

# Molibdenski kompleksi s derivatima hidrazida mravlje kiseline

---

Mrkonja, Silvija

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:861351>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-01**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Silvija Mrkonja

**MOLIBDENSKI KOMPLEKSI  
S DERIVATIMA HIDRAZIDA  
MRAVLJE KISELINE**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2023.



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.



## Zahvale

*Prvenstveno beskrajno hvala mojoj mentorici doc. dr. sc. Jani Pisk, koja je puno više od mentorice i bez koje puno toga ne bi bilo ostvareno. Hvala Vam na pruženoj prilici za dodatni znanstveni rad i učenje te ukazanom povjerenju i puno prije izrade i pisanja Diplomskog rada. Hvala na trudu, strpljenju, nesebičnoj pomoći i poticanju, prenesenom znanju i idejama te disciplini i osviještenosti, uz koje su tri godine rada u I15-ici te suradnja s Vama bile najljepše godine na fakultetu, vrlo poučne i zanimljive te stvorile jedan čitavi novi svijet.*

*Također, hvala na motivaciji, podršci i povjerenju za odlaskom na stručnu praksu. Naposljetku, hvala na susretljivosti, otvorenosti i brojnim prijateljskim savjetima kada god je bilo potrebno i što ste vjerovali da mogu puno više nego što sam sama mislila da mogu.*

*Special thanks to dr. Dominique Agustin, Senior Associate Professor, for all assistance, support, and dedication during my internships, moreover for every advice, encouragement, and friendly working environment.*

*Hvala cijeloj ekipi, bivšim i sadašnjim kolegama iz diplomanskog labosa I15 (naš mali happy place) na ugodnoj i veseloj radnoj atmosferi, uz posebnu zahvalu tehničarki Ljubici Ljubić na susretljivosti, nesebičnoj pomoći te svim laboratorijskim i životnim savjetima. Također, veliko hvala mom lab buddyju Matei koja je, osim digestora i serije hladila, brojnih uspješnih ili manje uspješnih sinteza te analize nebrojenih IR-ova u I15., sa mnom dijelila i dva odlaska na stručnu praksu te boravak i rad oba puta učinila nezaboravnima.*

*Hvala svim kolegama na lijepim studentskim danima, zajedničkim ponavljanjima gradiva, međusobnom ohrabivanju i brojnim savjetima te uvijek ugodnoj atmosferi na praktikumima.*

*Veliko hvala mojim curama s faksa, koje je spojio PMF i stvorio divna prijateljstva odmah prvi dan na faksu, Marini, Virni, Doroteji te mojoj cimi Ivoni, uz koju su dvije zajedničke godine boravka na Cvjetnom bile veselije, ljepše i lakše.*

*Posebno hvala mojim prijateljima doma, mojoj Mihaeli, Tamari, Luciji P., Nikolini i Domagoju te Goranu i Jasmini jer ste uvijek bili uz mene kao neizmjerena podrška i dašak realnosti, bodrili me i uvijek vjerovali da mogu.*

*Osobama kojima ne mogu dovoljno zahvaliti su moja Lucija Š. i moja velika Silvija. Hvala što ste ušle u moj život i što ste tu. Hvala na bezuvjetnoj podršci, vjeri i pomoći kada je bilo najteže, svakom SOS paketiću, maratonskim razgovorima i pozivima te svakom zajedničkom smijanju i plakanju što su nas mijenjali na bolje.*

*I na kraju, najveće i beskrajno hvala mojim roditeljima, Valentini i Nikoli, bez kojih ovo veliko putovanje zvano studiranje ne bi bilo moguće. Hvala vam na neizmjerenoj ljubavi, razumijevanju i podršci svih ovih godina. Hvala što ste uvijek bili iskreni i realni, poticali me te vjerovali u mene i moj put i onda kada ja nisam vjerovala.*

*Nije uvijek bilo lako, ali vrijedilo je. Bez vas ne bih bila tu gdje jesam. Hvala.*

*Od Zemlje do Neba,  
od mene za Tebe.*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Schiffove baze i hidrazoni.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. <i>Schiffove baze.....</i>	3
2.1.2. <i>Hidrazoni .....</i>	4
2.1.3. <i>Primjena hidrazona.....</i>	8
<b>2.2. Kompleksni spojevi prijelaznih metala s hidrazonima.....</b>	<b>9</b>
2.2.1. <i>Kompleksni spojevi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s hidrazonskim ligandima .....</i>	9
2.2.2. <i>Kompleksni spojevi molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima .....</i>	14
<b>2.3. Sinteze .....</b>	<b>24</b>
2.3.1. <i>Otopinska sinteza .....</i>	24
2.3.2. <i>Mehanokemijska sinteza .....</i>	24
2.3.3. <i>Solvotermalna sinteza .....</i>	26
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Materijali .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2. Metode.....</b>	<b>28</b>
3.2.1. <i>IR-ATR spektroskopska analiza .....</i>	28
3.2.2. <i>Termogravimetrijska analiza .....</i>	28
3.2.3. <i>Razlikovna pretražna kalorimetrija .....</i>	28
3.2.4. <i>Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu .....</i>	28
<b>3.3. Priprava ishodnih spojeva.....</b>	<b>29</b>
3.3.1. <i>Sinteza liganda <math>H_2L^1</math>.....</i>	29
3.3.2. <i>Sinteza liganda <math>H_2L^2</math>.....</i>	29
3.3.3. <i>Sinteza spoja dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI) <math>[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]</math>.....</i>	30
<b>3.4. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) .....</b>	<b>30</b>
3.4.1. <i>Otopinska sinteza mononuklearnih kompleksnih spojeva.....</i>	31
3.4.1.1. <i>Otopinska sinteza mononuklearnog kompleksnog spoja <math>[MoO_2(L^1)(MeOH)]</math> .....</i>	31
3.4.1.2. <i>Otopinska sinteza mononuklearnog kompleksnog spoja <math>[MoO_2(L^2)(MeOH)]</math> .....</i>	31
3.4.1.3. <i>Otopinska sinteza mononuklearnog kompleksnog spoja <math>[MoO_2(L^2)(H_2O)] \cdot MeCN</math>.....</i>	32
3.4.2. <i>Otopinska sinteza polinuklearnih kompleksnih spojeva.....</i>	32



3.4.2.1. Otopinska sinteza polinuklearnog kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ .....	32
3.4.2.2. Otopinska sinteza polinuklearnog kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ .....	33
3.4.3. Mehanokemijska sinteza kompleksnih spojeva molibdena, $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})]_n$ .....	33
3.4.4. Solvotermalna sinteza polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena, $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})]_n$ .....	34
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1. Sinteza i karakterizacija hidrazonskih liganada .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI) .....</b>	<b>37</b>
4.2.1. Karakterizacija mononuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) sintetiziranih u metanolu, $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ .....	38
4.2.2. Karakterizacija mononuklearnog kompleksnog spoja molibdena(VI) sintetiziranog u acetonitrilu, $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ .....	42
4.2.3. Karakterizacija polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) sintetiziranih u acetonitrilu, $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ i $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ .....	44
<b>4.3. Strukturne transformacije spojeva .....</b>	<b>49</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>53</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>55</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>56</b>
<b>§ 8. DODATAK.....</b>	<b>XV</b>
<b>8.1. Instrumentne metode analize – razlikovna pretražna kalorimetrija .....</b>	<b>xv</b>
<b>8.2. Instrumentne metode analize – IR-ATR spektroskopska analiza .....</b>	<b>xvi</b>
<b>8.3. Instrumentne metode analize – termogravimetrijska analiza .....</b>	<b>xxiv</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXVII</b>





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### MOLIBDENSKI KOMPLEKSI S DERIVATIMA HIDRAZIDA MRAVLJE KISELINE

Silvija Mrkonja

U okviru ovog diplomskog rada pripravljena su dva hidrazonska liganda,  $H_2L^1$  i  $H_2L^2$ , derivati hidrazida mravlje kiseline i 2-hidroksibenzaldehida, odnosno 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida. Reakcijama  $[MoO_2(acac)_2]$  i odgovarajućeg hidrazonskog liganda, u množinskom omjeru 1 : 1, u odgovarajućem otapalu, pripremljeni su kompleksni spojevi molibdena(VI). Mononuklearni kompleksni spojevi,  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$  i  $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$ , sintetizirani su iz metanola, uz dodatak piridina. Reakcijama u acetonitrilu sintetizirani su mononuklearni kompleksni spoj,  $[MoO_2(L^2)(H_2O)] \cdot MeCN$  te polinuklearni kompleksni spojevi,  $[MoO_2(L^1)]_n$  i  $[MoO_2(L^2)]_n$ . Hidrazonski ligandi i kompleksni spojevi karakterizirani su i analizirani razlikovnom pretražnom kalorimetrijom, infracrvenom spektroskopijom te termogravimetrijskom analizom. Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture liganda  $H_2L^1$  te kompleksnih spojeva  $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$  i  $[MoO_2(L^2)(H_2O)] \cdot MeCN$ .

(84 stranice, 23 slike, 3 tablice, 48 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

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: hidrazid mravlje kiseline, hidrazon, molibden(VI), mononuklearni kompleksi, polinuklearni kompleksi

Mentor: doc. dr. sc. Jana Pisk

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Jana Pisk
  2. doc. dr. sc. Adriana Kendel
  3. prof. dr. sc. Davor Kovačević
- Zamjena: prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Datum diplomskog ispita: 22. veljače 2023.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### MOLYBDENUM COMPLEXES WITH FORMIC ACID HYDRAZIDE DERIVATIVES

Silvija Mrkonja

As part of this diploma thesis, two hydrazone ligands, ( $H_2L^1$ ) and ( $H_2L^2$ ), derivatives of formic acid hydrazone and 2-hydroxybenzaldehyde or 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde, were prepared. By reactions of  $[MoO_2(acac)_2]$  and corresponding hydrazone ligand, in 1 : 1 molar ratio, from corresponding solvent, molybdenum(VI) complex compounds were synthesized. Mononuclear complexes,  $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$  and  $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$  were synthesized from methanol, with pyridine. In reactions with acetonitrile one mononuclear complex compound,  $[MoO_2(L^2)(H_2O)] \cdot MeCN$  and two polynuclear complexes,  $[MoO_2(L^1)]_n$  and  $[MoO_2(L^2)]_n$ , were synthesized. Hydrazone ligands and complexes were characterized and analyzed by differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. Molecular and crystal structures of the  $H_2L^1$  ligand and of  $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$  and  $[MoO_2(L^2)(H_2O)] \cdot MeCN$  complexes were determined by the single crystal X-ray diffraction.

(84 pages, 23 figures, 3 tables, 48 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: formic acid hydrazone, hydrazone, molybdenum(VI), mononuclear complexes, polynuclear complexes

Mentor: Dr. Jana Pisk, Assistant Professor

Reviewers:

1. Dr. Jana Pisk., Assistant Professor
2. Dr. Adriana Kendel, Associate Professor
3. Dr. Davor Kovačević, Professor

Substitute: Dr. Mirta Rubčić, Professor

Date of exam: February 22, 2023



## § 1. UVOD

Molibden je kemijski element druge prijelazne serije. Esencijalni je mikroelement i kao takav iznimno je važan za život na Zemlji. U tragovima se nalazi u životinjskim i biljnim organizmima. Ima vrlo važnu ulogu u brojnim enzimima, pri čemu većina molibdenskih enzima sudjeluje u reakcijama prijenosa kisika, vitaminima, mineralima ili je uključen u proteinsku sintezu kao kofaktor brojnih enzima.<sup>3</sup>

Molibden je jedan od rijetkih elemenata s vrlo dobro istraženom ulogom u biološki važnim procesima živih organizama, a kako može imati brojna oksidacijska stanja (od -2 do 6) u mogućnosti je stvarati kompleksne spojeve s različitim tipovima liganada. Nadalje, kompleksi molibdena imaju važnu ulogu i u industriji, u reakcijama katalitičke oksidacije brojnih supstrata, a najčešće se radi o reakcijama (ep)oksidacije olefina u kojima nastaju epoksidi, vrlo važni spojevi za sintezu raznih polimera, lijekova i dr. Uz sve navedeno, prilikom provedbe svakog procesa, sada i u budućnosti, potrebno je slijediti principe i načela zelene kemije, kako zbog ekoloških, tako i zbog ekonomskih razloga.

Zbog što boljeg razumijevanja i potencijalne mogućnosti oponašanja uloge molibdena u (molibdo)enzima, proteinskoj sintezi ili katalitičkim reakcijama, danas se istražuju i sintetiziraju brojni kompleksni spojevi molibdena s velikim brojem različitih tipova liganada, koordiniranih na molibden kao metalni centar. Najčešće istraživani i sintetizirani kompleksni spojevi molibdena su oni koji u strukturi spoja sadrže jezgru *cis*-dioksomolibden(VI), *cis*-{MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>, pri čemu se kao funkcionalni početni spojevi često upotrebljavaju [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] ili [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Također, najpogodnijim ligandima smatraju se didentatni, tridentatni i polidentatni ligandi jer stvaraju brojne stabilne kompleksne spojeve s različitim ionima metala kao metalnim centrima (molibden, kobalt, bakar, cink).<sup>4</sup>

Konkretno, u reakcijama u kojima kao jezgra kompleksnog spoja sudjeluje *cis*-dioksomolibden(VI), kompleksiranje se najčešće izvodi tridentatnim ligandom, pri čemu dolazi do nastanka vrlo stabilnih mononuklearnih, dinuklearnih ili polinuklearnih kompleksnih spojeva, dok su pripadajuće strukture takvih kompleksnih spojeva najčešće oktaedarske geometrije. Organski ligandi, hidrazoni, često se koriste upravo kao tridentatni ligandi prilikom kompleksiranja na molibden(VI). Naime, sinteza hidrazona je ekološki i ekonomski održiva, a isti su izrazito primjenjivi u industriji, medicini i farmakologiji.<sup>4</sup> Također, brojne su prednosti

sintetiziranih kompleksnih spojeva metala sa Schiffovim bazama: nisu toksični, biorazgradivi su, a proces proizvodnje relativno je jednostavan i jeftin.<sup>5</sup>

Pretragom Kristalografske baze podataka<sup>6</sup> (CSD, eng. *Cambridge Structural Database*) nije pronađen ni jedan hidrazon sintetiziran kao derivat hidrazida mravlje kiseline te ni jedan kompleksni spoj molibdena(VI), koji sadrži derivate hidrazida mravlje kiseline kao ligand. Potaknuti navedenim, u ovom radu otopinskom sintezom sintetizirana su dva hidrazona, derivati hidrazida mravlje kiseline i 2-hidroksibenzaldehida, odnosno 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida: ligand  $\text{H}_2\text{L}^1$  i ligand  $\text{H}_2\text{L}^2$ . Nadalje, provedena je otopinska sinteza kompleksiranja hidrazonskih liganada na molibden(VI), tj. jezgru  $\text{cis-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  iz spoja  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , u množinskom omjeru 1 : 1, s ciljem proširenja saznanja o kompleksnim spojevima molibdena(VI) sa strukturno relativno jednostavnim hidrazonskim ligandima. Reakcije su provedene u metanolu, pri čemu nastaju dva mononuklearna kompleksna spoja:  $([\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})(\text{MeOH})])$ , te u acetonitrilu, pri čemu nastaju jedan mononuklearni kompleksni spoj,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  i dva polinuklearna kompleksna spoja:  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})]_n$ . Također, neki kompleksni spojevi sintetizirani su i mehanokemijskom te solvotermalnom sintezom. Nadalje, provedene su određene strukturne transformacije kompleksnih spojeva pri različitim uvjetima.

Sintetizirani spojevi, ligandi i kompleksni spojevi, karakterizirani su analitičkim metodama, kao što su infracrvena spektroskopija upotrebom tehnike prigušene totalne refleksije (IR-ATR), razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), pri čemu su dobivene detaljne informacije o strukturama i prirodi sintetiziranih spojeva. Također, zadovoljavajućem jediničnom kristalu uzorka pojedinog spoja određene su kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD).



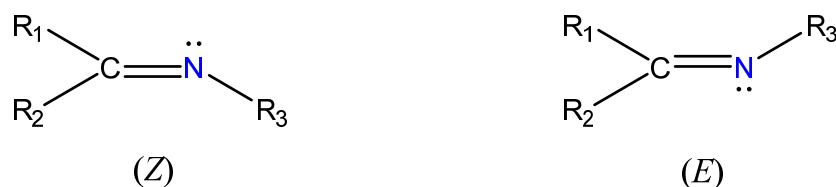
## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Schiffove baze i hidrazoni

#### 2.1.1. Schiffove baze

Schiffove baze ili imini dušikovi su analozi karbonilnih spojeva koji nastaju reakcijom primarnog amina i aldehida ili ketona, nukleofilnom adicijom dušika na karbonilni ugljik aldehida ili ketona, u blago kiselim uvjetima (optimalne pH vrijednosti od 3 do 5). Schiffove baze karakterizira dvostruka veza između atoma ugljika i atoma dušika, a prikazuju se općom formulom  $R_1R_2C=NR_3$  (slika 1), pri čemu se kao supstituenti na položajima  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  najčešće nalaze atom vodika ili alkina, arilna te heteroarilna skupina.

Sinteza Schiffovih baza iz aldehida jednostavnija je nego sinteza iz ketona zbog manje steričke zaklonjenosti aldehida, što ih čini reaktivnijima. Nadalje, reakcija sinteze može se katalizirati dodatkom kiseline, pri čemu mogu nastati (*Z*) i (*E*) izomeri produkta, jer je imino veza dvostruka veza (slika 1).<sup>7</sup>



Slika 1. Prikaz općenite strukture Schiffove baze

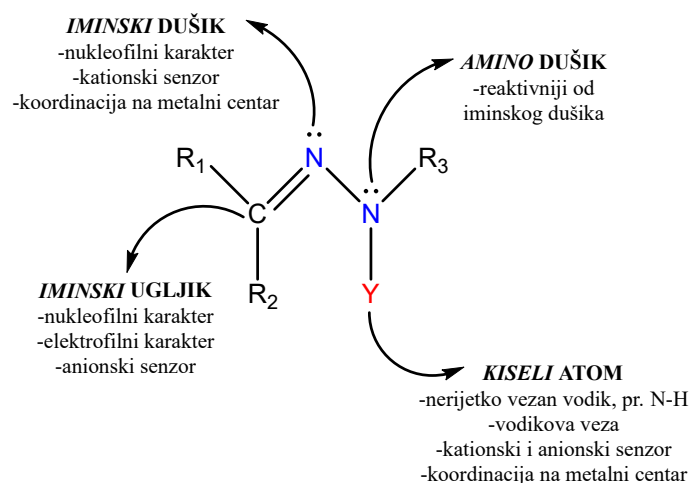
Schiffove baze važne su i zanimljive za proučavanje zbog njihove dobre biološke aktivnosti i slabe toksičnosti u živim organizmima, gdje najčešće nastaju kao međuprodukti enzimski kataliziranih reakcija ili se koriste za imobilizaciju enzima. Nadalje, Schiffove baze kitozana i karboksimetil-kitozana imaju snažno antioksidativno djelovanje<sup>8</sup> te su izrazito dobra antibakterijska, antimikrobna ili antitumorska svojstva zabilježena kod nitro-, halo- i fenil-derivata Schiffovih baza<sup>9</sup>.

Također, Schiffove baze mogu se koristiti kao monodentatni, didentatni ili polidentatni ligandi, ovisno o funkcionalnim skupinama koje sadrže, zbog čega se često koriste u sintezi kompleksnih spojeva. Strukturna stabilnost, kao i biološka svojstva te aktivnost takvih spojeva,

u odnosu na nekompleksirane Schiffove baze, znatno su poboljšana, a do danas je u literaturi opisan velik broj istih. Primjerice, kompleksni spojevi Schiffovih baza s ionima prijelaznih metala upotrebljavaju se kao radiofarmaci (medicinski pripravci radionuklida) za ciljanje stanica raka.<sup>10</sup>

### 2.1.2. Hidrazoni

Hidrazoni su klasa organskih spojeva opće formule  $R_1R_2C=N-NR_3Y$  (slika 2). Pripadaju skupini Schiffovih baza ili azometina. Uz  $C=N$  dvostruku vezu sadrže i  $N-N$  jednostruku vezu, pri čemu je upravo jednostruka  $N-N$  veza ključni strukturni motiv po čemu se hidrazoni razlikuju od drugih spojeva s  $C=N$  vezom (pr. oksimi, imini ili enamini). Hidrazone karakterizira azometinska ( $-C=N-N-$ ) funkcionalna skupina.<sup>11</sup>

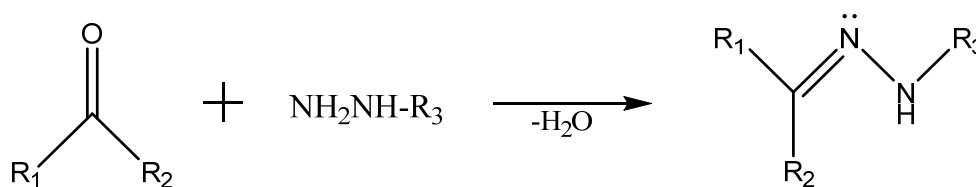


Slika 2. Opća formula hidrazona; Prikaz strukturne i funkcionalne raznolikosti

Iminski ugljik ima elektrofilna i nukleofilna svojstva, dok su iminski dušik i (reaktivniji) amino dušik nukleofilnog karaktera. Zbog toga su hidrazoni često korišteni spojevi u organskoj sintezi. Iz  $-C=N-$  dvostruke veze, koja ima intrinzični karakter, proizlazi geometrijska izomerija. Isto tako, hidrazoni sadrže i *kiseli* atom. Najčešće je to upravo vodikov atom (tzv. *kiseli proton*) vezan na amino dušik ( $N-H$ ), koji utječe na kiselost te omogućava stvaranje intramolekulskih vodikovih veza i dodatnu koordinaciju na metalni ion.<sup>11</sup> Iz navedenih strukturnih i funkcionalnih raznolikosti proizlaze brojna fizikalna i kemijska svojstva hidrazona (pr. termička stabilnost, visok stupanj kristalizacije, kemijska inertnost), kao i mogućnost stvaranja brojnih nekovalentnih interakcija, pri čemu hidrazoni potencijalno postaju senzori za anione

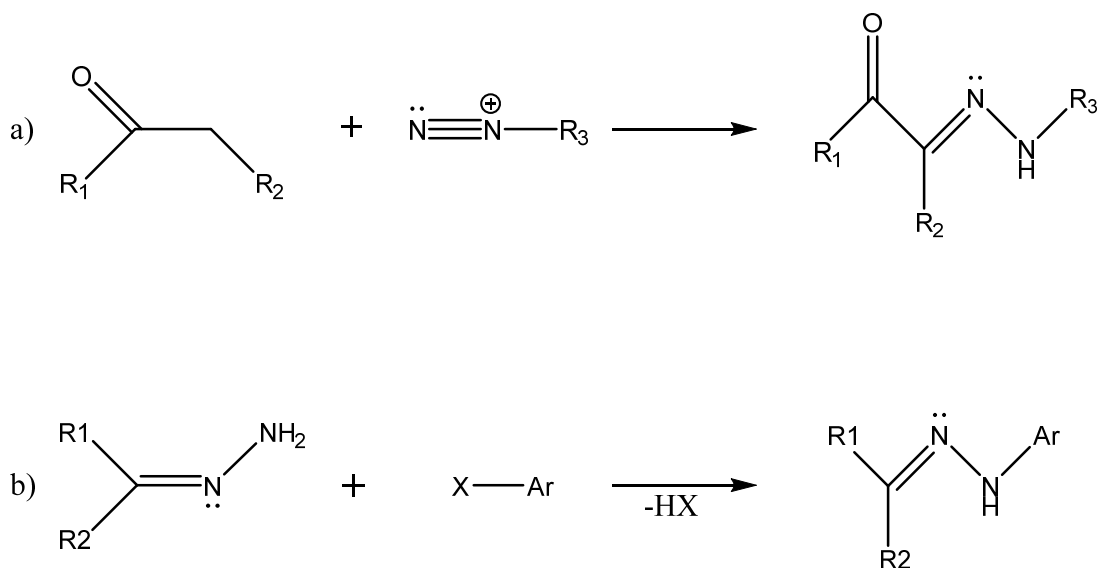
(pr. acetatne ione). Zbog mogućnosti velikog broja različitih vezanih R-skupina, velik je utjecaj samih hidrazona prilikom stvaranja kompleksnih spojeva. Stvaraju se brojne intra- i intermolekulske interakcije, često dolazi do premoštenja, što rezultira nastankom brojnih struktura različitih veličina i svojstava.

Sinteza hidrazona je jednostavna, uz uvjet da je glavni nastali produkt hidrazon stabilan. Najčešći i najjednostavniji način dobivanja hidrazona je kondenzacijska reakcija odgovarajućeg hidrazida s aldehidom ili ketonom<sup>11</sup> u metanolu ili etanolu kao otapalu, pri povišenoj temperaturi (shema 1). Dobiveni hidrazon vrlo često se izolira hlađenjem i/ili uparavanjem reakcijske smjese ili otopine. Također, navedeni sintetski put je i prvi korak Wolff-Kishnerove redukcije, tj. reakcije pretvorbe karbonilne skupine u metilnu (kod aldehida), odnosno metilensku (kod ketona).<sup>12</sup>



Shema 1. Shematski prikaz sinteze hidrazona kondenzacijskom reakcijom aldehida ili ketona i odgovarajućeg hidrazida, R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub>: alkil, aril, cikloalkil, heterocikl<sup>11</sup>

Osim sinteze hidrazona kondenzacijskom reakcijom, postoje još dva načina sinteze hidrazona. Japp-Klingermannova reakcija je sintetska reakcija aril-diazonijske soli i  $\beta$ -keto estera ili  $\beta$ -keto kiseline (shema 2).<sup>11</sup> Treći je način sinteze reakcija aril-halogenida i nesupstituiranog hidrazona (shema 2).<sup>11</sup> Također, i ovim sintetskim putevima u principu nastaju hidrazoni koji se jednostavno pročiste i izoliraju.

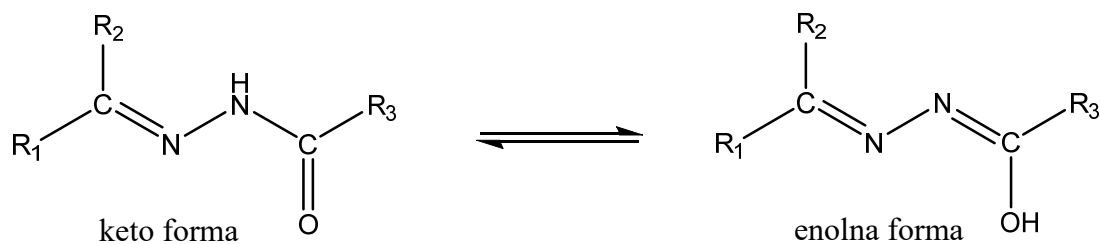


Shema 2. Shematski prikaz sinteze hidrazona:

a) Japp-Klingermannova reakcija<sup>11</sup>b) reakcija aril-halogenida i nesupstituiranog hidrazona<sup>11</sup>

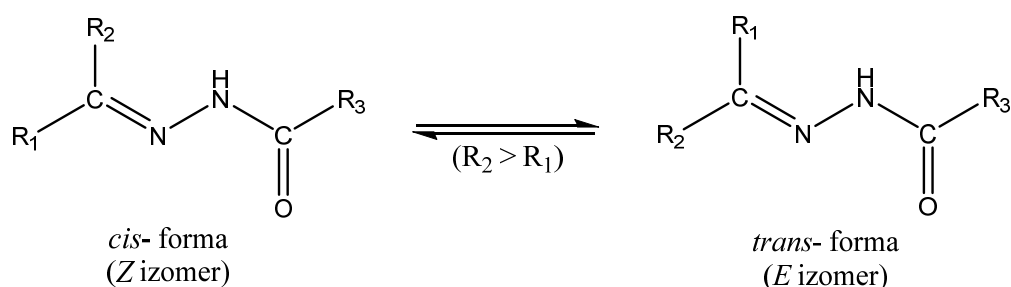
Strukturna raznolikost i funkcionalnost hidrazona mogu biti dodatno poboljšane supstituiranjem hidrazona odgovarajućim, pogodnim supstituenima (pr. alkil i/ili aril). Ako je  $Y = R_3 = H$ , radi se o nesupstituiranom hidrazonu, ali, ako su  $R_1 - R_2 =$  alkil ili aril ili H, a  $R_3 =$  aril (pr.  $(C=O)-R_4$ ), dobivaju se hidrazoni koji se nazivaju aroilhidrazoni, opće formule  $R_1R_2C=N-N(H)-R_3$ . Aroilhidrazoni najviše sudjeluju u kemijskim reakcijama kao katalizatori jer se vrlo lako koordiniraju na različite metale pomoću karbonilnog kisika ( $-C=O$ ) i iminskog dušika, upravo zbog svoje prilagodljive geometrije i oksidacijskih stanja.

Keto-enolna tautomerija, tj. reverzibilna reakcija premještanja atoma ili skupina atoma (uz kidanje veze i stvaranje novih), iznimno je važno svojstvo hidrazona. U čvrstom stanju hidrazoni, opće formule  $R_1R_2C=N-N(H)(C=O)R_3$ , postoje u neutralnoj keto formi, dok su u otopini i keto i enolna forma hidrazona u stanju ravnoteže (shema 3). Način na koji će se hidrazon, kao ligand u reakcijskom sustavu, vezati na metalni centar nije uvijek predvidiv. U otopini preferencijalno mogu nastati stabilni kompleksni spojevi metala s keto (amino) ili enol (imino) forme hidrazona. Na određenu tautomernu formu koordiniranog liganda na metalni centar moguće je utjecati kontrolom pH vrijednosti, izborom pogodnog prijelaznog metala, odabirom odgovarajuće polazne soli prijelaznog metala, prisutnošću karboksilatnih vrsta, duljinom veze  $M-O$ .<sup>14,15</sup>



Shema 3. Keto-enolna tautomerija; Prikaz keto i enolne forme hidrazona<sup>11,15</sup>

Kao što je prethodno spomenuto, iz  $\text{—C=N—}$  dvostruke veze, koja ima intrinzični karakter, proizlazi konfiguracijska izomerija, pri čemu je omogućeno postojanje različitih konfiguracijskih izomera. Nastaju *Z* i *E* konfiguracijski izomeri (shema 4). Neutralna keto forma hidrazona može imati *cis*- i *trans*- konfiguraciju, što ovisi upravo o azometinskoj vezi ( $\text{—C=N—N—}$ ). Kod *cis*- konfiguracije dvije su *R*-skupine na istoj strani azometinske veze, dok se u *trans*- konfiguraciji dvije *R*-skupine nalaze na suprotnim stranama (shema 4).<sup>13,14</sup> *Z* konfiguracija je kinetički stabilnija jer se može stabilizirati intramolekulskim vodikovim vezama pa je samim time i učestalija konfiguracija u otopini.



Shema 4. Opća formula aroilhidrazona,  $R_1$ - $R_3$ : alkil, aril, cikloalkil, heterocikl;  
Geometrijska izomerija i prikaz konfiguracijskih izomera<sup>11,14</sup>

Nadalje, IR spektroskopija, kao instrumentna analitička tehnika koja se koristi za karakterizaciju spojeva, koristi se i prilikom određivanja keto, odnosno enolne forme nekog spoja. Za keto formu hidrazona ( $\text{=N—NH—C=O}$ ) karakteristične su IR vibracijske vrpce skupina pri vrijednostima valnih brojeva:  $3300\text{--}3290\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  (N—H)),  $1670\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{—C=O}$ )) i  $1640\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{—C=N}_{\text{imin}}$ )).<sup>16,17</sup> Odsustvo  $\nu$  ( $\text{—C=O}$ ) te  $\nu$  (N—H) vibracijskih vrpce u IR spektru upućuje na tautomerizam, tj. prijelaz keto forme u enolnu formu spoja ( $\text{=N—N=C—OH}$ ), deprotonaciju i koordinaciju na metalni centar putem kisikovog atoma. Navedeno potvrđuju vibracijske vrpce u IR spektru pri:  $1620\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{—C=N}_{\text{imin}}$ )),  $1345$

$\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ )) te pri  $1325\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{C}-\text{O}$ )).<sup>18</sup> Također, struktura je dodatno stabilizirana intramolekulskim i intermolekulskim vodikovim vezama te snažnim  $\pi$ - $\pi$  interakcijama.<sup>19</sup>

### 2.1.3. Primjena hidrazona

Upravo zbog vlastitih strukturnih i funkcionalnih raznolikosti, uzrokovanih azometinskom funkcionalnom skupinom ( $-\text{C}=\text{N}-\text{N}-$ ) te mogućnosti sudjelovanja u brojnim kemijskim reakcijama, hidrazoni imaju veliku važnost i raznovrsnu primjenu u područjima organske sinteze, koordinacijske i supramolekulske kemije te medicinske kemije i u farmaceutici.<sup>11</sup>

Prisustvo, položaj i mogućnosti vezanja brojnih funkcionalnih skupina kao supstituenata prilikom sinteze hidrazona, izravno utječu na svojstva i ponašanje hidrazona kao liganda, afinitet vezanja samog hidrazona na metalni centar prilikom kompleksiranja ili imaju steričku ulogu u strukturi hidrazona. Primjerice, aroilhidrazoni koji sadrže samo piridinski prsten u svojoj strukturi pokazuju svojstva visoke selektivnosti prema kationima koje vrlo lako kelatiraju. Zbog toga se koriste kao analitički reagensi.<sup>20</sup> S druge strane, aroilhidrazoni supstituirani jednim aromatskim prstenom ili više njih i dodatnim halogenim atomom, pokazuju vrlo dobra antibakterijska i protuupalna svojstva te se kao takvi istražuju u medicinskoj kemiji.<sup>21</sup>

Nadalje, hidrazoni su dobra ekstrahirajuća i kelatirajuća sredstva te se koriste prilikom smanjenja toksičnosti organizma uzrokovane određenim metalima (poput kobalta ili željeza). Dolazi do reakcije metala i hidrazona, pri čemu se stvaraju stabilni hidrofilni kompleksni spojevi, čime se omogućuje izlučivanje metala iz organizma i smanjenje toksičnosti.<sup>22</sup> Primjerice, prekomjerna akumulacija kobalta u tijelu može rezultirati trovanjem. Stvaranjem stabilnog kompleksa kobalta(II) i odgovarajućeg hidrazona (3-metoksisalicilaldehid-4-hidroksibenzoil hidrazona ili 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoil hidrazona), metal može biti izlučen iz organizma.<sup>14</sup>

Isto tako, hidrazoni se primjenjuju i u koordinacijskoj kemiji. Stvaraju vrlo stabilne kompleksne spojeve s brojnim prijelaznim metalima (pr. Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mo(VI)), pri čemu se isti najviše koriste u katalitičkim i kompleksnijim sintetskim reakcijama.<sup>14</sup>

Hidrazoni imaju vrlo širok spektar bioloških aktivnosti te se u medicinskoj kemiji i farmaceutici istražuju i primjenjuju kao analgetski, antivirusni, antibakterijski, antifungalni i

antitumorski lijekovi.<sup>21</sup> Osim hidrazona, klasa spojeva koja posjeduje široki spektar biološke aktivnosti su tiosemikarbazoni i njihovi derivati. Primjerice, hidrazoni su stabilni u krvi (neutralan do blago lužnat pH), ali ako se hidrazoni nađu u blizini aktivnog mjesta djelovanja tumora (područje nižeg pH), dolazi do cijepanja hidrazona te oslobađanja i aktiviranja lijeka.<sup>22,23</sup>

## 2.2. Kompleksni spojevi prijelaznih metala s hidrazonima

Prijelazni metali elementi su koji čine *d*-blok periodnog sustava elemenata, a čiji atomi imaju djelomično popunjenu *d*-podljusku elektrona ili stvaraju katione s djelomično popunjenom *d*-podljuskom elektrona.<sup>24</sup> Često se i elementi 12. skupine periodnog sustava elemenata (*činkova skupina*) svrstavaju u prijelazne elemente iako su njihove *d*-podljuske popunjene. Nadalje, posebno zanimljivi metali u anorganskoj kemiji su oni prve i druge prijelazne serije (primjerice V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo) jer stvaraju brojne organometalne spojeve i koordinacijske kompleksne spojeve. Također, ioni prijelaznih metala imaju veliku biološki važnu ulogu, primjerice prilikom transporta i skladištenja kisika, transporta elektrona, u brojnim katalitičkim reakcijama te pokazuju aktivno djelovanje prilikom liječenja raznih bolesti. U elementarnom stanju svi prijelazni elementi su metali, visokih temperatura tališta i vrelišta, dobre toplinske i električne vodljivosti te imaju širok raspon stabilnih oksidacijskih stanja.

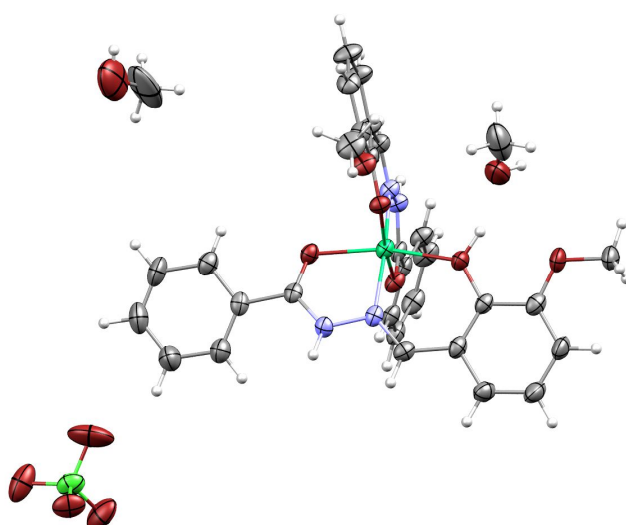
Hidrazoni su izrazito važni spojevi u koordinacijskoj kemiji jer stvaraju brojne stabilne kompleksne spojeve s prijelaznim metalima, pri čemu je ligand  $H_2L$  prisutan u različitim stupnjevima protonacije (kao neutralni,  $H_2L$ , monoprotonirani  $HL^-$ , ili deprotonirani,  $L^{2-}$ , ligand). Tako sintetizirani kompleksni spojevi naviše se koriste u drugim sintetskim reakcijama ili u katalitičkim reakcijama.

U ovom će poglavlju ukratko biti opisani različiti kompleksni spojevi hidrazona s određenim prijelaznim metalima (kobalt(II), nikal(II) i bakar(II)).

### 2.2.1. Kompleksni spojevi kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s hidrazonskim ligandima

Brojne su mogućnosti kompleksnih spojeva prijelaznih metala s hidrazonima. Na slici 3 te na slici 4 prikazane su strukture sintetiziranih i karakteriziranih izostrukturalnih mononuklearnih kompleksnih spojeva prijelaznih metala kobalta(II) i nikla(II), opće formule

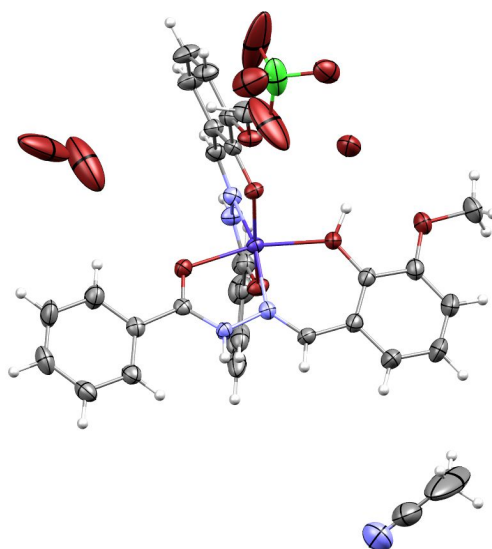
$[M(HL)(H_2L)] \cdot ClO_4 \cdot \text{otapalo}$ . Kompleksni spojevi  $[Ni(HL)(H_2L)] \cdot ClO_4 \cdot 1,5CH_3OH$  (a), zeleni kristalinični produkt, i  $[Co(HL)(H_2L)] \cdot ClO_4 \cdot CH_3CN \cdot 2H_2O$  (b), smeđi kristalinični produkt, dobiveni su sintezom liganda  $H_2L$ , pripremljenim iz 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida i benzhidrazida te soli metala  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , odnosno  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , u smjesi otapala metanol : acetonitril = 1 : 2, pri sobnoj temperaturi miješanjem, pri čemu je nakon sinteze reakcijska otopina ostavljena stajati kako bi se omogućilo polagano isparavanje otapala. Molekulske strukture kompleksnih spojeva potvrđene su difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.



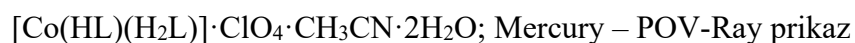
Slika 3. Molekulska struktura mononuklearnog kompleksnog spoja<sup>25</sup>:

$[Ni(HL)(H_2L)] \cdot ClO_4 \cdot 1,5CH_3OH$ ; Mercury – POV-Ray prikaz





Slika 4. Molekulska struktura mononuklearnog kompleksnog spoja<sup>25</sup>:



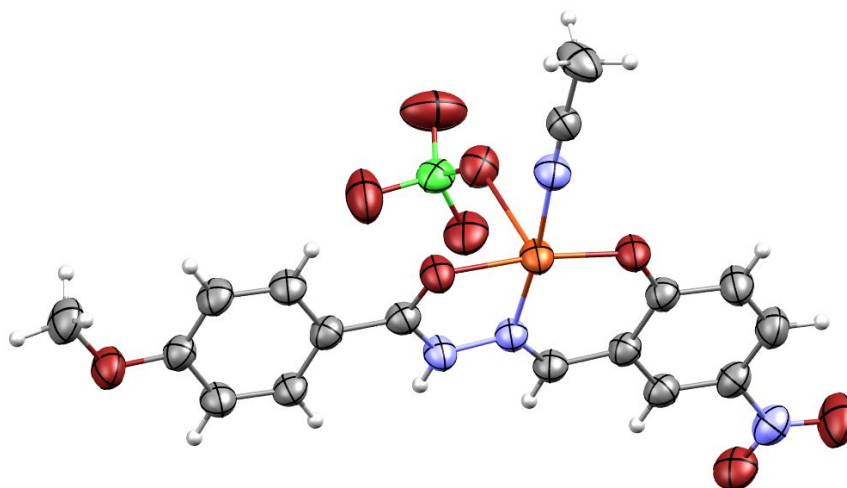
U oba sintetizirana kompleksna spoja dvaju liganda  $\text{H}_2\text{L}$  koordiniraju se tridentatno preko svojih (*ONO*) donornih atoma: karbonilnog kisikova atoma, iminskog dušikova atoma te fenilnog kisikova atoma na svaki metalni centar, pri čemu je pripadajuća geometrija za oba spoja iskrivljeni oktaedar. Ligand  $\text{H}_2\text{L}$  dobar je izbor za sintezu koordinacijskih spojeva zbog prisutnosti nekoliko vrsta donornih atoma (atomi kisika i dušika) i steričke prednosti prilikom koordiniranja istih na metalni centar. Nadalje, metoksi skupina iz 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida omogućuje različite načine povezivanja, primjerice keliranje, monodentatno ili bidentatno.

Otapala i voda kristalno su vezani u strukturi kompleksnog spoja. Kod kompleksnog spoja  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\cdot\text{ClO}_4\cdot 1,5\text{CH}_3\text{OH}$  uočeno je kako se dvije susjedne molekule povezuju vodikovim vezama  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  te  $\pi-\pi$  interakcijama stvarajući pritom centrosimetrični dimer. Nadalje, dimerne strukture dalje stvaraju proširenu jednodimenzionalnu lančanu strukturu. Za razliku od kompleksnog spoja  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\cdot\text{ClO}_4\cdot 1,5\text{CH}_3\text{OH}$ , kompleksni spoj  $[\text{Co}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ne stvara ni dimer, ni lančane strukture, već je jednostavan, mononuklearni kompleksni spoj, pri čemu se zaključuje kako kristalno vezane molekule otapala direktno utječu na intra- i intermolekulsko povezivanje.<sup>25</sup>

Sljedeća dva primjera kompleksnih spojeva odnose se na kompleksne spojeve s bakrom(II). Ion bakra(II) jaka je Lewisova kiselina što uzrokuje stvaranje jakih veza s donornim atomima poput kisika i dušika. Najčešće se sintetiziraju mononuklearni, dinuklearni kompleksni spojevi (iskrivljene) kvadratno-planarne i (iskrivljene) oktaedarske geometrije te polinuklearni kompleksni spojevi.<sup>26</sup> Nastanak pojedinih kompleksnih spojeva ovisi o koncentraciji reaktanata, korištenom otapalu te uvjetima provođenja kemijske sinteze (temperatura i tlak).

Prvi primjer mononuklearnog kompleksnog spoja bakra(II) predstavlja kompleksni spoj  $[\text{Cu}(\text{HahsNO}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)]$  dobiven sintezom iz hidrazonskog liganda s nitro skupinom na aldehidnom dijelu molekule, tj. 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida i 4-metoksibenzhidrazida ( $\text{H}_2\text{ahsNO}_2$ ), uz dodatak  $\text{KOH}(\text{s})$ , u acetonitrilu pri sobnoj temperaturi miješanjem. Potom je dodana sol bakra(II),  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , i reakcijska je smjesa ponovno miješana pri sobnoj temperaturi, pri čemu je stehiometrijski omjer ligand : metal = 1 : 1. Nakon pročišćavanja reakcijske smjese i odvajanja nusprodukta  $\text{KClO}_4$ , sintetiziranom kompleksnom spoju dodan je toluen kako bi se usporila evaporacija otapala. Dobiveni produkt je tamnozeleni kristalinični produkt, dok je iskorištenje reakcije i u ovom slučaju izrazito visoko ( $\eta = 92\%$ ). Također, odgovarajućem jediničnom kristalu određena je molekulska struktura difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (slika 5). Ipak, dobiveni kompleksni spoj nije stabilan. Nakon 1-2 dana, zbog potpune evaporacije otapala, kristalinični produkt postaje amfoteran.<sup>27</sup>

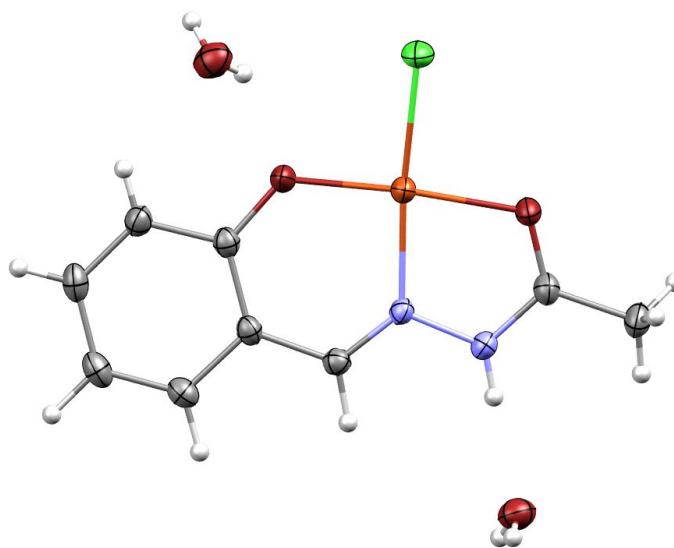
Ligand  $\text{H}_2\text{ahsNO}_2$  kompleksiranjem se koordinira planarno kao tridentatni ligand preko tri vlastita donorna atoma (*ONO*): karbonilnog kisikova atoma, imino dušikova atoma te hidroksilnog kisikova atoma iz fenolnog prstena. Molekula otapala acetonitrila veže se na četvrto koordinacijsko mjesto na metalnom centru planarne strukture molekule preko atoma dušika. Peto koordinacijsko vezno mjesto zauzima perkloratni anion ( $\text{ClO}_4^-$ ), vežući se na metalni centar aksijalno preko kisikova atoma. Koordinacijska geometrija sintetiziranog kompleksnog spoja je iskrivljena kvadratno piramidalna geometrija.<sup>27</sup>



Slika 5. Molekulska struktura mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{HabsNO}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)]_2^{27}$ ; Mercury – POV-Ray prikaz

Drugi je primjer kompleksni spoj bakra(II) i acetohidrazona. Kompleksni spoj  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pripremljen je reakcijom liganda, pripremljenog iz 2-hidroksibenzaldehida i hidrazida etanske kiseline, te bakra(II) iz soli  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , otopinskom sintezom uz refluks u etanolu, u stehiometrijskom omjeru ligand : metal = 1 : 1, pri čemu je dobiven zeleni kristalinični produkt, uz iznimno visoko iskorištenje reakcije ( $\eta = 96\%$ ).<sup>28</sup>

Molekulska struktura mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , potvrđena difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu, prikazana je na slici 6. Monodeprotonirani ligand tridentatno je koordiniran na bakar(II) kao metalni centar preko karbonilnog kisikova atoma, iminskog dušikova atoma te hidroksilnog kisikova atoma. Isto tako, na metalni centar koordiniran je i jedan atom klora, dok su dvije molekule vode kristalno vezane u strukturi kompleksa. Geometrija sintetiziranog kompleksnog spoja je iskrivljena kvadratno-planarna geometrija. Također, unutar kristalne strukture kompleksnog spoja prisutna je opsežna mreža međumolekulskih vodikovih veza ostvarena interakcijama  $\text{N}—\text{H} \cdots \text{O}$ ,  $\text{O}—\text{H} \cdots \text{O}$  i  $\text{O}—\text{H} \cdots \text{Cl}$ , uključujući i kristalno vezane molekule vode.<sup>28</sup>



Slika 6. Molekulska struktura mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{28}$ ; Mercury – POV-Ray prikaz

### 2.2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima

Molibden je prijelazni metal i pripada drugoj prijelaznoj seriji. Zbog svoje mogućnosti postojanja u više oksidacijskih stanja (od  $-2$  do  $+6$ ), vrlo je istraživani element periodnog sustava elemenata, što rezultira velikim brojem sintetiziranih spojeva. Najstabilnija su oksidacijska stanja  $+4$  i  $+6$ , pri čemu je oksidacijsko stanje  $+6$  molibdena najčešće. Nadalje, molibden ima veliku sposobnost stvaranja kompleksnih spojeva s ligandima koji sadrže kisikove, dušikove i sumporove donorne atome, pri čemu je geometrija molekule najčešće oktaedarska.<sup>29</sup>

Molibden je esencijalni metal, a kemija je molibdena zanimljiva jer je velik broj katalitičkih reakcija kataliziran upravo molibdenskim spojevima<sup>30</sup> Isto tako, iznimno je važna njegova enzimska uloga u brojnim biokemijskim reakcijama. Enzimi koji sadrže molibden su reduktaze, oksidaze i dehidrogenaze.<sup>30</sup> Upravo je enzimska uloga molibdena razlog zbog kojeg se danas sve više istražuju sinteza i kompleksni spojevi molibdena koji bi imali mogućnost oponašati aktivnosti i djelovanja molibdoenzima. Također, pažnja je posvećena i sintezi kompleksnih spojeva s ligandima za koje je poznato da posjeduju biološka svojstva, primjerice antitumorna, antivirusna te protuupalna svojstva. Molibdati su najznačajniji spojevi molibdena(VI). Otapanjem u lužinama nastaju  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  ioni ili polioksomolibdati, ovisno o pH vrijednosti

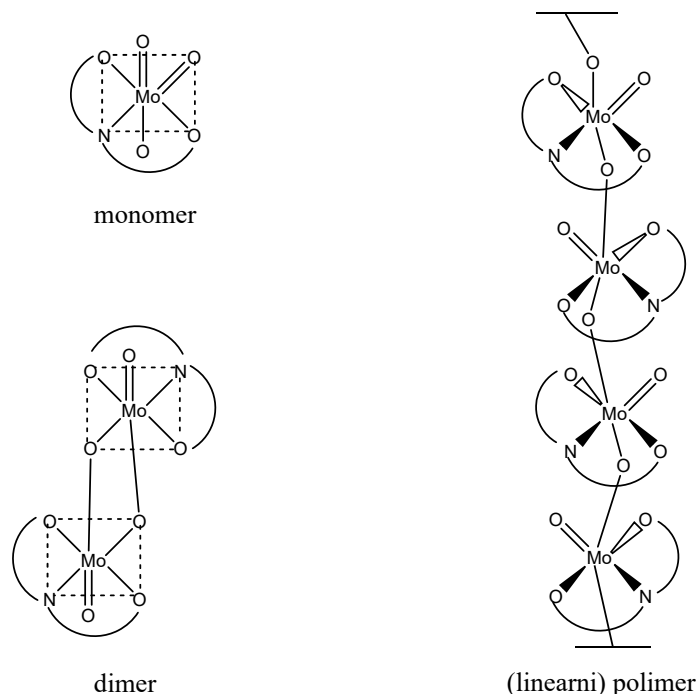
same otopine. Reakcije sinteze obično se izvode u blago kiselim uvjetima pa tako nastaje  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  anion, najčešće iz komercijalno dostupne soli  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kao polazne supstancije.

Svojstva i struktura molibdoenzima ispituju se posredno preko modelnih sustava jer se smatra da oponašaju aktivne centre u biološkim sustavima. Kao takvi često se koriste upravo dioksomolibdenski(VI) kompleksni spojevi, koji sadrže  $\text{cis-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgru, sa Schiffovim bazama kao ligandima, pri čemu oponašaju koordinacijsku sferu molibdena u biološkim sustavima. Isto tako, kompleksni spojevi molibdena(VI) imaju veliku primjenu kao katalizatori u raznim industrijskim katalitičkim reakcijama, primjerice (ep)oksidacija olefina i oksidacija sulfida.

Ovisno o načinu provođenja sintetske reakcije, odabiru ishodnih spojeva (izvor molibdena i ligand) te postavljanju reakcijskih uvjeta, kompleksni spojevi molibdena(VI) sa Schiffovim bazama kao ligandima, mogu se općenito klasificirati u tri skupine kompleksnih spojeva: mononuklearni kompleksni spojevi, dinuklearni kompleksni spojevi i polinuklearni kompleksni spojevi.<sup>31</sup> Često se kao ishodni spojevi molibdena upotrebljavaju organomolibdenovi kompleksni spojevi, pr.  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  ili  $[\text{MoO}_2\text{X}_2]$  (X - halogeni), koji su ujedno izvori  $\{\text{cis-MoO}_2\}^{2+}$  jezgre, koji sa Schiffovim bazama kao ligandima (najčešće s *ONO* ili *ONS* donornim atomima) stvaraju kompleksne spojeve opće formule  $[\text{cis-MoO}_2(\text{L})(\text{D})]$  ili  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$ .<sup>32</sup>

Mononuklearni kompleksni spoj ima opću formulu  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{D})]$ , pri čemu je D donorna molekula: najčešće koordinirana molekula otapala kovalentno vezana na šesto koordinacijsko mjesto, pr. metanol ili etanol, dok L predstavlja ligand, pri čemu se najčešće koristi odgovarajući deprotonirani tridentatni hidrazonski ligand. Osim molekule otapala, na šesto koordinacijsko mjesto molibdenskog metalnog centra mononuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) može se vezati i neka druga donorna molekula kao monodentatni neutralni ligand, pr. piridin. Primjerice, sintezom molibdena(VI) i 3-metoksisalicilaldehida baziranim (*ONO*) ligandom, uz dodatak piridina u reakcijsku smjesu, molekula piridina veže se na šesto koordinacijsko mjesto, dok se molekula otapala ne veže. Naime, prilikom kompleksiranja dolazi do izravne kompeticije molekula otapala metanola i molekula piridina za šesto koordinacijsko mjesto molibdenskog metalnog centra.<sup>33</sup> Dinuklearni kompleksni spoj je spoj opće formule  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_2$ , ili  $[(\text{MoO}_2(\mu\text{-O})(\text{L}))]_2$  s dvostruko premoštenim atomom kisika. Premoštenje najčešće nastaje vezanjem fenolnog kisika na atom molibdena ili dodatkom 4,4-bipiridina koji djeluje kao premošćujući ligand preko kojeg se vežu dva atoma molibdena na

dušikov atom (slika 7). Također, često nastaju i polinuklearni kompleksni spojevi formule  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$ , pri čemu je polimerizacija ostvarena najčešće preko terminalnog kisikova atoma, pri čemu se kao otapala koriste slabi donori (pr. acetonitril, diklormetan i sl.).<sup>31</sup>



Slika 7. Koordinacijska geometrija mononuklearnih, dinuklearnih te polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima i (ONO) donornim atomima<sup>31</sup>

Sinteza navedenih kompleksnih spojeva najčešće se provodi izravno vezanjem Schiffove baze, najčešće hidrazona, kao tridentatnog liganda koji se koordinira preko tri vlastita donorna atoma, dok se kao izvor  $\text{cis-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgre najčešće koriste  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  ili  $[\text{MoO}_2\text{X}_2]$  (X-halogenid). Ako je ligand (aroil)hidrazon, isti se tridentatno koordinira kao dvostruko deprotonirani ligand ( $\text{L}^{2-}$ ) na molibden(VI) kao metalni centar preko karbonilnog (keto/enolnog) atoma kisika, iminskog atoma dušika i fenolnog atoma kisika. Najčešće se postiže oktaedarska koordinacija oko metalnog centra molibdena(VI). Kod mononuklearnih kompleksnih spojeva oktaedarska koordinacija postiže se vezanjem donorne molekule (D) na šesto koordinacijsko mjesto metalnog centra, dok kod dinuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva šesto koordinacijsko mjesto najčešće zauzima terminalni kisikov atom (slika 7), pri čemu se polimerizacija ostvaruje  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$  interakcijama. Donorna molekula (D) može se ukloniti spontano ili termičkim te mehanokemijskim putem, pri čemu mogu nastati ili pentakoordinirani spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L})]$  ili polinuklearni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$ . Dodatna je prednost što se pentakoordinirani spoj može koristiti kao prekursor za daljnju sintezu

molibden(VI) kompleksnih spojeva zbog svoje koordinacijske nezasićenosti. Isto tako, polimerizacija, kao i dimerizacija, mogu se odvijati i preko atoma susjednih molekula kompleksnih spojeva, ako Schiffova baza vezana na Mo(VI) centar u svojoj strukturi sadrži funkcionalne skupine preko kojih se može odvijati polimerizacija ili dimerizacija. Sama polimerizacija i dimerizacija kompleksnih spojeva najčešće se odvijaju u uvjetima kada se kao otapalo koriste slabi donori (pr. acetonitril, diklormetan i sl.).

Izravna, makroskopska razlika mononuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) različita je boja određene koordinacijske skupine kompleksnih spojeva. Naime, vrlo su često produkti polinuklearnih kompleksnih spojeva tamnije boje (smeđa, tamno smeđa), dok su produkti mononuklearnih kompleksnih spojeva većinom svjetlije boje, najčešće od žute do žutonarančaste boje. Boja dobivenih produkata ovisi o načinu koordinacije prilikom kompleksiranja, korištenom otapalu, uvjetima reakcije, ligandima, svojstvima istih te supstituenima vezanim na ligandima i njihovim svojstvima. Dakle, boja određenog kompleksnog spoja može biti izravni, makroskopski indikator, ali nikako sigurna potvrda istog.

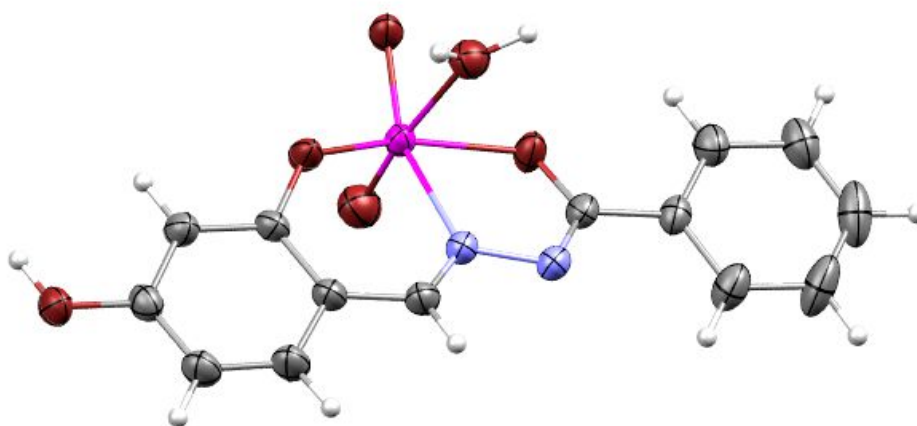
Kao najjednostavnija eksperimentalna nedestruktivna metoda analize kompleksnih spojeva prijelaznih metala, pa tako i kompleksnih metala molibdena(VI), je infracrvena spektroskopska analiza (IR). IR analizom utvrđeno je kako mononuklearni kompleksni spojevi,  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{D})]$  pokazuju dvije karakteristične apsorpcijske vrpce u IR spektru u području valnih brojeva od 890 do 940  $\text{cm}^{-1}$ , a odgovaraju simetričnom i antisimetričnom istezanju veze ( $\nu(\text{MoO}_2)$ ) *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgre. Ako je na šestom koordinacijskom mjestu metalnog centra vezana molekula otapala, pr. metanol, uočava se karakteristična vrpca pri 1020  $\text{cm}^{-1}$ , dok će karakteristična vrpca vezanog etanola u IR spektru biti vidljiva pri 1046  $\text{cm}^{-1}$ . Dakle, ako se kao otapalo prilikom sinteze kompleksnih spojeva koristi metanol ili etanol, nastaje mononuklearni kompleksni spoj jer iste pripadaju jače koordinirajućim otapalima, za razliku od acetonitrila ili diklormetana, koji su slabo koordinirajuća otapala.<sup>33</sup> Molekula otapala acetonitrila ne veže se na metalni centar te kompleksni spoj polimerizira. Ako se kao otapalo koristi acetonitril, karakteristična vrpca istezanja nalazi se pri 2252  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>31</sup> Zbog toga polinuklearni kompleksni spojevi obično sadrže samo jedan vibracijski maksimum istezanja veze ( $\nu(\text{MoO})$ ) u frekvencijskom području od 910 do 950  $\text{cm}^{-1}$  te jednu široku vibracijsku vrpcu od 800 do 850  $\text{cm}^{-1}$ , pri čemu potonja upućuje na polimerizaciju  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$  interakcijama.<sup>31,34</sup> Isto tako, do polimerizacije može doći stvaranjem kovalentne veze između dušikova atoma izonikotinoilske skupine liganda jedne molekule, koja upotpunjuje šesto koordinacijsko mjesto

na molibdenskom metalnom centru susjedne molekule. U IR spektru pojavljuje se nova vibracijska vrpca istezanja veze ( $\nu_{as}(\text{O}=\text{Mo}-\text{N}_{\text{izonikotinoil}})$ ) pri  $907\text{ cm}^{-1}$ , dok široka vrpca pri  $800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  karakteristična za  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$  interakciju izostaje. Navedenim povezivanjem mononuklearnih kompleksnih nastaju tzv. cik-cak koordinacijski polimeri.<sup>16</sup> S druge strane, ako mononuklearni kompleksni spoj sadrži piridoksalnu skupinu, međusobno povezivanje molibdenskih metalnih centara omogućeno je međusobnim povezivanjem hidroksilnih skupina.<sup>17</sup>

Sljedeća je pouzdana metoda analize kompleksnih spojeva termogravimetrijska analiza (TGA analiza), pri čemu se uzorak kompleksnog spoja postupno zagrijava do temperature od oko  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Metoda je destruktivna, pri čemu ista prikazuje raspad kompleksnog spoja u određenom broju koraka. Analiza raspada mononuklearnih kompleksnih spojeva prikazuje raspad spoja u nekoliko jasno razlučivih koraka. Također, kao dodatna potvrda nastanka mononuklearnog kompleksa izlazak je labilne molekule otapala kovalentno vezane na šesto koordinacijsko mjesto molibdenskog metalnog centra, pri nižim temperaturama zagrijavanja kompleksnog spoja prilikom provedbe analize. Raspad polinuklearnih kompleksnih spojeva pokazuje raspad istog u više međusobno nerazlučivih koraka jer su međuprodukti termički nestabilni.

Ako se prilikom otopinske sinteze kompleksnih spojeva ne koriste suha otapala (pr. suhi metanol), već otapala u kojima je prisutna vlaga, vrlo lako dolazi do vezanja molekula vode prisutnih u otapalu na šesto koordinacijsko mjesto metalnog centra. Na slici 8 naveden je primjer mononuklearnog kompleksnog spoja molibdena(VI) sa 2,4-dihidroksibenzaldehid baziranim ligandom. Otopinskom sintezom uz refluks u metanolu nastaje mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{dhh})(\text{MeOH})]$ . Na molibdenski metalni centar ligand se tridentatno veže preko vlastita tri donorna atoma (*ONO*), dok je na šestom koordinacijskom mjestu kovalentno vezana molekula otapala metanola. Ipak, u istim reakcijskim uvjetima provedbe sinteze, ali uz promjenu otapala (etanol umjesto metanola), nastaje mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{dhh})(\text{H}_2\text{O})]$  (slika 8), pri čemu se na šesto koordinacijsko mjesto molibdenskog(VI) centra u kompleksnom spoju ne veže molekula otapala etanola, već se veže molekula vode.

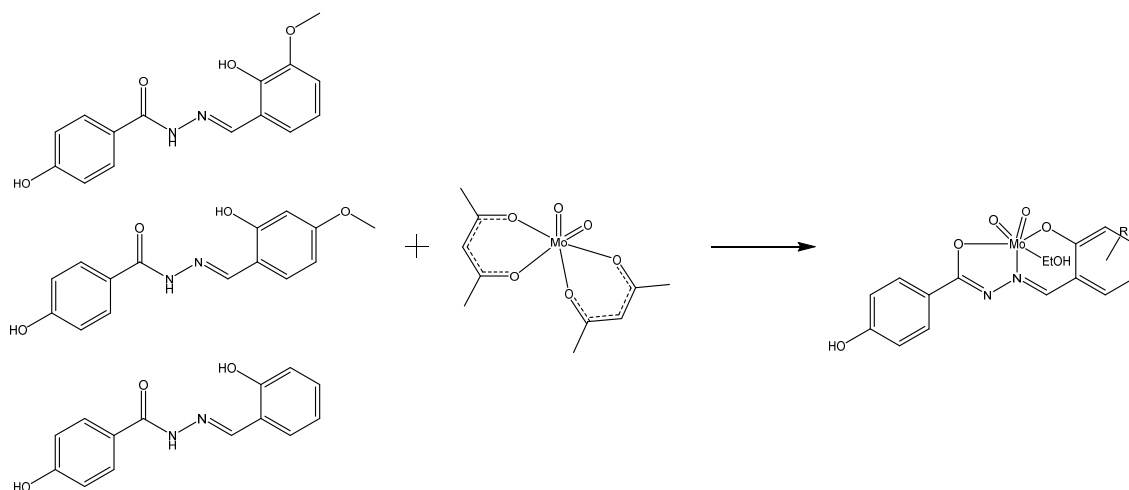




Slika 8. Molekulska struktura mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{dhbh})(\text{H}_2\text{O})]^{35}$ ;  
Mercury – POV-Ray prikaz

Vežanje molekule vode na šesto koordinacijsko mjesto istovremeno je poželjno i nepoželjno. Poželjno je u smislu mogućnosti raznolikosti kompleksnih spojeva, ali nepoželjno u smislu primjene takvih kompleksnih spojeva u industriji. Naime, kod kompleksnih spojeva u kojima je na šesto koordinacijsko mjesto vezana molekula vode, umjesto molekule metanola ili etanola, smanjuje se njihova katalitička aktivnost zbog jačih donornih svojstava vode u odnosu na metanol ili etanol.<sup>35</sup>

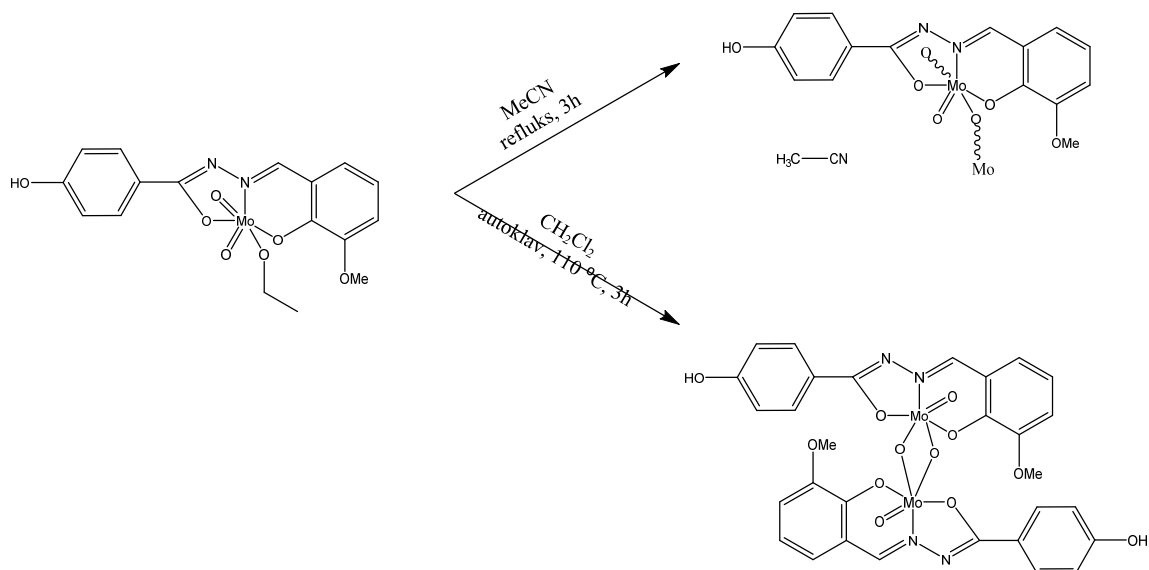
Zbog *trans*-utjecaja terminalnog kisikovog atoma, mononuklearne kompleksne spojeve moguće je podvrgnuti jednostavnoj supstituciji otapala. Naime, veza Mo–O (pr. iz otapala MeOH ili EtOH) znatno je slabija (labilnija) te može doći do zamjene otapala na šestom koordinacijskom mjestu ili polimerizacije kompleksnog spoja.<sup>31</sup> Primjerice, reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  s hidrazonima u suhom etanolu kao otapalu sintetizirana su tri mononuklearna kompleksna spoja, opće formule  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$  (shema 5).<sup>36</sup> Dolazi do kompleksiranja između *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgre i dvostruko deprotoniranog hidrazonskog liganada ( $\text{L}^{2-}$ ), koordiniranog tridentatno preko vlastitih (*ONO*) donornih atoma na molibdenski metalni centar. Dvostruko deprotoniranim ligandom omogućena je kompenzacija naboja između *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgre. Stvara se oktaedarska geometrija, koju upotpunjava kovalentno vezana molekula otapala etanola na šestom koordinacijskom mjestu metalnog centra.



Shema 5. Sinteza mononuklearnih kompleksnih spojeva  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2,3})(\text{EtOH})]^{36}$

Mononuklearni kompleksni spojevi mogu se u principu jednostavno prevesti u dinuklearne i polinuklearne kompleksne spojeve, primjerice zagrijavanjem mononuklearnog spoja na odgovarajućoj temperaturi, zamjenom otapala prilikom sinteze ili zagrijavanjem mononuklearnog kompleksa u otapalu koji je slabi donor (npr. acetoniril ili diklormetan).<sup>31</sup>

Konkretno, u prethodnom primjeru iz istih polaznih spojeva sintetiziran je i polinuklearni kompleksni spoj, otopinskom sintezom uz reflux, ali kao otapalo korišten je acetonitril (slabo donorno otapalo) jer je cilj bio dobiti veće i kompleksnije strukture. Pripravljene polinuklearne kompleksne spojeve sadrži premoštenje preko jednog od okso-atoma kisika (shema 6).<sup>36</sup> Sintetizirani polinuklearni kompleksni spoj kristalizira kao solavat, sa solvatiranom molekulom otapala, ali ista vrlo brzo izlazi iz strukture spoja. S druge strane, na shemi 6 prikazan je i izolirani dinuklearni kompleksni spoj dobiven strukturnom transformacijom solvotermalnim postupkom prethodno sintetiziranog mononuklearnog kompleksnog spoja, pri povišenoj temperaturi i tlaku, pri čemu je kao otapalo korišten diklormetan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>36</sup> Također, u prisustvu jakih donora (pr. dimetilformamid, DMF), dinuklearni kompleksni spojevi mogu se strukturnim transformacijama istih vratiti u mononuklearne kompleksne spojeve.



Shema 6. Prikaz strukturnih transformacija mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{EtOH})]$  u polinuklearni kompleksni spoj i dinuklearni kompleksni spoj<sup>36</sup>

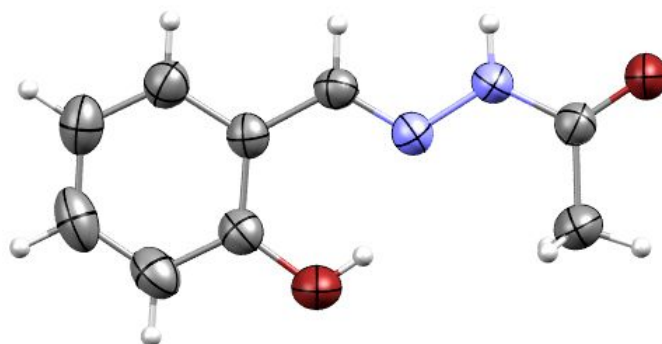
Isto tako, strukturne transformacije sintetiziranih kompleksnih spojeva  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$  ispitane su i zagrijavanjem istih u kontroliranoj atmosferi. Pomoću termogravimetrijske analize mononuklearnih kompleksnih spojeva dobivene su informacije o termičkoj postojanosti i temperaturama desolvatacije. Nakon provedene strukturne transformacije dobiveni praškasti produkt podvrgnut je difrakciji rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, čime je uočeno kako zagrijavanjem uzorak postaje amorfan. Infracrvenom spektroskopskom analizom potvrđeno je kako se radi o polinuklearnom kompleksnom spoju koji nije solvatiran. Nadalje, izostankom karakteristične vibracijske vrpce ( $\nu(\text{O}=\text{Mo}-\text{O})$ ) pri  $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  potvrđeno je kako je molibdenski metalni centar koordinacijski zasićen molibdenskim metalnim centrom druge, povezane molekule kompleksnog spoja.<sup>36</sup>

Iz svega navedenog, vidi se kako koordinacijska kemija prijelaznih atoma voli kompleksiranje metalnih centara Schiffovim bazama, konkretno (aroil)hidrazonima, zbog njihovih svojstava, mogućnosti stvaranja intra- i intermolekulskih interakcija, steričkog utjecaja i velike mogućnosti primjene, kako samih liganada, tako i sintetiziranih kompleksnih spojeva. Ovisno o uvjetima sinteze, korištenim otapalima i pripravljenim ligandima, nastaju različiti mononuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi.

Konkretno, prilikom pripreve kompleksnih spojeva molibdena(VI) najčešće se radi o hidrazonskim kompleksnim spojevima. Kao polazni reaktanti prilikom sinteze hidrazona, koji

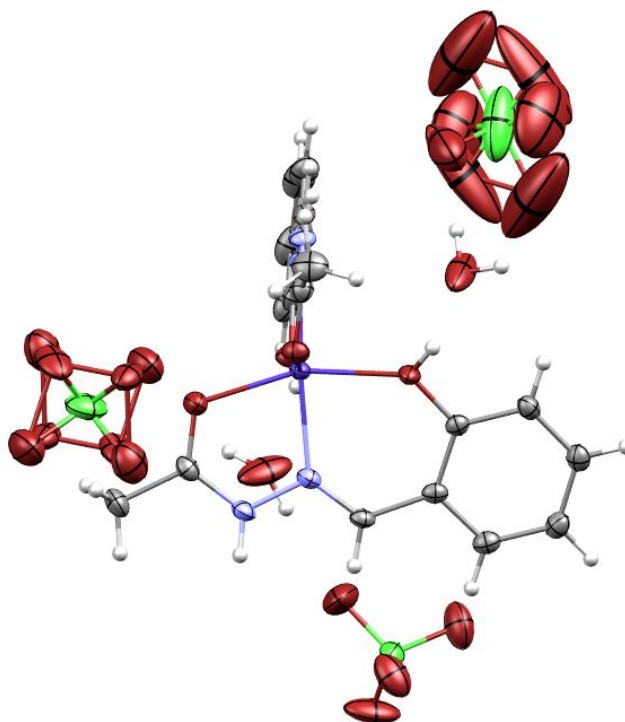
će se vezati na metalni centar, koriste se veće molekule, primjerice 2,4-dihidroksibenzaldehid, 3-hidroksibenzaldehid, 4-aminobenzhidrazid, izonikotinhidrazid i drugi, kako bi steričke smetnje bile što manje, a kompleksiranje, međusobna mogućnost stvaranja interakcija, kao i sama stabilnost dobivenih kompleksnih spojeva što veća zbog daljnje primjene istih.

Upravo zbog navedenog, u ovom radu cilj je bio postići *plot twist* u smislu maksimalnog smanjenja veličine liganda, hidrazona koji će se potencijalno kompleksirati na molibdenski metalni centar, a da svojstva, stabilnost kompleksnih spojeva, kao i mogućnost međusobnih strukturnih transformacija spojeva ostane i dalje omogućena. Razlog više, kao i dodatna motivacija, bili su što pretragom CSD baze podataka nije pronađen hidrazon sintetiziran kao derivat hidrazida mravlje kiseline, kao niti jedan kompleksni spoj molibdena(VI), koji sadrži derivate hidrazida mravlje kiseline kao ligand. Naime, u CSD bazi podataka pronađeni su samo slični hidrazoni i kompleksni spojevi. Kao neki primjeri navedeni su jedan hidrazonski ligand, pripravljen iz acetohidrazida i 2-hidroksibenzaldehida (slika 9), te mononuklearni kompleksni spoj kobalta(II) i hidrazonskim ligandom, kao derivatom acetohidrazida (slika 10), pri čemu su upravo takvi spojevi bili nit vodilja.<sup>28,37,38</sup>



Slika 9. Molekulska struktura hidrazonskog liganda pripravljenog iz acetohidrazida<sup>37</sup>;

Mercury – POV-Ray prikaz



Slika 10. Molekulska struktura mononuklearnog kompleksnog spoja kobalta(II) s derivatom acetohidrazida,  $[\text{Co}(\text{HL})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>38</sup>; Mercury – POV-Ray prikaz

Eksperimentalno će biti predstavljeni tridentatni ligandi, koji su s jedne strane potpuno *ogoljeni* benzenskog prstena, sintetizirani iz hidrazida mravlje kiseline i 2-hidroksibenzaldehida ili 2-hidroksi-5nitrobenzaldehida, što znači da sintetizirani hidrazoni uzrokuju puno veće steričke smetnje, smanjuje se brzina kemijske reakcije, a energija raste. Također, tendencija međusobnog povezivanja i stabilnosti takvih liganada, kao i kompleksnih spojeva teoretski je manja jer se s jedne strane nalazi aromatski prsten, ili aromatski prsten s nitro skupinom ( $-\text{NO}_2$ ) kao dodatnim supstituentom, dok se s druge strane liganda nalazi samo atom vodika. Ipak, sintetizirani hidrazoni imaju mogućnost vezanja na molibdenski metalni centar preko karbonilnog kisikova atoma, iminskog dušikova atoma te hidroksilnog kisikova atoma. Cilj je sintetizirati i karakterizirati mononuklearne i polinuklearne komplekse spojeve molibdena(VI) koristeći tako strukturno *ogoljene* hidrazone kao ligande, kao i provesti strukturne transformacije spojeva te ispitati stabilnost sintetiziranih spojeva.

Također, daljnji je cilj omogućiti primjenu tako jednostavnih i strukturno malenih liganada i sintetiziranih kompleksnih spojeva s molibdenom(VI) primijeniti kao potencijalne katalizatore u katalitičkim reakcijama.

## 2.3. Sinteze

### 2.3.1. Otopinska sinteza

Otopinska sinteza pripada konvencionalnim oblicima kemijske sinteze i još je uvijek najzastupljeniji i najjednostavniji način provedbe sintetske reakcije. Reakcija se odvija u tekućoj fazi, u kojoj su prethodno i ligand i/ili sol određenog metala otopljeni u odgovarajućem otapalu. Reakcija se najčešće odvija pri povišenoj temperaturi. Visoke koncentracije ioniziranih reaktanata u otopini, kationa metala i deprotoniranih (organskih) liganada, dovode do istovremenih homogenih reakcija u otopini. Dobiveni produkti mogu nastati i istaložiti tijekom trajanja same kemijske reakcije ili mogu taložiti nakon provedene reakcije hlađenjem reakcijskog sustava. Cilj je dobiti *čist* i potencijalno kristalinični oblik produkta te se često primjenjuju metode uparavanja i/ili dodatnog pročišćavanja reakcijske otopine kako bi se istaložio željeni produkt, uz što bolje iskorištenje reakcije.

Iako je klasična otopinska sinteza još uvijek najpristupačniji oblik sinteze u praksi, sadrži brojne mane. Naime, potrebno je koristiti velike količine otapala, koja potencijalno mogu biti opasna za ljudsko zdravlje, a predstavljaju i veliki ekološki problem prilikom odlaganja. Nadalje, utrošena je energija velika što ekonomski, primjerice u industriji, nije isplativo. Također, i uloženo je vrijeme potrebno za provedbu sintetske reakcije veliko (minimalno nekoliko sati). Uz sintetizirane željene produkte vrlo često nastaju i nusprodukti, pri čemu je izolacija željenog spoja teža, a iskorištenje reakcije niže.

Zbog svega navedenog, danas se sve češće koriste ekološki prihvatljiviji načini kemijske sinteze poput mehanokemijske sinteze, solvothermalne sinteze ili sonokemije. Također, sve se više nastoji slijediti koncept „zelene kemije“, relativno nove grane kemije koja se bavi istraživanjem novih i poboljšanjem postojećih kemijskih metoda te objašnjavanjem i prihvaćanjem kemijskih procesa i proizvoda, koji u procesu rada smanjuju ili eliminiraju upotrebu i/ili proizvodnju štetnih i otrovnih tvari i otapala, opasnih za ljudsko zdravlje i okoliš.

### 2.3.2. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza obuhvaća reakcije sinteze što su potaknute unosom mehaničke energije. Kako bi se mehanička energija unijela u sustav, reaktanti u čvrstom agregacijskom

stanju stavljaju se u reakcijske posude koje su napravljene od različitih metala, primjerice čelika, teflona ili prozirne plastike. Zatim se dodaju kuglice za mljevenje te se posude potom postavljaju na specijalizirane mlinove gdje osciliraju pod određenim frekvencijama. Reakcija se provodi mljevenjem u kugličnom mlinu, često bez upotrebe otapala zbog dobrog izravnog miješanja reaktanata i razvijanja velike energije. Mljevenjem se, osim veličine čestica materijala, mijenjaju i njihova fizikalno-kemijska svojstva. Osim suhog mljevenja (NG, eng. *neat grinding*), koje se odlikuje nekorištenjem otapala, često se kao načini mehanokemijske sinteze koriste i tekućinom potpomognuto mljevenje (LAG, eng. *liquid-assisted grinding*) te mljevenje potpomognuto ionskom tekućinom (ILAG, eng. *ion- and liquid-assisted grinding*).<sup>39</sup> I dalje se podrazumijeva mljevenje reaktanata u čvrstom agregacijskom stanju, ali uz dodatak minimalne količine otapala ili ionske tekućine, kako bi se reakcija usmjerila i ubrzala te kako bi se postigla veća pokretljivost molekula reaktanata ili ako se reakcija ne može provesti na drugačiji način.

Brojne su prednosti mehanokemijske sinteze. Vrijeme utrošeno za sintezu željenog produkta puno je kraće, a s obzirom na kraće vrijeme, potrebno je uložiti manje energije, dok je iskorištenje reakcije puno veće, u usporedbi sa sintezom istog produkta u otopini. Nadalje, prednost je nekorištenje dodatnih metoda obrađivanja i pročišćavanja produkata. Najveće su prednosti mehanokemijske sinteze u budućnosti, uz poštivanje pravila zelene kemije, učinkovitost, obnovljivost te veća ekološka prihvatljivost uz znatno smanjenje zagađenja okoliša jer se eliminira korištenje skupih otapala i reducira se stvaranje otpada. Ipak, i danas se postavlja pitanje kako pratiti tijek mehanokemijske reakcije. Za otopinsku sintezu poznato je dosta metoda praćenja napretka kemijske reakcije. Za mehanokemijske procese općenito, pa tako i mehanokemijsku sintezu, danas se vrlo aktivno razvijaju brojne odgovarajuće metode praćenja tijekom mehanokemijske reakcije. Naime, jedan od najvećih problema prilikom provedbe mehanokemijskih reakcija, s obzirom da se odvijaju u zatvorenim i neprozirnim posudicama, nemogućnost je praćenja tijekom kemijske reakcije bez zaustavljanja i otvaranja reakcijskih posudica.<sup>40</sup> Time je nemoguće dobiti realan prikaz tijekom kemijske reakcije jer zaustavljanje kemijske reakcije, tj. mljevenja nužno ne znači da je kemijski proces završen. Upravo zbog navedenog praćenje kemijskih procesa na takav način ne mora uvijek dati dobre rezultate.

Danas se vrlo uspješnom metodom za trenutno praćenje mehanokemijskih reakcija smatra sinkotronska difrakcija rendgenskog zračenja na praškastom uzorku<sup>41</sup> ili laboratorijske tehnike

Ramanove spektroskopije<sup>42</sup>. Naime, u realnom vremenu može se pratiti tijek kemijske reakcije za vrijeme mljevenja bez potrebe da se pokus zaustavlja, brzinu kemijske reakcije, stvaranje i kidanje raznih kemijskih veza, utjecaj pojedinih reaktanata u reakcijskom sustavu te stvaranje produkata i dobiti bolji uvid u reakcijske mehanizme te saznati zašto i kako se reakcije odvijaju, čime se isto tako stvaraju dodatne mogućnosti optimiziranja reakcija, primjerice za razne industrijske procese.

Mehanokemijska sinteza danas se primjenjuje u kemijskoj, farmaceutskoj, prehrambenoj industriji i medicinskoj kemiji, za sintezu nanomaterijala, metalnih oksida i kompleksa, u sintezi polimera i razvoja lijekova.

### 2.3.3. Solvotermalna sinteza

Solvotermalna i hidrotermalna sinteza uključuju provođenje heterogene kemijske reakcije u prisutnosti vode ili nekog drugog anorganskog ili organskog otapala pri visokom tlaku i temperaturi u hermetički zatvorenom sustavu. U takvim uvjetima dolazi do otapanja i reakcije između reaktanata koji su netopljivi pri uobičajenim postupcima sinteze ili ne reagiraju pri istima. Naime, visok tlak i visoka temperatura omogućuju bolju topljivost i veću reaktivnost samih spojeva u reakcijskoj smjesi, smanjuje se viskoznost otapala, pojačavaju se difuzijski procesi, pokretljivost je iona veća i dolazi do boljeg miješanja reaktanata te nastajanja i kristalizacije produkta u jednom koraku.<sup>43,44</sup> Gustoća, toplinska vodljivost, toplinski kapacitet, ionski produkt, dielektrična konstanta jako ovise o promjeni tlaka i temperature.

Često zbog uvjeta provođenja solvotermalne sinteze nastaju različiti produkti, u odnosu na uobičajenu otopinsku sintezu. Također, zbog uvjeta visokog tlaka i visoke temperature omogućena je izolacija i kinetički metastabilnih faza, a ne samo termodinamički povoljnih produkata. Solvotermalna i hidrotermalna sinteza danas se uspješno koriste u sintezi anorganskih i organskih materijala, koordinacijskih polimera, za razne kristalizacijske procese dobivanja kompleksnih spojeva i monokristalnih uzoraka istih te zeolita.



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Kemikalije i otapala upotrijebljeni u eksperimentalnom radu analitičke su čistoće, komercijalno dostupni te su korišteni bez prethodnog pročišćavanja (tablica 1).

Tablica 1. Korištene kemikalije i otapala.

<b>kemikalija</b>	<b>proizvođač i čistoća</b>
2-hidroksibenzaldehid (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	<i>Merck</i>
2-hidroksi-5-nitrobenzaldehyd (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub> )	<i>Sigma-Aldrich</i>
hidrazid mravlje kiseline (CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O)	<i>Acros Organics, 90 %</i>
amonijev heptamolibdat tetrahidrat (NH <sub>4</sub> )Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	<i>Merck, p.a</i>
pentan-2,4-dion (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	<i>CARLO ERBA Reagents, p.a.</i>
dušična kiselina (HNO <sub>3</sub> ), 10%	<i>GRAM-MOL, min. 65,0 %, p.a.</i>
metanol (CH <sub>3</sub> OH)	<i>GRAM-MOL, min. 99,5%, p.a.</i>
etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	<i>GRAM-MOL, 96 %, p.a.</i>
acetonitril (MeCN)	<i>CARLO ERBA Reagents, p.a.</i>
voda (H <sub>2</sub> O)	destilirana voda

## 3.2. Metode

### 3.2.1. IR-ATR spektroskopska analiza

Karakterizacija svih priređenih spojeva provedena je infracrvenom spektroskopskom analizom metodom prigušene totalne refleksije (IR-ATR, eng. *Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy*) na spektrometru *PerkinElmer Spectrum Two FT-IR* te *The Thermo Scientific Nicolet™ iS™5 FT-IR* spektrometru s dijamantnim UATR dodatkom. Prethodno pripremljeni uzorci nanoseni su na dijamantni refleksijski element. Svi uzorci snimljeni su u području valnih brojeva od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $400\text{ cm}^{-1}$ , uz spektralno razlučivanje od  $4\text{ cm}^{-1}$ . IR spektri obrađeni su u programu *OMNIC 9.2.86* kao ovisnost transmitancije uzorka o valnom broju.

### 3.2.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA, eng. *Thermogravimetric Analysis*) provedena je na instrumentu *Mettler Toledo AG - TGA/SDTA851e*. Mjerenja su provedena u posudicama od aluminijeva oksida,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , u struji kisika, pri čemu je protok plina iznosio  $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ , a brzina zagrijavanja  $10\text{ °C min}^{-1}$ . Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 25 do 600 °C. Rezultati su obrađeni programom *Mettler Toledo STARe Evaluation Software 16.30*.

### 3.2.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija

Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC, eng. *Differential Scanning Calorimetry*) provedena je na uređaju *Mettler Toledo DSC823e*. Mjerenja su provedena u aluminijskim posudicama, u struji dušika, uz brzinu zagrijavanja  $10\text{ °C min}^{-1}$ . Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 25 do 400 °C. Rezultati su obrađeni programom *Mettler Toledo STARe Evaluation Software 16.30*.

### 3.2.4. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Molekulske i kristalne strukture liganda  $\text{H}_2\text{L}^1$  te kompleksnih spojeva  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$  određene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD, eng. *Single Crystal X-ray Diffraction*) na uređaju *Rigaku XtaLAB Synergy (Dualflex* izvor,  $\text{Cu K}\alpha$  zračenje,  $\lambda = 1,54184\text{ \AA}$ , *HyPix* detektor) na Zavodu za opću i

anorgansku kemiju, Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu (Edi Topić, mag. chem.), dok su geometrijski parametri i strukturni modeli prikazani programom *Mercury 4.3.0.*, a slike modela izrađene u programu *POV-Ray v3.7.*

### 3.3. Priprava ishodnih spojeva

#### 3.3.1. Sinteza liganda $H_2L^1$

U jednogrloj tikvici s okruglim dnom od 100 mL, pri sobnoj temperaturi, otopi se 0,25 g (4,09 mmol) hidrazida mravlje kiseline ( $CH_4N_2O$ ) u 50 mL metanola. U dobivenu otopinu doda se 0,50 g (428,82  $\mu$ L; 4,09 mmol) 2-hidroksibenzaldehida ( $C_7H_6O_2$ ) ( $n$  (hidrazid) :  $n$  (aldehid) = 1 : 1). Reakcijska otopina refluksira se dva sata. Potencijalne nečistoće se ofiltriraju. Dobivena bistra, bezbojna otopina prelije se u staklenu čašu od 100 mL, prekrije parafilmom te se iglicom izbuši nekoliko rupica kako bi se omogućila spora evaporacija otapala pri sobnoj temperaturi. Hlađenjem nastaje kristalinični produkt bijele boje, ligand  $H_2L^1$ . Dobiveni produkt ofiltrira se nakon 20-24 sata, a matičnica se ostavi kako bi produkt i dalje kristalizirao.

Kristalinični produkt bijele boje ( $m = 0,43$  g,  $\eta = 64$  %). IR-ATR: 3349  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (–N–H)), 3100-3000  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (=C–H)), 1670  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (–C=O<sub>aldehid</sub>)), 1611  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (–C=N<sub>imin</sub>)), 1487  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (–C=C<sub>aromat</sub>)), 1375  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (=C–N)), 1278  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (–C–O<sub>fenol</sub>)). DSC termogram prikazuje endotermni minimum (početak taljenja) pri 185,76 °C,  $E = 28.88$  kJ mol<sup>-1</sup>.

#### 3.3.2. Sinteza liganda $H_2L^2$

U jednogrloj tikvici s okruglim dnom od 100 mL, pri sobnoj temperaturi, otopi se 0,50 g (2,99 mmol) 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehyda u 50 mL metanola. U dobivenu otopinu doda se 0,18 g (2,99 mmol) hidrazida mravlje kiseline ( $CH_4N_2O$ ) ( $n$  (hidrazid) :  $n$  (aldehid) = 1 : 1). Reakcijska otopina refluksira se dva sata. Potencijalne nečistoće se ofiltriraju. Dobivena bistra, žuta otopina prelije se u staklenu čašu od 100 mL, prekrije parafilmom te se iglicom izbuši nekoliko rupica kako bi se omogućila spora evaporacija otapala pri sobnoj temperaturi. Hlađenjem taloži praškasti produkt žute boje, ligand  $H_2L^2$ . Dobiveni produkt ofiltrira se nakon 24 sata, a matičnica ostavi stajati kako bi produkt dalje taložio te potencijalno kristalizirao taloženjem.

Prašakasti produkt žute boje ( $m = 0,39$  g,  $\eta = 62$  %). IR-ATR: 3328  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (–N–H)), 3100-3000  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (=C–H)), 1697  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (–C=O<sub>aldehid</sub>)), 1627  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (–C=N<sub>imin</sub>)), 1571  $cm^{-1}$  ( $\nu$  (v<sub>as</sub>

( $-\text{NO}_2$ )),  $1482\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}}$ )),  $1346\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$  ( $-\text{NO}_2$ )),  $1290\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ )). DSC termogram prikazuje endotermni minimum (početak taljenja):  $239,15\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $E = 35,38\text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 3.3.3. Sinteza spoja dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI) $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$

Dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI),  $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  ili  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , pripremljen je prema literaturno dostupnom i opisanom postupku.<sup>45</sup> Pripravi se vodena otopina amonijeva heptamolibdata tetrahidrata,  $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3,00 g u 15 mL destilirane vode) te se uz miješanje doda 4 mL pentan-2,4-diona (acetilaceton, Hacac),  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ . U dobivenu otopinu se uz stalno miješanje pažljivo dokapava 10 %-tna vodena otopina dušične kiseline,  $\text{HNO}_3$ , do pH vrijednost otopine 3,5. Nastaje praškasti produkt žute boje. Reakcijski sustav cijelo vrijeme treba biti zaštićen od svjetlosti. Reakcijska smjesa ostavi se stajati 90 minuta na tamnom mjestu. Nakon toga dobiveni se produkt žute boje  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  ofiltrira preko Büchnerovog lijevka uz vakuum, ispere hladnom vodom i apsolutnim etanolom te osuši uz sniženi tlak. Dobiveni žuti praškasti produkt čuva se u zatamnjenoj posudi iznad bezvodnog  $\text{CaCl}_2$ , u potpunosti zaštićen od svjetlosti i vlage iz zraka.

Ukupno je dobiveno 3,04 g  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , pri čemu iskorištenje reakcije iznosi  $\eta = 52\%$ . IR-ATR:  $1496\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{O}_{\text{keton}}$ )),  $1357\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{s}}$  ( $-\text{CH}_3$ )),  $1260\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{C}$ )),  $931\text{ cm}^{-1}$  i  $903\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  (*cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ )).

## 3.4. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI)

Kompleksni spojevi molibdena(VI) pripremljeni su otopinskom sintezom odgovarajućeg liganda ( $\text{H}_2\text{L}^1$  ili  $\text{H}_2\text{L}^2$ ), spoja  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  te po potrebi uz dodatak piridina, u jednakom množinskom omjeru (1 : 1) iz odgovarajućeg otapala, uz refluks.

Također, provedene su mehanokemijska sinteza mononuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) s tekućinom potpomognutim mljevenjem (LAG-metoda) te solvotermalna sinteza polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI).

### 3.4.1. Otopinska sinteza mononuklearnih kompleksnih spojeva

#### 3.4.1.1 Otopinska sinteza mononuklearnog kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$

U jednogrloj okrugloj tikvici od 100 mL otopi se ligand  $\text{H}_2\text{L}^1$  (0,25 g, 1,533 mmol) u 50 mL metanola uz refluksiranje. Potom se doda piridin (123,5  $\mu\text{L}$ , 1,533 mmol) i grije se u potpunosti dok ne nastane otopina. Nakon potpunog otapanja liganda doda se  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,50 g, 1,533 mmol). Reakcijski sustav, u potpunosti zaštićen od svjetlosti, refluksira se ukupno tri sata uz povremeno miješanje tikvice s reakcijskom otopinom. Ofiltriraju se potencijalne nečistoće (vruća filtracija) te se dobivena bistra otopina žute boje prelije u staklenu čašu i ostavi stajati. Nakon tri dana bistra se otopina upari na  $\frac{1}{2}$  volumena. Hlađenjem iste dolazi do taloženja praškastog produkta. Nakon filtracije produkta, matičnica se ostaviti stajati kako bi dalje nastajao produkt.

Kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ , prah svijetlo žute boje ( $m = 0,0864$  g,  $\eta = 17,49$  %). Karakteristične vibracijske vrpce (IR-ATR) odgovaraju sljedećim istezanjima:  $3100\text{-}3000$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  (=C-H)),  $1610$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  (-C=N<sub>imin</sub>)),  $1486$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  (-C=C<sub>aromat</sub>)),  $1240$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  (-C-O<sub>fenol</sub>)),  $1033$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  (MeOH)),  $941$   $\text{cm}^{-1}$  i  $894$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  (MoO<sub>2</sub>)),  $841$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  (O=Mo-O<sub>MeOH</sub>)). Termogravimetrijska analiza (TGA):  $w_t$  (MeOH,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ ) = 9,95 %,  $w_{\text{exp}}$  (MeOH,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ ) = 13,99 %;  $w_t$  (MoO<sub>3</sub>,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ ) = 44,68 %,  $w_{\text{exp}}$  (MoO<sub>3</sub>,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ ) = 30,04 %.

#### 3.4.1.2 Otopinska sinteza mononuklearnog kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$

U jednogrloj okrugloj tikvici od 100 mL otopi se ligand  $\text{H}_2\text{L}^2$  (0,32 g; 1,533 mmol) u 30 mL metanola uz zagrijavanje. U reakcijsku tikvicu nakon otapanja liganda doda se piridin (123,5  $\mu\text{L}$ , 1,533 mmol) te dalje zagrijava. Nakon potpunog otapanja liganda i piridina doda se  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,50 g, 1,533 mmol). Reakcijski sustav, u potpunosti zaštićen od svjetlosti, refluksira se još dva sata uz povremeno miješanje tikvice s reakcijskom otopinom. Ofiltriraju se potencijalne nečistoće i neizreagirani reaktanti (vruća filtracija) u staklenu čašu te se dobivena bistra otopina žute boje ostavi stajati. Hlađenjem dolazi do taloženja praškastog produkta. Nakon 24 sata ofiltrira se istaloženi produkt žute boje. Nakon filtracije produkta, matičnica se ostaviti stajati kako bi dalje nastajao potencijalno kristalinični produkt. Ponovna filtracija istaloženog kristaliničnog produkta žute boje iz matičnice provede se nakon nekoliko dana stajanja iste na tamnom mjestu.

Kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , prah žute boje ( $m = 0,0830 \text{ g}$ ,  $\eta = 14,75 \%$ ). Karakteristične vibracijske vrpce (IR-ATR) odgovaraju sljedećim istezanjima:  $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $=\text{C-H}$ )),  $1609 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ )),  $1513 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  ( $-\text{NO}_2$ )),  $1483 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}}$ )),  $1337 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$  ( $-\text{NO}_2$ )),  $1295 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ )),  $1040 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{MeOH}$ )),  $940 \text{ cm}^{-1}$  i  $895 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{MoO}_2$ )),  $843 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{O}=\text{Mo}-\text{O}_{\text{MeOH}}$ )). Termogravimetrijska analiza (TGA):  $w_{\text{t}}$  ( $\text{MeOH}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ) =  $8,73 \%$ ,  $w_{\text{exp}}$  ( $\text{MeOH}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ) =  $7,50 \%$ ;  $w_{\text{t}}$  ( $\text{MoO}_3$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ) =  $39,21 \%$ ,  $w_{\text{exp}}$  ( $\text{MoO}_3$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ) =  $34,07 \%$ .

#### 3.4.1.3 Otopinska sinteza mononuklearnog kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$

Ligand  $\text{H}_2\text{L}^2$  ( $0,32 \text{ g}$ ,  $1,533 \text{ mmol}$ ) otopi se u  $50 \text{ mL}$  acetonitrila u jednogrloj okrugloj tikvici od  $100 \text{ mL}$ , uz refluxiranje. Nakon potpunog otapanja liganda dodaje se  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  ( $0,50 \text{ g}$ ,  $1,533 \text{ mmol}$ ). Otopina žute boje refluxira se još dva sata uz povremeno miješanje tikvice. Odfiltriraju se potencijalne nečistoće te se reakcijska otopina ostavi stajati. Nakon 24 sata bistra otopina upari se na  $\frac{1}{2}$  volumena. Hlađenjem dolazi do taloženja produkta na stijenkama. Praškasti se produkt žute boje profiltrira. Matičnica se ostavi stajati kako bi dalje taložio praškasti produkt te potencijalno nastajao kristalinični produkt.

Kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$ , kristalinični produkt zlatnožute boje ( $m = 0,0531 \text{ g}$ ,  $\eta = 14,51 \%$ ). Karakteristične vibracijske vrpce (IR-ATR) odgovaraju sljedećim istezanjima:  $3322 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{OH}_2$ )),  $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $=\text{C-H}$ )),  $2259 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{MeCN}$ )),  $1616 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ )),  $1557 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  ( $-\text{NO}_2$ )),  $1464 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}}$ )),  $1336 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$  ( $-\text{NO}_2$ )),  $1292 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ )),  $942 \text{ cm}^{-1}$  i  $908 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{MoO}_2$ )). Termogravimetrijska analiza (TGA):  $w_{\text{t}}$  ( $\text{H}_2\text{O}+\text{MeCN}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$ ) =  $14,98 \%$ ,  $w_{\text{exp}}$  ( $\text{H}_2\text{O}+\text{MeCN}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$ ) =  $14,15 \%$ ;  $w_{\text{t}}$  ( $\text{MoO}_3$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$ ) =  $36,52 \%$ ,  $w_{\text{exp}}$  ( $\text{MoO}_3$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$ ) =  $34,97 \%$ .

#### 3.4.2. Otopinska sinteza polinuklearnih kompleksnih spojeva

##### 3.4.2.1. Otopinska sinteza polinuklearnog kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$

U jednogrloj okrugloj tikvici od  $100 \text{ mL}$  otopi se ligand  $\text{H}_2\text{L}^1$  ( $0,25 \text{ g}$ ,  $1,533 \text{ mmol}$ ) u  $50 \text{ mL}$  acetonitrila uz refluxiranje. Nakon potpunog otapanja liganda u otapalu dodaje se  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  ( $0,50 \text{ g}$ ,  $1,533 \text{ mmol}$ ). Reakcijska otopina refluxira se dva sata uz povremeno miješanje.

Stajanjem i hlađenjem reakcijske smjese u Erlenmeyerovoj tikvici dolazi to taloženja produkta crvenosmeđe boje. Nakon filtracije nastalog produkta, matičnica se ostaviti stajati kako bi dalje nastajao produkt.

Kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ , prah crvenosmeđe boje ( $m = 0,0570 \text{ g}$ ,  $\eta = 12,10 \%$ ). Karakteristične vibracijske vrpce (IR-ATR) odgovaraju sljedećim istežanjima:  $3050\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{H})$ ),  $1606 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imin}})$ ),  $1474 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}})$ ),  $1221 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$ ),  $932 \text{ cm}^{-1}$  i  $916 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{MoO}_2)$ ),  $863 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{O}=\text{Mo}\cdots\text{O}=\text{Mo})$ ). Termogravimetrijska analiza (TGA):  $w_t(\text{MoO}_3, [\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n) = 46,86 \%$ ,  $w_{\text{exp}}(\text{MoO}_3, [\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n) = 49,79 \%$ .

#### 3.4.2.2. Otopinska sinteza polinuklearnog kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$

$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,50 g, 1,533 mmol) otopi se u 70 mL acetonitrila u jednogroloj okrugloj tikvici od 100 mL uz refluks, pri čemu reakcijska smjesa konstantno treba biti zaštićena od svjetlosti. Nakon potpunog otapanja  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , doda se ligand  $\text{H}_2\text{L}^2$  (0,32 g, 1,533 mmol). Otopina se refluksira dva sata uz povremeno miješanje tikvice. Ofiltriraju se potencijalne nečistoće. Dobivena otopina ostavi se stajati u Erlenmeyerovoj tikvici. Hlađenjem reakcijske otopine dolazi to taloženja produkta. Praškasti produkt crnosmeđe boje ofiltrira se nakon 48 sati. Matičnica se ostaviti stajati kako bi dalje nastajao produkt.

Kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ , prah crnosmeđe boje ( $m = 0,0313 \text{ g}$ ,  $\eta = 5,83 \%$ ). Karakteristične vibracijske vrpce (IR-ATR) odgovaraju sljedećim istežanjima:  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{H})$ ),  $1628 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imin}})$ ),  $1553 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ),  $1464 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}})$ ),  $1332 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ),  $1291 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$ ),  $941 \text{ cm}^{-1}$  i  $909 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{MoO}_2)$ ),  $865 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{O}=\text{Mo}\cdots\text{O}=\text{Mo})$ ). Termogravimetrijska analiza (TGA):  $w_t(\text{MoO}_3, [\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n) = 41,11 \%$ ,  $w_{\text{exp}}(\text{MoO}_3, [\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n) = 39,12 \%$ .

#### 3.4.3. Mehanokemijska sinteza kompleksnih spojeva molibdena, $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})]_n$

U teflonsku reakcijsku posudicu za mlin (18 mL) s jednom teflonskom kuglicom ( $d = 10 \text{ mm}$ ) stavi se smjesa odgovarajućeg liganda ( $\text{H}_2\text{L}^1$  ili  $\text{H}_2\text{L}^2$ ) (0,025 g, odnosno 0,032 g; 0,153 mmol) i  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,050 g, 0,153 mmol), uz dodatak 150  $\mu\text{L}$ , odnosno 200  $\mu\text{L}$  metanola ili 30  $\mu\text{L}$ , odnosno 100  $\mu\text{L}$  acetonitrila. Smjesa se melje na vibracijskom mlinu 60 minuta frekvencijom 25 Hz. Dolazi do nastanka žutih praškastih produkta ako se kao otapalo koristi

metanol, odnosno smeđih praškastih produkata ako se kao otapalo koristi acetonitril, koje je potrebno odmah izolirati i zaštititi od svjetlosti i vlage iz zraka jer stajanjem na zraku uz prisutnost svjetlosti dolazi do promjene boje dobivenih produkata u zelenu.

3.4.4. *Solvotermalna sinteza polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena,  $[MoO_2(L^{1,2})]_n$*

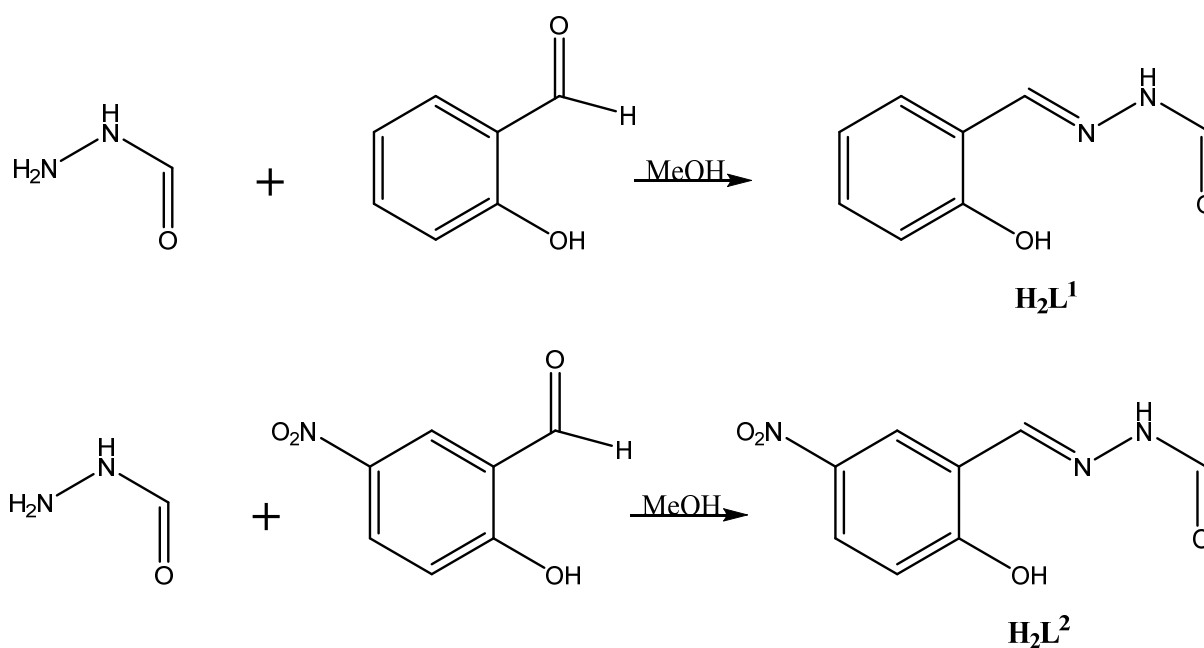
Autoklav se pripremi na način da se u teflonskoj posudici (38 mL) pripremi reakcijska smjesa odgovarajućeg liganda ( $H_2L^1$  ili  $H_2L^2$ ) (0,025 g, odnosno 0,032 g; 0,153 mmol) i  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,05 g, 0,153 mmol) uz 25 mL otapala acetonitrila. Zatim se teflonska reakcijska posuda postavi u cilindričnu metalnu posudu od nehrđajućeg čelika, dobro pričvrsti i stavi u sušionik. Reakcija se provodi 3 sata pri 130 °C. Nakon 24 sata odfiltriran je jedan od produkata kao prah crvenosmeđe boje. Drugi ciljani produkt ne nastaje u roku 24 sata. Dobivena reakcijska otopina prelivena je u staklenu čašu te ostavljena stajati na tamnom mjestu, zaštićena od svjetlosti, kako bi produkt mogao taložiti. Željeni produkt nastaje nakon 10 dana stajanja u staklenoj čaši kao praškasti produkt crnosmeđe boje.



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

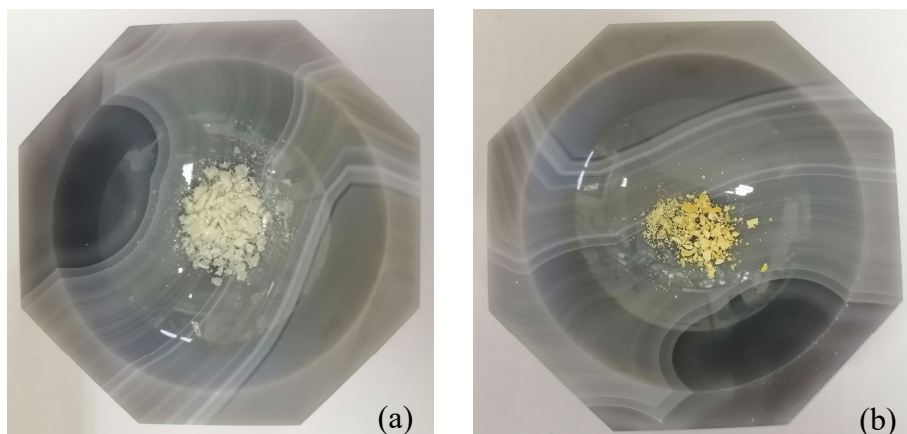
### 4.1. Sinteza i karakterizacija hidrazonskih liganada

Ligandi su sintetizirani kondenzacijskom reakcijom hidrazida mravlje kiseline ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) i odgovarajućeg aldehida (2-hidroksibenzaldehida ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ) ili 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ ) u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 refluksiranjem iz metanola (shema 7).



Shema 7. Sinteza hidrazonskih liganada ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ;  $\text{H}_2\text{L}^2$ )

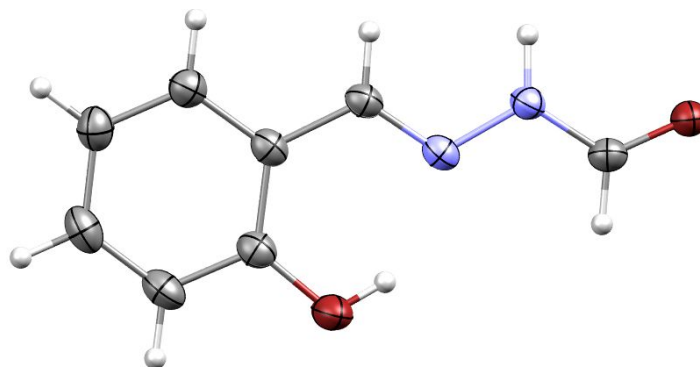
Kondenzacijskom reakcijom ekvimolarnih količina hidrazida mravlje kiseline i odgovarajućeg aldehida u metanolu izolirani su spojevi hidrazoni, koji su korišteni kao ligandi ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ;  $\text{H}_2\text{L}^2$ ) u sklopu diplomskog rada (slika 11), pri čemu su dobivena dobra iskorištenja reakcija ( $>60\%$ ),  $\eta(\text{H}_2\text{L}^1) = 64\%$ ;  $\eta(\text{H}_2\text{L}^2) = 62\%$

Slika 11. Praškasti ligandi:  $\mathbf{H_2L^1}$  (a) i  $\mathbf{H_2L^2}$  (b)

Oba sintetizirana liganda okarakterizirana su na temelju razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) te infracrvene spektroskopske analize (IR-ATR). Kod liganda  $\mathbf{H_2L^1}$  na DSC krivulji (slika D1) vidljiv je jedan endotermni minimum pri 185,76 °C, dok DSC krivulja liganda  $\mathbf{H_2L^2}$  (slika D2) prikazuje endotermni minimum pri 239,15 °C te puno manje izražen endotermni minimum pri 264,06 °C. Endotermni minimumi mogu se pripisati taljenju liganada  $\mathbf{H_2L^1}$  i  $\mathbf{H_2L^2}$ . Na DSC krivulji liganda  $\mathbf{H_2L^2}$  vidljiva su dva endotermna minimuma, iz čega se može zaključiti kako je riječ najvjerojatnije o polimorfnoj formi smjese liganada  $\mathbf{H_2L^2}$ . Također, nakon endoternog minimuma slijedi egzotermni maksimum, pri čemu isti označava potpuni raspad liganada  $\mathbf{H_2L^2}$  pri 368,83 °C.

Sintetizirani ligandi u IR spektrima (slike D3 i D4; D5) sadrže karakteristične vibracijske vrpce istezanja pri 1670  $\text{cm}^{-1}$  ( $\mathbf{H_2L^1}$ ) i 1697  $\text{cm}^{-1}$  ( $\mathbf{H_2L^2}$ ), što odgovaraju istezanju  $-\text{C}=\text{O}_{\text{aldehid}}$  veze, uz vibracijske vrpce istezanja  $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$  veze pri 1278  $\text{cm}^{-1}$  ( $\mathbf{H_2L^1}$ ) te pri 1290  $\text{cm}^{-1}$  ( $\mathbf{H_2L^2}$ ). Nadalje, u oba IR spektra prisutne su vibracijske vrpce istezanja  $-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$  veze, karakteristične za Schiffove baze (1611  $\text{cm}^{-1}$  u IR spektru  $\mathbf{H_2L^1}$  te 1627  $\text{cm}^{-1}$  u IR spektru  $\mathbf{H_2L^2}$ ). Dodatno, u IR spektru liganada  $\mathbf{H_2L^2}$  (slika D4) prisutne su dvije karakteristične vrpce istezanja  $-\text{NO}_2$  veze (1571  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$ ), 1346  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(-\text{NO}_2)$ )). Upravo zbog vezane  $-\text{NO}_2$  skupine dolazi do pomaka svih (karakterističnih) vibracijskih vrpce liganada  $\mathbf{H_2L^2}$  prema višim valnim brojevima. Također, u oba IR spektra vidljiv je apsorpcijski maksimum važne vibracijske vrpce istezanja  $-\text{NH}$  veze, iako je vrlo slabog intenziteta (3349  $\text{cm}^{-1}$  u IR spektru  $\mathbf{H_2L^1}$  te 3328  $\text{cm}^{-1}$  u IR spektru  $\mathbf{H_2L^2}$ ).

Kristalizacijom produkta iz matičnice izoliran je jedinični kristal spoja  $\text{H}_2\text{L}^1$ , pri čemu su određene molekulska i kristalna struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (slika 12).

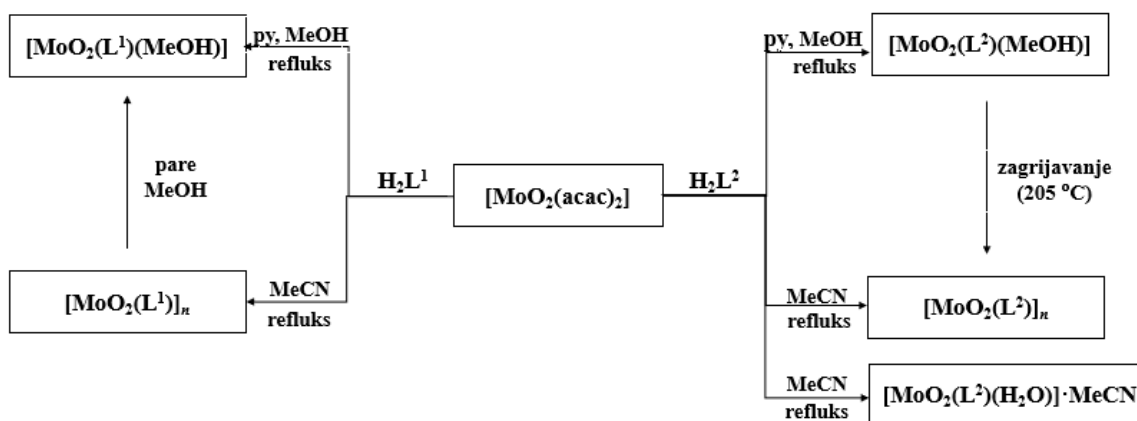


Slika 12. Molekulska struktura spoja  $\text{H}_2\text{L}^1$ ; Mercury – POV-Ray prikaz

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

Reakcijama odgovarajućeg hidrazonskog liganda ( $\text{H}_2\text{L}^1$  ili  $\text{H}_2\text{L}^2$ ) i dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI),  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , u stehiometrijskom omjeru 1 : 1, refluksiranjem u metanolu ili acetonitrilu, sintetizirano je i izolirano pet novih hidrazonskih kompleksnih spojeva molibdena(VI). Reakcijama u metanolu izolirana su dva mononuklearna kompleksna spoja molibdena(VI):  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , u kojima je otapalo koordinirano na metalni centar. Reakcijom u acetonitrilu sintetiziran je mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ , u kojemu se voda veže na šesto koordinacijsko mjesto metalnog centra, dok je molekula otapala kristalno vezana. Također, reakcijama u acetonitrilu nastaju i dva polinuklearna kompleksna spoja:  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ .

Na shemi 8 prikazani su reakcijski putevi sinteze mononuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima u različitim otapalima.

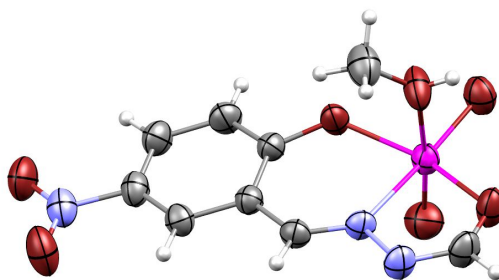


Shema 8. Reakcijski putevi sinteze mononuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima  $\text{H}_2\text{L}^1$  i  $\text{H}_2\text{L}^2$  u metanolu i acetonitrilu

#### 4.2.1. Karakterizacija mononuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) sintetiziranih u metanolu, $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$

Mononuklearni kompleksni spojevi  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  nastaju kada se reakcija provodi u metanolu kao otapalu, pri čemu molekula metanola zauzima šesto koordinacijsko vezno mjesto molibdena(VI), dok su hidrazonski ligandi ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ,  $\text{H}_2\text{L}^2$ ) koordinirani tridentatno na jezgru *cis*-dioksomolibden(VI), *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ , preko tri vlastita donorna atoma (*ONO*). Također, u reakcijski sustav dodan je i piridin u jednakom množinskom omjeru 1 : 1 : 1, pri čemu je početni cilj bio istražiti kompeticiju otapala metanola i heterocikličkog spoja (piridin) za šesto koordinacijsko mjesto metalnog centra (molibden(VI)). U konačnici dodatak heterocikličkog spoja pomaže usmjeravanju reakcije prema kompleksiranju hidrazonskog liganda i metanola na metalni centar, pri čemu se ligand nalazi u ekvatorijalnoj ravnini kompleksnog spoja, a metanol je vezan na šesto koordinacijsko mjesto na molibdenu(VI).

Odgovarajućem jediničnom kristalu uzorka kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  određene su molekulska i kristalna struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (slika 13). Pretpostavlja se kako kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  ima analognu strukturnu formulu.



Slika 13. Molekulska struktura mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ;  
Mercury – POV-Ray prikaz

Nakon provedene IR-ATR spektroskopske analize, u IR spektrima sintetiziranih mononuklearnih kompleksnih spojeva prisutne su karakteristične vibracijske vrpce što odgovaraju istezanjima pojedinih koordinirajućih skupina:  $1610\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}})$ ),  $1486\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}})$ ) i  $1240\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$ ) za kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  (slika D7) te  $1609\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}})$ ),  $1513\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$ ),  $1483\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}})$ ),  $1337\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(-\text{NO}_2)$ ) i  $1295\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$ ) za kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  (slika D8), što je u skladu s literaturnim podacima.<sup>33,46</sup> Usporedba i vrijednosti valnih brojeva karakterističnih vibracijskih vrpce istih koordinirajućih skupina za ligande  $\text{H}_2\text{L}^1$  i  $\text{H}_2\text{L}^2$  navedene su u tablici 2. Tijekom reakcije u otopini prilikom koordinacije liganda na metalni centar preko kisikova atoma dolazi do keto-enolne tautomerije  $(-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-) \rightleftharpoons \text{C}=\text{N}-\text{N}=(\text{C}-\text{OH}-)$  te deprotonacije liganda, pri čemu u IR spektrima kompleksnih spojeva izostaju vibracijske vrpce pri  $3349\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{N}-\text{H})$ ) te pri  $1670\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}=\text{O}_{\text{aldehid}})$ ) koje sadrži ligand  $\text{H}_2\text{L}^1$ , odnosno pri  $3328\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{N}-\text{H})$ ) i  $1697\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}=\text{O}_{\text{aldehid}})$ ) koje sadrži ligand  $\text{H}_2\text{L}^2$ .

Tablica 2. Usporedba karakterističnih vibracijskih vrpce istezanja određenih koordinirajućih skupina kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  te liganada  $\text{H}_2\text{L}^1$  i  $\text{H}_2\text{L}^2$

karakteristična skupina	$[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$	$\text{H}_2\text{L}^1$	$\text{H}_2\text{L}^2$
	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{cm}^{-1}$
-NH	–	–	3349	3328
-NO <sub>2</sub>	–	1513 ( $\nu_{\text{as}}$ )	–	1571 ( $\nu_{\text{as}}$ )

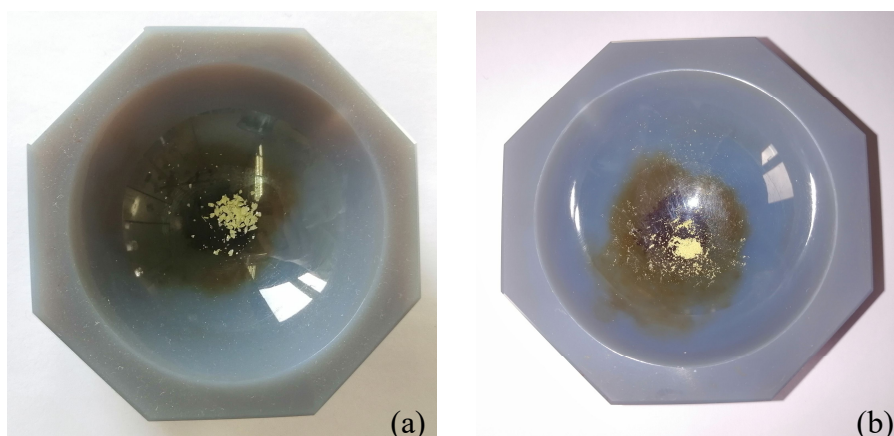
		1337 ( $\nu_s$ )		1346 ( $\nu_s$ )
$-\text{C}=\text{O}_{\text{aldehid}}$	–	–	1670	1697
$-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$	1610	1609	1611	1627
$-\text{C}=\text{C}$	1486	1483	1487	1482
$-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$	1240	1295	1278	1290

Valni brojevi karakterističnih apsorpcijskih maksimuma pojedinih koordinirajućih skupina kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i liganda  $\text{H}_2\text{L}^1$  gotovo su istih vrijednosti, čime se potvrđuje koordinacija liganda  $\text{H}_2\text{L}^1$  na metalni centar Mo. Naime,  $\text{H}_2\text{L}^1$  ligand nije *razgranat* ligand, ne sadrži dodatnu funkcionalnu skupinu (pr.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ , ...) vezanu na benzenski prsten u strukturi hidrazona, te kao takav uvelike utječe na mogućnost kompleksiranja i brojne steričke smetnje. Vrijednosti valnih brojeva karakterističnih vibracijskih vrpce kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  niže su u odnosu na vrijednosti valnih brojeva karakterističnih vibracijskih vrpce liganda  $\text{H}_2\text{L}^2$ .

Nadalje, karakteristične vibracijske vrpce *cis*-dioksomolibden(VI) jezgre, *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ , iz  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  u IR spektru vide se kao dva jaka apsorpcijska maksimuma pri  $931 \text{ cm}^{-1}$  i  $903 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ )) (slika D6), a pripadaju simetričnoj i asimetričnoj vibraciji karakterističnoj za *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgru. Nastankom kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  dolazi do pomaka  $-\text{Mo}=\text{O}$  vibracijske vrpce (slika D7) te se apsorpcijski maksimumi nalaze pri valnim brojevima  $941 \text{ cm}^{-1}$  i  $894 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{MoO}_2$ )), odnosno nastankom kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  dolazi do pomaka  $-\text{Mo}=\text{O}$  vibracijske vrpce (slika D8) prema  $940 \text{ cm}^{-1}$  i  $895 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{MoO}_2$ )).

Također, na oba IR spektra (slika D9) vide se apsorpcijski maksimumi molekule metanola ( $\nu$  ( $\text{MeOH}$ )) vezane na šesto koordinacijsko mjesto metalnog centra u kompleksnom spoju,  $1033 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{MeOH}$ )) za  $\text{H}_2\text{L}^1$  te  $1040 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{MeOH}$ )) za  $\text{H}_2\text{L}^2$ , čime se dodatno potvrđuje uspješna sinteza mononuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI).

Sintetizirani mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  prah je svijetlo žute boje (slika 14 (a)), dok je mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  kristalinični produkt žute boje (slika 14 (b)), pri čemu su za oba kompleksa iskorištenja reakcija mala ( $>20\%$ ):  $\eta$  ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ ) = 17,49 %;  $\eta$  ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ) = 14,75 %



Slika 14. Mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  (a);  
mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  (b)

Mononuklearni kompleksi molibdena(VI)  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  podvrgnuti su termogravimetrijskoj analizi u struji kisika, zagrijavani u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C. Kod obaju spojeva dolazi do raspada u dvama koracima. Prvi korak, tj. prvi gubitak mase, odgovara dekoordinaciji molekule metanola 42 – 59 °C za kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  (slika D19) te 154 – 181 °C za kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  (slika D20). Drugi korak, tj. drugi gubitak mase, odgovara potpunom raspadu kompleksnog spoja 213 – 497 °C za kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  te 255 – 434 °C za kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , pri čemu kao konačan produkt raspada oba kompleksna spoja zaostaje  $\text{MoO}_3$  u obliku bijelog praha (slika D18).

Mononuklearni kompleksni spojevi  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  sintetizirani su i mehanokemijskom sintezom, slijedeći načela zelene kemije, u množinskom omjeru reaktanata 1 : 1, uz minimalnu količinu dodanog otapala metanola. Dobiveni produkti nakon provedene mehanokemijske sinteze prahovi su žute boje (slika 15). Produkti neprestano trebaju biti zaštićeni od svjetlosti jer dolazi do vrlo brze fotoredukcije iz molibdena(VI) u molibden(V) u kompleksnom spoju, pri čemu je ista vidljiva kao promjena boje kompleksnog spoja iz žute u plavozelenu. IR-ATR spektroskopskom analizom i termogravimetrijskom analizom dobivenih produkata te usporedbom njihovih IR spektara (slike D10 i D11) i IR spektara kompleksnih spojeva sintetiziranih otopinskom sintezom, potvrđeno je kako se radi o istim

mononuklearnim kompleksnim spojevima,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ . Također, prilikom provedbe mehanokemijske sinteze u reakcijsku smjesu nije dodan heterociklički spoj piridin, a dobiven je željeni produkt, što je dodatna prednost u odnosu na provedeni postupak pripreve u otopini.



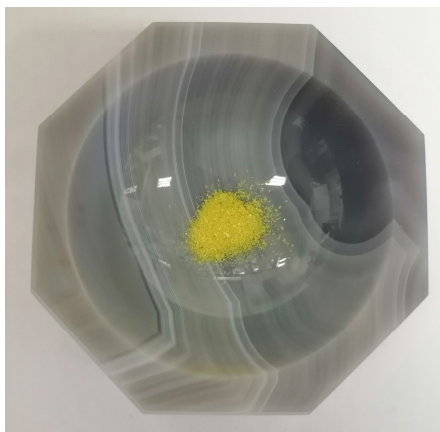
Slika 15. Mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  sintetiziran mehanokemijskom sintezom

#### 4.2.2. Karakterizacija mononuklearnog kompleksnog spoja molibdena(VI) sintetiziranog u acetonitrilu, $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$

Uobičajeno se u acetonitrilu kao otapalu sintetiziraju polinuklearni kompleksni spojevi molibdena(VI). Ipak, u ovom radu provedenom sintezom u acetonitrilu, sintetiziran je i mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ , pri čemu je molekula vode vezana na šesto koordinacijsko mjesto molibdenskog metalnog centra, hidrazonski ligand  $\text{H}_2\text{L}^2$  nalazi se u ekvatorijalnoj ravnini i koordiniran je tridentatno na molibdenski metalni centar preko vlastita tri donorna atoma (*ONO*), a molekula otapala acetonitrila kristalno je vezana u strukturi kompleksnog spoja (potvrđeno SCXRD metodom).

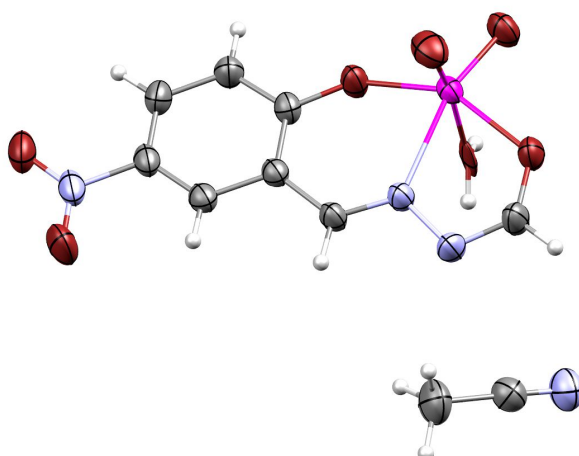
Kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  izoliran je u obliku zlatnožutih kristalića (slika 16), pri čemu je iskorištenje reakcije i u ovom slučaju malo ( $>20\%$ ):  $\eta$  ( $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ ) = 14,51 %.





Slika 16. Mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$

Također, zadovoljavajućem jediničnom kristalu uzorka kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$  određene su molekulska i kristalna struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (slika 17).



Slika 17. Prikaz molekulske strukture mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$ ; Mercury – POV-Ray

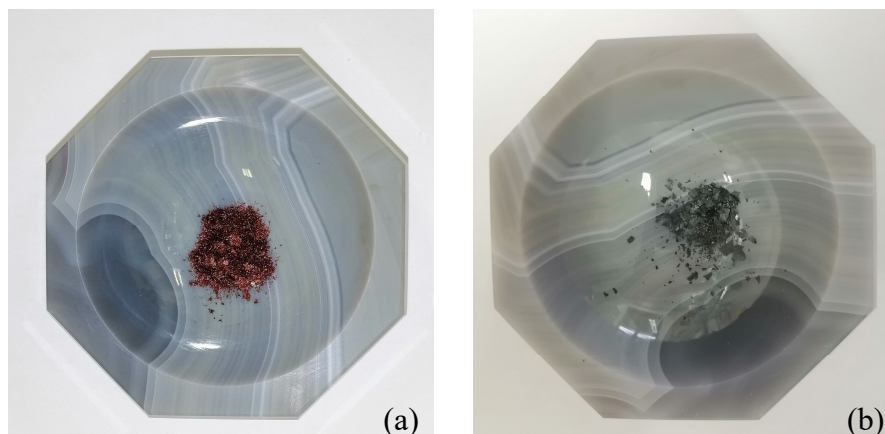
IR-ATR spektroskopskom analizom sintetiziranog mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$  u acetonitrilu, u IR spektru (slika D12) prisutne su karakteristične vibracijske vrpce što odgovaraju istezanjima pojedinih koordinirajućih skupina, koordinirane molekule vode te kristalno vezane molekule acetonitrila:  $3322\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{OH}_2)$ ),  $2259\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{MeCN})$ ),  $1616\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}})$ ),  $1557\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$ ),  $1464\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}})$ ),  $1336\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(-\text{NO}_2)$ ),  $1292\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$ ),  $942\text{ cm}^{-1}$  i  $908\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{MoO}_2)$ ). Pripadajuće karakteristične vibracijske vrpce *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgre vide se kao dva jaka apsorpcijska maksimuma u IR spektru kompleksnog spoja, a iz vrijednosti valnih brojeva vidi se pomak –

Mo=O vibracijske vrpce u odnosu na početni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , čime je potvrđeno uspješno kompleksiranje. Nadalje, u IR spektru vrpca pri  $2259 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na otapalo acetonitril, vjerojatno prisutno kao kristalno vezano otapalo koje ulazi u šupljine kristala mononuklearnog kompleksnog spoja, dok apsorpcijski maksimum pri  $3322 \text{ cm}^{-1}$  vjerojatno ukazuje na koordiniranu molekulu vode za molibdenski metalni centar. Isto tako, i u ovom slučaju prilikom otopinske sinteze kompleksnog spoja, koordinacijom liganda na metalni centar preko kisikova atoma, dolazi do keto-enolne tautomerije  $(-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})- \rightleftharpoons \text{C}=\text{N}-\text{N}=(\text{C}-\text{OH})-)$  te deprotonacije liganda, pri čemu u IR spektru izostaju vibracijske vrpce pri  $3328 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{N}-\text{H}$ )) i  $1697 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{O}_{\text{aldehyd}}$ )) koje sadrži ligand  $\text{H}_2\text{L}^2$ .

Jednako kao i prethodna dva sintetizirana mononuklearna kompleksna spoja, tako je i mononuklearni kompleksi spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  podvrgnut termogravimetrijskoj analizi pri istim uvjetima (u atmosferi kisika, zagrijavan u temperaturnom području od  $25$  do  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Također, i u ovom slučaju dolazi do raspada kompleksnog spoja u dvama koracima (slika D21). Prvi korak, tj. prvi gubitak mase, posljedično se pripisuje izlasku koordinirane molekule vode te kristalno vezane molekule acetonitrila, tj. otapala, iz kompleksnog spoja ( $104 - 127 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Drugi korak, tj. drugi gubitak mase, odgovara raspadu kompleksnog spoja ( $288 - 487 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Kao konačan produkt raspada kompleksnog spoja zaostaje  $\text{MoO}_3$  u obliku bijelog praha.

#### 4.2.3. Karakterizacija polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) sintetiziranih u acetonitrilu, $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ i $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$

Otopinskom sintezom hidrazonskih liganada  $\text{H}_2\text{L}^1$ , odnosno  $\text{H}_2\text{L}^2$ , i  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  u množinskom omjeru  $1 : 1$ , u otapalu acetonitrilu sintetizirana su i okarakterizirana dva polinuklearna kompleksna spoja molibdena(VI):  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ , u obliku praha crvenosmeđe, odnosno crnosmeđe boje (slika 18), pri čemu su navedene boje produkata jedan od pokazatelja polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI).<sup>18,34</sup>

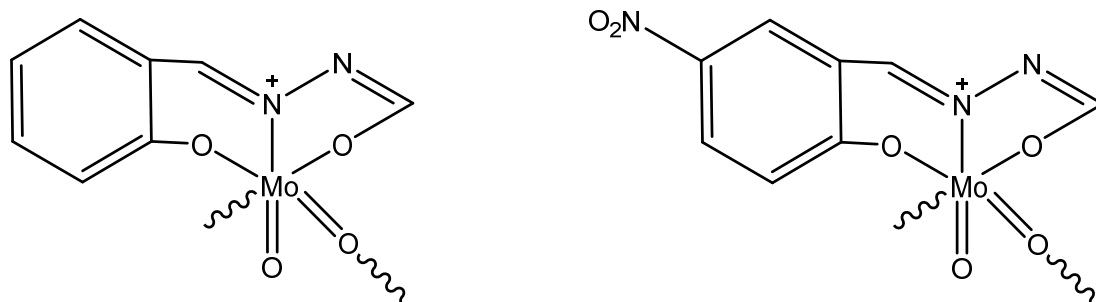


Slika 18. Polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  (a);  
polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (b)

Nakon provedene IR-ATR spektroskopske analize, u IR spektrima dobivenih polinuklearnih kompleksnih spojeva vidljive su karakteristične vibracijske vrpce što odgovaraju istezanjima pojedinih koordinirajućih skupina:  $1606\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ )),  $1474\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}}$ )) i  $1221\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ )) za kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  (slika D13) te  $1626\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ )),  $1570\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  ( $-\text{NO}_2$ )),  $1480\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}}$ )),  $1340\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$  ( $-\text{NO}_2$ )),  $1291\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ )) za kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (slika D14).

Dvije jake apsorpcijske vrpce u IR spektru pri  $932\text{ cm}^{-1}$  i  $916\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{MoO}_2$ )) za kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ , odnosno pri  $940\text{ cm}^{-1}$  i  $906\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{MoO}_2$ )) za kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ , pokazuju pomak  $-\text{Mo}=\text{O}$  vibracijske vrpce te potvrđuju kompleksiranje s metalnim centrom, tj. nastanak kompleksnog spoja s *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgrom, dok šira vrpca pri  $863\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{O}=\text{Mo}\cdots\text{O}=\text{Mo}$ )) za kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ , odnosno pri  $865\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $\text{O}=\text{Mo}\cdots\text{O}=\text{Mo}$ )) za kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ , ukazuje na polimerizaciju spoja preko terminalnog kisikova atoma,  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}$ . Dobiveni podaci u skladu su s literaturnim podacima jer se karakteristične vibracijske vrpce polimerizacije preko terminalnog kisikova atoma kod polimernih spojeva općenito nalaze pri vrijednostima valnih brojeva između  $850$  i  $800\text{ cm}^{-1}$ .<sup>37</sup>

Stoga su pretpostavljene strukture polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) s derivatima hidrazida mravlje kiseline kao ligandima ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ,  $\text{H}_2\text{L}^2$ ) prikazane na slici 19.



Slika 19. Prikaz pretpostavljenih molekularnih struktura polinuklearnih kompleksnih spojeva  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$

Hidrazonski ligandi ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ,  $\text{H}_2\text{L}^2$ ) koordinirani su tridentatno na molibdenski centar preko triju vlastitih donornih atoma ( $\text{ONO}$ ). Također, prilikom otopinske sinteze polinuklearnih kompleksnih spojeva, koordinacijom liganda na molibdenski metalni centar preko iminskog dušikova atoma, enolatnog kisikova atoma te hidroksilnog kisikova atoma iz aromatskog dijela molekule liganda, dolazi do keto-enolne tautomerije liganda ( $-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})- \rightleftharpoons \text{C}=\text{N}-\text{N}=(\text{C}-\text{OH})-$ ) i deprotonacije istog, pri čemu u IR spektru izostaju vibracijske vrpce pri  $3349 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{N}-\text{H}$ )) i  $1670 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{O}_{\text{aldehyd}}$ )) koje sadrži ligand  $\text{H}_2\text{L}^1$ , odnosno pri  $3328 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{N}-\text{H}$ )) i  $1697 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  ( $-\text{C}=\text{O}_{\text{aldehyd}}$ )) koje sadrži ligand  $\text{H}_2\text{L}^2$ .

Prilikom sinteze kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  dodatkom liganda  $\text{H}_2\text{L}^2$  prethodno otopljenom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  u otapalu uz refluks, osim crnosmeđeg praškastog produkta identificiranom kao  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ , u matičnici je uočen i kristalinični produkt zlatnožute boje, zavidne veličine kristalića i vrlo pravilnog oblika. Nakon IR-ATR spektroskopske analize te termogravimetrijske analize potvrđeno je kako je crnosmeđi praškasti produkt polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (D15), dok je kristalinični produkt zlatnožute boje mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ . Molekula vode iz otapala acetonitrila ili iz zraka vezana je na šesto koordinacijsko mjesto metalnog centra što je rezultiralo formiranjem mononuklearnog kompleksnog spoja.

U tablici 3 prikazana je usporedba karakterističnih vibracijskih vrpca istežanja određenih koordinirajućih skupina kompleksnih spojeva  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  te liganda  $\text{H}_2\text{L}^2$ , pri čemu se ističu određene sličnosti prilikom istežanja određenih koordinirajućih skupina, primjerice  $\nu$  ( $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ ), te razlike, primjerice  $\nu_{\text{as}}$  ( $-\text{NO}_2$ ).

Tablica 3. Usporedba karakterističnih vibracijskih vrpca istezanja određenih koordinirajućih skupina kompleksnih spojeva  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  te liganda  $\text{H}_2\text{L}^2$

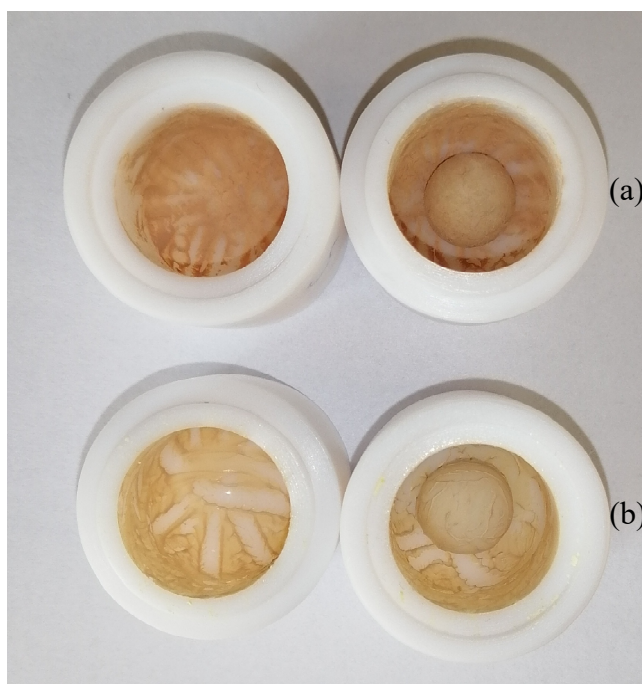
karakteristična skupina	$\text{H}_2\text{L}^2$	$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$	$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$
	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{cm}^{-1}$
–NH	3328	–	–	–
–NO <sub>2</sub>	1571 ( $\nu_{\text{as}}$ )	1513 ( $\nu_{\text{as}}$ )	1557 ( $\nu_{\text{as}}$ )	1570 ( $\nu_{\text{as}}$ )
	1346 ( $\nu_{\text{s}}$ )	1337 ( $\nu_{\text{s}}$ )	1336 ( $\nu_{\text{s}}$ )	1340 ( $\nu_{\text{s}}$ )
–C=O <sub>aldehid</sub>	1697	–	–	–
–C=N <sub>imin</sub>	1627	1609	1616	1626
–C=C	1482	1483	1464	1480
–C–O <sub>fenol</sub>	1290	1295	1292	1291
<i>cis</i> -{MoO <sub>2</sub> } <sup>2+</sup>	–	940	942	940
	–	895	908	906
O=Mo···O=Mo	–	–	–	865

Oba sintetizirana polinuklearna kompleksa spoja podvrgnuta su termogravimetrijskoj analizi, pri istim uvjetima termičke analize kao i za prethodno sintetizirane mononuklearne kompleksne spojeve. Kod polinuklearnih kompleksnih spojeva najčešće dolazi do raspada istih u nekoliko međusobno nerazdvojivih koraka. Konkretno, kod polinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  dolazi do raspada u dvama međusobno nerazdvojivim koracima (slika D22), pri čemu gubitak mase odgovara potpunom raspadu kompleksnog spoja (252 – 484 °C), a ostatak od 49,79 % odgovara spoju MoO<sub>3</sub> kao konačnom produktu raspada spoja. Kod polinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  dolazi do raspada spoja u trima međusobno nerazdvojivim koracima (slika D23), pri čemu gubitak mase u temperaturnom rasponu od 128 °C do 490 °C odgovara potpunom raspadu kompleksnog spoja, a kao konačni produkt raspada zaostaje bijeli prah, tj. spoj MoO<sub>3</sub>.

Iskorištenja reakcija su i prilikom sinteza polinuklearnih kompleksnih spojeva mala (>20 %), pri čemu za spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  iskorištenje reakcije iznosi  $\eta([\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n) = 12,10\%$ , dok je za spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  iskorištenje reakcije  $\eta([\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n) = 5,83\%$ . Ipak, uzme li se u obzir podatak kako prilikom reakcije nastajanja polinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$

istovremeno nastaje i mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ , vrlo nisko iskorištenje reakcije je opravdano.

Polinuklearni kompleksni spojevi  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  sintetizirani su i mehanokemijskim putem LAG-metodom. Množinski omjer reaktanata 1 : 1, uz minimalnu količinu dodanog otapala acetonitrila. Nakon provedene mehanokemijske sinteze dobiveni su prahovi crvenosmeđe boje (slika 20 (a)), odnosno narančastosmeđe boje (slika 20 (b)). Dobiveni produkti stabilniji su nego mononuklearni kompleksni spojevi dobiveni mehanokemijskom sintezom. Naime, dobiveni praškasti produkti stabilni su na zraku i svjetlosti te ne trebaju biti zaštićeni od svjetlosti jer ne dolazi do fotoredukcije. IR-ATR spektroskopskom analizom dobivenih produkata te usporedbom njihovih IR spektara (slike D10 i D11) i IR spektara mononuklearnih kompleksnih spojeva sintetiziranih mehanokemijskom sintezom. Nadalje, isti IR spektri uspoređeni su s IR spektrima polinuklearnih kompleksnih spojeva sintetiziranih otopinskom sintezom. Iako se oba polinuklearna kompleksna spoja sintetizirana mehanokemijskim putem bojom razlikuju od polinuklearnih kompleksnih spojeva sintetiziranih otopinskom sintezom, IR analizom je potvrđeno kako se radi o istim polinuklearnim kompleksnim spojevima,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ .



Slika 20. Polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  (a) i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (b) sintetizirani mehanokemijskom sintezom

Polinuklearni kompleksni spojevi  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  uspješno su sintetizirani i na treći način, solvotermalnom sintezom. Solvotermalna sinteza polinuklearnih kompleksnih spojeva provedena je u autoklavu, u množinskom omjeru reaktanata 1 : 1, uz acetonitril kao otapalo. Nakon 24 sata ofiltriran je produkt  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  kao prah smeđe boje, pri čemu je njegova morfologija jednaka je onoj dobivenog otopinskom sintezom. Termogravimetrijskom analizom kompleksnog spoja, potvrđeno je kako se radi o identičnom polinuklearnom spoju  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ . Reakcijska otopina iz koje bi potencijalno nastajao polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  nakon 24 sata prebačena je u staklenu čašu, a željeni produkt nastao je nakon 10 dana stajanjem i postupnim taloženjem u čaši. Morfologija kompleksnog solvotermalno sintetiziranog spoja jednaka je morfologiji spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  dobivenog otopinskom sintezom, produkt je u obama slučajevima prah smeđe boje. Provedena je IR-ATR spektroskopska analiza kompleksnog spoja, pri čemu je potvrđeno kako je u objema sintezama nastao isti polinuklearni kompleksni spoj.

### 4.3. Strukturne transformacije spojeva

Kako su strukture spojeva koje sadrže solvatiranu molekulu otapala vrlo porozne i dobrih sorpcijskih svojstava, tako su i vrlo podložne strukturnim transformacijama. Zbog toga je istovremeno praćena stabilnost, kao i potencijalne strukturne transformacije, spojeva.

Na temelju rezultata termogravimetrijske analize mononuklearnih spojeva, gdje je prvi gubitak mase pripisan izlasku molekule otapala, mononuklearni spojevi zagrijavani su do temperature koja odgovara potpunom gubitku otapala (kristalnog i/ili koordiniranog). Grijanjem na 205 °C 30 minuta u staklenoj peći (*BÜCHI Glass Oven B-585 Kugelrohr*), mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , dobiven otopinskom sintezom iz metanola, može se prevesti u polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (slika 21), pri čemu se promjena strukture kompleksa izravno prepoznaje kao promjena boje kompleksnog spoja iz žute u tamnosmeđu jer dolazi do izlaska molekula otapala metanola iz strukture spoja pod utjecajem visoke temperature i polimerizacije spoja  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$  interakcijama. Promjena strukture spoja potvrđena je IR-ATR spektroskopijom. Isto tako, uočena je zanimljivost kako dugotrajnim stajanjem (više od 3 mjeseca) pri sobnim uvjetima kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  isto tako podliježe polimerizaciji te dolazi do promjene strukture u

kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ , pri čemu se ista izravno primjećuje kao promjena boje kompleksnog spoja. Proces je polimerizacije u ovom slučaju puno sporiji.



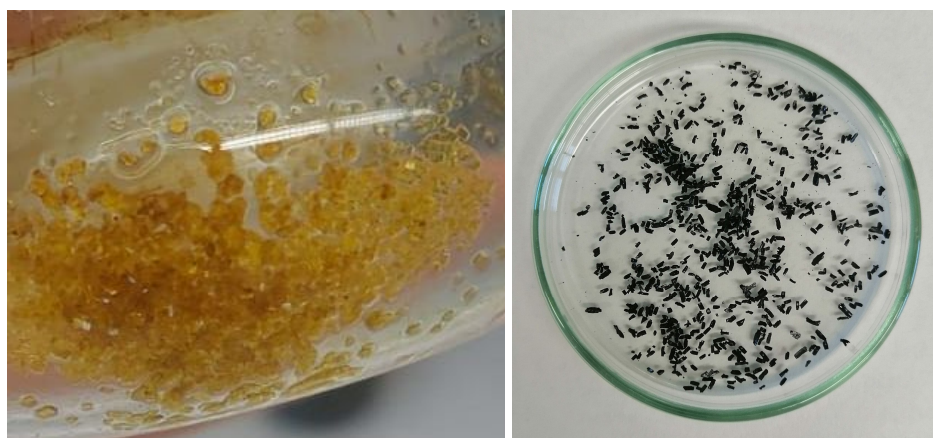
Slika 21. Prikaz promjene boje i strukture mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$  u polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  pod utjecajem visoke temperature u staklenoj peći

Također, i zlatnožuti mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ , dobiven otopinskom sintezom iz acetonitrila, zagrijavanjem u staklenoj peći 30 minuta na  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , može se prevesti u smeđi polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ . Nakon provedene IR-ATR spektroskopije (slika D16) te međusobne usporedbe IR spektara, potvrđeno je kako se radi o identičnom polinuklearnom kompleksnom spoju,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ , u svim trima slučajevima. Najznačajnije promjene su prisutnost nove vrpce, na oko  $850\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{O}=\text{Mo}\cdots\text{O}=\text{Mo})$ ), što označava polimerizaciju preko terminalnog kisikova atoma iz *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgre, te izrazito slabe vibracijske vrpce ( $\nu(\text{MeOH})$ ) i ( $\nu(\text{MeCN})$ ), iz čega se zaključuje kako je potrebno dulje zagrijavanje kako bi molekule otapala izašle iz strukture u potpunosti. Nadalje, i u ovom slučaju nakon tri mjeseca stajanja mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  pri sobnim uvjetima dolazi do promjene boje istog iz zlatnožute u crnosmeđu (slika 22), pri čemu



se zaključuje kako dolazi do strukturne transformacije spoja. Nakon provedene IR-ATR spektroskopske analize potvrđeno je kako se radi o polinuklearnom kompleksnom spoju  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ . Naime, iako je spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  zaštićen od utjecaja svjetlosti i topline, dolazi do postupnog gubitka kristalno vezane molekule acetonitrila i koordinirane molekule vode iz strukture spoja stajanjem na zraku. Spoj polimerizira i nastaje polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ .

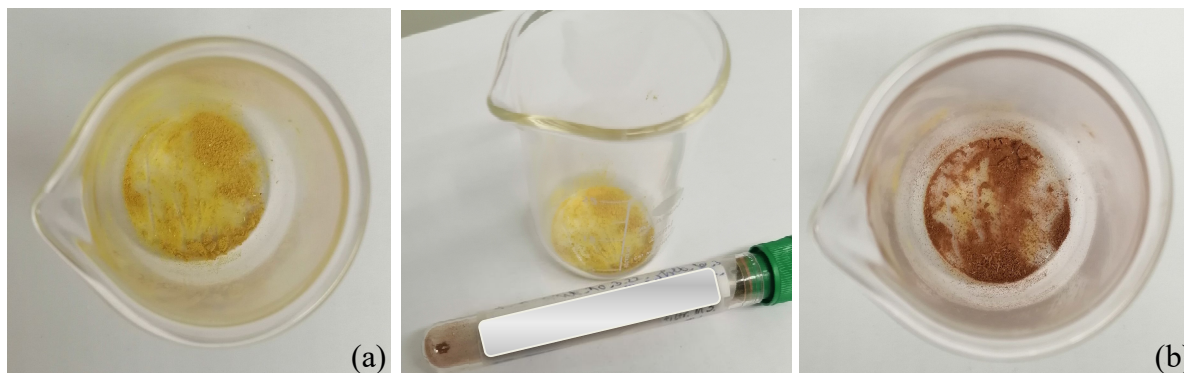
Strukturna transformacija polinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  u mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  otapanjem u parama otapala metanola nije bile uspješna (ukupno trajanje reakcije: 48 sati). Iz svega navedenog zaključuje se kako je preferirani i stabilniji spoj upravo polinuklearni kompleksni spoj.



Slika 22. Prikaz strukturne transformacije mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  u polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  stajanjem pri sobnim uvjetima

S druge strane, suhi polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  izlaganjem parama metanola može se prevesti u odgovarajući mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ . Dolazi do promjene strukture kompleksnog spoja što ukazuje na koordiniranje molekule otapala na šesto koordinacijsko mjesto molibdenskog metalnog centra. Usprkos tome, dobiveni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  vrlo je nestabilan te stajanjem na zraku pri sobnim uvjetima vrlo brzo dolazi do ponovne transformacije kompleksnog spoja jer molekule otapala metanola isparavaju i dolazi do ponovne polimerizacije putem  $\text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}=\text{O}$  interakcija. Promjena strukture izravno se zapaža kao promjene boje kompleksnog spoja. Naime, boja se ponovno mijenja iz

svijetlo žute (kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ ) u crvenosmeđu boju (kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ ), što je prikazano na slici 23.



Slika 23. Prikaz promjene boje i strukture polinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  u mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  (a) izlaganjem parama otapala metanola te ponovna polimerizacija u spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (b)

Usprkos brzom promjeni strukture spoja iz mononuklearne u polinuklearnu, takvi sustavi mogu poslužiti kao svojevrsni senzori za metanol. Navedene strukturne promjene potvrđene su IR-ATR spektroskopskom analizom (slika D17). Usporedbom IR spektara novonastalih kompleksnih spojeva i onih sintetiziranih u otopini uočeno je kako spojevi imaju gotovo identične vibracijske vrpce, čime je potvrđeno kako se radi o istim spojevima.

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu uspješno su sintetizirani i okarakterizirani kompleksni spojevi molibdena(VI) s dvama različitim ligandima,  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$  i  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$ , kao derivati hidrazida mravlje kiseline i 2-hidroksibenzaldehida, odnosno 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida, međusobno se razlikujući po (ne)vezanoj nitro skupini,  $-\text{NO}_2$ . Isti su okarakterizirani razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i infracrvenom spektroskopijom (IR-ATR). Molekulska i kristalna struktura liganda  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$  određene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.

Koordinacija oko molibdena(VI), centralnog metalnog atoma, deformirani je oktaedar, a isti je koordiniran tridentatno preko triju donornih atoma (*ONO*) hidrazonskog liganda. Analizom IR spektara, potvrđena je prisutnost  $-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$  vrpce, pri  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ , i izostanak karbonilne  $-\text{C}=\text{O}_{\text{aldehyd}}$  vrpce, pri  $\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ . Prilikom reakcije dolazi do keto-enolne tautomerije ( $-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})- \rightleftharpoons \text{C}=\text{N}-\text{N}=(\text{C}-\text{OH})-$ ) te deprotonacije liganda, pri čemu se hidrazonski ligand na molibdenski metalni centar kompleksira u enolnoj formi.

Otopinskom sintezom odgovarajućeg liganda i  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  uz dodatak piridina, u metanolu kao jako koordinirajućem otapalu, sintetizirana su dva mononuklearna kompleksna spoja,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})(\text{MeOH})]$ , pri čemu je molekula otapala u oba sintetizirana mononuklearna kompleksna spoja vezana na šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI). Otopinskom sintezom u acetonitrilu sintetiziran je jedan mononuklearni kompleksni spoj,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ , pri čemu je difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu utvrđeno kako se na šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI) veže molekula vode, dok je molekula otapala acetonitrila kristalno vezana, tj. nalazi se u šupljini kristalne rešetke. Također, u IR spektru svakog dobivenog mononuklearnog kompleksnog spoja primjećuju se dva jaka apsorpcijska maksimuma, pri čemu isti označavaju pomak  $-\text{Mo}=\text{O}$  vibracijske vrpce *cis*-dioksomolibden(VI), *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ , jezgre.

U acetonitrilu su sintetizirana i dva polinuklearna kompleksna spoja molibdena(VI),  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{1,2})]_n$ . Kod obaju polinuklearnih kompleksnih spojeva, ističe se istežanje vrpce  $\text{O}=\text{Mo} \cdots \text{O}=\text{Mo}$  pri  $\sim 863 \text{ cm}^{-1}$ , što potvrđuje polimerizaciju spoja preko terminalnog kisikova atoma.

Termogrami mononuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI), pokazuju raspad istih u minimalno dvama međusobno razlučujućim koracima, pri čemu prvi korak predstavlja izlazak molekule/molekula otapala. Drugi korak predstavlja konačni raspad spoja. Kod polinuklearnih kompleksnih spojeva najčešće dolazi do raspada istih u jednom koraku, tj. u nekoliko međusobno nerazdvojivih koraka.

Labilnost šestog koordinacijskog mjesta potvrđena je i međusobnim transformacijama kompleksa u krutom stanju. Kompleksi su izloženi parama drugog otapala, bez ikakvog poticanja reakcije. Konkretno, ako se  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  izloži parama otapala metanola stvara se mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ , pri čemu kompleks mijenja boju iz smeđe u svijetlo žutu. Ipak, dobiveni mononuklearni kompleksni spoj izrazito je nestabilan te vrlo brzo, stajanjem na zraku pri sobnim uvjetima, i pod utjecajem svjetlosti, podliježe ponovnoj transformaciji i vraća se u početnu polinuklearnu formu. Isto tako, kompleksi podliježu transformacijama pod utjecajem visoke temperature. Mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ , odnosno  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ , žute boje na 205 °C, odnosno 130 °C, polimerizira te nastaje polinuklearni kompleksni spoj smeđe boje  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ . IR-ATR spektroskopskom analizom utvrđeno je kako molekula metanola izlazi iz strukture te dolazi do polimerizacije putem  $\text{O}=\text{Mo} \cdots \text{O}=\text{Mo}$  veza.

Svi sintetizirani mononuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi u okviru ovog diplomskog rada vrlo su primjenjivi u industriji, medicini, farmakologiji i dr. Spojevi pokazuju vrlo dobra katalitička svojstva te katalitičku aktivnost, pri čemu se nastoji katalitičke reakcije provoditi u okviru zelene kemije. Isto tako, priprava jednostavnih hidrazona, poput hidrazona pripremljenih iz hidrazida mravlje kiseline, te njihovo kompleksiranje na metalni centar otvaraju brojne mogućnosti i kriju mnoge zanimljivosti u budućnosti.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Oznake, kratice i simbole treba poredati abecednim redom.

acac – acetilacetonatni anion

DSC – razlikovna pretražna kalorimetrija (eng. *Differential Scanning Calorimetry*)

IR – infracrvena spektroskopska analiza

IR-ATR – infracrvena spektroskopija, metoda prigušene totalne refleksije  
(eng. *Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy*)

LAG – tekućinom potpomognuto mljevenje (eng. *Liquid Assisted Milling*)

MeCN – acetonitril

MeOH – metanol

SCXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (eng. *Single Crystal X-ray Diffraction*)

TGA – termogravimetrijska analiza (eng. *Thermogravimetric Analysis*)

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=41598> (datum pristupa 5. studenoga 2022.)
2. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/mo/spojevi.html> (datum pristupa 5. studenoga 2022.)
3. M. L. Harikumar Nair, D. Thankamani, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **36** (2010) 259–268.
4. Md. N. A. Bitu, Md. S. Hossain, A. A. S. M. Zahid, C. M. Zakaria, Md. Kudrat-E-Zahan, *American Journal of Heterocyclic Chemistry*, **5**(1) (2019) 11–23.
5. İ. Gönül, *Inorg. Chem. Acta* **495** (2019) 119027.
6. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-core/components/csd/> (datum pristupa 6. studenoga 2022.)
7. W. Qin, S. Long, M. Panunzio, S. Biondi, *Molecules* **18** (2013) 12264–12289.
8. Z. Guo, R. Xing, S. Liu, H. Yu, P. Wang, C. Li *et al*, *Bioorg Med Chem Lett.* **15** (2005) 4600–4603.
9. S. Meenachi, S. Chitra, *Int. J. Sci. Res. Rev.* **3** (2014) 8–18.
10. P. Anand, V. M. Patil, V. K. Sharma, R. L. Khosa, N. Masand, *Int. J. Drug Discov.* **3** (2012) 851–869.
11. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963–1981.
12. L. G. Wade Jr., *Organic Chemistry*, Sixth Edition, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2006, str. 843–1120.
13. K. Nakajima, K. Yokoyama, T. Kano, M. Kojima, *Inorg. Chim. Acta* **282** (1998) 209–216.
14. N. A. Mangalam, *Synthesis and characterization of transition metal complexes of hydrazones and their biological studies*, Istraživački projekt, Mar Thoma College, Tiruvalla, 2014, str. 3–9.
15. M. Sutradhar, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. Guedes da Silva, *Dalton Trans.* **43** (2014) 3966–3977.
16. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, I. Pulić, M. Cigler, D. Sviben, J. Parlov Vuković, P. Novak, D. Matković-Čalogović, M. Cindrić, *New J. Chem.* **39** (2015) 7322–7332.

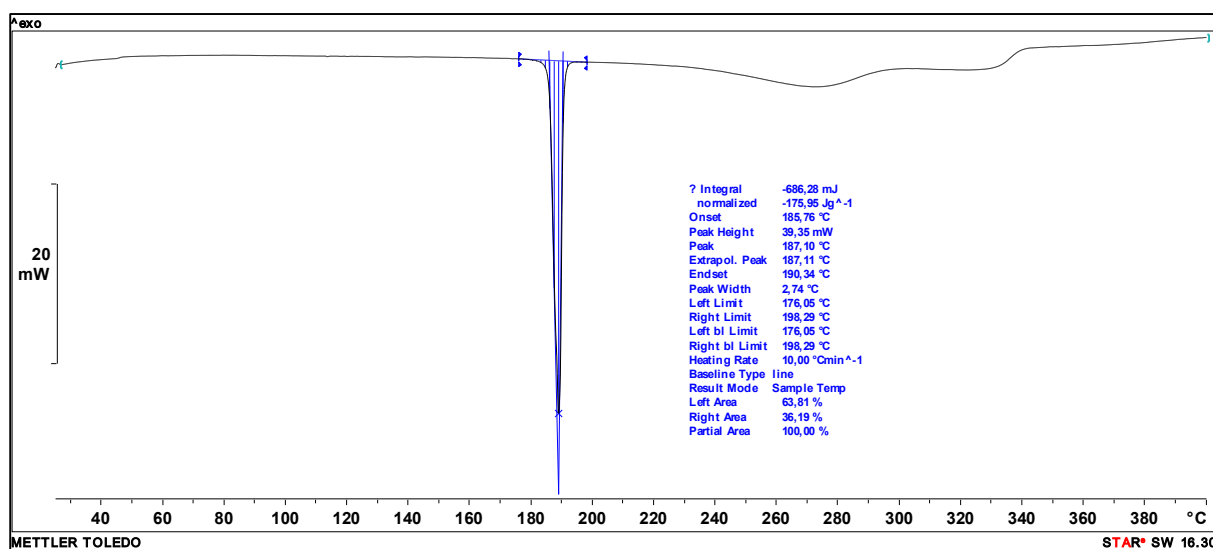
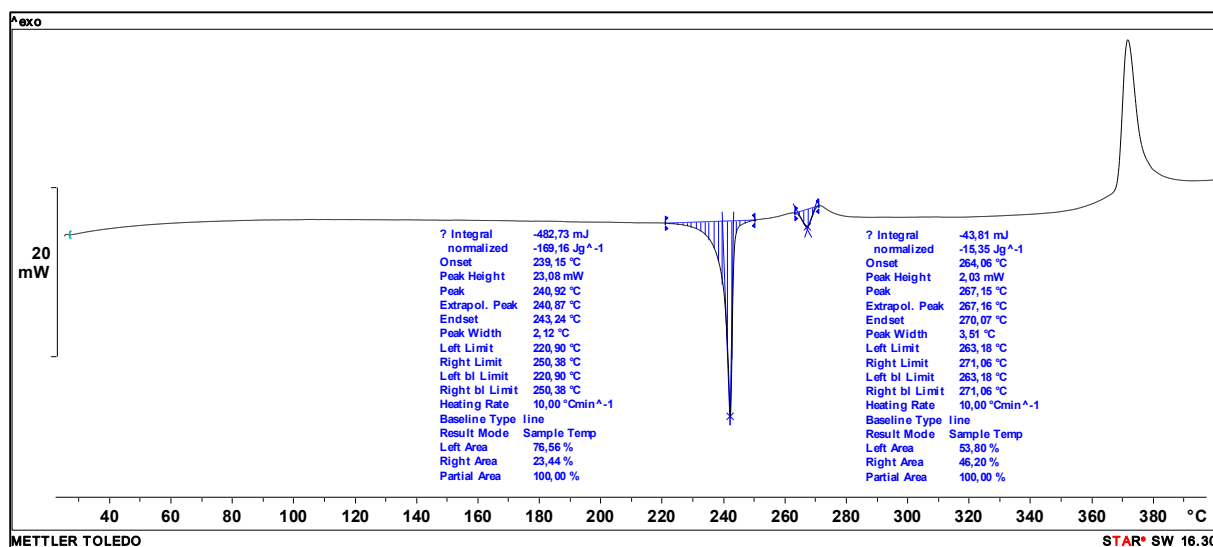
17. J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Jednačak, P. Novak, D. Agustin, V. Vrdoljak, *RSC Adv.* **4** (2014) 39000–39010.
18. V. Vrdoljak, J. Pisk, D. Agustin, P. Novak, J. Parlov Vuković, D. Matković-Čalogović, *New J. Chem.* **38** (2014) 6176–6185.
19. B. B. Tang, X. P. Sun, G. L. Liu, H. Li, *Journal of Molecular Structure* **984** (2010) 111–116.
20. N. Galić, B. Perić, B. Kojić-Prodić, Z. Cimerman, *J. Mol. Struct.* **559** (2001) 187–194.
21. M. D. M. Xian, H. H. Li, J. C. Zhang, Z. L. You, *Aust. J. Chem.* **65** (2012) 343–350.
22. J. Wahbeh, S. Milkowski, *SLAS Technol.*, **24**(2) (2019) 161–168.
23. MA Hussein, AH Kafafy, SG Abdel-Moty, OM Abou-Ghadir, *Acta Pharm* **59** (2009) 365–382.
24. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/T06456> (datum pristupa 10. siječnja 2023.)
25. L. F. Zou, X. Y. Yang, D. X. Wang *et al.*, *Asian J. Chem.* **24**(7) (2012) 2909–2912.
26. V. Vrdoljak, G. Pavlović, N. Maltar-Strmečki, M. Cindrić, *New J. Chem.* **40** (2016) 9263–9274.
27. N.R. Sangeetha, S. Pal, *Journal of Chemical Crystallography* **29** (1999) 287–293.
28. F. B. Tamboura, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, Y. Bah, *Acta Cryst.* **65** (2009) 160–161.
29. R. R. Mendel, *Dalt. Trans.* **21** (2005) 3404–3409.
30. S. Sinha, M. Chakraborty, N. R. Pramanik, T. K. Raychaudhuri *et al.*, *Polyhedron* **55** (2013) 192–200.
31. R. D. Chakravarthy, D. K. Chand, *J. Chem. Sci.* **123** (2011) 187–199.
32. T. M. Asha, M. R. P. Kurup, *Polyhedron* **169** (2019) 151–161.
33. T. M. Asha, M. R. P. Kurup, *Inorg. Chim. Acta* **483** (2018) 44–52.
34. S. Mrkonja, E. Topić, M. Mandarić, D. Agustin, J. Pisk, *Catalysts* **11** (2021) 756.
35. S. A. Aboafia, S. A. Elsayed, A. K. A. El-Sayed, A. M. El-Hendawy, *J. Mol. Struct.* **1158** (2018) 39–50.
36. V. Vrdoljak, J. Pisk, D. Agustin, P. Novak, J. Parlov Vuković, D. Matković-Čalogović, *New J. Chem.* **38** (2014) 6176–6185
37. H. Zhang, Y. Sun, X. Chen, X. Yan; B. Sun (2011). *Journal of Crystal Growth* **324** (2011) 196–200.
38. D. Sadhukhan, P. Ghosh, C. J. Gómez-García, M. A. Rouziers, *Magnetochemistry* **4** (2018) 56.

39. M. Zelić, *Supramolekulska kemija i mehanokemijska sinteza*, Kemijski seminar 1, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
40. T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chem.* **59** (2020) 1018–1029.
41. I. Halasz, S. Kimber, P. Beldon *et al.*, *Nat. Protoc.* **8** (2013) 1718–1729.
42. S. Lukin, K. Užarević, I. Halasz, *Nat. Protoc.* **16** (2021) 3492–3521.
43. D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, R. Martins, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, *Metal Oxide Nanostructures*, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier, 2018, str. 21–57.
44. J. P. Prieto, M. G. Bejar, *Photoactive Inorganic Nanoparticles*, Elsevier, 2019, str. 109–138.
45. G. J. J. Chen, J. W. McDonald, W. E. Newton, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2612–2615.
46. J. Pisk, M. Rubčić, D. Kuzman, M. Cindrić, D. Agustin, V. Vrdoljak, *New J. Chem.* **43** (2019) 5531–5542.
47. H.H. Monfared, J. Sanchiz, Z. Kalantari, C. Janiak, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 3791.
48. K. Užarević, M. Rubčić, M. Radić, A. Puškarić, M. Cindrić, *CrystEngComm* **13** (2011) 4314–4323.

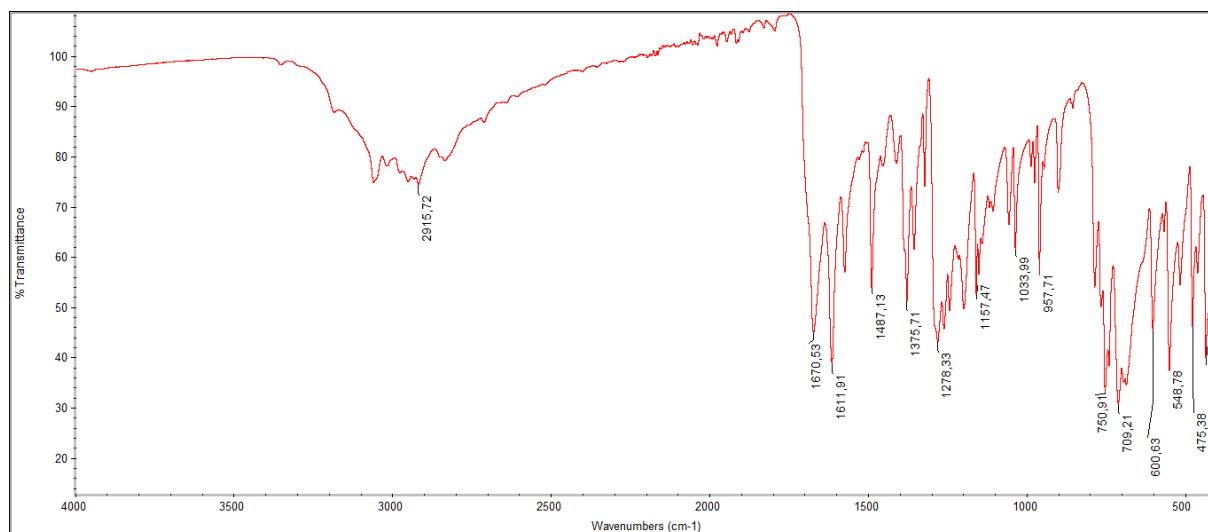


## § 8. DODATAK

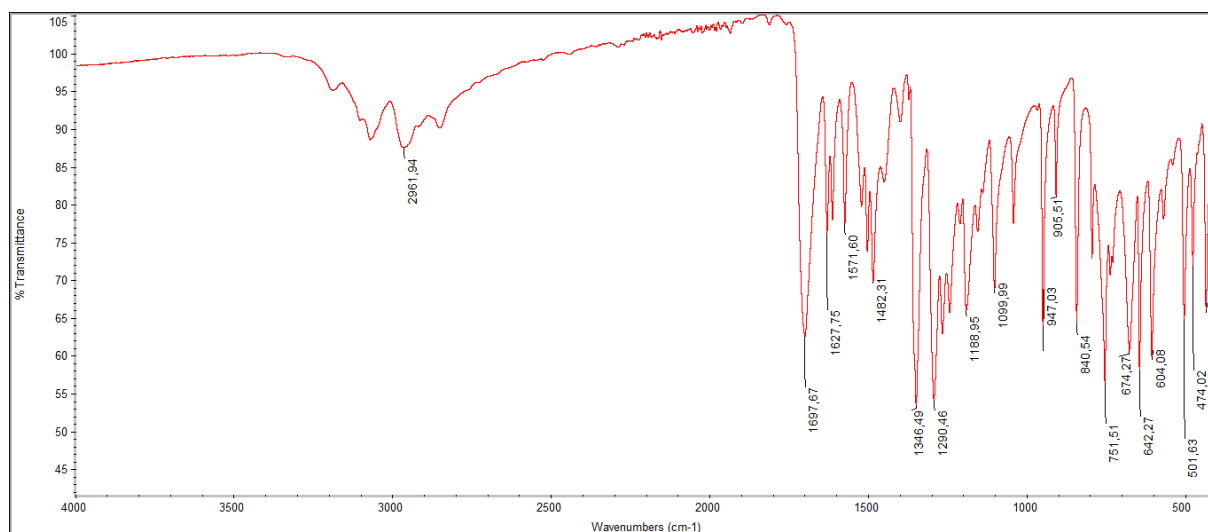
### 8.1. Instrumentne metode analize – razlikovna pretražna kalorimetrija

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

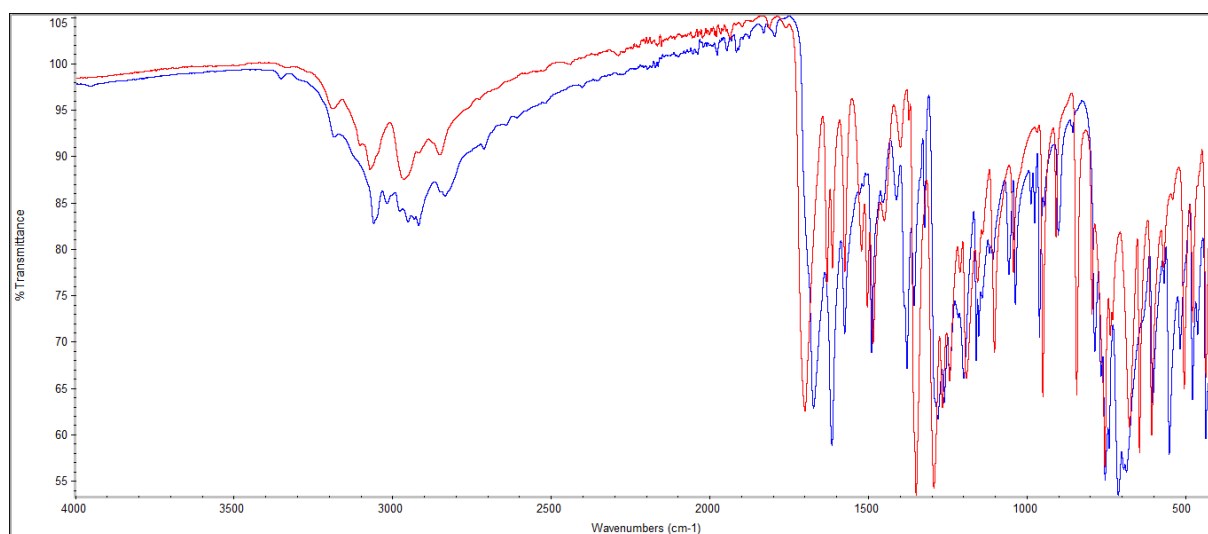
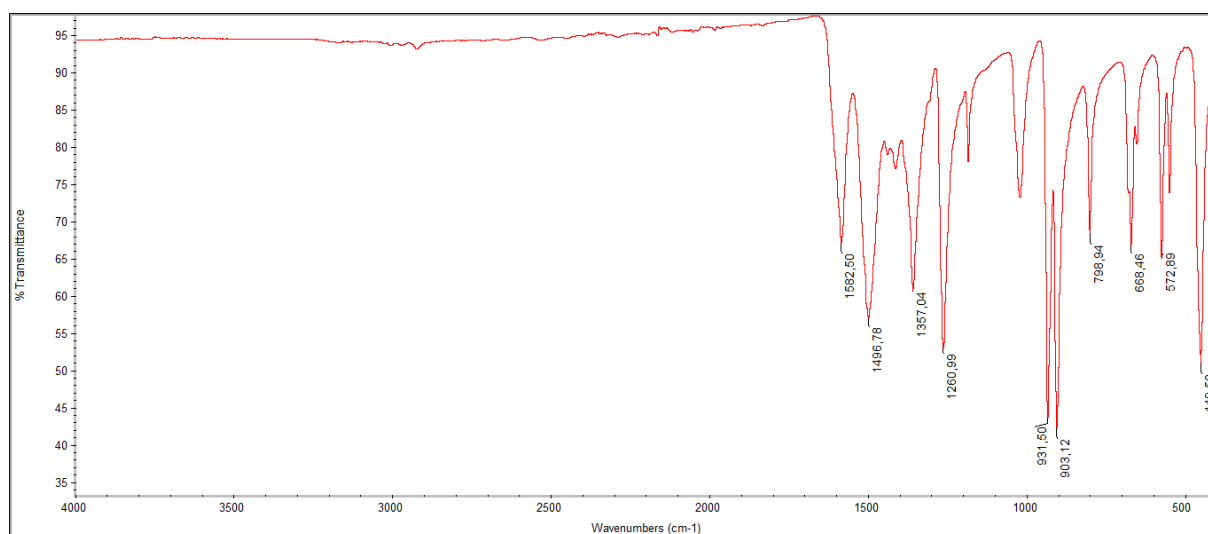
## 8.2. Instrumentne metode analize – IR-ATR spektroskopska analiza

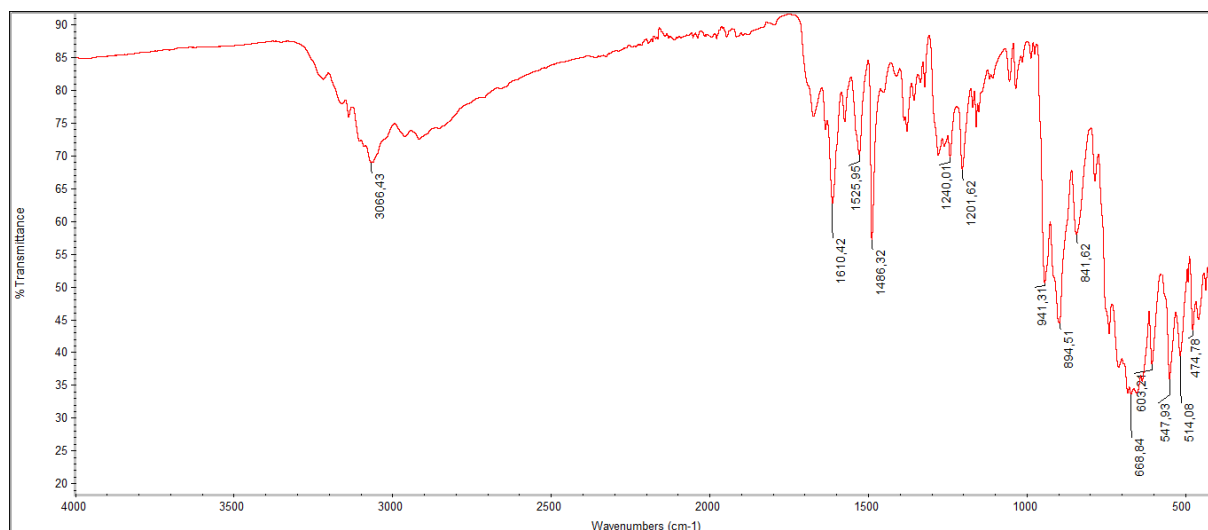
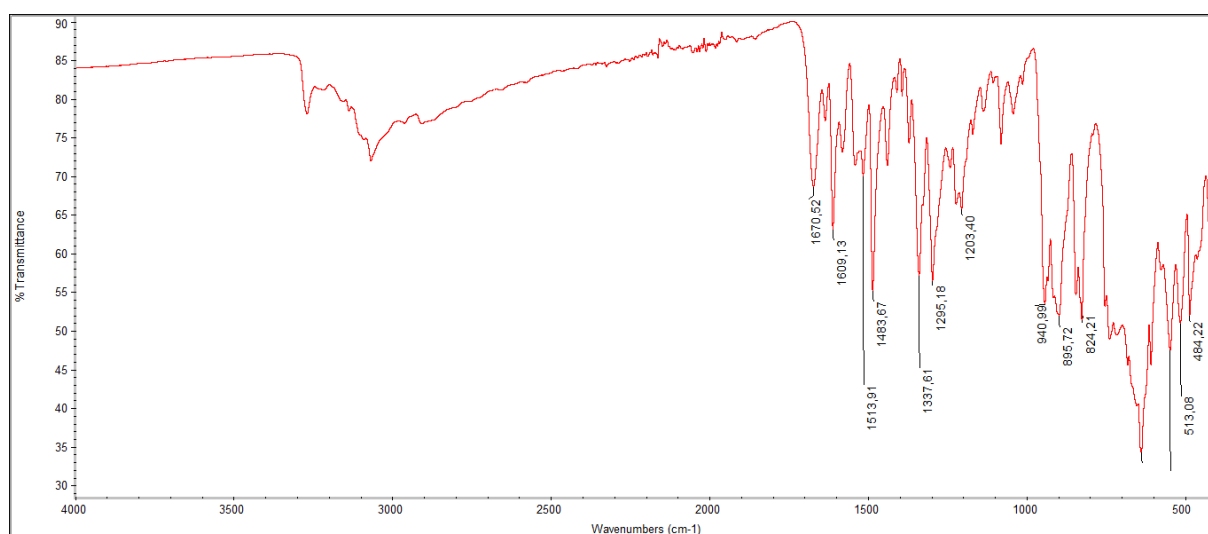


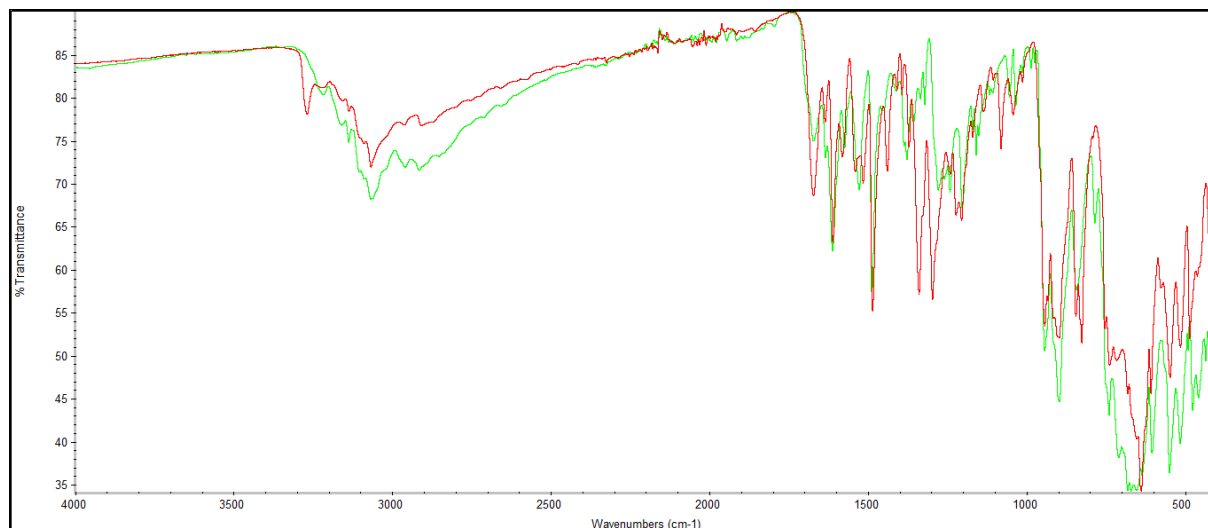
Slika D3. IR spektar liganda  $H_2L^1$



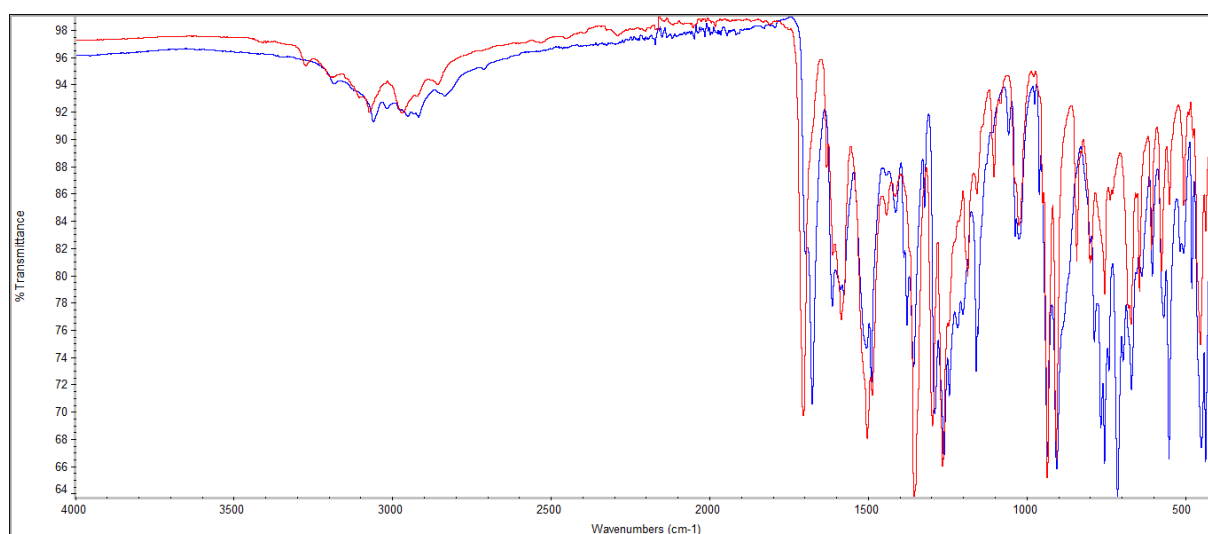
Slika D4. IR spektar liganda  $H_2L^2$

Slika D5. Usporedba IR spektara liganda  $\text{H}_2\text{L}^1$  (plavo) i  $\text{H}_2\text{L}^2$  (crveno)Slika D6. IR spektar spoja  $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$

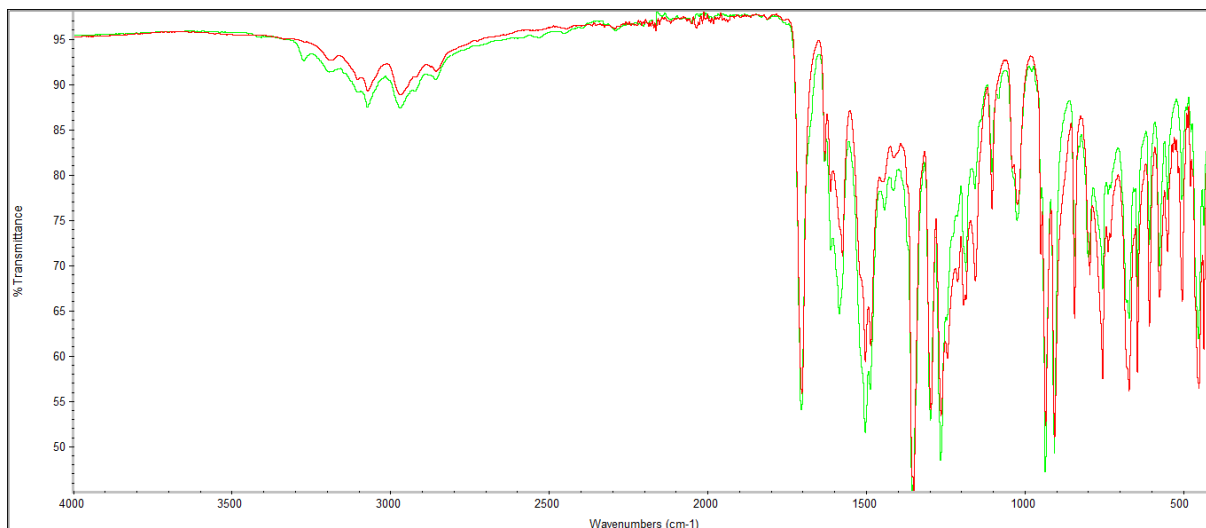
Slika D7. IR spektar mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ Slika D8. IR spektar mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$



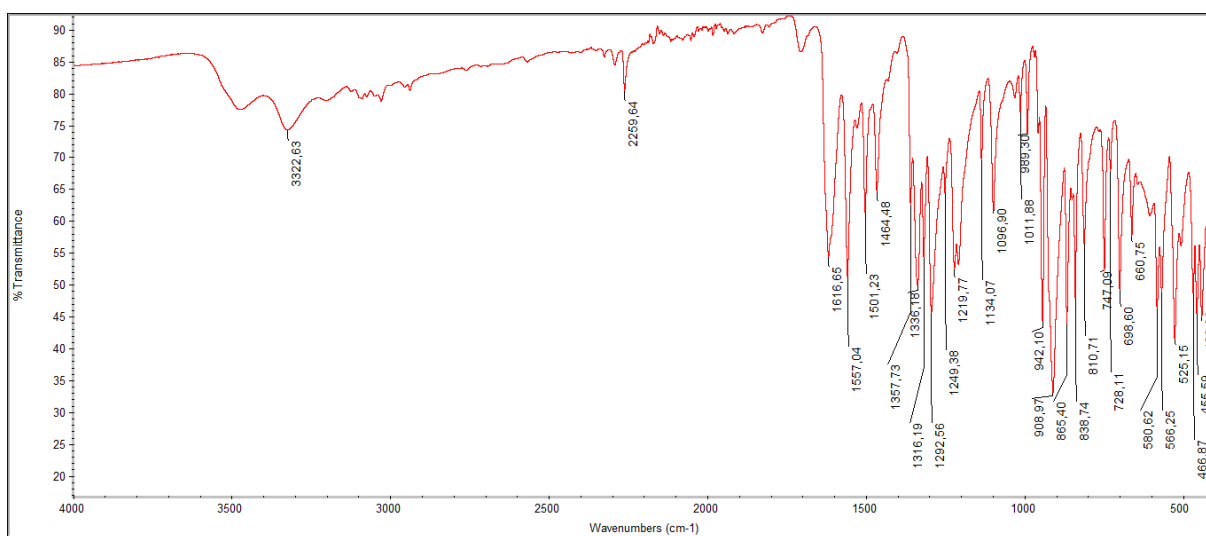
Slika D9. Usporedba IR spektara mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  (zeleno) i mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  (crveno)



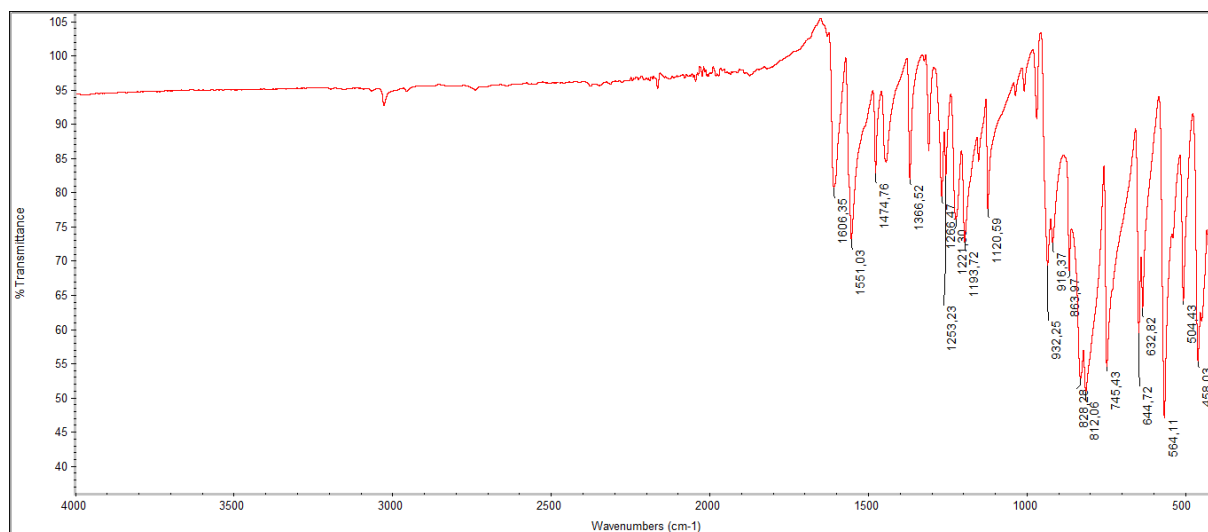
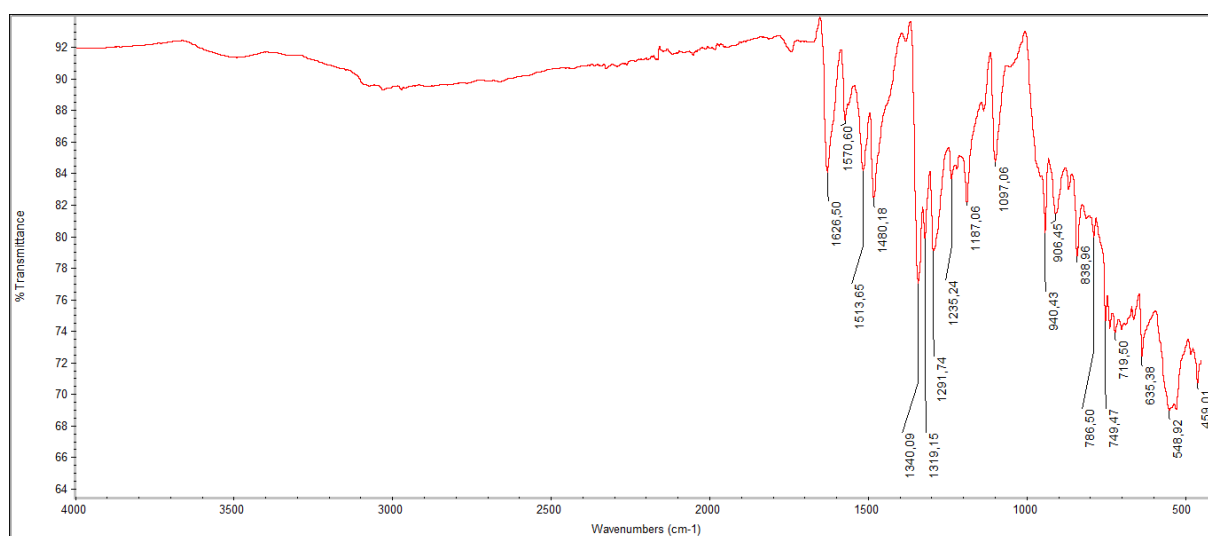
Slika D10. IR spektar mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  i polinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  dobivenog mehanokemijskom sintezom uz korištenje otapala metanola (plavo) ili acetonitrila (crveno)



Slika D11. IR spektar mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  i polinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  dobivenog mehanokemijskom sintezom uz korištenje otapala metanola (crveno) ili acetonitrila (zeleno)

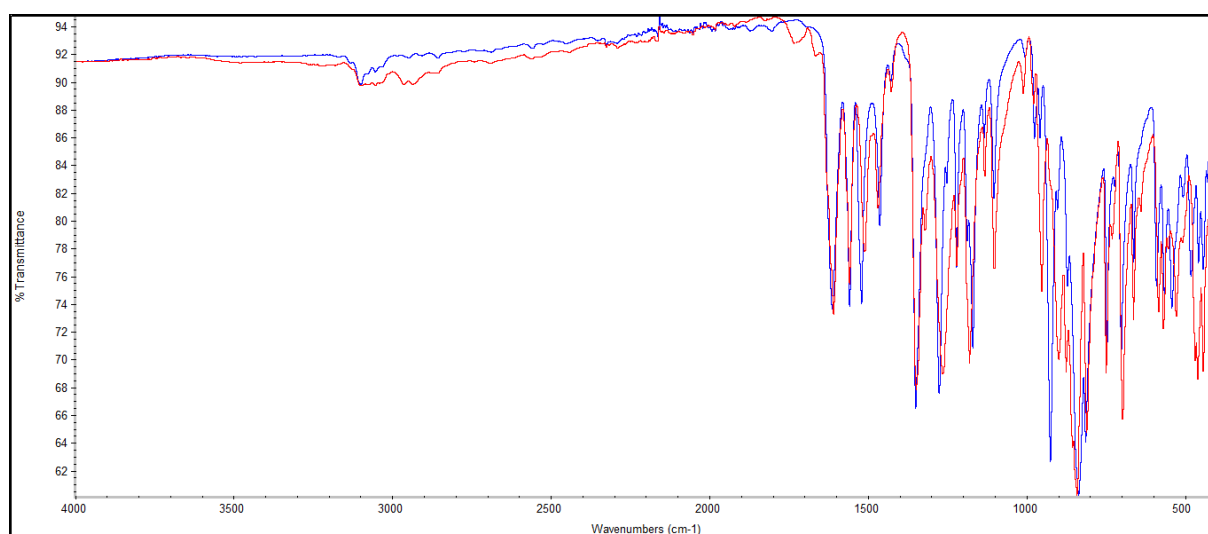


Slika D12. IR spektar mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$

Slika D13. IR spektar polinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ Slika D14. IR spektar polinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$

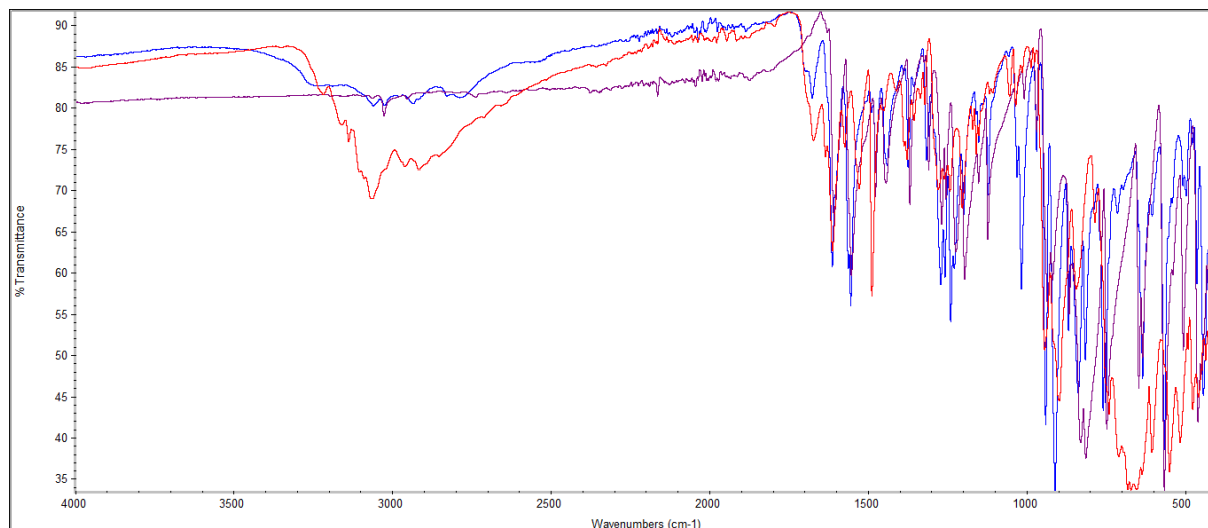


Slika D15. Usporedba IR spektara mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  (zeleno) i polinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (crveno)



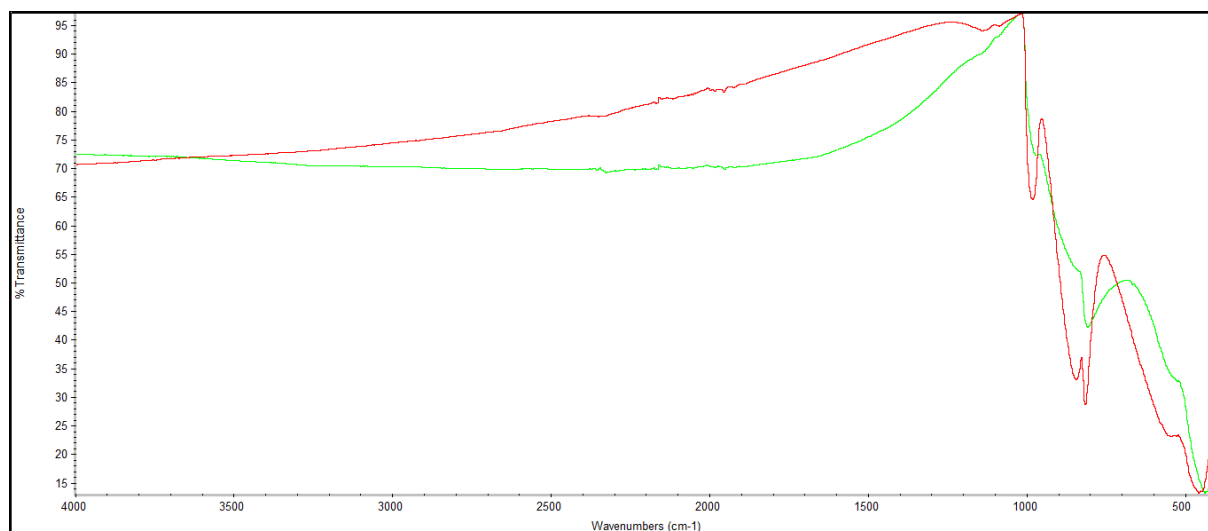
Slika D16. Usporedba IR spektara:  
polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  dobiven strukturnom pretvorbom mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  (crveno),  
polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  dobiven strukturnom pretvorbom mononuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  (plavo)





Slika D17. Usporedba IR spektara:

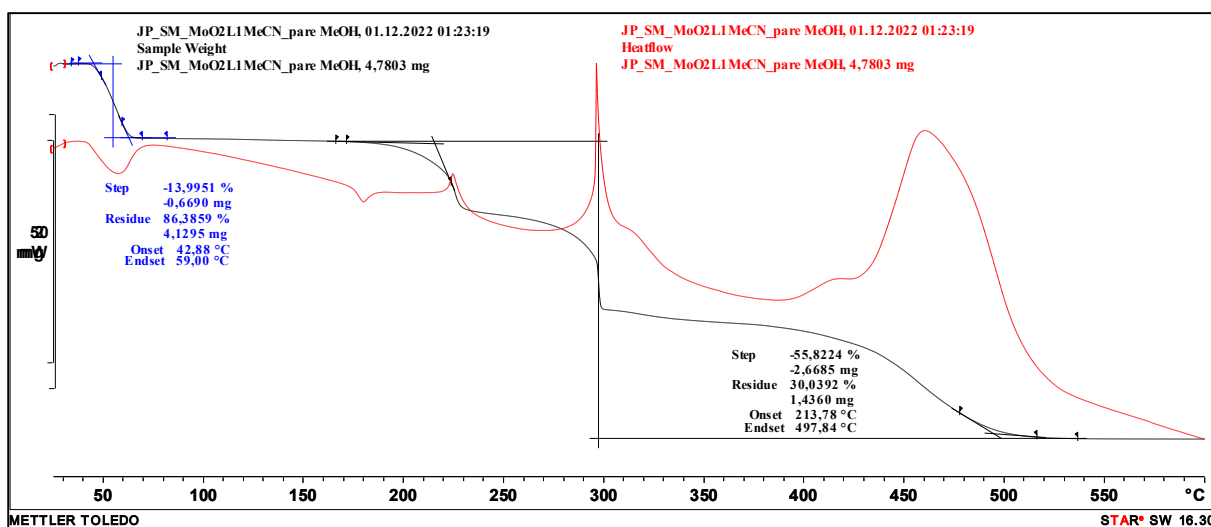
polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  dobiven otopinskom sintezom (ljubičasto),  
mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  dobiven strukturnom pretvorbom  
polinuklearnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  u parama otapala metanola (plavo),  
mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  (crveno) dobiven otopinskom sintezom



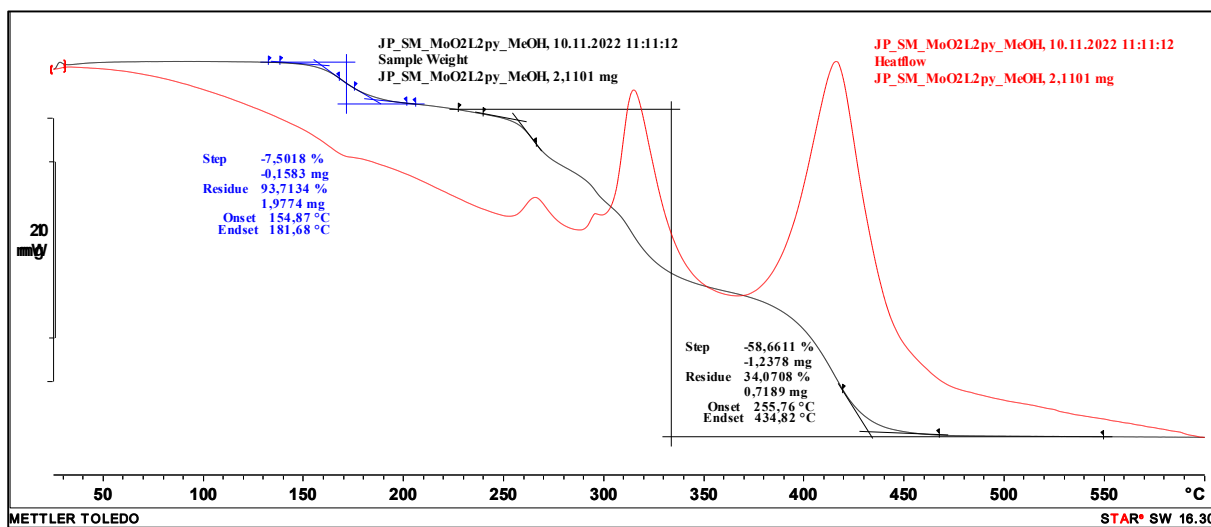
Slika D18. Usporedba IR spektara:

komercijalno dostupan  $\text{MoO}_3$  (zeleno) i uzorak preostalog  $\text{MoO}_3$  nakon termogravimetrijske  
analize kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  (crveno)

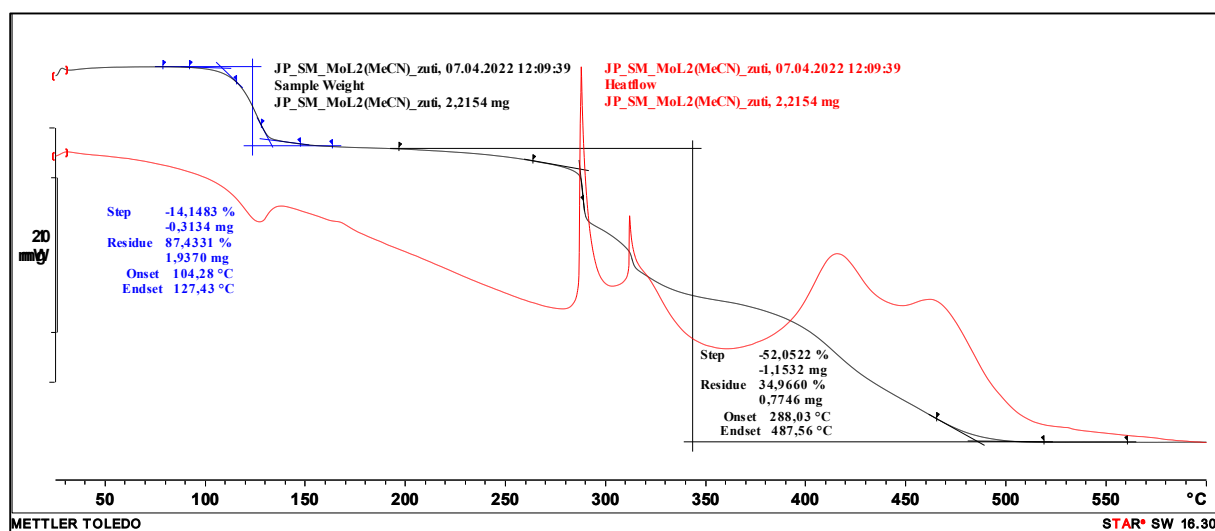
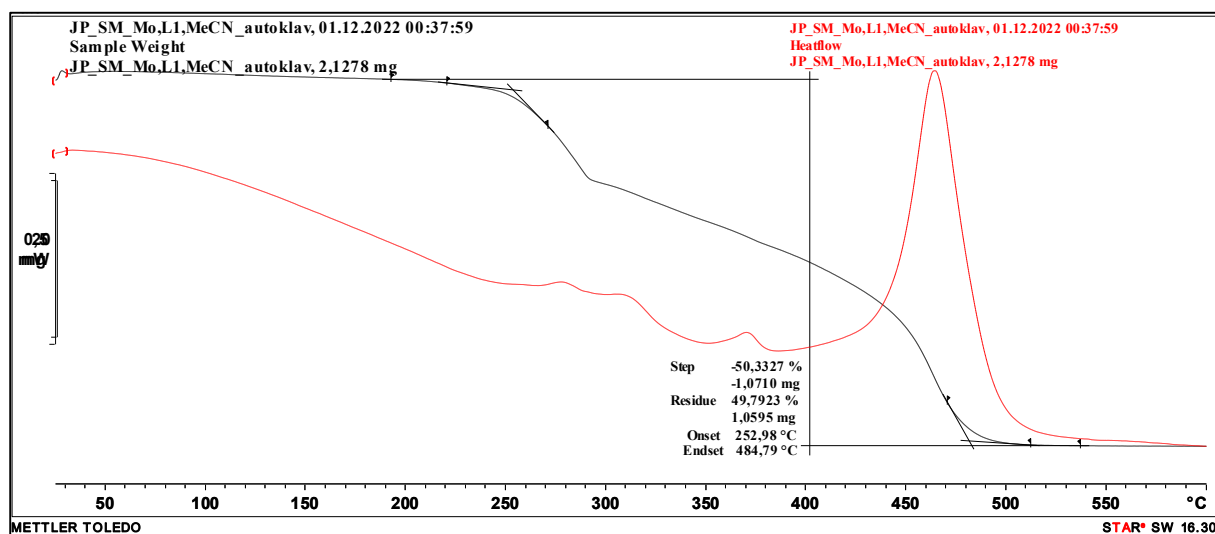
### 8.3. Instrumentne metode analize – termogravimetrijska analiza

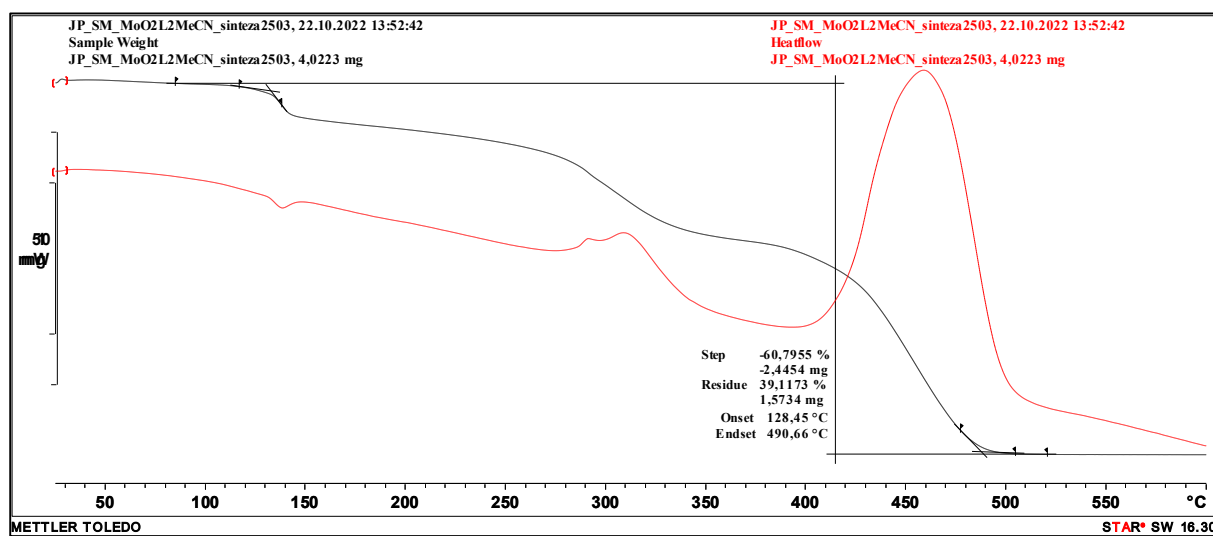


Slika D19. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$



Slika D20. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$

Slika D21. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ Slika D22. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$

Slika D23. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Silvija Mrkonja

Datum rođenja: 13. studenoga 1996.

Mjesto rođenja: Virovitica

### Obrazovanje

2003–2011	Osnovna škola Slavka Kolara Hercegovac, Hercegovac
2011–2015	Srednja škola „August Šenoa“ Garešnica, Garešnica
2015–2020	Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
2020–2023	Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer: istraživački, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
2020; 2022	Erasmus+ stručna praksa, CNRS-LCC Toulouse, IUT Paul Sabatier, Castres, Francuska

### Nagrade i priznanja

2021	Nagrada Kemijskog odsjeka za znanstveno-istraživački rad studenata za akademsku godinu 2020./2021
2021	Rektorova nagrada u akademskoj godini 2020./2021. u kategoriji za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici za sudjelovanje u projektu <i>Online Znanstvene čarolije</i>

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi:

2021–2022	Dan i noć na PMF-u
2019	Šesti simpozij studenata kemičara, član Organizacijskog odbora
2017–2019	Otvoreni dan Kemijskog odsjeka
2017–2022	Znanstvene čarolije, volonter

### Publikacije

1. S. Mrkonja, E. Topić, M. Mandarić, D. Agustin, J. Pisk, *Catalysts* **11** (7) (2021) 756.