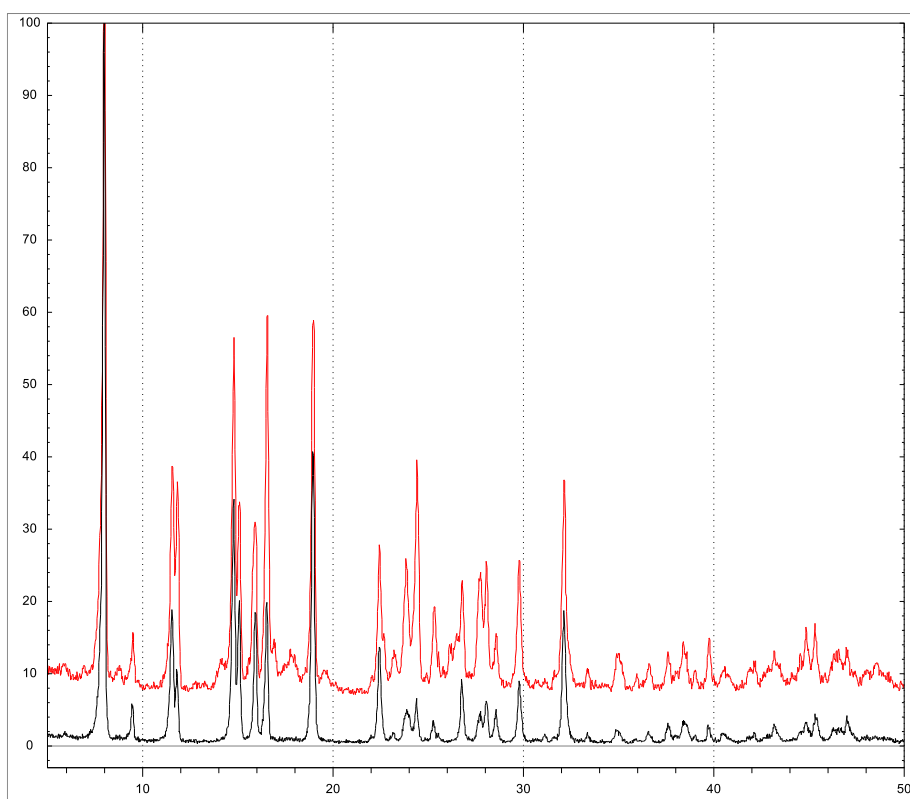
U ovom diplomskom radu su priređeni mononuklearni i polimerni spojevi molibdena(VI) reakcijom hidrazona H<sub>2</sub>3OHSal-4HBOH i H<sub>2</sub>4OHSal-4HBOH te [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] u različitim otapalima. Cilj je bio istražiti utjecaj otapala ali i reakcijskih uvjeta na nastanak konačnog produkta. Korištene metode uključuju klasičnu sintezu u otopini uz refluks (metoda A), solvotermalnu sintezu (metoda B), reakcije transformacije polimera u monomer u otapalu

(metoda C) te transformacije polimera u monomer s parama otapala (metoda D). Kao otapala su korišteni metanol, etanol, acetonitril i aceton. Navedena otapala, ali i metode su odabrana upravo zato što je poznato kako je njihovom upotrebom moguće prirediti mononuklearne, dinuklearne i polimerne spojeve dioksomolibdena(VI).

Upotrebom acetonitrila su dobiveni polimeri  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$  i  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$ . Oba polimera su uspješno priređena uporabom metoda A i B. Od te dvije metode, uočeno je kako je klasična sinteza u otopini najbolji način za pripravu polimera jer su solvotermalnom sintezom dobiveni blago onečišćeni produkti s reaktantima koji su uklonjeni. Obje metode daju praškasti produkt uz dobro iskorištenje. Na slikama 18 i 19 su prikazane usporedbe difraktograma prahova polimera priređenih metodom A i B. Difraktogrami prahova priređenih spojeva se dobro preklapaju, što potvrđuje kako reakcijama nastaje isti produkt.



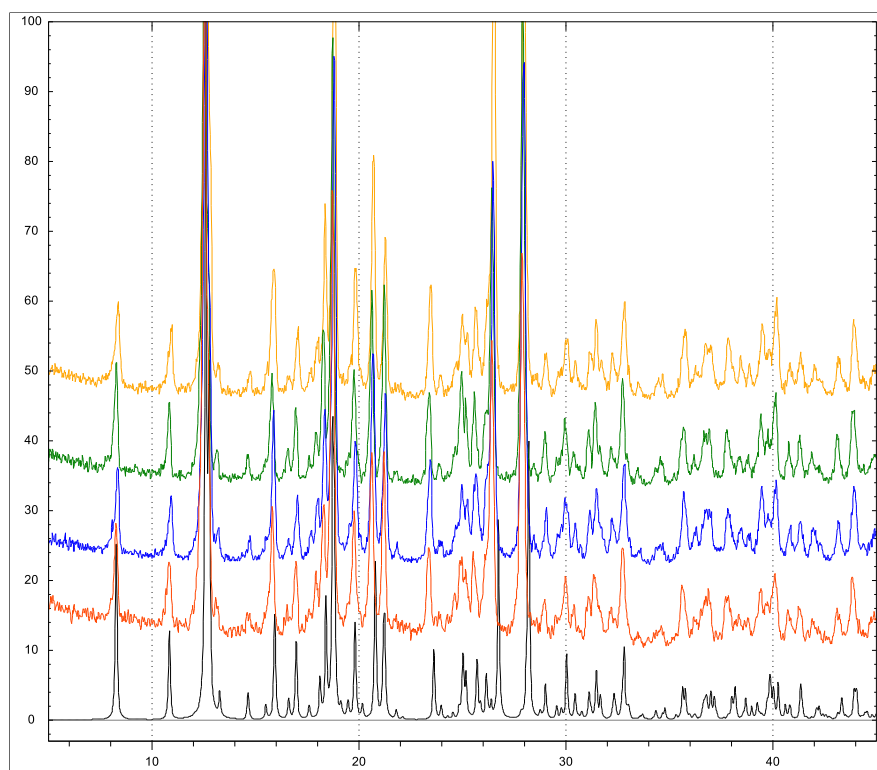
**Slika 18.** Usporedba difraktograma praha polimera  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$  dobivenog sintezom uz refluks (crno) i solvotermalnom sintezom (crveno)



**Slika 19.** Usporedba difraktograma prahova polimernog spoja  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$  dobivenog sintezom uz reflux (crno) i solvotermalnom isntezom (crveno)

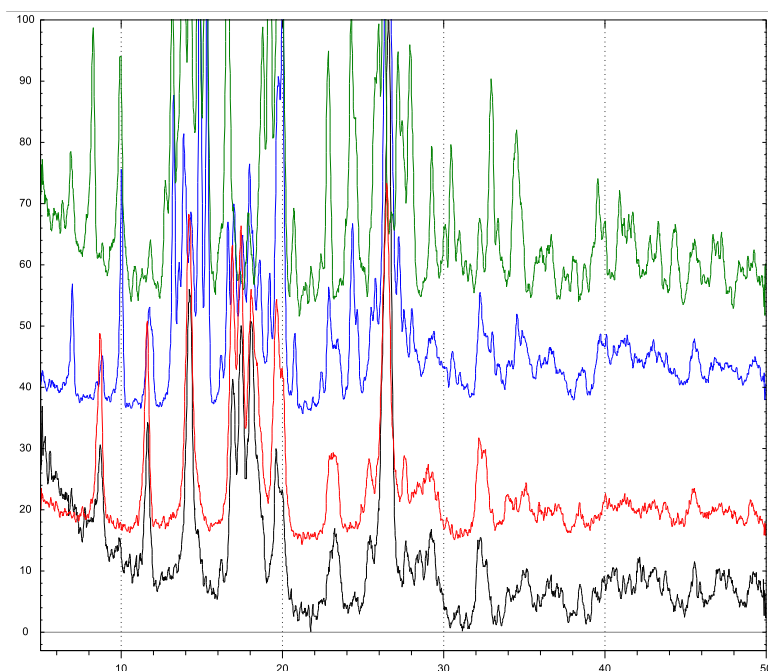
Mononuklearni kompleksi se mogu očekivati kao produkti kada se koriste otapala koja posjeduju dobra donorska svojstva. Primjeri takvih otapala su već spomenuti metanol i etanol. Svi kompleksi priređeni upotrebom ovih otapala su dali mononuklearne spojeve. Otapalo je pritom vezano na šesto koordinacijsko mjesto. Neki od priređenih kompleksa su na šestom koordinacijskom mjestu vezali molekulu vode.

$[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$  je uspješno priređen korištenjem svih metoda, što je potvrđeno difrakcijom rentgenskog zračenja u prahu (slika 20). Sve metode sinteze u otopini su pogodne za dobivanje monokristala. Također, sve provedene sintetske metode daju kompleks u dobrom iskorištenju. Najbolje iskorištenje je dobiveno klasičnom sintezom u otopini uz reflux.



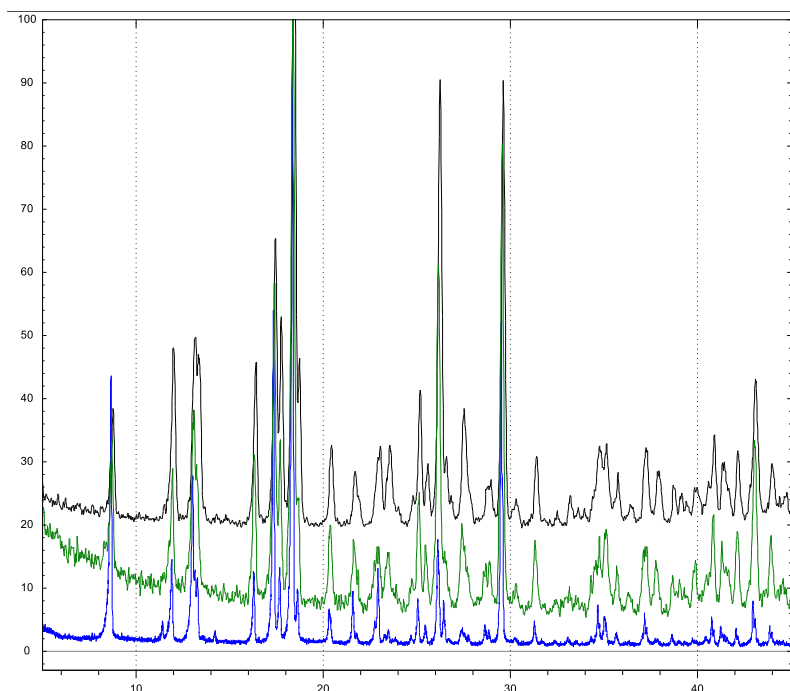
**Slika 20.** Usporedba difraktograma prahova kompleksa [MoO<sub>2</sub>(3OHSal-4HBOH)(MeOH)] priređenih različitim postupcima – izračunati (crno), sinteza uz refluks (crveno), solvotermalno (plavo), prijelaz polimera u mononuklearni spoj u parama (zeleno) i prijelaz polimera u metanolu (narančasto)

Reakcijom liganda H<sub>2</sub>4OHSal-4HBOH u metanolu uz refluks je dobiven kompleks [MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)(H<sub>2</sub>O)]. Ovaj spoj je također izoliran u obliku sitnih kristala, a produkt je i prijelaza polimera u metanolu (metoda C). Solvotermalnom sintezom (metoda B) je dobiven spoj s koordiniranom molekulom vode ali uz jednu molekulu metanola prisutnoj u kristalnoj strukturi, [MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)(H<sub>2</sub>O)] · MeOH, što je potvrđeno termogravimetrijskom analizom, a mogu se uočiti i razlike u difraktogramima praha. Kod metode D je ustanovljeno kako reakcija nije napredovala do kraja te kako bi produkt ove reakcije mogla biti smjesa produkata kompleksa s vezanom molekulom vode, [MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)(H<sub>2</sub>O)] te kompleksa [MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)(H<sub>2</sub>O)] · MeOH. Svim metodama izuzev D su dobiveni sitni kristali pogodni za analizu pomoću difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Difraktogrami prahova priređenih kompleksa s hidrazonskim ligandom H<sub>2</sub>4OHSal-4HBOH prikazani su na slici 21.



**Slika 21.** Usporedba difraktograma prahova kompleksa reakcijom s  $\text{H}_2\text{4OHSal-4HBOH}$  ligandom u metanolu:  $[\text{MoO}_2(\text{4OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$  (metoda A; crveno),  $[\text{MoO}_2(\text{4OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$  (metoda B; plavo),  $[\text{MoO}_2(\text{4OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$  (metoda C; crno) i metoda D (zeleno).

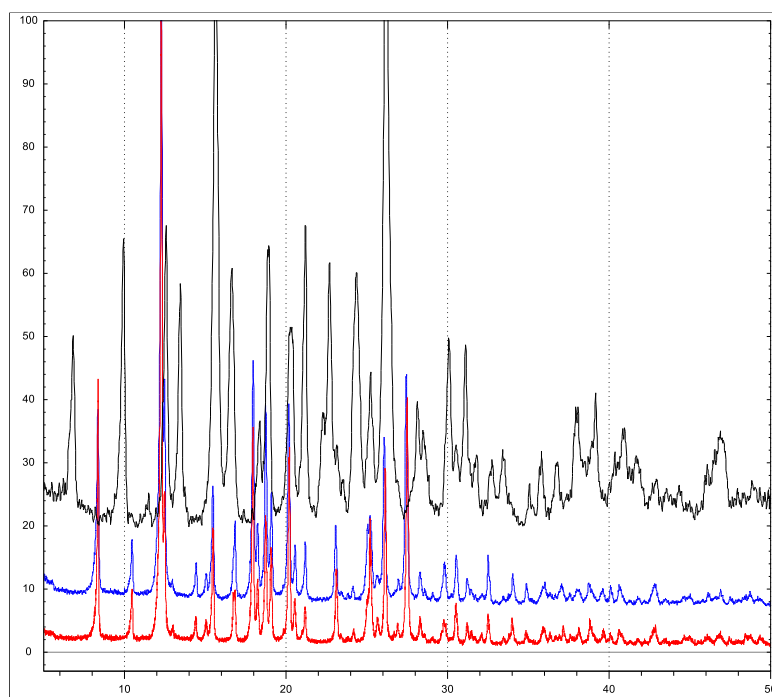
Spojevi sa istim ligandom u etanolu su sintetizirani pomoću metoda A, B i D. Svim metodama je dobiven mononuklearni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{4OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$ . Kako je reakcijom polimera s parama etanola priređen spomenuti kompleks, zaključeno je kako metoda C nije potrebna. Uparavanjem otopine ovog produkta je uočen sitni, gotovo praškasti talog. Difraktogrami prahova su dani na slici 22. Iskorištenja klasične otopinske sinteze (metoda A) i solvotermalne sinteze (metoda B) su slična.



**Slika 22.** Difraktogrami prahova priređenog kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$ : metoda B (plavo), metoda D (zeleno) i metoda A (crno)

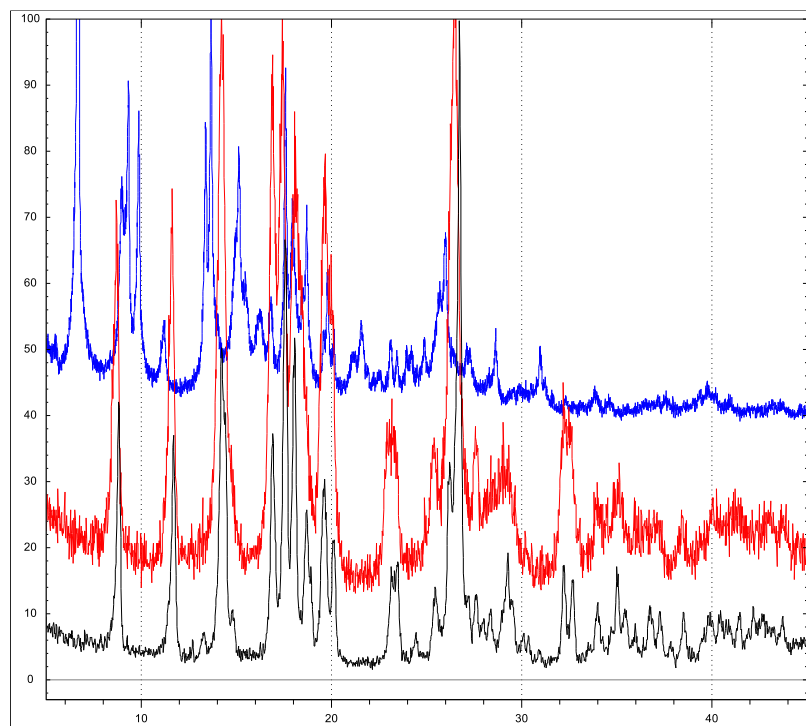
Korištenjem liganda  $\text{H}_2\text{3OHSal-4HBOH}$  metodom A u etanolu je priređen spoj  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$ . Dobiveni su sitni kristali oblika pločica, pa je ova metoda pogodna za dobivanje monokristala. Metodom B je priređen spoj  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$ . Isti spoj je dobiven i metodom D, ali se, za razliku od metode B, koja daje sitne kristale, dobiva praškasti produkt. Difraktogrami prahova ovih spojeva su prikazani na slici 23.





**Slika 23.** Usporedba difraktograma prahova:  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$  (crno),  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$  (crveno), transformacija polimera u parama etanola (plavo)

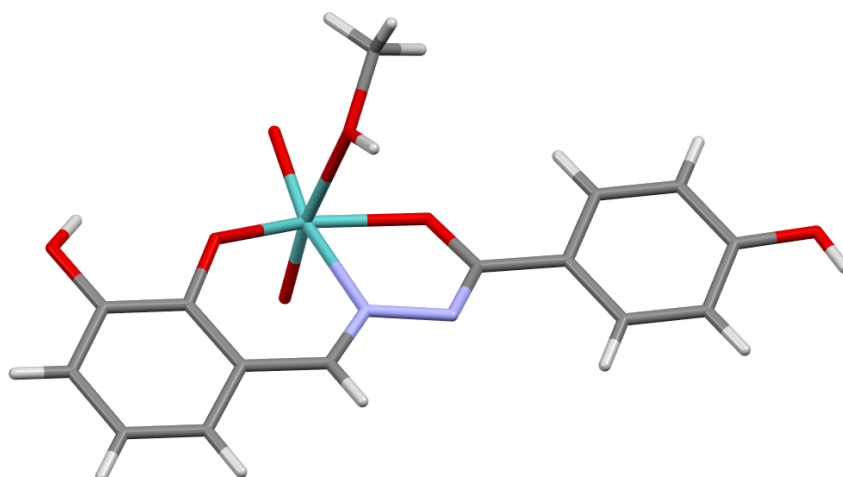
Reakcija sinteze je provedena i u acetonu s ciljem dobivanja polimernih spojeva, obzirom da su molekule acetona slabiji donori od metanola ili etanola. Reakcije su ispitivane samo pomoću metode A, kojom je, uporabom liganda  $\text{H}_23\text{OHSal-4HBOH}$  dobiven kompleks pretpostavljene formule  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Korištenjem liganda  $\text{H}_24\text{OHSal-4HBOH}$  je dobiven kompleks s koordiniranom vodom bez prisutnosti molekule acetona. Spojevi s oba liganda daju kristale pogodne za analizu difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu. Difraktogrami prahova potvrđuju kako se sintezom uz refluks u acetonu na  $\text{MoO}_2^{2+}$  jezgru koordinirala molekula vode (slika 24).



**Slika 24.** Difraktogrami prahova: spoj dobiven metodom A u acetonu s H<sub>2</sub>4OHSal-4HBOH ligandom (crno), [MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)(H<sub>2</sub>O)] (crveno), [MoO<sub>2</sub>(3OHSal-4HBOH)(H<sub>2</sub>O)] · (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (plavo)

U tablicama 1 i 2 je dan pregled svih priređenih spojeva za svaki ligand. Kako su spojevi nestabilni, što je uočeno po promjeni boje prema crnoj stajanjem dužim vremenom na zraku, svi kompleksi su čuvani u eksikatoru pri – 15 °C.

Kompleksu [MoO<sub>2</sub>(3OHSal-4HBOH)(MeOH)] određena je struktura (slika 25). Spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi P21/c. Na slici se vidi kako je molekula metanola koordinirana na jezgru dioksomolibdena(VI). Ligand je vezan tridentatno, preko dva atoma kisika i atoma dušika, u dvostruko deprotoniranoj formi kao hidrazidato L<sup>2-</sup> anion. Parametri jedinične ćelije iznose: a = 11,0424 Å; b = 10,0632 Å; c = 14,3466 Å, α = γ = 90°; β = 105,186°; Z = 4.

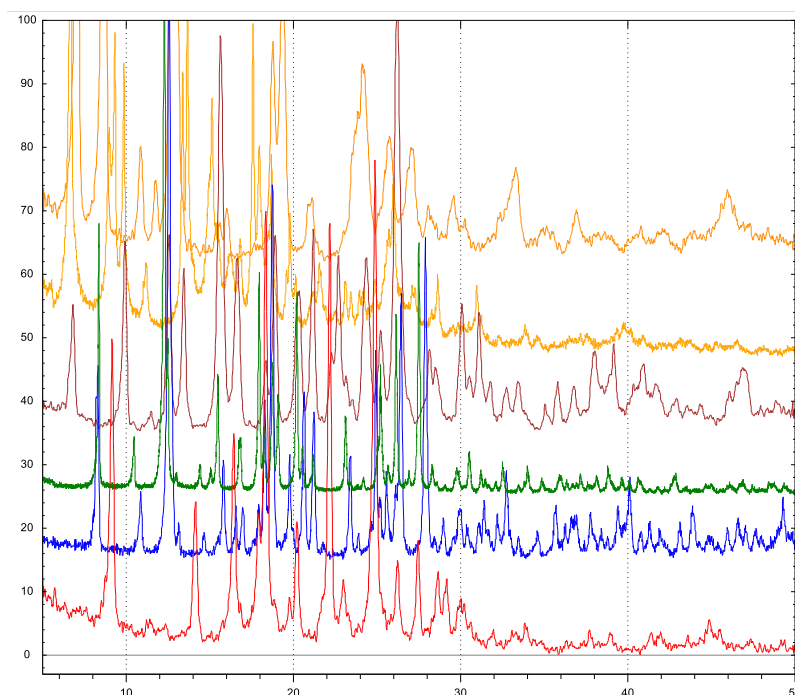


**Slika 25.** Molekulska struktura kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$ .

**Tablica 1.** Pregled priređenih kompleksa sintetiziranih pomoću hidrazona  $\text{H}_23\text{OHSal-4HBOH}$  ( $\text{H}_2\text{L}_1$ ) uz sve četiri metode (A – otopinska sinteza uz refluks, B – solvotermalna sinteza, C – transformacija polimera u monomer u otopini, D – transformacija monomera u polimer u parama otapala)

	A	B	C	D
Metanol	$[\text{MoO}_2(\text{L}_1)(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{L}_1)(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{L}_1)(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{L}_1)(\text{MeOH})]$
Etanol	$[\text{MoO}_2(\text{L}_1)(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$	$[\text{MoO}_2(\text{L}_1)(\text{EtOH})]$	–	$[\text{MoO}_2(\text{L}_1)(\text{EtOH})]$
Acetonitril	$[\text{MoO}_2(\text{L}_1)]_n$	$[\text{MoO}_2(\text{L}_1)]_n$	–	–
Aceton	$[\text{MoO}_2(\text{L}_1)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	–	–	–

Na slici 26 je dana usporedba difraktograma prahova svih priređenih kompleksnih spojeva sintetiziranih pomoću hidrazona  $\text{H}_23\text{OHSal-4HBOH}$  te difraktograma praha samog hidrazona.

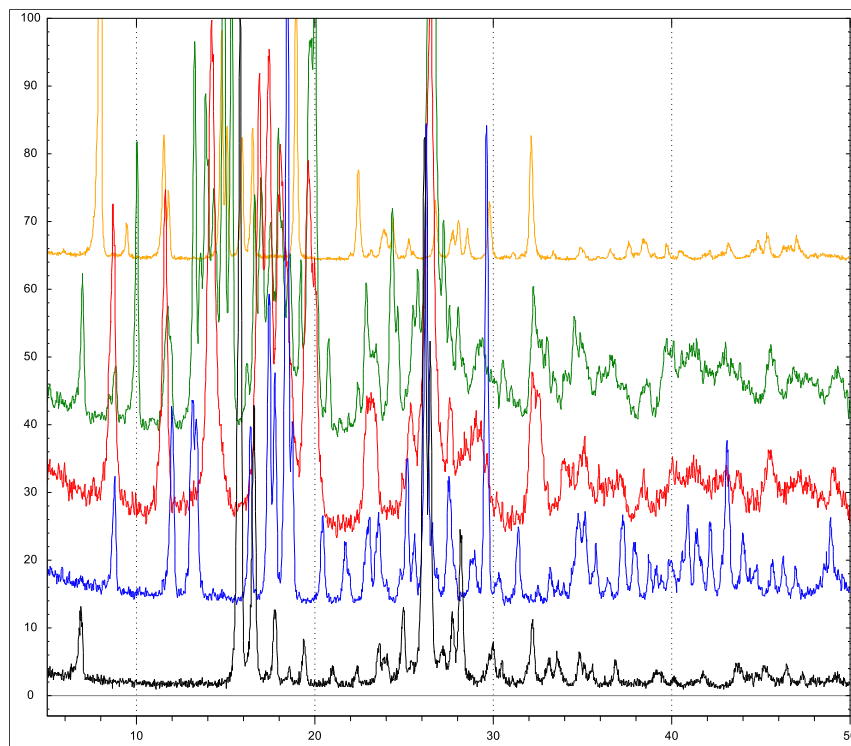


**Slika 26.** Usporedba difraktograma prahova za komplekse priređene s 3OHSal-4HBOH ligandom:  $\text{H}_2\text{3OHSal-4HBOH}$  (crveno),  $[\text{MoO}_2(\text{3OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$  (plavo),  $[\text{MoO}_2(\text{3OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$  (zeleno),  $[\text{MoO}_2(\text{3OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$  (smeđe),  $[\text{MoO}_2(\text{3OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (narančasto),  $[\text{MoO}_2(\text{3OHSal-4HBOH})]_n$  (tamnonarančasto)

**Tablica 2.** Pregled priređenih kompleksa sintetiziranih pomoću hidrazona  $\text{H}_2\text{4OHSal-4HBOH}$  ( $\text{H}_2\text{L}_2$ ) uz sve četiri metode (A – otopinska sinteza uz refluks, B – solvotermalna sinteza, C – transformacija polimera u monomer u otopini, D – transformacija monomera u polimer u parama otapala)

	A	B	C	D
Metanol	$[\text{MoO}_2(\text{L}_2)(\text{H}_2\text{O})]$	$[\text{MoO}_2(\text{L}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$	$[\text{MoO}_2(\text{L}_2)(\text{H}_2\text{O})]$	$[\text{MoO}_2(\text{L}_2)(\text{H}_2\text{O})]$
Etanol	$[\text{MoO}_2(\text{L}_2)(\text{EtOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{L}_2)(\text{EtOH})]$	–	$[\text{MoO}_2(\text{L}_2)(\text{EtOH})]$
Acetonitril	$[\text{MoO}_2(\text{L}_2)]_n$	$[\text{MoO}_2(\text{L}_2)]_n$	–	–
Aceton	$[\text{MoO}_2(\text{L}_2)(\text{H}_2\text{O})]$	–	–	–

Na slici 27. dane su usporedbe difraktograma prahova liganda  $H_24OHSal-4HBOH$  i kompleksa sintetiziranih uz pomoć ovog liganda.



**Slika 27.** Usporedba difraktograma liganda i prahova kompleksa priređenih s 4OHSal-4HBOH ligandom:  $H_24OHSal-4HBOH$  (crno),  $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)(EtOH)]$  (plavo),  $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)(H_2O)]$  (crveno),  $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)(H_2O)] \cdot MeOH$  (zeleno),  $[MoO_2(4OHSal-4HBOH)]_n$  (narančasto)

#### 4.2.1. Termogravimetrijska i elementna analiza

Termogravimetrijska analiza za priređene komplekse je provedena u temperaturnom rasponu od 25 – 600 °C u atmosferi kisika. Termičkom razgradnjom su priređeni kompleksi prevedeni u molibdenov(VI) oksid,  $MoO_3$ . Spojevi su čuvani na niskoj temperaturi iznad  $CaCl_2$ , obzirom da je uočeno kako mononuklearni spojevi poprimaju crnu boju dužim stajanjem na zraku. U tablicama 3 i 4 su navedeni rezultati termogravimetrijske analize za komplekse s 3OHSal-4HBOH<sup>2-</sup>, odnosno 4OHSal-4HBOH<sup>2-</sup> ligandom.

Pojedini spojevi sadržavaju i molekule solvata u kristalnoj strukturi, no termogravimetrija pokazuje jedan korak te su zbog toga izračunati gubici masa upisani u oba stupca tablica 3 i 4.

**Tablica 3.** Rezultati termogravimetrijske analize spojeva koji sadrže 3OHSal-4HBOH<sup>2-</sup> ligand. U zagradi su navedene teorijske vrijednosti. D = metanol, etanol ili voda; solv. = solvatirane molekule otapala

	w (D) %	w (solv.) %	w (MoO <sub>3</sub> ) %
[MoO <sub>2</sub> (3OHSal-4HBOH)(MeOH)]	7,95 (7,45)	–	32,30 (33,46)
[MoO <sub>2</sub> (3OHSal-4HBOH)(EtOH)]	10,35 (10,37)	–	30,89 (32,40)
[MoO <sub>2</sub> (3OHSal-4HBOH)(EtOH)] · EtOH	17,00 (18,79)	17,03 (18,79)	28,76 (29,36)
[MoO <sub>2</sub> (3OHSal-4HBOH)] <sub>n</sub>	–	–	30,79 (36,15)
[MoO <sub>2</sub> (3OHSal-4HBOH)(H <sub>2</sub> O)] · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	17,28 (16,05)	17,28 (16,05)	28,57 (30,35)

**Tablica 4.** Rezultati termogravimetrijske analize spojeva koji sadrže 4OHSal-4HBOH<sup>2-</sup> ligand. U zagradi su navedene teorijske vrijednosti. D = metanol, etanol ili voda; solv. = solvatirane molekule otapala

	w (D) %	w (solv.) %	w (MoO <sub>3</sub> ) %
[MoO <sub>2</sub> (4OHSal-4HBOH)(H <sub>2</sub> O)] · MeOH	11,29 (11,17)	11,29 (11,17)	30,98 (32,11)
[MoO <sub>2</sub> (4OHSal-4HBOH)(EtOH)]	10,57 (10,37)	–	30,40 (32,40)
[MoO <sub>2</sub> (4OHSal-4HBOH)] <sub>n</sub>	–	–	33,32 (36,15)
[MoO <sub>2</sub> (4OHSal-4HBOH)(H <sub>2</sub> O)]	4,34 (4,33)	–	33,11 (34,58)

Termički raspad svih priređenih spojeva se odvija u dva koraka osim za polimerne spojeve molibdena(VI), kod kojih se uočava jedan korak. Termogrami dva priređena polimera su prikazana na slikama D5 i D6. Kod prvog od tih kompleksa raspad započinje pri 31 °C i završava na 445 °C (slika D5). Sličan raspad se uočava i za kompleks [MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)]<sub>n</sub> kod kojeg raspad počinje pri 250 °C i završava na 470 °C. Prilikom ovog koraka se gubi 64,34 % mase kompleksa (slika D6).

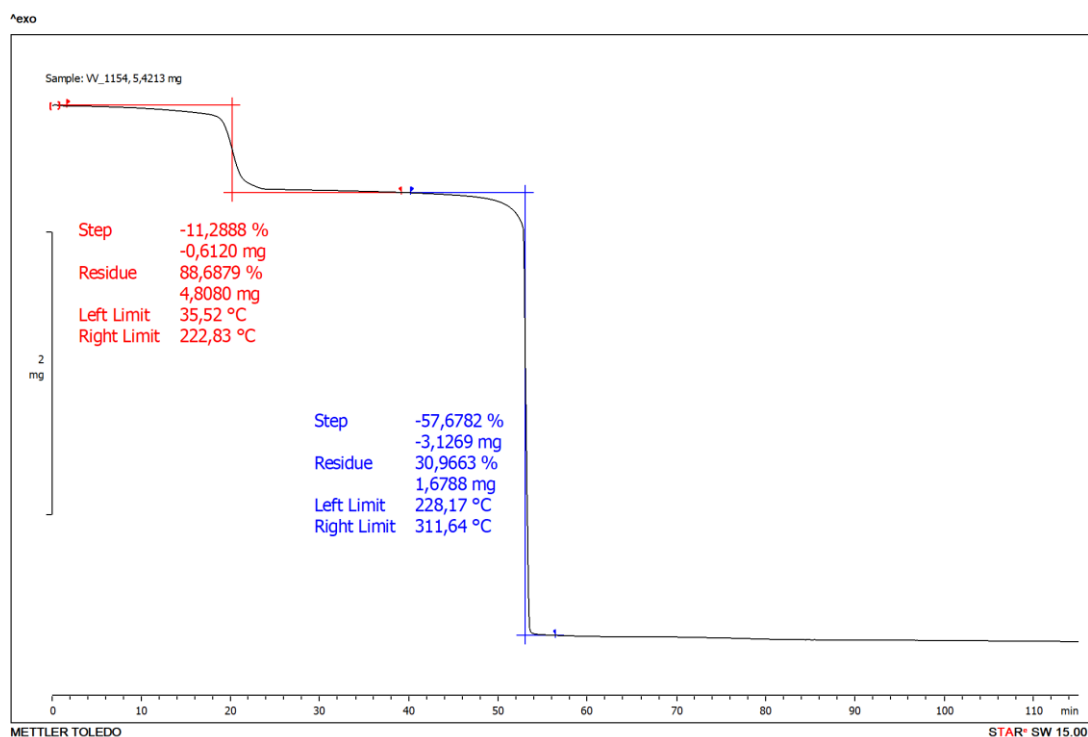
Termogravimetrijska analiza kompleksa [MoO<sub>2</sub>(3OHSal-4HBOH)(MeOH)] pokazuje kako se raspad odvija u dva koraka (slika D7). Prvi korak započinje pri 150 °C te završava pri 220 °C prilikom čega se gubi 7,95 % mase, što odgovara izlasku molekule metanola koja je vezana

na šesto koordinacijsko mjesto. Drugi korak započinje pri 240 °C i završava pri temperaturi od 500 °C. Ovim korakom se gubi 58,98 % mase što odgovara raspadu i izlasku liganda.

Kompleks pretpostavljene strukture koji se isto raspada u dva koraka (slika D8) je  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$ . Prvim korakom se gubi 4,34 % mase, što odgovara jednoj molekuli vode. Raspad počinje pri 100 °C te završava pri 150 °C, što ukazuje da je molekula vode kovalentno vezana na metalni centar. Drugi korak raspada se odvija u intervalu od 200 do 480 °C, uz gubitak mase od 61,50 % što odgovara raspadu liganda.

Termogravimetrijska analiza kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$  i kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$  (slika D9 i D10) u prvom koraku, u intervalu od 120 °C do 230 °C, odnosno od 90 °C do 160 °C ukazuje na gubitak od 10,35 %, odnosno 10,57 % što odgovara jednoj molekuli etanola, dok se u drugom intervalu, u temperaturnom rasponu od 234 do 513 °C, odnosno od 215 do 490 °C raspada ligand. Ovim se korakom gubi 58,48 % mase kod prvog kompleksa, te 58,14 % kod drugog kompleksa.

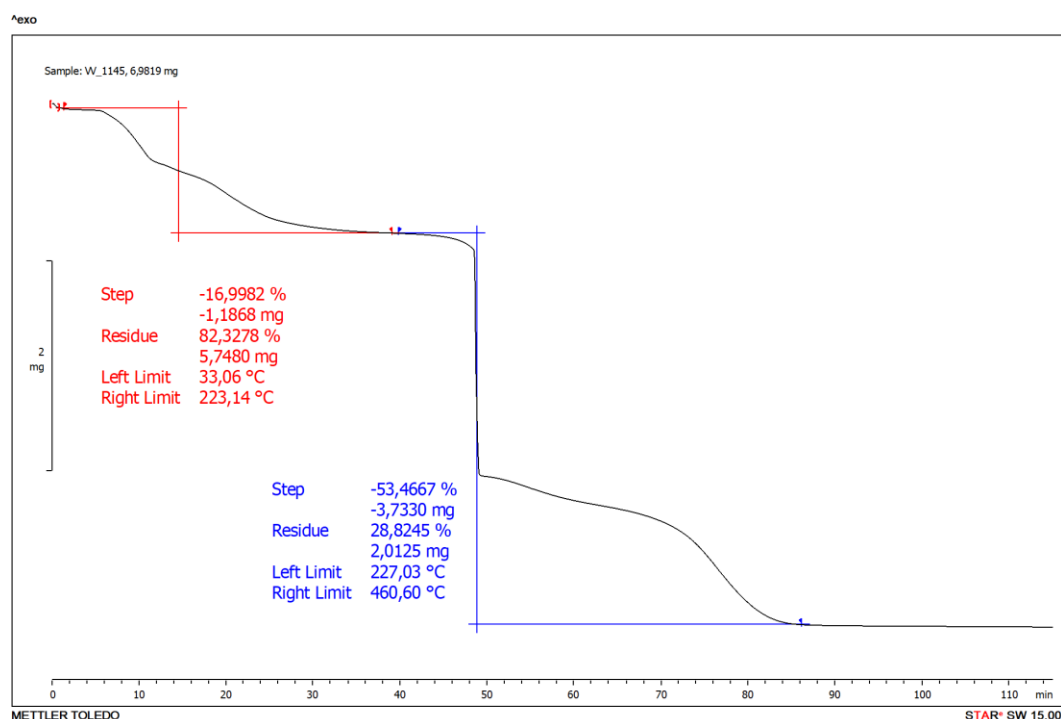
Ostali kompleksi koji su priređeni najvjerojatnije sadrže molekule otapala u kristalnoj strukturi. Kompleks priređen solvotermalnom sintezom, prema termogramu na slici 28. vjerojatno ima formulu  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ . U prvom koraku je uočen gubitak od 11,29 % što se slaže sa izlaskom metanola i vode.



Slika 28. Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$

Raspad u intervalu od 50 do 150 °C ukazuje kako je kompleks termički nestabilan, što je u skladu s opaženom nestabilnošću na zraku. Drugim korakom se gubi 57,68 % mase. Ovaj korak odgovara raspadu liganda, a odvija se u rasponu od 220 do 318 °C.

Termogravimetrijska analiza kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$  ukazuje kako se u prvom koraku raspada gube dvije molekule etanola. Uz ovu pretpostavku teorijski gubitak prvog koraka iznosi 18,79 %, što se slaže s eksperimentalnom vrijednosti od 17,00 %. Gubitak mase se uočava već pri 50 °C pa sve do 170 °C što vjerojatno ukazuje na prisutnost molekula koje su vezane na metalni centar, ali i molekule koje se nalaze u kristalnoj strukturi (slika 29). Drugim korakom raspada, koji započinje pri 230 °C i završava pri 460 °C odgovara raspadu liganda. Ovim korakom se gubi 53,47 % mase kompleksa.

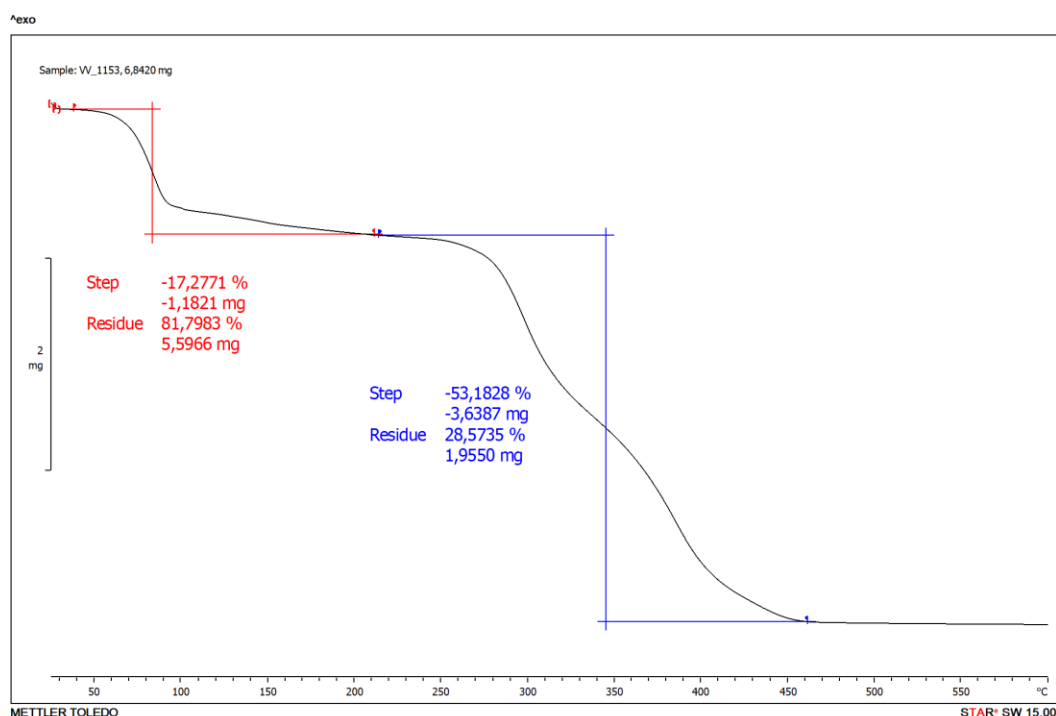


Slika 29. Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$

Posljednji kompleks je priređen u acetonu s 3OHSal-4HBOH ligandom. Termogravimetrijska analiza ukazuje da se raspad ovog spoja odvija u dva koraka. Prvim korakom, koji započinje pri 50 °C a završava pri 105 °C se gubi 17,28 % mase, što odgovara izlasku jedne molekule acetona i jedne molekule vode. Drugim korakom, u intervalu od 250 do 482 °C se gubi 53,18 % mase, što odgovara raspadu liganda 3OHSal-4HBOH čime zaostaje  $\text{MoO}_3$  (slika 30).



Kompleks priređen u acetonu s 4OHSal-4HBOH ligandom prema danom termogramu (slika D11) u prvom koraku gubi molekulu vode, dok se drugim korakom raspada hidrazonski ligand.



**Slika 30.** Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Za komplekse je provedena i elementna analiza, kako bi se dodatno potvrdio njihov sastav. Rezultati su prikazani u tablicama 5 i 6.

**Tablica 5.** Elementna analiza priređenih kompleksa s  $\text{H}_23\text{OHSal-4HBOH}$  ligandom. U zagradi su dane teorijske vrijednosti

	w (C) %	w (H) %	w (N) %
$[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$	41,83 (41,87)	3,16 (3,29)	6,70 (6,51)
$[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$	40,38 (42,22)	2,74 (2,54)	6,40 (7,04)

**Tablica 6.** Elementna analiza priređenih kompleksa s  $\text{H}_24\text{OHSal-4HBOH}$  ligandom. U zagradi su dane teorijske vrijednosti.

	w (C) %	w (H) %	w (N) %
$[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$	40,59 (41,7)	2,96 (3,62)	6,89 (6,28)
$[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$	42,49 (43,25)	2,76 (3,64)	6,56 (6,31)

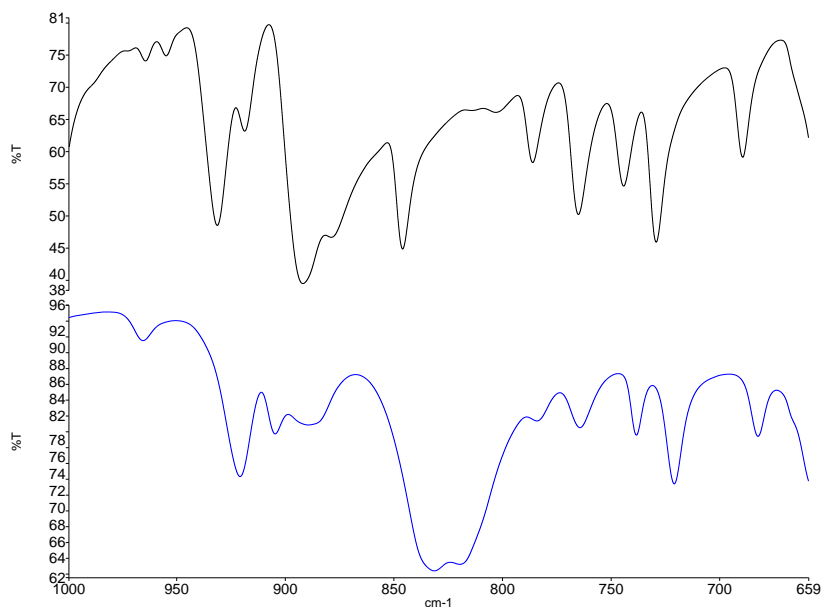
$[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$	42,13 (42,22)	2,72 (2,54)	6,71 (7,04)
$[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$	40,23 (40,40)	2,80 (2,91)	6,61 (6,73)

U tablici 6 je vidljivo kako kompleksni spojevi u prvom i četvrtom retku imaju iste vrijednosti elementne analize, što može značiti kako je do trenutka elementne analize metanol izašao van iz kristalne strukture, a što je u skladu s opaženom nestabilnošću mononuklearnih spojeva.

#### 4.2.2. Spektroskopska analiza

Analizom infracrvenih spektra priređenih kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$  (slika D12),  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$  (slika D13),  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$  (slika D14),  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$  (slika D15),  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$  (slika D16) te  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$  (slika D17) može se uočiti izostanak vrpce istezanja C=O skupine, što ukazuje da je ligand vezan u hidrazidato  $\text{L}^{2-}$  obliku na metalni centar. Valni broj istezanja C=O skupine u spektrima hidrazona iznosi približno  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , dok se vrpca istezanja N–H veze nalazi na približno  $3150 \text{ cm}^{-1}$ . Intenzivna vrpca u području od  $892$  do  $908 \text{ cm}^{-1}$  je karakteristična za mononuklearne spojeve, a odnosi se na frekvenciju istezanja veze između molibdena i kisika alkohola, odnosno vode. Uz vibraciju te skupine je vezana i vrpca od  $919 \text{ cm}^{-1}$ . Vrpca pri  $931 \text{ cm}^{-1}$  odgovara antisimetričnom istezanju veze molibden – kisik  $\text{MoO}_2$  skupine. Vrpce u području od  $1323$  do  $1348 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju istezanju C–O veze koordiniranog atoma kisika, dok se vrpce istezanja C=N veze nalazi na valnom broju od  $1606$  do  $1612 \text{ cm}^{-1}$ .

Polimeri  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$  i  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$  posjeduju intenzivne vrpce u području pri  $831 \text{ cm}^{-1}$ , odnosno  $842 \text{ cm}^{-1}$ . Ove vrpce ukazuju na polimernu strukturu u kojoj kisik vezan na molibden ostvaruje interakciju s molibdenom iz susjedne molekule. U spektrima nisu vidljive vrpce istezanja C=O skupine. Spektri su prikazani na slikama D18 i D19. Na slici 31 je prikazana usporedba dijela infracrvenog spektra mononuklearnog i polimernog kompleksa molibdena(VI) kako bi se prikazala razlika u intenzitetima, ali i položajima vrpce. Polimerni kompleksi imaju intenzivnu vrpcu u području oko  $850 \text{ cm}^{-1}$ , dok je vrpca pri  $930 \text{ cm}^{-1}$  karakteristična za mononuklearne spojeve.



**Slika 31.** Usporedba infracrvenih spektara mononuklearnog (crno) i polimernog (plavo) kompleksa molibdena u području od  $100\text{ cm}^{-1}$  do  $659\text{ cm}^{-1}$

Spektar kompleksa dobivenog u acetonu,  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , ukazuje na prisutnost acetona u strukturi, što je ustanovljeno prisutnošću vrpce pri  $1683\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara istežanju karbonilne skupine. Intenzivna vrpca pri  $896\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na mononuklearni kompleks. Spektar je prikazan na slici D20. Ostali spektri su prikazani na slikama D21 – D32.

U tablici 7 su navedene spomenute vrpce istežanja kompleksnih spojeva koordiniranih s  $\text{H}_23\text{OHSal-4HBOH}$  ligandom, dok su vrpce istežanja za spojeve koje sadrže ligand izveden iz  $\text{H}_24\text{OHSal-4HBOH}$  navedene u tablici 8.

**Tablica 7.** Karakteristične vrpce u infracrvenim spektrima priređenih kompleksa s 3OHSal-4HBOH ligandom

	$\nu(\text{Mo}=\text{O}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{O}) / \text{cm}^{-1}$
$[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$	892, 919, 931	1606	1342
$[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$	890, 917, 935	1606	1342
$[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$	892, 938	1612	1345
$[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	896, 937	1609	1348
$[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$	831	1612	1332

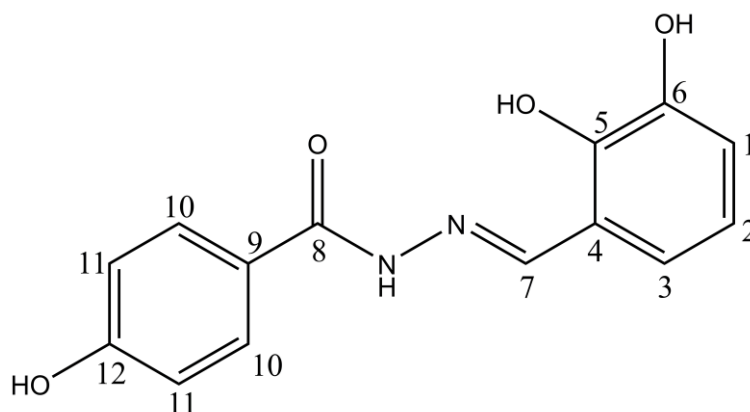
**Tablica 8.** Karakteristične vrpce u infracrvenim spektrima priređenih kompleksa s 4OHSal-4HBOH ligandom

	$\nu(\text{Mo}=\text{O}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{O}) / \text{cm}^{-1}$
$[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$	908, 936	1603	1343
$[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$	887, 925, 937	1602	1323
$[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$	896, 919, 943	1616	1342
$[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$	842, 851	1603	1336

#### 4.2.3. Analiza nuklearnom magnetskom rezonancijom

Hidrazonski ligandi  $\text{H}_23\text{OHSal-4HBOH}$  i  $\text{H}_24\text{OHSal-4HBOH}$  uz polimerne komplekse analizirani su tehnikom nuklearne magnetske rezonancije (NMR) kako bi se dobio bolji uvid u strukturu spojeva. Spektri su snimljeni u dimetilsulfoksidu, DMSO- $d_6$ .

Ligand se nalazi u keto formi što potvrđuje signal na 11,9 ppm koji odgovara vodik u vezanom na atom dušika hidrazonske skupine te signali u rasponu od 9,16 – 11,92 ppm koji potječu od hidroksilnih skupina. NMR pomaci ( $^1\text{H}$ , DMSO- $d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 11,9 (s, 1H, H-N), 11,34 (s, 1H, H-O, **5**), 10,18 (s, 1H, H-O, **12**), 9,16 (s, 1H, H-O, **6**), 8,56 (s, 1H, H-C, **7**), 7,84 (d, 2H, H-Ar, **10**), 6,92 (d-d, 1H, H-Ar, **3**), 6,87 (d, 2H, H-Ar, **11**), 6,86 (dd, 1H, H-Ar, **1**), 6,76 (t, 1H, H-Ar, **2**); ( $^{13}\text{C}$ , DMSO)  $\delta/\text{ppm}$ : 162,87 (**8**), 161,39 (**12**), 148,73 (**7**), 146,50 (**5**), 146,04 (**6**), 130,20 (**10**), 123,65 (**9**), 120,62 (**3**), 119,56 (**2**), 119,24 (**4**), 117,69 (**1**), 115,61 (**11**). Na slici 32 je prikazana struktura liganda, s označenim kemijskim pomacima.



**Slika 32.** Hidrazonski ligand  $H_23OHSal-4HBOH$  s označenim atomima u skladu s kemijskim pomacima

Analiza je provedena i za kompleks molibdena s istim ligandom. Prema  $^1H$  spektru je uočeno kako je ukupno prisutno deset atoma vodika u spektru, čime se dobiva potvrda da je ligand vezan u dvostruko deprotoniranom obliku, kao što je već naslućeno iz IR spektra. Signali kojih nema odgovaraju vodiku hidrazonske skupine te vodiku hidroksilne skupine na drugom položaju benzaldehidnog dijela hidrazonskog liganda, što ukazuje da je ligand vezan na molibden preko dušika i dva atoma kisika. Kemijski pomaci ( $^1H$ , DMSO- $d_6$ )  $\delta/ppm$ : 10,21 (s, 1H, H-O, **12**), 9,39 (s, 1H, H-O, **6**), 8,80 (s, 1H, H-C, **7**), 7,84 (d, 2H, H-Ar, **10**), 7,14 (dd, 1H, H-Ar, **3**), 7,03 (dd, 1H, H-Ar, **1**), 6,85 (m, 3H, H-Ar, **2,11**); ( $^{13}C$ , DMSO)  $\delta/ppm$ : 169,29 (**8**), 161,43 (**12**), 155,16 (**7**), 148,34 (**5**), 146,62 (**6**), 130,54 (**10**), 124,53 (**3**), 122,04 (**2**), 121,35 (**9**), 120,96 (**4**), 121,00 (**1**) 116,02 (**11**).

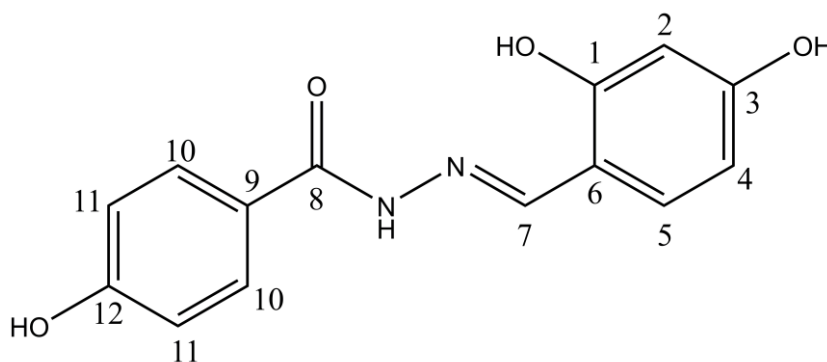
U tablicama D33 i D34 su dani kemijski pomaci  $^1H$  i  $^{13}C$  jezgara za ligand  $H_23OHSal-4HBOH$  i kompleksni spoj molibdena s  $3OHSal-4HBOH$  ligandom.

U tablici D33 je vidljivo kako su skoro svi kemijski pomaci  $^1H$  jezgara za molibdenov kompleks nešto odsjenjeniji u odnosu na one od liganda. Veće odstupanje, od 0,24 ppm se može uočiti za proton C-H(**7**).

Slično kao i za pomake  $^1H$  jezgara, usporedbom  $^{13}C$  spektara je vidljivo kako se gotovo svi signali nalaze prvi višim kemijskim pomacima kada je riječ o kompleksnom spoju molibdena. Najveća razlika u kemijskim pomacima je uočena kod ugljikovog atoma C(**7**), a koja iznosi 6,43 ppm. Veća razlika pomaka se može uočiti i za ugljik keto skupine koja iznosi 6,42 ppm.

NMR spektri liganda  $H_24OHSal-4HBOH$  ukazuju na slične kemijske pomake kao kod prethodnog liganda. Signal u  $^1H$  spektru svojstven hidrazonskom dušiku ukazuje kako se i ovaj

hidrazon u otopini nalazi u keto formi. Broj signala u  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  spektrima se slaže s brojem očekivanih signala. Dva signala vodikovih atoma hidroksilnih skupina nisu asignirana zbog nedostatka signala u dvodimenzijskim tehnikama, a vidljivi su u  $^1\text{H}$  spektru (slika D35). NMR pomaci ( $^1\text{H}$ , DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm: 11,71 (s, 1H, H–N, **g**), 11,60 (s, 1H, H–O, **a**), 10,14 (s, 1H, H–O, **c,j**), 9,93 (s, 1H, H–O, **c,j**), 8,47 (s, 1H, H–C, **f**), 7,79 (d, 2H, H–Ar, **h**), 7,26 (d, 1H, H–Ar, **e**), 6,86 (d, 2H, H–Ar, **i**), 6,38 (dd, 1H, H–Ar, **d**), 6,31 (d, 1H, H–Ar, **b**); ( $^{13}\text{C}$ , DMSO)  $\delta$ /ppm: 162,63 (**8**), 161,22 (**12**), 160,98 (**1**), 159,93 (**3**), 148,95 (**7**), 131,84 (**5**), 130,06 (**10**), 123,88 (**9**), 115,55 (**11**), 111,08 (**6**), 108,06 (**4**), 103,15 (**2**). Na slici 33 je prikazan ligand s označenim atomima u skladu s kemijskim pomacima.



**Slika 33.** Hidrazon  $\text{H}_2\text{4OHSal-4HBOH}$  s označenim atomima u skladu s kemijskim pomacima

Kemijski pomaci kompleksa molibdena s  $\text{4OHSal-4HBOH}$  ligandom ukazuju kako u strukturi nedostaju dva vodikova atoma, jedan na dušikovom atomu, te na kisikovom atomu 2-hidroksi skupine, čime je ovaj ligand vezan u dvostruko deprotoniranom obliku preko dva kisikova i jednog dušikovog atoma na  $\text{MoO}_2^{2+}$  jezgru.

Kemijski pomaci za navedeni kompleks su ( $^1\text{H}$ , DMSO- $d_6$ )  $\delta$  / ppm: 10,51 (s, 1H, H–O, **3**), 10,14 (s, 1H, H–O, **12**), 8,70 (s, 1H, H–C, **7**), 7,79 (d, 2H, H–Ar, **10**), 7,50 (d, 1H, H–Ar, **5**), 6,86 (d, 2H, H–Ar, **11**), 6,49 (dd, 1H, H–Ar, **4**), 6,30 (d, 1H, H–Ar, **2**).

Kemijski pomaci u  $^{13}\text{C}$  spektru  $\delta$  / ppm: 167,84 (**8**), 164,43 (**3**), 161,56 (**1**), 161,13 (**12**), 154,86 (**7**), 135,98 (**5**), 130,25 (**10**), 121,05 (**9**), 115,96 (**11**), 113,14 (**6**), 110,60 (**4**), 105,04 (**2**).

U tablicama D36 i D37 dane su usporedbe kemijskih pomaka za  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  jezgre hidrazonskog liganda i kompleksa.

Kao i za prethodni ligand i kompleks, kemijski pomaci se nalaze pri nešto višim vrijednostima za kompleks u donosu na ligand pomoću kojeg je sintetiziran. Slična pravilnost se uočava i za  $^{13}\text{C}$  jezgre, gdje je najveća razlika u kemijskom pomaku uočena za metinski ugljikov atom, i iznosi 5,91 ppm. Velika se razlika uočava i za atom ugljika keto skupine te ona iznosi 5,21 ppm.

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom su diplomskom rad priređeni novi kompleksi molibdena(VI) s hidrazonskim *ONO* donorskim ligandima  $\text{H}_2\text{3OHSal-4HBOH}$  i  $\text{H}_2\text{4OHSal-4HBOH}$  u metanolu, etanolu, acetonitrilu te acetonu. Uočeno je kako na samu prirodu konačnog produkta bitnu ulogu imaju i otapalo ali i način sinteze. Provedenim reakcijama je ustanovljeno kako sintezom u otapalu s dobrim donorskim svojstvima nastaju mononuklearni spojevi molibdena(VI). Otapalo je u tim spojevima vezano na šesto koordinacijsko mjesto. Korištenjem otapala koje ima slaba donorska svojstva, poput acetonitrila nastaju polinuklearne vrste.

Provođenjem sinteze pomoću svih metoda u metanolu, čije su molekule dobri donori, dobiven je mononuklearni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{3OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$  kojemu je određena struktura na temelju difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Korištenjem liganda  $\text{H}_2\text{4OHSal-4HBOH}$  su priređeni spojevi  $[\text{MoO}_2(\text{4OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{4OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ . Sintezom u etanolu, čije su molekule po donorskoj sposobnosti slične onima metanola dobiveni su kompleksi  $[\text{MoO}_2(\text{3OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{3OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{4OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$ . Otopinskom sintezom uz refluks u acetonu su dobiveni spojevi koji imaju koordiniranu vodu na šestom koordinacijskom mjestu s time da je u jednom spoju u kristalnoj strukturi prisutna molekula acetona. Ovaj rezultat ukazuje kako su molekule acetona slabiji donori, te su se prisutne molekule vode vezale na slobodno koordinacijsko mjesto dajući akva komplekse.

Polimeri  $[\text{MoO}_2(\text{3OHSal-4HBOH})]_n$  i  $[\text{MoO}_2(\text{4OHSal-4HBOH})]_n$  su priređeni korištenjem acetonitrila kao otapala klasičnom sintezom uz refluks te solvotermalnom sintezom. Izlaganjem polimera parama metanola i etanola nastaju mononuklearni spojevi, što je popraćeno promjenom boje u kraćem vremenu. Slična transformacija je uočena otapanjem manje količine polimera u metanolu.

Utvrđeno je kako su priređeni kompleksi nestabilni na zraku. Za polimerne spojeve je uočeno kako dužim stajanjem na zraku poprimaju svjetlocrvenu boju, vjerojatno zbog koordinacije vode na metalni centar raspadom polimera.



## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

MeOH – metanol

EtOH – etanol

MeCN – acetonitril

[MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] – bis(pentan-2,4-dionato)dioksomolibden(VI)

H<sub>2</sub>3OHSal-4HBOH – N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazon

H<sub>2</sub>4OHSal-4HBOH – N'-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazon

[MoO<sub>2</sub>(3OHSal-4HBOH)]<sub>n</sub> – catena-μ<sub>2</sub>-[N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazidato)]dioksomolibden(VI)

[MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)]<sub>n</sub> – catena-μ<sub>2</sub>-[N'-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazidato)]dioksomolibden(VI)

[MoO<sub>2</sub>(3OHSal-4HBOH)(MeOH)] – metanol[N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazidato)]dioksomolibden(VI)

[MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)(H<sub>2</sub>O)] – akva[N'-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazidato)]dioksomolibden(VI)

[MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)(H<sub>2</sub>O)] · MeOH akva[N'-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazidato)]dioksomolibden(VI) – metanol (1/1)

[MoO<sub>2</sub>(3OHSal-4HBOH)(EtOH)] – etanol[N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazidato)]dioksomolibden(VI)

[MoO<sub>2</sub>(3OHSal-4HBOH)(EtOH)] · EtOH – etanol[N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazidato)]dioksomolibden(VI) – etanol (1/1)

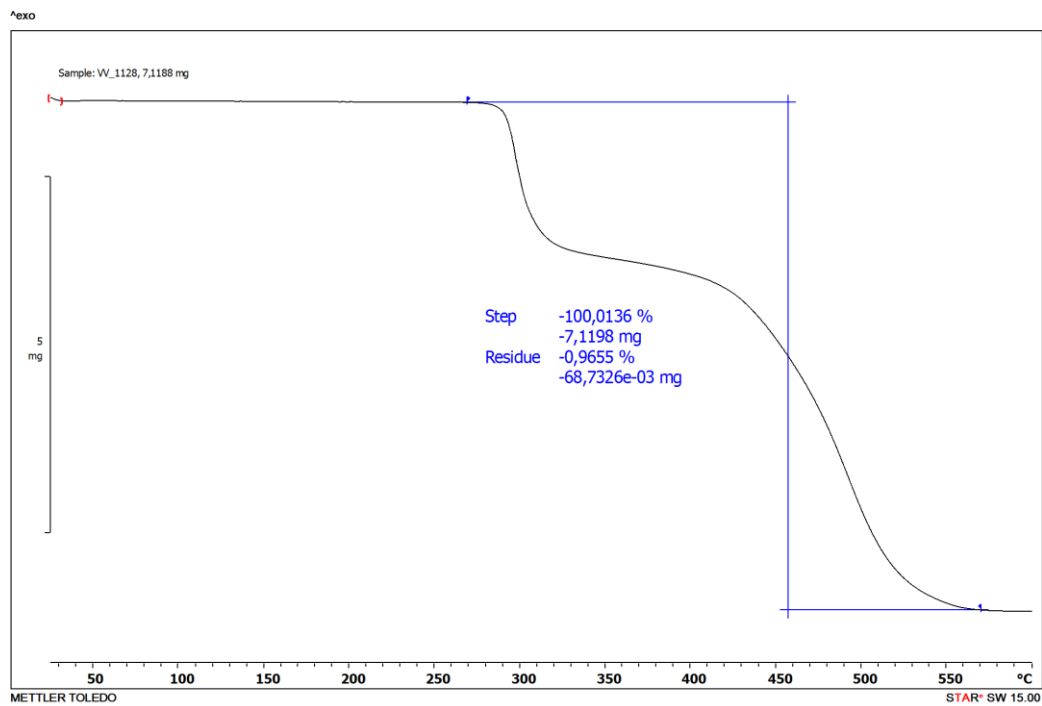
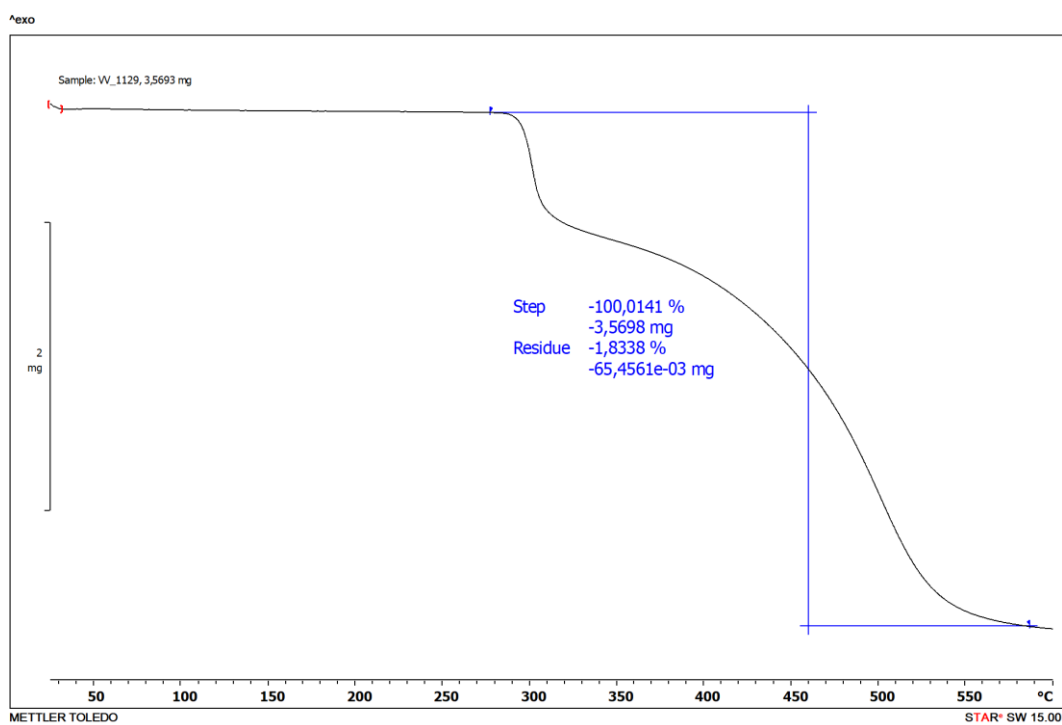
[MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)(EtOH)] – etanol[N'-(2,4-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazidato)]dioksomolibden(VI)

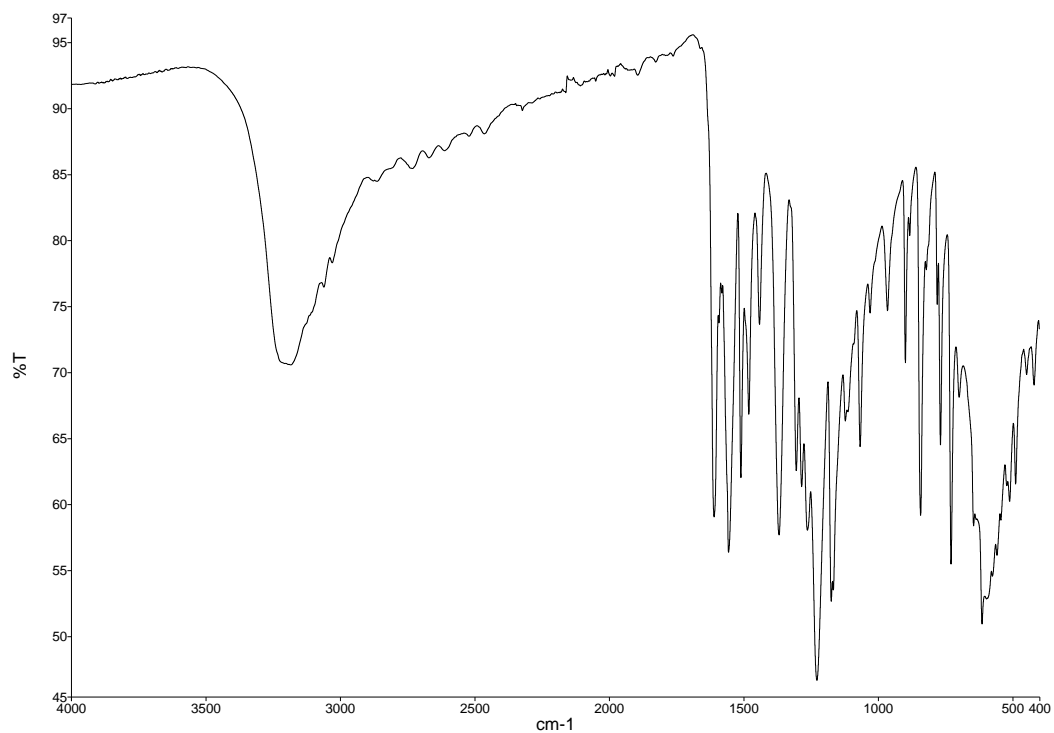
[MoO<sub>2</sub>(3OHSal-4HBOH)(H<sub>2</sub>O)] · (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO – akva[N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-4-hidroksibenzhidrazidato)]dioksomolibden(VI) – aceton (1/1)

## § 7. LITERATURNI IZVORI

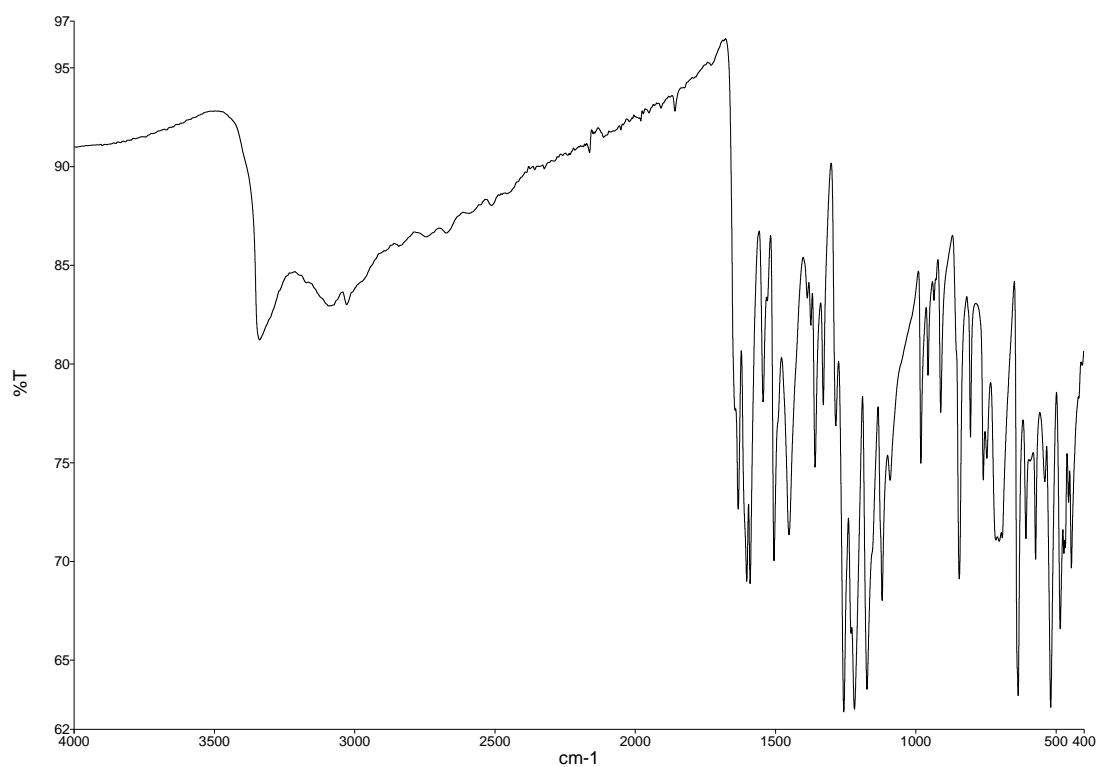
1. D. R. Dabideen, K. F. Cheng, B. Aljabari, E. J. Miller, V. A. Pavlov, Y. Al-Abed, *J. Med. Chem.* **50** (2007) 1993–1997.
2. X. Su.I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963–1981.
3. T. A. Khattab, *Mater. Chem. Phys.* **254** (2020) 1–16.
4. M. Sánchez-Lozano, E. M. Vázquez-López, J. M. Hermida-Ramón, C. M. Estévez, *Polyhedron* **30** (2011) 953–962.
5. J. Pisk, T. Hrenar, M. Rubčić, G. Pavlović, V. Damjanović, J. Lovrić, M. Cindrić, V. Vrdoljak, *CrystEngComm* **20** (2018) 1804–1817.
6. V. Vrdoljak, G. Pavlović, T. Hrenar, M. Rubčić, P. Siega, R. Dreos, M. Cindrić, *RSC Adv.* **5** (2015) 104870–104883.
7. J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Jednačak, P. Novak, D. Agustin, V. Vrdoljak, *RSC Advances* **4** (2014) 39000–39010.
8. V. Vrdoljak, J. Pisk, D. Agustin, P. Novak, J. P. Vuković, D. Matković-Čalogović, *New J. Chem.* **38** (2014) 6176–6185.
9. J. Pisk, M. Rubčić, D. Kuzman, M. Cindrić, D. Agustin, V. Vrdoljak, *New J. Chem.* **43** (2019) 5531–5542.
10. R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton trans.* **23** (2002) 4434–4439.
11. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, J. Pisk, R. Dreos, P. Siega, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 1244–1252.
12. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Hrenar, R. Dreos, P. Siega, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 3773–3784.
13. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849–854.
14. V. Vreshch, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 219–220.

## § 8. DODATAK

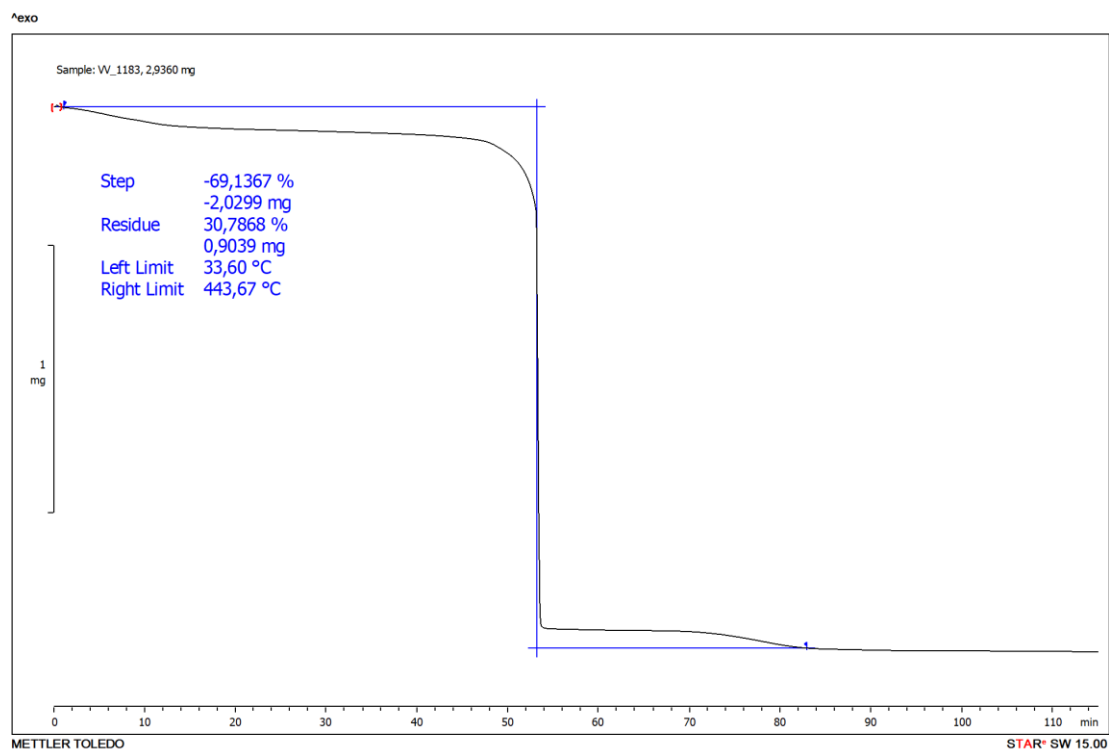
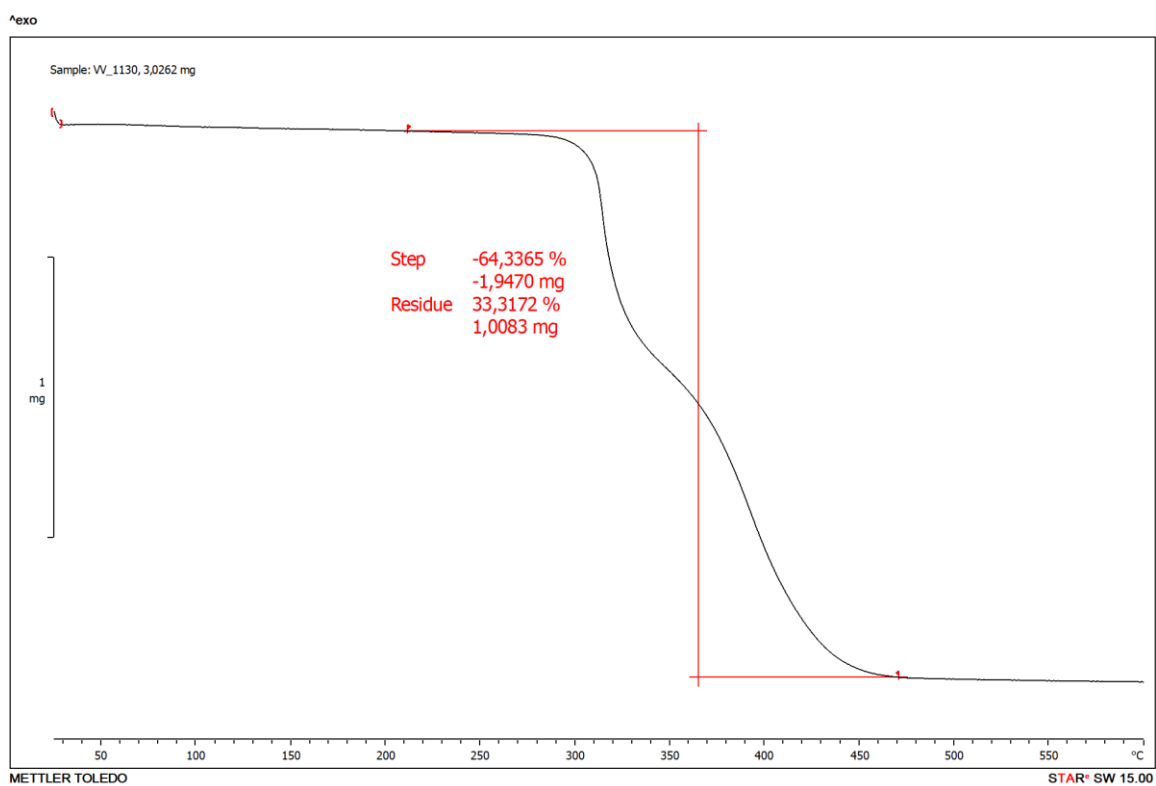
Slika D1. Termogram liganda H<sub>2</sub>3OHSal-4HBOHSlika D2. Termogram liganda H<sub>2</sub>4OHSal-4HBOH

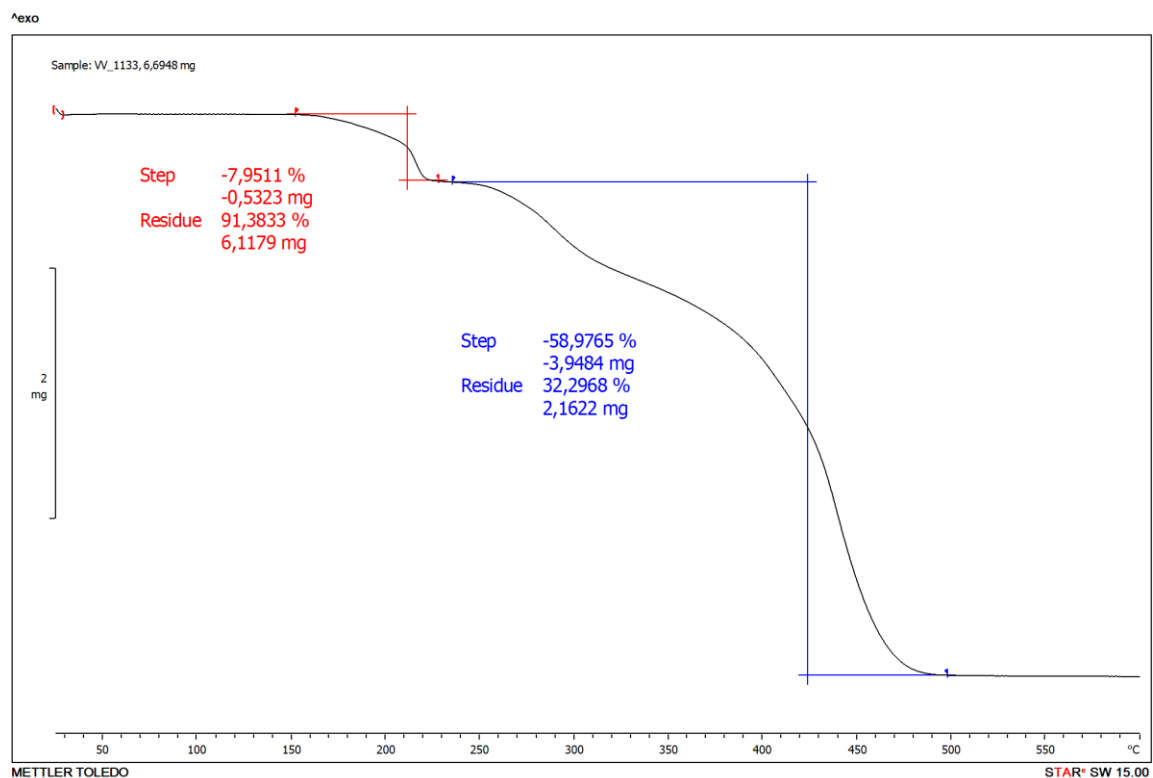


**Slika D3.** Infracrveni spektar liganda H<sub>2</sub>3OHSal-4HBOH

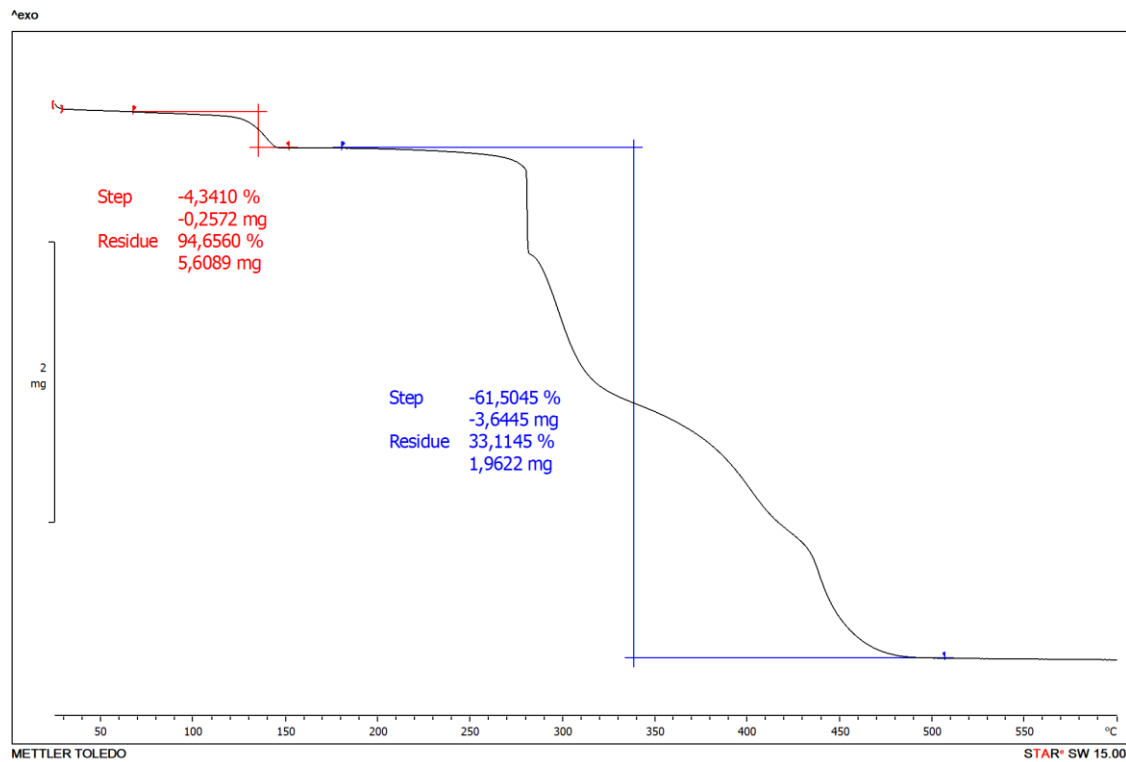


**Slika D4.** Infracrveni spektar liganda H<sub>2</sub>4OHSal-4HBOH

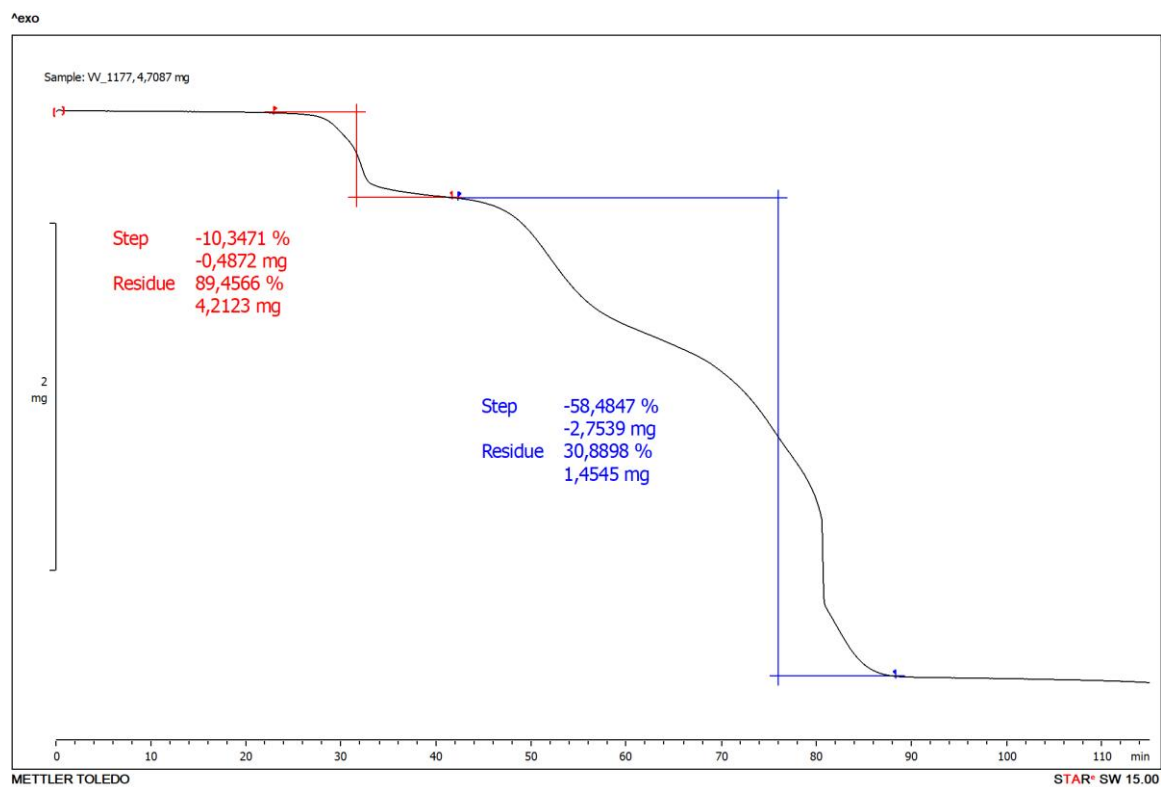
Slika D5. Termogram kompleksa [MoO<sub>2</sub>(3OHSal-4HBOH)]<sub>n</sub>Slika D6. Termogram kompleksa [MoO<sub>2</sub>(4OHSal-4HBOH)]<sub>n</sub>



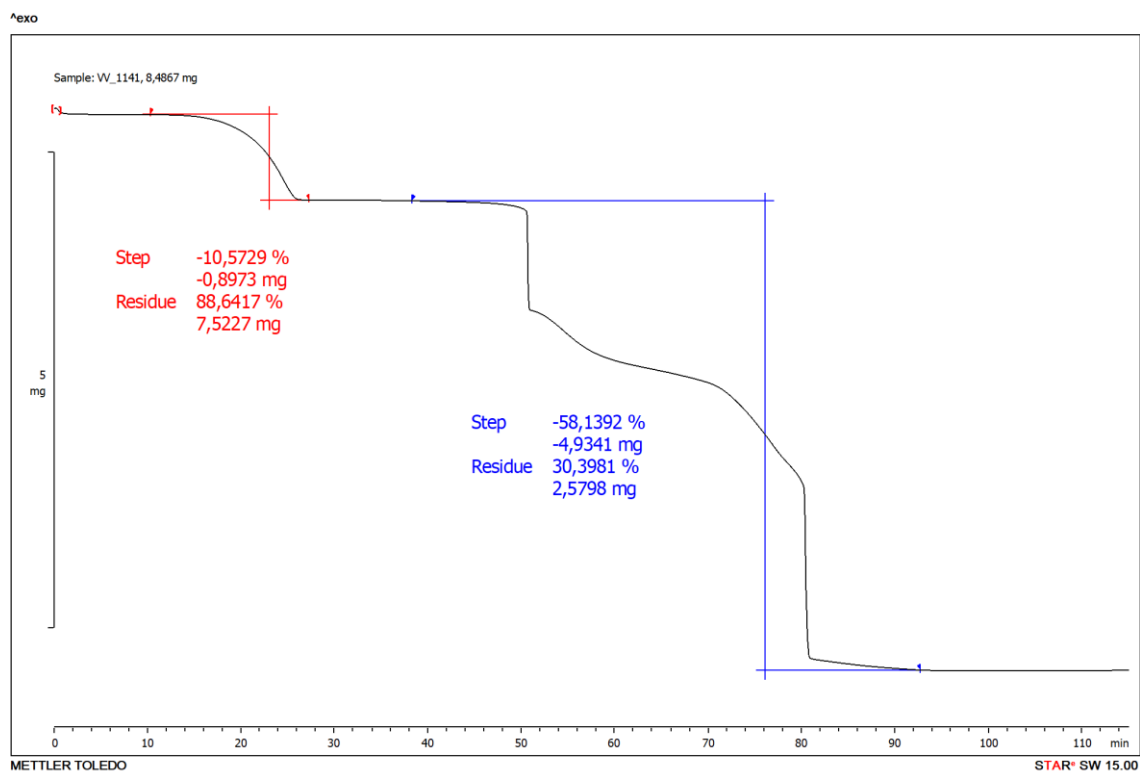
Slika D7. Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal}-4\text{HBOH})(\text{MeOH})]$



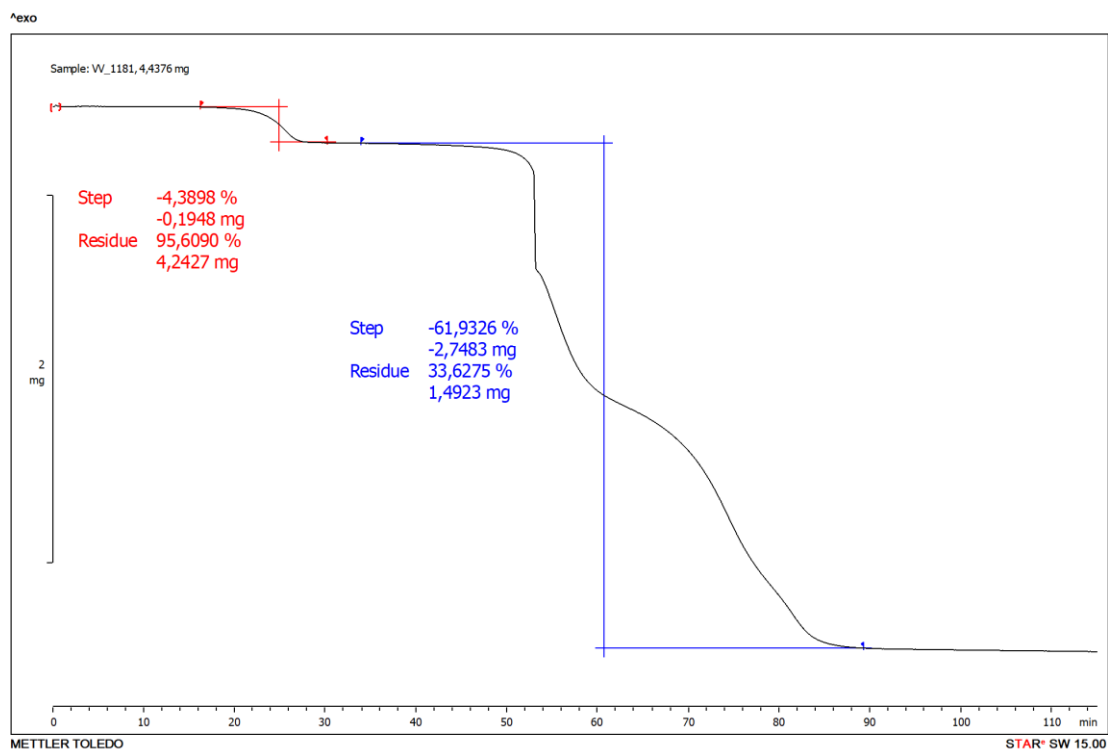
Slika D8. Termogram spoja  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal}-4\text{HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$



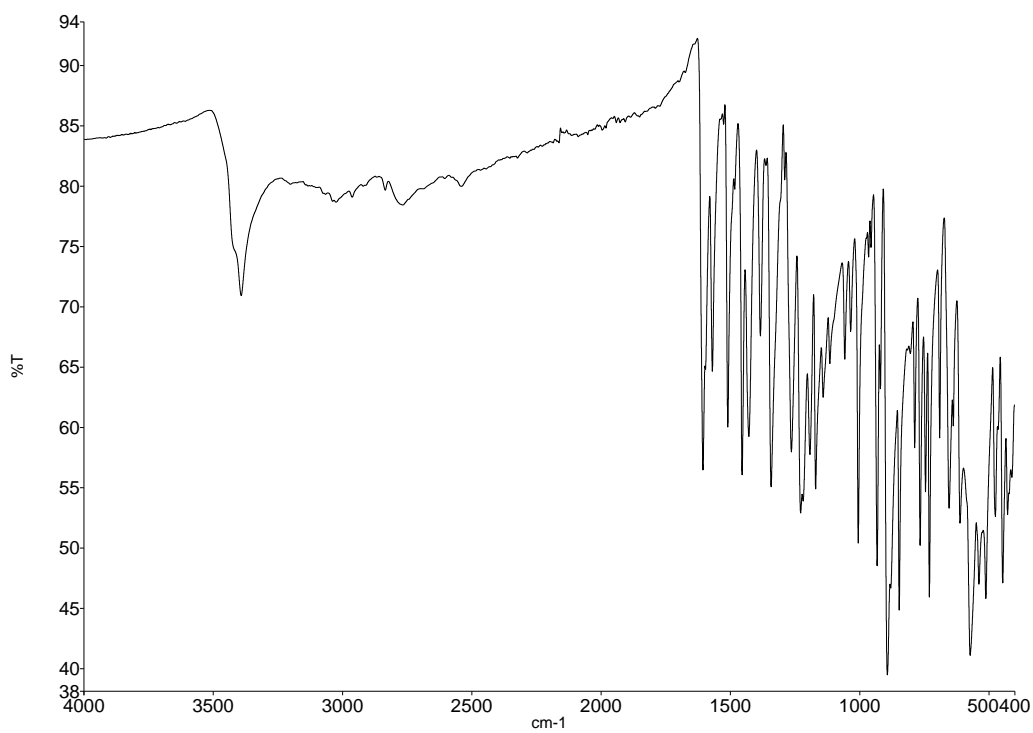
Slika D9. Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal}-4\text{HBOH})(\text{EtOH})]$



Slika D10. Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal}-4\text{HBOH})(\text{EtOH})]$

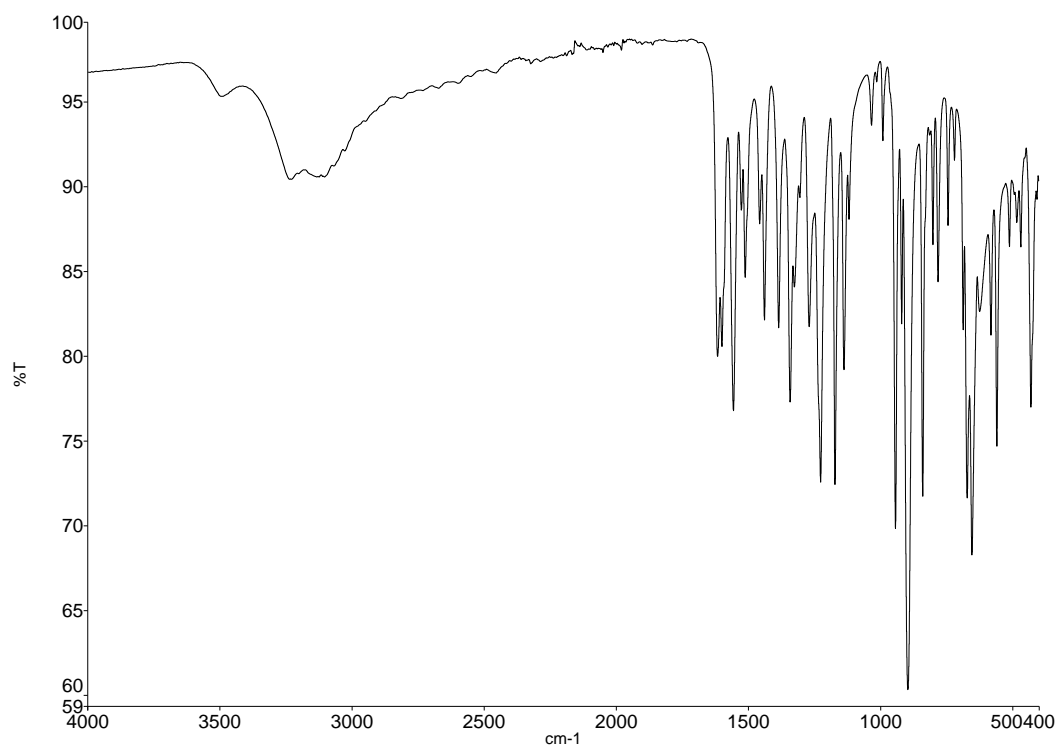


**Slika D11.** Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal}-4\text{HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$  sintetiziranog u acetonu uz refluks

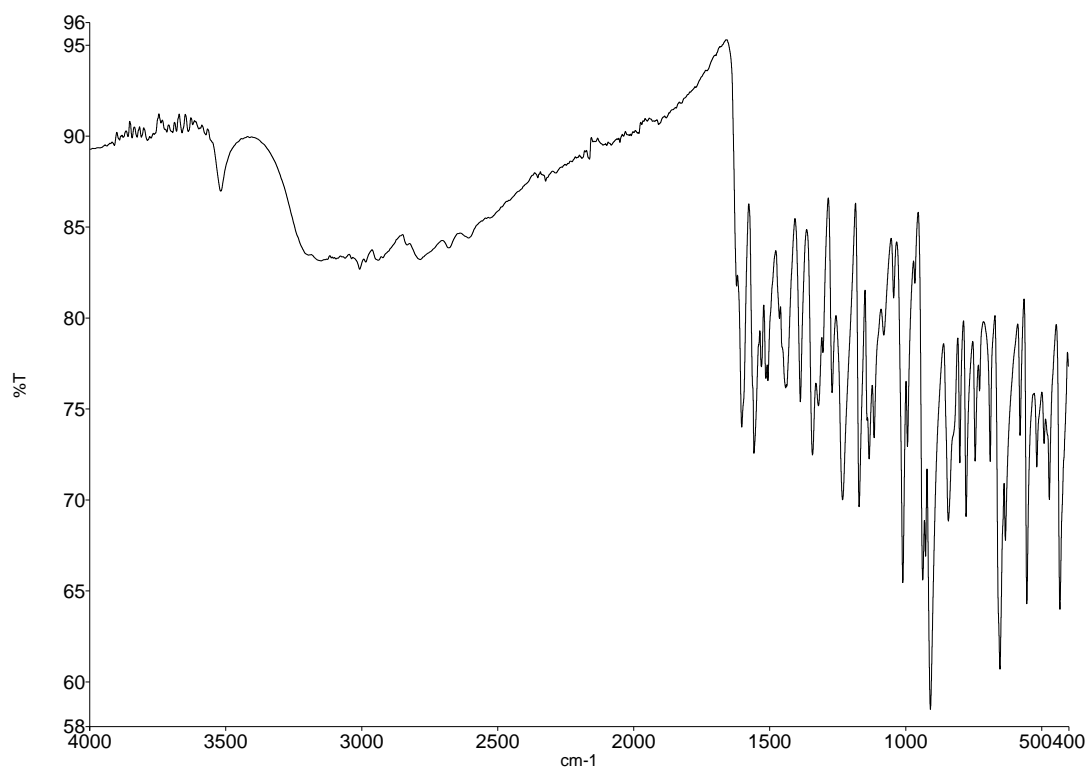


**Slika D12.** Infracreveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal}-4\text{HBOH})(\text{MeOH})]$

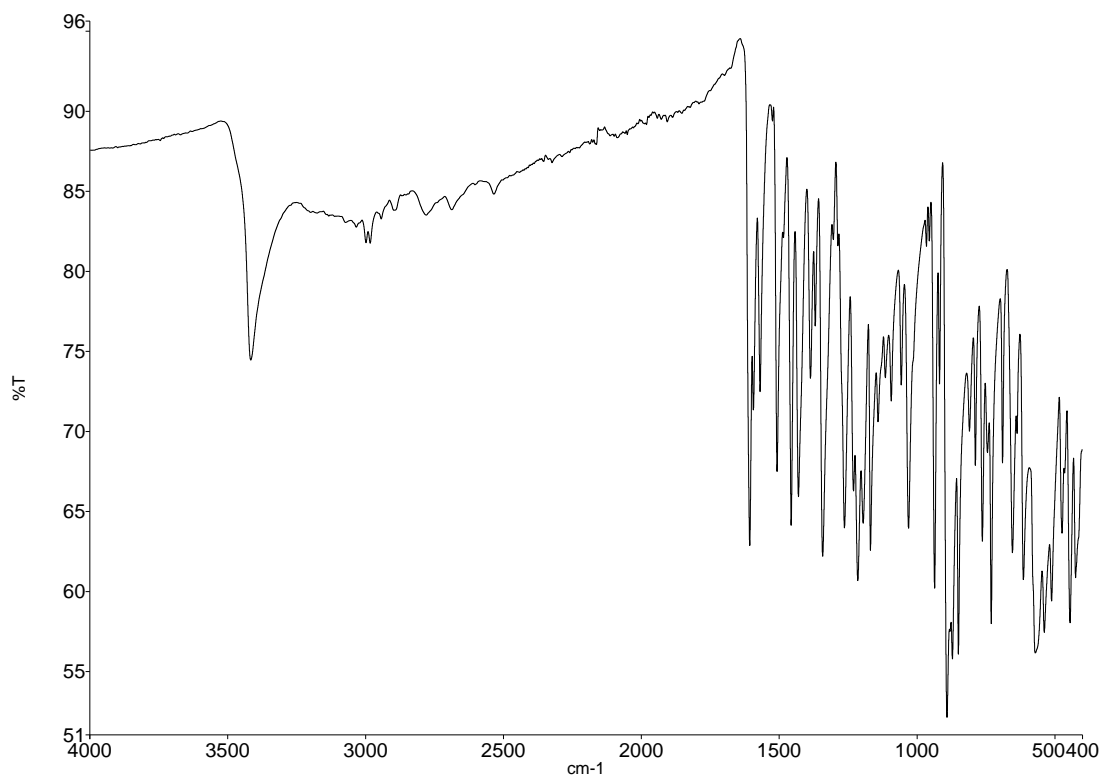




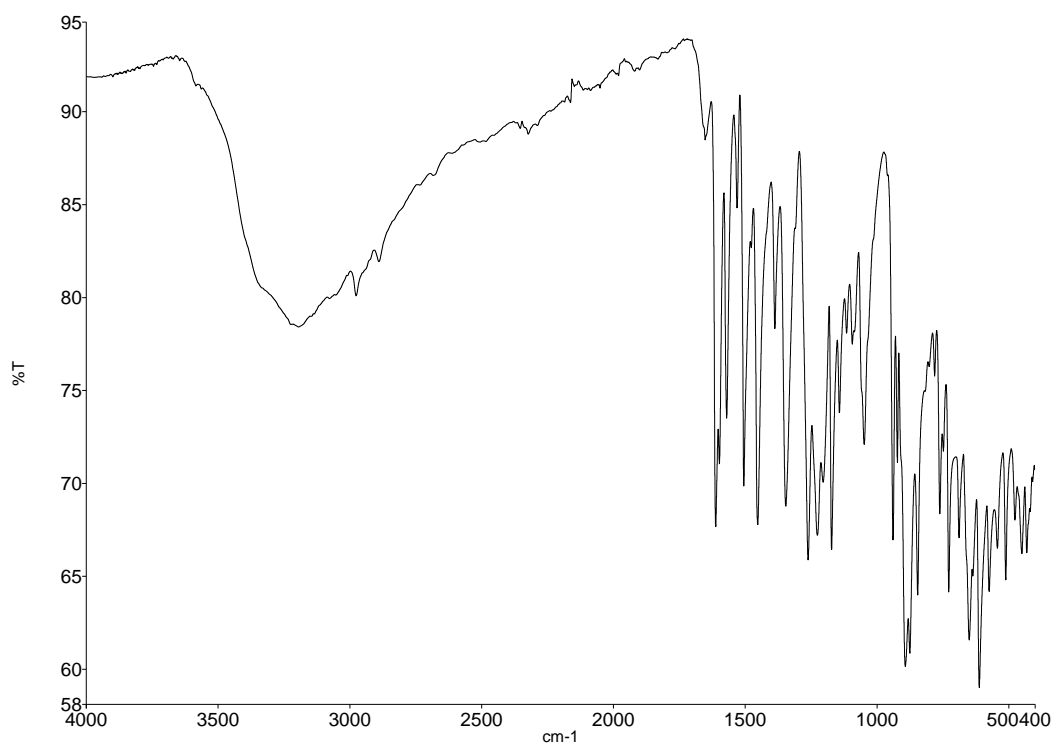
Slika D13. Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$



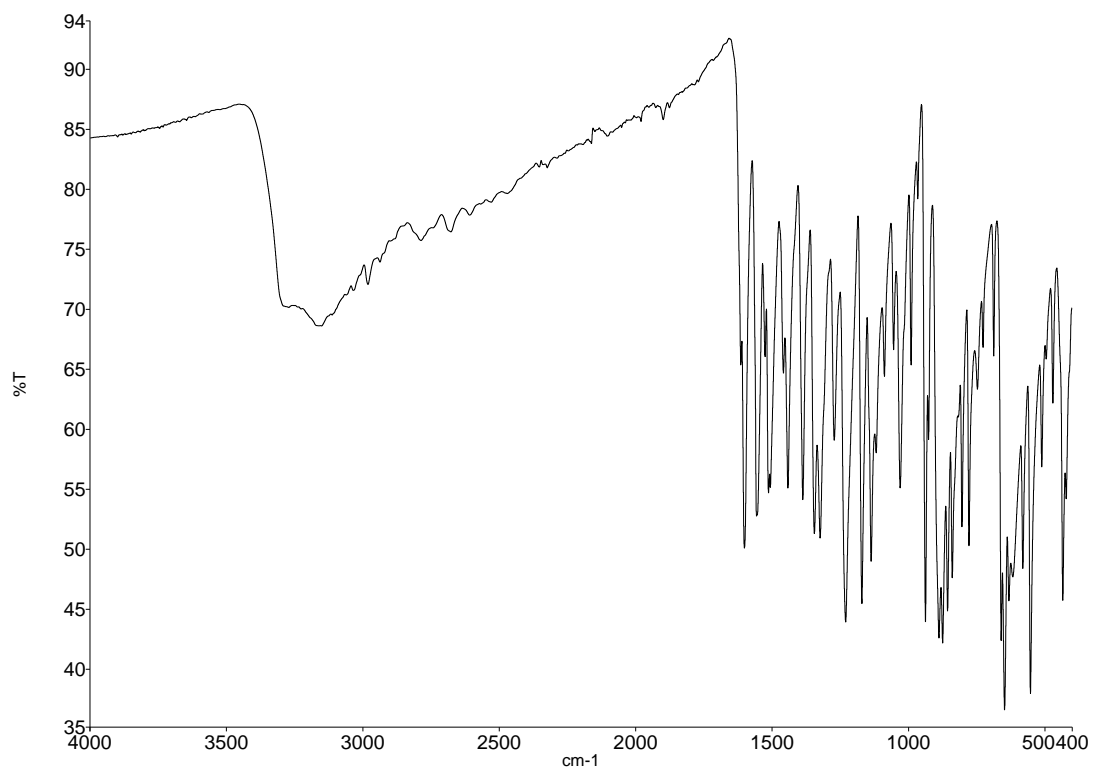
Slika D14. Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$



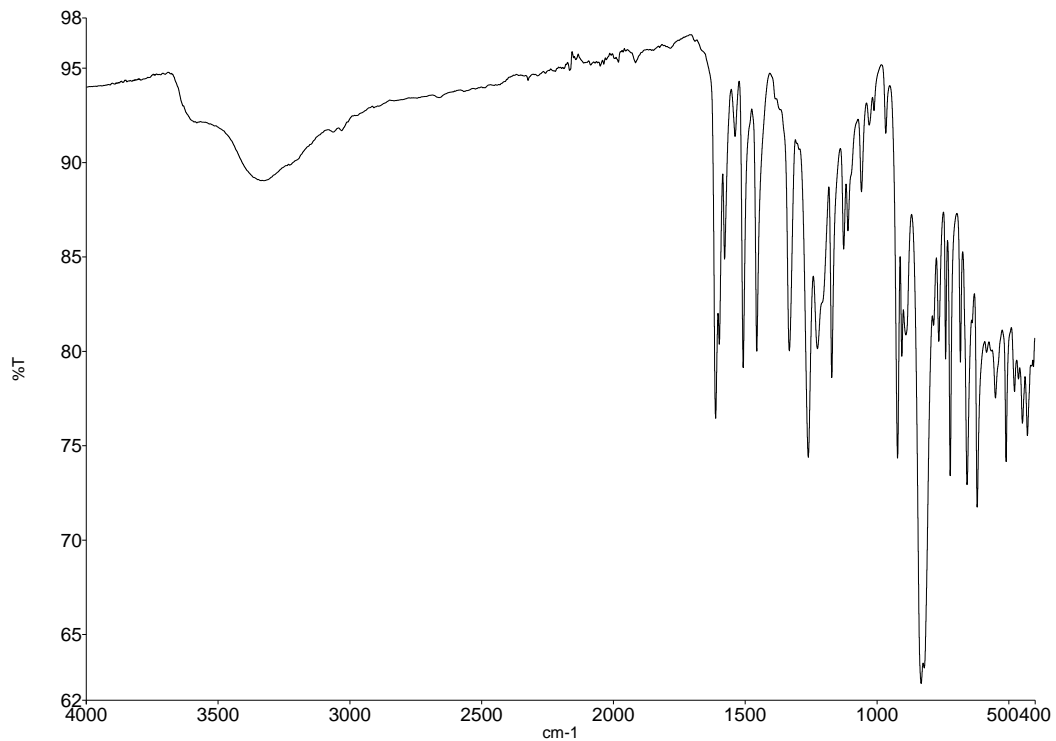
**Slika D15.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$



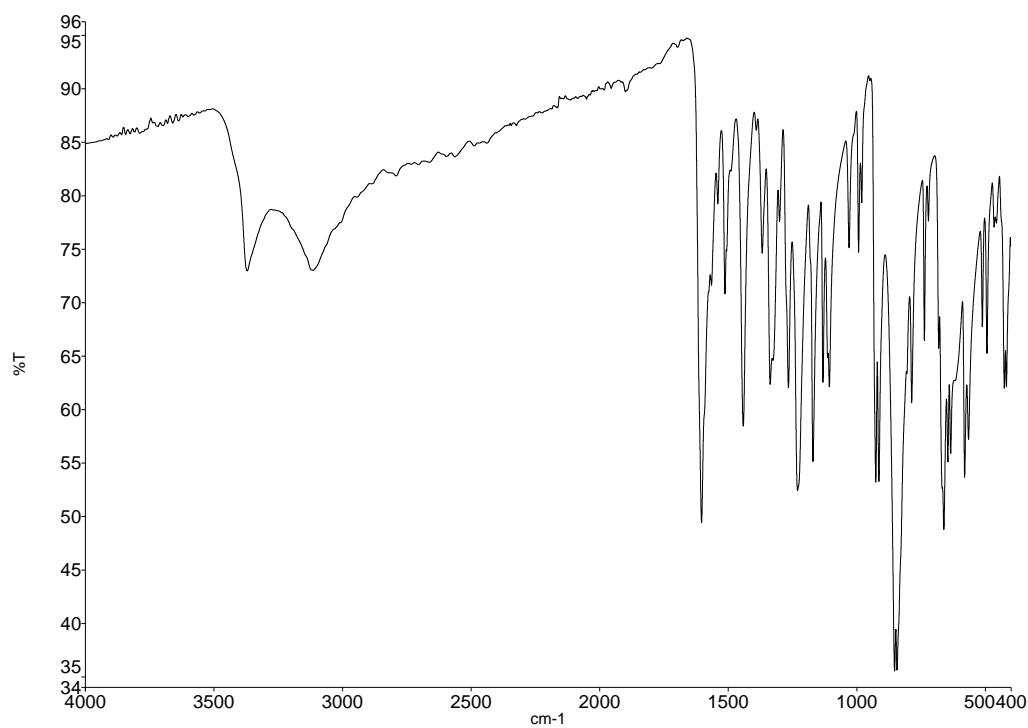
**Slika D16.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})] \cdot \text{EtOH}$



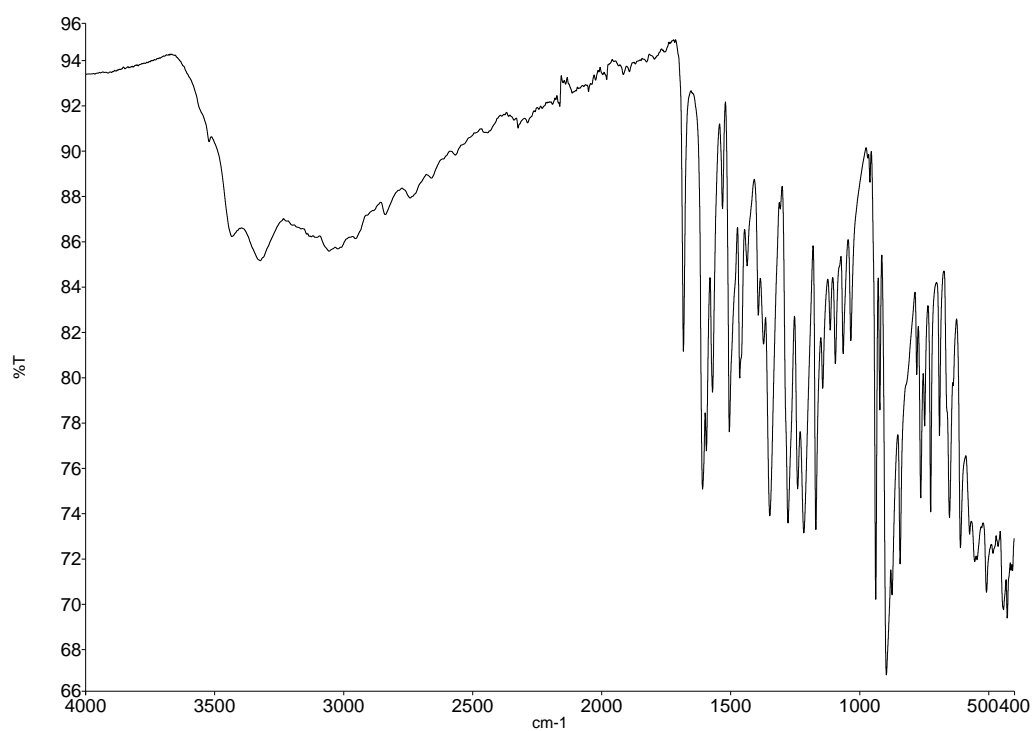
**Slika D17.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$



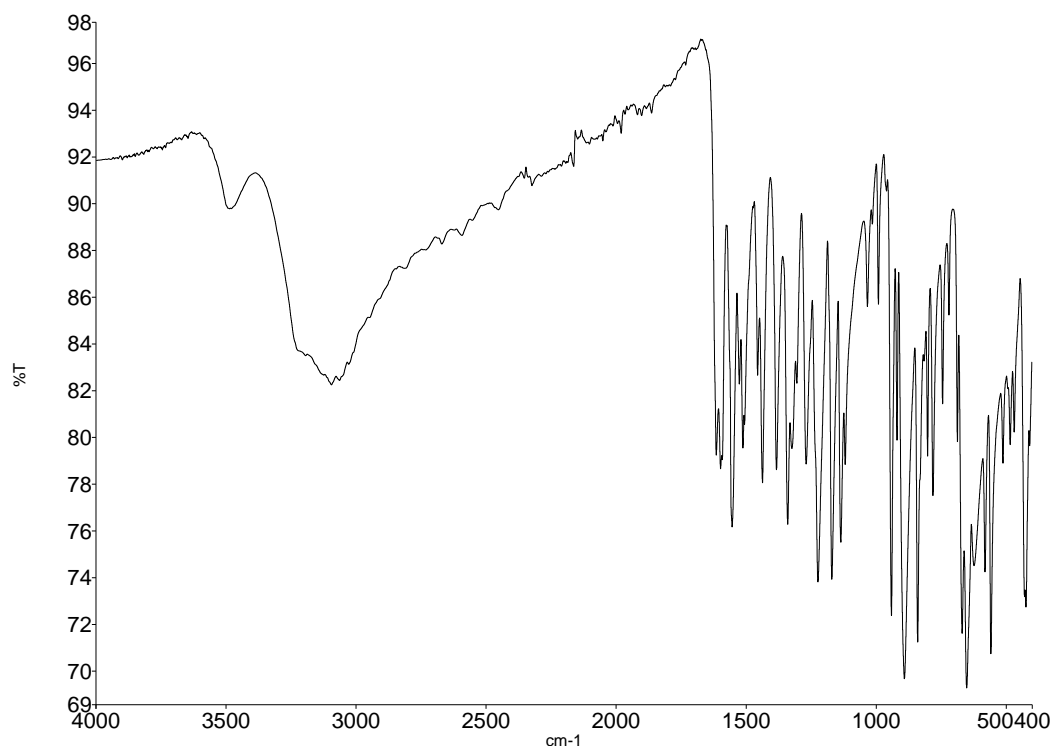
**Slika D18.** Infracrveni spektar polimera  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$



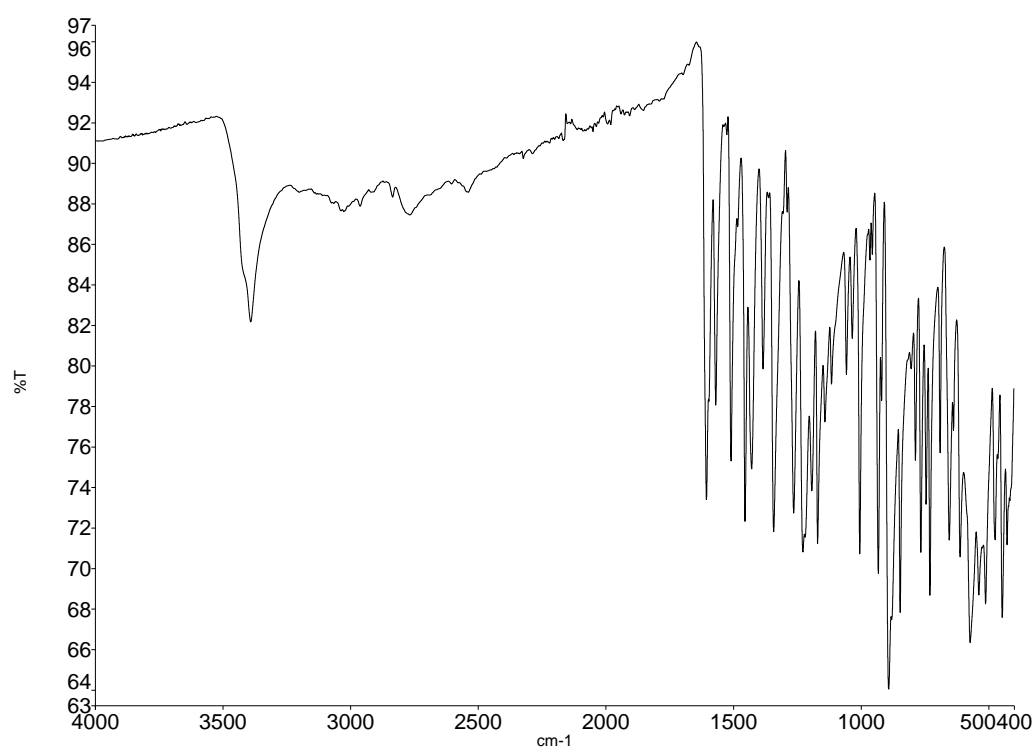
**Slika D19.** Infracrveni spektar polimernog spoja  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$



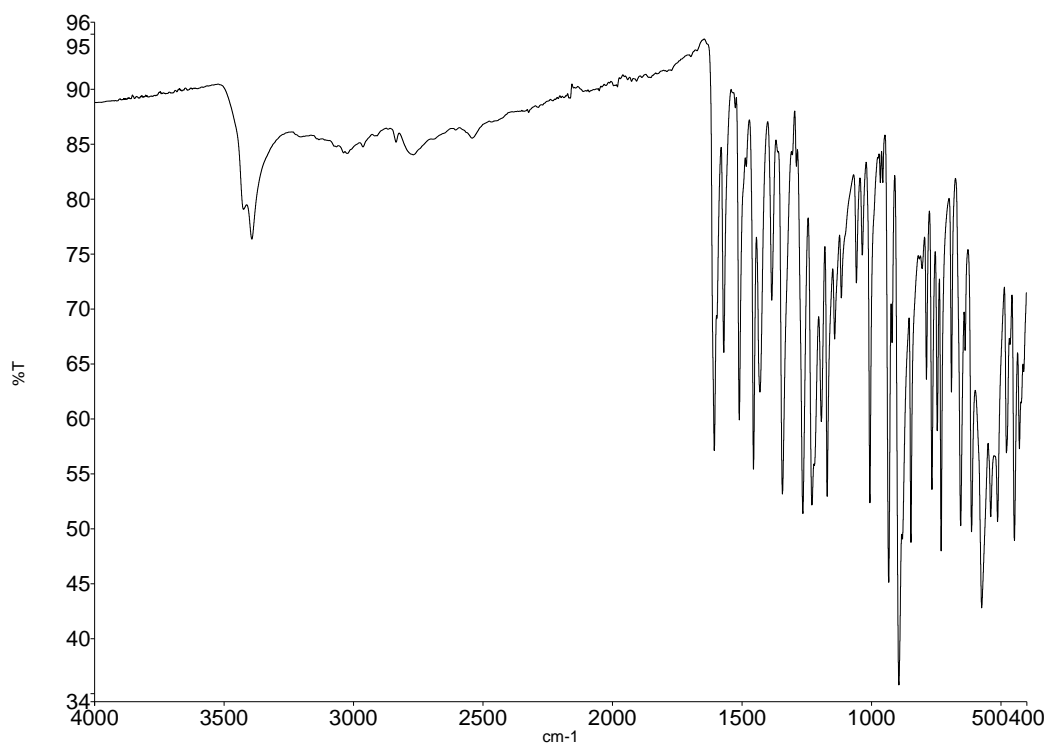
**Slika D20.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$



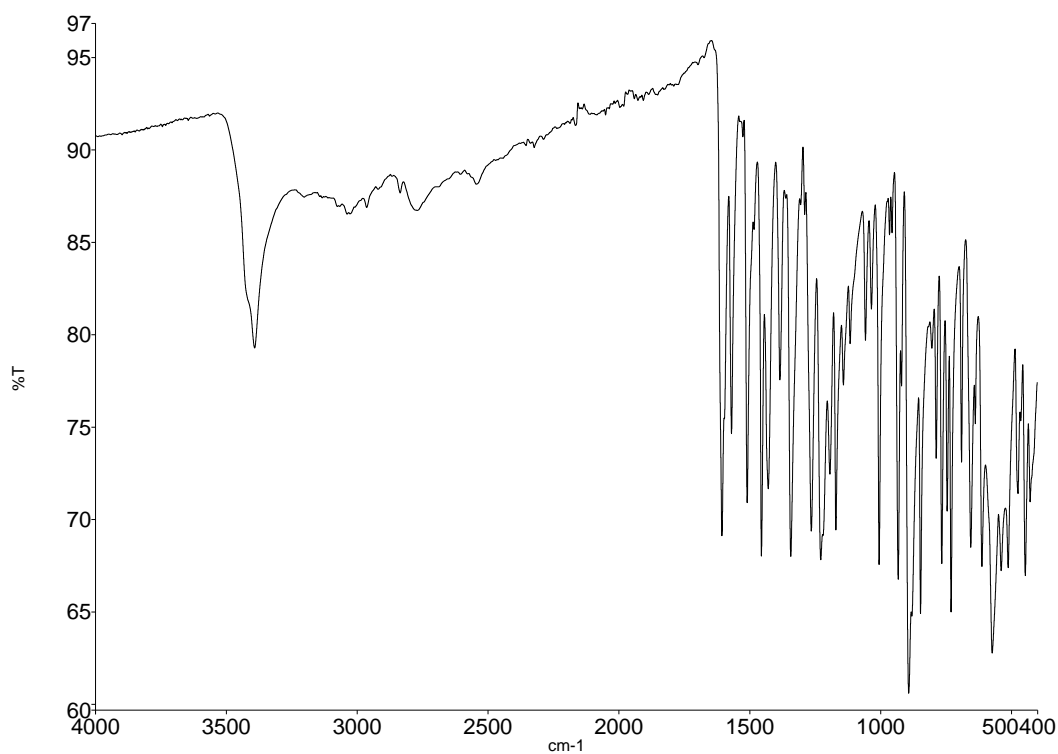
**Slika D21.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$  dobiven sintezom uz refluks u acetonu s  $\text{H}_24\text{OHSal-4HBOH}$  ligandom



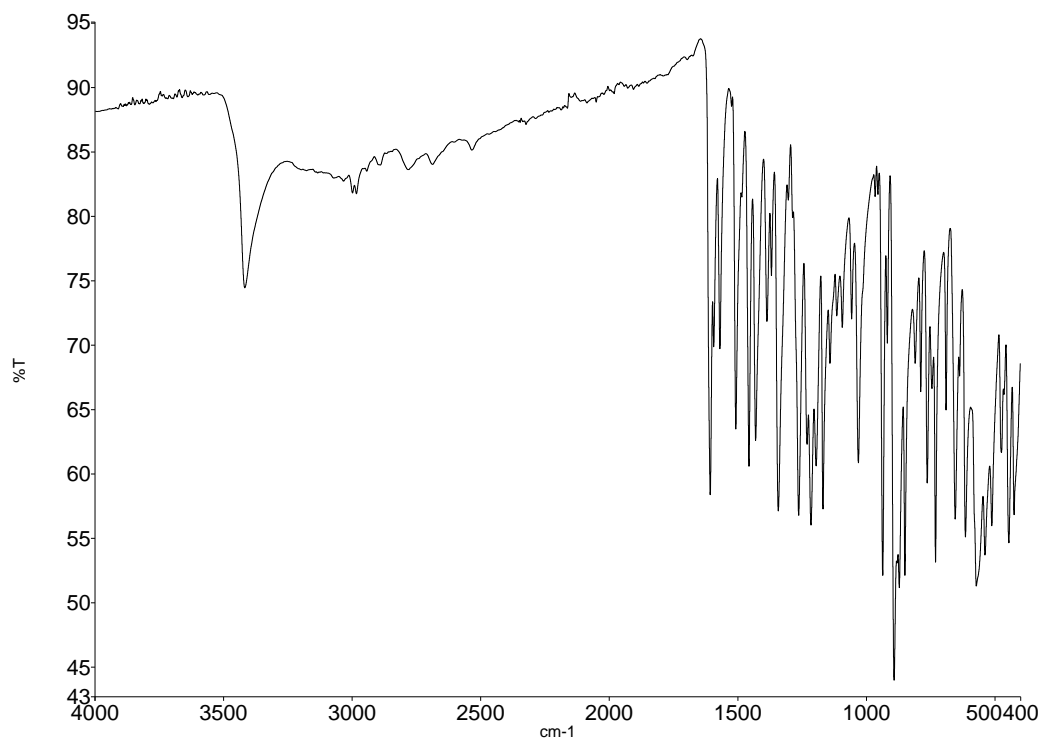
**Slika D22.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$  sintetiziranog solvotermalnom sintezom



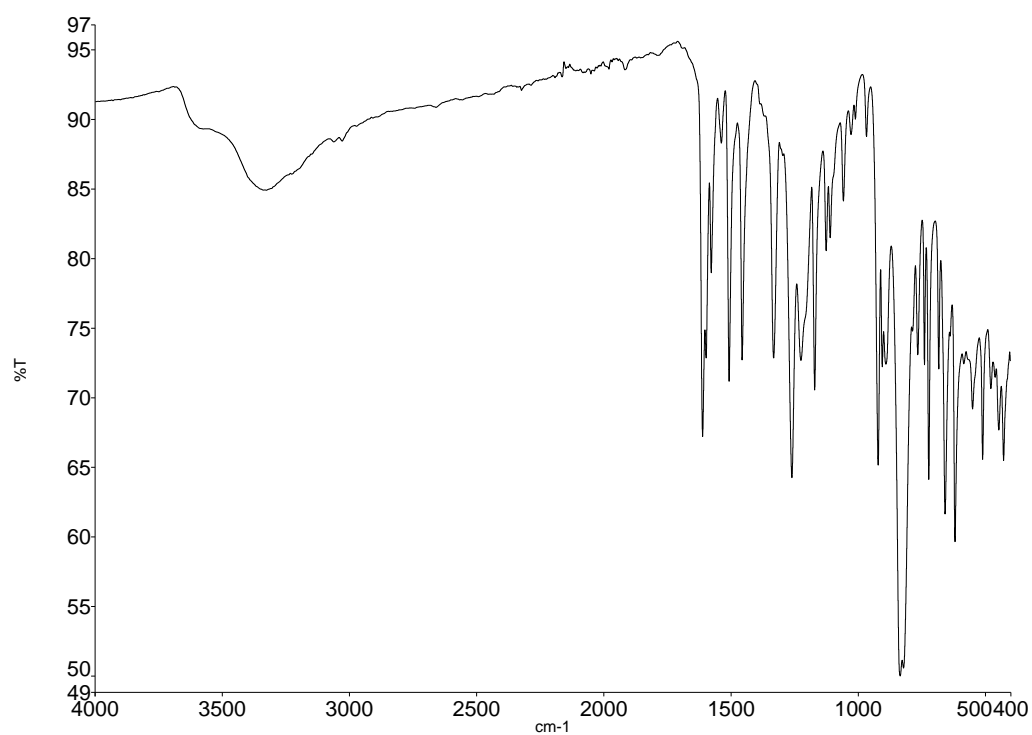
**Slika D23.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$  dobivenog transformacijom polimera u monomer pomoću para metanola



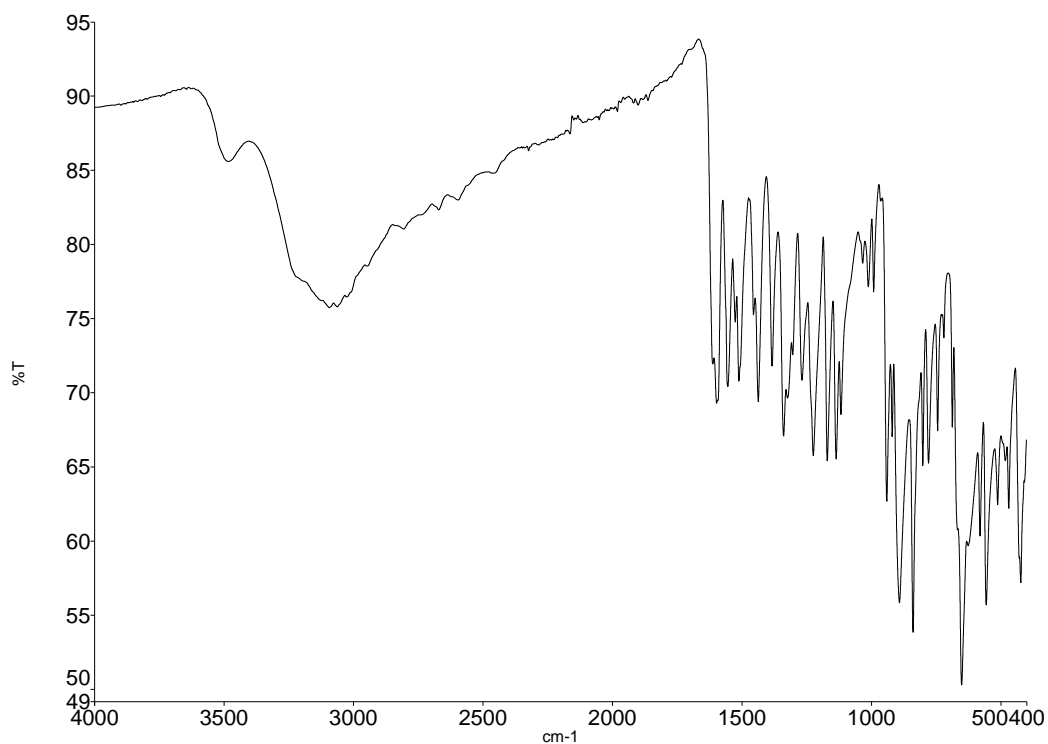
**Slika D24.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{MeOH})]$  dobivenog transformacijom polimera u metanolu



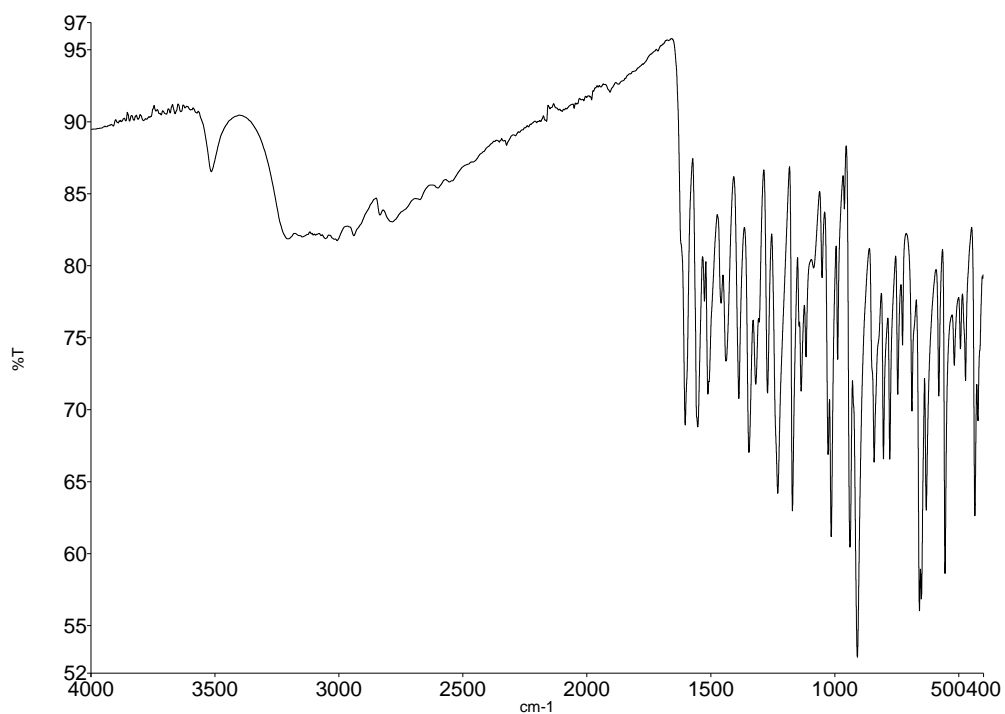
**Slika D25.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$  dobivenog transformacijom polimera u monomer pomoću para etanola



**Slika D26.** Infracrveni spektar polimernog kompleksa  $[\text{MoO}_2(3\text{OHSal-4HBOH})]_n$  dobivenog solvotermalnom sintezom

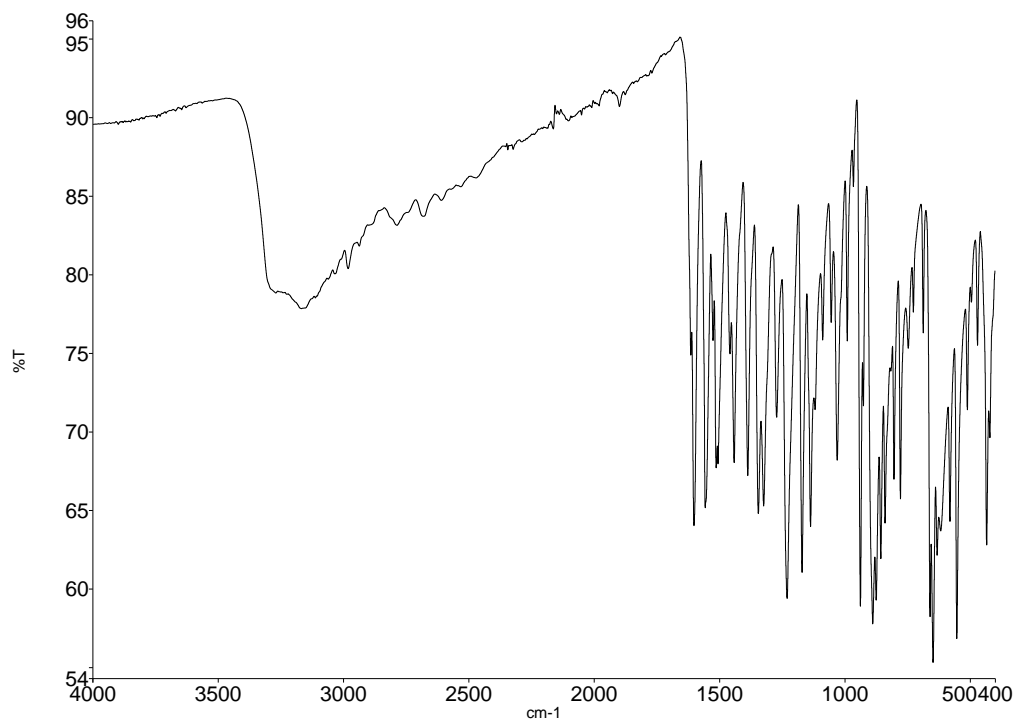


**Slika D27.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$  dobiven transformacijom polimera  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$  u metanolu

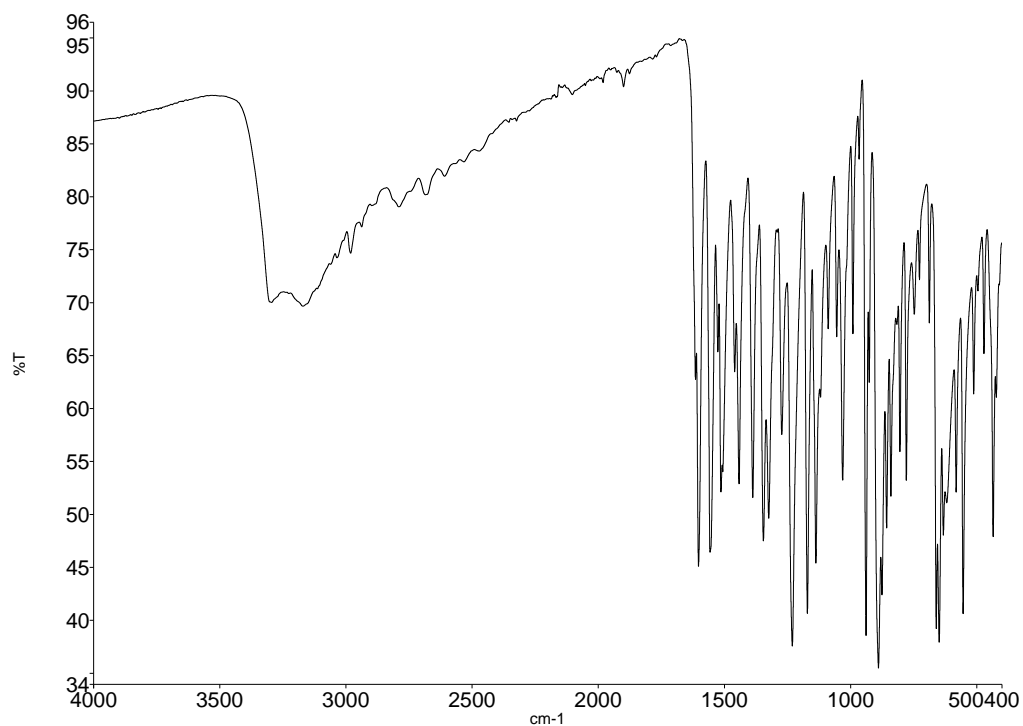


**Slika D28.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$  dobivenog transformacijom polimera  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$  u para metanola

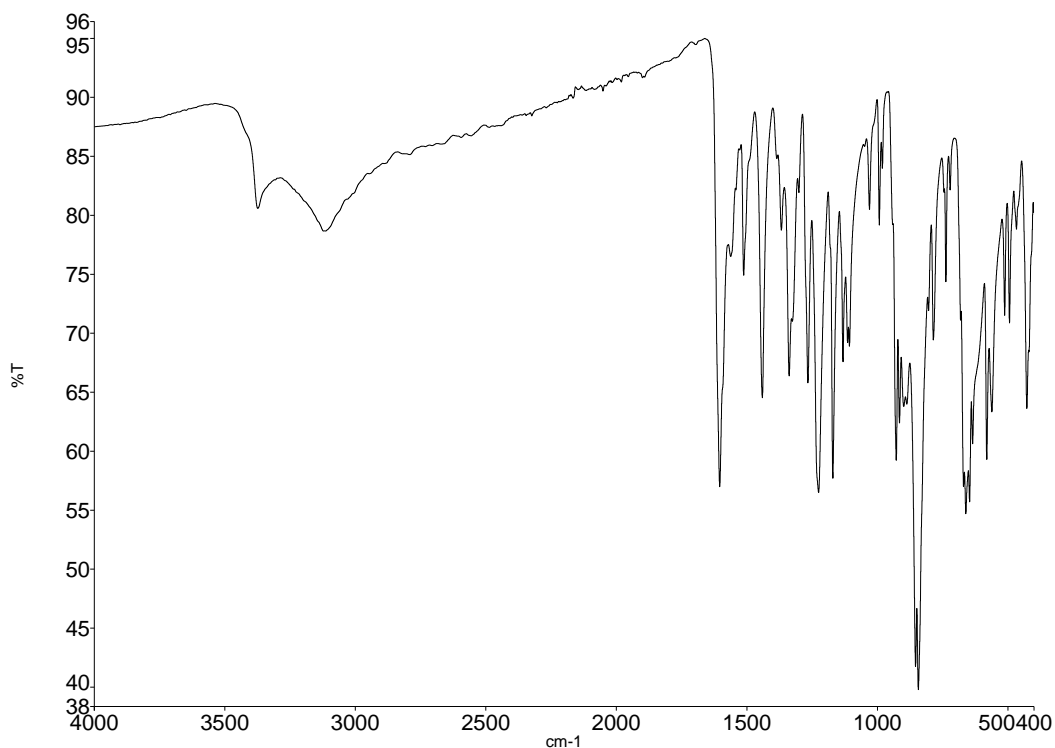




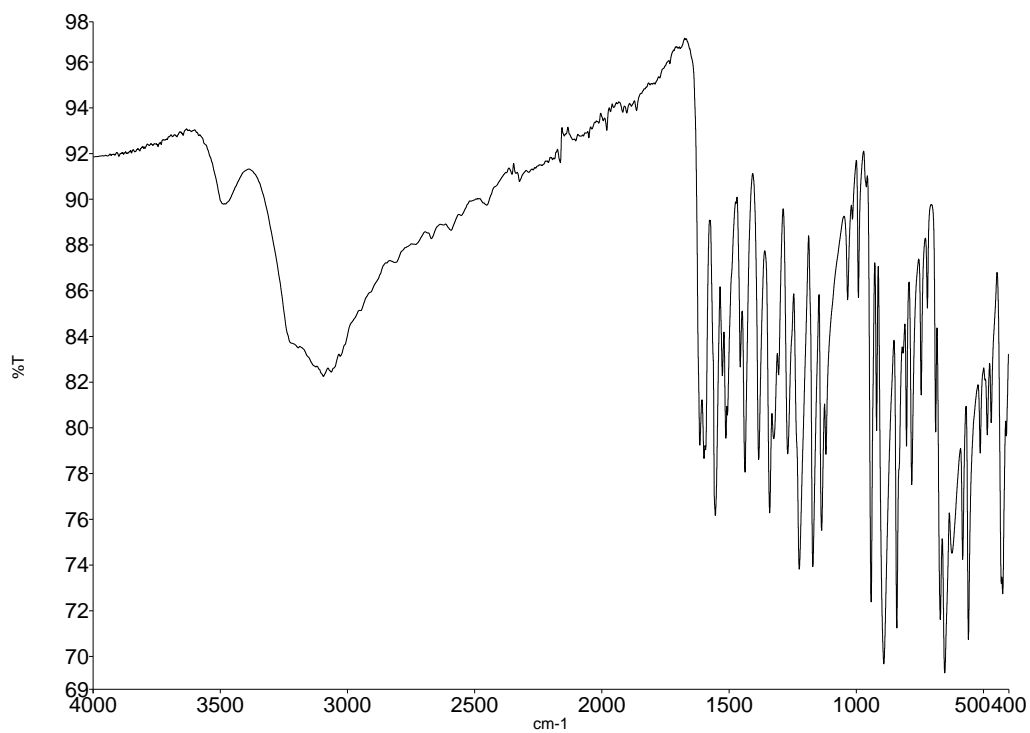
**Slika D29.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$  dobiven solvotermalnom sintezom



**Slika D30.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{EtOH})]$  dobiven transformacijom polimera  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$  u parama etanola



**Slika D31.** Infracrveni spektar polimera  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})]_n$  dobivenog solvotermalnom sintezom



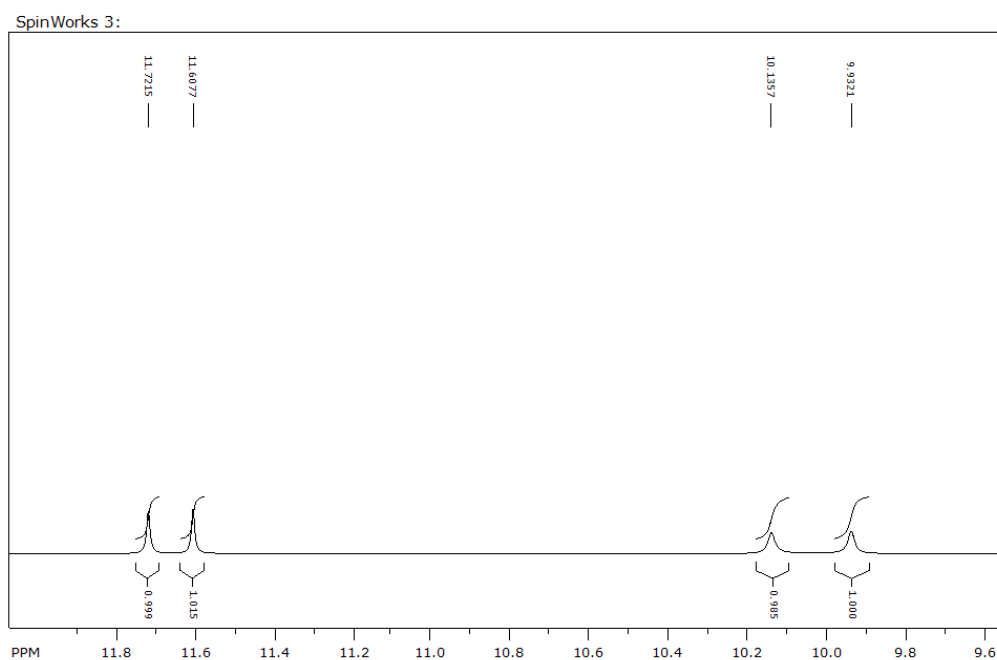
**Slika D32.** Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(4\text{OHSal-4HBOH})(\text{H}_2\text{O})]$  priređenog sintezom u acetonu uz refluks

**Tablica D33.** Kemijski pomaci  $^1\text{H}$  jezgara u ppm za ligand  $\text{H}_2\text{3OHSal-4HBOH}$  i kompleksni spoj molibdena

Oznaka	ligand	kompleks
1	6,86	7,05
2	6,76	6,85
3	6,92	7,14
OH-5	11,34	–
OH-6	9,16	9,39
7	8,56	8,80
N–H	11,9	–
10	7,84	7,84
11	6,87	6,85
12	10,18	10,21

**Tablica D34.** Usporedba kemijskih pomaka  $^{13}\text{C}$  jezgara hidrazona  $\text{H}_2\text{3OHSal-4HBOH}$  i kompleksa molibdena s istim ligandom. Pomaci su izraženi u ppm

Oznaka	ligand	kompleks
1	117,69	121,00
2	119,56	122,04
3	120,62	124,53
4	119,24	120,96
5	146,50	148,34
6	146,04	146,62
7	148,73	155,16
8	162,87	169,29
9	123,65	121,35
10	130,20	130,54
11	115,61	116,02
12	161,39	161,43



**Slika D35.** Uvećani prikaz dijela  $^1\text{H}$  spektra liganda  $\text{H}_2\text{4OHSal-4HBOH}$

**Tablica D36.** Kemijski pomaci  $^1\text{H}$  jezgara u ppm za ligand  $\text{H}_2\text{4OHSal-4HBOH}$  i kompleksni spoj s  $\text{4OHSal-4HBOH}$  ligandom

Oznaka	ligand	kompleks
OH-1	11,60	—
2	6,31	6,30
OH-3 ili OH-12	10,14	10,14 (OH-12)
OH-3 ili OH-12	9,93	—
4	6,38	6,49
5	7,26	7,50
7	8,47	8,70
N-H	11,71	—
10	7,79	7,79
11	6,86	6,86

**Tablica D37.** Kemijski pomaci  $^{13}\text{C}$  jezgara za ligand  $\text{H}_2\text{4OHSal-4HBOH}$  i kompleksni spoj s istim ligandom. Kemijski pomaci su izraženi u ppm

Oznaka	ligand	kompleks
1	160,98	161,56
2	103,15	105,04
3	159,93	164,43
4	108,06	110,60
5	131,84	135,98
6	111,08	113,14
7	148,95	154,86
8	162,63	167,84
9	123,88	121,05
10	130,06	130,25
11	115,55	115,96
12	161,22	161,13

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Matej Kujundžić

Datum rođenja: 1. listopada 1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2002.–2010. Osnovna škola Dragutina Domjanića, Sveti Ivan Zelina

2010.–2014. XV. Gimnazija, Zagreb

2014.–2018. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016. Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka