

# Priprava, strukturna i električna karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena i bakra sa Schiffovim bazama

---

Stojić, Martina

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:217:454982>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Martina Stojić

**Priprava, strukturna i električna  
karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena  
i bakra sa Schiffovim bazama**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2021.



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 te u Laboratoriju za funkcionalne materijale, Zavoda za kemiju materijala na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Luke Pavića, znanstvenog suradnika.



## Zahvale

Zahvaljujem se mentorima doc. dr. sc. Jani Pisk i dr. sc. Luki Paviću na strpljivosti i pomoći u radu tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se tehničarki Ljubici Ljubić na savjetima za vrijeme rada u laboratoriju.

Zahvaljujem se asistentici Marti Razum na pomoći i razumijevanju tijekom provođenja eksperimentalnog dijela na Institutu Ruđer Bošković.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška kroz studij.



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. HIDRAZONI.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. <i>Primjena hidrazona.....</i>	<i>6</i>
<b>2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI), bakra(II) s hidrazonskim ligandima i primjena .....</b>	<b>7</b>
2.2.1. <i>Molibden i njegovi kompleksni spojevi .....</i>	<i>7</i>
2.2.2. <i>Bakar i njegovi kompleksni spojevi.....</i>	<i>10</i>
2.2.3. <i>Primjeri korištenih hidrazonskih liganada i kompleksnih spojeva s navedenim ligandima .....</i>	<i>15</i>
<b>2.3. Električna/dielektrična svojstva materijala.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4. Impedancijska spektroskopija (IS).....</b>	<b>20</b>
2.4.1. <i>Osnove metode .....</i>	<i>20</i>
2.4.2. <i>Modeliranje impedancije ekvivalentnim krugom .....</i>	<i>24</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Materijali .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2. Metode.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3. Priprava polaznih spojeva otopinskom sintezom.....</b>	<b>29</b>
3.3.1. <i>Sinteza liganada: (E)-2-hidroksi-N'-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)benzohidrazida (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) i (E)-4-hidroksi-N'-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)benzohidrazida (H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>) .....</i>	<i>29</i>
3.3.2. <i>Sinteza dioksobis(2,4-pentandionato)molibden(VI), [MoO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>60</sup> .....</i>	<i>30</i>
<b>3.4. Priprava kompleksnih spojeva Mo(VI).....</b>	<b>30</b>
3.4.1. <i>Sinteza mononuklearnih kompleksnih spojeva [MoO<sub>2</sub>(L)(MeOH)] .....</i>	<i>30</i>
3.4.2. <i>Sinteza polinuklearnog kompleksa [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)]<sub>n</sub>.....</i>	<i>31</i>
3.4.3. <i>Sinteza dinuklearnog kompleksa [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.....</i>	<i>31</i>
<b>3.5. Priprava kompleksnih spojeva Cu(II).....</b>	<b>32</b>
3.5.1. <i>Sinteza dinuklearnih kompleksnih spojeva [Cu<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] .....</i>	<i>32</i>
<b>3.6. Impedancijska spektroskopija .....</b>	<b>33</b>
3.6.1. <i>Priprava uzorka za električna mjerenja.....</i>	<i>33</i>
3.6.2. <i>Električna mjerenja.....</i>	<i>34</i>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>36</b>
<b>4.1. Sinteza i karakterizacija hidrazonskih liganada.....</b>	<b>36</b>



---

4.2. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI) .....	37
4.3. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva Cu(II) .....	42
4.4. Električna provodnost i dielektrična permitivnost .....	45
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>57</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....</b>	<b>60</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>59</b>
<b>§ 8. DODATAK.....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXXVI</b>





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

Priprava, strukturna i električna karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena i bakra sa Schiffovim bazama

Martina Stojić

U sklopu ovog diplomskog rada pripravljena su dva hidrazonska liganda: (*E*)-2-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi)-5-nitrobenziliden ( $H_2L^1$ ) i (*E*)-4-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi)-5-nitrobenziliden ( $H_2L^2$ ) iz 2-hidroksibenzhidrazida ili 4-hidroksibenzhidrazida te 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida u metanolu. Karakterizirani su razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i infracrvenom spektroskopijom (IR). Nakon toga su pripravljeni kompleksi liganada s  $[MoO_2(acac)_2]$  i  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O$  u MeOH i MeCN. U reakciji sa MeOH nastaju mononuklearni kompleksi Mo(VI):  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ ,  $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$ , dok u MeCN nastaju polinuklearni  $[MoO_2(L^1)]_n$  i dinuklearni kompleks  $[MoO_2(L^2)]_2 \cdot 2H_2O$ . Suprotno tomu, reakcijom  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O$  s  $H_2L^1$ , u MeOH ili MeCN, nastaje dinuklearni kompleks  $[Cu_2(L^1)_2]$ , dok s  $H_2L^2$  u MeOH nastaje  $[Cu_2(L^2)_2] \cdot 3MeOH$ . Svi kompleksni spojevi su analizirani s IR, i termogravimetrijskom analizom (TG), te elementnom analizom (EA). Molekulska i kristalna struktura  $[MoO_2(L^1)]_n$  određena je difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Pomoću metode impedancijske spektroskopije (IS) je praćena *in situ* moguća polimerizacija kompleksa te su istraživana električna/dielektrična svojstva u širokom temperaturnom i frekvencijskom području.

(96 stranica, 56 slika, 7 tablica, 60 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

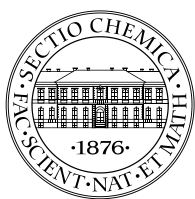
Ključne riječi: električna provodnost, dielektrična permitivnost kompleksni spojevi molibdena(VI) i bakra(II)

Mentori: doc. dr. sc. Jana Pisk i dr. sc. Luka Pavić, znanstveni suradnik

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Jana Pisk
  2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  3. doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Datum diplomskog ispita: 23. rujna 2021.



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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

Preparation, structural and electrical characterization of complex compounds of molybdenum and copper with Schiff bases

Martina Stojić

As a part of this diploma thesis, two hydrazone ligands, (*E*)-2-hydroxy-*N'*-(2-hydroxy)-5-nitrobenzylidene)benzohydrazide ( $H_2L^1$ ) and (*E*)-4-hydroxy-*N'*-(2-hydroxy)-5-nitrobenzylidene)benzohydrazide ( $H_2L^2$ ) were prepared from 2-hydroxybenzhydrazide or 4-hydroxybenzhydrazide and 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde, in methanol. They were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectroscopy (IR). After that complexes with the ligands were prepared with  $[MoO_2(acac)_2]$  and  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O$  in MeOH and MeCN. In reaction with the MeOH mononuclear Mo(VI) complexes,  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ ,  $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$  were obtained, while the reaction in MeCN gave  $[MoO_2(L^1)]_n$  and  $[MoO_2(L^2)]_2 \cdot 2H_2O$ . On the contrary,  $H_2L^1$  with  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O$  in the MeOH or MeCN gave the dinuclear complex  $[Cu_2(L^1)_2]$ , while  $H_2L^2$  in combination with  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O$  in MeOH gave  $[Cu_2(L^2)_2] \cdot 3MeOH$ . All complexes were analyzed by IR, thermogravimetric analysis (TG) and elemental analysis (EA). Molecular and crystal structure of  $[MoO_2(L^1)]_n$  was determined by x-ray diffraction on the monocrystal. Using impedance spectroscopy method (IS) possibility of polymerization of complexes was followed *in-situ* and their electrical/dielectric properties were examined in wide temperature and frequency range.

(96 pages, 56 figures, 7 tables, 60 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: electrical conductivity, dielectric permitivity, complex compounds of molybdenum(VI) and copper(II)

Mentor: Dr. Jana Pisk, Assistant Professor, Dr. Luka Pavić, Scientific Associate

Reviewers:

1. Dr. sc. Jana Pisk, Assistant Professor Faculty of Science, Zagreb
  2. Dr. sc. Iva Juranović Cindrić, Professor Faculty of Science, Zagreb
  3. Dr. sc. Đani Škalamera, Assistant Professor Faculty of Science, Zagreb
- Substitute: Dr. sc. Mirta Rubčić, Professor Faculty of Science, Zagreb

Date of exam: 23. September 2021

Martina Stojić

Diplomski rad



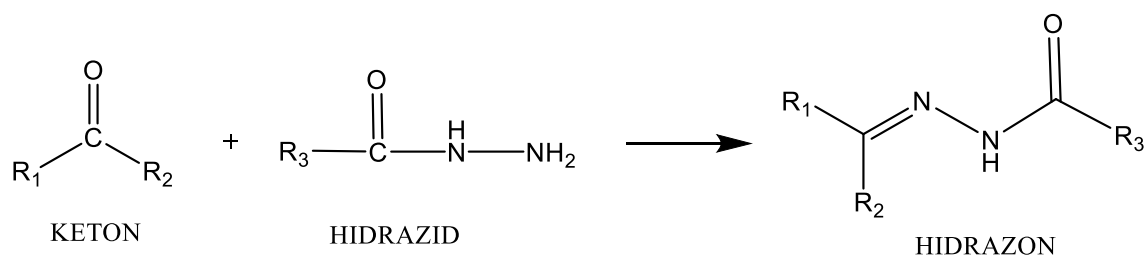
## § 1. UVOD

Schiffove baze sadrže  $-RC=N-$  skupinu te su klasa organskih spojeva u polju koordinacijske kemije zanimljiva zbog njihove industrijske, analitičke i farmakološke primjene. Naziv su dobile po njemačkom kemičaru Hugu Schiffu koji ih je uspio dobiti 1864. kondenzacijskom reakcijom između hidrazida i aldehida. Takvi spojevi, imajući dodatne donorne skupine:  $C=O$  i  $C=N$ , dobivaju naziv hidrazoni, tj. acil ili alkil hidrazoni koji pokazuju značajnu primjenu kao elektroluminescentni materijali, optički materijali, kemijski senzori, katalizatori, antioksidansi, antimikrobiološki, antitumorski, antivirusni spojevi.<sup>1,2</sup> Mogu biti kao bidentatni, tridentani ili polidentatni ligandi te imaju sposobnost tvoriti raznolike stabilne komplekse s različitim ionima metala.<sup>2</sup> Neki od tih metala su primjerice molibden i bakar. Molibden je esencijalni prijelazni metal koji je pronađen u većini biljaka i životinjskih tkiva. Važna je komponenta enzima nitrogenaze, vitamina, minerala, i kao kofaktor za puno enzima uključenih u proteinskoj sintezi.<sup>3</sup> S druge pak strane, bakar je prijelazni metal važan kao biološki aktivni model za metaloproteine.<sup>4</sup> Oba metala sa Schiffovim bazama tvore odgovarajuće komplekse s poboljšanim električnim svojstvima što rezultira njihovom potencijalnom primjenom kao poluvodiča. Velika prednost kompleksa metala sa Schiffovim bazama je njihova biorazgradivost, netoksičnost, jeftin i jednostavan proces proizvodnje.<sup>5</sup> U ovom diplomskom radu su pripravljena dva hidrazonska liganda: (*E*)-2-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi)-5-nitrobenziliden ( $H_2L^1$ ) i (*E*)-4-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi)-5-nitrobenziliden ( $H_2L^2$ ) koji su kompleksirani s Mo(VI) i Cu(II). Reakcije su provođene u metanolu i acetonitrilu što je rezultiralo nastankom: mononuklearnih, dinukleranih i polinukleranih kompleksnih spojeva. Ligandi su analizirani razlikovnom pretražnom kalorimetrijom i infracrvenom spektroskopijom. Svi kompleksi analizirani su dalje infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom i elementnom analizom. Metodom impedancijske spektroskopije su se ispitala električna/dielektrična svojstva pripremljenih kompleksa u širokom frekvencijskom i temperaturnom području, te pratila moguća polimerizacija *in situ*.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

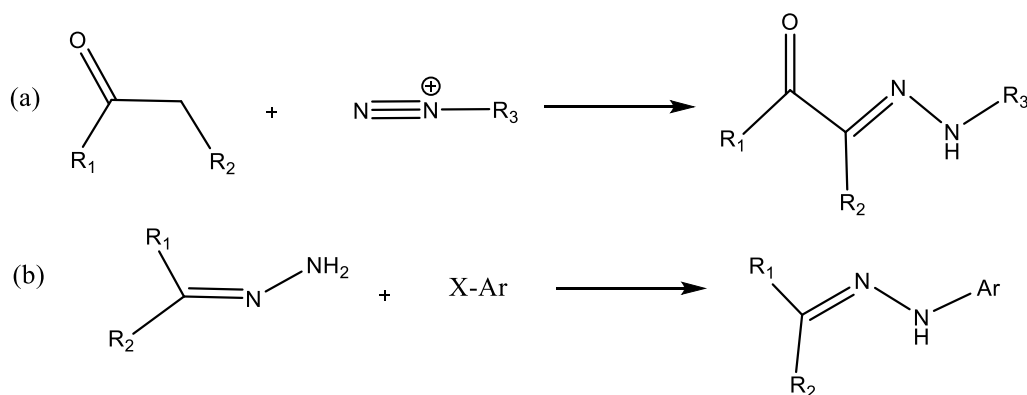
### 2.1. HIDRAZONI

Hidrazoni su skupina azometina ili Schiffove baze koje posjeduju  $-C=N-N-$  funkcionalnu skupinu. Dobivaju se reakcijom hidrazida s aldehidima ili ketonima, najčešće u metanolu ili etanolu, kao što je prikazano na slici 1.<sup>6,7</sup>



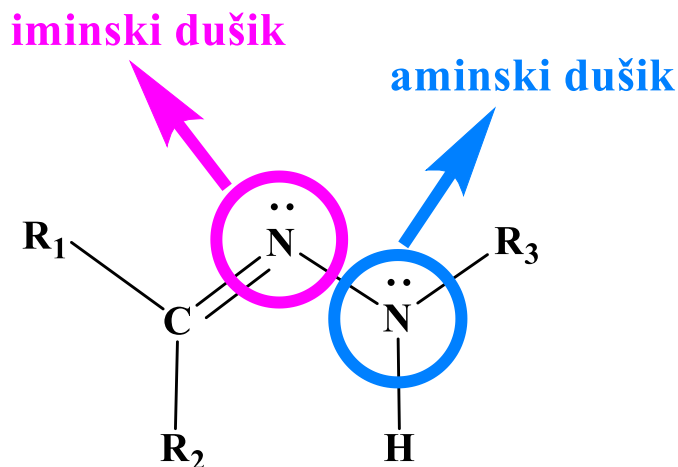
Slika 1. Prikaz dobivanja hidrazona iz ketona i hidrazida, gdje  $R_1-R_3$  može biti: alkil, aril, cikloalkil ili heterociklička skupina.<sup>6</sup>

Osim prethodnog načina dobivanja postoje još dva načina: sinteza aril diazonijeve soli i  $\beta$ -keto estera ili kiselina (zvana kao Japp-Klingermann reakcija) te sinteza aril-halogenida i nesupstituiranog hidrazida, slika 2.<sup>6</sup>



Slika 2. Priprava hidrazona: (a) Japp-Klingermannova reakcija, (b) reakcija aril-halogenida i nesupstituiranog hidrazida.<sup>6</sup>

Funkcionalna skupina im je karakterizirana sa dva atoma kao što prikazuje slika 3, te pokazuju široku biološku primjenu kao lijek protiv raka, virusa, bakterija, gljivica i upala.<sup>8</sup>

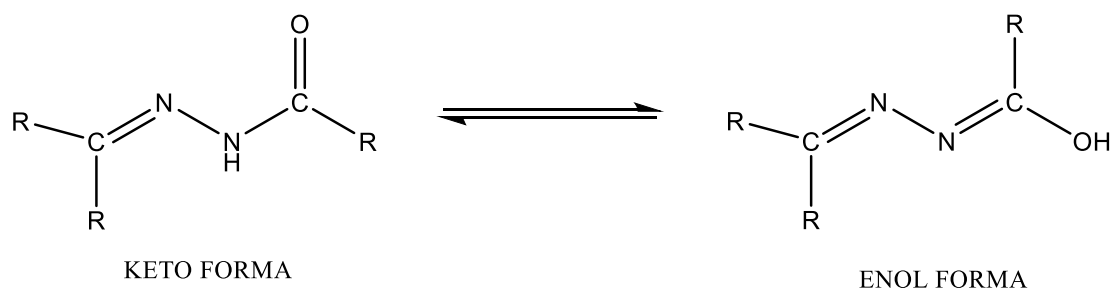


Slika 3. Prikaz opće formule hidrazona<sup>8</sup>

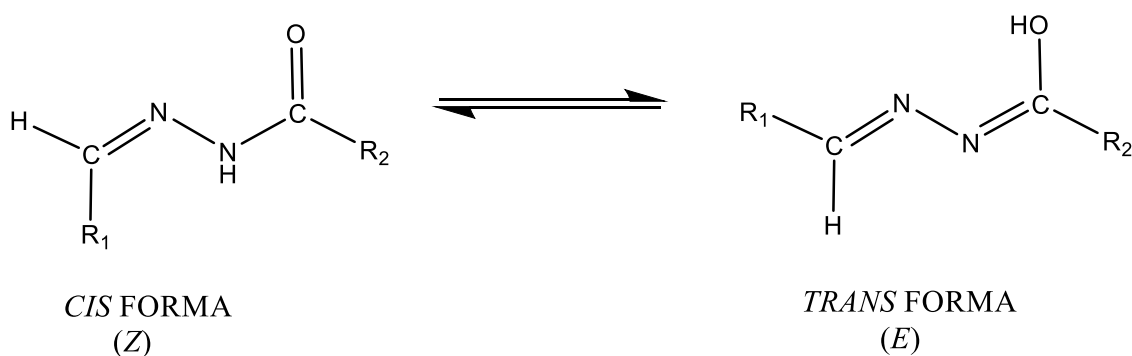
Na slici 3. svaki atom ima svoju ulogu pa tako iminski N iaminski N (više reaktivniji) su nukleofili, iminski ugljik posjeduje elektrofilni i nukleofilni karakter.<sup>8</sup>

Dodatna učinkovitost takvih spojeva može biti poboljšana pomoću pogodnih supstituenata: alkila, arila pa se takvi hidrazoni nazivaju aroilhidrazoni opće formule  $R-HC=N-N-CO-R'$  gdje R = alkil, aril, a R' = aril.<sup>9</sup> Aroilhidrazoni pomoću C=O i iminskog dušika su koordinirani na različitim metalima zbog svoje različite prilagodljive geometrije i oksidacijskih stanja. Takvi kompleksi Schiffovih baza sudjeluju najviše u kemijskim reakcijama kao katalizatori.<sup>8</sup> Osobito važno svojstvo hidrazona je keto-enolna tautomerija što je reverzibilna reakcija premještanja vodikova atoma na karbonilni kisik sa susjednog ugljikovog atoma.<sup>10,11</sup> U čvrstom stanju hidrazoni postoje u neutralnoj keto formi, a u otopini se događa ravnoteža između keto i enolne forme pa su kao monoanioni ili samo u enolnoj formi kao dianioni, prikazano na slici 4.<sup>10</sup>



Slika 4. Keto-enolna tautomerija hidrazona <sup>10</sup>

IR spektroskopija je jednostavnija tehnika koja se koristi za karakterizaciju te su za keto formu karakteristične IR vrpce skupina: C=O, C=N<sub>imin</sub>, N–H pri vrijednostima valnih brojeva: 1661, 1637 i 3290 cm<sup>-1</sup>.<sup>12</sup> Ako su N–H i C=O odsutne pretpostavlja se da je došlo do tautomerizma tj. prelaska keto forme u enolnu formu oblika =N–NH–(C=O)– ⇌ =N–N=(C–OH). To potvrđuju vrpce ν (C–O) oko 1325 cm<sup>-1</sup>, ν (C–O<sub>fenol</sub>) na 1345 cm<sup>-1</sup> i ν (C=N<sub>imin</sub>) oko 1610 cm<sup>-1</sup>.<sup>13</sup> Struktura je stabilizirana intramolekularnim vodikovim vezama između fenolnog kisika koji djeluje kao donor i iminskog dušika. Nadalje, postoje i intermolekularne vodikove veze te snažne π – π interakcije.<sup>14</sup> Zanimljiva je stereokemija hidrazona jer pokazuju geometrijski izomerizam koji proizlazi iz dvostruke veze. Naime, keto forma hidrazona može pokazivati *cis* ili *trans* konfiguraciju što ovisi o azometin-vezi. U *cis* – formi su dvije R-skupine na istoj strani azometin-veze, a u *trans* – formi na suprotnoj strani, slika 5.<sup>10</sup>

Slika 5. Geometrijska izomerija u hidrazonima <sup>10</sup>

Od obje navedenih geometrijskih izomera *Z* forma je učestalija zbog intramolekularnih vodikovih veza između –NH– hidrazo skupine (Brønstedove kiseline) i karbonilnog kisika (Brønstedove baze). Obično se ta forma koordinira na metalni centar u *trans* obliku. Taj fenomen je zvan kelatni efekt koji rezultira porastom stabilnosti zbog bolje delokalizacije elektrona u kelatnom prstenu koji sadrži ion metala.<sup>10</sup>

### 2.1.1. Primjena hidrazona

U ovom poglavlju ukratko će biti opisana različita primjena hidrazona.

Hidrazonski ligandi se mogu koristiti za utvrđivanje prisutnosti različitih iona metala u raznim spojevima u analitičkoj kemiji zbog njihove sposobnosti obojenja. Primjerice 2-hidroksi-5-nitrobenzalhid-4-hidroksibenzoilhidrazon (HNHBH) se koristi kao potencijalni kolorimetrijski senzor za nikel(II). Različita promjena boje se događa zbog nastanka kompleksa između liganda i niklovi(II) iona.<sup>15</sup> Uz to hidrazoni se ponašaju i kao ekstrahirajući i kelatirajući agensi u smanjenju otrovnih učinaka uzrokovanih metalima. Takvi agensi reagiraju sa metalima formirajući stabilne i hidrofilne komplekse. Vezajući se potiču izlučivanje metala. Primjerice, prekomjerna akumulacija kobalta u tijelo može izazvat trovanje, ali Co(II) sa 3-metoksisalicilaldehid-4-hidroksibenzoil-hidrazonom može biti izlučen iz organizma.<sup>16</sup> Smatrani su i kao spektrofluorimetrijski reagensi i pokazuju antibakterijsko djelovanje poput hidrazona (*E*)-*N'*-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)izonikotinoila.<sup>17</sup> Poznati su po svojoj katalitičkoj aktivnosti, te se koriste u reakcijama oksidacije (R–HC=N–NH–CO–R').<sup>8</sup> Nedavno je pronađeno da hidrazonski spojevi imaju sposobnost uklanjanja radikala koji su "glavni krivci" u raznim bolestima: Alzheimer, kardiovaskularne, upalne bolesti a nastaju kao posljedica oksidativnog stresa.<sup>18</sup> Od ostalih primjena mogu se u industriji koristiti kao stabilizatori za polimere, pokretači polimerizacije, antioksidansi u zaštiti protiv sunca kao što je hidrazon (*E*)-2-hidroksi-*N'*-(2-hidroksibenziliden)benzohidrazid s antioksidativnim djelovanjem.<sup>18,19</sup>

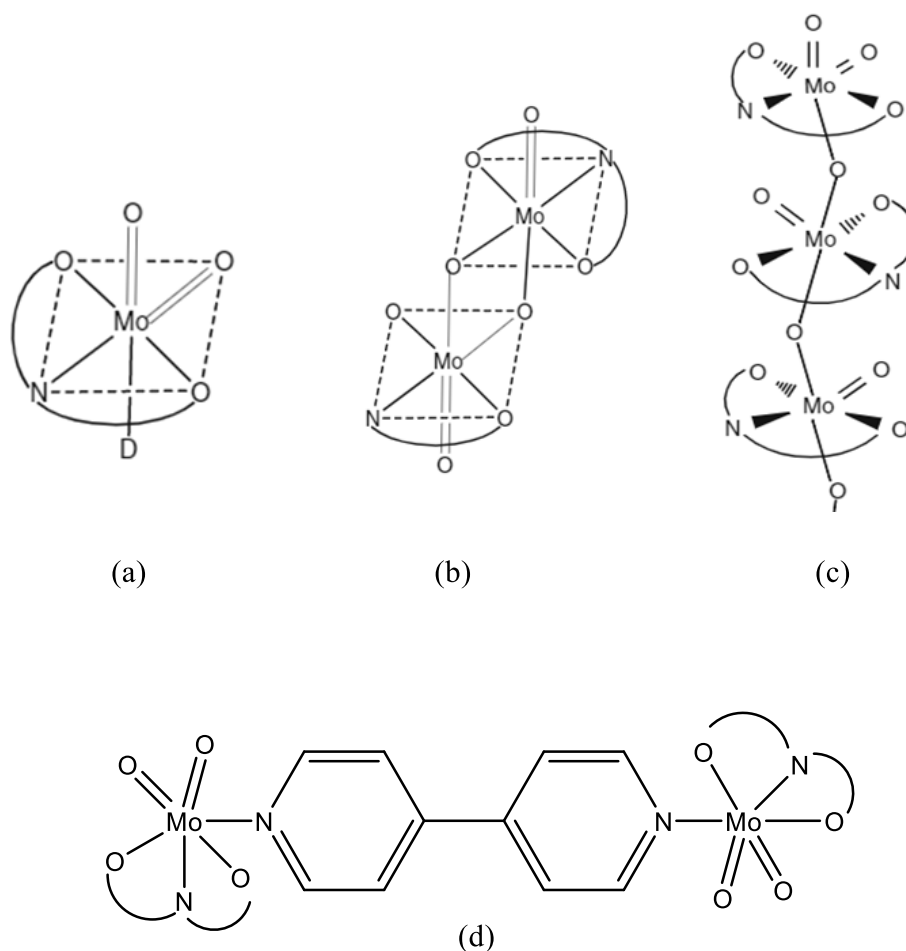
## 2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI), bakra(II) s hidrazonskim ligandima i primjena

### 2.2.1. Molibden i njegovi kompleksni spojevi

Molibden je prijelazni metal koji pripada drugoj prijelaznoj seriji metala elektronske konfiguracije  $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$ . To je esencijalni metal sa dominantnom katalitičkom primjenom u kemijskim reakcijama.<sup>20</sup> Iskazuje široki raspon oksidacijskih stanja od -2 do +6 gdje +6 i +4 stanja su više stabilna. Najčešće je +6 pa tvori oktaedarsku geometriju. Oksidacijska stanja 0, +2 su relativno rijetka, a pojavljuju se kod spojeva: molibden heksakarbonila  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (0) i molibden dijodida  $\text{MoI}_2$  (+2). Od poznatih još anorganskih spojeva su: molibdenski oksidi, oksomolibdati. Molibdenov oksid kao što je molibdenov(VI) oksid ( $\text{MoO}_3$ ) je najvažniji spoj molibdena. To je bijeli ili svijetlo-žuti kristalni prah. Reagira s kiselinama i lužinama kao amfoteran spoj. S kiselinama djeluje kao baza pa stvara kation  $\text{MoO}_2^{2+}$ . Kada reagira sa  $\text{NaOH}$  djeluje kao kiselina formirajući anion  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ .<sup>21</sup> Slojeviti je prijelazni metalni oksid te važan intermedijer u mnogim spojevima. Privukao je pažnju zbog svoje jedinstvene slojevite strukture i specijalnih fizičkih svojstava. Široko se koristi u mnogim poljima kao plinski senzor za detekciju toksičnih i štetnih plinova poput:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  upravo zbog svoje stabilne strukture, male veličine, niske cijene i visoke osjetljivosti. Dobar je materijal za razvitak baterije poput litijevih baterija jer kristalna struktura  $\text{MoO}_3$  sadrži tetraedarske i oktaedarske šupljine koje su idealne za ugradnju malih iona litija i tako poboljšavaju rad litijevih baterija.<sup>22</sup>

Molibdenov koordinacijski broj obično je 4, 6 ili 8.<sup>23</sup> Paramagnetičan je te važan centar u bakterijskim nitrogenazama u kojima je odgovoran za pretvorbu atmosferskog dušika u biosferu.<sup>7</sup> Osim u katalizi primjenjuje se i u elektrotehnici i elektronicima. Primjerice molibdenska žica upotrebljava se u proizvodnji žarulja, a od molibdenskog lima prave se anode i rešetke elektronskih cijevi. Poznati su mnogi organomolibdenovi spojevi, primjerice *bis*(pentan-2,4-dionato)dioksomolibden(VI) upotrebljava se kao katalizator u polimerizaciji etilena i proizvodnji poliuretanskih pjena. To je važan ishodni spoj koji sa Schiffovim bazama tvori razne komplekse opće formule *cis*- $\text{MoO}_2(\text{ONO})$  gdje je *ONO* tridentani ligand u dianionskom obliku. Ovisno o metodi pripreme, odabiru ishodnog spoja molibdena i reakcijskih uvjeta, s

dianionskim tridentatnim ligandima nastaju najčešće dva tipa kompleksa, a to su: mononuklearni opće formule  $[cis-MoO_2(L)D]$  u kojem je L tridentatni ligand, a D je koordinirajuće otapalo koje se slabo veže na metalni centar, potom dinuklearni kompleks opće formule  $[(MoO_2(\mu-O)(L))_2]$  sa dvostruko premoštenim kisikom ili polinuklearni formule  $[MoO_2(L)]_n$  gdje je polimerizacija ostvarena preko terminalnog kisikovog atoma.<sup>7,24</sup> Dinuklearni kompleks može nastati vezanjem preko fenolnog kisika ili dodatkom 4,4-bipiridina koji djeluje kao premošćujući ligand preko kojeg se vežu dva molibdena na dušik, slika 6.<sup>7</sup>

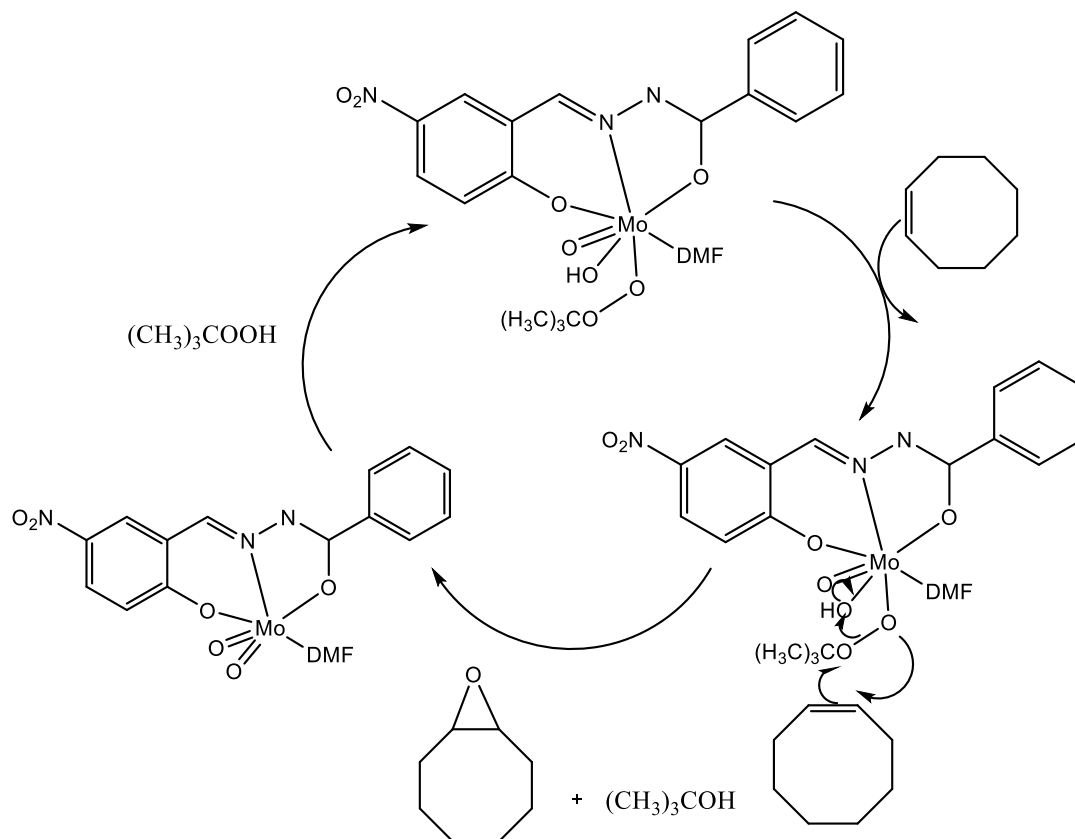


Slika 6. Prikaz nastanka Mo(VI) kompleksa sa *ONO* tridentatnim ligandima: (a) mononuklearni spoj, (b) dinuklearni premošten sa dva kisikova atoma, (c) polinuklearni premošten s jednim atomom kisika i (d) dinuklearni spoj koji veže 4,4-bipiridin.<sup>7</sup>

U svim kompleksima je geometrija molibdenovog centra oktaedarska: *ONO*-tridentatni ligand je koordiniran na metalni centar preko dva atoma kisika te atoma dušika, u ekvatorijalnoj

ravnini, dok su terminalni kisikovi atomi u *cis* položaju, slika 12. Glavni motiv takvih kompleksa je  $[cis-MoO_2]^{2+}$  koji se kod mononuklearnih kompleksa pojavljuje sa karakterističnim IR dvjema vrpca u području  $880-950\text{ cm}^{-1}$ , a kod polinuklearnih kompleksa se jedna vrpca pojavljuje na  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  dok je druga vrpca odsutna.<sup>25</sup> U metanolu i etanolu obično nastaju mononuklearni kompleksi najčešće žuto-narančaste boje, a u acetonitrilu se transformira u polinuklearni ili dinuklearni kompleks.<sup>13</sup> Potvrda za to pokazuje vrpca na  $\sim 800-850\text{ cm}^{-1}$  što bi ukazivala na polimerizaciju  $Mo=O\cdots Mo$  veze, a vrpca na  $833\text{ cm}^{-1}$  je nađena kod dinuklearnih kompleksa.<sup>13,25</sup> Polinuklearni kompleksi su obično tamnosmeđi pa i to može biti jedan od pokazatelja da se radi o takvim spojevima.<sup>13</sup> Poznato je da zagrijavanjem iz mononuklearnog žuto-narančastog kompleksa može rezultirati nastanak polinuklearnog kompleksa preko  $Mo=O\cdots Mo$  interakcije u acetonitrilu.<sup>26</sup>

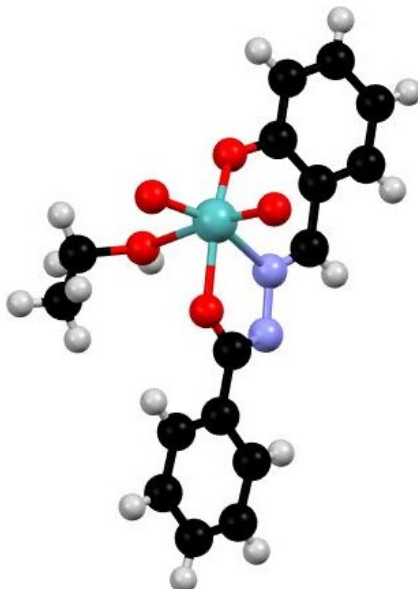
Takvi se kompleksi najviše koriste kao katalizatori u mnogim reakcijama poput: oksidacije alkohola, sulfoksidacije, oksidacije alkena.<sup>27,28</sup> Primjerice u oksidaciji alkena  $Mo(VI)$  kompleks može igrati ulogu homogenog katalizatora u oksidaciji alkena poput ciklooktena. Jedan takav primjer je kompleks  $[MoO_2(L)(DMF)] \cdot 2H_2O$  ( $L = (2\text{-hidroksi-5-nitrobenziliden)benzohidrazid}$ ), slika 7.<sup>29</sup>



Slika 7. Mehanizam oksidacije ciklooktena sa TBHP (*tert*-butil hidroperoksid) pomoću katalizatora  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{DMF})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = (2\text{-hidroksi-5-nitrobenziliden})\text{benzohidrazid}$ ).<sup>29</sup>

Mehanizam se temelji prvo na vezanju TBHP (*tert*-butil hidroperoksid) na kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{DMF})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  preko  $\{\text{MoO}_2\}$  motiva nakon čega slijedi nukleofilni napad ciklooktena na perokso ligand i dovodi do formiranja epoksida (glavni produkt) i *tert*-butanola (međuprodukt). Nedostaci tog homogenog katalizatora su teško odvajanje, recikliranje, netopljivost pri visokim temperaturama što ih čini neprikladnim za industrijsku primjenu. Iz tih razloga pažnja je fokusirana na heterogenizaciju homogenih katalizatora pomoću zeolita, polimera i grafen-oksida.<sup>29</sup> Od ostalih primjena pronađeno je da Mo(VI) kompleksi pokazuju i antitumorska, antivirusna, antiinsekticidna i antibakterijska svojstva.<sup>30</sup> Primjerice sintetiziran oksomolibden(VI) kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$  ( $\text{L} = (2\text{-hidroksi-benziliden})\text{benzohidrazid}$ ), prikazan na slici 8, djeluje protiv patogenih bakterija *E. Coli*, *Bacillus* i *P. aeruginosa*.<sup>31</sup> Nađeno je da općenito kompleksi imaju mikrobiološku aktivnost protiv gljivica poznatih pod nazivom *A. niger* (crna plijesan, česti zagađivač hrane) i *A.*

*alternata* (vrsta gljivice koja uzrokuje pjegavost i infekciju gornjih dišnih putova i astmu kod ljudi s ugroženim imunitetom).<sup>32</sup>

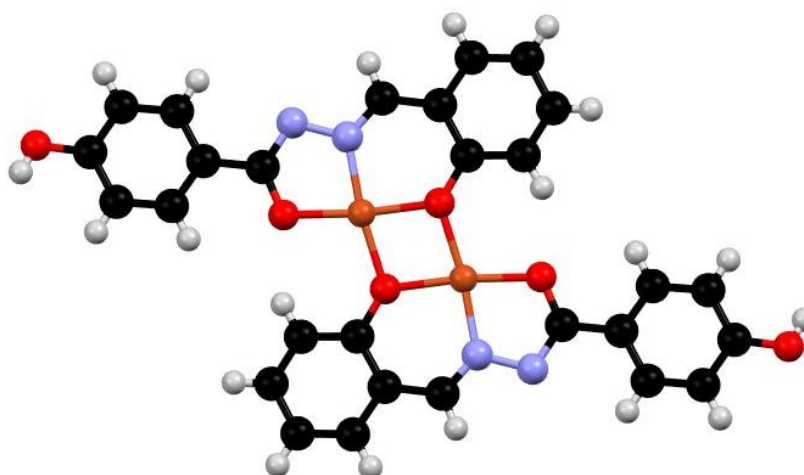


Slika 8. Strukturni prikaz  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$  (Mo atom je prikazan zelenom kuglicom).<sup>31</sup>

### 2.2.2. Bakar i njegovi kompleksni spojevi

Bakar je prijelazni metal prve serije metala elektronske konfiguracije  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ . Relativno je mekan i može se oblikovati. Karakteristična oksidacijska stanja su: +1, +2, a vrlo rijetko i +3. Bakar(I) ima elektronsku konfiguraciju  $[\text{Ar}]3d^{10}$  pa i ne preferira neku posebnu geometriju i veže atome poput S donore, a Cu(II) ima veću sklonost kvadratno-planarnoj ili iskrivljenoj oktaedarskoj geometriji zbog elektronske konfiguracije  $[\text{Ar}]3d^9$  gdje je često prisutna Jahn-Tellerova deformacija.<sup>33</sup> To je vrsta deformacije u kojoj su dvije aksijalne veze kraće ili duže od preostalih.<sup>34</sup> Spojevi Cu(I) najčešće su bezbojni, iznimke su crveni bakrov(I) oksid koji je nestabilan i vrlo brzo oksidira u Cu(II) oksid koji je stabilan i crne boje.<sup>35</sup> Bakrov(II) oksid zbog svoje stabilnosti široku primjenu pronalazi kao senzor, poluvodič i pokazuje izvanredna katalitička, antibakterijska i elektronička svojstva. Upotrebljava se i za izradu solarnih ćelija zbog sposobnosti apsorpiranja svjetla.<sup>36</sup> Od navedenih oksidacijskih stanja najčešće je oksidacijsko stanje +2 pa se obično pojavljuje kod kompleksa s velikim organskim ligandima

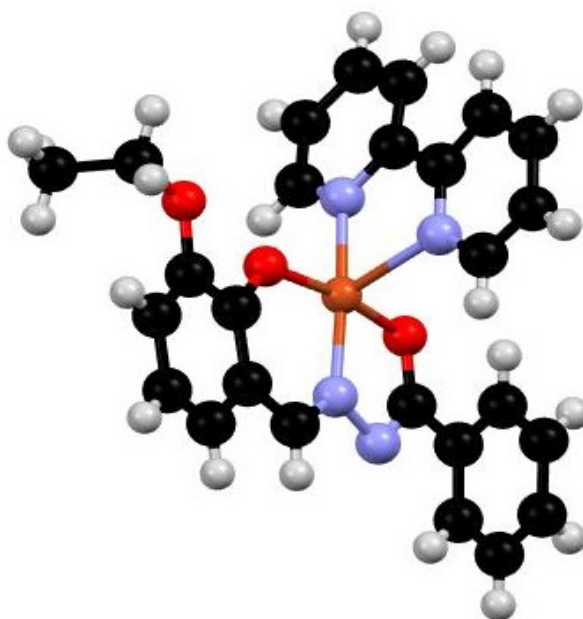
s izraženim steričkim smetnjama. Ion bakra (II) je jaka Lewisova kiselina što uzrokuje razmjerno jake veze s donorima kao što su O i N. U kompleksnim spojevima bakra(II) može imati koordinacijski broj 4 (iskrivljeni tetraedar, kvadrat), 5 (trigonska bipiramida i kvadratna piramida) i 6 (nepravilni oktaedar).<sup>37</sup> Metal je esencijalan za sve žive vrste. Ima vrlo široku primjenu u elektrotehnici, kao i molibden. Stoga se više od 50% proizvedenog bakra upotrebljava u industriji za električne vodiče, u gradnji generatora, motora i transformatora. Uz Schiffove baze, Cu(II) spojevi stvaraju komplekse koji pokazuju još širu primjenu nego sam ligand.<sup>33</sup> Najčešći spoj za stvaranje bakrovih(II) kompleksa sa Schiffovim bazama je  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Cu(II) kompleksi su obično mononuklearni ili dinuklearni, a geometrija je kvadratno-planarna s dva Cu atoma koja se vežu preko fenolnog kisika koji djeluje kao premošćujući atom i deprotoniranog amidnog kisika, slika 9.<sup>38</sup>



Slika 9. Strukturni prikaz dinuklearnog kompleksa  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2]$  (Cu atom je prikazan smeđom kuglicom).<sup>38</sup>

Karakteristična vrpca kompleksnih spojeva bakra(II) s tridentatnim *ONO* ligandima je vrpca Cu–O na  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>39</sup> Mononuklearni spojevi su generalne formule  $[\text{Cu}(\text{L})\text{B}]$ , gdje je L tridentatni ligand u dianionskom obliku, a B monodentatni ligand koji može biti: 2,2-bipiridin, ili primjerice 1,10-fenantrolin, slika 10.<sup>40</sup>



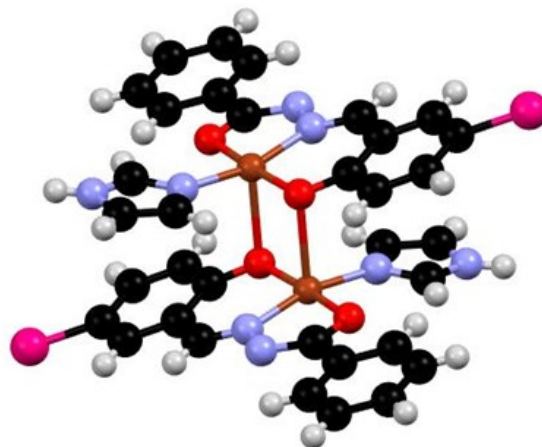
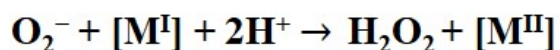
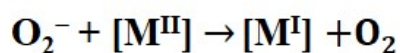


Slika 10. Strukturni prikaz mononuklearnog kompleksa  $[\text{CuL}(2,2\text{-byp})]$ .<sup>40</sup>

Uz bakrove soli:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  nastaju također mononuklearni kompleksi poput:  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{NO}_3]$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}]$ , dok s bakrovim(II) sulfatom nastaje dinuklearni kompleks formule  $[(\text{Cu}(\text{HL}))_2(\mu\text{-SO}_4)]$ .<sup>11</sup> Nadalje, dinuklearni kompleksi oblika  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{B}_2]$  se javljaju ukoliko je B (monodentatni ligand): 3,5-dimetilpirazol, pirazol, imidazol, piridin.<sup>4,41</sup> Osim mononuklearnih, dinuklearnih mogu nastati i polinuklearni kompleksi formule  $[\text{Cu}(\text{L})\text{B}]_n$  (B = monodentatni ligand primjerice piridin).<sup>38</sup> Nastanak pojedinih kompleksa uvelike ovisi o koncentraciji, otapalu i reakcijskoj temperaturi. Primjerice ako se reakcija provodi uz refluks u metanolu i acetonitrilu će nastati smjesa, a pri sobnoj temperaturi čisti produkt. Glavnu ulogu u takvim kompleksima čine vodikove veze koje stabiliziraju strukturu.<sup>38</sup>

Kompleksi Cu(II) su manje toksični pa pokazuju dobru biološku primjenu (antibakterijsko, antivirusno djelovanje) u kojoj djeluju kao strukturalni i katalitički ko-faktor. Primjerice kompleks  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{Him})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{H}_2\text{L} = N'-(1E)-[(5\text{-bromo-2-hidroksifenil)metiliden}]benzoihidrazon$ ; Him = imidazol) katalitički aktivan na enzim Cu, Zn superoksid dismutazu (Cu, Zn SOD). To je enzim koji ima ulogu da disproporcionira toksični superoksidni radikal,  $\text{O}_2^-$ , u molekularni kisik i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Reakcija se odvija u dva koraka, zvan

*ping-pong* mehanizam, što pokazuje slika 11, gdje je M redoks aktivan metal koji ima sposobnost da se oksidira i reducira superoksid.<sup>4</sup>

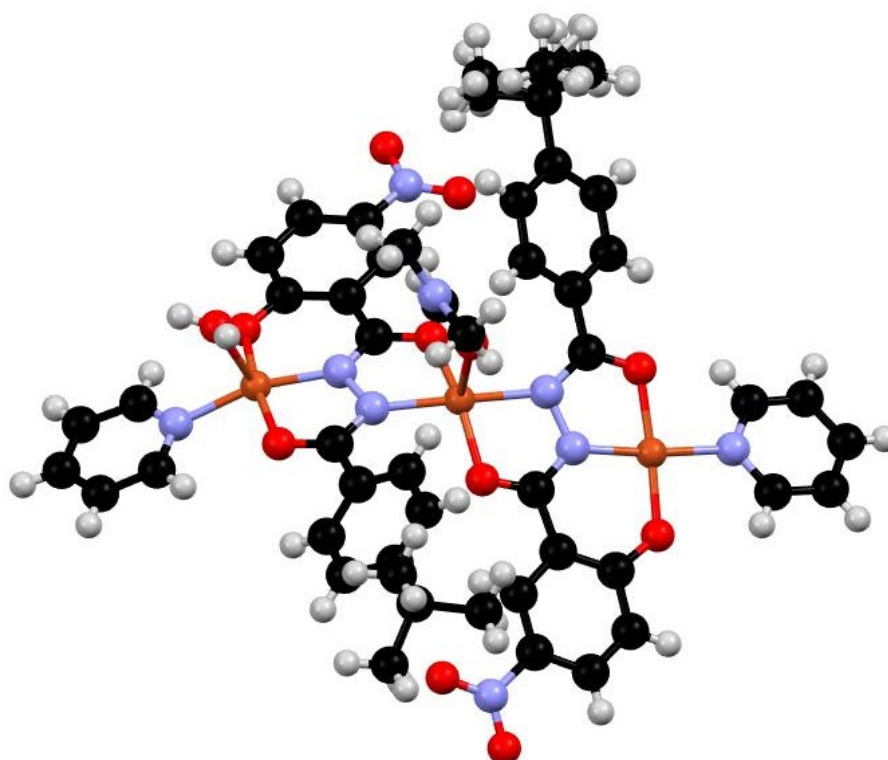


(a)

(b)

Slika 11. (a) *Ping-pong* mehanizam, (b) Cu, Zn SOD ubrzan s Cu(II) (smeđa kuglica) kompleksom  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{Him})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (Br je roza kuglica).<sup>4</sup>

Nadalje, kompleks  $\text{Cu}_3(3-t\text{-bbznshz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})(\text{py})_2 \cdot \text{DMF}$ , prikazan na slici 12, djeluje protiv Gram pozitivnih i Gram negativnih bakterija.<sup>42</sup> Sam ligand bez vezanja u kompleks nije pokazivao znatnu aktivnost prema objema vrstama bakterija što pokazuju rezultati iznosa MIC (što je najniža koncentracija antibakterijskog sredstva potrebna za inhibiranje rasta bakterija)<sup>43</sup> u tablici 1. koji su za kompleks niži u odnosu na ligand što znači da kompleks djelotvornije djeluje protiv bakterija od samog liganda.<sup>42</sup> To pokazuje da kelatacija ima važnu ulogu o poboljšanju antibakterijskog djelovanja.<sup>1</sup>



Slika 12. Strukturni prikaz kompleksa  $\text{Cu}_3(3-t\text{-bbzshz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})(\text{py})_2$  s dobrim antibakterijskim djelovanjem.<sup>42</sup>

Tablica 1. Djelovanje  $\text{H}_33-t\text{-bbzshz}$  i  $\text{Cu}_3(3-t\text{-bbzshz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})(\text{py})_2 \cdot \text{DMF}$  na Gram pozitivne i negativne bakterije.<sup>42</sup>

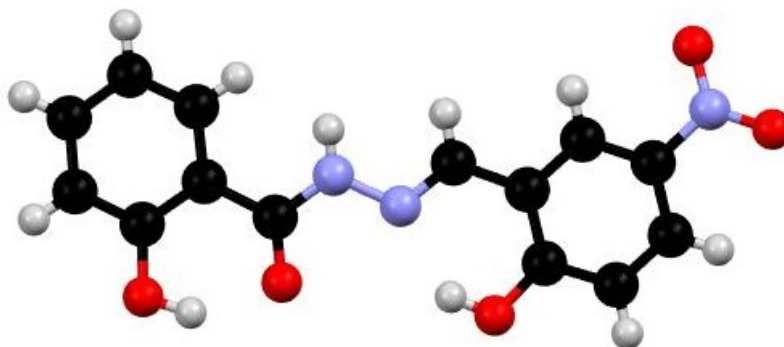
GRAM POZITIVNE (+) i GRAM NEGATIVNE (-)	LIGAND	KOMPLEKS
	$\text{H}_33-t\text{-bbzshz}$	$\text{Cu}_3(3-t\text{-bbzshz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})(\text{py})_2 \cdot \text{DMF}$
	MIC $\mu\text{g} / \text{mL}$	MIC $\mu\text{g} / \text{mL}$
<i>S. aureus</i> (gram <sup>+</sup> )	>1600	800
<i>B. subtilis</i> (gram <sup>+</sup> )	800	400
<i>P. vulgaris</i> (gram <sup>-</sup> )	>1600	400

Jedna od najznačajnijih primjena je da se mogu koristiti kao senzori za detekciju kationa, aniona i drugih vrsta. Primjer detekcije kationa je rodamin B (spiro-laktam) hidrazon koji slabo fluorescira, ali vezanjem  $\text{Cu}^{2+}$  formira se prsten preko *ONO* donorskih atoma ( $[\text{Cu}(\text{L})]$  ( $\text{L}^{2-}$  = koordinirani spiro-laktam)) i poboljšava fluorescencijsku emisiju samog hidrazona.<sup>6</sup>

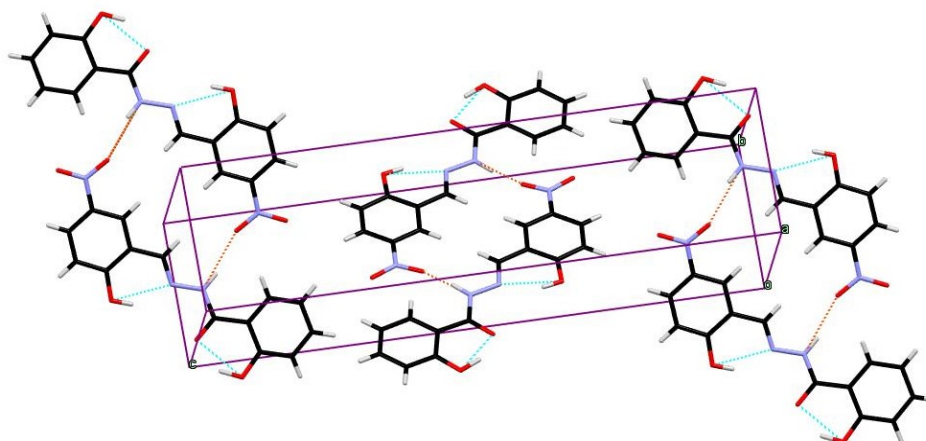
### 2.2.3. Primjeri korištenih hidrazonskih liganada i kompleksnih spojeva s navedenim liganadima

U ovom diplomskom radu su sintetizirana dva različita liganda:  $H_2L^1$  ((*E*)-2-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi)-5-nitrobenziliden) i  $H_2L^2$  ((*E*)-4-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi)-5-nitrobenziliden) od kojih je jedan literaturno opisan, slika 13.<sup>45</sup> Ligand prikazan na slici 13. nastaje refluksiranjem aldehida i hidrazida u stehiometrijskim omjerima, tijekom tri sata u etanolu. Molekula je planarna s prisutnim dvjema intramolekularnim vodikovim vezama (O–H···N i O–H···O).

U kristalnoj strukturi su prisutne intermolekularne vodikove veze između amino (N2) H i O4 atoma iz nitro skupine susjedne molekule, slika 14.<sup>44</sup>

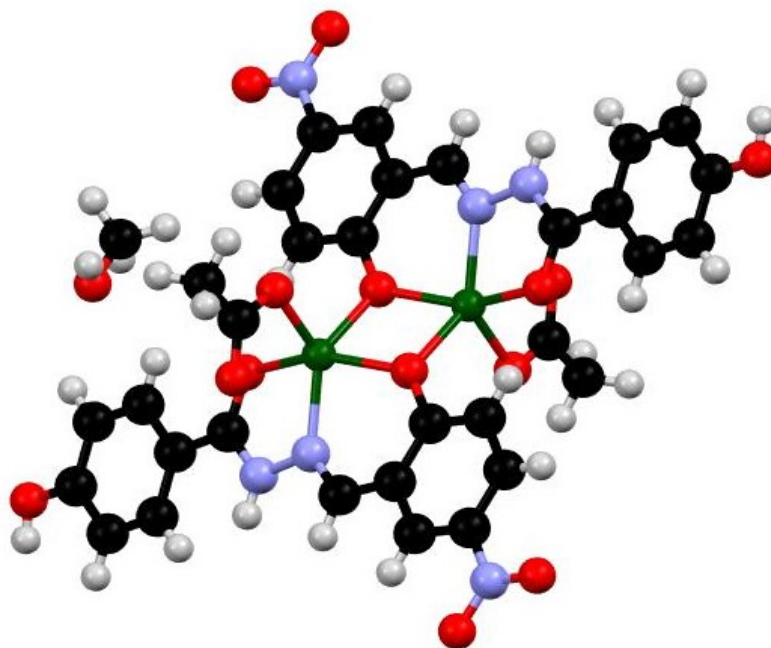


Slika 13. Strukturni prikaz liganda  $H_2L^1$ , (*E*)-2-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi)-5-nitrobenzilidena.<sup>44</sup>



Slika 14. Kristalna struktura  $H_2L^1$  s prisutnim intermolekularnim vodikovim vezama ( $N-H\cdots O$ ).<sup>44</sup>

Također je literaturno istražen kompleksni spoj cinka(II) sa Schiffovom bazom  $H_2L^2 = (E)$ -4-hidroksi- $N'$ -(2-hidroksi)-5-nitrobenziliden, slika 15.<sup>45</sup> Radi se o dinuklearnom kompleksnom spoju u kojem su  $H_2L^2$  i acetat monodeprotonirani. Svaki  $Zn(II)$  centar ima iskrivljenu kvadratno-planarnu geometriju te je u ekvatorijalnoj poziciji koordiniran s  $ONO$  donornim atomima liganda i dva acetatna iona. Preciznije, cinkovi atomi su okruženi kisikovim atomom iz acetata koji je u aksijalnoj poziciji na  $Zn$  ( $Zn-O$ ) te tri kisikova atoma i jednim dušikovim atomom iz dva ekvivalentna liganda  $[HL^2]^-$ . Kompleksni spoj  $Zn(II)$  s  $[HL^2]^-$  kristalizira kao metanolni solvat.<sup>45</sup>



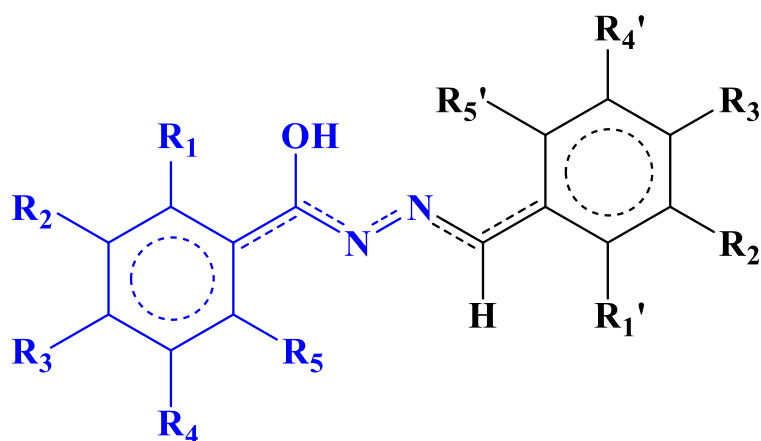
Slika 15. Strukturni prikaz kompleksnog spoja cinka(II) (zelena kuglica) s (*E*)-4-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi)-5-nitrobenziliden kao ligandom  $H_2L^2$ .<sup>45</sup>

### 2.3. Električna/dielektrična svojstva materijala

Električna je provodnost posljedica gibanja elektrona ili iona pa stoga ovisno o vrsti naboja razlikujemo: ionsku provodnost i elektronsku provodnost. Ovisi o sastavu odnosno vrsti i prirodi materijala. Kako su nosioci naboja ioni, ionska električna provodnost ovisi o njihovoj mobilnosti i koncentraciji. Karakteristična je za ionske vodiče koje sadrže okside alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. S druge strane, kod elektronske provodnosti nositelji naboja su elektroni.<sup>46</sup> Jedna od najznačajnijih mehanizama kojim se može opisati elektronska provodnost je prijenos naboja (engl. *charge transfer*), posebno važan kod organskih spojeva zbog njihove specifične interakcije praćene prijenosom elektrona s donora na akceptor. Najčešći prijenos kod metalnih Schiffovih kompleksa je *LMCT* (engl. *ligand metal charge transfer*) gdje se elektroni prenose s donorskih atoma liganda primjerice O, N na metalni centar kao akceptor tih elektrona.<sup>47</sup> Taj mehanizam poboljšava karakteristike organskih materijala koji su pogodni za proizvodnju fotonaponskih uređaja.<sup>48</sup> Usprkos tome, organski materijali koriste se i kao

termoelektrični materijali koji mogu transformirati toplinu u električnu energiju. Tehnički su jednostavni i ekološki prihvatljivi.<sup>49</sup>

Među različitim organskim materijalima ističu se Schiffove baze poznate kao azometin-spojevi koji su postali centralna važnost u znanosti o materijalima upravo zbog jednostavnosti pripreme, mogućnosti kompleksacije,  $\pi$  – konjugiranih veza i O, N elektron-donorskih skupina. U konjugiranim vezama  $\pi$  elektroni su mobilni te pod utjecajem porasta temperature dovodi do porasta električnog toka te se tako ponašaju kao poluvodiči.<sup>50</sup> Ta konjugacija  $\pi$  elektrona proteže se čitavom strukturom hidrazona kao što je to pokazano na slici 16.<sup>18</sup>



Slika 16. Prikaz delokalizacije elektrona čitavom strukturom hidrazona.<sup>18</sup>

Njihova električna svojstva su pokazala da mogu biti kao potencijalni kandidati u nekoliko tehnoloških primjena kao što su elektrokromni, fotokromni materijali, svijetleće diode (LED) i solarne ćelije. Kompleksi Schiffovih baza s metalnim centrima iskazuju izvrsni luminescentni fenomen. Primjerice kemičar Eltaye je sintetizirao Zn-Schiffove baze spojeva koji iskazuju izvrsnu termičku stabilnost i visoku luminescenciju u obje forme, kao krutine i kao otopine.<sup>48</sup> Za bakrove i molibdenove komplekse su literaturno nedovoljno istražena električna/dielektrična svojstva te termoelektrična svojstva.<sup>49</sup> Generalno, metal-Schiffove baze se koriste kao laseri, tranzistori, u detektorima, a među značajnim primjenama je da se mogu koristiti i kao senzori.<sup>48</sup>

Budući da su hidrazoni s metalnim centrima su smatrani poluvodičima takvi kompleksi generalno slabije provode struju. Kod poluvodiča, kao što su na primjer kompleksi metal-Schiffova baza provodnost raste s porastom temperature što opisuje Ahreniusov zakon:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (1)$$

gdje je  $\sigma_{DC}$  električna istosmjerna provodnost,  $\sigma_0$  kontanta provodnosti,  $E_a$  energija aktivacije,  $k_B$  Boltzmanova konstanta,  $T$  temperatura.<sup>19</sup> Energija aktivacije za poluvodiče obično iznosi oko 1 eV.<sup>34</sup> Od drugih faktora na provodnost mogu utjecati molekulska struktura, nečistoće, otapalo.<sup>12,47</sup> Ono što je zajedničko poluvodičima je da im porastom temperature raste provodnost, a kod vodiča se provodnost porastom temperature smanjuje.<sup>51</sup> Određena granica provodnosti za poluvodiče nije nađena, a za izolatore je okvirno iznad  $10^{-12} (\Omega\text{cm})^{-1}$ .<sup>46</sup>

Osim električnih svojstava materijala može se istraživati i dielektrična permitivnost koja je usko povezana sa sposobnošću materijala da se polarizira kada na njega djeluje električno polje te tada dolazi do razdvajanja pozitivnog i negativnog električnog naboja. Električna polarizacija je dinamički proces koji ovisi o strukturi te vrstama električnog naboja u materijalima. Mehanizmi polarizacije mogu uključivati makroskopsko i mikroskopsko premještanje naboja pa tako jedna od vrsta polarizacijskog mehanizma je elektronska ili atomska polarizacija. To je rezultat pomicanja središta negativno nabijenog elektronskog oblaka u odnosu na pozitivnu jezgru atoma uslijed djelovanja električnog polja. Ovaj tip polarizacije prisutan je u svim materijalima, međutim, nestaje u odsutnosti električnog polja.<sup>46</sup> Dielektrična permitivnost je važno svojstvo materijala koje predstavlja kompleksnu veličinu:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon_i \quad (2)$$

gdje je  $\varepsilon'$  realni dio, a  $\varepsilon_i$  je imaginarni dio permitivnosti. To je fizikalna veličina koja opisuje električnu propusnost tvari u odnosu na permitivnost vakuuma. Ona također opisuje još i koliko je puta veći električni kapacitet nekog električnog kondenzatora ako se između njegovih elektroda umjesto vakuuma nalazi određeni dielektrik te može biti izračunata prema jednadžbi:



$$\varepsilon' = C \cdot \frac{d}{A \cdot \varepsilon_0} \quad (3)$$

gdje je  $C$  kapacitet uzorka,  $A$  je površina elektrode,  $d$  je udaljenost između dviju elektroda, a  $\varepsilon_0$  električna permitivnost vakuumu.<sup>46</sup> Sukladno različitoj strukturi i dielektričnim svojstvima, mnogi dielektrici se široko koriste u industriji za različitu primjenu. Jedna od važnih karakteristika dielektrika je dielektrična čvrstoća, što je napon koji materijal može izdržati za danu debljinu elektrode prije dielektričnog sloma materijala.<sup>52</sup> Dielektrične materijale možemo klasificirati u dvije skupine: anorganski i organski materijali. Anorganski materijali imaju visoku dielektričnu permitivnost (obično  $10^3$ - $10^4$ ). Oni mogu podnijeti visoke temperature, ali su slabijih mehaničkih svojstava jer su krhki (kada su izloženi jakom električnom polju lako pucaju) i teže se transformiraju. Za razliku od njih organski materijali imaju relativno nisku dielektričnu permitivnost (manju od 5) te izvrsna mehanička svojstva jer su fleksibilni i lako se transformiraju. Stoga visoka dielektrična permitivnost nije poželjna.<sup>53</sup>

## 2.4. Impedancijska spektroskopija (IS)

Impedancijska spektroskopija (IS) je metoda koja se koristi za karakterizaciju električnih/dielektričnih svojstava materijala. Može se koristiti za istraživanje dinamike vezanih ili pokretljivih nosilaca naboja u volumenu uzorka ili u međugraničnom području bilo čvrstih ili tekućih materijala: ionskih i elektronskih vodiča, poluvodiča, miješanih elektronsko-ionskih, te izolatora i dielektrika.<sup>54</sup>

### 2.4.1. Osnove metode

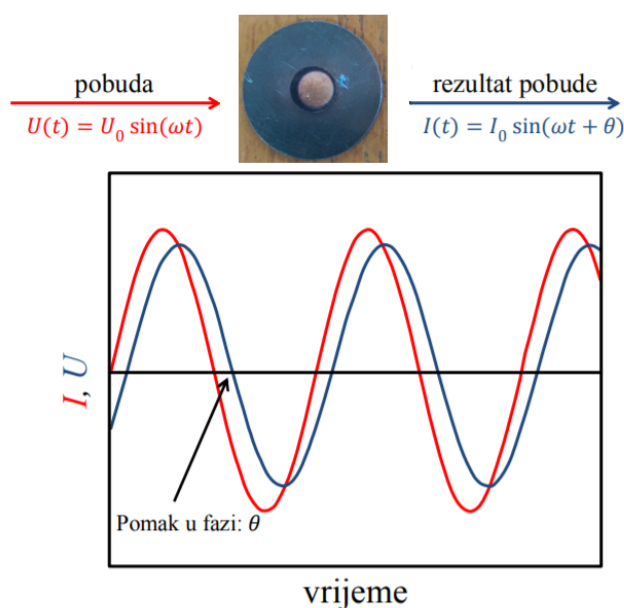
Temeljni princip mjerenja impedancijskom spektroskopijom je pobuda uzorka, koji se nalazi između dvije identične elektrode, poznatim izmjeničnim naponom ili strujom te mjerenje resultantne struje ili napona. Mijenjanjem početne frekvencije dobije se impedancija materijala u širokom frekvencijskom području, odnosno impedancijski spektar. Uobičajeno se mjerenja impedancijskom spektroskopijom provode na različitim temperaturama i/ili u različitim uvjetima atmosfere (inertna, oksidirajuća, reducirajuća, vakuum).<sup>55</sup>

Djelovanjem izmjeničnog napona,  $U(t)$ , određene frekvencije na sustav elektroda – uzorak uzrokuje struju,  $I(t)$ , koja je pomaknuta u fazi u odnosu na primijenjeni napon, slika 17:

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (4)$$

$$I(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t + \theta) \quad (5)$$

gdje je  $U_0$  maksimalna vrijednost napona,  $I_0$  maksimalna vrijednost struje,  $\omega$  kutna frekvencija ( $\omega = 2\pi f$ ),  $t$  je vrijeme, a  $\theta$  je fazna razlika između napona i struje te iznosi nula za idealni otpornik.<sup>54</sup>



Slika 17. Prikaz primijenjenog napona,  $U(t)$  i rezultatne struje,  $I(t)$ , koji se koristi za računanje kompleksne impedancije,  $Z^*$ .<sup>54</sup>

To je prije svega metoda kojom se mjeri impedancija, definira se prema Ohmovom zakonu kao omjer primijenjenog izmjeničnog napona i rezultatne izmjenične struje:

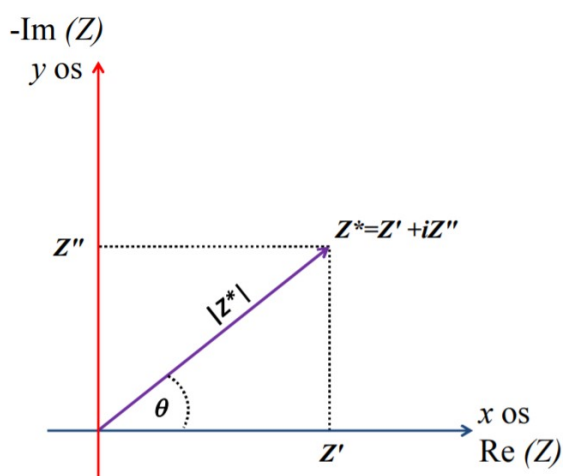
$$Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (6)$$

gdje je  $\omega$  kutna frekvencija ( $\omega = 2\pi f$ ),  $t$  vrijeme,  $U(t)$  izmjenični napon, a  $I(t)$  izmjenična jakost električne struje. Iz formule (6) se vidi da je impedancija frekvencijski ovisna veličina te se

mjeri u ovisnosti o  $\omega$  ili  $f$  u širokom frekvencijskom području. S obzirom da postoji fazna razlika između struje i napona, impedancija je kompleksna veličina koja se opisuje polarnim ili pravokutnim koordinatama, slika 18:

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (7)$$

gdje je  $Z'$  realni dio na x osi,  $Z''$  imaginarni dio na y osi,  $i$  je imaginarni broj ( $i = \sqrt{-1}$ ) koji predstavlja rotaciju za  $\frac{\pi}{2}$  suprotno od kazaljke na satu.<sup>55</sup>



Slika 18. Prikaz impedancije  $Z^*$ , kao planarnog vektora u kompleksnoj ravnini.<sup>55</sup>

Za razliku od primijenjenog napona i rezultantne struje, impedancija je vremenski neovisna veličina. Kako je ovisna o frekvenciji, impedancija se mjeri u širokom području frekvencija, a električna svojstva materijala određuju iz ovisnosti  $Z^*$  o  $\omega$ .<sup>55</sup>

Impedancijskom se spektroskopijom mjeri kompleksna impedancija materijala, a iz impedancije se mogu izračunati druge kompleksne vrijednosti kojima se opisuju električna i dielektrična svojstva. Sve kompleksne veličine su međusobno povezane jednostavnim matematičkim jednadžbama.<sup>55</sup> Ove se veličine nazivaju imitancije, a to su:

1. Električna admitancija,  $Y^*$  je recipročna impedancija

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY'' \quad (8)$$

gdje je  $Y'$  realna, a  $Y''$  imaginarna admitancija.

2. Električni modul  $M^*$  koji je povezan s impedancijskom relacijom:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' \quad (9)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (10)$$

gdje je  $C_0$  kapacitet prazne ćelije,  $S$  i  $d$  površina i razmak između elektroda, a  $\varepsilon_0$  je permitivnost vakuumu.

3. Dielektrična permitivnost,  $\varepsilon^*$  je definirana kao recipročni električni modul

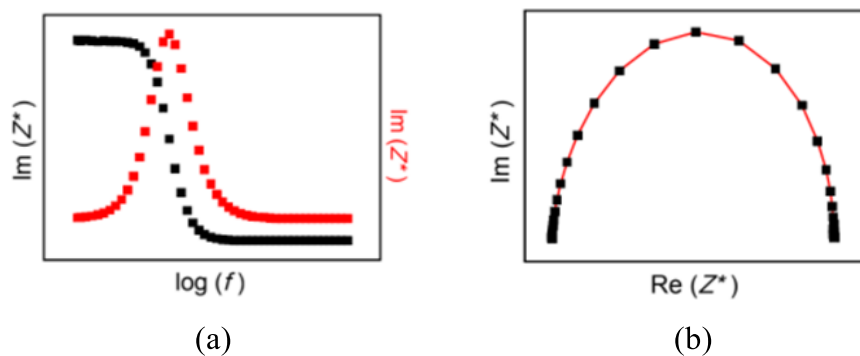
$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (11)$$

Osim imitancije, iz impedancije se može izračunati i električna provodnost materijala prema relaciji:

$$\sigma^* = \frac{1}{Z^*} \cdot \frac{d}{S} = \frac{d}{S} \cdot \left( \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} - i \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right) = \frac{d}{S} \cdot (\sigma' + i\sigma'') \quad (12)$$

Ove četiri veličine, koje se najčešće istražuju u analizi svojstava materijala, mogu se svrstati u dvije skupine. U prvoj su skupini prikazi impedancije i admitancije odnosno električne provodnosti. Oni se koriste za analizu električnih svojstava materijala. S druge strane, u drugoj skupini su električni modul i permitivnost iz čijih se prikaza mogu dobiti podaci o dielektričnom odazivu materijala.<sup>55</sup> Rezultati impedancijske spektroskopije obično se prikazuju kao što je prikazano na slici 19.<sup>56</sup>

1. Spektroskopski, ovisnost realne ili imaginarne komponente o frekvenciji,  $f$  (kao funkcija  $\log(f)$ )
2. U kompleksnoj ravnini gdje je imaginarni dio  $\text{Im}z (Z^*)$ ,
3. prikazan u ovisnosti o realnom dijelu  $\text{Re} (Z^*)$  (oblik polukružnica, Nyquist plot)

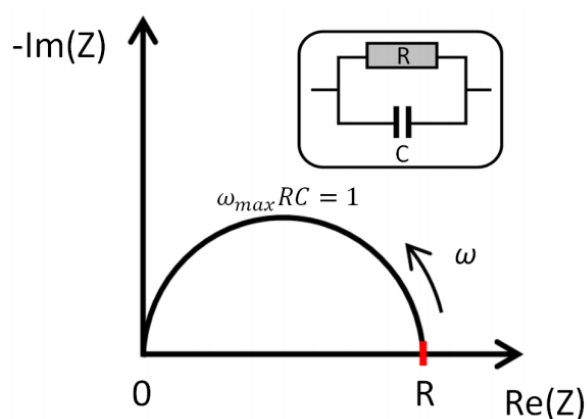


Slika 19. Rezultati impedancijske spektroskopije prikazani: (a) spektroskopski i (b) u kompleksnoj ravnini.<sup>56</sup>

#### 2.4.2. Modeliranje impedancije ekvivalentnim krugom

Eksperimentalno dobivena impedancija materijala može se opisati impedancijom modelnog ekvivalentnog kruga koji se sastoji od serijski ili paralelno spojenih elemenata strujnog kruga: otpornika ( $R$ ), kondenzatora ( $C$ ) ili raspodijeljenih elemenata (engl. *distributed elements*) poput elementa konstantne faze -CPE (engl. *Constant Phase Element*). U ekvivalentnom krugu svakom se pojedinom elementu može pripisati fizikalno značenje, npr. električna je otpornost materijala povezana s otporom otpornika, a električna polarizacija s kapacitetom kondenzatora.<sup>55</sup>

Jednostavni rezultat materijala impedancijskom spektroskopijom je impedancijski spektar koji se može opisati ekvivalentnim krugom koji se sastoji od paralelno spojenog otpornika i kondenzatora, odnosno paralelnim RC krugom, slika 20.<sup>55</sup>

Slika 20. Impedancijski spektar i pripadajući model RC kruga.<sup>55</sup>

Paralelni RC krug u kompleksnoj impedancijskoj ravnini odgovara polukružnici s centrom na osi x i nultočkama u ishodištu i u točki koja odgovara vrijednosti otpora,  $R$ , slika 20.<sup>54</sup> Maksimum polukružnice odgovara frekvenciji,  $\omega_{max}$ , za koju vrijedi:

$$\omega_{max} = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\tau} \quad (13)$$

gdje je frekvencija recipročna vrijednost umnoška otpora i kapaciteta kondenzatora i recipročna vrijednost  $\tau$  što karakteristično vrijeme relaksacije. Ukupni otpor, odnosno impedancija,  $Z^*$ , paralelnog RC kruga izražava se zbrojem recipročnih otpora:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + \frac{1}{X_C} = G + \frac{1}{X_C} \quad (14)$$

gdje je  $R$  otpor otpornika,  $G$  električna vodljivost (recipročni otpor), a  $X_C$  otpor kondenzatora koji iznosi:

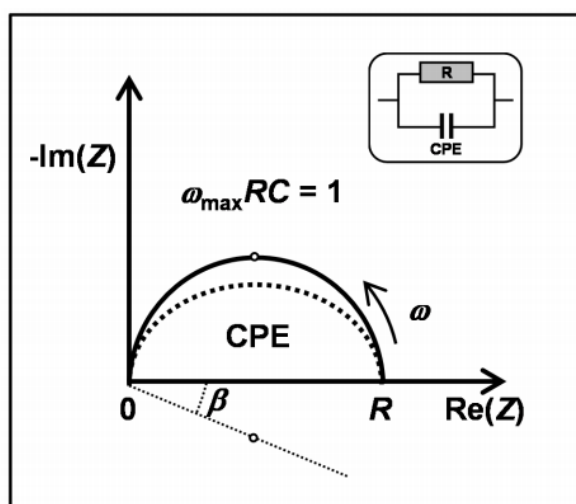
$$X_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (15)$$

u gornjoj jednadžbi,  $C$  je kapacitet kondenzatora koji se računa prema jednadžbi:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (16)$$

gdje je  $\varepsilon_r$  permitivnost tvari,  $\varepsilon_0$  permitivnost vakuuma, a  $S$  i  $d$  odnose se na geometriju elektrode.<sup>54</sup>

Analizom eksperimentalnih podataka koji čine idealnu impedancijsku polukružnicu u kompleksnoj ravnini, mogu se odrediti vrijednosti otpora,  $R$ , i kapaciteta,  $C$ , te se nadalje mogu odrediti vrijednosti kao što su provodnost, relaksacijska vremena i drugi parametri. Međutim, u praksi, električni se odziv materijala obično ne može opisati pomoću idealnog otpornika i kondenzatora te se najčešće opaža impedancijska polukružnica sa središtem ispod osi  $x$  i pripadajućim kutom otklona,  $\beta$ , slika 21.<sup>56</sup>



Slika 21. Impedancijski spektar i pripadajući model paralelnog R-CPE kruga.<sup>56</sup>

Uzroci polegnute polukružnice koja se uočava kod amorfni i polikristalnih materijala povezuju se s raspodjelom relaksacijskih vremena unutar volumena materijala do koje dolazi zbog strukturne nehomogenosti. Takva polukružnica ne može se modelirati paralelnim RC krugom, nego se umjesto kondenzatora koristi raspodijeljeni element zvan element konstantne faze CPE. Element konstantne faze predstavlja kombinirana svojstva idealnog otpornika i kondenzatora te njegova impedancija,  $Z_{CPE}^*$ , iznosi:

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{A(i\omega)^\alpha} \quad (17)$$

gdje je  $A$  konstanta,  $\alpha$  empirijska konstanta,  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Ovisno o vrijednosti  $\alpha$ , element konstantne faze mijenja svojstva od idealnog kondenzatora do idealnog otpornika. Za  $\alpha = 1$  CPE djeluje kao idealni kondenzator, a za  $\alpha = 0$  kao idealni otpornik. Kada je  $\alpha$  približno jednako 1, veličina  $A$  odgovara kapacitetu materijala. Međutim, kada je  $\alpha$  manje od 1, kapaciteta,  $C$ , može se izračunati prema jednadžbi:

$$C = A(\omega_{max})^{\alpha-1} \quad (18)$$

gdje su  $A$  i  $\alpha$  parametri elementa konstantne faze, a  $\omega_{max}$  frekvencija maksimuma impedancijske polukružnice, slika 21.<sup>55</sup>

Cilj ovog diplomskog rada je prirediti komplekse molibdena(VI) i bakra(II) s dvama različitim hidrazonskim ligandima ( $H_2L^1$  i  $H_1L^2$ ) u metanolu i acetonitrilu te pomoću *in-situ* metode impedancijske spektroskopije (IS) pratiti njihovu strukturnu promjenu (polimerizaciju) u širokom frekvencijskom i temperaturnom području, i ispitati njihova električna/dielektrična svojstva. Obzirom da područje primjene takvih kompleksa kao poluvodiča nije dovoljno literaturno istraženo, za molibden(VI) i bakar(II) komplekse u sklopu ovog diplomskog rada se nastojalo to ispitati.



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

U reakcijama su korištene komercijalno dostupne kemikalije: 2-hidroksibenzhidrazid ( $C_7H_8N_2O_2$ , *Sigma-Aldrich*), 4-hidroksibenzhidrazid ( $C_7H_8N_2O_2$ , *Sigma-Aldrich*), 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehyd ( $C_7H_5NO_4$ , *Sigma-Aldrich*), amonijev heptamolibdat tetrahidrat ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , *Kemika*), pentan-2,4-dion ( $C_5H_8O_2$ , *Kemika*), dušična kiselina 65%-tna ( $HNO_3$ , *Sigma-Aldrich*), metanol (MeOH, *Sigma-Aldrich*), acetonitril (MeCN, *Sigma-Aldrich*), bakrov(II) acetat monohidrat (*Sigma-Aldrich*),  $MoO_3$  (*Sigma-Aldrich*).

### 3.2. Metode

**IR-ATR spektroskopska analiza** provedena je na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru opremljenim s dijamantnim UATR dodatkom. IR spektri su obrađeni programom Perkin Elmer Spectrum 10.4.2.

**Termogravimetrijska (TGA) analiza** provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e. Mjerenja su provedena u struji kisika (TGA) uz brzinu zagrijavanja  $10^\circ / \text{min}$  u posudicama od aluminijskoga oksida. Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 25 do  $600^\circ \text{C}$ . Rezultati su obrađeni programom Mettler STARe<sub>15,01</sub>.

**Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)** provedena je na Mettler-Toledo DSC823e uređaju. Mjerenja su provedena u struji dušika (DSC) uz brzinu zagrijavanja  $10^\circ / \text{min}$  u standardnim aluminijskim posudicama. Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 25 do  $400^\circ \text{C}$ . Rezultati su obrađeni programom Mettler STARe<sub>15,01</sub>.

### 3.3. Priprava polaznih spojeva otopinskom sintezom

#### 3.3.1. Sinteza liganada: (*E*)-2-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)benzohidrazida ( $H_2L^1$ ) i (*E*)-4-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)benzohidrazida ( $H_2L^2$ )

U jednogrloj tikvici od 100 mL otopljeno je 0,50 g (3,3 mmol) bijelog kristaliničnog 2-hidroksibenzhidrazida ( $C_7H_8N_2O_2$ ) odnosno 4-hidroksibenzhidrazida ( $C_7H_8N_2O_2$ ) u 40 mL metanola. Bezbojnoj otopini dodano je 0,55 g (3,3 mmol) odgovarajućeg smečkastog praha aldehida 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida ( $OHC_2H_3(NO_2)CHO$ ) (omjer aldehida : hidrazida = 1:1). Otopina je refluksirana tri sata. Nakon toga talog odijeljen filtracijom.

#### $H_2L^1$

Prašasti produkt žute boje, iskorištenje 90%.

IR-ATR vrpce  $\nu / \text{cm}^{-1}$ : 1650 ( $-C=O_{\text{keto}}$ ), 1605 ( $-C=N_{\text{imin}}$ ), 1481 ( $-C=C$ ), 1280 ( $-C-O_{\text{fenol}}$ ), 3338 ( $-NH$ )

DSC pokazuje endotermni minimum pri 304,5 °C,  $E = 32,65 \text{ kJ mol}^{-1}$  koji odgovara taljenju samog liganda nakon čega slijedi egzotermni raspad.

#### $H_2L^2$

Prašasti produkt žute boje, iskorištenje 83%.

IR-ATR vrpce  $\nu / \text{cm}^{-1}$ : 1652 ( $-C=O_{\text{keto}}$ ), 1590 ( $-C=N_{\text{imin}}$ ), 1505 ( $-C=C$ ), 1250 ( $-C-O_{\text{fenol}}$ ), 3312 ( $-NH$ ).

### 3.3.2. Sinteza dioksobis(2,4-pentandionato)molibden(VI), $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]^{60}$

U vodenu otopinu amonijeva heptamolibdata tetrahidrata  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (3,0 g u 10 mL) dodan je pentan-2,4-dion ( $C_5H_8O_2$ , 4 mL). U otopinu se uz miješanje dokapava pažljivo 10% vodena otopina dušične kiseline ( $HNO_3$ ) do pH vrijednosti 3,5. Nastala smjesa ostavljena je pola sata na tamno mjesto nakon čega se dobiveni žuti talog  $[MoO_2(acac)_2]$  ofiltrira uz vakuum preko Büchnerovog lijevka, ispere vodom, etanolom te osuši uz vakuum. Dobiveni žuti prah se čuva u zatamnjenoj posudi, zaštićenoj od svjetla. Priređeno je 1,7058 g spoja, iskorištenje je 30,7 %.

IR-ATR vrpce  $\nu / cm^{-1}$ : 2922  $\nu$  (C-CH<sub>3</sub>), 1497  $\nu$  (C=O), 1357  $\nu$  (CH<sub>3</sub>), 1261,  $\nu$  (C=C), 925 i 902  $cm^{-1}$  ( $MoO_2^{2+}$  jezgre)

## 3.4. Priprava kompleksnih spojeva Mo(VI)

### 3.4.1. Sinteza mononuklearnih kompleksnih spojeva $[MoO_2(L)(MeOH)]$

U jednogroj tikvici od 100 mL (250 mL) otopljeno je 0,05 g (0,1 g) liganda  $H_2L^1$  ili  $H_2L^2$  u 60 mL metanola uz zagrijavanje. Potom je dodan 0,057 g (0,108 g) žutog  $[MoO_2(acac)_2]$ . Otopina se refluxira tri sata i ostavi do pojave taloženja produkta.

**$[MoO_2(L^1)(MeOH)]$** : praškasti talog žute boje, iskorištenje 51%.

IR-ATR vrpce  $\nu / cm^{-1}$ : 1608 ( $-C=N_{imin}$ ), 1269 ( $-C-O_{fenol}$ ), 1007 (MeOH), 940, 921 ( $MoO_2$ )  
TG:  $w_t$  (MeOH,  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ ) = 7 % ,  $w_{eksp.}$  (MeOH,  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ ) = 5,2%  $w_t$  ( $MoO_3$ ,  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ ) = 31,1%,  $w_{eksp.}$  ( $MoO_3$ ,  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ ) = 31,1 %.

**$[MoO_2(L^2)(MeOH)]$** : žuti praškasti produkt, dobiveno iskorištenje je 58,3%.

IR-ATR vrpce  $\nu / cm^{-1}$ : 1606 ( $-C=N_{imin}$ ), 1269,6 ( $-C-O_{fenol}$ ), 1013 (MeOH), 942, 910 ( $MoO_2$ )

TG:  $w_t$  (MeOH,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ) = 7%,  $w_{\text{eksp.}}$  (MeOH,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ) = 7,6%,  $w_t$  ( $\text{MoO}_3$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ) = 31,10%,  $w_{\text{eksp.}}$  ( $\text{MoO}_3$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ) = 31,5%

### 3.4.2. Sinteza polinuklearnog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$

U jednogrloj tikvici od 100 mL otopljeno je 0,1 g (0,05 g) liganda  $\text{H}_2\text{L}^1$  ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) u 50 mL (30 mL) acetonitrila. Nastaloj svijetlo-žutoj otopini je dodano 0,217 g žutog  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (omjera  $\text{H}_2\text{L}^1 : [\text{MoO}_2(\text{acac})_2] = 1:1$ ) uz refluks tri sata. Nakon nekog vremena nastaje talog koji se otfiltrira.

**$[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$** : smečkasti prah, iskorištenje (34%).

IR-ATR vrpce  $\nu / \text{cm}^{-1}$ : 1602 ( $-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ ), 1216 ( $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ ), 937 ( $\text{Mo}=\text{O}$ ), 812 ( $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$ ).

TG:  $w_t$  ( $\text{MoO}_3$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ ) = 33,4% ,  $w_{\text{eksp.}}$  ( $\text{MoO}_3$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ ) = 30,7%

### 3.4.3. Sinteza dinuklearnog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

U jednogrloj tikvici od 100 mL otopljeno je 0,05 g liganda ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) u 30 mL acetonitrila. Nastaloj svijetlo-žutoj otopini je dodano 0,0542 g žutog  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (omjera  $\text{H}_2\text{L}^1 : [\text{MoO}_2(\text{acac})_2] = 1:1$ ) uz refluks tri sata. Nakon nekog vremena nastaje smeđa otopina s talogom, koji nakon nekog vremena požuti. Talog se otfiltrira.

**$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** : žuti praškasti produkt, iskorištenje (34%).

IR-ATR vrpce  $\nu / \text{cm}^{-1}$ : 1607 ( $-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ ), 1224 ( $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ ), 949 ( $\text{Mo}=\text{O}$ ), 896 ( $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ).

TG:  $w_t$  ( $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ ) = 8,4% ,  $w_{\text{eksp.}}$  ( $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ ) = 6,3%,  $w_t$  ( $\text{MoO}_3$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ ) = 33,4% ,  $w_{\text{eksp.}}$  ( $\text{MoO}_3$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ ) = 31,5%

### 3.5. Priprava kompleksnih spojeva Cu(II)

#### 3.5.1. Sinteza dinuklearnih kompleksnih spojeva $[Cu_2(L)_2]$

U jednogroj tikvici od 100 mL otopljeno je 0,05 g liganda  $H_2L^1$  ( $H_2L^2$ ) u 40 mL metanola. Potom je dodano 0,0349 g (0,066 g)  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O$  (omjer  $H_2L^1 : [Cu(OAc)_2] \cdot H_2O = 1:1$ , odnosno  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O : H_2L^2 = 2:1$ ) uz refluks tri sata. Otopina s talogom se profiltrira.

**$[Cu_2(L^1)_2]$** : zeleni praškasti produkt, iskorištenje (24,5%).

IR-ATR vrpce  $\nu / cm^{-1}$ : 1567 ( $-C=N_{imin}$ ), 1236 ( $-C-O_{fenol}$ ), 664 (Cu-O), TG:  $w_t$  (CuO,  $[Cu_2(L^1)_2]$ ) = 21,85 %,  $w_{eksp.}$  (CuO,  $[Cu_2(L^1)_2]$ ) = 19,25%.

**$[Cu_2(L^2)_2] \cdot 3MeOH$** : intezivno zeleni praškasti produkt, iskorištenje (34%).

IR-ATR vrpce  $\nu / cm^{-1}$ : 1602 ( $-C=N_{imin}$ ), 1271 ( $-C-O_{fenol}$ ), 640 (Cu-O), TG:  $w_t$  (MeOH,  $[Cu_2(L^2)_2]$ ) = 13,2%,  $w_{eksp.}$  (MeOH,  $[Cu_2(L^2)_2]$ ) = 14,9%,  $w_t$  (CuO,  $[Cu_2(L^2)_2]$ ) = 22%,  $w_{eksp.}$  (CuO,  $[Cu_2(L^2)_2]$ ) = 19,3%

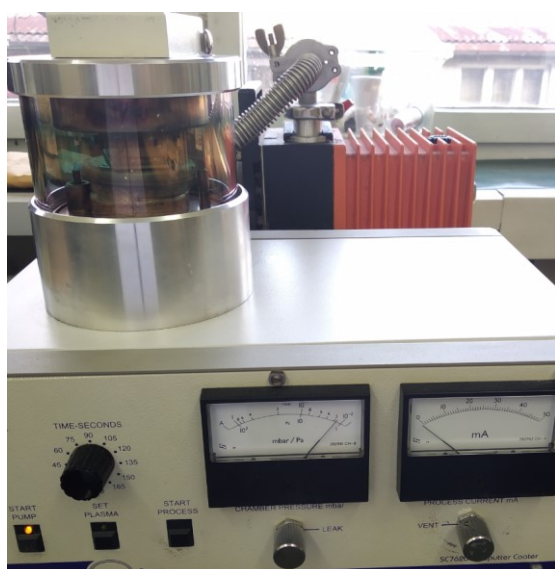
U jednogroj tikvici od 100 mL otopljeno je 0,05 g liganda ( $H_2L^2$ ) u 40 mL acetonitrila. Ligand ( $H_2L^2$ ) se nije otopio u acetonitrilu, potom je dodano 0,0331 g  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O$  (omjer:  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O : H_2L^2 = 1:1$ ) uz refluks tri sata. Nakon toga talog se profiltrira

S ligandom  $H_2L^1$  u acetonitrilu nastaje isti kompleks kao i sa metanolom  **$[Cu_2(L^1)_2]$** .

### 3.6. Impedancijska spektroskopija

#### 3.6.1. Priprava uzorka za električna mjerenja

Za određivanje električnih/dielektričnih svojstava izvaže se ~15-20 mg praškastog uzorka te se ispreša da se dobije pastila. Debljine uzoraka izmjerene su mikrometrom, a u rasponu su od 0,45-0,5 mm. Nakon toga na uzorke se s obje strane nanese zlato. Za nanošenje zlata koristio se uređaj Sputter Coater SC7620 (engl. *Sputter coater SC7620*), slika 22.

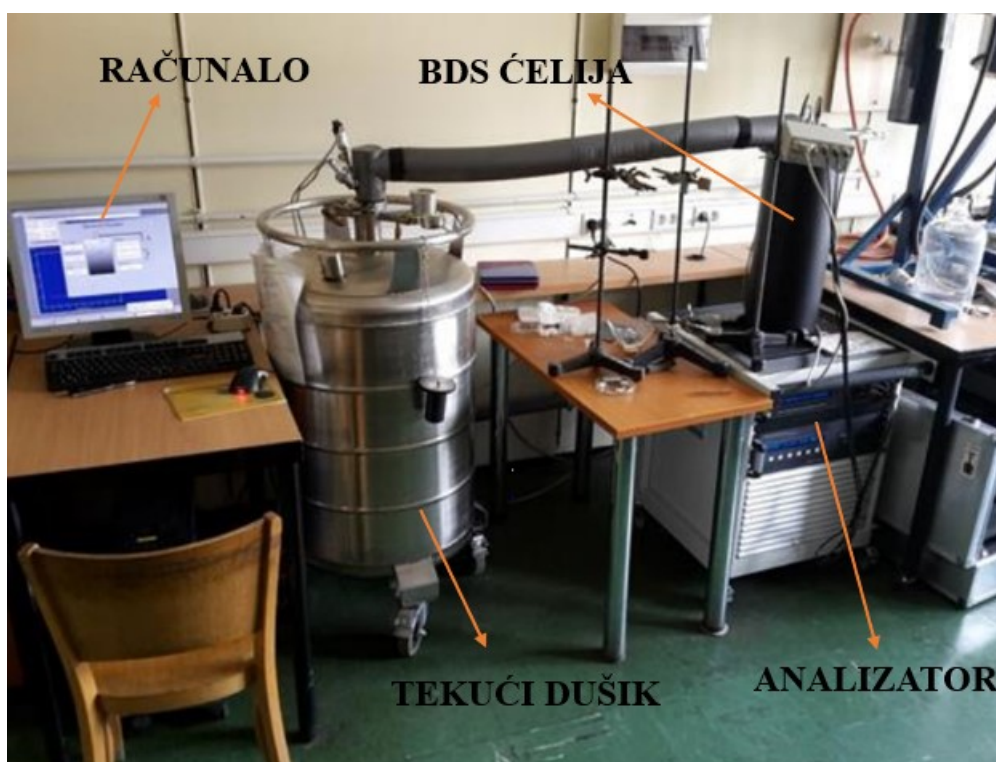


Slika 22. Uređaj Sputter Coater SC7620 (engl. *Sputter coater SC7620*) korišten za nanošenje zlata na uzorak.

Promjeri svih elektroda su 3.9 mm. Pomoću izraza  $S = r^2\pi$  izračunate su površine elektroda koje iznose 11,946 mm<sup>2</sup>.

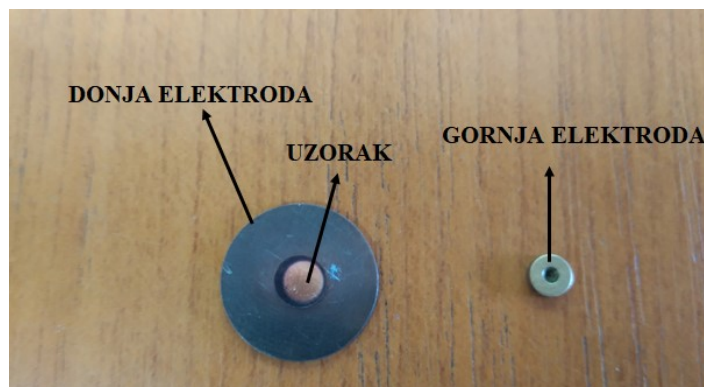
### 3.6.2. Električna mjerenja

Sustav za mjerenje impedancije, slika 23, sastoji se od analizatora impedancije, BDS ćelije u koju se smješta uzorak na kojeg je prethodno nanoseno zlato između dvije metalne elektrode prikazane na slici 24, te kriostata sa sustavom za kontrolu temperature. Cijeli sustav povezan je s računalom, opremljenim s programom za mjerenje i analizu podataka, Novocontrol WinDETA 5.65.<sup>56</sup>



Slika 23. Sustav za impedancijsku spektroskopiju u Laboratoriju za funkcionalne materijale, Zavoda za kemiju materijala, IRB.<sup>54</sup>

Imaginarna  $Z''(\omega)$  i realna  $Z'(\omega)$  komponenta impedancije mjerena je u širokom frekvencijskom području 0,01-10<sup>5</sup> Hz i temperaturnom području 30 °C-230 °C.



Slika 24. Prikaz elektroda između kojih se postavlja uzorak

Eksperimentalni spektri kompleksne impedancije analizirani su modeliranjem ekvivalentnim krugom pomoću kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata (engl. *complex nonlinear least square – CNLS*).<sup>56</sup> Kompleksna električna provodnost,  $\sigma^*$ , i dielektrična permitivnost,  $\epsilon^*$  izračunate su direktno iz eksperimentalnih vrijednosti realne i imaginarnе komponente kompleksne impedancije, geometrije uzorka te kapaciteta ćelije kondenzatora. Električna se istosmjerna provodnost  $\sigma_{DC}$ , može očitati iz nisko-frekvencijskog *plateaua* ili izračunati iz vrijednosti otpora (dobivenog modeliranjem ekvivalentnog kruga prema jednadžbi:

$$\sigma_{DC} = \frac{d}{R} \cdot \frac{1}{S}$$

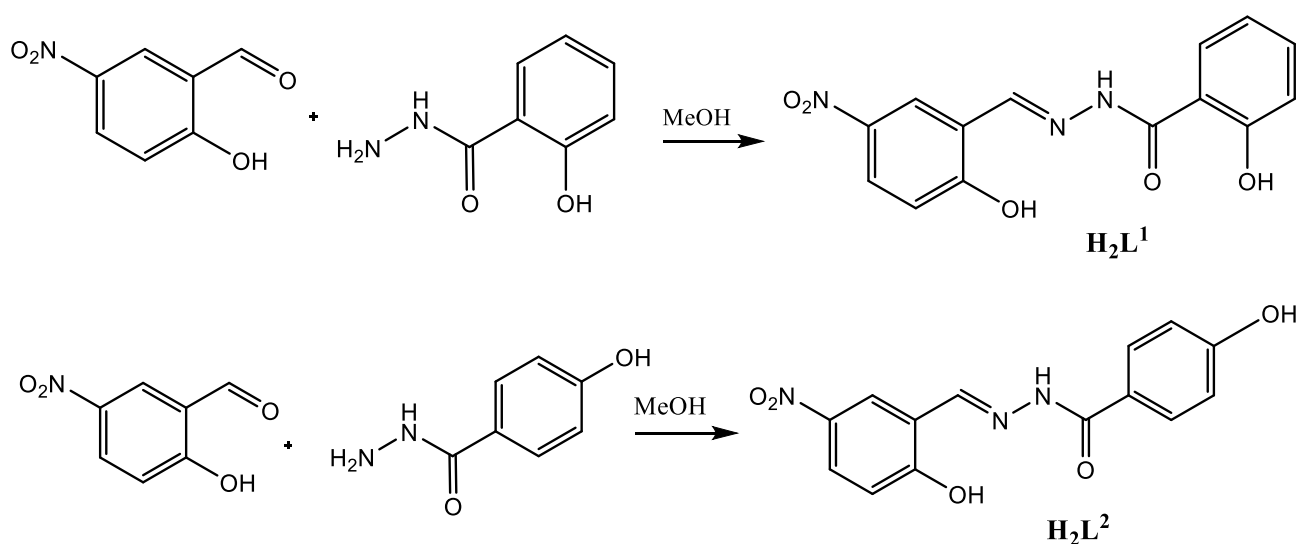
gdje je  $R$  otpor uzorak,  $d$  je debljina uzorka,  $S$  je površina elektroda.<sup>58</sup>



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza i karakterizacija hidrazonskih liganada

Hidrazonski ligandi pripremljeni su reakcijom 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida ( $p$ - $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CHO}$ ) s 2-hidroksibenzhidrazidom ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ) te 4-hidroksibenzhidrazidom ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ) u metanolu, shema 2.



Shema 2. Sinteza liganda ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) i liganda ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ).

Reakcija je provedena u omjeru 1:1 sintezom u otopini. Tako su dobivena visoka iskorištenja. Kod prvog liganda ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) iskorištenje je 90%, a kod drugog liganda ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) 83%. DSC analiza je dala uvid u čistoću liganda pa tako primjerice kod prvog liganda ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) DSC krivulja, slika D1, prikazuje jedan endotermni pik oko  $304,5\text{ }^\circ\text{C}$ , a nakon toga slijedi egzotermni raspad. Oba liganda u IR spektrima, slika D2, pokazuju karakteristične vrpce pri  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) i  $1652\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) koje odgovaraju  $-\text{C}=\text{O}$  istežanju. Nadalje,  $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$  vibracije su vidljive pri  $1280\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) odnosno pri  $1250\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ), a  $-\text{C}=\text{C}$  pri  $1481\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) tj.  $1505\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ). Za Schiffove baze karakteristična je  $-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$  motiv koji pokazuje vrpce u spektrima

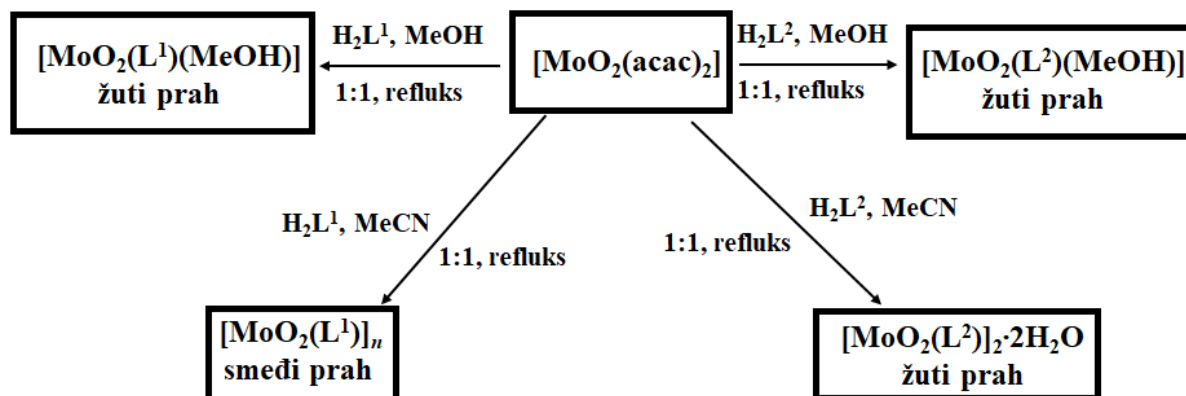
pri  $1605\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) odnosno pri  $1590\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ). U spektrima, slika D2, prisutna su i istežanja  $-\text{OH}$  skupina kod ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) na  $3087\text{ cm}^{-1}$ , a kod ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) na  $3164\text{ cm}^{-1}$ . Uz to prisutna je i  $\text{N}-\text{H}$  skupine na  $3338\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) i  $3312\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ). U tablica 2. je prikazana usporedba liganada ( $\text{H}_2\text{L}^1$  i  $\text{H}_2\text{L}^2$ ) s aldehidom kojoj su vrpce pri sličnim vrijednostima valnih brojeva.

Tablica 2. Usporedba IR vrpce aldehida (2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida), s ligandom  $\text{H}_2\text{L}^1$  i ligandom ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ).

2-hidroksi-5-nitrobenzaldehyd		$\text{H}_2\text{L}^1$		$\text{H}_2\text{L}^2$	
skupine	$\nu/\text{cm}^{-1}$	skupine	$\nu/\text{cm}^{-1}$	skupine	$\nu/\text{cm}^{-1}$
$-\text{OH}$	3070	$\text{N}-\text{H}$	3338	$\text{N}-\text{H}$	3312
$\text{C}=\text{O}$	1658	$-\text{OH}$	3087	$-\text{OH}$	3164
$\text{C}=\text{C}$	1472	$\text{C}=\text{O}$	1650	$\text{C}=\text{O}$	1652
		$\text{C}=\text{C}$	1481	$\text{C}=\text{C}$	1505

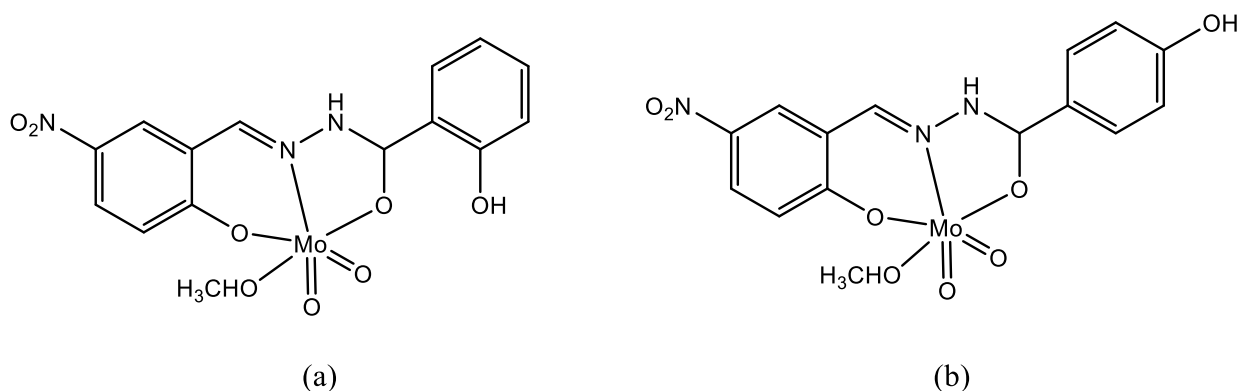
#### 4.2. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI)

Reakcije  $\text{H}_2\text{L}^1$  i  $\text{H}_2\text{L}^2$  sa  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  u metanolu i acetonitrilu, su rezultirale nastankom četiri nova kompleksna spoja u sklopu ovog diplomskog rada. Reakcijom u metanolu nastaju mononuklearni kompleksi:  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  u kojima je otapalo koordinirano na metalni centar. Za razliku od njih u acetonitrilu nastaje polinuklearni kompleks  $[\text{MoO}_2\text{L}^1]_n$  i dinuklearni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jer se MeCN ne veže na šesto koordinacijsko mjesto molibdena. Na sljedećoj shemi 3. su prikazane reakcije sinteze pri različitim otapalima: metanolu i acetonitrilu.



Shema 3. Reakcijski putevi sinteze  $\text{H}_2\text{L}^1$  i  $\text{H}_2\text{L}^2$  s  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  u metanolu i acetonitrilu.

Ako se reakcija provodi u metanolu nastaju mononuklearni spojevi:  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , slika 25. (a), (b), u obliku žutog praha (omjera  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] : \text{H}_2\text{L}^1 = 1:1$  i  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] : \text{H}_2\text{L}^2 = 1:1$ ).

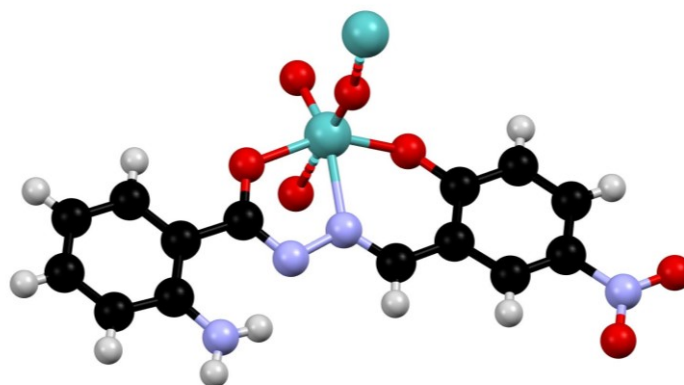


Slika 25. Strukturni prikazi mononuklearnih spojeva pripremljenih u metanolu: (a)  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{MeOH}]$  i (b)  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)\text{MeOH}]$ .

Hidrazonski ligandi ( $\text{H}_2\text{L}^1$  i  $\text{H}_2\text{L}^2$ ) su tridentatno preko svojih *ONO* donornih atoma vezani na metalni centar molibden, a šesto koordinacijsko mjesto zauzima molekula metanola.

S obzirom da se vrpca  $\text{MoO}_2$  iz  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  nalazi na  $925$  i  $902\text{ cm}^{-1}$ , a vrpca metanola na  $1023\text{ cm}^{-1}$ , nastankom kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  u IR spektru, slika D3, vrpca  $\text{Mo}=\text{O}$  je pomaknuta prema nižim vrijednostima na  $940, 921\text{ cm}^{-1}$ , a vrpca metanola na  $1007\text{ cm}^{-1}$ . Kod kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , slika D4, vrpca  $\text{Mo}=\text{O}$  se nalazi na  $942, 910\text{ cm}^{-1}$ , a vrpca karakteristična za metanol na  $1013\text{ cm}^{-1}$ . Budući da su karakteristične vrpce:  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ ,  $\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$  liganda ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) nalaze pri valnim brojevima:  $3338, 1650, 1605, 1280\text{ cm}^{-1}$ , a kod ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) na  $3312, 1652, 1570, 1250\text{ cm}^{-1}$ , slika D2, u kompleksima  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , slika D3 i D4,  $\text{C}=\text{O}$  i  $\text{NH}$  skupine su odsutne što znači da je došlo do prelaska keto forme liganada u enolnoj formi. Preostale vrpce koje se pojavljuju za kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ , slika D3, su:  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ ,  $\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$  na  $1608$  i  $1269\text{ cm}^{-1}$ , a iste te vrpce kod  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , slika D4, se pojavljuju na:  $1606$  i  $1270\text{ cm}^{-1}$ . Vidimo da su vrijednosti valnih brojeva pri nižim vrijednostima u odnosu na sam ligand, što dokazuje da je nastao kompleks.

U acetonitrilu može se izolirati polinuklearni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  i dinuklearni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u obliku smeđeg praha ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ ) i žutog praha ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (omjera  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] : \text{H}_2\text{L}^1 (\text{H}_2\text{L}^2) = 1:1$ ). Zadovoljavajućem jediničnom kristalu uzorka  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  je određena molekulska struktura metodom rendgenske difrakcije, slika 26.



Slika 26. Molekulska struktura polinuklearnog kompleksa u acetonitrilu  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ .

Slično kao i u prethodnim kompleksima, IR spektri kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prikazani su na slikama D5 i D6, Vrpce  $\text{N}-\text{H}$  i  $\text{C}=\text{O}$  su također odsutne što

ukazuje da su i tu ligandi ( $H_2L^1$  i  $H_2L^2$ ) u enolnoj formi. Za kompleks  $[MoO_2(L^1)]_n$  vrpca  $C=N_{imin}$  na  $1602\text{ cm}^{-1}$ ,  $C-O_{fenol}$  na  $1216\text{ cm}^{-1}$ ,  $Mo=O$  na  $937\text{ cm}^{-1}$ , no vrpca na  $812\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na polimerizaciju preko terminalnog kisikovog atoma koja se inače kod polimernih spojeva odvija od  $(800-850)\text{ cm}^{-1}$ . Kod kompleksa  $[MoO_2(L^2)]_2 \cdot 2H_2O$ , slika D6, su vrpce:  $C=N_{imin}$ ,  $C-O_{fenol}$ ,  $Mo=O$  prisutne na:  $1607$ ,  $1224$ ,  $949$ , dok vrpca na  $896\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na dimerizaciju ( $Mo-O-Mo$ ). Kako su oba kompleksa pripravljena u acetonitrilu, uspoređujući IR spektre kompleksa sa acetonitrilom, slika D7, D8, primijećeno je da vrpca karakteristična za acetonitril na  $2252\text{ cm}^{-1}$  ne pojavljuje niti u jednom spektru, što potencijalno ukazuje da acetonitril ne ulazi u šupljine kristala.

Što se tiče termogravimetrijske analize kompleksa  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$  prikazanog na slici D9, može se uočiti raspad u dva koraka. Prvi gubitak mase odgovara izlasku metanola iz kompleksnog spoja između  $100\text{ }^\circ\text{C}$  i  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , a drugi gubitak mase ( $346-460$ )  $^\circ\text{C}$  odgovara čitavom raspadu spoja nakon čega zaostaje  $MoO_3$  u obliku bijelog praha, slika 27.



Slika 27. Bijeli prah  $MoO_3$  nakon termogravimetrijske analize kompleksa  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ .

Kao potvrda da se radi o  $MoO_3$  snimljen je IR spektar komercijalnog  $MoO_3$  i uspoređen s IR spektrom  $MoO_3$  dobivenog termogravimetrijskim raspadom kompleksa  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ . Na slici D10. se vidi da se vrpce preklapaju što znači da se radi o istom spoju. U tablici 3. prikazana je usporedba eksperimentalnih i teorijskih masenih udjela metanola i  $MoO_3$  u kompleksu  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$  na temelju termogravimetrijske analize ovih spojeva i teorijskog računa.

Tablica 3. Usporedba eksperimentalnih i teorijskih masenih udjela metanola i MoO<sub>3</sub> u spoju [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)(MeOH)].

Kompleksni spoj [MoO <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(MeOH)]		
1. korak	$w_{exp.}(\text{MeOH}) / \%$	$w_{teor.}(\text{MeOH}) / \%$
	5,2	7
2. korak	$w_{exp.}(\text{MoO}_3) / \%$	$w_{teor.}(\text{MoO}_3) / \%$
	31,1	31,1

Iz tablice 3. vidimo da su teorijske vrijednosti približno jednake eksperimentalnim.

Slično tomu u mononuklearnom kompleksu [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)(MeOH)], slika D11, u prvom koraku metanol izlazi između 175 °C i 201 °C, a ostatak koji preostaje (337-454) °C se odnosi na MoO<sub>3</sub>. U tablici 4. su navedene eksperimentalne i teorijske vrijednosti za metanol i MoO<sub>3</sub>.

Tablica 4. Usporedba eksperimentalnih i teorijskih masenih udjela metanola i MoO<sub>3</sub> u spoju [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)(MeOH)].

Kompleksni spoj [MoO <sub>2</sub> (L <sup>2</sup> )(MeOH)]		
1. korak	$w_{exp.}(\text{MeOH}) / \%$	$w_{teor.}(\text{MeOH}) / \%$
	7,6	7
2. korak	$w_{exp.}(\text{MoO}_3) / \%$	$w_{teor.}(\text{MoO}_3) / \%$
	31,5	31,10

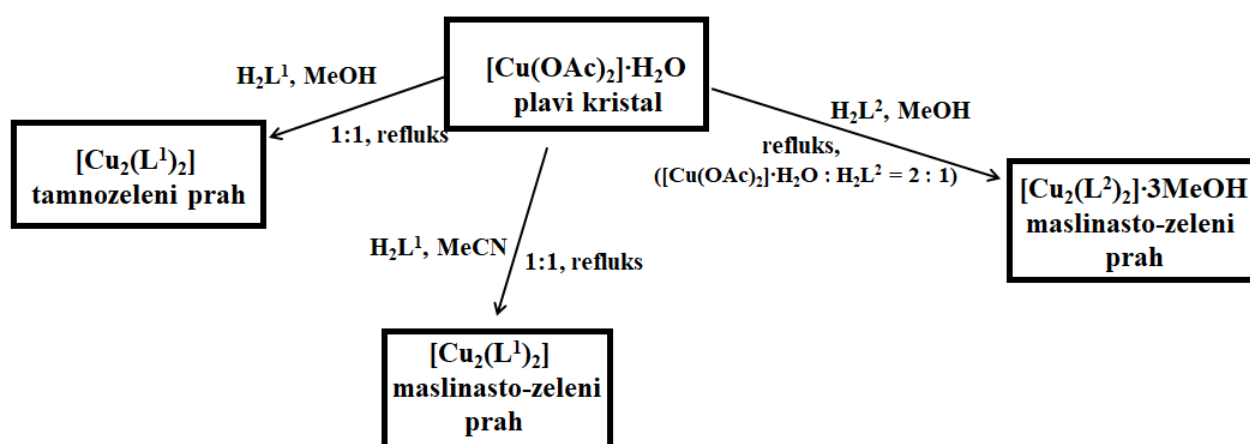
U tablici 4. se vidi da su vrijednosti približno jednako što potvrđuje da se radi o takvom spoju.

Termogravimetrijska analiza polimernog kompleksa [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>n</sub>], slika D12, pokazuje raspad u jednom koraku između (358-521) °C što ukazuje da nema otapala te ostatak se odnosi na MoO<sub>3</sub>. Teorijska vrijednost (33,40%) i eksperimentalna vrijednost (30,7%) su slične, a kod kompleksa [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], slika D13, raspad se odvija u dva koraka, što znači da bi prvi korak upućivao na prisutnost otapala. S obzirom da se u IR spektru, slika D6, ne vidi da kompleks sadrži acetonitril, pretpostavljeno je da se radi o dvije kristalne molekule vode, što

odgovara eksperimentalno dobivenoj vrijednosti. Prvi korak raspada je između 160 i 185 °C, a teorijska vrijednost otapala od 8,4% odgovara eksperimentalnoj 6,3%, a u drugom koraku 342-345 °C su vrijednosti eksperimentalna vrijednost (31,5%) i teorijska (33,4%) slične.

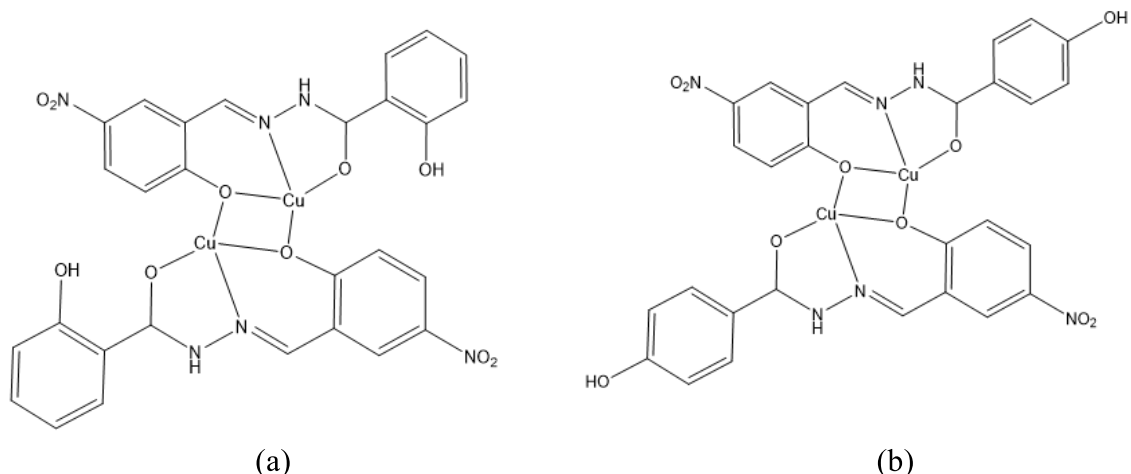
### 4.3. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva Cu(II)

Analogno reakcijama kojima su priređeni molibden(VI) kompleksi, slike 28, 27, reakcije  $H_2L^1$  i  $H_2L^2$  su provedene sa  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O$  u metanolu i acetonitrilu što je rezultiralo nastankom tri čista kompleksa i smjesa. Reakcijom u metanolu nastaju dinuklearni kompleksi:  $[Cu_2(L^1)_2]$  i  $[Cu_2(L^2)_2] \cdot 3MeOH$  u kojima otapalo nije koordinirano na metalni centar. Također i u acetonitrilu uz ligand ( $H_2L^1$ ) nastaje kompleks  $[Cu_2(L^1)_2]$  koji je isti kao i u metanolu, dok u acetonitrilu s ligandom ( $H_2L^2$ ) nastaje smjesa. Prikaz nastanka pojedinih spojeva je na shemi 4.



Shema 4. Reakcijski putevi sinteze  $H_2L^1$  i  $H_2L^2$  s  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O$  u metanolu i acetonitrilu.

Ako se reakcija provodi u metanolu nastaju dinuklearni spojevi:  $[Cu_2(L^1)_2]$  (omjera  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O : H_2L^1 = 1:1$ ) i  $[Cu_2(L^2)_2] \cdot 3MeOH$  (omjera  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O : H_2L^2 = 2:1$ ) u obliku zelenog praha, slika 28. (a), (b).



Slika 28. Strukturni prikazi spojeva pripremljeni u metanolu: (a)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  i (b)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$ .

Dva bakrova atoma su premoštena sa dva kisikova atoma koja potječu od amidnog i fenolnog kisika. Imaju koordinaciju četiri te kvadratno planarnu strukturu.

Kako se vrpca  $\text{Cu}-\text{O}$  iz  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  nalazi na  $688 \text{ cm}^{-1}$ , u kompleksima  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ , slika D14, vrpca  $\text{Cu}-\text{O}$  javlja se na  $664 \text{ cm}^{-1}$ , a kod  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$ , slika D15, na  $640 \text{ cm}^{-1}$ . Potom da se vezao ligand ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) za kompleks ( $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ ) dokazuju vrpce:  $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ ,  $\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$  pomaknute prema nižim valnim brojevima na  $1600$  i  $1236 \text{ cm}^{-1}$ . Kod drugog kompleksa  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$  vrpce liganda ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) pojavljuju se na  $1602$  i  $1271 \text{ cm}^{-1}$ . Na slici D14, D15. se može vidjeti da u kompleksima nema prisutstva  $\text{N}-\text{H}$  i  $\text{C}=\text{O}$  skupine što znači da su ligandi ( $\text{H}_2\text{L}^1$  i  $\text{H}_2\text{L}^2$ ) u enolnoj formi. Oba kompleksa, slika 28. (a), (b), kako su pripremljena u metanolu, uspoređivani su IR spektri sa metanolom da se vidi da li je metanol prisutan u njihovim strukturama. Prema slici D16, D17, se može vidjeti da kompleksi ne vežu metanol.

Ukoliko se reakcija provodi u acetonitrilu uz ligand ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) (omjera  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{L}^1 = 1:1$ ) rezultira identičnim IR spektrom, slika D14, kao i u kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  pripremljen u metanolu te je zaključeno da je riječ o istom kompleksnom spoju.

S druge strane reakcija  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  s ligandom ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) u acetonitrilu (omjera  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{L}^2 = 1:1$ ) je dala smjesu (žuto-smeđe boje).



Termogravimetrijskom analizom za kompleks  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  u metanolu, slika D18, se raspad odvija u jednom koraku (307-345) °C. Izračunata teorijska vrijednost je na 21,85 %, a eksperimentalna na 19,25 % što znači da bi ostatak kompleksa odgovaralo nastanku Cu–O u obliku crnog praha, slika 29, jer je crne boje i stabilniji u odnosu na  $\text{Cu}_2\text{O}$  koji je crven i nestabilan pa se brzo oksidira na  $\text{CuO}$ . Na temelju literaturno dostupnih podataka, pretpostavljeno je da kompleksni spoj u metanolu ima dimernu formu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ .



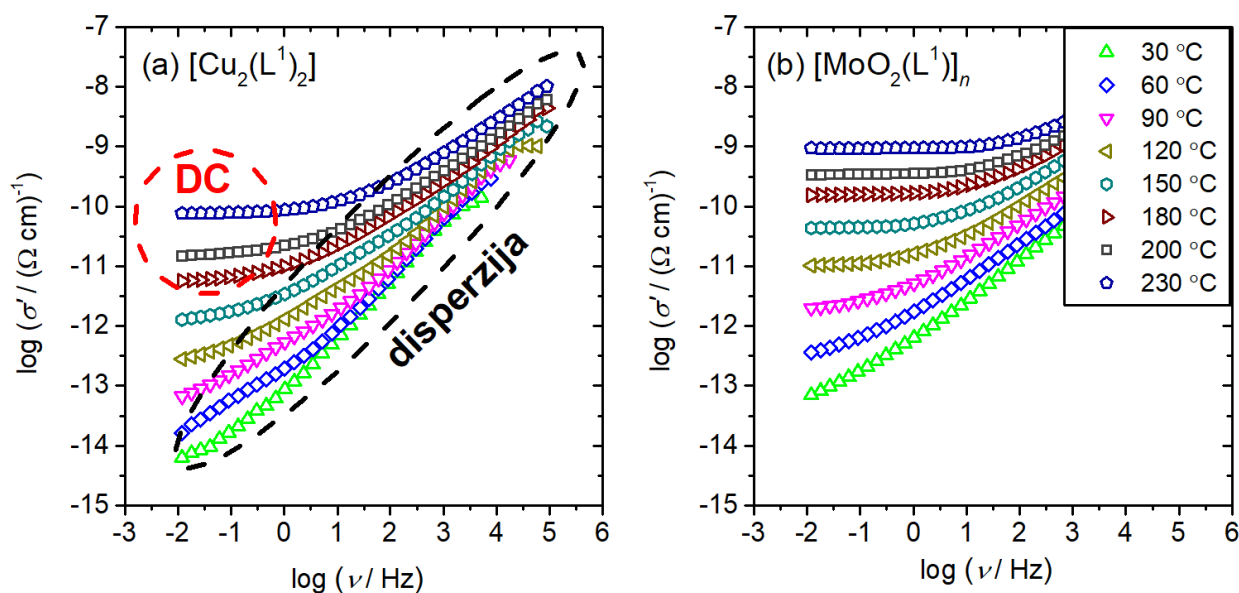
Slika 29. Crni prah  $\text{CuO}$  nakon termogravimetrijske analize  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ .

Za kompleks  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$ , slika D19, raspad se odvija u dva koraka. Prvi korak se događa od 92 °C do 119 °C. Iako se u IR spektru navedenog uzorka, slika D15,  $([\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH})$  ne uočava metanolna vrpca, TG analiza ukazuje na prisutnost otapala. Izračunata (13,2 %) i eksperimentalna vrijednost (14,9 %) odgovaraju tri molekule metanola. Drugi korak (324-345) °C odgovara raspadu kompleksa do Cu–O što dokazuju slične vrijednosti: izračunate na (22 %) i eksperimentalna na 19,3 %.

#### 4.4. Električna provodnost i dielektrična permitivnost

U ovom poglavlju su prikazani i diskutirani rezultati električnih te dielektričnih svojstava za šest praškastih uzoraka. Pratio se ciklus grijanja i hlađenja s korakom od 30 °C: grijanje se odvijalo od 30 °C do 230 °C, te potom hlađenje natrag na 30 °C. Temperatura od 230 °C je odabrana na temelju rezultata TG analize, slike D9, D11-D13, D18, D19, jer je pretpostavljeno da na navedenoj temperaturi koordinirano i solvatirano otapalo izlaze iz kompleksa, nakon čega su dobiveni spojevi stabilni do ~ 300 °C.

Za uzorak  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  frekvencijska ovisnost realnog dijela električne provodnosti,  $\sigma'$ , odnosno spektar provodnosti, prikazan je na slici 30. (a).



Slika 30. Frekvencijska ovisnost realnog dijela električne provodnosti,  $\sigma'$  pri različitim temperaturama u dvostrukoj log-log skali za uzorke: (a)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ , i (b) za uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ .

Iz slike 30. (a) i (b), se može vidjeti da električna provodnost,  $\sigma'$ , raste s porastom temperature. Svi istraživani uzorci pokazuju slično ponašanje s temperaturom te se ponašaju kao poluvodiči. Nadalje, na slici 30. (a), pri visokim temperaturama i niskim frekvencijama provodnost ne pokazuje frekvencijsku ovisnost, a to područje konstantne vrijednosti provodnosti, tzv. *plateau*,

odgovara istosmjernoj, DC provodnosti. U području visokih frekvencija provodnost ovisi o frekvenciji, to je područje tzv. disperzije ( $\sigma_{AC}$ ). Prijelaz iz DC plateau-a u područje disperzije,  $\sigma_{AC}$  pomiče se prema višim frekvencijama porastom temperature. Zbog niske vodljivosti istraživanih uzoraka vidljivo je da se pri nižim temperaturama ne može odrediti DC vrijednost direktnim očitanjem s grafa. U tom slučaju se DC vrijednost provodnosti dobije analizom eksperimentalnih spektara kompleksne impedancije modeliranjem ekvivalentnog kruga pomoću kompleksne nelinerane metode najmanjih kvadrata (engl. *complex nonlinear least square* – *CNLS*). Eksperimentalni spektar kompleksne impedancije se prikazuje u kompleksnoj ravni, tj. imaginarni dio u ovisnosti o realnom dijelu,  $Z''$  vs  $Z'$ . Za uzorak  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ , je navedeni impedancijski spektar (tzv. Nyquist prikaz) prikazan u dodatku, slika D20. Impedancijski spektar ima oblik polukružnice, te je analiziran odgovarajućim modelom ekvivalentnog kruga (zelena krivulja, rezultat prilagodbe; engl. *fitting*) te je uočeno dobro preklapanje krivulja (crvena vs zelena), što upućuje na dobro slaganje između eksperimentalnih podataka (crvena krivulja) i teorijske krivulje. Korišteni model ekvivalentnog kruga, temelji se na paralelnom krugu R–CPE, gdje  $R$  označava otpornik koji odgovara otporu uzorka, a CPE element konstantne faze koji približno određuje kapacitet uzorka. Element konstantne faze koristi se umjesto kondenzatora zbog polegnute impedancijske polukružnice. Krivulja siječe X os u točki  $R$ . Za uzorak  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  na temperaturi 200 °C,  $R$  iznosi  $1,06 \cdot 10^9 \Omega$ , a to je vrijednost otpora na toj temperaturi. Iz otpora prema formuli:

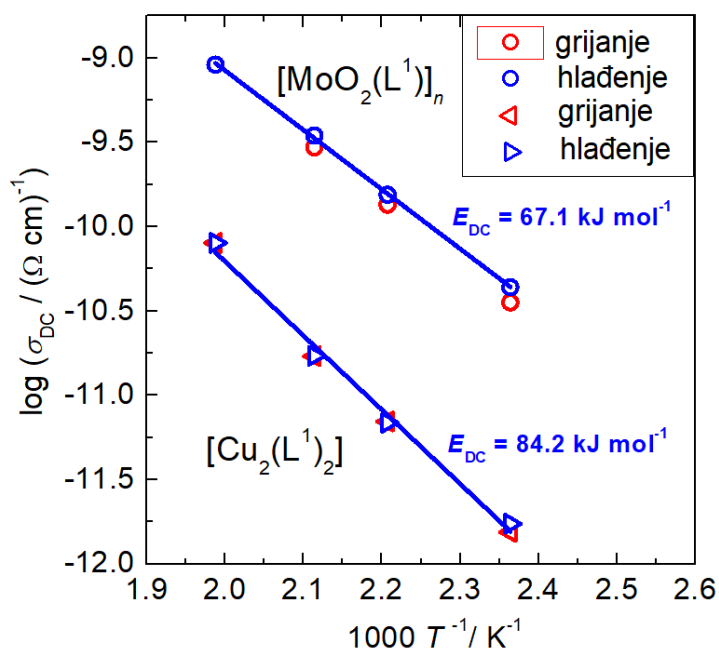
$$\sigma_{DC} = \frac{d}{R} \cdot \frac{1}{S}$$

se može doći do provodnosti koja iznosi  $2,34 \cdot 10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$  pri 200 °C. Obzirom da je uzorak  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  dinuklearni spoj bakra koji ne sadrži molekule otapala, pomoću IS metode je uočeno da u ciklusu grijanja i hlađenja ne dolazi do promjene što je u skladu s TG analizom, slika D18. Isto tako, za uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ , slika 30. (b), čija TG analiza, slika D12, pokazuje također raspad u jednom koraku, te se ne uočava promjena u ciklusu grijanja/hlađenja.

Obzirom da uzorci na slici 30. (a) i (b), pokazuju temperaturnu ovisnost moguće je odrediti energiju aktivacije iz ovisnosti istosmjerne električne provodnosti,  $\sigma_{DC}$  o  $1000 T^{-1} / \text{K}^{-1}$  iz nagiba pravca prema Ahreniusovoj jednadžbi:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B T}}$$

je navedena ovisnost pokazana na slici 31. Vidljivo je da su u ciklusu grijanja i hlađenja prisutne neznatne razlike što je još jedan pokazatelj da ne dolazi do nikakve promjene uzorka u navedenom temperaturnom području.

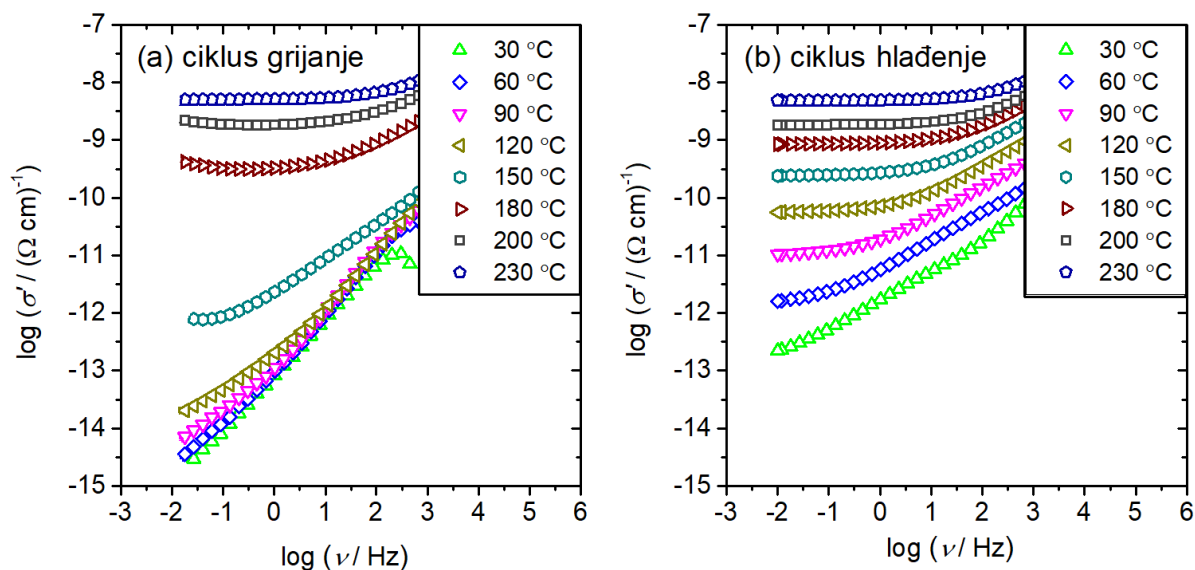


Slika 31. Ovisnost istosmjernje električne provodnosti,  $\sigma_{DC}$  o recipročnoj vrijednosti temperature,  $1000/T$ , u ciklusu grijanja i hlađenja za uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  (označeno kružićem) i za uzorak  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  (označeno trokutićem).

Neuočavanje promjene u ciklusu grijanja i hlađenja za navedene uzorke je očekivano, budući da su uzorci stabilni u navedenom temperaturnom području te ne sadrže molekule koordiniranog, kao niti kristalnog otapala koje bi grijanjem izgubili. Razlika u navedenim kompleksima je u metalnom centru (Mo vs Cu) i strukturi  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  i  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  što posljedično utječe na vrijednost energije aktivacije. Uspoređujući provodnosti sa slike 30 i 31 može se uočiti da je kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  vodljiviji u odnosu na  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ , za 1.5 reda veličine pri 200 °C te pokazuje nižu energiju aktivacije (67,1 vs 84,2 kJ mol<sup>-1</sup>). Navedeno implicira da polinuklearni kompleks u kojem je polimerizacija ostvarena preko terminalnog

kisikovog atoma, omogućuje bolji i neprekinuti prijenos nositelja naboja kroz takvu strukturu, za razliku od Cu dinuklearnog kompleksa gdje su dva bakrova centra premoštena s kisikovim atomima iz liganada.

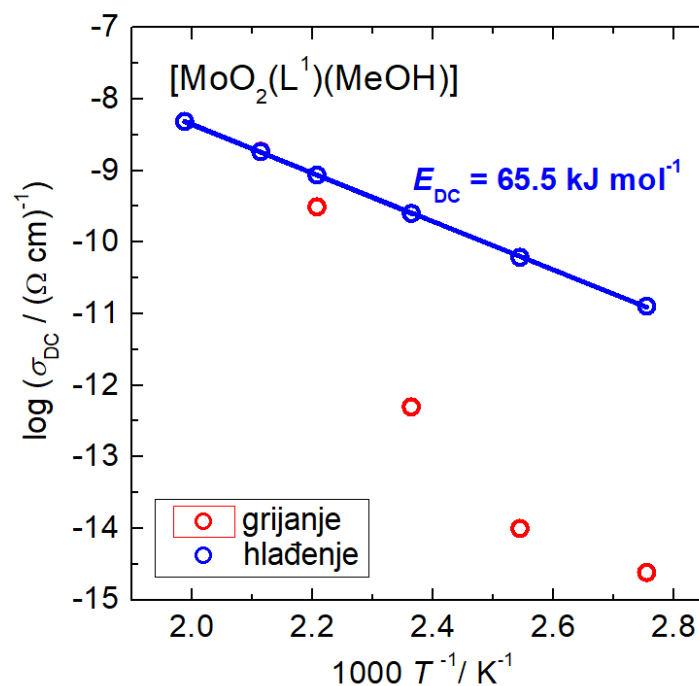
S druge strane, kod uzoraka:  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$  ili iz acetonitrila,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se događa određena promjena. Na slici 32. je prikazana frekvencijska ovisnost realnog dijela električne provodnosti,  $\sigma'$ , o logaritmu pri različitim temperaturama u dvostrukoj log-log skali u ciklusu grijanja i hlađenja za uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  čiji termogram, slika D9, pokazuje raspad u dva koraka. Kao što je prethodno spomenuto, prvi korak odgovara izlasku koordinirane molekule metanola koji se prema TG krivulji odvija u rasponu 99-160 °C. Navedena strukturna promjena odnosno izlazak koordinirane molekule metanola može se uočiti u spektru provodnosti, slika 32. U ciklusu grijanja uočava se nemonotona promjena povećanjem temperature, odnosno nagli skok u provodnosti u temperaturnom području između 120-180 °C, slika 32. (a), što je u skladu s prvim korakom raspada vidljivim u TG krivulji. S druge pak strane, u ciklusu hlađenja dolazi do monotone promjene provodnosti s promjenom temperature, slika 32. (b). Može se pretpostaviti da uzorak mononuklearnog kompleksa nakon grijanja do 230 °C polimerizira, jer izgubi otapalo – metanol, što je i potvrđeno IR spektroskopijom (usporedba IR spektra uzorka  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  nakon grijanja sa spektrom  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ ).



Slika 32. Frekvencijska ovisnost realnog dijela električne provodnosti,  $\sigma'$ , o logaritmu pri različitim temperaturama u dvostrukoj log-log skali za uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  u ciklusu (a) grijanja i (b) hlađenja.

Uzorci,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pokazuju slično ponašanje te je također uočena nemonotona promjena provodnosti s povišenjem temperature u ciklusu grijanja što se vidi u dodatku, slika D21.

Serijski od 4 uzorka ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), za razliku od  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  pokazuju linearnu ovisnost DC provodnosti o temperaturi ( $1000 / T$ ) samo u ciklusu hlađenja. Primjer  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  uzorka u ciklusu hlađenja je prikazan na slici 33. iz koje je iz nagiba pravca određena energija aktivacije. Izračunate vrijednosti za sve uzorke su navedene u tablici 5.



Slika 33. Ovisnost istosmjernog električnog vodljivosti,  $\log \sigma_{DC}$  o recipročnoj vrijednosti temperature,  $1000 / T$ , za uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  u ciklusu grijanja i hlađenja.

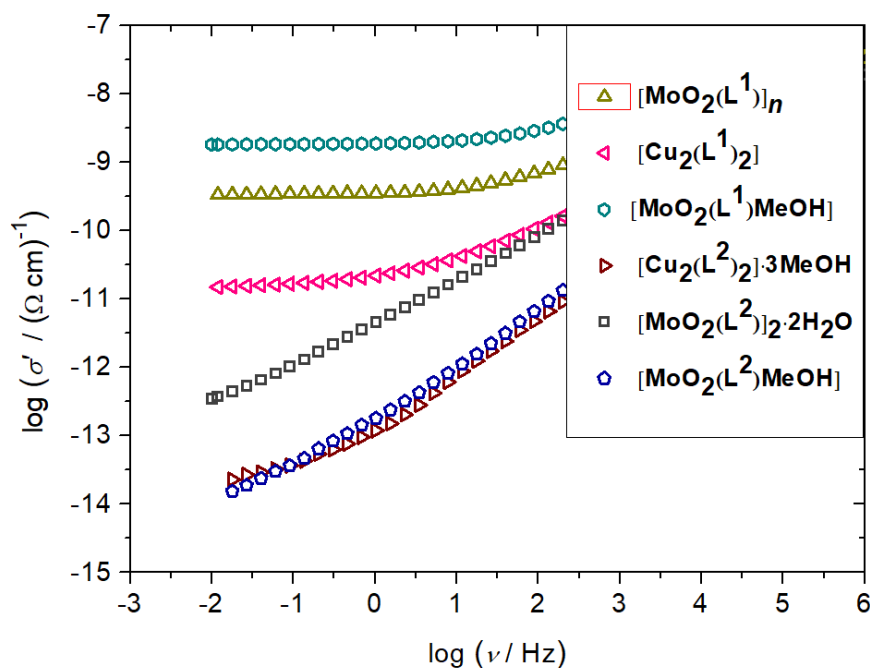
Tablica 5. Vrijednosti energije aktivacije za DC vodnost pripremljenih kompleksa u ciklusu hlađenja.

Uzorcji koji pokazuju promjenu	$E_{DC} \text{ kJ mol}^{-1}$ u ciklusu hlađenja
$[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$	65,5
$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)\text{MeOH}]$	66,0
$[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$	85,2
$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	105,1

Prema rezultatima u tablici 5. za pretpostaviti je da su uzorcji  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , nakon grijanja polimerizirali, na što ukazuje i slična vrijednost izračunate energije aktivacije kao za uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ , (67 vs 65-66  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Dok, s druge pak strane uzorcji  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pokazuju znatno višu energiju aktivacije i

manju vodljivost što je posljedica izlaska molekule kristalnog otapala, a ne prave strukturne promjene, te ostaju dimeri. Tu treba naglasiti uočeno zanimljivo ponašanje za uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , koji pokazuje nisku energiju aktivacije, međutim njegova vodljivost i dalje je nekoliko redova veličine niža u odnosu na slične spojeve kod koje se očekuje polimerizacija prilikom grijanja,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ . Navedeni efekt treba dodatno istražiti.

Nadalje, uspoređen je spektar provodnosti svih uzoraka  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  u ciklusu hlađenja pri 200 °C, kao što je prikazano na slici. 34, a vrijednosti DC provodnosti navedenih uzoraka su pokazane u tablici 6.



Slika 34. Frekvencijska ovisnost realnog dijela električne provodnosti,  $\sigma'$ , u dvostrukoj log-log skali u ciklusu hlađenja pri 200 °C za sve uzorke.



Tablica 6. Usporedba provodnosti za sve uzorke u ciklusu hlađenja pri 200 °C.

UZORCI	$\sigma_{DC} / (\Omega\text{cm})^{-1}$ pri 200 °C-ciklus hlađenja
<b>Uzorci koji pokazuju promjenu</b>	
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(MeOH)]	1,82·10 <sup>-9</sup>
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>2</sup> )(MeOH)]	1,5·10 <sup>-14</sup>
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O]	3,4·10 <sup>-13</sup>
[Cu <sub>2</sub> (L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ]·3MeOH	2,7·10 <sup>-14</sup>
<b>Uzorci koji se ne mijenjaju</b>	
[Cu <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	1,5·10 <sup>-11</sup>
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>n</sub> ]	3,4·10 <sup>-10</sup>

Iz tablice 6. može se vidjeti sljedeći niz provodnosti uzoraka u ciklusu hlađenja pri 200 °C:

$$\sigma ([\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]) > \sigma ([\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n) > \sigma ([\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]) > \sigma ([\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) > \sigma ([\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}) \sim \sigma ([\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]).$$

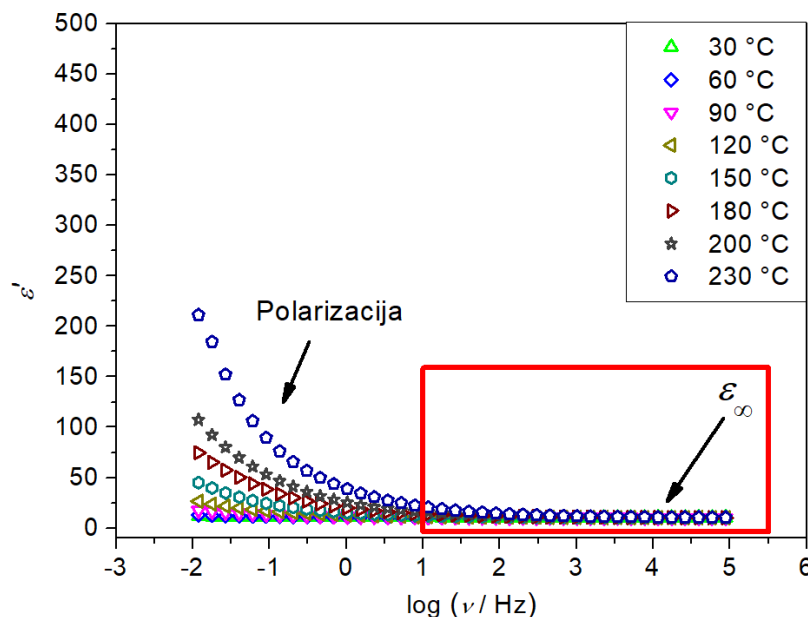
Uzorci [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)(MeOH)], [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>n</sub>] i Cu<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] s ligandom H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> pokazuju puno bolju DC provodnost, neovisno o metalnom centru (Mo vs Cu), u odnosu za uzorke sa ligandom H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> što je vjerojatno posljedica položaja OH skupine u ligandu i steričkih utjecaja. Kod liganda H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, OH skupina se nalazi na orto položaju pa očito doprinosi boljoj delokalizaciji elektrona u strukturi, nego kada je OH skupina na para položaju kao kod H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>. Nadalje, uzorci [Cu<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]·3MeOH i [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O koji sadrže ligand H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> i kristalno otapalo pokazuju znatno nižu vodljivost reda veličine 10<sup>-13</sup> i 10<sup>-14</sup> (Ωcm)<sup>-1</sup> u odnosu na Mo i Cu komplekse s ligandom H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, čija je vodljivost pri 200 °C reda veličine 10<sup>-9</sup>-10<sup>-11</sup>. Navedeno se može pripisati vrsti liganda te izlasku kristalnog otapala prilikom grijanja. Ne dolazi do prave strukturne promjene, te navedeni kompleksi ostaju dimeri u kojima je očito električni prijenos nositelja naboja otežan u odnosu na slučaj polinuklearnih Mo kompleksa, te Cu dinuklearnog kompleksa s ligandom H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>. U skladu s time, i njihova energija aktivacije je znatno viša, u rasponu od 80-100 kJ mol<sup>-1</sup>. Na polimerizaciju (strukturnu promjenu) ili izlazak otapala (kristalnog, koordiniranog) prilikom grijanja za uzorke [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)(MeOH)], [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)(MeOH)], [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] i [Cu<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]·3MeOH, upućuju i uočene razlike u spektrima provodnosti u

ciklusu grijanja i hlađenja, slike 32 i D21. Prvo, može se uočiti za sve uzorke pri nižim temperaturama, provodnost je gotovo temperaturno neovisna te je porast u provodnosti vidljiv tek iznad 120 °C. Drugo, uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  polimerizira i ima višu provodnost u hlađenju u odnosu na ciklus grijanje, slika 32. S druge pak strane, kod uzoraka  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$  primjećuje se izlazak molekule otapala (kristalno, koordinirano) pri višim temperaturama, te je provodnost u ciklusu hlađenja nešto niža, s razlikom od gotovo reda veličine u slučaju kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Naravno, treba naglasiti zanimljivo, ali ipak neočekivano ponašanje za uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ . Premda kompleks pokazuje nisku energiju aktivacije, njegova DC provodnost ( $\sim 10^{-14}$ ) i dalje je nekoliko redova veličine niža u odnosu na grupu spojeva priređenih reakcijama s ligandom  $\text{H}_2\text{L}^1$ , a to su:  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ . Provodnost navedenog kompleksa nakon grijanja pokazuje slično ponašanje kao i uzorak  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$ , slika 34. Navedena dva kompleksa osim što imaju različiti metalni centar, pokazuju i potpuno drugačiju strukturu. U konačnici, vrijednosti energije aktivacije upućuju na očekivanu polimerizaciju, dok razlike u vrijednostima provodnosti ne ukazuju na to. Svakako treba uzeti u obzir da oba kompleksa sadrže isti ligand  $\text{H}_2\text{L}^2$ , te se uočeni sterički utjecaj liganda ne bi trebalo isključiti. Navedeno ponašanje je potrebno detaljnije istražiti.

Uz električnu provodnost provedena je i analiza spektara realne dielektrične permitivnosti.

**Dielektrična je permitivnost**,  $\epsilon^*$ , kompleksna veličina. Također ne samo da ovisi o prirodi materijala, ovisi i o vanjskim parametrima kao što su: temperatura, frekvencija izmjeničnog polja i sl. Slika 35. prikazuje spektar realne komponente dielektrične permitivnosti,  $\epsilon'$ , za uzorak  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ .



Slika 35. Frekvencijska ovisnost realnog dijela kompleksne permitivnosti,  $\epsilon'$ , na različitim temperaturama za uzorak  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ .

Može se uočiti frekvencijska ovisnost dielektrične permitivnosti, koja je više izražena pri višim temperaturama i nižim frekvencijama. Pri višim temperaturama vidljivo je naglo smanjenje  $\epsilon'$  s povećanjem frekvencije i prijelazom u nisko-frekvencijskom području. Ovo smanjenje realne komponente dielektrične permitivnosti pripisuje se mehanizmu relaksacije dielektrika [57-59]. Poznato je da je dielektrična konstanta uzrokovana različitim polarizacijskim mehanizmima, pod djelovanjem vanjskog električnog polja, kao što je atomska, električna, orijentacijska i prostorno nabijena polarizacija. Svi ti mehanizmi imaju svoje karakteristično vrijeme relaksacije. U nisko-frekvencijskom području sve vrste polarizacijskih mehanizma doprinose ukupnoj polarizaciji jer je njihovo vrijeme relaksacije duže, što posljedično uzrokuje porast  $\epsilon'$ . S druge pak strane, povećanjem frekvencije sporiji polarizacijski mehanizmi, poput polarizacije prostornog naboja i orijentacijske polarizacije, ne doprinose ukupnoj polarizaciji. Kao rezultat toga, realna komponenta permitivnosti opada s povećanjem frekvencije i na kraju postaje gotovo neovisna o frekvenciji, postiže konstantnu vrijednost, *plateau*  $\epsilon_\infty$ . Ova vrsta ponašanja može se opisati Maxwell-Wagner teorijom. Prema navedenom, mehanizam polarizacije unutar heterogenog materijala ovisi o postojanju dobro vodljivih kristalnih zrna i odgovarajućim granicama zrna koja pokazuju visoki otpor zbog međuprostornih nepravilnosti. Kada nositelji naboja dosegnu tu granicu, uz uvjet da je otpor granice zrna dovoljno visok, dolazi do njihovog

nakupljanja što rezultira međupovršinskom Maxwell-Wagner polarizacijom. Porastom frekvencije izmjeničnog polja, nositelji naboja nemaju vremena za relaksaciju, te se smanjuje vjerojatnost da dosegnu granicu zrna i kao rezultat realna komponenta se smanjuje i postiže niske vrijednosti dielektrične konstante. U ovom slučaju kristalna zrna predstavljaju praškasti uzorci.

Kod uzorka  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  vidljivo je da pri temperaturama do  $120\text{ }^\circ\text{C}$  i iznad  $10\text{ Hz}$ , realna komponenta frekvencijski i temperaturno neovisna, te poprima vrijednost dielektrične konstante,  $\epsilon_\infty$ . Ostali uzorci u ovom istraživanju pokazuje slično ponašanje. U tablici 7. su navedene vrijednosti dielektrične konstante pripremljenih kompleksa uzoraka pri  $30\text{ }^\circ\text{C}$  u ciklusu grijanja i hlađenja.

Tablica 7. Vrijednosti permitivnosti uzoraka pri  $30\text{ }^\circ\text{C}$  u ciklusu grijanja i hlađenja.

Uzorci koji pokazuju promjenu	$\epsilon_\infty$	$\epsilon_\infty$
	ciklus grijanje	ciklus hlađenje
$[\text{MoO}_2(\text{L}^1)\text{MeOH}]$	10,2	10,0
$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)\text{MeOH}]$	9,7	9,52
$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,8	11,2
$[\text{Cu}_2\text{L}_2^2] \cdot 3\text{MeOH}$	9,50	9,2
<b>Uzorci koji se ne mijenjaju</b>		
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$	10,6	
$[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$	9,0	

Prema tablici 7. vidimo da su vrijednosti permitivnosti vrlo slične kod uzoraka do koje dolazi do promjene. Vrijednosti dielektrične konstante su slične oko 10 te se ne uočava trend ovisno o vrsti kompleksa i strukturnoj promjeni. Vrijednost 10 je blizu one granice od 5, ako uzmemo u obzir da je određena metodom IS i u skladu s postavkama koje smo koristili. Ta niska vrijednost dielektrične konstante za Cu i Mo komplekse je povezana sa različitom geometrijom. Možemo zaključiti da je električna provodnost puno osjetljivija na vrstu kompleksa i temperaturno induciranu promjenu te se može korelirati dok kod dielektrične permitivnosti to nije slučaj.



## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada sintetizirani su i okarakterizirani kompleksni spojevi Mo(VI) i Cu(II). Kompleksi sadrže dva različita liganda:  $H_2L^1$  ((E)-2-hidroksi-N'-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)-benzohidrazid) i  $H_2L^2$  ((E)-4-hidroksi-N'-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)-benzohidrazid) koji se razlikuju u položaju OH skupine ishodnog hidrazida. U reakciji s  $[MoO_2(acac)_2]$  u metanolu su nastali mononuklearni, u acetonitrilu polinuklearni i dinuklearni Mo(VI) kompleksi. S druge strane, u reakciji s  $[Cu(OAc)_2] \cdot H_2O$  u metanolu i acetonitrilu su nastali dinuklearni Cu(II) kompleksi.

Infracrvenom spektroskopijom je potvrđeno da su kompleksi Mo(VI) i Cu(II) u enolatnoj formi zbog izostavljene C=O i N–H na 1650 i 3290  $cm^{-1}$ .

Termogravimetrijska analiza mononuklearnih Mo(VI) spojeva:  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$  i  $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$  pokazuje raspad u dva koraka što ukazuje na dekoordinaciju otapala u prvom koraku. Polinuklearni kompleks  $[MoO_2(L^1)]_n$  i dinuklearni kompleks  $[Cu_2(L^1)_2]$  pokazuju raspad u jednom koraku, dok dinuklearni kompleksi  $[MoO_2(L^2)]_2 \cdot 2H_2O$  i  $[Cu_2(L^2)_2] \cdot 3MeOH$  pokazuju raspad u dva koraka što upućuje na prisutstvo otapala, vode ili metanola u šupljinama kristala.

Što se tiče impedancijske spektroskopije pokazano je da se tom metodom mogu pratiti *in-situ* strukturne promjene uzorka, iz mononuklearnog  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$  u polinuklearni  $[MoO_2(L^1)]_n$ , kao i desolvatacija uzoraka  $[MoO_2(L^2)]_2 \cdot 2H_2O$  i  $[Cu_2(L^2)_2] \cdot 3MeOH$ . Navedeno ukazuje da se IS i TG metoda međusobno nadopunjuju. Nadalje, na provodnost uzorka utječe vrsta liganda (položaj supstituenta na ligandu), otapalo (MeOH vs MeCN), metalni centar (Mo vs Cu). Kod uzoraka  $[MoO_2(L^1)]_n$  i  $[Cu_2(L^1)_2]$  koji prema TG analizi imaju raspad u jednom koraku mjerenjem provodnosti je uočeno da ne dolazi do strukturne promjene što potvrđuju neznatne razlike u ciklusu grijanja i hlađenja, a kod uzoraka  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ ,  $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$ ,  $[MoO_2(L^2)]_2 \cdot 2H_2O$  i  $[Cu_2(L^2)_2] \cdot 3MeOH$  kod kojih raspad se odvija u dva koraka prema TG analizi mjerenjem provodnosti je uočena promjena u ciklusu grijanja. To

navodi da se energija aktivacije može odrediti samo u ciklusu hlađenja. Kod  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)] \cdot 3\text{MeOH}$  koji sadrže samo kristalno otapalo slabije su vodljivi te samo kristalno otapalo izgube, a struktura ostaje ista, dok  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  koji sadrže koordinirano otapalo se uočava strukturna promjena gdje grijanjem prvo gube otapalo pa potom polimeriziraju. Polimerizacija svim uzorcima generalno povećava provodnost. Za razliku od toga kod uzorka  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  koji također sadrži koordinirano otapalo iznos energije aktivacije je upućivao na polimerizaciju u ciklusu hlađenja, ali vrijednosti DC provodnosti ostaje niska. Također svi oni pokazuju temperaturnu ovisnost pa se mogu smatrati poluvodičima. Uzorci s visokom provodnosti sigurno mogu daljnje poslužiti u primjeni kao senzori primjerice uzorak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  nakon grijanja se pokazao potencijalnim kandidatom za industrijsku primjenu zbog svoje veće provodnosti. Različita struktura i metalni centar ne utječe znatno na vrijednost permitivnosti u odnosu za električnu provodnost.

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

acac - acetilacetonat

byp - bupiridin

DSC – diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

$E_a$  – energija aktivacije

$\epsilon$  - permitivnost

G - vodljivost

H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> - 2-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)-benzohidrazid

H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> - 4-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi-5-nitrobenziliden)-benzohidrazid

IR – infracrvena spektroskopija

IS – impedancijska spektroskopija

I – struja

$k_B$  – Boltzmanova konstanta

MeOH – metanol

MeCN – acetonitril

OAc – acetat

R - otpor

TG – termogravimetrijska analiza

Z - impedancija



## § 7. LITERATURNI IZVORI

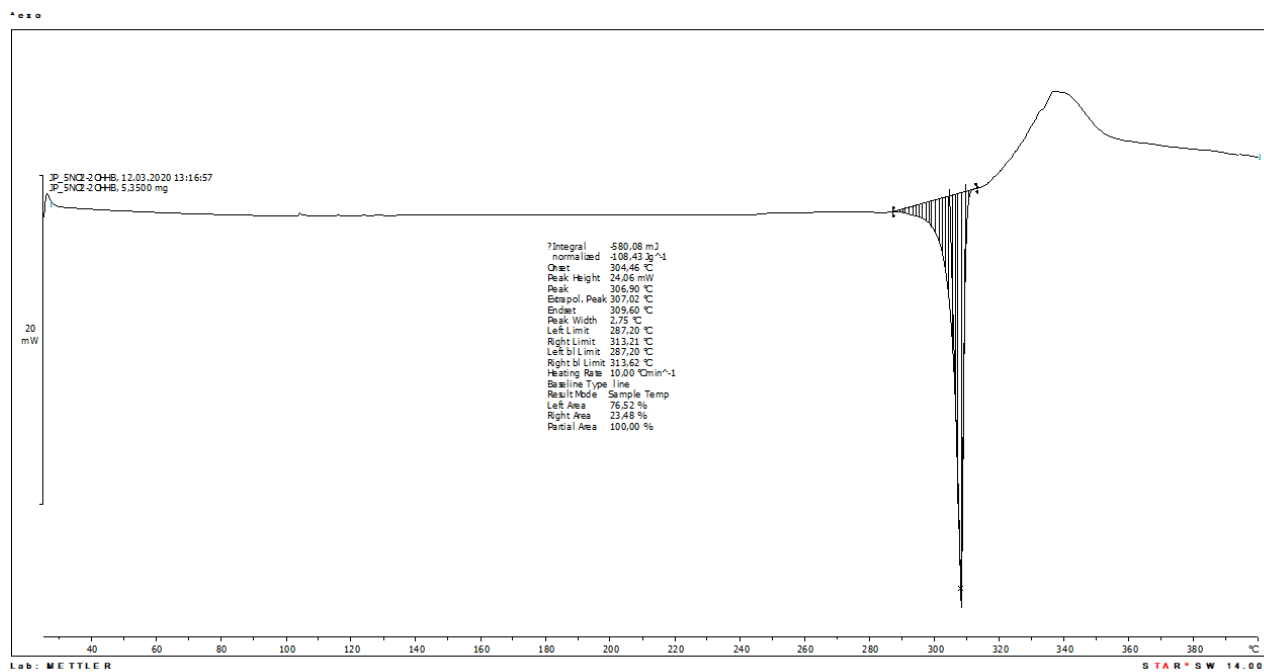
1. Hanif Summaiya: *Synthesis, physico chemical studies and applications of schiff base ligands and their complexes*, Department of chemistry aligarh muslim university aligarh (India), 2017, str. 1-2.
2. Md. Nur Amin Bitu, Md. Saddam Hossain, A. A. S. Zahid, C. M. Zakaria, Md. Kudrat-E-Zahan, *American Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2019 5(1) 11-23.
3. M. L. Harikumaran Nair, D. Thankamani, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **36** (2010) 259-268.
4. R. N. Patel, S. P. Rawat, M. Choudhary, Vishnu P. Sondhiya, Dheerendra K. Patel, K. K. Shukla, Dinesh K. Patel, Y. Singh, R. Pandey, *Inorg. Chem. Acta* **392** (2012) 283-291
5. İ. Gönül, *Inorg. Chem. Acta* **495** (2019) 119027
6. X. Su, I. Aprahamian, *Chem Soc. Rev.* **43** (2014) 1963-1981
7. R. D. Chakravarthy, D. K. Chand, *Chem. Sci.* **123** (2011) 187-199.
8. J. R. Attokkaran: *Synthesis, Characterization and studies of Hydrazone Based Polyfunctional Ligands and their Metal Chelates*, Department of Chemistry Christ Bengaluru, India, 2019, str. 2-8.
9. T. Benković, *Strukturna karakterizacija i analitička primjena aromatskih hidrazona izvedenih iz nikotinhidrazida*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 1-2.
10. Mussarat Jabeen: *Synthesis, characterization and biological studies of some hydrazones and their metal complexes*, Department of Chemistry the Islama university of Bahawalpur Pakistan, 2016, str. 3-7.
11. M. Sutradhar, Elisabete C. B. A. Alegria, M. Fatima C. Guedes da Silva, Luísa M. D. R. S. Martins, Armando J. L. Pombeiro, *Molecules* **425** (2016)
12. S. N. Rao, K. N. Munshi, N. Nageswara Rao, M. M. Bhadbhade, E. Suresh, *Polyhedron* **18** (1999) 2491-2497
13. V. Vrdoljak, J. Pisk, D. Agustin, P. Novak, J. Parlov Vuković, D. Matković-Čalogović, *New J. Chem.* **38** (2014) 6176-6185

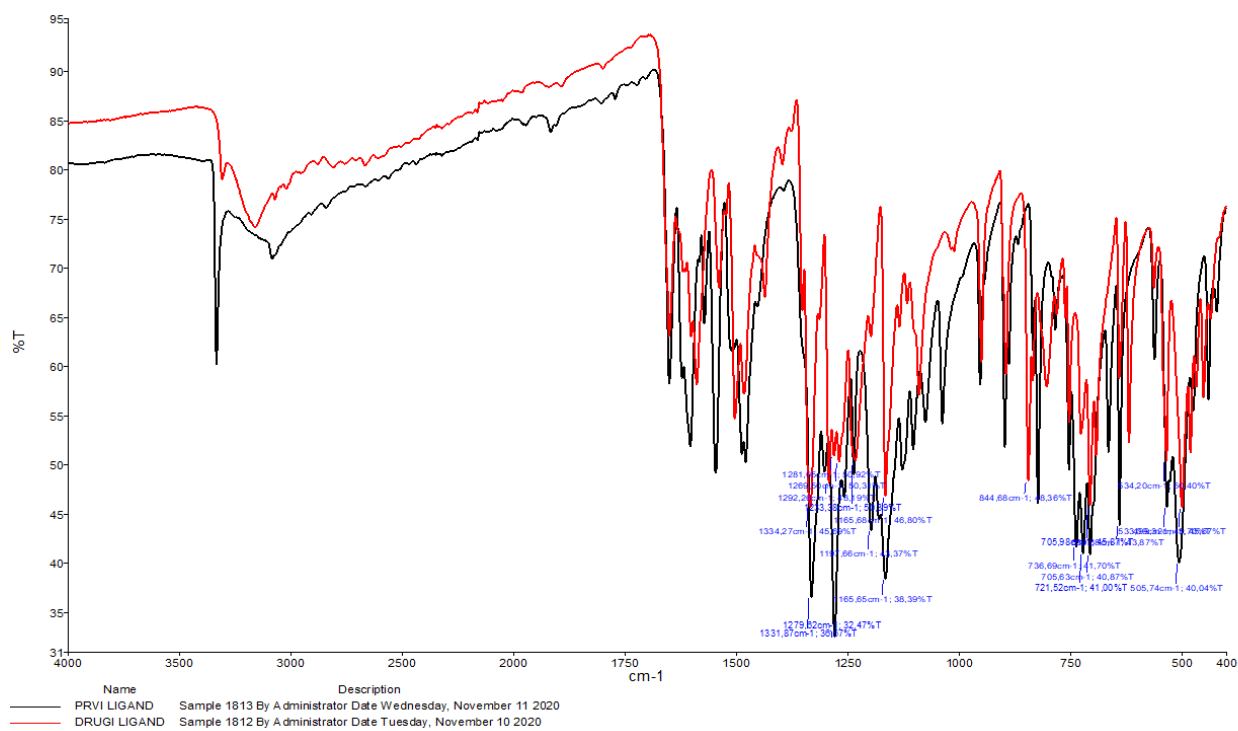
14. Bei-bei Tang, Xiao-ping Sun, Gui-lei Liu, Hui Li, *Journal of Molecular Structure* **984** (2010) 111-116
15. I. Abdulazeez, C. Basheer, A. Al-Saadi, *Journal of Molecular Liquids* **264** (2018) 58-65
16. J. Wahbeh, S. Milkowski, *The Use of Hydrazones for Biomedical Applications*, 24 (2) (2019) 161-168.
17. B. Natesh Kumar, S. Himagirish Kumar, G. G. Redhi, N. V. V. Jyothi, *Asian Journal of Chemistry*, 8 (2016) 1861-1866
18. Z. Moussa, M. Al-Mamary, S. Al-Juhani, S. A. Ahmed, *Heliyon* **6** (2020) e05019
19. B. A. El-Sayed, S. Shaaban, M. M. Sallam, A. A. Emara, *Journal of materials science letters* **15** (1996) 883-885
20. S. Sinha, M. Chakraborty, N. Ranjan Pramanik, T. Kumar Raychaudhuri, T. Kumar Mondal, D. Sarkar, M. G. Drew, S. Ghosh, S. Sekhar Mandal, *Polyhedron* **55** (2013) 192-200
21. H-J. Lunk, H. Hartl, *Institute of Chemistry and Biochemistry, Inorganic Chemistry, Freie Universität Berlin*, **3** (2017) 34-36
22. Q. Qu, *International Journal of science*, **7** (2020) 1813-4890
23. S. Alghool, C. Sledobnick, *Polyhedron* **67** (2014) 11-18
24. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, I. Pulić, M. Cigler, D. Sviben, J. Parlov Vuković, P. Novak, D. Marković-Čalogović, M. Cindrić, *New J. Chem.* **39** (2015) 7322-7332
25. K. Nakajima, K. Yokoyama, T. Kano, M. Kojima, *Inorganica Chimica Acta* **282** (1998) 209-216
26. K. Užarević, M. Rubčić, M. Radić, A. Puškarić, M. Cindrić, *CrystEngComm*, **13** (2011) 4314-4323
27. D. L. Peng, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **43** (2017) 189-195
28. N. Khiong Ngan, K. Mun Lo, C. S. Richard Wong, *Polyhedron* **30** (2011) 2922-2932
29. M. Sarkheil, M. Lashanizadegan, *Applied organometallic chemistry*, **13** (2018) 1-13
30. N. Khiong Ngan, K. M. Lo, C. S. R. Wong, *Polyhedron* **33** (2012) 235-251
31. S. Pasayat, Subhashree P. Dash, Saswati, Paresh Kumar Majhi, Yogesh P. Patil, M. Nethaji, Hirak R. Dash, Surajit Das, Rupam Dinda, *Polyhedron* **38** (2012) 198-204
32. S. Kumar, D. Nath Dhar, P. N. Saxena, *Journal of Scientific & Industrial Research*, **68** (2009) 181-187

33. M. Sutradhar, M. V. Kirillova, M. Fátima C. Guedes da Silva, C-M. Liu, A. J. Pombeiro, *Dalton Trans.* **42** (2013) 16578-16587
34. A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications, Department of Materials Science and Engineering, University of Sheffield, UK*, 2014, str. 154-184.
35. Z. Lin, D. Han, S. Li, *J Therm Anal Calorim* **107** (2012) 471-475
36. A. Rydosz, *Coatings* **425** (2018)
37. A. Sironić, *Priprava i svojstva kompleksa bakra (II) s N,N-dimetil- i N,N-dietilglicinom*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2016, str. 17-18.
38. V. Vrdoljak, G. Pavlović, N. Maltar-Strmečki, M. Cindrić, *New J. Chem.* **40** (2016) 9263-9274
39. P. B. Sreeja, M. R. Prathapachandra Kurup, A. Kishore, C. Jasmin, *Polyhedron* **23** (2004) 575-581
40. M. C. Vineetha, M. Sithambaresan, Yamuna S. Nair, M. R. Kurup, *Inorganica Chimica Acta* **491** (2019) 93-104
41. S. Das, S. Pal, *Journal of Molecular Structure* **753** (2005) 68-79
42. W. Luo, X-G Meng, Jiang-Feng Xiang, Yun Duan, Gong Zhen Cheng, Zhen-Ping Ji, *Inorganica Chimica Acta*, **361** (2008) 2667-2676
43. J. M. Andrews, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **48**, (2001) 5–16
44. H-M. Xu, S-X Liu (2006) *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **62**, (2006) o3026
45. G. Xu, B-b Tang, L. Hao, G-l. Liu, Hui Li, *CrystEngComm*, **19**, (2017) 781
46. V. Ličina, *Istraživanje električnih svojstava bizmutovih željezovih fosfatnih stakala impedancijskom spektroskopijom*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2004, str. 13-33.
47. M. El-Batouti, E.H. Et.-Mossalamy, N. F. Harby, *Asian Journal of Chemistry* **27** (2015) 2719-2724
48. M. M. Shehata, M. S. Adam, K. Abdelhady, M. M. Makhlof, *Journal of Solid State Electrochemistry* **23** (2019) 2519-2531
49. E. M. Ibrahim, L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, A. Elshafale, S. Kamel Hamdan, A. M. Ahmed, *Phys. Scr.* **93** (2018) 055801
50. T-H Le, Y. Kim, H. Yoon, *Polymers*, **9** (2017) 3-32

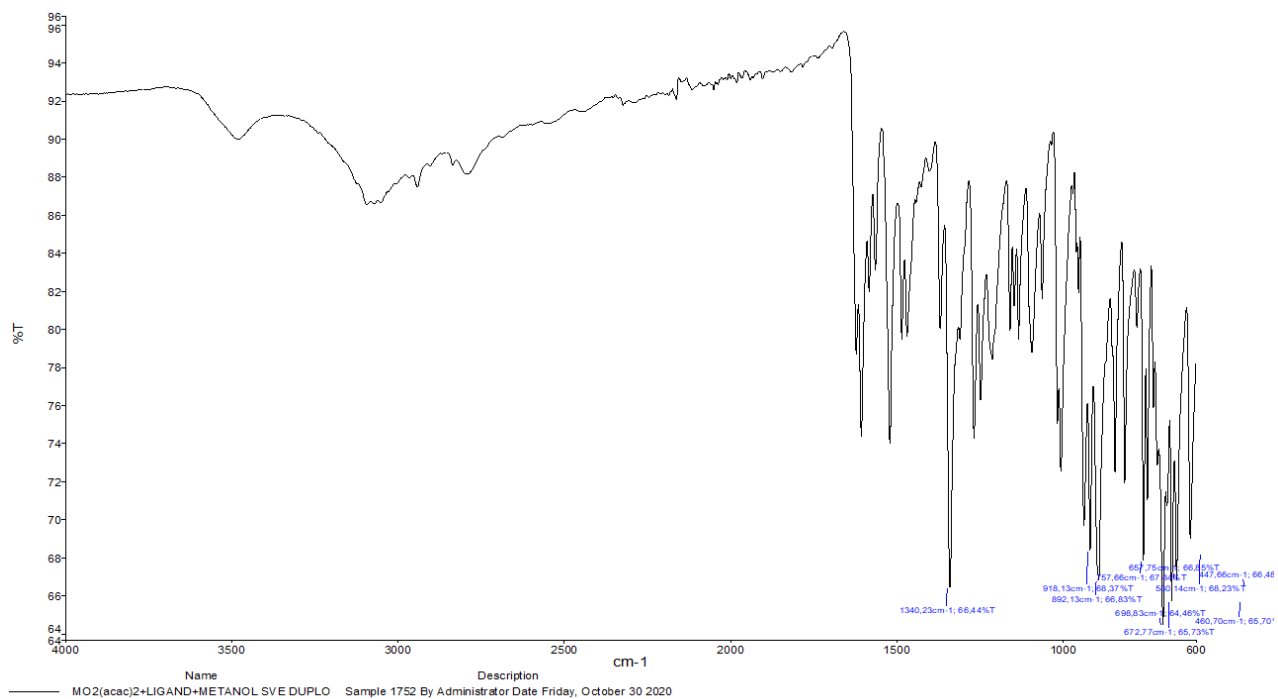
51. C. E. Housecroft, A. G. Share, *Inorganic Chemistry*, 2004, str. 141-142.
52. E. Alfredo Campo, *Selection of Polymeric Materials*, 2008.
53. S. Jiang, Li Jin, H. Hou, L. Zhang, *Polymer-Based Nanocomposites with High Dielectric Permittivity*, 2019
54. K. Klepić, *Utjecaj miješanih staklotvoraca na električni prijenos u alkalijским germano(boro)fosfatnim staklima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019, str. 25-49.
55. J. Nikolić, *Novi pogledi na mehanizme električnoga prijenosa u ionsko-polaronskim staklima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019, str. 16-44.
56. L. Pavić, *Utjecaj kristalizacije na električne procese i magnetske interakcije u željeznom fosfatnom staklu*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014, str. 55-61.
57. G. M. Mustafa, S. Atiq, S. Kumail Abbas, S. Riaz, S. Naseem, *Ceramics International*, 2017
58. R. Tang, C. Jiang, W. Qian, J. Jian, X. Zhang, H. Wang, H. Yang, *Scientific reports*, 2015
59. M. Hossain Khan, S. Pal, *Applied Physics A*, 2014
60. G. J.-J. Chen, J. W. Mc Donald, W.E. Newton, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2612

## § 8. DODATAK

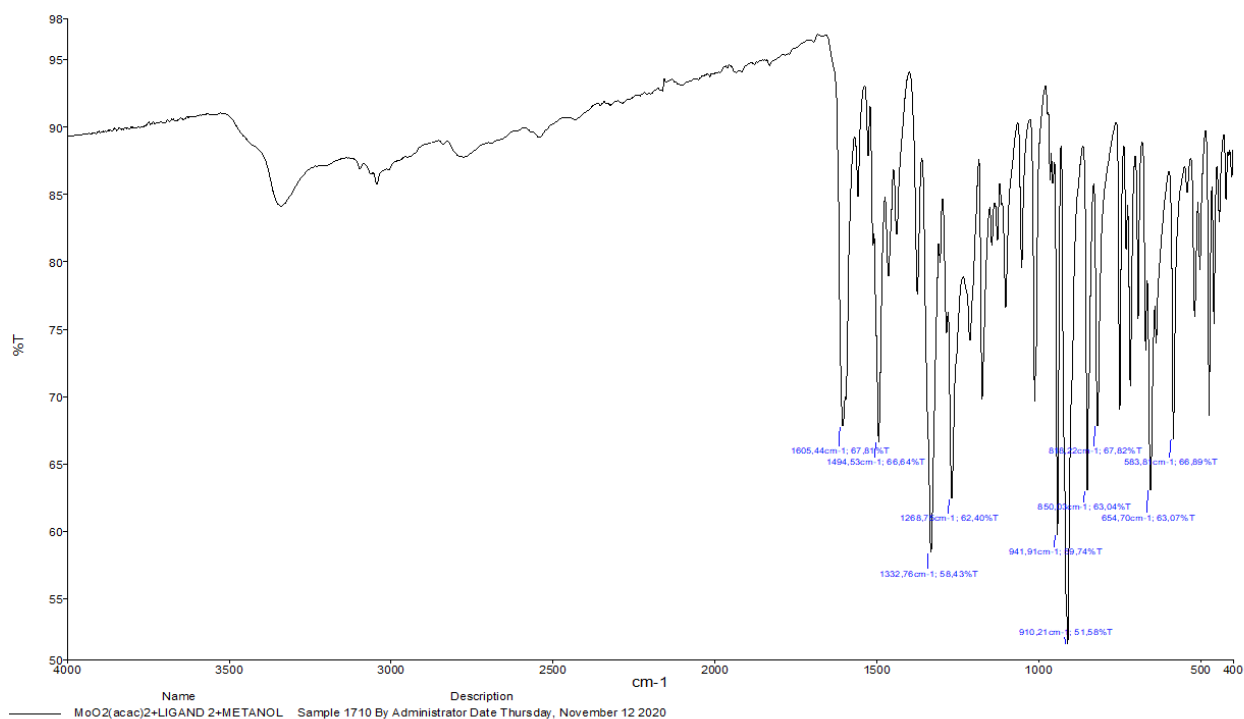
Slika D1. DSC termogram otopinski sintetiziranog liganda H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>.



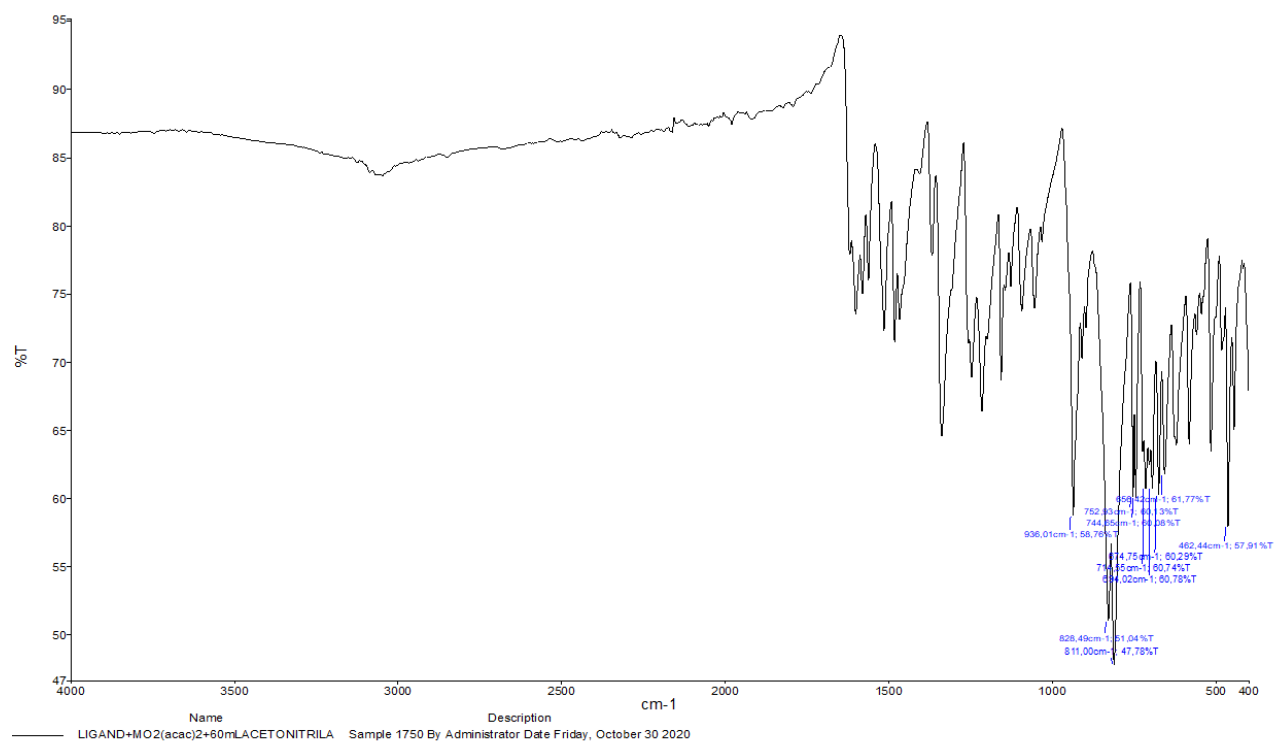
Slika D2. Usporedba IR spektara liganda ( $H_2L^1$ ) i liganda ( $H_2L^2$ )

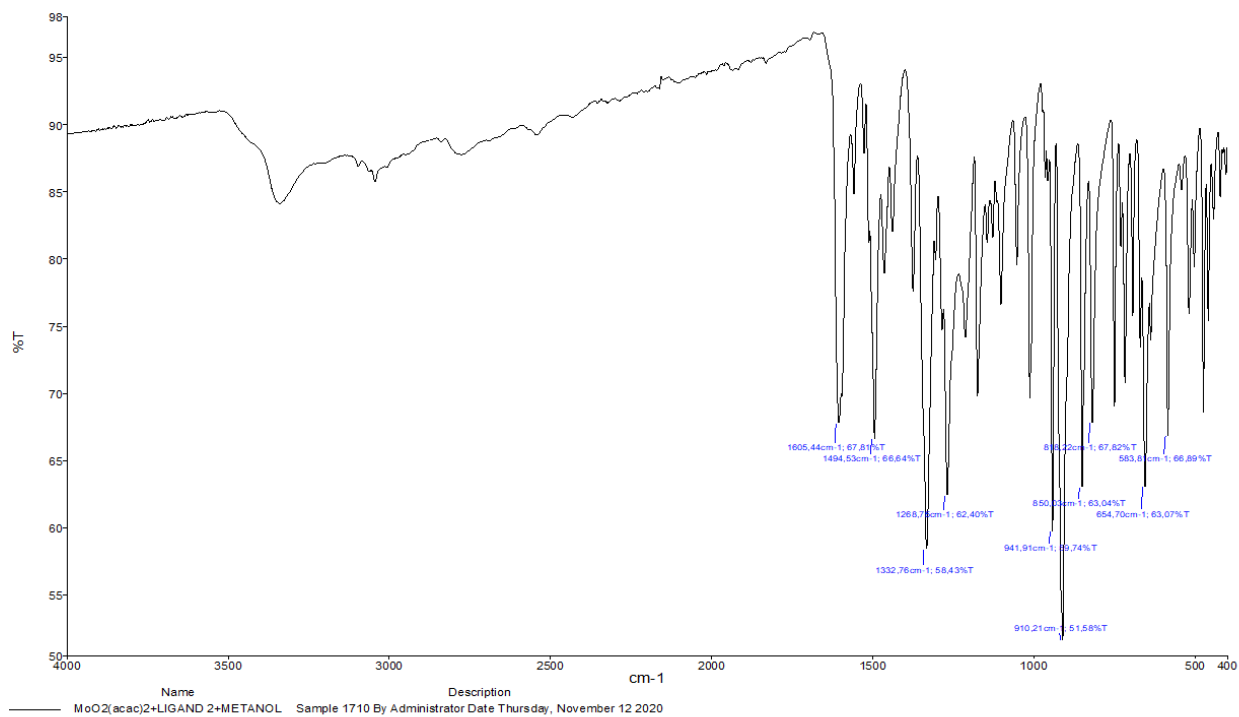


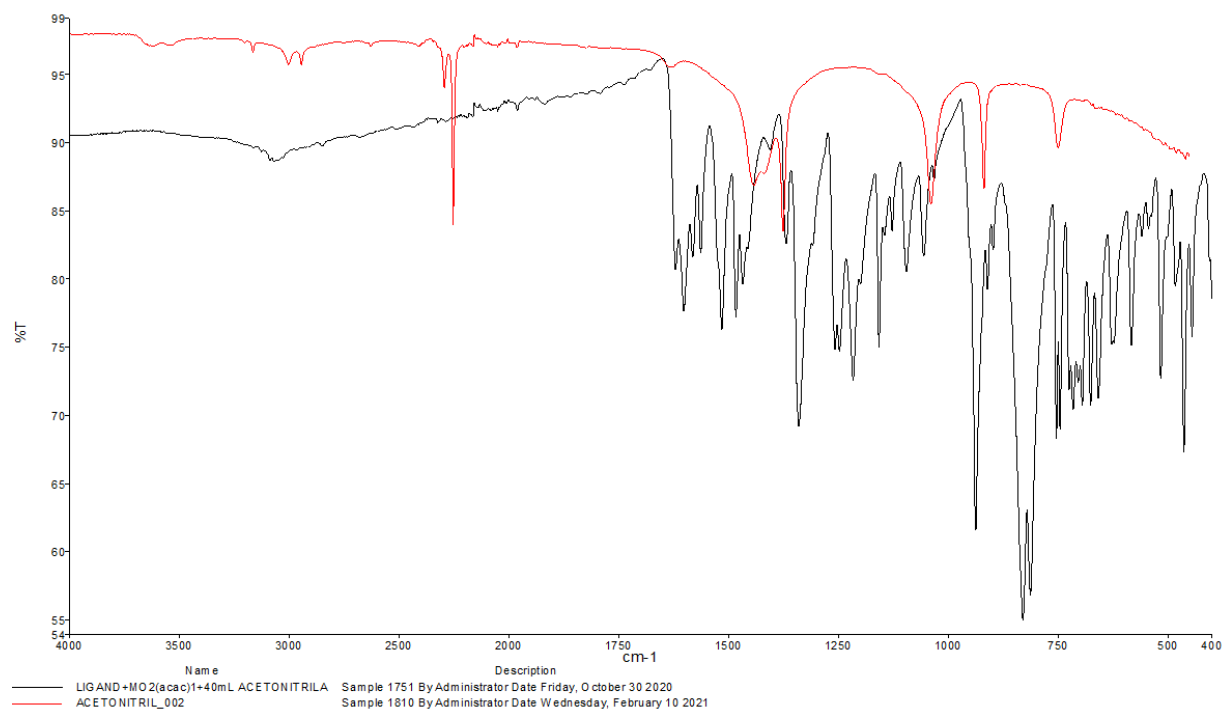
Slika D3. IR spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ .

Slika D4. IR spektar kompleksa [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)(MeOH)].

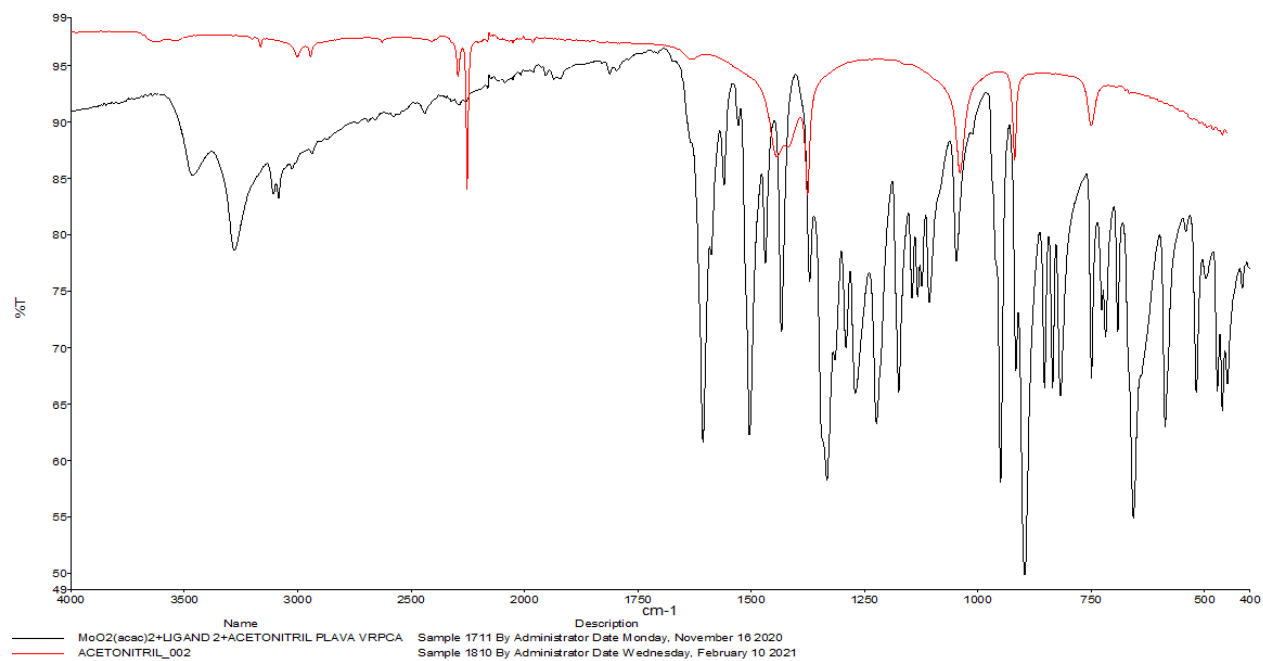


Slika D5. IR spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ .

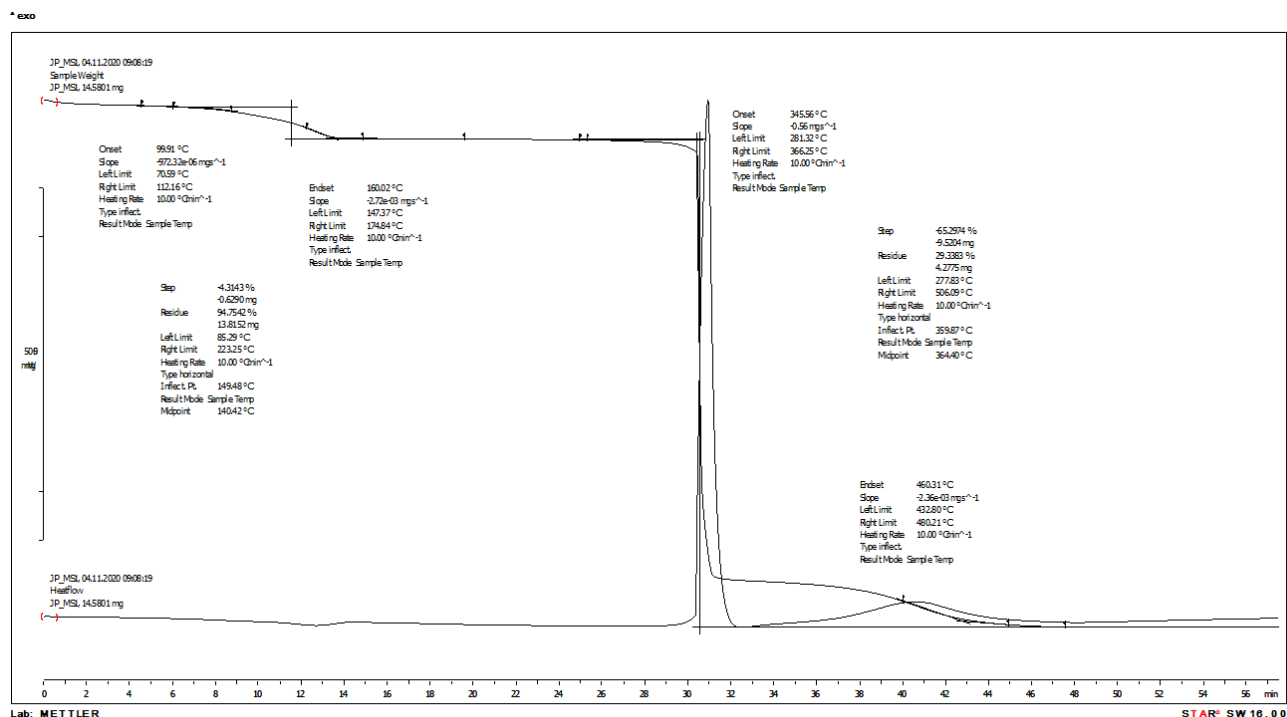
Slika D6. IR spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



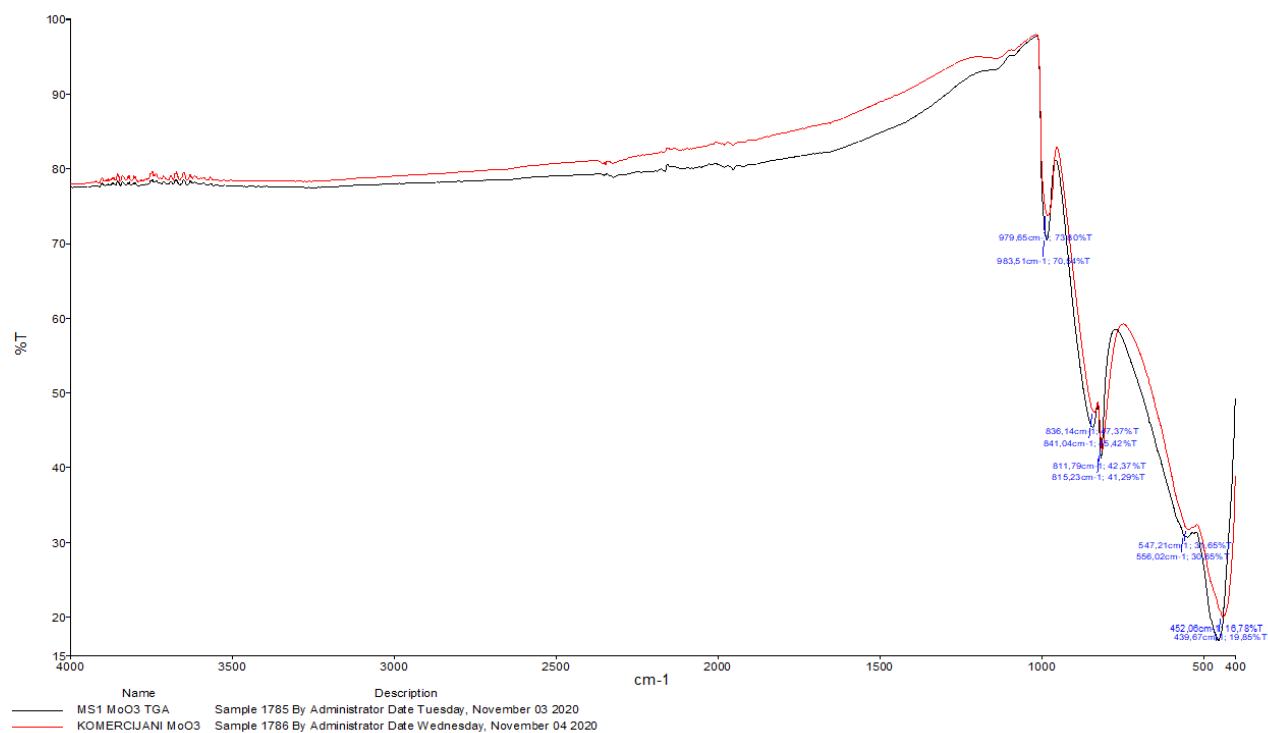
Slika D7. Usporedba IR spektara kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  i acetonitrila.



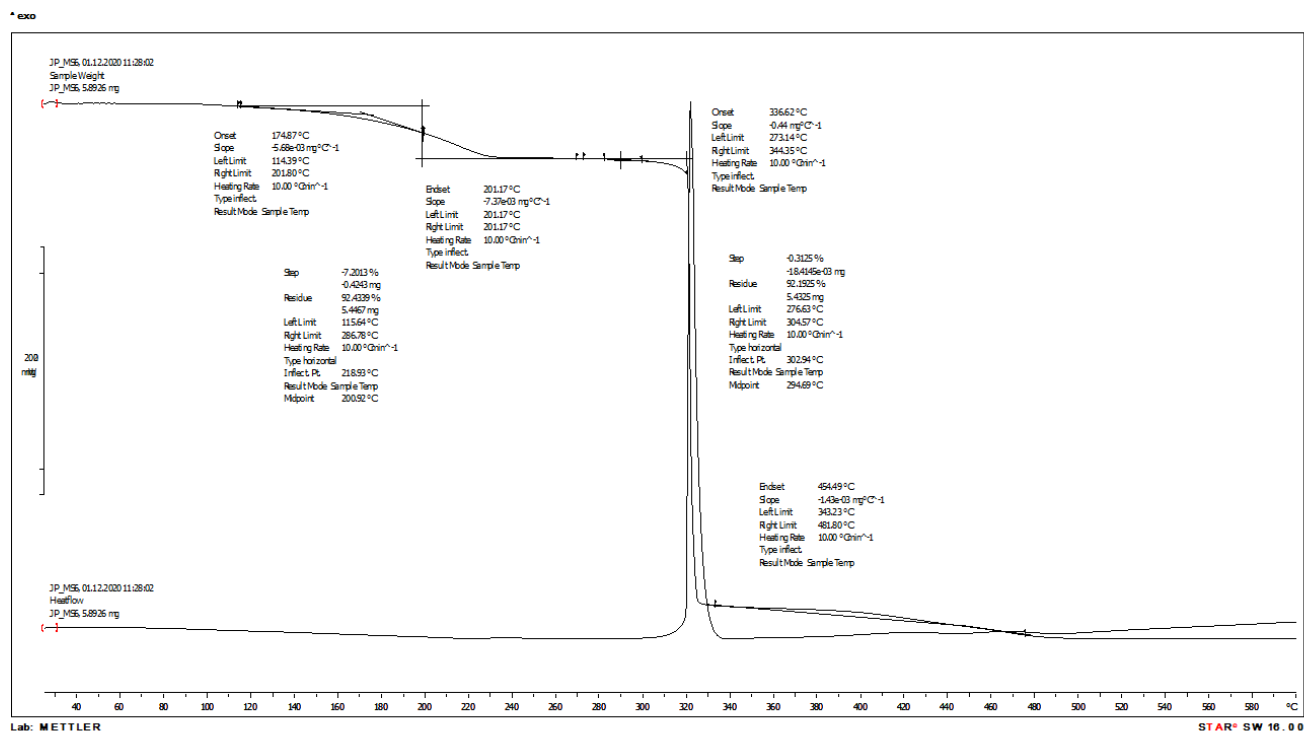
Slika D8. Usporedba IR spektara kompleksa [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O i acetonitrila.

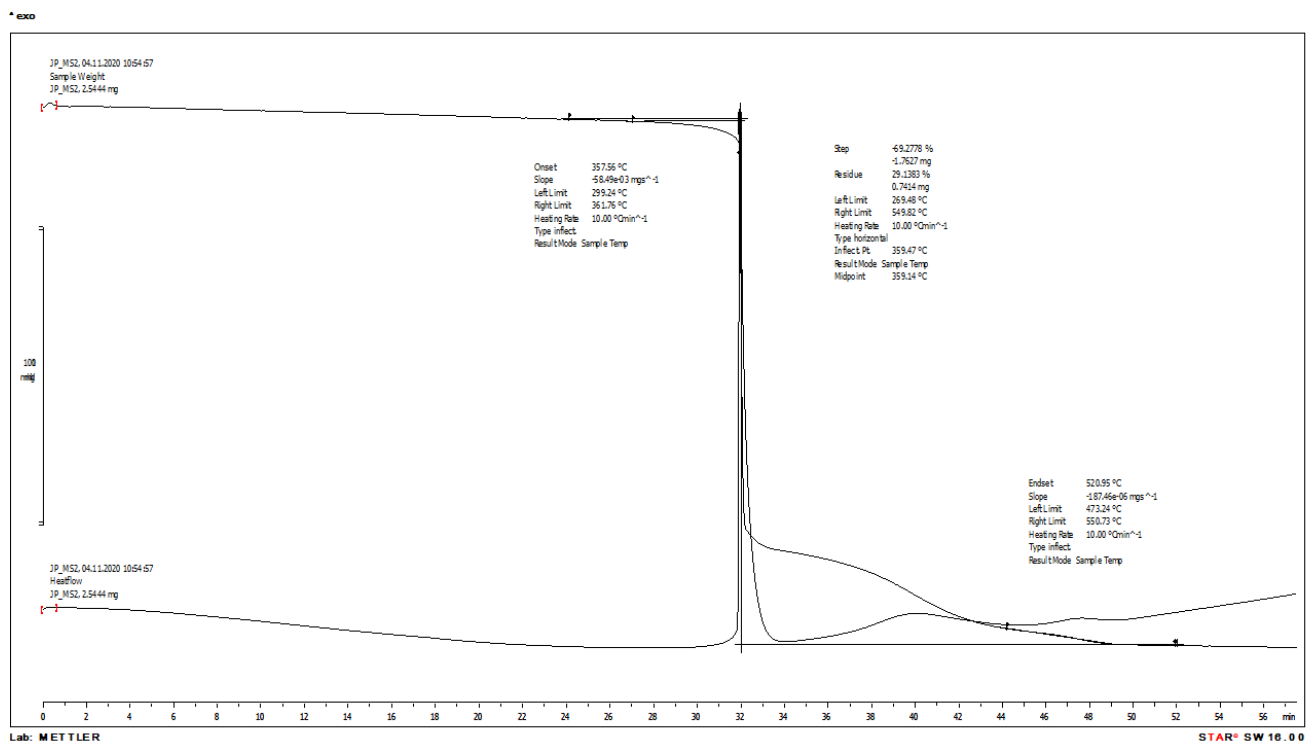


Slika D9. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ .



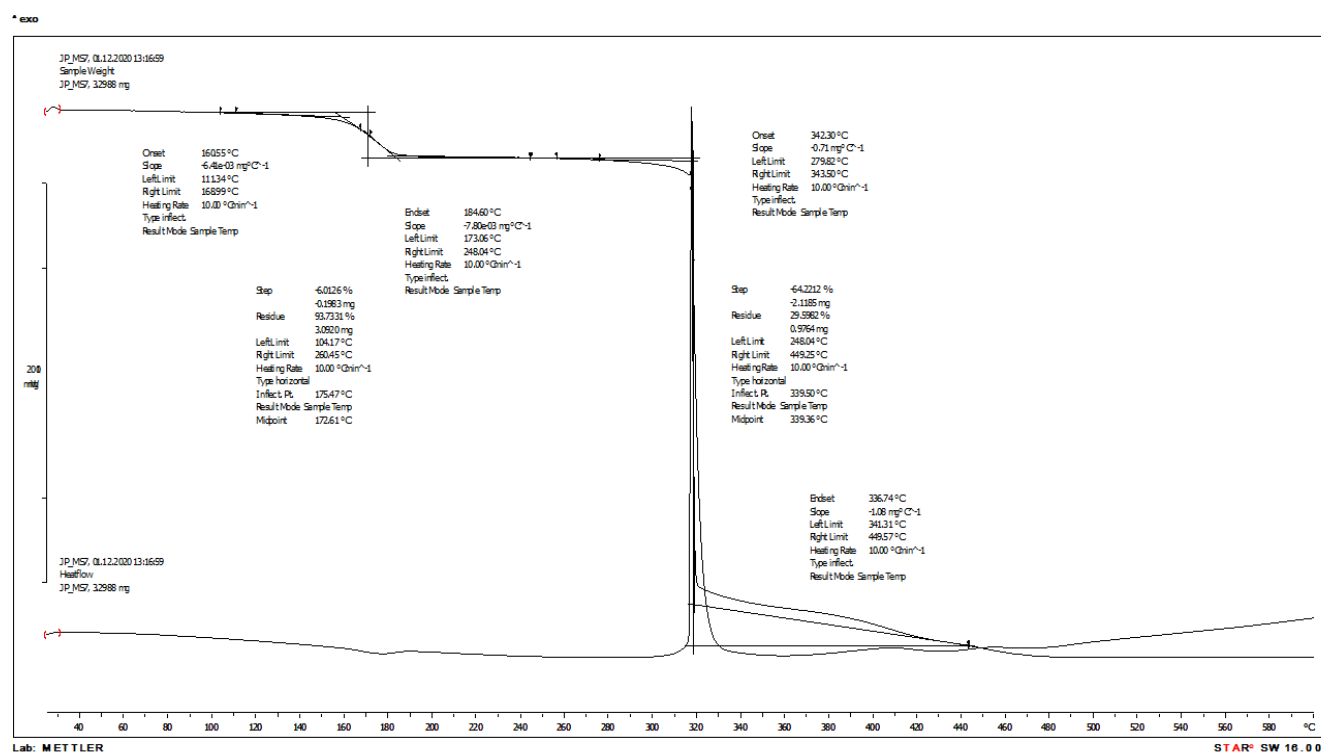
Slika D10. IR spektri komercijalnog MoO<sub>3</sub> (crveno) i MoO<sub>3</sub> dobivenog TG raspadom kompleksa [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)(MeOH)].

Slika D11. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ .

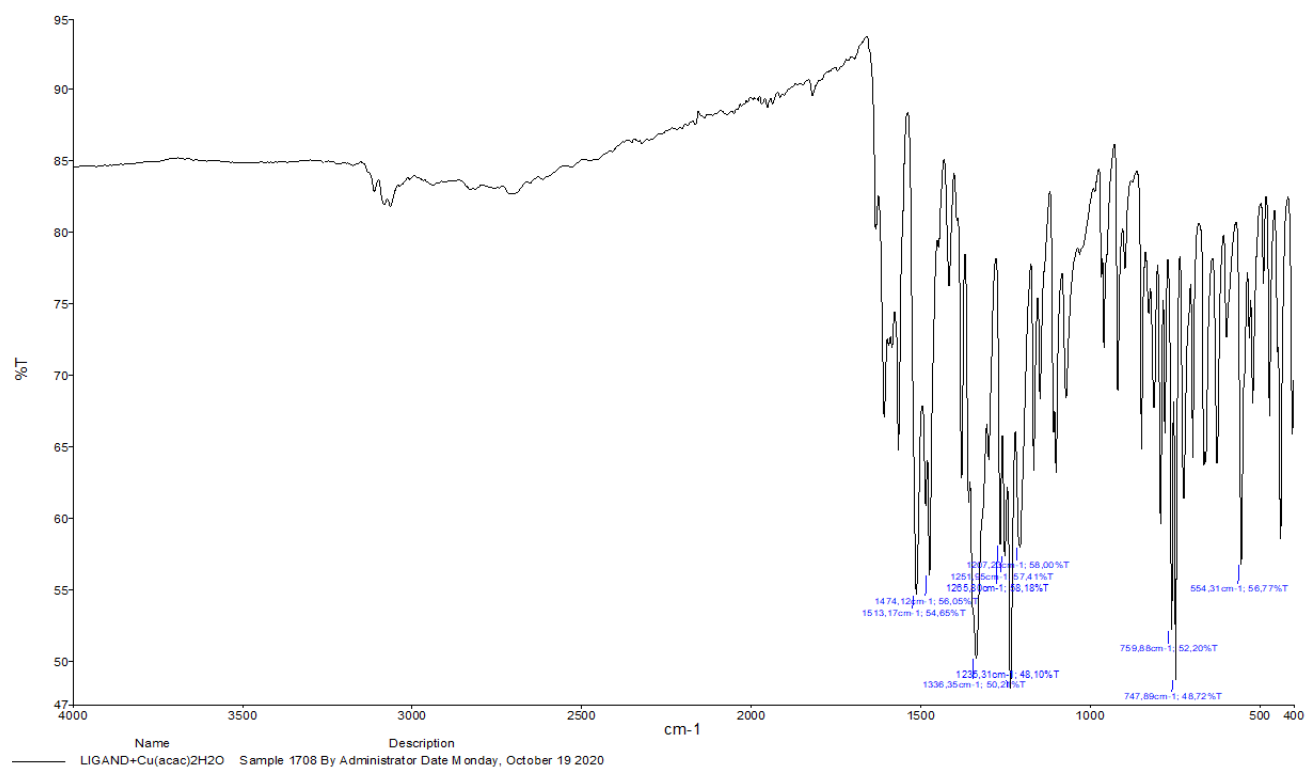


Slika D12. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ .

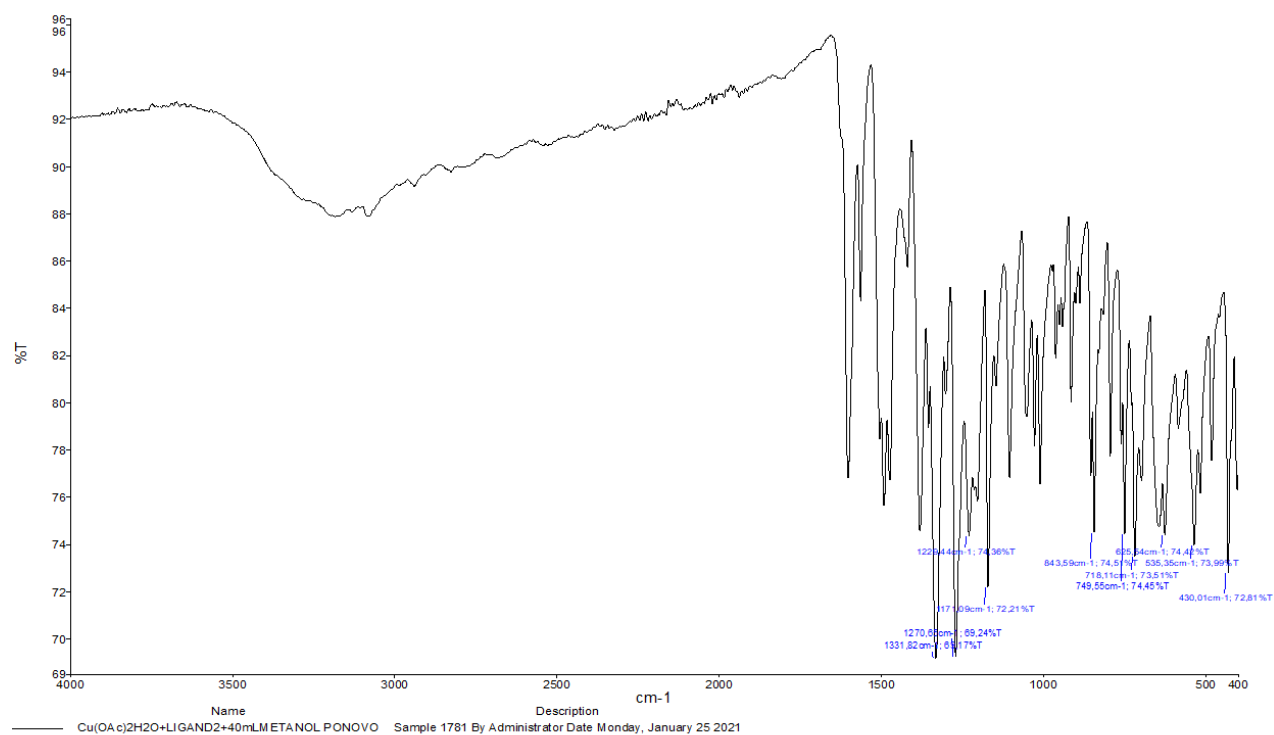




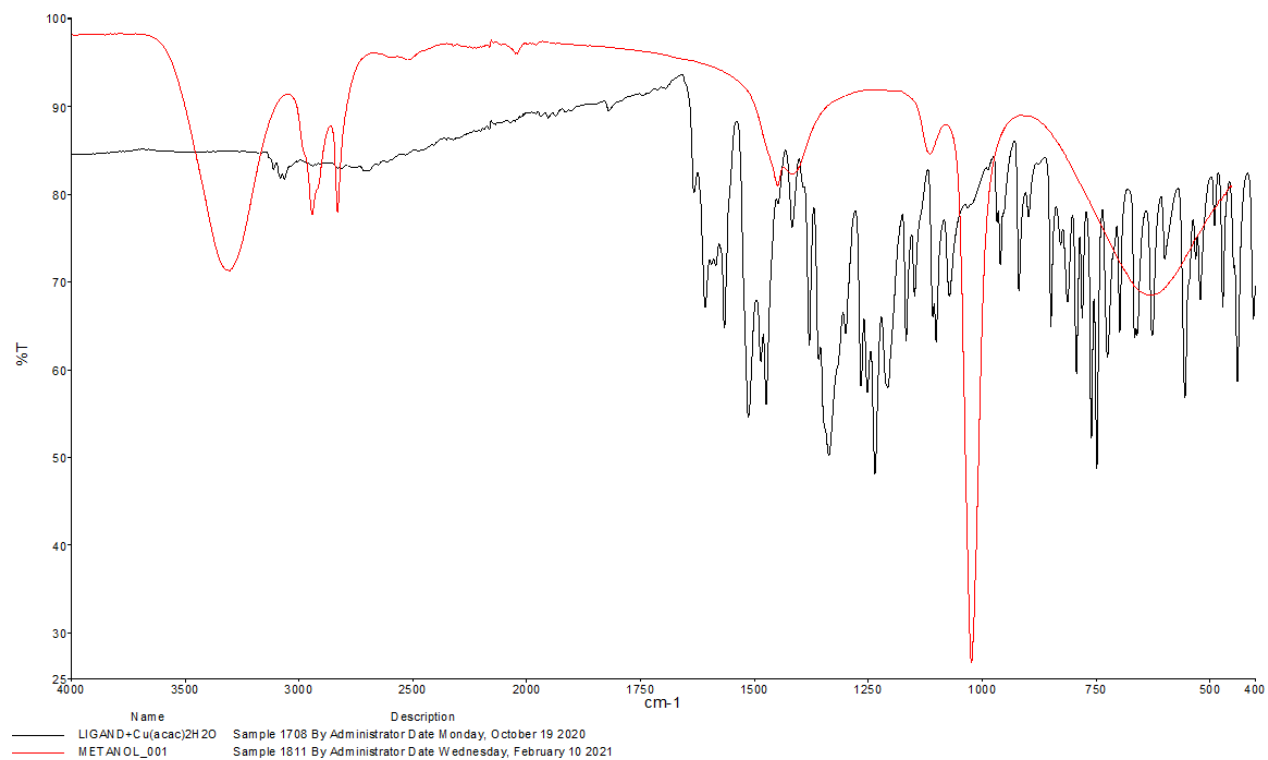
Slika D13. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



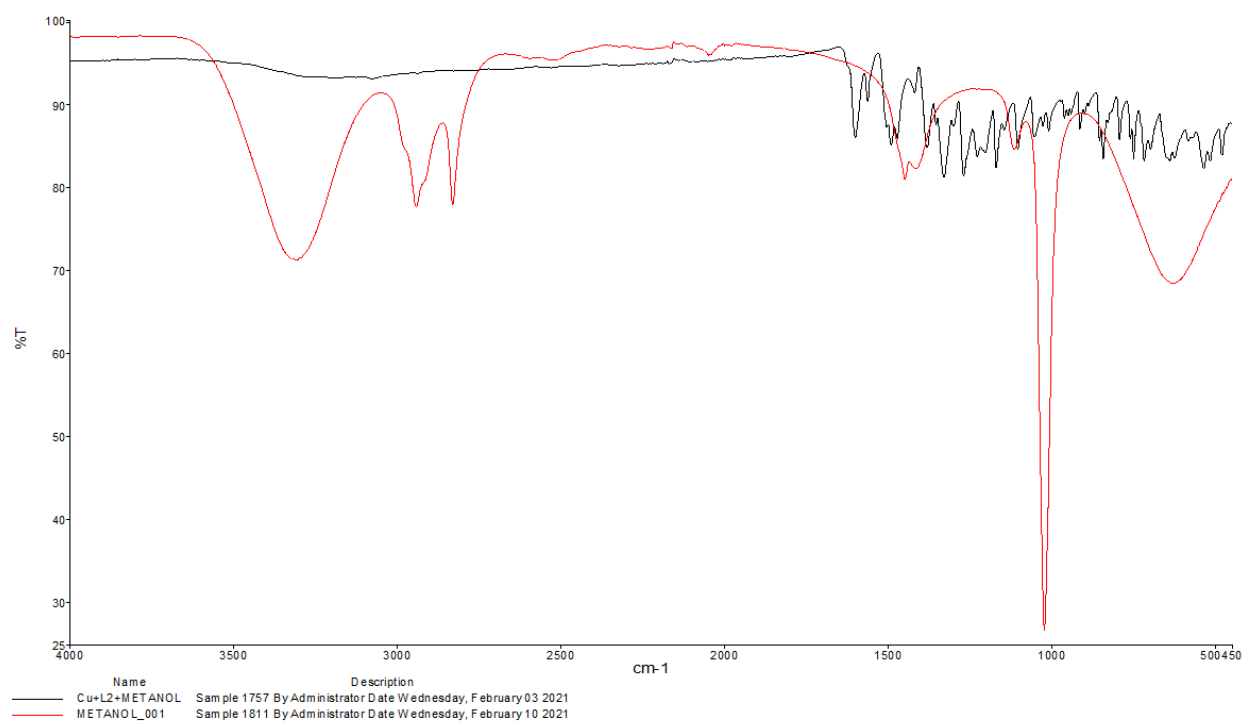
Slika D14. IR spektar kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ .



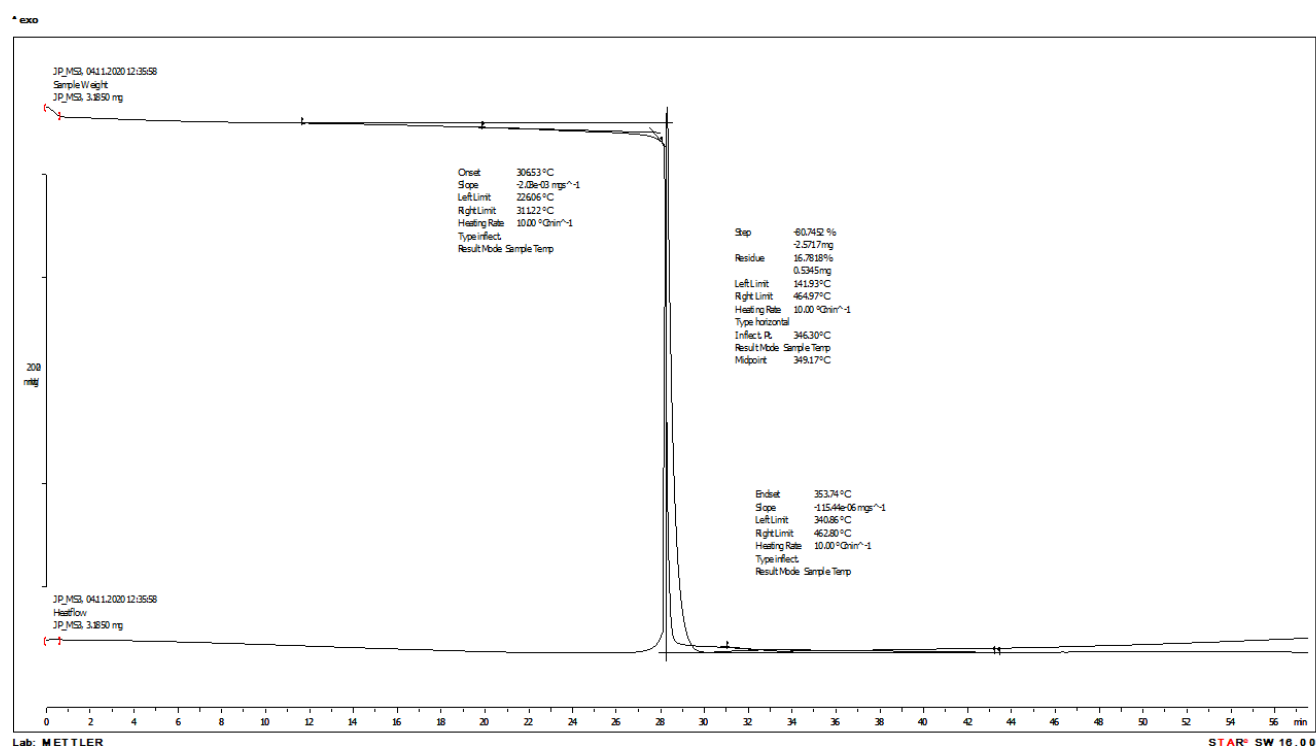
Slika D15. IR spektar kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$ .

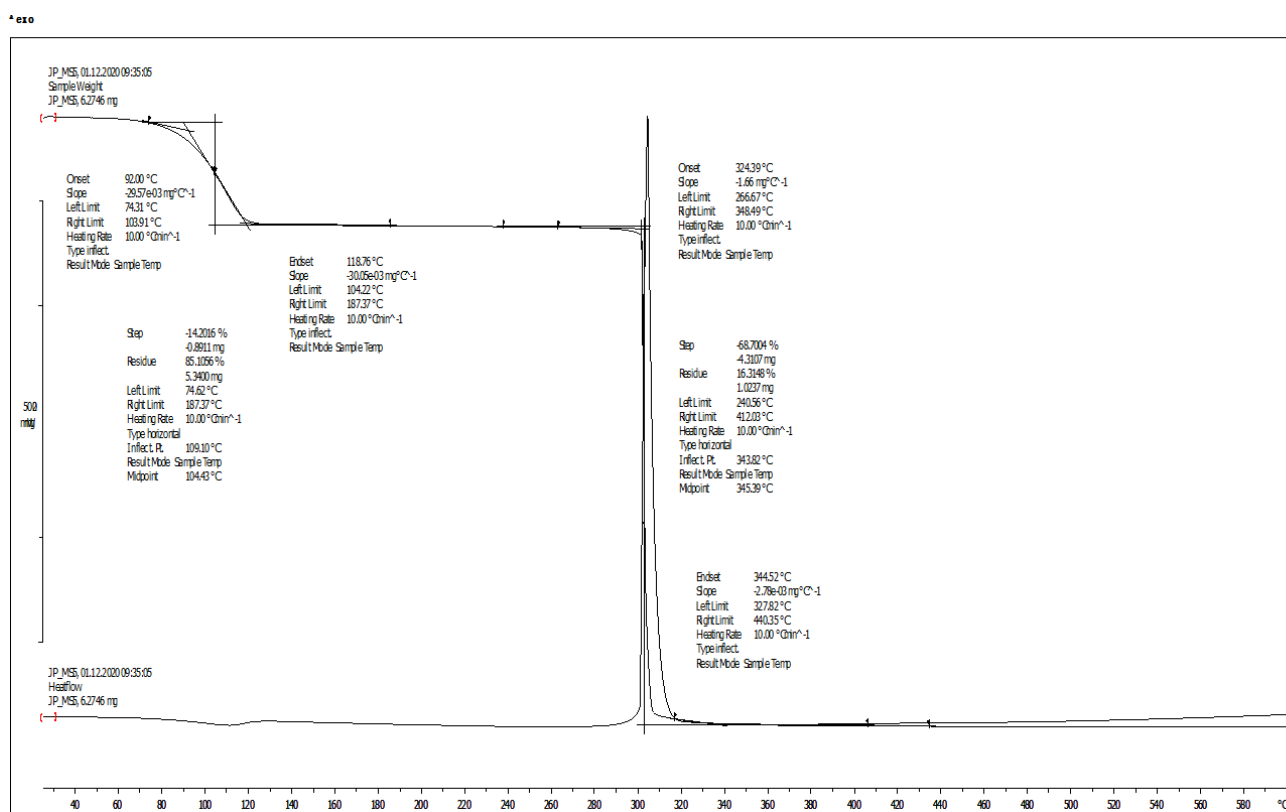


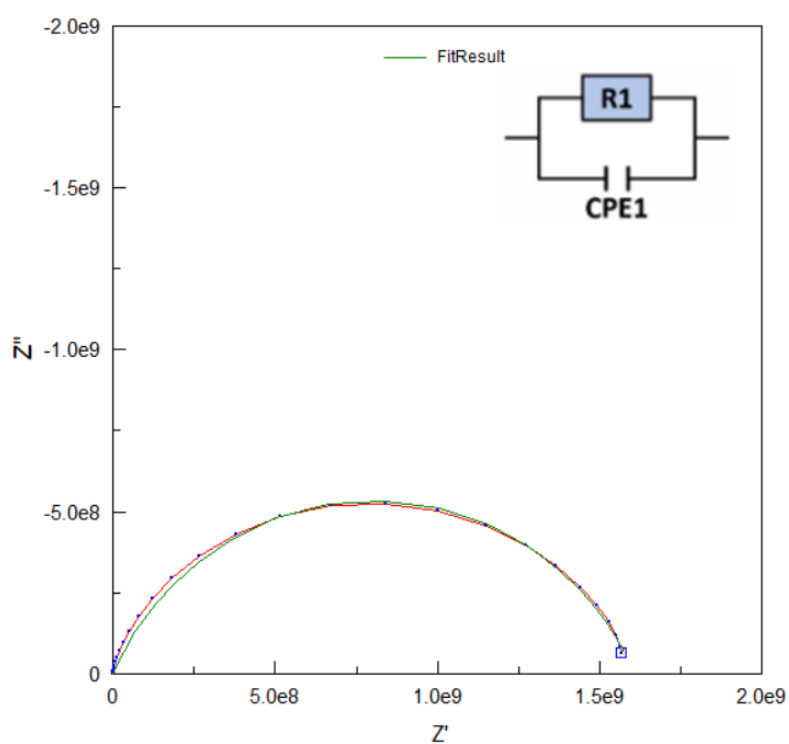
Slika D16. Uporedba IR spektara kompleksa  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  s metanolom.



Slika D17. Usporedba IR spektara kompleksa  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$  s metanolom.

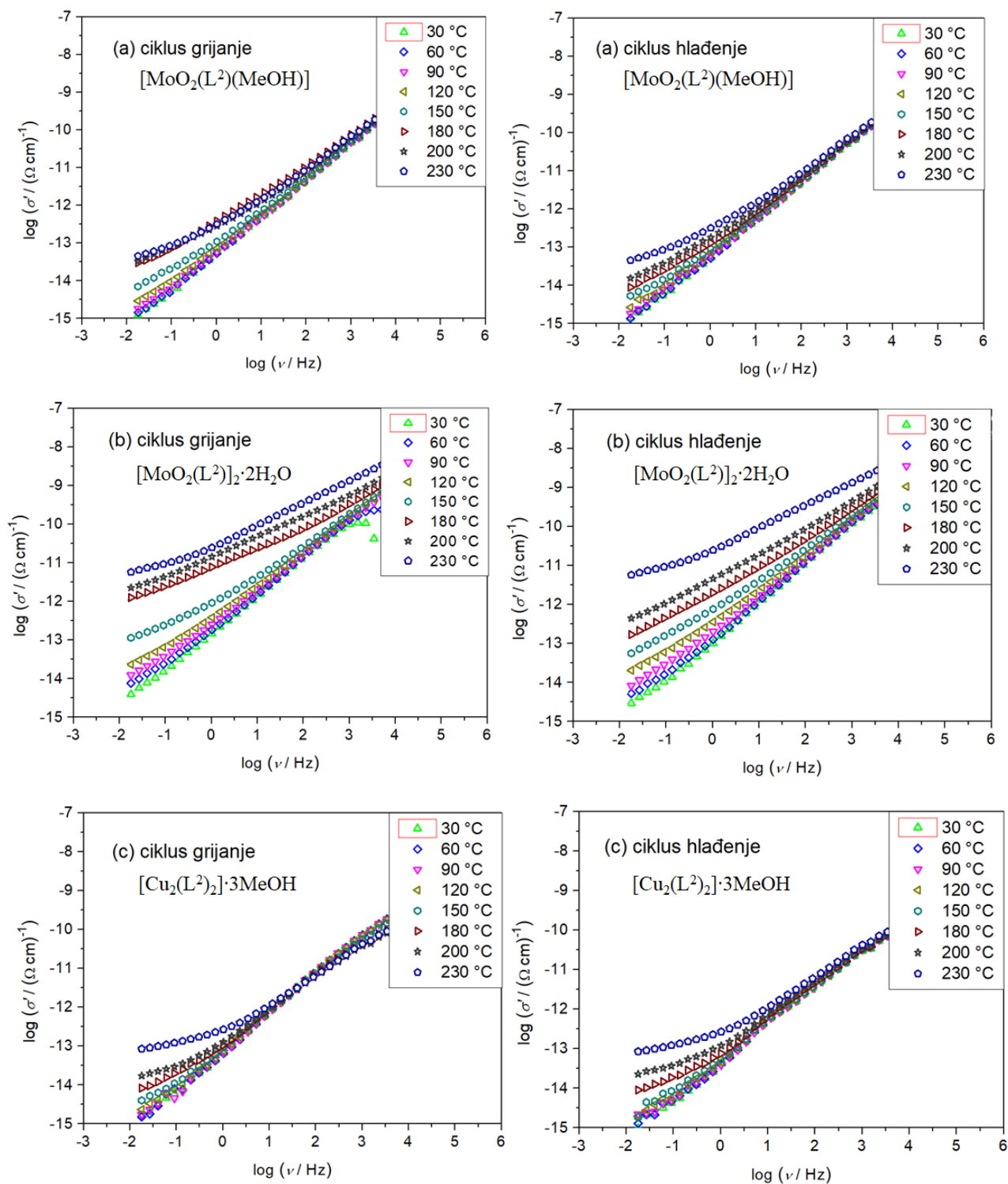
Slika D18. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$ .

Slika D19. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{MeOH}$ .



Slika 20. Impedancijski spektri u kompleksnoj ravnini za uzorak  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2]$  pri temperaturi  $200^\circ\text{C}$ . Eksperimentalna impedancija označena je crvenom linijom, a teorijska zelenom linijom.





Slika 21. Frekvencijska ovisnost realnog dijela električne provodnosti,  $\sigma'$  pri različitim temperaturama u dvostrukoj log-log skali za uzorke u ciklusu grijanja i hlađenja: (a) [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)(MeOH)], (b) [MoO<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O i (c) [Cu<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]·3MeOH.

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Martina Stojić

Datum rođenja: 13. travnja 1996.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2003–2011 Osnovna škola Dragutina Tadijanovića, Zagreb

2011–2015 Gimnazija Lucijana Vranjanina, Zagreb

2015–2019 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Zagreb

2019-2021 Diplomski studij kemije, istraživački smjer: analitička i anorganska  
kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

Sudjelovanje u i izvedbi 'Otvorenog dana Kemijskog odsjeka'. Pasivni sudionik Simpozija studenata kemičara'. Odrađena stručna praksa na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Kemijskom odsjeku, u Zavodu za opću i anorgansku kemiju.