

Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva nikla(II) s tridentatnim hidrazonskim ligandima

Šeremet, Zvonimir

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:217:401677>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Zvonimir Šeremet

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPLEKSNIH SPOJEVA
NIKLA(II) S TRIDENTATNIM HIDRAZONSKIM
LIGANDIMA**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc.

Višnje Vrdoljak.

Zahvale

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Višnji Vrdoljak na stručnim savjetima, strpljenju, dostupnosti i razumijevanju.

Zahvaljujem svojoj obitelji, posebno ocu na konstantnom bodrenju i vjeri u moj uspjeh.

Zahvaljujem svojim prijateljima na pomoći tijekom studiranja.

Zahvaljujem dragom Bogu na talentima bez kojih ne bih uspio završiti ovaj studij.

SAŽETAK	VI
ABSTRACT	VII
1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Nikal	2
2.2. Niklovi spojevi	3
2.2.1. Spojevi stupnja oksidacije +2.....	3
2.2.2. Kompleksni spojevi nikla	4
2.3. Hidrazoni	5
2.4. Kompleksi prijelaznih metala s hidrazonima	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. Sinteza polaznih spojeva	12
3.1.1. Sinteza $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$	12
3.2. Sinteza liganada	12
3.2.1. Sinteza liganda SalHBOH	12
3.2.2. Sinteza liganda VanHBOH.....	12
3.2.3. Sinteza liganda 4-OMeSalHBOH.....	12
3.3. Sinteza $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$	13
3.3.1. Sinteza $[\text{MoO}_2(\text{SalHBOH})(\text{EtOH})]$	13
3.3.2. Sinteza $[\text{MoO}_2(\text{VanHBOH})(\text{EtOH})]$	13
3.3.3. Sinteza $[\text{MoO}_2(4\text{-OMeSalHBOH})(\text{EtOH})]$	13
3.4. Priprava kompleksnog spoja nikla s hidrazonskim ligandima	14
3.4.1. Sinteza $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$	14
3.4.2. Sinteza $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$	14
3.4.3. Sinteza $[\text{Ni}(\text{H}4\text{-OMeSalHBOH})_2]$	15
3.4.4. Sinteza $[\text{Ni}_2(\text{H}4\text{-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$	15
3.5. Reakcije liganada s niklovim acetatom tetrahidratom i piridinom	16
3.5.1. Sinteza $[\text{Ni}(\text{SalHBOH})(\text{py})]$	16
3.5.2. Sinteza $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$	16
3.5.3. Sinteza $[\text{Ni}(4\text{-OMeSalHBOH})(\text{py})]$	16
3.6. Instrumentne metode identifikacije	17

3.6.1. Termogravimetrijska analiza	17
3.6.2. Infracrvena spektroskopija	17
3.6.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku	17
3.6.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku	17
3.7. Elementna analiza produkata	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1. Hidrazonski ligandi	20
4.2. Reakcija $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ sa SalHBOH, VanHBOH i 4-OMeSalHBOH	20
4.3. Reakcije $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ s niklovim acetatom tetrahidratom	21
4.4. Reakcije liganada s niklovim acetatom tetrahidratom i piridinom	23
4.5. Instrumentne metode identifikacije	25
4.5.1. Infracrvena spektroskopija	25
4.5.1.1. Infracrveni spektri niklovih kompleksa	26
4.5.2. Termogravimetrijska analiza	28
4.5.3. Difrakcija rentgenskog zračenja i NMR	28
5. ZAKLJUČAK	29
6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	30
7. LITERATURNI IZVORI	31
8. DODATAK	VIII
8.1. Aldehidi i hidrazidi	VIII
8.2. Infracrveni spektri	IX
8.3. Termogrami produkata	XIV
9. ŽIVOTOPIS	XVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPLEKSNIH SPOJEVA NIKLA(II) S TRIDENTATNIM HIDRAZONSKIM LIGANDIMA

Zvonimir Šeremet

U okviru ovog diplomskog rada opisana je sinteza kompleksa nikla(II) s tridentatnim hidrazonskim ligandima N'-(2-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazonom (SalHBOH), N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazonom (VanHBOH) i N'-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazonom (4-OMeSalHBOH). Oktaedarski kompleksi $[\text{Ni}(\text{HL})_2]$ (1-3) dobiveni su direktnom reakcijom $[\text{Ni}(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i odgovarajućeg liganda pod specifičnim reakcijskim uvjetima. Korištenjem $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ kao prekursora i primjenom transmetalacije dobiveni su mononuklearni kompleksi $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (1), $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$ (2) i organsko-anorganski hibridni spoj $[\text{Ni}_2(\text{H4-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$ (4). Dodatkom piridina priređeni su mononuklearni kompleksi s kvadratno-planarnom geometrijom $[\text{Ni}(\text{SalHBOH})(\text{py})]$ (5), $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ (6) i $[\text{Ni}(\text{4-OMeSalHBOH})(\text{py})]$ (7). Produkti su identificirani kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom. Difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku određena je kristalna i molekulska struktura $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ i $[\text{Ni}_2(\text{H4-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$.

(50 stranica, 36 slika, 6 tablica, 33 literaturnih navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

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: hidrazonski ligandi, kompleksi nikla(II), transmetalacija

Mentor: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak, PMF

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak, PMF
 2. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković, PMF
 3. izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić, PMF
- Zamjena: prof. dr. sc. Marina Cindrić, PMF

Datum diplomskog ispita: 29. rujna 2017.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL(II) COMPLEXES WITH TRIDENTATE HYDRAZONE LIGANDS

Zvonimir Šeremet

This thesis describes synthesis of nickel(II) complexes with tridentate hydrazone ligands N'-(2-hydroxybenzylidene)-4-hydroxybenzohydrazone (SalHBOH), N'-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-4-hydroxybenzohydrazone (VanHBOH) and N-(2-hydroxy-4-methoxybenzylidene)-4-hydroxybenzohydrazone (4-OMeSalHBOH). The octahedral complexes $[\text{Ni}(\text{HL})_2]$ (1-3) are obtained by direct reaction of $[\text{Ni}(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and appropriate ligand under specific reaction conditions. Starting from $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ complexes as precursors and applying metal-exchange procedure, the mononuclear complexes $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (1), $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$ (2) and hybrid organic-inorganic compound $[\text{Ni}_2(\text{H4-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$ (4) are achieved. When pyridine is used, mononuclear complexes with the square-planar geometry seems to be favoured as found for complexes $[\text{Ni}(\text{SalHBOH})(\text{py})]$ (5), $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ (6) and $[\text{Ni}(4\text{-OMeSalHBOH})(\text{py})]$ (7). The resulting complex compounds are identified by means of the chemical analysis, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. Crystal and molecular structures of $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ and $[\text{Ni}_2(\text{H4-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$ are determined by the single crystal X-ray diffraction method.

(50 pages, 36 figures, 6 tables, 33 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: hydrazone ligands, nickel(II) complexes, transmetalation

Mentor: Dr. Višnja Vrdoljak, Professor

Reviewers:

1. Dr. Višnja Vrdoljak, Professor
 2. Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor
 3. Dr. Snežana Miljanić, Associate Professor
- Substitute: Dr. Marina Cindrić, Professor

Date of exam: September 29, 2017

1. UVOD

U ovom diplomskom radu provedene su reakcije transmetalacije hidrazonskih kompleksa dioksomolibdena(VI) s $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ispitivani su različiti uvjeti s obzirom na izbor otapala, temperaturu grijanja i omjer reaktanata, koji bi mogli dovesti do transmetalacije i priprave hidrazonskih kompleksa nikla(II). Dobiveni produkti uspoređeni su s onima priređenim direktnom reakcijom hidrazona i niklova(II) acetata tetrahidrata.

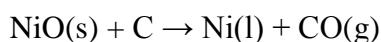
Kompleksni spojevi molibdena(VI) priređeni su iz $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ u etanolu s tridentatnim hidrazonskim ligandima: N'-(2-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazonom (SalHBOH), N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazonom (VanHBOH) i N'-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazonom (4-OMeSalHBOH).

Ispitivane su još i reakcije spomenutih hidrazonskih liganada s $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i piridinom u metanolu. Dobiveni produkti identificirani su pomoću elementne i termogravimetrijske analize te metodom infracrvene spektroskopije. Dvama produktima određena je molekulska i kristalna struktura u Zavodu za opću i anorgansku kemiju.

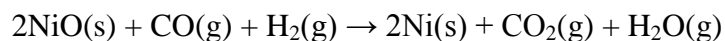
2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Nikal

Nikal se u prirodi najčešće javlja u obliku silikata kao garnierit $[(\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$, ali se najveći dio svjetske proizvodnje dobiva iz sulfidnih ruda od kojih je najvažniji petlandit, $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$. Sulfidne i silikatne rude sadrže vrlo malo nikla (0,4 – 3 %) pa je rude potrebno koncentrirati. Lakše je koncentrirati sulfidnu rudu zbog čega se većina nikla dobiva iz sulfidnih naslaga. Prerodom koncentriranih sulfidnih ruda dobiva se fini *nikalni kamen* koji se rastali i odvoji u obliku niklovog sulfida. Niklov se sulfid prerađuje dalje elektrolizom na dva načina, ovisno o materijalu korištenom kao anoda. Sulfid se može spržiti sa zrakom do oksida koji se reducira koksom:



Mondovim postupkom usitnjeni niklov sulfid prži se do oksida koji se reducira na metal kod približno 400 °C:



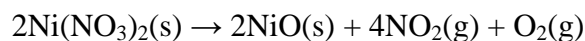
Nikal je srebrnastobijel, žilav i teško taljiv metal i može se polirati. Otporan je prema koroziji u mnogim sredinama. Pri sobnoj temperaturi je slabo feromagnetičan, sporo tamni na zraku, ali jakim zagrijavanjem daje niklov(II) oksid.¹

2.2. Niklovi spojevi

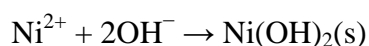
Najveći broj spojeva nikla pripada stupnju oksidacije +2. Spojevi stupnja oksidacije +3 malobrojni su i prilično nestabilni. Kompleksni spojevi pripadaju različitim stupnjevima oksidacije.

2.2.1. Spojevi stupnja oksidacije +2

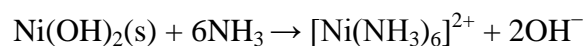
Niklov (II) oksid, NiO, dobiva se zagrijavanjem nikla u kisiku, no tako dobiven oksid često nema stehiometrijski sastav. Čisti crni niklov(II) oksid dobije se zagrijavanjem hidroksida, karbonata ili nitrata:



Zagrijavanje hidroksida i karbonata mora se vršiti bez prisutnosti zraka jer tako dobiveni niklov(II) oksid je onečišćen oksidom višeg stupnja oksidacije. Dodatkom lužine otopini koja sadrži Ni^{2+} taloži se kao niklov(II) hidroksid:



Hidroksid otapanjem u amonijaku daje kompleksni tetraaminniklov(II) ion ili heksaaminniklov(II) ion:

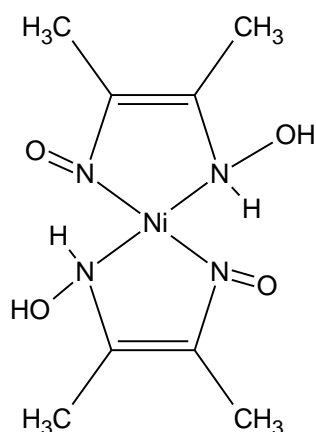


2.2.2. Kompleksni spojevi nikla

Kompleksni spojevi nikla uglavnom pripadaju stupnjevima oksidacije 0 i + 2. Najvažniji od kompleksnih spojeva nikla sa stupnjem oksidacije 0 tetraedarski je tetrakarbonilnikal(0), $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Od ovog se kompleksa dobiva niz derivata koji nastaju zamjenom molekula CO drugim neutralnim molekulama. Kompleksni spojevi nikla(I) su rijetki, nestabilni i slabo proučeni. Primjer takvog kompleksa je $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$. Najveći broj kompleksnih spojeva nikla ima stupanj oksidacije + 2. Imaju tetraedarsku, kvadratnu ili oktaedarsku strukturu.

Oktaedarski kompleksi su visokospinski. Kao primjer mogu se navesti heksaakvaniklov(II) ili heksaaminniklov(II) ion. Boja tih kompleksa obično je zelena ili modra. Tetraedarski kompleksi nikla (II) su malobrojni. Jedan od takvih kompleksnih iona je tetrakloronikelat(II), $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ koji je također visokospinski.

Kvadratni kompleksi nikla(II) su dijamagnetični i pripadaju najstabilnijim kompleksima ovog elementa. U nekim slučajevima dijamagnetični kvadratni kompleksi nađeni u čvrstom stanju postaju paramagnetični u vodenim otopinama. To se objašnjava ravnotežom između dijamagnetičnoga kvadratnog i paramagnetičnoga tetraedarskog oblika. Kod kvadratnih kompleksa nikla(II) treba istaknuti narančasti tetracijanonikelat(II), $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ i tamnocrveni *bis*(dimetilgliksimato)nikal(II) čija je struktura prikazana na Slici 1.¹

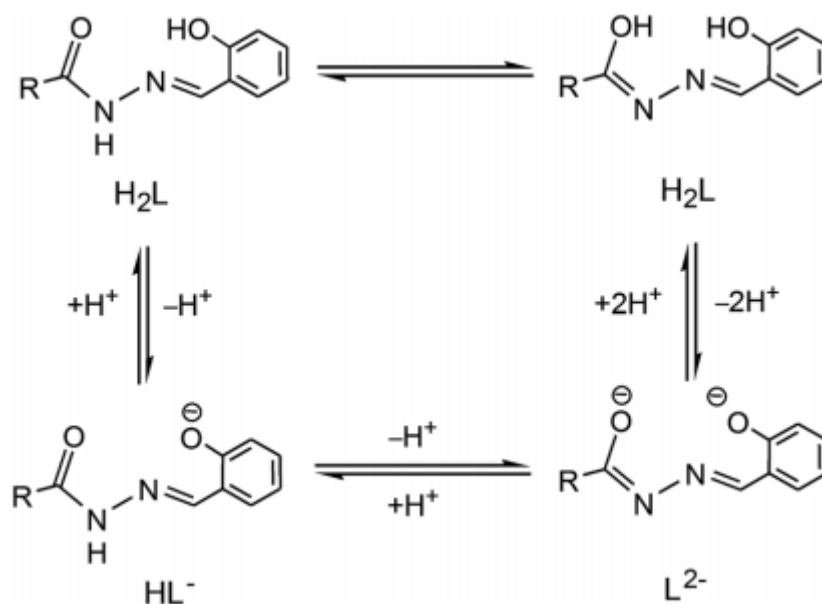


Slika 1. Struktura *bis*(dimetilgliksimato)nikla(II)

2.3. Hidrazoni

Hidrazoni su danas iznimno zanimljivi jer se lako sintetiziraju i podložni su reverzibilnim promjenama strukture tijekom fotokemijskih reakcija. Osjetljivi su na promjene pH i temperature. Hidrazonska funkcionalna grupa sveprisutna je u različitim područjima od organske kemije, medicine do koordinacijske i supramolekulske kemije.^{2a,2b} U analitičkoj kemiji služe kao polidentatni ligandi za prijelazne metale kod kolorimetrijskih i fluorimetrijskih tehnika.^{3a,3b,3c} Često se koriste kao međuproducti tijekom sinteze, kao „kosturi“ organskih spojeva ili kao potencijalni ligandi. Pokazuju i aktivnost u liječenju bolesti kao što je, primjerice, tuberkuloza. Mogu se koristiti i kao herbicidi, insekticidi ili regulatori rasta biljaka.^{3b,3d}

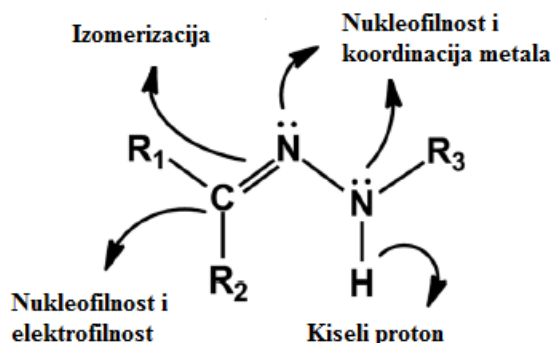
Aroilhidrazoni se u otopini javljaju kao izomeri ili kao tautomeri: ($=N-NH-(C=O)-$) ili ($=N-N=(C-OH)-$).^{4a} U većini slučajeva imaju kiseli proton koji se disocira tijekom njihove koordinacije na prijelazne metale. Mogu se dobiti kompleksi s neutralnim (H_2L), monodeprotoniranim (HL^-) ili dvostruko deprotoniranim ligandima (L^{2-}), što ovisi o njihovim proton-akceptorskim svojstvima (Slika 2).^{4b,4c}



Slika 2. Tautomerizacija hidrazonskih liganada i reverzibilna deprotonacija^{4b,4c}

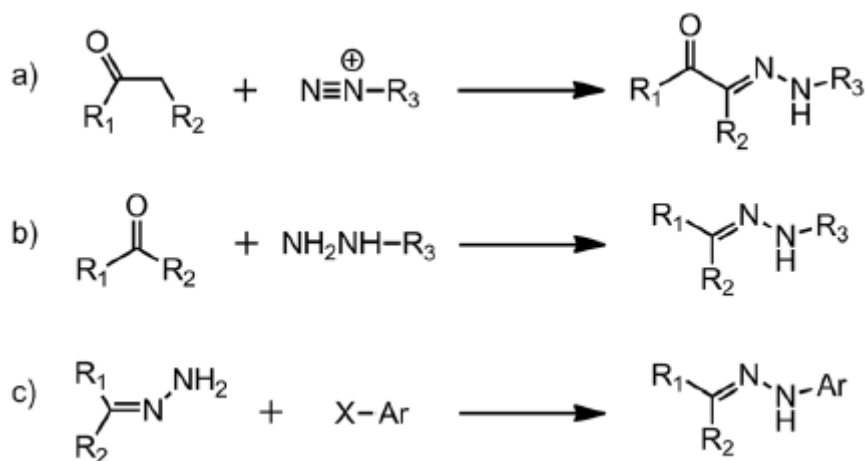
Zbog funkcionalne raznovrsnosti $C=N-N$ grupe moguća je uporaba hidrazona u različitim područjima. Kod strukture hidrazona mogu se uočiti dva atoma dušika: iminski koji

je nukleofilan te amski koji je reaktivniji. Imski ugljik ima istovremeno elektrofilni i nukleofilni karakter (Slika 3). Fizikalna i kemijska svojstva hidrazona posljedica su upravo tih parametara.⁵



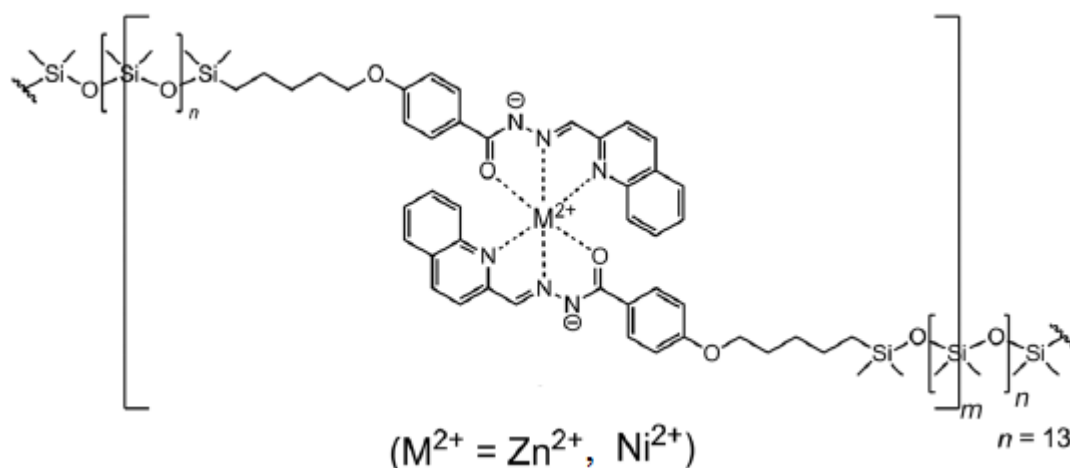
Slika 3. Strukturna i funkcionalna svojstva hidrazonske grupe⁵

Mogu se sintetizirati na tri različita načina. Prvi način je preko tzv. Japp-Klingemann reakcije u kojoj reagiraju soli aroil-diazona s β keto-esterima ili kiselinama.^{6a} Drugi način je reakcija hidrazina s ketonima ili aldehydima.^{6b,6c} Treći način je reakcija aroil-halogenida i nesupstituiranih hidrazona (Slika 4).^{6d,6e}



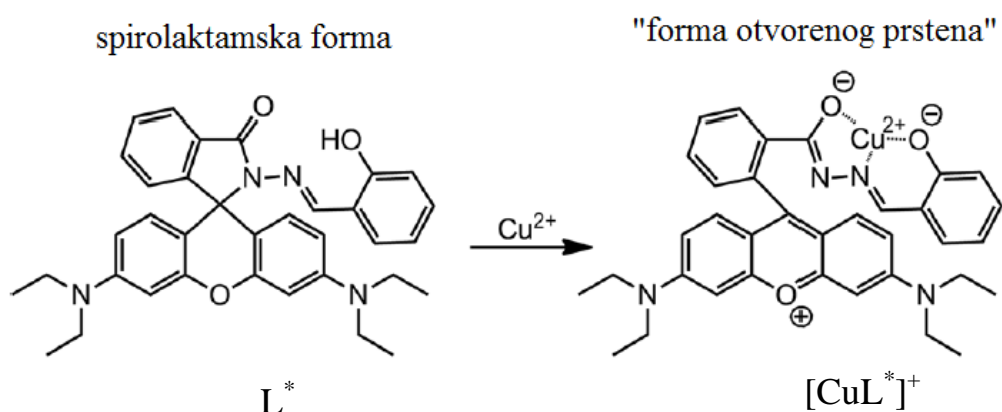
Slika 4. Sinteza hidrazona: (a) Japp–Klingemann reakcija;^{6a} (b) kondenzacija hidrazina i ketona/aldehyda;^{6b,6c} (c) supstitucija aroil-halogenida s nesupstituiranim hidrazonom^{6d,6e}

Zbog svoje prilagodljivosti hidrazoni se mogu koristiti kao metalosupramolekulski polimeri i gelovi. Dolazi do simultane deprotonacije kad dva NNO mjesta vežu metale što uzrokuje nastajanje neutralnih polimera (Slika 5). Za razliku od onog s Ni^{2+} , polimer s Zn^{2+} je fluorescentan.^{7a,7b}



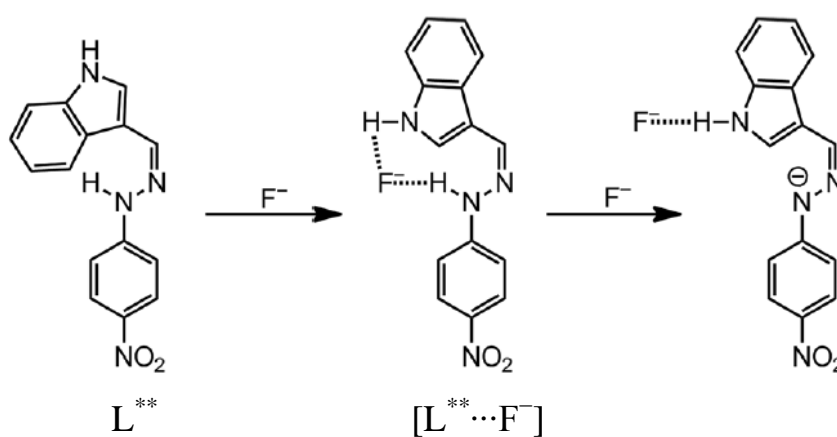
Slika 5. Strukture neutralnih metalo-polimera^{7a,7b}

Hidrazoni se mogu koristiti i kao detektori kationa i aniona. Hidrazon baziran na rodaminu B primjer je fluorescentnog kemosenzora Cu^{2+} kationa. U spiro-laktamskoj formi je slabo fluorescentan, no koordinacijom s Cu^{2+} ionom dolazi do pucanja laktamske C-N veze i formiranja $[\text{CuL}^*]^+$ kompleksa gdje se Cu^{2+} veže na ONO vezno mjesto. Otvaranjem prstena pojačava se emisija fluorescencije kompleksa L^* čime se postiže fluorescencijska detekcija kationa Cu^{2+} (Slika 6).^{8a}



Slika 6. Hidrazon kao detektor kationa^{8a}

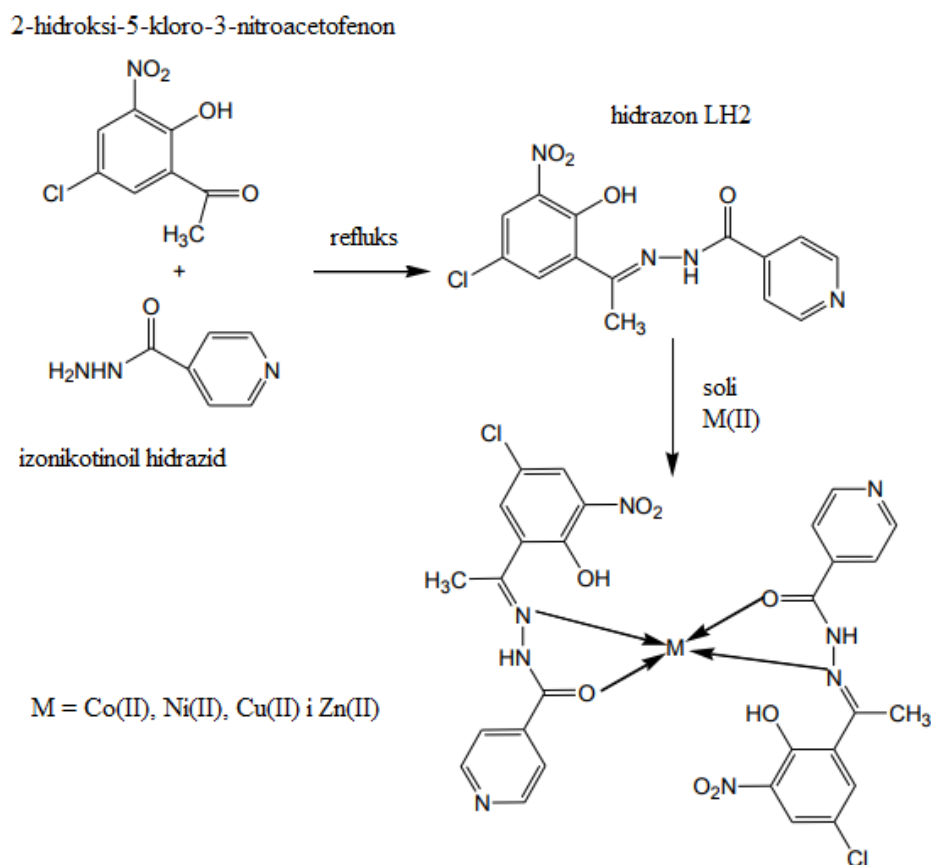
Hidrazonska N-H skupina omogućuje detekciju aniona pomoću vodikovih veza što uzrokuje promjenu fotofizikalnih svojstava sustava. Zbog toga su hidrazoni idealni za detekciju aniona, pogotovo fluorida. Fluorid obično stvara adukte vezane vodikovom vezom s hidrazonima u obliku $[R-N-H \cdots F^-]$. U nekim slučajevima, interakcija između aniona i hidrazonskog protona iz N-H skupine je tako jaka da dolazi do deprotonacije pri čemu nastaju $[HF_2]^-$ vrste čime se dodatno pojačavaju fotofizikalne promjene. Primjerice, hidrazonski derivat indola L^{**} može stvoriti kompleks $[L^{**} \cdots F^-]$ u omjeru 1:1. Ukoliko se doda više F^- , dolazi do deprotoniranja N-H skupine (Slika 7) što pojačava UV-VIS apsorpciju i emisiju kompleksa L^{**} .^{8b,8c,8d}



Slika 7. Reakcija L^{**} s fluoridom^{8b,8c,8d}

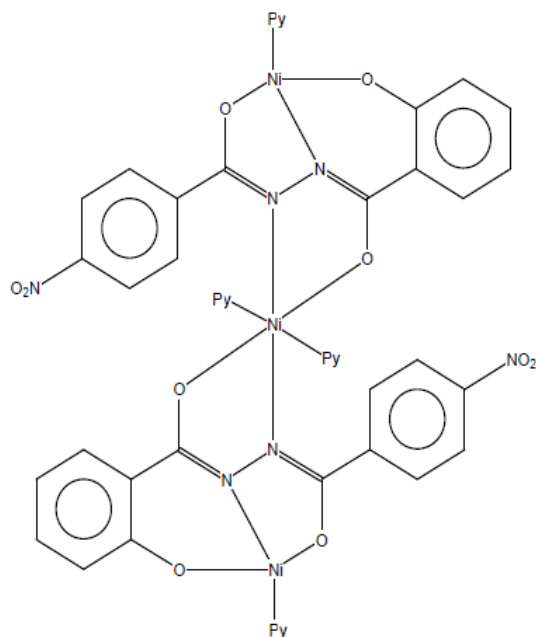
2.4. Kompleksi prijelaznih metala s hidrazonima

Na Slici 8 prikazana je struktura hidrazona LH2 koji se ponaša kao didentatni ligand. Koordiniran je preko kisikovog atoma deprotonirane fenolne grupe i dušikovog atoma azometinske grupe na metalni centar Co(II), Ni(II), Cu(II) ili Zn(II). Kompleks hidrazona LH2 i navedenih metala nastaje reakcijom s njihovim solima.⁹

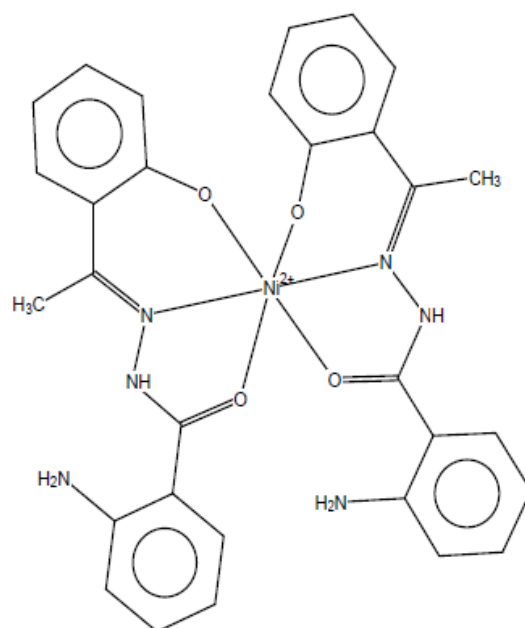


Slika 8. Sinteza kompleksa hidrazona LH2 i prijelaznih metala⁹

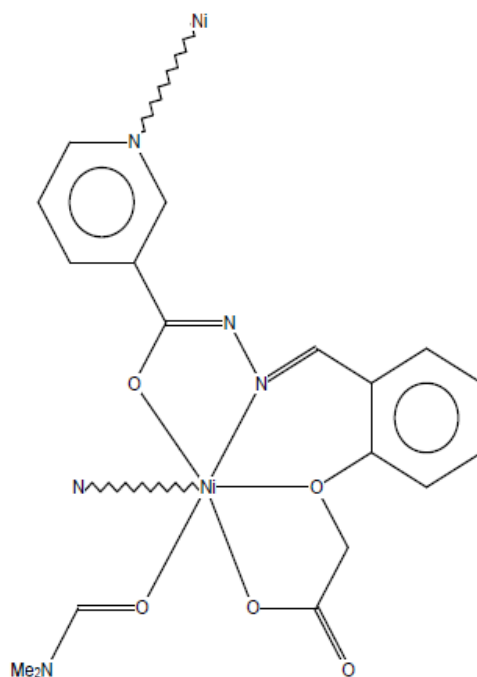
U kompleksima nikla(II) s hidrazonima, hidrazoni se ponašaju kao di-,^{10a} tri-^{10b} i tetradentatni ligandi^{10c} prema niklovom centru (Slike 9–11).¹¹



Slika 9. Hidrazon kao didentatni ligand



Slika 10. Hidrazon kao tridentatni ligand



Slika 11. Hidrazon kao tetradentatni ligand

Do sada su priređeni hidrazonski mononuklearni kompleksi nikla(II) s piridinom pretežito oktaedarske geometrije $[\text{NiL}(\text{py})_3]^{12\text{a},12\text{b}}$ ili kvadratne geometrije $[\text{NiL}(\text{py})]^{13\text{a},13\text{b}}$ s tri odnosno sa samo jednom molekulom piridina koordiniranom na središnji metalni atom.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sinteza polaznih spojeva

3.1.1. Sinteza $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$

3 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ otopi se u 10 mL vode. U dobivenu vodenu otopinu doda se 4 mL acetilacetona. Otopini se potom pažljivo podesi pH do 3,5 dodatkom 10 % HNO_3 uz miješanje. Nakon 1,5 sata 2,76 g ($\eta = 49,81$ %) dobivenog $[MoO_2(acac)_2]$ se ofiltrira, ispere vodom i etanolom te drži na tamnom mjestu zbog osjetljivosti na svjetlo.

3.2. Sinteza liganada

3.2.1. Sinteza liganda SalHBOH

0,73 g salicilaldehida (Sal) otopi se u 100 mL etanola. U otopinu se potom dodaje 0,91 g bijelog hidrosibenzohidrazida (HBOH). Novonastala smjesa zagrijava se uz refluks 3 sata, a idući dan se upari na četvrt volumena. Nakon filtracije uz vakuum izolira se bijeli prah SalHBOH čija masa iznosi 1,32 g ($\eta = 86,27$ %).

3.2.2. Sinteza liganda VanHBOH

0,91 g žutog o-vanilina (Van) otopljeno je u 100 mL etanola. Zatim se u otopinu doda 0,91 g bijelog HBOH. Nastala smjesa se zagrije uz refluks 3 sata i idući dan upari na četvrtinu volumena, filtrira uz vakuum, a 1,17 g ($\eta = 68,34$ %) novonastalog žućkastog taloga VanHBOH se izolira.

3.2.3. Sinteza liganda 4-OMeSalHBOH

U otopinu 0,91 g bijelog 4-metoksisalicilaldehida (4-OMeSal) i 100 mL etanola doda se 0,91 g HBOH. Dobivena smjesa se zagrije uz refluks tijekom vremena od 3 sata. Idući dan se smjesa upari na četvrtinu volumena, ohladi na sobnu temperaturu te filtrira uz vakuum.

Nastali žutobijeli talog 4-OMeSalHBOH se potom izolira za kasniju upotrebu. Dobivena masa je 1,21 g ($\eta = 70,67\%$).

3.3. Sinteza $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$

3.3.1. Sinteza $[\text{MoO}_2(\text{SalHBOH})(\text{EtOH})]$

0,16 g ($6,13 \cdot 10^{-4}$ mol) SalHBOH otopi se u 40 mL etanola uz zagrijavanje. Nakon otprilike $\frac{3}{4}$ sata dobivena otopina se ohladi na sobnu temperaturu i doda se jednaka količina $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ($6,13 \cdot 10^{-4}$ mol). Grijanje se nastavlja do ukupnog vremena od četiri sata. Smjesa se potom ostavi stajati do idućeg dana i upari na četvrtinu volumena. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, svjetlonarančasti talog $[\text{MoO}_2(\text{SalHBOH})(\text{EtOH})]$ se ofiltrira uz vakuum. Dobivena masa iznosi 0,14 g ($\eta = 53,31\%$).

3.3.2. Sinteza $[\text{MoO}_2(\text{VanHBOH})(\text{EtOH})]$

0,18 g ($6,13 \cdot 10^{-4}$ mol) VanHBOH otopi se u 40 mL etanola uz zagrijavanje. Nakon otprilike pola sata dobivena otopina se ohladi na sobnu temperaturu i doda se jednaka količina $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ($6,13 \cdot 10^{-4}$ mol). Grijanje se nastavlja do ukupnog vremena od četiri sata. Smjesa se potom ostavi stajati do idućeg dana i upari na četvrtinu volumena. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu 0,13 g ($\eta = 46,26\%$) $[\text{MoO}_2(\text{VanHBOH})(\text{EtOH})]$ ofiltrira se uz vakuum.

3.3.3. Sinteza $[\text{MoO}_2(4\text{-OMeSalHBOH})(\text{EtOH})]$

0,18 g ($6,13 \cdot 10^{-4}$ mol) 4-OMeSalHBOH otopi se u 40 mL etanola uz zagrijavanje. Nakon nešto više od pola sata dobivena otopina se ohladi na sobnu temperaturu i doda se jednaka količina $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ($6,13 \cdot 10^{-4}$ mol). Grijanje se nastavlja do ukupnog vremena od četiri sata. Smjesa se potom ostavi stajati do idućeg dana i upari na četvrtinu volumena. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu 0,22 g ($\eta = 78,21\%$) crvenog taloga $[\text{MoO}_2(4\text{-OMeSalHBOH})(\text{EtOH})]$ se ofiltrira uz vakuum.

3.4. Priprava kompleksnog spoja nikla s hidrazonskim ligandima

3.4.1. Sinteza $[Ni(HSalHBOH)_2] \cdot 2MeOH$ (1)

Postupak I.

0,1 mmol $[MoO_2(SalHBOH)(EtOH)]$ se pomiješa s 0,1 mmol $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ u 50 mL metanola. Reakcijska smjesa se grije na $45^\circ C$. Nakon otprilike tri sata, sadržaj se otopi i dobije se žuta otopina koja se ostavi stajati dva i pol tjedana. Filtracijom se izolira tamnozeleni talog $[Ni(HSalHBOH)_2] \cdot 2MeOH$ mase 0,0109 g ($\eta = 33,39 \%$).

Postupak II.

25 mL metanola pomiješa se s 0,5 mL octene kiseline. U smjesu organskih tekućina dodaje se $8,035 \cdot 10^{-4}$ mol $SalHBOH$ i dvostruko manja količina ($4,018 \cdot 10^{-4}$ mol) $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$. Reakcijska smjesa se refluksira sat i pol pa ostavi stajati do idućeg dana. Filtracijom se izolira zeleni talog mase 0,0345 g ($\eta = 15,08 \%$).

3.4.2. Sinteza $[Ni(HVanHBOH)_2] \cdot MeOH$ (2)

Postupak I.

0,1 mmol $[MoO_2(VanHBOH)(EtOH)]$ se pomiješa s 0,1 mmol $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ u 50 mL metanola. Reakcijska smjesa se grije pri temperaturi od $45^\circ C$. Sadržaj se potpuno otopi nakon sat i pol grijanja i ostavi stajati oko tri tjedna. Filtracijom se izolira 0,01 g ($\eta = 15,12 \%$) žutosmeđeg taloga.

Postupak II.

25 mL metanola pomiješa se s 0,5 mL octene kiseline. U smjesu organskih tekućina dodaje se $8,035 \cdot 10^{-4}$ mol $VanHBOH$ i dvostruko manja količina ($4,018 \cdot 10^{-4}$ mol) $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$. Reakcijska smjesa se refluksira sat i pol pa ostavi stajati do idućeg dana. Filtracijom se izolira 0,0094 g ($\eta = 3,54 \%$) žutosmeđeg taloga.

3.4.3. Sinteza [Ni(H4-OMeSalHBOH)₂] (3)

25 mL metanola pomiješa se s 0,5 mL octene kiseline. U smjesu organskih tekućina dodaje se $8,035 \cdot 10^{-4}$ mol 4-OMeSalHBOH i dvostruko manja količina ($4,018 \cdot 10^{-4}$ mol) Ni(OAc)₂·4H₂O. Reakcijska smjesa se refluksira sat i pol pa ostavi stajati do idućeg dana. Dobiveni žutozeleni talog mase 0,0386 g ($\eta = 15,27$ %) se ofiltrira i ispere metanolom.

3.4.4. Sinteza [Ni₂(H4-OMeSalHBOH)₂(CH₃OH)₄][Mo₄O₁₀(OCH₃)₆] (4)

0,1 mmol [MoO₂(4-OMeSalHBOH)(EtOH)] se pomiješa s 0,1 mmol Ni(OAc)₂·4H₂O u 50 mL metanola i refluksira jedan sat i ostavi stajati nešto više od tri tjedna. Dobiveni žuti talog mase 0,001 g se ofiltrira i ispere metanolom.

3.5. Reakcije liganada s niklovim acetatom tetrahidratom i piridinom

3.5.1. Sinteza $[Ni(SalHBOH)(py)]$ (5)

Otopi se 0,1 g $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ u 25 mL metanola. Doda se 0,103 g SalHBOH i 100 μ L piridina. Grijanjem sat vremena dobije se gusta svjetlosmeđa smjesa koja se ostavi stajati do idućeg dana kad se filtracijom izolira narančastosmeđi talog $[Ni(SalHBOH)(py)]$ čija masa iznosi 0,1278 g ($\eta = 81,14\%$).

3.5.2. Sinteza $[Ni(VanHBOH)(py)]$ (6)

Otopi se 0,1 g $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ u 25 mL metanola. Doda se 0,115 g VanHBOH i 100 μ L piridina. Reakcijska smjesa se grije sat vremena i ostavi stajati do idućeg dana kad se izolira tamnocrveni talog filtracijom. Masa dobivenog $[Ni(VanHBOH)(py)]$ iznosi 0,0858 g ($\eta = 50,61\%$).

3.5.3. Sinteza $[Ni(4-OMeSalHBOH)(py)]$ (7)

Otopi se 0,1 g $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ u 25 mL metanola. Doda se 0,115 g 4-OMeSalHBOH i 100 μ L piridina. Reakcijska smjesa se grije sat vremena i ostavi stajati do idućeg dana kad se izolira tamnocrveni talog filtracijom. Masa dobivenog $[Ni(4-OMeSalHBOH)(py)]$ iznosi 0,1570 g ($\eta = 92,62\%$).

3.6. Instrumentne metode identifikacije

3.6.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA851. Koristile su se posudice od aluminijskog volumena 40 μL . Sva su mjerenja provedena u struji kisika uz brzinu zagrijavanja $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ i u temperaturnom rasponu od 25 do $600\text{ }^\circ\text{C}$.

3.6.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri snimljeni su na spektrofotometru FT-IR Spectrometer Spectrum Two tehnikom ATR u području valnih brojeva $4500\text{--}450\text{ cm}^{-1}$.

3.6.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Molekulske i kristalne strukture kompleksa $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2]\cdot 2\text{MeOH}$ i $[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$ određene su suradnjom u Zavodu za opću i anorgansku kemiju.

3.6.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su na difraktometru Panalytical X'Change. Prije pokusa uzorak je usitnjen u sitan prah te je kao takav nanesen na silicijski nosač uzorka. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je programski paket Philips X'Pert.

3.7. Elementna analiza produkata

Tablica 1. Eksperimentalne i izračunate vrijednosti masenih udjela elemenata niklovih kompleksnih spojeva i masenih udjela produkata termogravimetrijske analize

Maseni udjeli Formula spoja	w(CH ₃ OH)/%		w(NiO)/%		w(Ni)/%	
	eksp.	izrač.	eksp.	izrač.	eksp.	izrač.
[Ni(HSalHBOH) ₂] [Ni(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₃) ₂]	/	/	15,26	13,12	11,99	10,31
[Ni(HVanHBOH) ₂ ·MeOH] [Ni(C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₄) ₂ ·CH ₃ OH]	3,73	4,84	11,33	11,29	8,90	8,87
[Ni(H 4-OMeSalHBOH) ₂] [Ni(C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₄) ₂]	/	/	13,60	11,87	10,69	9,33

Maseni udjeli elemenata Formula spoja	w(C)/%		w(H)/%		w(N)/%	
	eksp.	izrač.	eksp.	izrač.	eksp.	izrač.
[Ni(HSalHBOH) ₂] [Ni(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₃) ₂]	56,96	59,08	3,76	3,89	9,49	9,84
[Ni(HVanHBOH)·MeOH] [Ni(C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₄) ₂ ·CH ₃ OH]	55,97	56,30	4,44	4,57	8,49	8,47
[Ni(H 4-OMeSalHBOH) ₂] [Ni(C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₄) ₂]	56,27	57,25	4,09	4,16	8,75	8,91

Maseni udjeli elemenata Formula spoja	w(C)/%		w(H)/%		w(N)/%	
	eksp.	izrač.	eksp.	izrač.	eksp.	izrač.
Ni ₂ (L ^{4OMe}) ₂ (CH ₃ OH) ₄ [Mo ₄ O ₁₀ (OCH ₃) ₆] C ₃₆ H ₄₂ N ₄ Ni ₂ O ₂₄ Mo ₄	30,20	30,53	3,25	2,99	3,65	3,95

Tablica 2. Eksperimentalne i izračunate vrijednosti masenih udjela elemenata niklovih kompleksnih spojeva s piridinom i masenih udjela produkata termogravimetrijske analize

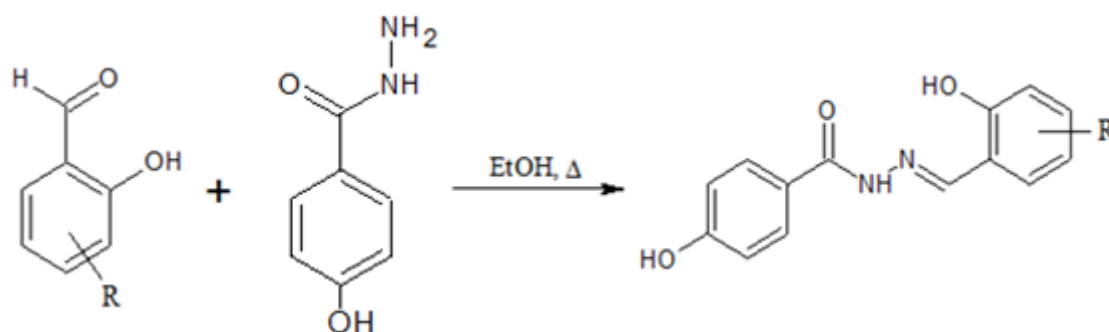
Maseni udjeli kemijskih vrsta	$w(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})/\%$		$w(\text{NiO})/\%$		$w(\text{Ni})/\%$	
	eksp.	izrač.	eksp.	izrač.	eksp.	izrač.
Formula spoja [Ni(SalHBOH)(py)] [Ni(C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₃)(C ₅ H ₅ N)]	18,62	20,17	21,73	19,05	17,07	14,97
[Ni(VanHBOH)(py)] [Ni(C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄)(C ₅ H ₅ N)]	/	18,74	18,97	17,69	14,91	13,90
[Ni(4-OMeSalHBOH)(py)] [Ni(C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄)(C ₅ H ₅ N)]	/	18,74	18,51	17,69	14,54	13,90

Maseni udjeli elemenata	$w(\text{C})/\%$		$w(\text{H})/\%$		$w(\text{N})/\%$	
	eksp.	izrač.	eksp.	izrač.	eksp.	izrač.
Formula spoja [Ni(SalHBOH)(py)] [Ni(C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₃)(C ₅ H ₅ N)]	57,53	58,21	3,78	3,86	10,53	10,72
[Ni(VanHBOH)(py)] [Ni(C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄)(C ₅ H ₅ N)]	56,09	56,91	4,00	4,06	9,82	9,96
[Ni(4-OMeSalHBOH)(py)] [Ni(C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄)(C ₅ H ₅ N)]	56,59	56,91	4,04	4,06	9,91	9,96

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Hidrazonski ligandi

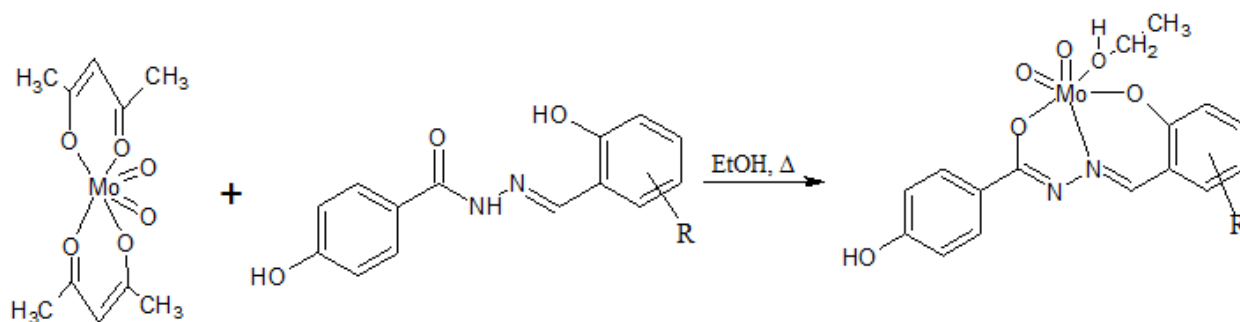
Hidrazonski ligandi dobiveni su reakcijom aldehida Sal, Van i 4-OMeSal s hidrazidom HBOH u etanolu uz reflux (Shema 1, Slika D1). SalHBOH je bijeli, VanHBOH svjetložuti, a 4-OMeSalHBOH žutobijeli.



Shema 1. Dobivanje SalHBOH (R=H), VanHBOH (R=3-OCH₃),
4-OMeSalHBOH (R=4-OCH₃)

4.2. Reakcija [MoO₂(acac)₂] sa SalHBOH, VanHBOH i 4-OMeSalHBOH

Za potrebe reakcije transmetalacije odabrani su molibdenski kompleksi s tridentatnim hidrazonskim ligandima. Priređeni su prema poznatom postupku reakcijom [MoO₂(acac)₂] s hidrazonskim ligandima (Shema 2). Na taj način dobiveni su kompleksi molibdena(VI) na čiju su MoO₂²⁺ jezgru vezani tridentatni ligand i molekula etanola. Novonastali [MoO₂(SalHBOH)(EtOH)] je svjetlonarančaste boje, [MoO₂(VanHBOH)(EtOH)] crvenonarančaste, a [MoO₂(4-OMeSalHBOH)(EtOH)] crvene boje.



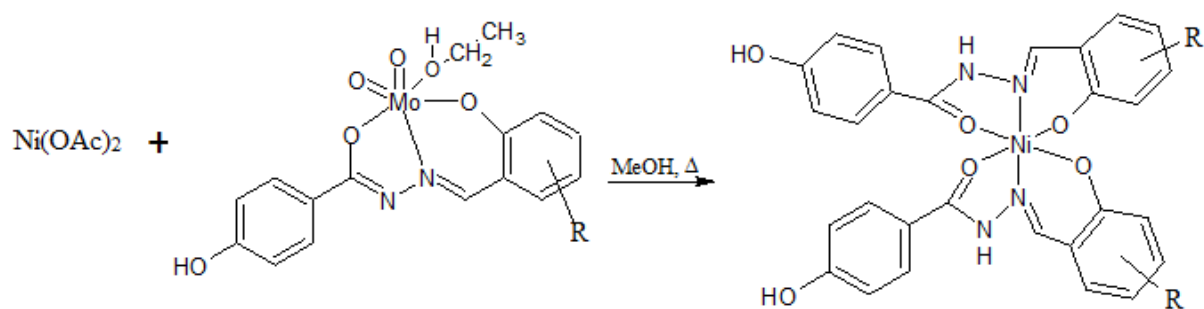
Shema 2. Reakcija [MoO₂(acac)₂] sa SalHBOH (R=H), VanHBOH (R=3-OCH₃),
4-OMeSalHBOH (R=4-OCH₃)

4.3. Reakcije $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ s niklovim acetatom tetrahidratom

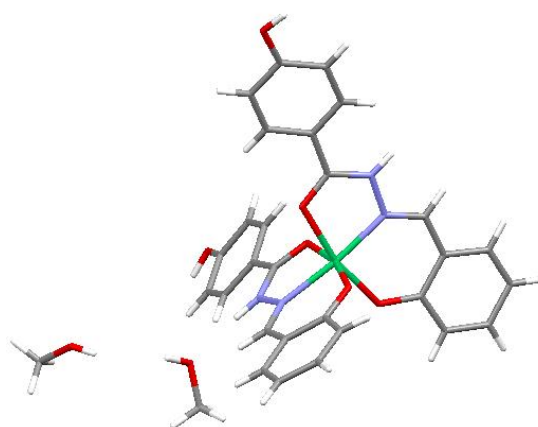
Provedene su reakcije kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ i $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gdje L predstavlja ligande SalHBOH, VanHBOH i 4-OMeSalHBOH (Shema 3). Testirao se utjecaj otapala, omjera reaktanata te uvjeta grijanja. Najprije je kao otapalo korišten metanol u kojem su reaktanti otopljeni zasebno grijanjem uz refluks pa pomiješani u omjeru 1:1 nakon hlađenja na sobnu temperaturu. $[\text{MoO}_2(\text{SalHBOH})(\text{EtOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{VanHBOH})(\text{EtOH})]$ se otope u metanolu zagrijavanjem od približno sat vremena, dok se $[\text{MoO}_2(4\text{-OMeSalHBOH})(\text{EtOH})]$ samo djelomično otapa, pa se može zaključiti da metanol za taj kompleks nije dobro otapalo. Očito se ovdje radi o utjecaju položaja OCH_3 grupe.

U slučaju kontroliranog grijanja gdje su reaktanti najprije pomiješani u metanolu pa zajedno grijani uz refluks pri temperaturi od $45\text{ }^\circ\text{C}$ ne dolazi do značajnije promjene u odnosu na reakcije gdje su reaktanti otopljeni odvojeno pa pomiješani kasnije. $[\text{MoO}_2(4\text{-OMeSalHBOH})(\text{EtOH})]$ se ne otapa ni nakon 48 sati grijanja u omjeru 1:1, odnosno 30 sati u omjeru 2:1. Upotrebom etanola kao otapala, ustanovljena je bolja topljivost. $[\text{MoO}_2(\text{SalHBOH})(\text{EtOH})]$ s niklovim acetatom daje tamnozeleni $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (1) (Slika 12), $[\text{MoO}_2(\text{VanHBOH})(\text{EtOH})]$ daje žutozeleni $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$ (2), a u zadnjem slučaju nastaje zeleni nestabilan kompleks $[\text{Ni}_2(\text{H4-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ $[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$ (4) (Slika 13). Produkti (1) i (4) talože nakon dva i pol, odnosno tri tjedna postupnim sporim uparavanjem otopine na temperaturi od $45\text{ }^\circ\text{C}$. Dva liganda se tridentatno vežu na nikal pa je metal oktaedarski koordiniran. Svi solvati su nestabilni i vrlo brzo gube metanol na sobnoj temperaturi. Gubitkom otapala kristali spojeva (1) i (4) mijenjaju boju u žutosmeđu, a produkti dobiveni desolvatacijom su amorfni ili smanjene kristaličnosti.

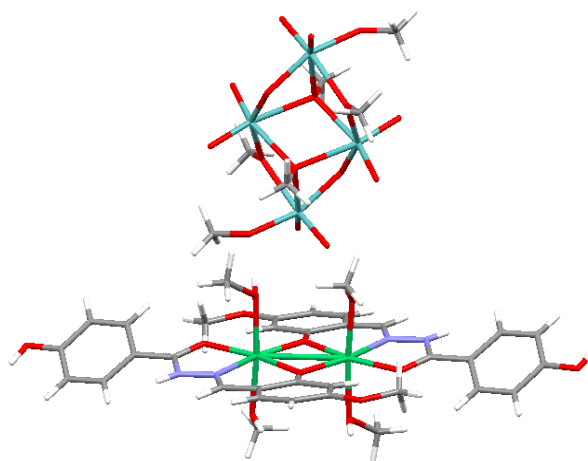
Niklov acetat tetrahidrat podvrgnut je i reakciji s hidrazonskim ligandima u metanolu uz dodatak male količine octene kiseline. U slučaju gdje su ligandi SalHBOH i VanHBOH nastaju isti produkti kao i u reakcijama s $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$, dok u trećem slučaju nastaje kompleks $[\text{Ni}(\text{H4-OMeSalHBOH})_2]$ (3).



Shema 3. Reakcija $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ s niklovim acetatom tetrahidratom u metanolu ($\text{R}=\text{H}$, 3- OCH_3 , 4- OCH_3)



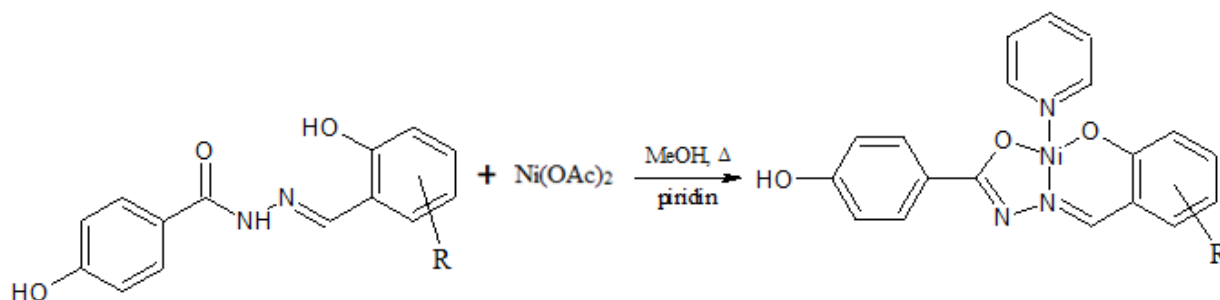
Slika 12. Struktura $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$



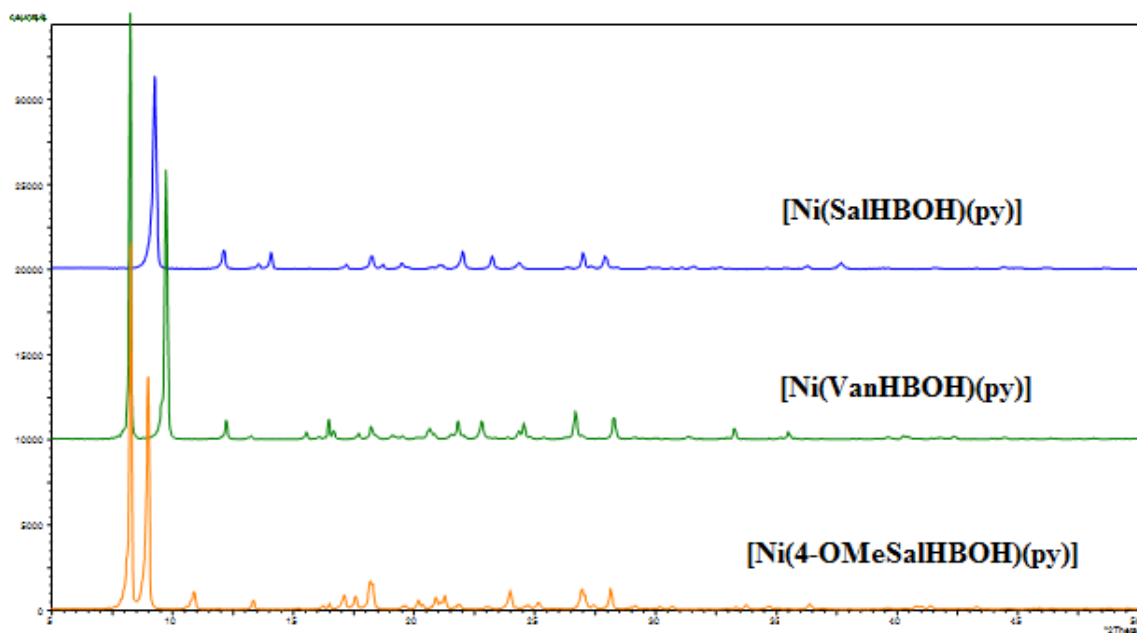
Slika 13. Struktura $[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$

4.4. Reakcije liganada s niklovim acetatom tetrahidratom i piridinom

Ligandi se pomiješaju s niklovim acetatom tetrahidratom i piridinom u omjeru 1:1:2 (Shema 4). U slučaju 4-OMeSalHBOH dodatkom piridina u smjesu liganda i niklovog kompleksa dolazi do promjene boje nekoliko minuta kasnije u odnosu na situaciju u kojoj je ligand VanHBOH što potvrđuje tvrdnju da 4-OMeSalHBOH sporije reagira zbog OCH₃ grupe na položaju 4. S obzirom da je u ovom slučaju na nikal izravno vezan piridin, metal je u kvadratnoj koordinaciji. Iako je piridin dodan u suvišku, u svim slučajevima dobiveni su produkti sa samo jednom molekulom piridina koordiniranom na središnji metalni atom. Dobiveni su produkti: narančastosmeđi [Ni(SalHBOH)(py)] (5), tamnocrveni [Ni(VanHBOH)(py)] (6) i tamnocrveni [Ni(4-OMeSalHBOH)(py)] (7). Rezultati analize su pokazali da je ligand vezan tridentatno preko O, N i O atoma, a piridin je koordiniran preko dušikovog atoma. Za sva tri spoja ustanovljeno je da su kristalični što je potvrđeno difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (Slika 14).



Shema 4. Reakcija hidrazonskih liganada s niklovim acetatom tetrahidratom u piridinu i metanolu



Slika 14. Rentgenogrami praha niklovih hidrazonskih kompleksa $[\text{Ni}(\text{L})(\text{py})]$

4.5. Instrumentne metode identifikacije

4.5.1. Infracrvena spektroskopija

Produktima (1)-(7) snimljeni su infracrveni spektri ATR tehnikom u području valnih brojeva 4500–450 cm^{-1} (Slike D2–D8, Tablice 3–5). Polaznim supstancijama također su snimljeni infracrveni spektri (Slike D9–D11). U spektrima kompleksnih spojeva nikla $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (1), $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$ (2) i $[\text{Ni}(\text{H4-OMeSalHBOH})_2]$ (3) ustanovljene su karakteristične vrpce za HL^- ligande, odnosno za L^{2-} ligande u spojevima $[\text{Ni}(\text{SalHBOH})(\text{py})]$ (5), $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ (6) i $[\text{Ni}(\text{4-OMeSalHBOH})(\text{py})]$ (7).

U spektrima liganada vrpce karakteristične za $\text{C}=\text{O}$ skupinu nađene su u području od 1515–1506 cm^{-1} (Tablica 6). One su u spektrima kompleksnih spojeva (1)-(3) pomaknute na područje od 1554–1526 cm^{-1} što upućuje na koordinaciju HL^- liganda preko karbonilnog kisikovog atoma (Tablica 3). S druge strane, prisutnost nove vrpce karakteristične za $\text{C}-\text{O}$ u području 1363–1271 cm^{-1} ukazuje na tautomeriju, deprotonaciju i koordinaciju L^{2-} liganda preko kisikovog atoma (Tablica 5).

U IR spektrima liganada vibracije $\text{C}=\text{N}$ i $\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ su u području valnih brojeva 1608–1605 cm^{-1} , odnosno 1247–1235 cm^{-1} (Tablica 6). One su u slučaju kompleksa s HL^- ligandima nađene u području 1603–1596 cm^{-1} , odnosno 1277–1210 cm^{-1} (Tablica 3). Za L^{2-} one su u području 1600–1596 cm^{-1} , odnosno 1253–1219 cm^{-1} , tj. pri nižim valnim brojevima. To upućuje na koordinaciju liganada preko O i N atoma tih dviju skupina (Tablica 5).

Za spoj $[\text{Ni}_2(\text{H4-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$ se uz vrpce $\text{C}=\text{N}$ pri 1596 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ pri 1557 cm^{-1} i $\text{C}-\text{O}$ pri 1217 cm^{-1} mogu uočiti i vrpce $\text{O}=\text{Mo}-\text{O}$ pri 912 i 892 cm^{-1} te $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ pri 702 cm^{-1} (Tablica 4).

U usporedbi sa spektrima liganada, spektri produkata nemaju apsorpcijske maksimume pri valnim brojevima u rasponu od 3450–3100 cm^{-1} .

4.5.1.1. Infracrveni spektri niklovih kompleksa

Tablica 3. Apsorpcijski maksimumi karakterističnih skupina produkata (1)-(3)

Formula spoja	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ /cm ⁻¹
[Ni(HSalHBOH) ₂] (1)	1603	1534	1383
[Ni(HVanHBOH) ₂]·MeOH (2)	1601	1554	1386
[Ni(H4-OMeSalHBOH) ₂] (3)	1596	1526	1379

Formula spoja	$\tilde{\nu}_{\text{(C-O)fenol}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{C-N}}$ /cm ⁻¹
[Ni(HSalHBOH) ₂] (1)	1277	1194
[Ni(HVanHBOH) ₂]·MeOH (2)	1210	1171
[Ni(H4-OMeSalHBOH) ₂] (3)	1231	1168

Tablica 4. Apsorpcijski maksimumi karakterističnih skupina produkta (4)

Formula spoja	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{(C-O)fenol}}$ /cm ⁻¹
C ₃₆ H ₄₂ N ₄ Ni ₂ O ₂₄ Mo ₄ (4)	1596	1557	1217

Formula spoja	$\tilde{\nu}_{\text{O=Mo-O}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{Mo-O-Mo}}$ /cm ⁻¹
C ₃₆ H ₄₂ N ₄ Ni ₂ O ₂₄ Mo ₄ (4)	912	702
	892	

Tablica 5. Apsorpcijski maksimumi karakterističnih skupina produkata (5)-(7)

Formula spoja	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{(C-O)fenol}}$ /cm ⁻¹
[Ni(SalHBOH)(py)] (5)	1600	1363	1219
[Ni(VanHBOH)(py)] (6)	1598	1353	1245
[Ni(4-OMeSalHBOH)(py)] (7)	1596	1271	1253

Tablica 6. Apsorpcijski maksimumi karakterističnih skupina polaznih supstancija

Formula spoja	$\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{O-H}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ /cm ⁻¹
SalHBOH C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃	3319	3156	1608	1509
VanHBOH C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄	3447	3185	1605	1515
4-OMeSalHBOH C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄	3333	3134	1607	1506

Formula spoja	$\tilde{\nu}_{\text{(C-O)fenol}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{(C-O)fenol}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{C-N}}$ /cm ⁻¹
SalHBOH C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃	1280	1235	1173
VanHBOH C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄	1279	1247	1221
4-OMeSalHBOH C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄	1284	1239	1188

4.5.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA851. Eksperimentalne i izračunate vrijednosti masenih udjela produkata analize navedene su u Tablicama 1 i 2. Iz rezultata termogravimetrijske analize može se uočiti konačni raspad produkata (1) i (3) te nastanak NiO pri oko 375 °C (Slike D12 i D14). Kod produkta (2) prvo izlazi metanol pri oko 60 °C, dok NiO nastaje pri oko 300 °C (Slika D13). U slučaju produkta (4) pri oko 345 °C dolazi do raspada zbog kojeg nije moguće odrediti eksperimentalni udio pojedinih kemijskih vrsta pomoću termogravimetrijske krivulje (Slika D15). Kod kompleksa nikla s piridinom, samo se kod produkta (5) vidi izlazak piridina pri 280 °C (Slika D16). Konačni raspad i nastanak NiO događa se pri oko 390 °C, a u slučaju produkata (6) i (7) pri 340 °C, odnosno 350 °C (Slike D17 i D18).

4.5.3. Difrakcija rentgenskog zračenja i NMR

Produktima (1) i (4) određene su molekulske i kristalne strukture difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Snimljen je i ^1H NMR, no zbog slabe topljivosti produkata u dimetilsulfoksidu, spektri su zanemareni. Za produkte (5), (6) i (7) snimljeni su rentgenogrami praha (Slika 14).

5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada priređeni su kompleksni spojevi nikla(II) s hidrazonskim ligandima. Provedene su reakcije niklovog acetata tetrahidrata i $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s hidrazonskim ligandima (SalHBOH, VanHBOH i 4-OMeSalHBOH) u metanolu. Ustanovljeno je da u prva dva slučaja nastaju mononuklearni kompleksi $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ i $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$, dok s 4-metoksisalicilaldehidom nastaje nestabilni kompleks $[\text{Ni}_2(\text{H4-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$ koji ima polinuklearnu jezgru. Mijenjani su uvjeti grijanja, međusobni omjeri reaktanata i otapala, no to nije utjecalo na produkte. Pokazalo se da je za reakcije s 4-metoksisalicilaldehidom povoljnije koristiti etanol kao otapalo te da položaj metoksi grupe utječe na nastajanje konačnog hidrazonskog kompleksa nikla(II).

Provedene su reakcije niklovog acetata tetrahidrata s polaznim hidrazonskim kompleksima uz dodatak male količine octene kiseline u metanolu. U slučaju gdje su ligandi bili SalHBOH i VanHBOH dobiju se isti produkti, dok se reakcijom s 4-OMeSalHBOH dobije mononuklearni kompleks $[\text{Ni}(\text{H4-OMeSalHBOH})_2]$.

Niklov acetat tetrahidrat i hidrazonski ligandi podvrgnuti su i reakciji s piridinom u metanolu. Dobiveni su sljedeći produkti: $[\text{Ni}(\text{SalHBOH})(\text{py})]$, $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ i $[\text{Ni}(\text{4-OMeSalHBOH})(\text{py})]$.

Svim produktima su snimljeni infracrveni spektri i termogrami, dok su rentgenogrami praha pokazali da su samo hidrazonski kompleksi nikla s piridinom stabilni i kristalični. Kompleksnim spojevima $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ i $[\text{Ni}_2(\text{H4-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$ određene su molekulske i kristalne strukture.

6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

ATR – prigušena totalna refleksija

Polazni spojevi

Sal – salicilaldehid

Van – o-vanilin

4-OMeSal – 4-metoksisalicilaldehid

HBOH – hidroksibenzohidrazid

Otapala

EtOH – etanol

MeOH – metanol

Ligandi

py – piridin

acac – acetilacetonat

Kompleksi

SalHBOH - N'-(2-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazid

VanHBOH - N'-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazid

4-OMeSalHBOH - N'-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazid

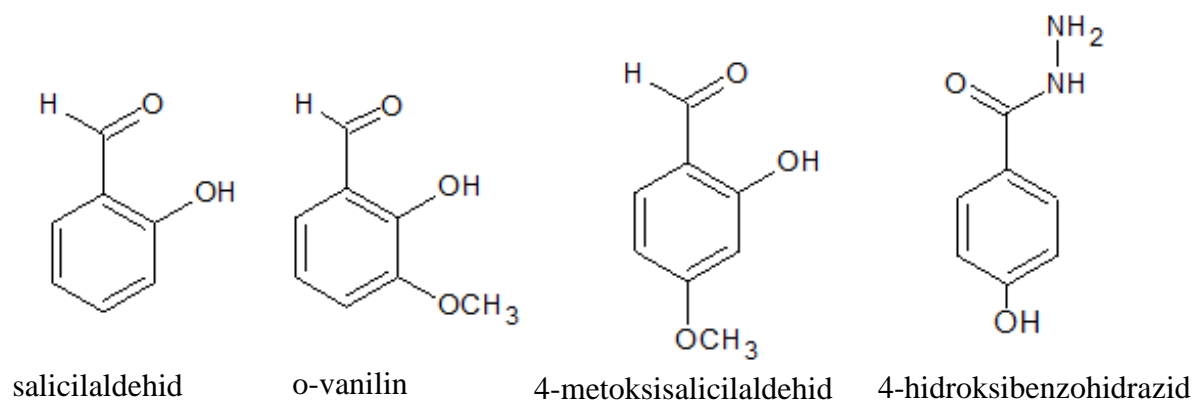
7. LITERATURNI IZVORI

1. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, 9.izd., Školska knjiga, Zagreb 1995, 1041–1045.
2. (a) M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **95** (1995) 1115–1133.
(b) P. Vicini, F. Zani, P. Cozzini, I. Doytchinova, *Eur. J. Med. Chem.* **37** (2002) 553–564.
(c) J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 151–160.
(d) F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 11478–11481.
3. (a) M. Katyal, Y. Dutt, *Talanta* **22** (1975) 151–166.
(b) M. Mohan, M. P. Gupta, L. Chandra, N. K. Jha, *Inorg. Chim. Acta* **151** (1988) 61–68.
(c) R. B. Sinh, P. Jain, *Talanta* **29** (1982) 77–84.
(d) Zh. V. Molodykh, B. I. Buzykin, N. N. Bystrykn, Y. P. Kitaev, *Khim. Farm. Zh.* **11** (1978) 37–41.
4. (a) S. Banerjee, A. Ray, S. Sen, S. Mitra, D. L. Hughes, R. J. Butcher, S. R. Batten, D. R. Turner, *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 2692–2700.
(b) J. G. Vos, M. T. Pryce, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 2519–2532.
(c) A. Kobayashi, D. Yamamoto, H. Horiki, K. Sawaguchi, T. Matsumoto, K. Nakajima, H.-C. Chang, M. Kato, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 2573–2581.
5. S. Rowan, S. Cantrill, G. Cousins, J. Sanders, J. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41** (2002) 898–952.
6. (a) F. R. Japp, F. Klingemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20** (1887) 2942–2944.
(b) A. C. Day, M. C. Whiting, *Org. Synth.* **6** (1988) 10–12.
(c) G. Stork, J. Benaim, *Org. Synth.* **6** (1988) 242–244.
(d) S. Wagaw, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6621–6622.
(e) V. Lefebvre, T. Cailly, F. Fabis, S. Rault, *J. Org. Chem.* **75** (2010) 2730–2732.
7. (a) C. F. Chow, S. Fujii, J.-M. Lehn, *Chem.–Asian J.* **3** (2008) 1324–1335.
(b) T. Ono, S. Fujii, T. Nobori, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **42** (2007) 4360–4362.

8. (a) Y. Xiang, A. J. Tong, P. Y. Jin, Y. Ju, *Org. Lett.* **8** (2006) 2863–2866.
(b) L. L. Zhou, X. H. Zhang, S. K. Wu, *Chem. Lett.* **33** (2004) 850–851.
(c) J. Shao, H. Lin, M. Yu, Z. S. Cai, H. K. Lin, *Talanta* **74** (2008) 1122–1125.
(d) S. Z. Hu, Y. Guo, J. Xu, S. J. Shao, *Org. Biomol. Chem.* **6** (2008) 2071–2075.
9. Tang Suok Ing, *Synthesis and characterization of transition metal complexes with hydrazone Schiff base ligands*, Diplomski rad, Faculty of Resource Science and Technology University Malaysia Sarawak, 2013, str. 13.
10. (a) S. Lin, M. Yang, S. Liu, *Polyhedron* **26** (2007) 4793–4798.
(b) K. B. Gudasi, S. A. Patil, R. P. Bakale, M. Nethaji *J. Mol. Struct.* **1065** (2014) 179–185.
(c) B. Liu, Z. Liu, J. Xia *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)* **27** (2011) 797–800.
11. A. M. Ali, A. H. Ahmed, T. A. Mohamed, B. H. Mohamed, *Transition Metal Chemistry* **32** (2007) 461–467.
12. (a) D. Li, S. Wang, H. Xu, Y. Yang, S. Zeng, J. Zhao, D. Wang, J. Dou *Inorg. Chim. Acta* **365** (2011) 85–95.
(b) U. Caruso, R. Centore, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **13** (2005) 2747–2753.
13. (a) L. Wang, J. Liu, C. Zheng, Y. Wang, *Yingyong Huagong(Chin.)(App. Chem. Ind.)* **40** (2011) 826–828.
(b) C. Zheng, L. Wang, J. Liu, *Adv. Mater. Res.* **239** (2011) 2153–2161.

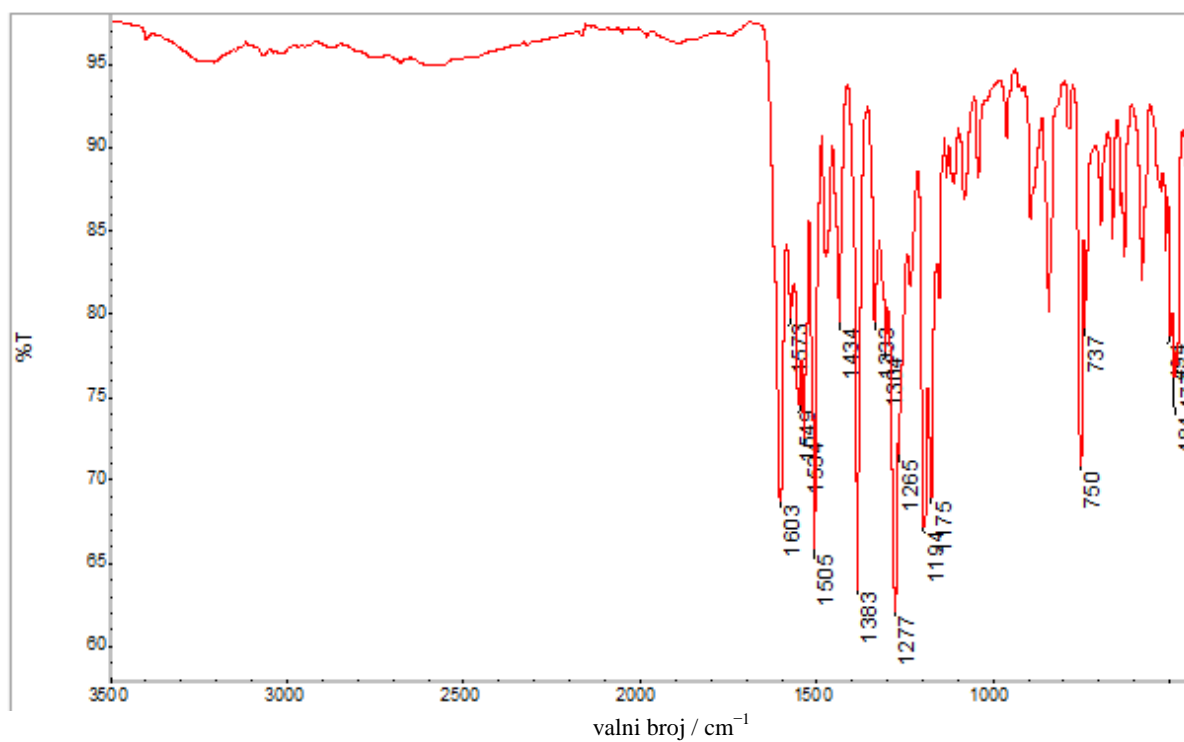
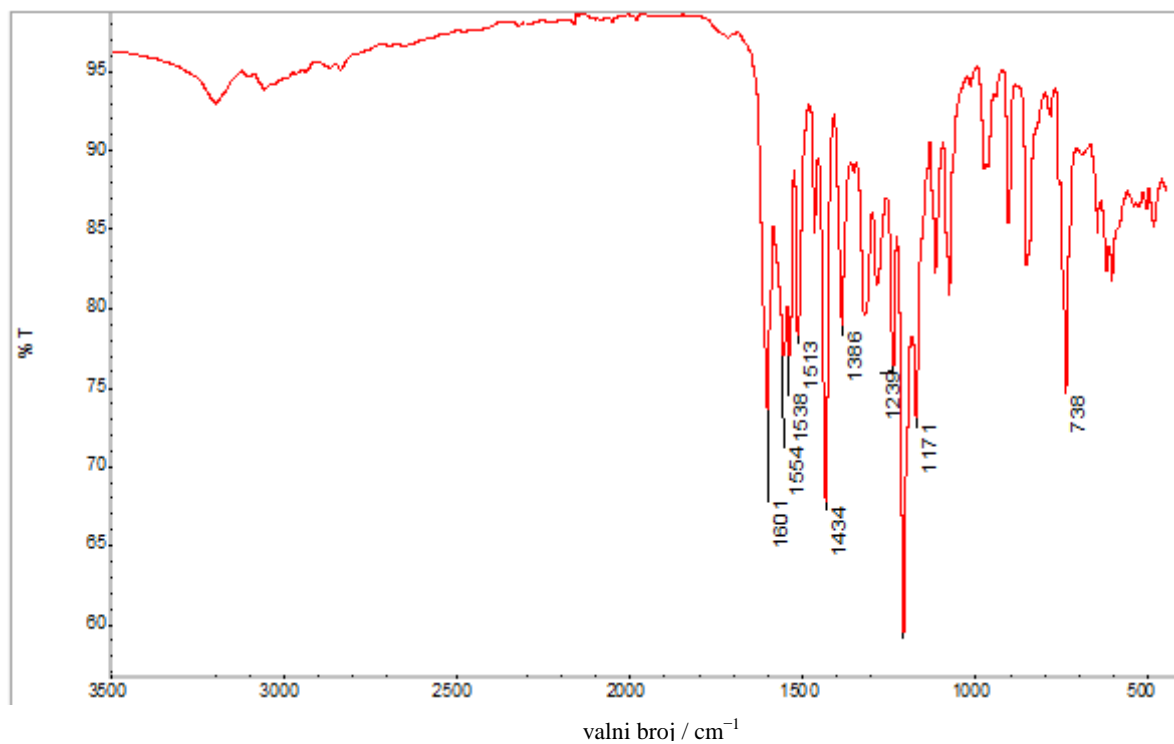
8. DODATAK

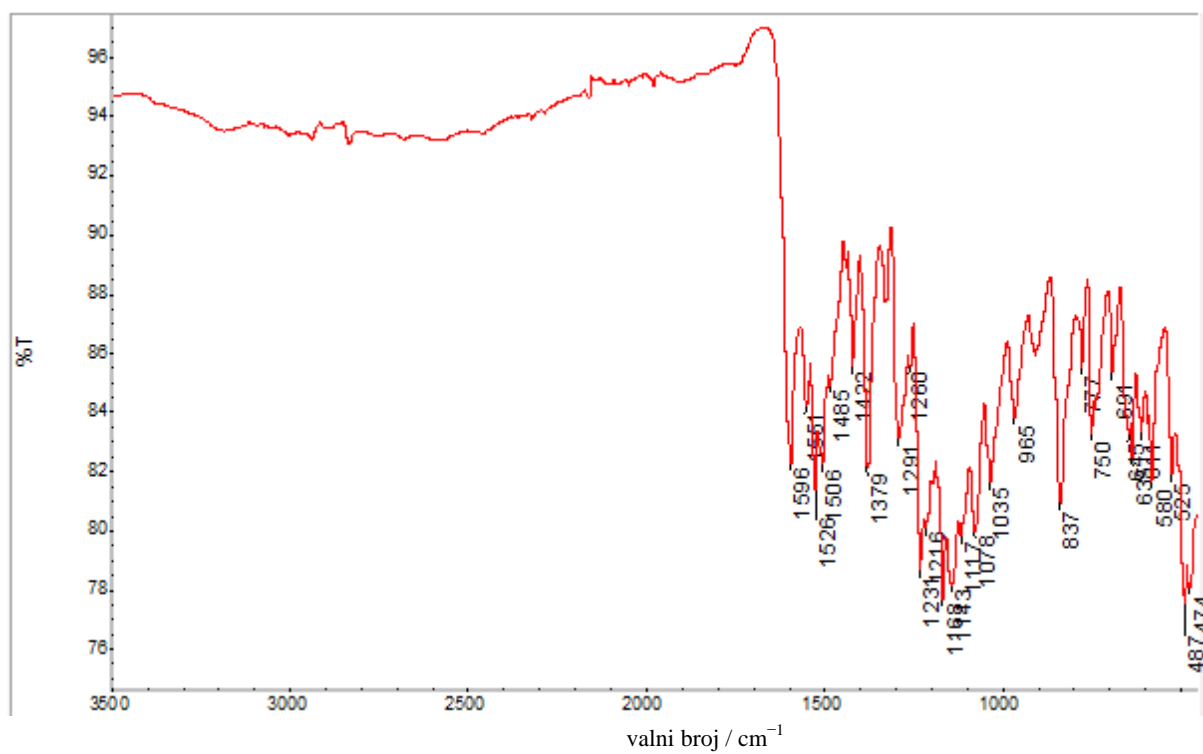
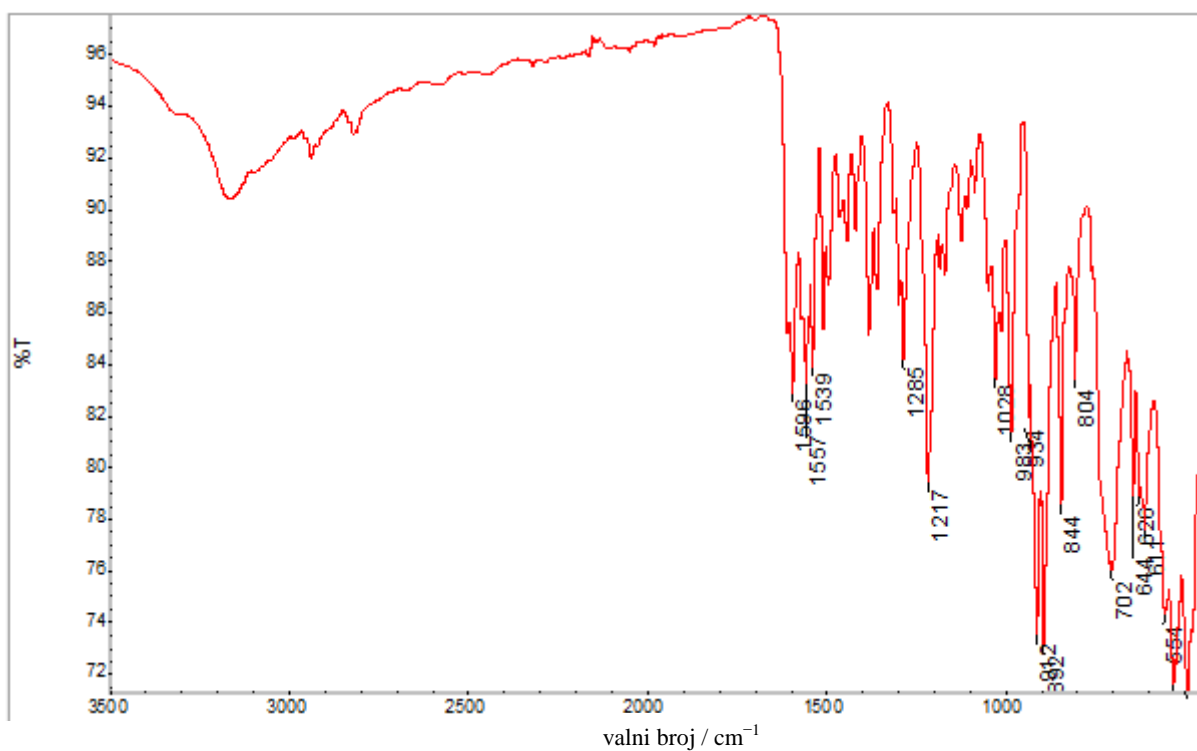
8.1. Aldehidi i hidrazidi

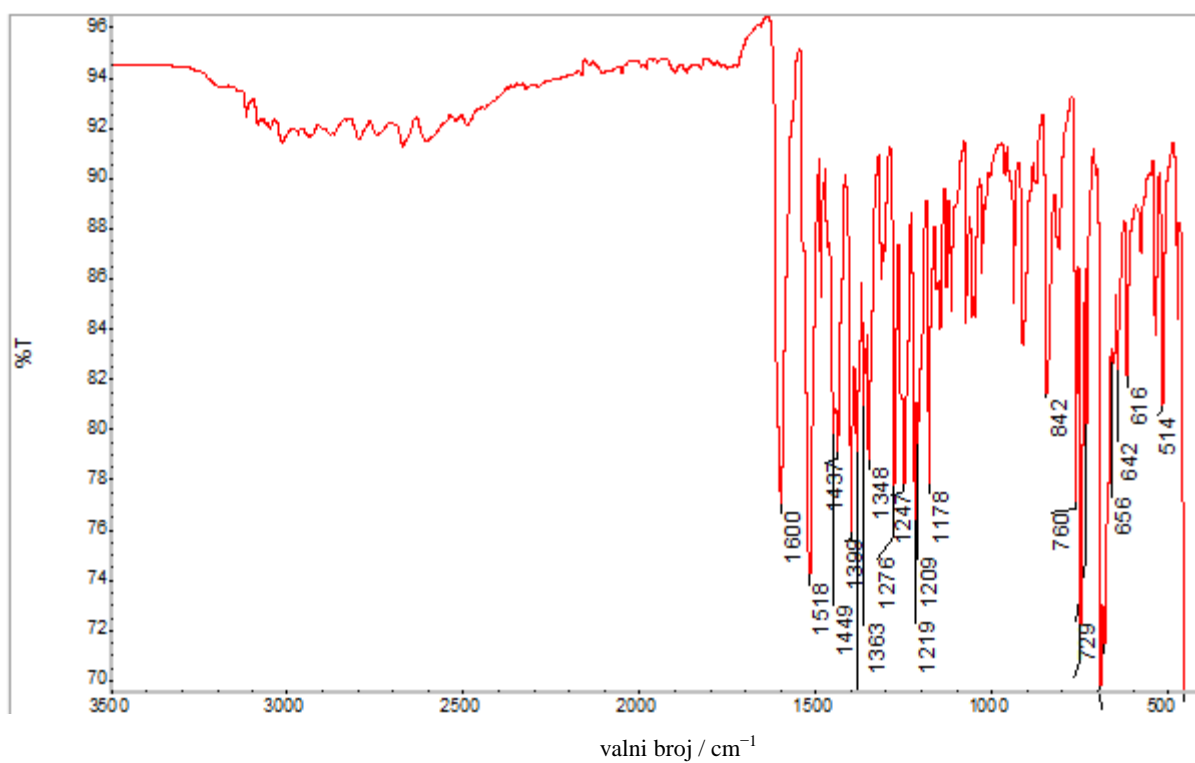
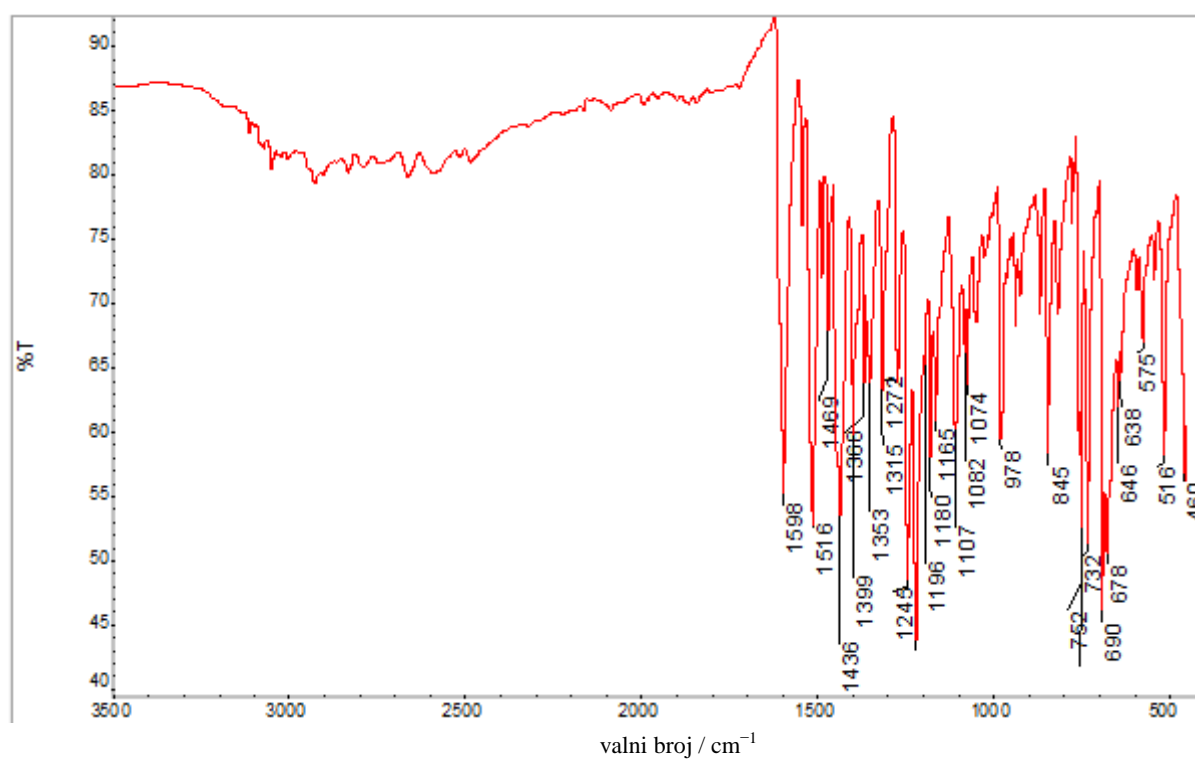


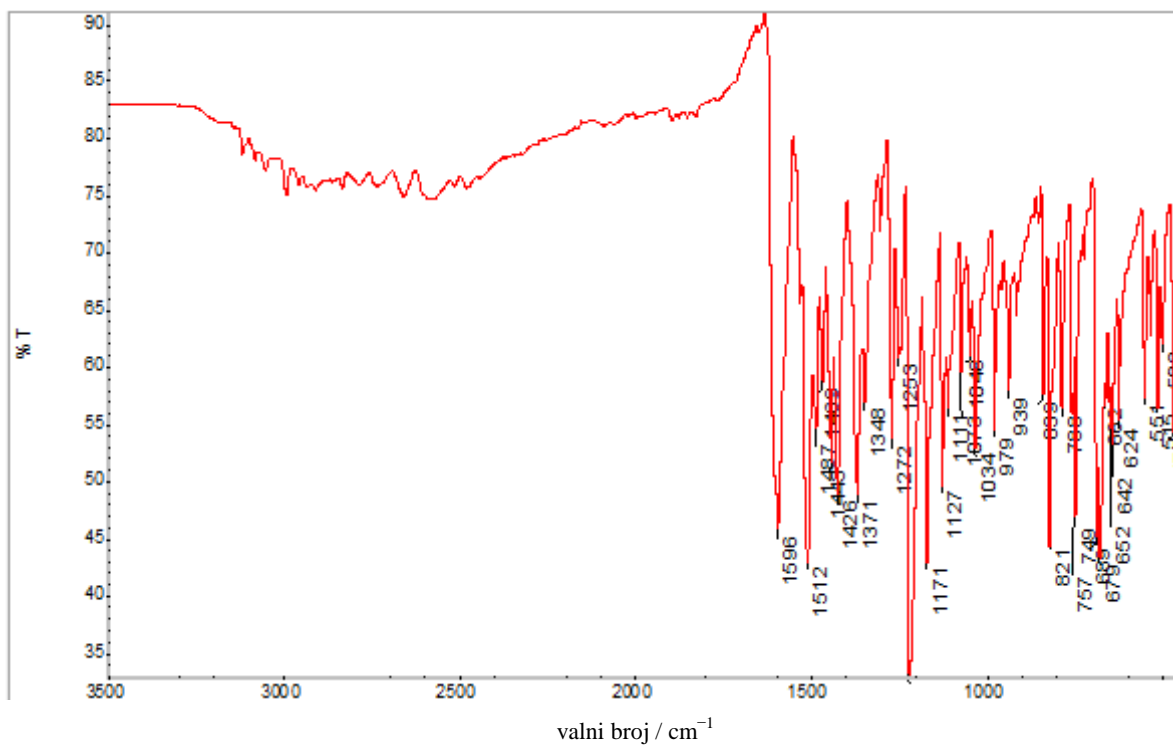
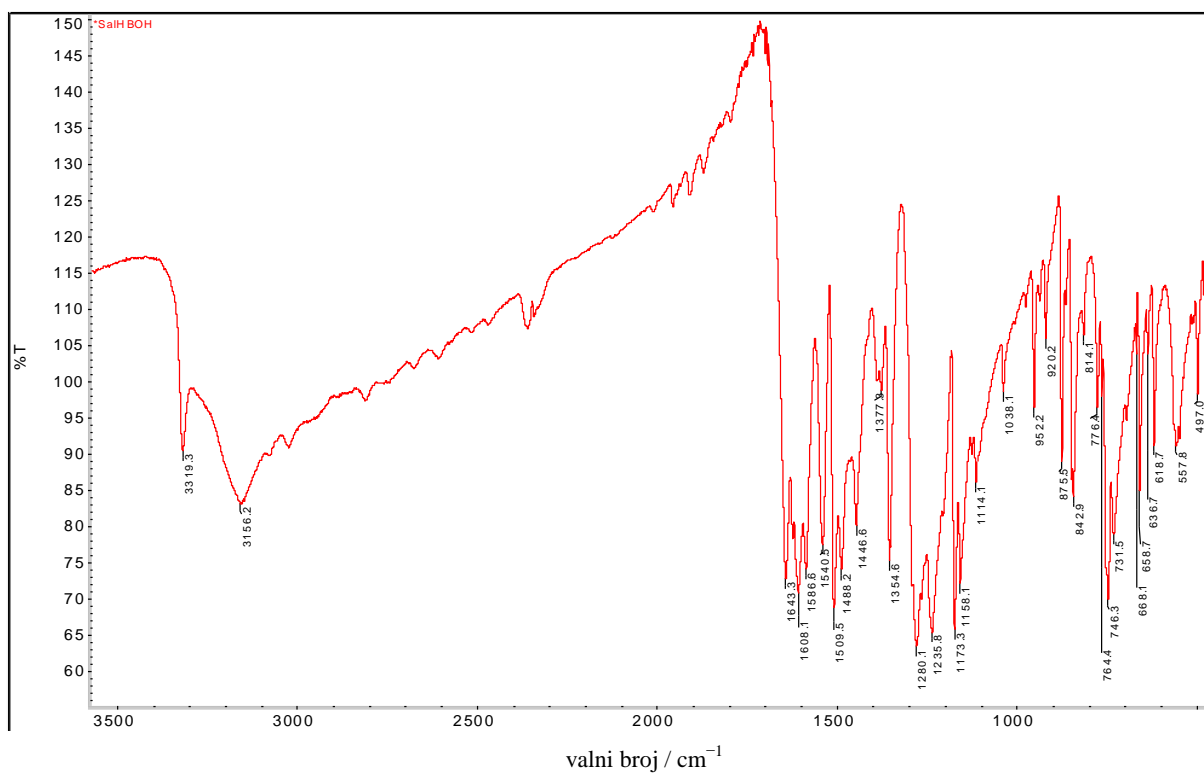
Slika D1. Početni spojevi za pripravu hidrazonskih liganada

8.2. Infracrveni spektri

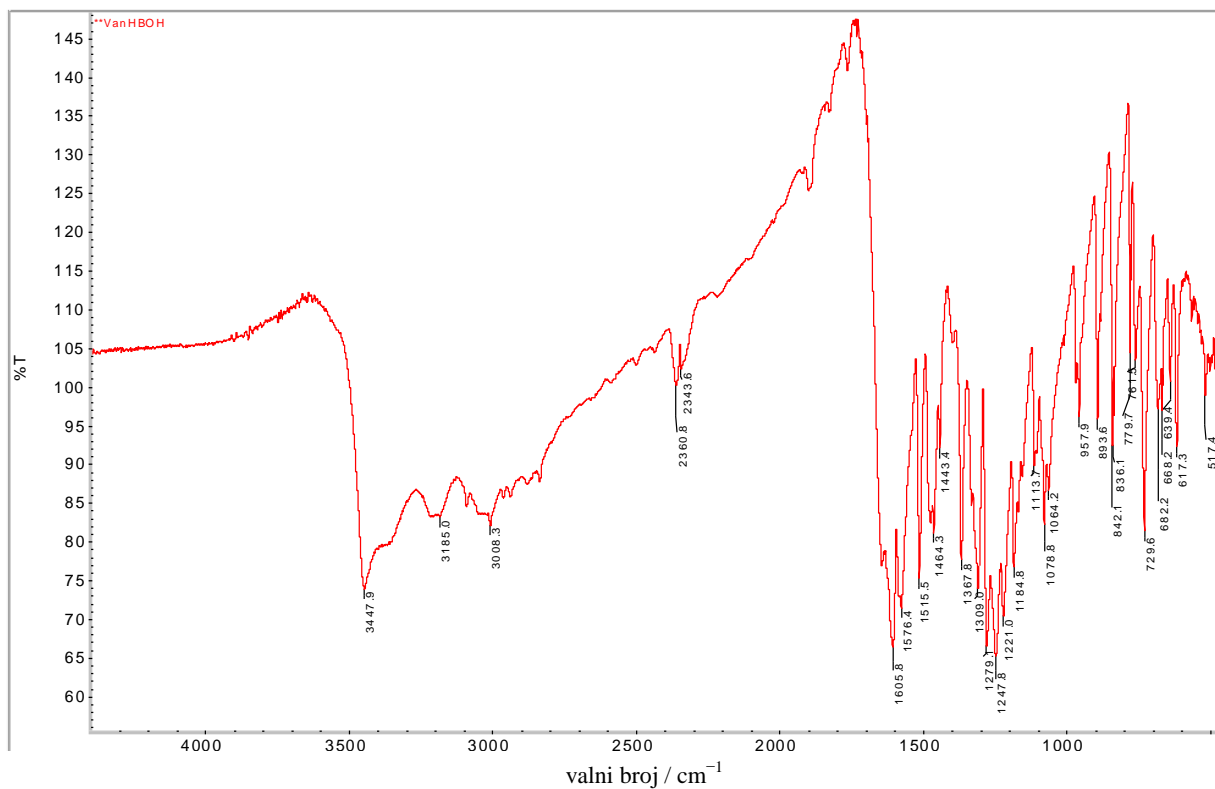
Slika D2. IR spektar kompleksa $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (1)Slika D3. IR spektar kompleksa $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$ (2)

Slika D4. IR spektar kompleksa $[\text{Ni}(\text{H}_4\text{-OMeSalHBOH})_2]$ (3)Slika D5. IR spektar kompleksa $[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$ (4)

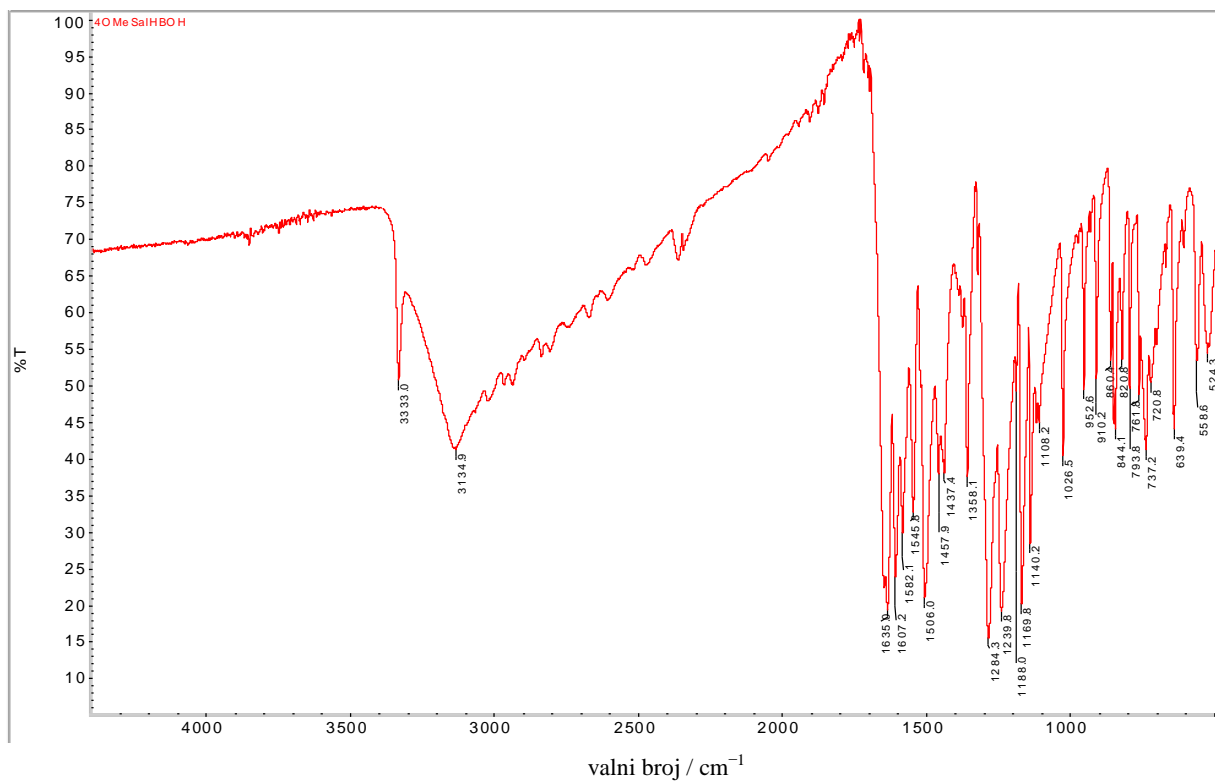
Slika D6. IR spektar kompleksa $[\text{Ni}(\text{SalHBOH})(\text{py})]$ (5)Slika D7. IR spektar kompleksa $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ (6)

Slika D8. IR spektar kompleksa $[\text{Ni}(4\text{-OMeSalHBOH})(\text{py})]$ (7)

Slika D9. IR spektar SalHBOH

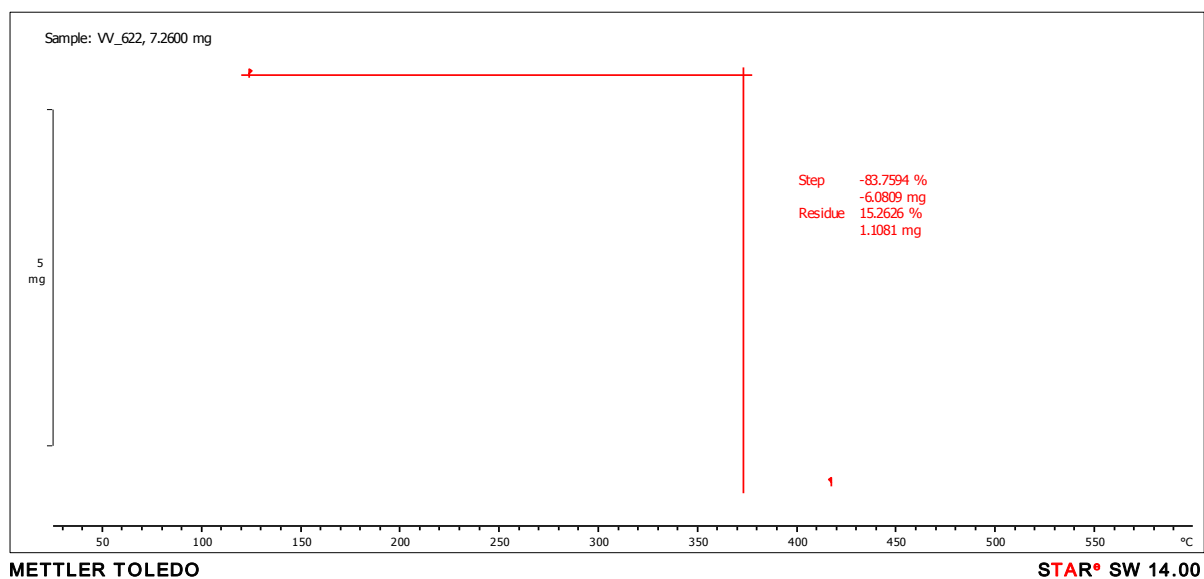
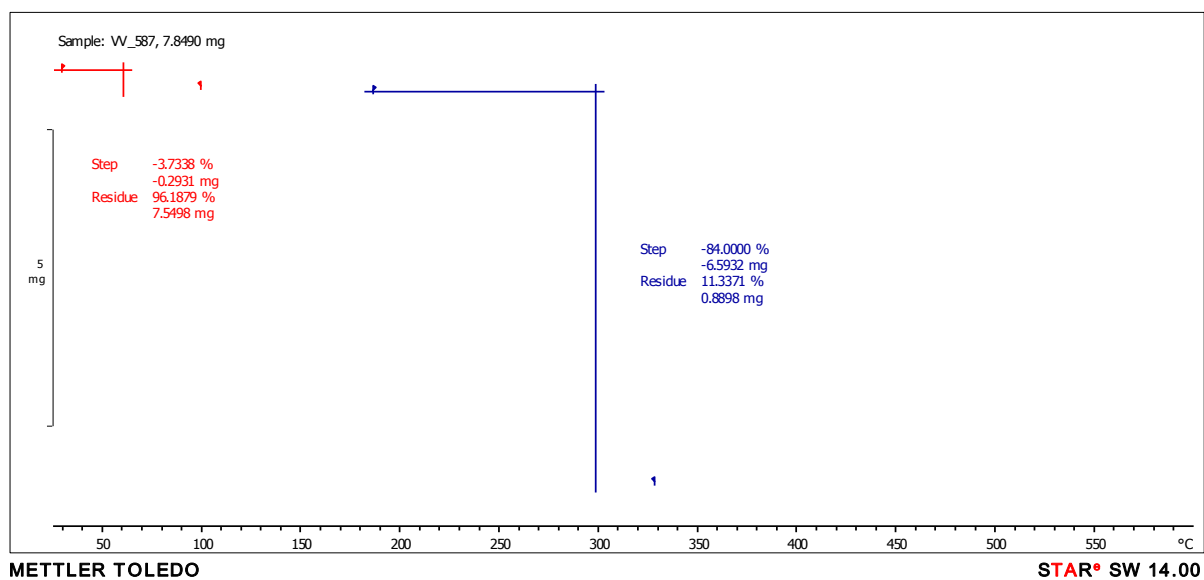


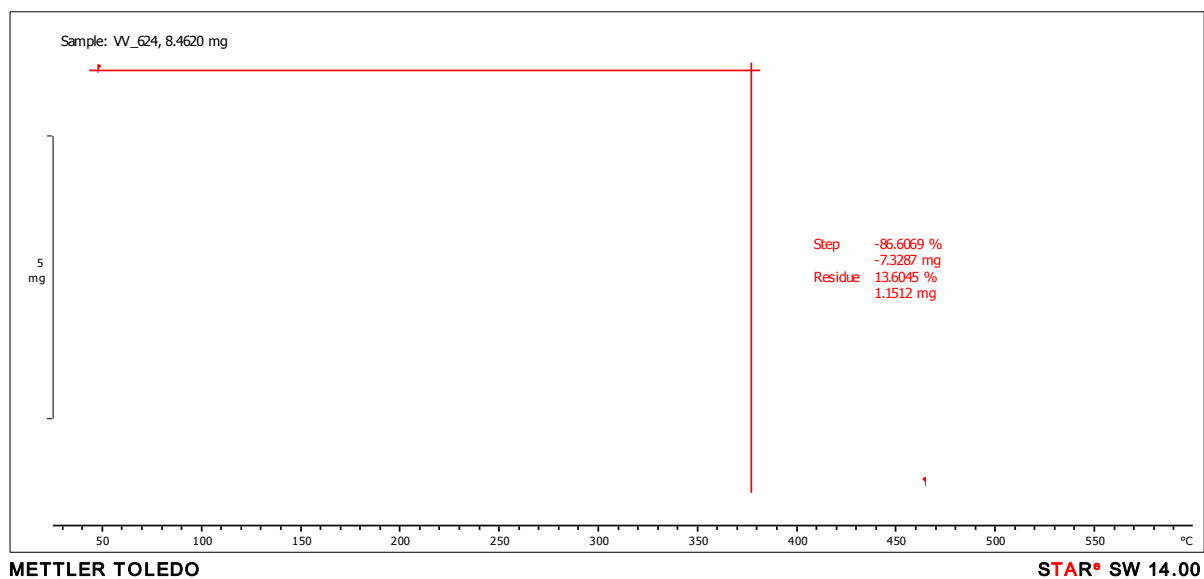
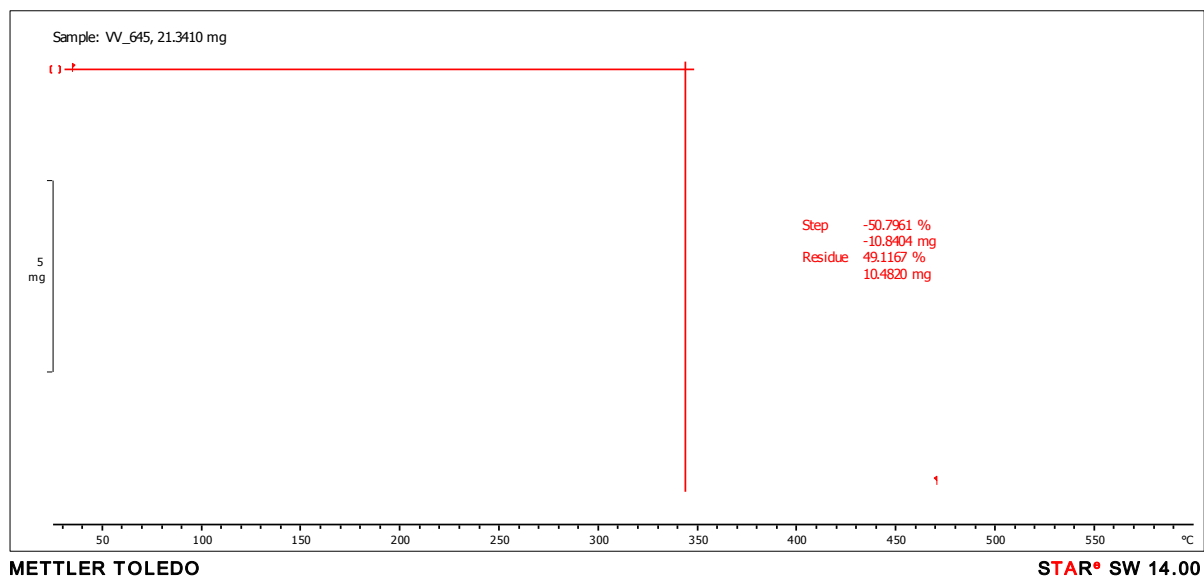
Slika D10. IR spektar VanHBOH

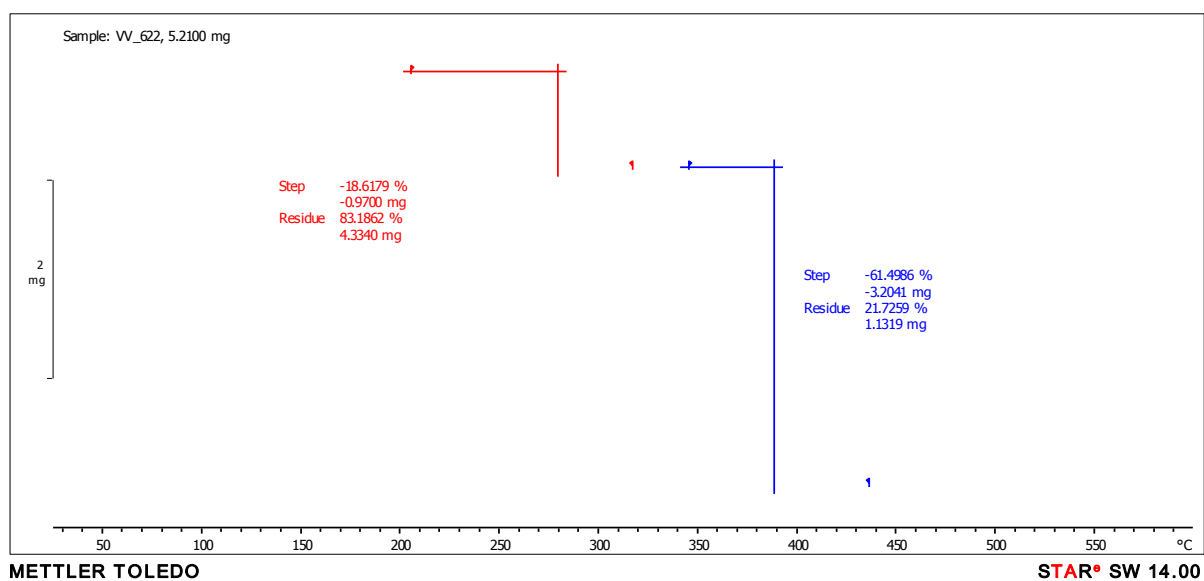


Slika D11. IR spektar 4-OMeSalHBOH

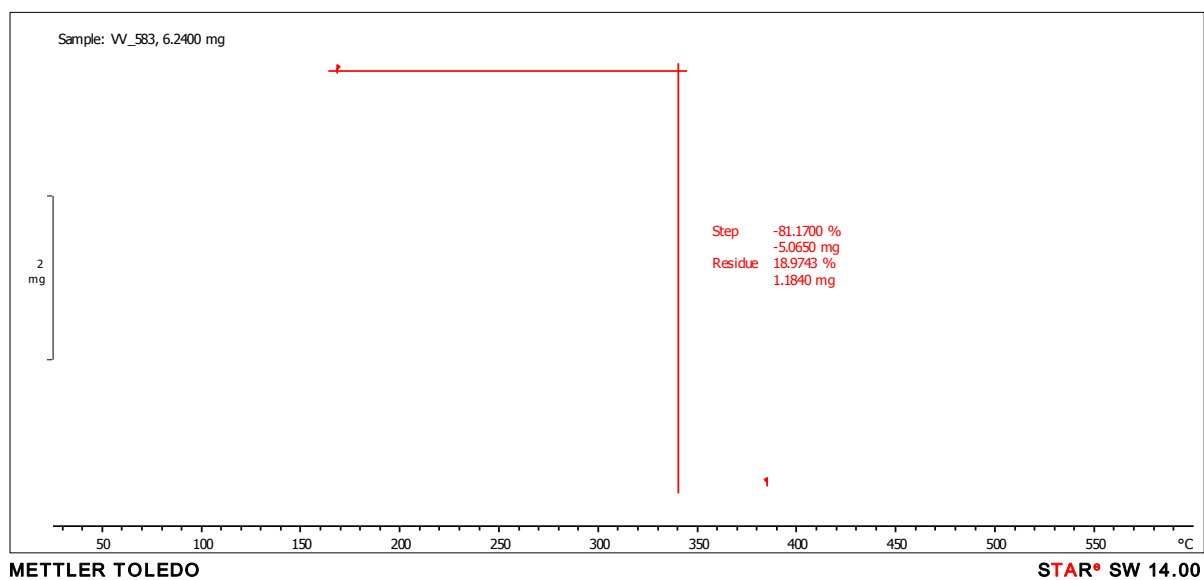
8.3. Termogrami produkata

Slika D12. Termogram kompleksa $[\text{Ni}(\text{HSalHBOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ Slika D13. Termogram kompleksa $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$

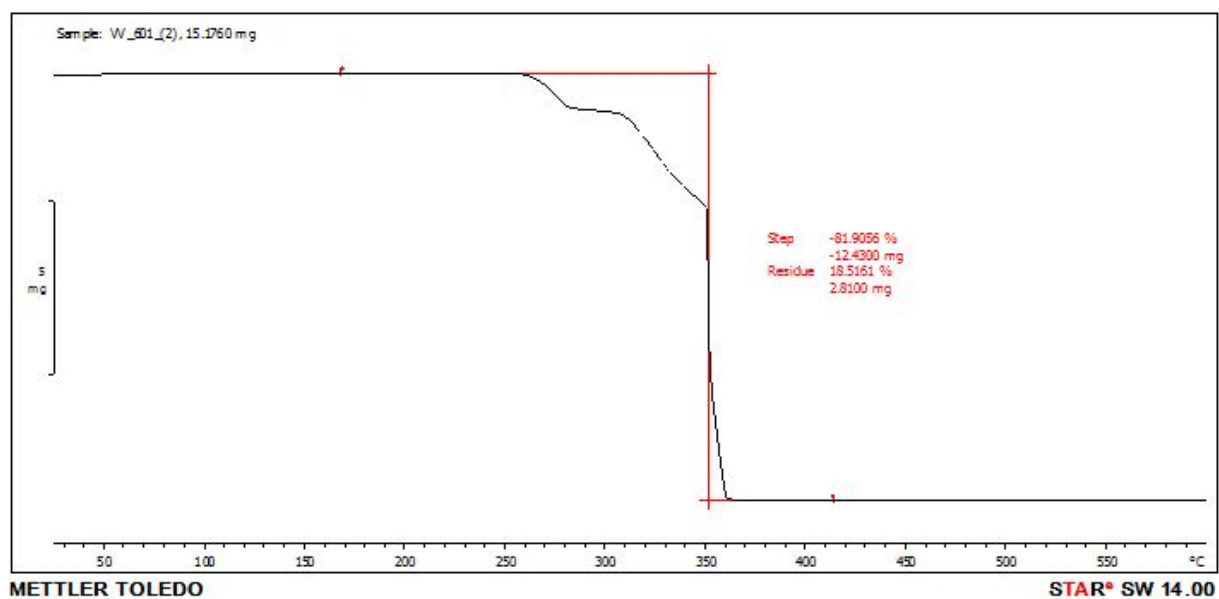
Slika D14. Termogram kompleksa $[\text{Ni}(\text{H4-OMeSalHBOH})_2]$ Slika D15. Termogram kompleksa $[\text{Ni}_2(\text{H4-OMeSalHBOH})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OCH}_3)_6]$



Slika D16. Termogram kompleksa [Ni(SalHBOH)(py)]



Slika D17. Termogram kompleksa [Ni(VanHBOH)(py)]



Slika D18. Termogram kompleksa [Ni(4-OMeSalHBOH)(py)]

9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Zvonimir Šeremet

Datum rođenja: 29.11.1988.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

1995.–2000. Osnovna škola Petra Preradovića, Zagreb

2000.–2003. Osnovna škola Ante Kovačića, Zagreb

2003.–2007. Gimnazija Lucijana Vranjanina, Zagreb

2008.–2013. Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, PMF, Sveučilište u Zagrebu

2013.–2017. Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer:istraživački, PMF, Sveučilište u Zagrebu