

Strukturna raznolikost kompleksnih spojeva molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima

Mandarić, Mirna

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:005767>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-27**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Mirna Mandarić

**STRUKTURNA RAZNOLIKOST
KOMPLEKSNIH SPOJEVA
MOLIBDENA(VI) S HIDRAZONSKIM
LIGANDIMA**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2018.

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.

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

Zahvale

Prvenstveno se želim zahvaliti svojoj mentorici prof. dr. sc. Višnji Vrdoljak na ukazanom strpljenju i razumijevanju prilikom izrade ovog rada kao i svoj prijeko potrebnoj pomoći i savjetovanju. Njena potpora, ne isključivo u pogledu fakulteta i studentskih obveza, već i u pogledu drugih aspekata mog života jedan je od glavnih razloga što sam privela kraju ovo poglavlje svog života. Veliko hvala što ste iz mene izvukli sav moj potencijal i pokazali mi što mogu, a da toga ni sama nisam bila svjesna.

Mojim roditeljima koji su mi uvijek bili velika podrška i oslonac tijekom dugogodišnjeg školovanja, veliko hvala na svim mogućnostima koje su mi pružili i bez kojih nebi dovela svoje obrazovanje do ovog stadija. Također želim zahvaliti i svome bratu Mislavu koji je bio jedan od prvih koji me usmjerio na ovaj fakultet.(A mogla sam manekenka da budem...)

Mojim sestričnama baba-curama (I.,A.,A.,M.,M.), Ivani i Tei koje zajedno samnom popravljaju prosjek.

Hvala i bratiću Antunu čijim stopama koračam cijelo svoje školovanje.

Veliko hvala i mojim prijateljima koji su sve ove godine studiranja učinili zabavnim, opuštenim i iznad svega nezaboravnim.

Hvala ti Dino na strpljenju tokom svih onih ispitinih rokova.

Hvala AC što si tu,

FB što me ne voliš,

Mat15 na svim onim večerama,

TK na svim zajedničkim putovanjima i

što ste mi produžili studentski život za nekoliko godina.

Hvala i mom društvu iz Rugvice koji su uz mene još iz srednjoškolskih klupa.

Veliko hvala i Jakovu koji mi je omogućio nezaboravne ljetne odmore od fakulteta i koji je samnom izvodio razne kemijske pokuse duž cijele Dalmatinske obale.

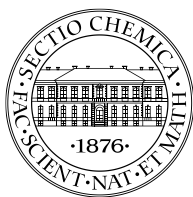
Hvala Ljubici i Marku na svoj tehničkoj pomoći u laboratoriju, te na svim prijateljskim (i ljubavnim!) savjetima.

Hvala svim ljudima koji su u vremenu mog studiranja, a to je bio prilično dugi period, ušli u moj život i ostavili trag.

Sadržaj

SAŽETAK.....	VI
ABSTRACT	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Hidrazoni	2
2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI).....	5
2.3. Hidrazonski kompleksi molibdena(VI)	6
2.3.1. Mononuklearni kompleksi molibdena(VI).....	6
2.3.2. Metalosupramolekulski spojevi molibdena(VI).....	10
2.4. Hidrazonski kompleksi drugih metala	12
2.4.1. Kompleksni spojevi kositra s H_2VanNH	13
2.4.2. Kompleksi spojevi olova sa $SalNH$	13
2.4.3. Kompleksi $[Co(HL)(L)]$	14
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Priprava ishodnih spojeva.....	16
3.1.1. Sintaza liganda H_2VanNH	16
3.1.2. Sintaza liganda $H_24OMeSalNH$	17
3.1.3. Sintaza $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$	17
3.1.4. Priprava $[MoO_2Cl_2]$	17
3.2. Priprava kompleksnih spojeva.....	17
3.2.1. Sintaza $[MoO_2(HVanNH)(MeOH)]Cl$	17
3.2.2. Sintaza $[MoO_2(HVanNH)Cl]$	18
3.2.3. Sintaza $[MoO_2(VanNH)]_n$	18
3.2.4. Sintaza $[MoO_2(H4OMeSalNH)Cl]$	18
3.2.5. Sintaza $[MoO_2(4OMeSalNH)(MeOH)]$ (α i β forma)	18
3.2.6. Sintaza $[MoO_2(4OMeSalNH)(MeOH)]$ (α forma)	18
3.2.7. Sintaza $[MoO_2(4OMeSalNH)(MeOH)]$ (β forma).....	19
3.2.8. Sintaza $[MoO_2(4OMeSalNH)]_n$	19
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1. Kompleksni spojevi molibdena(VI).....	20
4.1.1. Spektroskopska analiza	22
4.1.2. Termogravimetrijska i elementna analiza.....	23

4.1.3. <i>Rentgenska analiza</i>	25
§ 5. ZAKLJUČAK	27
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	28
§ 7. LITERATURNI IZVORI	29
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

STRUKTURNA RAZNOLIKOST KOMPLEKSNIH SPOJEVA MOLIBDENA(VI) S HIDRAZONSKIM LIGANDIMA

Mirna Mandarić

U okviru ovog diplomskog rada ispitani su uvjeti nastajanja kompleksa molibdena(VI) s derivatima nikotinhidrazida koji sadrže O i N donorne atome. Provedene su reakcije *N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)nikotinhidrazona (H_2VanNH) i *N'*-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)nikotinhidrazona ($H_24OMeSalNH$) sa spojevima molibdena(VI), bis(pentan-2,4-dionato)dioksomolibdenom(VI) ($[MoO_2(acac)_2]$) i diklorodioksomolibdenom(VI) ($[MoO_2Cl_2]$). Reakcije su provedene u metanolu pri različitim temperaturama te su dobiveni kompleksi $[MoO_2(HVanNH)(MeOH)]Cl$, $[MoO_2(HVanNH)Cl]$, $[MoO_2(H4OMeSalNH)Cl]$ i $[MoO_2(4OMeSalNH)(MeOH)]$ (α forma). Reakcijom $[MoO_2(HVanNH)Cl]$ s Et_3N priređen je koordinacijski polimer $[MoO_2(VanNH)]_n$, a deprotonacijom $[MoO_2(H4OMeSalNH)Cl]$ je dobiven mononuklearni kompleks $[MoO_2(4OMeSalNH)(MeOH)]$ (β forma). Reakcija provedena u solvotermalnim uvjetima pri 110 °C rezultirala je nastajanje polinuklearnog spoja $[MoO_2(4OMeSalNH)]_n$. Dobiveni produkti okarakterizirani su na osnovi podataka IR spektroskopije, klasične kemijske analize i termičke analize. Postojanje samo jedne faze potvrđeno je usporedbom difraktograma praha.

(44 stranica, 47 slika, 3 tablica, 17 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: hidrazoni, kompleksi molibdena(VI), koordinacijski polimeri

Mentor: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
 2. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
 3. prof. dr. sc. Tajana Preočanin
- Zamjena: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Datum diplomskog ispita: 26. travnja 2018.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

STRUCTURAL DIVERSITY IN MOLYBDENUM(VI) COMPLEXES WITH HYDRAZONE-BASED LIGANDS

Mirna Mandarić

In this Diploma thesis the synthesis conditions and formation of molybdenum(VI) complexes with nicotinic hydrazone derivatives containing O and N donor atoms were investigated. Reactions of *N'*-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)nicotinhydrazone (H_2VanNH) and *N'*-(2-hydroxy-4-methoxybenzylidene)nicotinhydrazone ($H_24OMeSalNH$) with molybdenum(VI) compounds *bis*(pentane-2,4-dionato)dioxomolybdenum(VI) ($[MoO_2(acac)_2]$) and dichlorodioxomolybdenum(VI) ($[MoO_2Cl_2]$) were carried out. Complexes $[MoO_2(HVanNH)(MeOH)]Cl$, $[MoO_2(HVanNH)Cl]$, $[MoO_2(H4OMeSalNH)Cl]$ and $[MoO_2(4OMeSalNH)(MeOH)]$ (α form) were obtained when reactions were carried out in methanol at various temperatures. The coordination polymer $[MoO_2(VanNH)]_n$ was prepared upon reaction $[MoO_2(HVanNH)Cl]$ with Et_3N , whereas the mononuclear complex $[MoO_2(4OMeSalNH)(MeOH)]$ (β form) was prepared by deprotonation of $[MoO_2(H4OMeSalNH)Cl]$. This reaction performed under solvothermal conditions at 110 °C yielded the polynuclear $[MoO_2(4OMeSalNH)]_n$ complex. The obtained complexes were characterized by IR spectroscopy, chemical analysis and thermal analysis. The existence of only one phase was confirmed by comparison of the PXRD patterns.

(44 pages, 47 figures, 3 tables, 17 references, original in croatian)

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

Keywords: hydrazones, molybdenum(VI) complexes, coordination polymers

Mentor: Dr. Višnja Vrdoljak, Professor

Reviewers:

1. Dr. Višnja Vrdoljak, Professor
 2. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor
 3. Dr. Tajana Preočanin, Professor
- Substitute: Dr. Marina Cindrić, Professor

Date of exam: 26. April 2018.

§ 1. UVOD

Kemija molibdena raznolika je zbog mogućnosti stvaranja kompleksa s ligandima koji sadrže različite donorne atome. Kompleksni spojevi s ligandima koji u svom sastavu sadrže dušikove, kisikove i sumporove atome važni su jer se koriste za proučavanje molibdoenzima. Također, molibden je jedan od esencijalnih elemenata za živi svijet. U spojevima se pojavljuje u širokom rasponu oksidacijskih stanja od +II do +VI, dok u kompleksnim spojevima ostvaruje koordinacijske brojeve od četiri do osam. Molibden(VI) u kompleksnim spojevima s tridentatnim ligandima najčešće ostvaruje deformiranu oktaedarsku geometriju. Kompleksi molibdena(VI) najčešće sadrže MoO_2^{2+} jezgru u kojoj su dva atoma kisika u *cis* položaju, a na šesto koordinacijsko mjesto najčešće se veže otapalo.

U ovom radu priređene su kompleksne vrste molibdena(VI) s derivatima nikotinhidrazida koji sadrže O i N donorne atome. Kao ishodne supstancije korišteni su $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$. Reakcije hidrazona sa spojevima molibdena(VI) provedene su pri različitim temperaturama korištenjem metanola kao otapala. Dobiveni produkti su $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α forma). Reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$ ili $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ s Et_3N dobiven je koordinacijski polimer $[\text{MoO}_2(\text{VanNH})]_n$ i mononuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (β forma). Polinuklearni spoj $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ dobiven je solvotermalnom sintezom pri 110 °C. Ustanovljeno je da su ligandi koordinirani na MoO_2^{2+} jezgru tridentatno preko dva kisikova atoma i jednog dušikovog atoma.

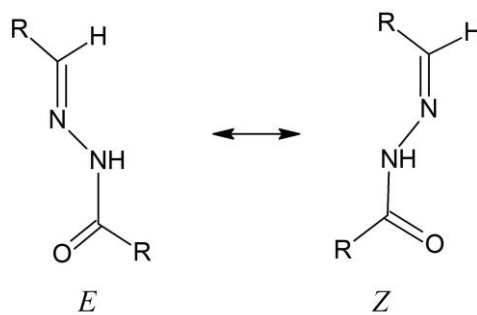
Dobiveni produkti karakterizirani su na osnovi podataka IR spektroskopije, klasične kemijske analize i termičke analize. Postojanje samo jedne faze potvrđeno je usporedbom difraktograma praha.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

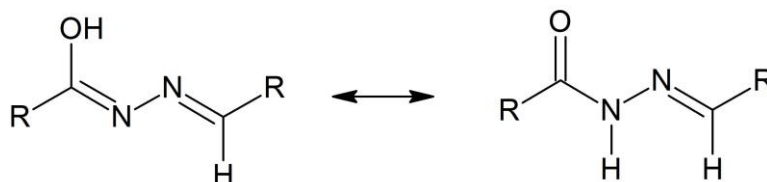
2.1. Hidrazoni

Hidrazoni su skupina organskih spojeva sa strukturom $R_1R_2C=NNR_3R_4$. Skupine označene s R mogu biti alkilne ili arilne, R_2 , R_3 i R_4 mogu predstavljati vodikov atom, dok R_1 može predstavljati i acilnu skupinu.¹ Hidrazonska skupina $C=N-N$ pokazuje svojstva imino i amino skupine, a ugljikov atom imino skupine pokazuje elektrofilna i nukleofilna svojstva.

Hidrazoni u otopini mogu postojati kao konformacijski izomeri (u *E* ili *Z* formi) (Slika 1) ili u tautomernim oblicima $=N-N=C(OH)-$ ili $(=N-NH-(C=O)-$ (Slika 2).

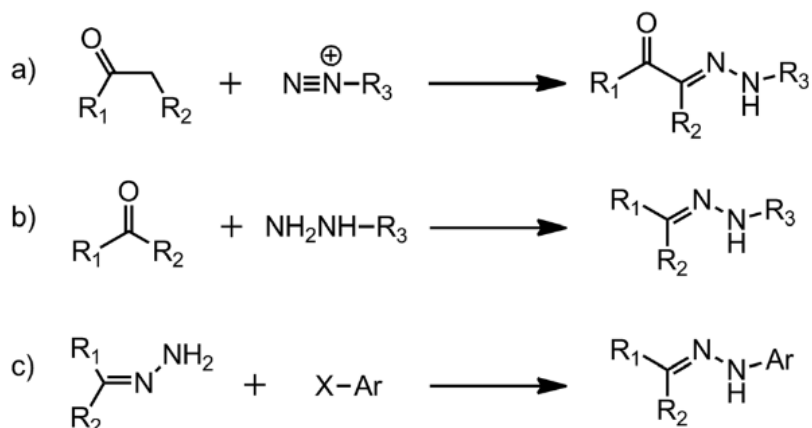


Slika 1. Shematski prikaz konformacijskih izomera hidrazonskog liganda



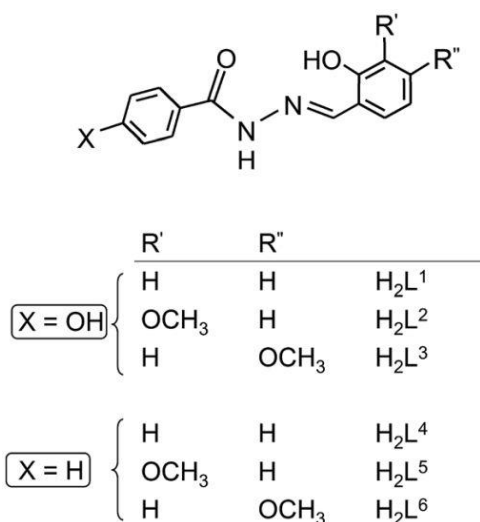
Slika 2. Shematski prikaz tautomerije hidrazonskog liganda

Hidrazoni nalaze primjenu u organskoj i supramolekularnoj sintezi, medicinskoj kemiji te u industriji boje zbog jednostavne sinteze i strukturne raznolikosti. Na slici 3 prikazana su tri glavna načina dobivanja hidrazona. Prvi način sinteze je reakcija diazonijeve soli s β -keto esterom ili karboksilnom kiselinom, a taj se tip sinteze naziva još i Japp–Klingemannova reakcija. Reakcija aldehida ili ketona s hidrazinom ili njegovim derivatima predstavlja drugi način sinteze. Za njihovu pripravu najčešće se koriste aromatski aldehidi koji u *orto*-položaju imaju hidroksilnu skupinu, primjerice salicilaldehid, 2-hidroksi-1-naftaldehid i drugi. Posljednji način sinteze hidrazona uključuje reakciju aril–halogenida s nesupstituiranim hidrazonima.¹



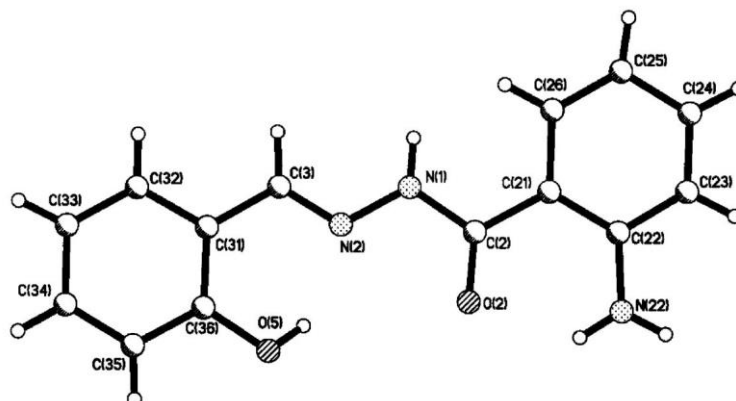
Slika 3. Dobivanje hidrazona: a) Japp–Klingemannova reakcija, b) reakcija aldehida ili ketona s hidrazinima, c) reakcija aril–halogenida s nesupstituiranim hidrazonima

Koristeći ekvimolarne količine odgovarajućeg hidrazida (4-hidroksibenzhidrazid ili benzhidrazid) i aldehida (salicilaldehid, 3-metoksisalicilaldehid ili 3-metoksisalicilaldehid) u mehanokemijskim uvjetima dobiveni su ligandi prikazani na slici 4.²



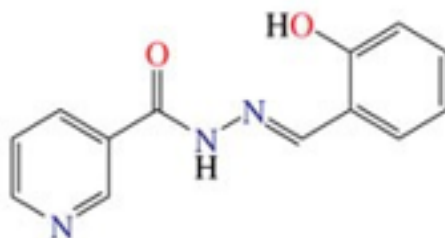
Slika 4. Strukture sintetiziranih hidrazonskih liganada

Na slici 5 prikazan je hidrazon nastao iz salicilaldehida i 2-aminobenzhidrazida u etanolu.³



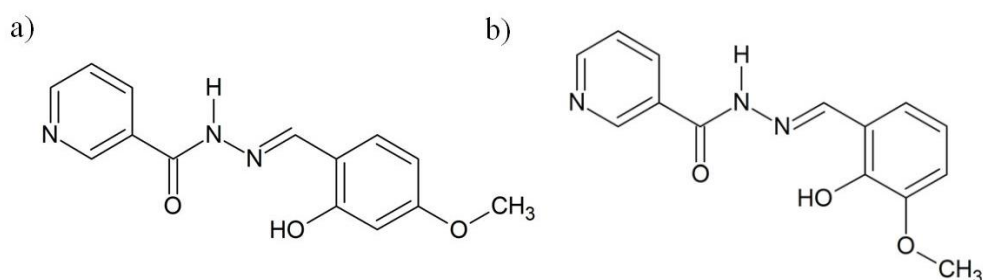
Slika 5. Prikaz Schiffove baze H₂Sal-2-HBNH₂

Hidrazonski tridentantni kelatni ligandi mogu se prirediti primjerice reakcijom nikotinhidrazida i 2-hidroksibenzaldehida gdje mješanjem nastaje produkt koji se ponaša kao O,N,O donorski ligand (slika 6).⁴



Slika 6. Tridentantni O,N,O donorski ligand

U ovom radu pripremljena su dva hidrazona reakcijom ekvimolarne količine *o*-vanilina i nikotinhidrazida, odnosno 4-metoksisalicilaldehida i nikotinhidrazida u etanolu uz refluks. Njihova struktura prikazana je na slici 7.

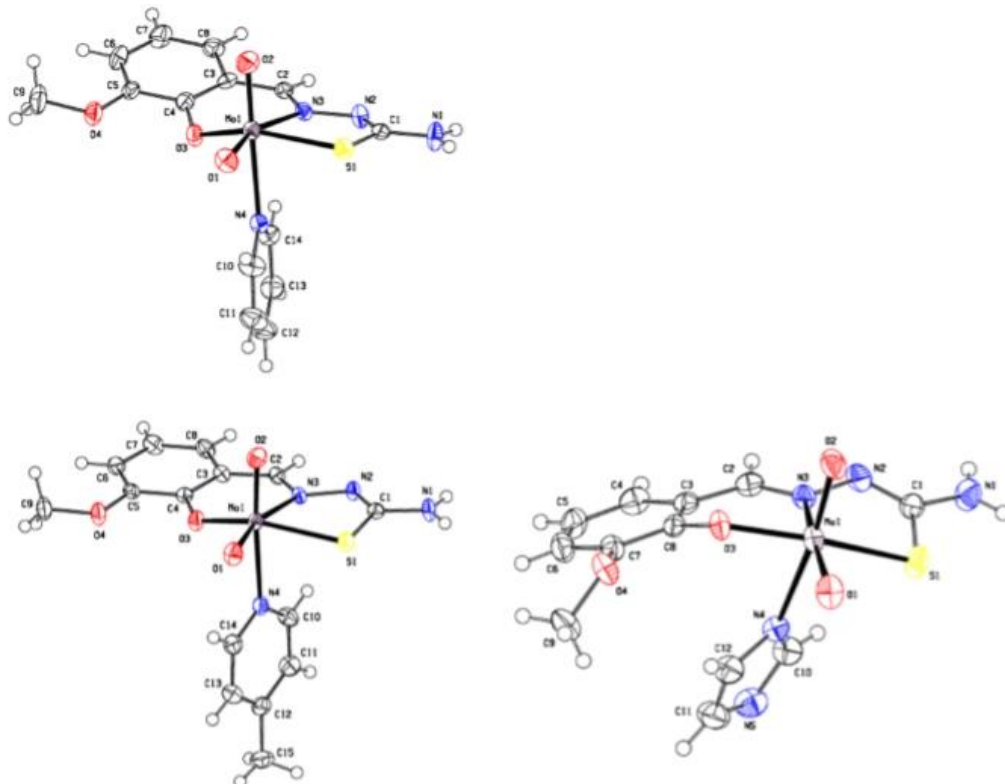


Slika 7. Strukturna formula: a) H₂4OMeSalNH i b) H₂VanNH

Takvi hidrazoni koriste se kao didentatni i tridentatni ligandi u pripravi kompleksnih spojeva prijelanih metala.

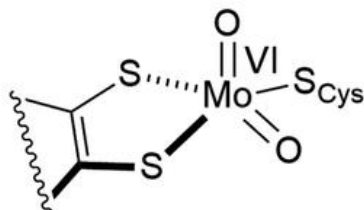
2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI)

Kompleksi molibdena(VI) mogu biti mononuklearni, dinuklearni ili polinuklearni. U koordinacijskim spojevima molibden(VI) može sadržavati MoO_2^{2+} , MoO_3 i MoO^{4+} jezgre, a najčešće sadrži MoO_2^{2+} jezgru u kojoj su dva atoma kisika u *cis* položaju. Poznati su mnogi mononuklearni kompleksi koji sadrže MoO_2^{2+} jezgru na koju su koordinirani tridentantni ligandi. Na slici 8 prikazane su neke vrste mononuklearnih kompleksa molibdena(VI).⁵ Na šesto koordinacijsko mjesto najčešće se veže molekula otapala. Molekula sa šestog koordinacijskog mjesta može se ukloniti ili izmijeniti s drugim ligandima pri relativno blagim uvjetima što čini ovu klasu spojeva zanimljivima iz perspektive katalitičkih istraživanja. Molibden(VI) u kompleksnim spojevima s tridentatnim ligandima najčešće ostvaruje deformiranu oktaedarsku geometriju zbog dvije kratke veze Mo—O, dok ostale četiri duže veze nastaju koordiniranjem liganda na metalni centar.



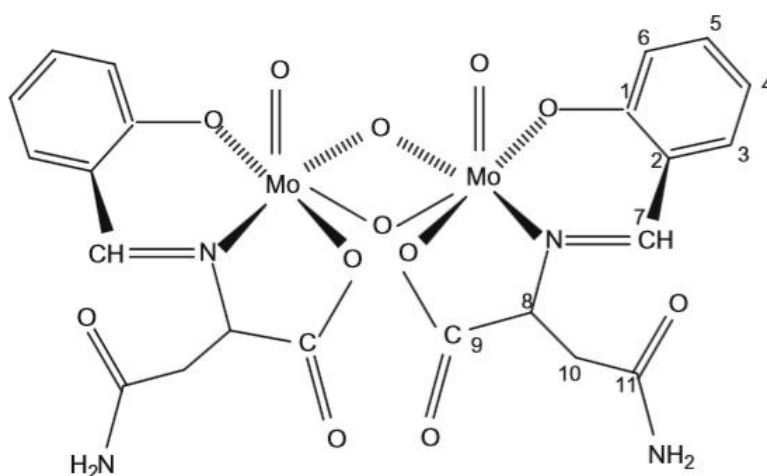
Slika 8. Strukture mononuklearnih kompleksa molibdena(VI): $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{py})]$, $[\text{MoO}_2\text{L}(\gamma\text{-pic})]$ i $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{im})]$

Kao posljedica steričkih smetnji uzrokovanih veličinom liganada, postoje i pentakoordinirani kompleksi molibdena(VI). Na slici 9 prikazan je strukturni prikaz pentakoordiniranog molibdena(VI) u aktivnom mjestu nitrat reduktaze.⁶



Slika 9. Strukturni prikaz pentakoordiniranog kompleksa molibdena(VI) u aktivnom mjestu nitrat reduktaze

Međutim, kod većine spojeva kod kojih nije zadovoljena koordinacija dolazi do nastajanja dinuklearnih i polinuklearnih vrsta. Na slici 10 prikazan je dinuklearni kompleks molibdena(VI) kod kojeg su dva atoma molibdena premoštena kisikovim atomima.⁷



Slika 10. Strukturni prikaz dinuklearnog kompleksa molibdena(VI)

Kompleksi tipa $[\text{MoO}_2(\text{L})]$ predstavljaju polimerne kompleksne spojeve molibdena(VI). Takvi spojevi najčešće nastaju koordinacijom jednog oksokompleksa molibdena preko atoma kisika na molibden susjedne molekule.⁸

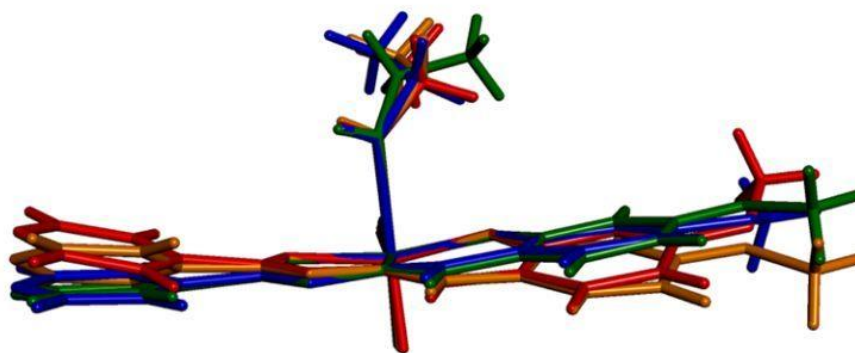
2.3. Hidrazonski kompleksi molibdena(VI)

Pretraživanjem literature ustanovljeno je da je do sada poznat relativno mali broj strukturno karakteriziranih metalosupramolekulskih spojeva molibdena(VI). Najveći razlog tome je velika tendencija nastajanja dinuklearnih i polinuklearnih spojeva koji su premošteni kisikovim atomima (vidi poglavlje 2.2.).

2.3.1. Mononuklearni kompleksi molibdena(VI)

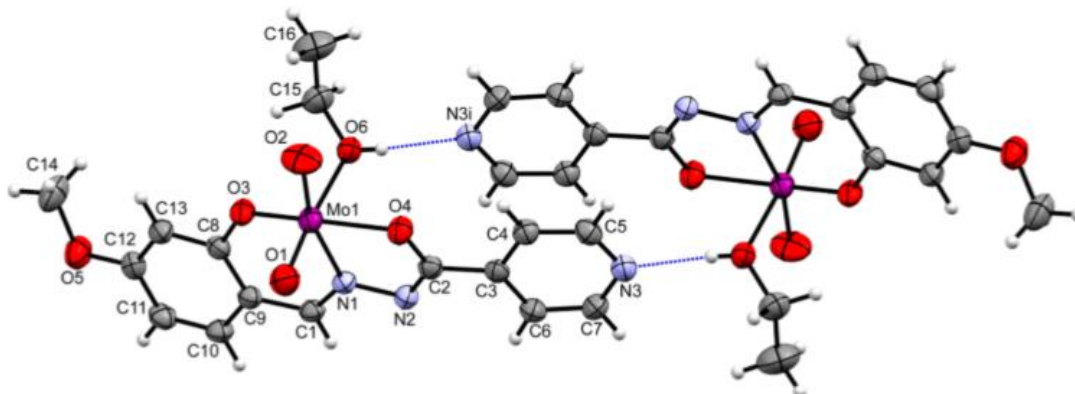
Mononuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$, gdje je ligand, $\text{L}^{2-} = 4\text{-metoksi-2-oksibenzaldehid izonikotinhidrazonat}$, kristalizira u tri polimorfna oblika (α , β , γ) ovisno o uvjetima reakcije i kristalizacije. Polimorf α dobiven je reakcijom liganda i $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ u

etanolu pri 35 °C uz snažno miješanje. Reakcija H_2L s $[MoO_2(acac)_2]$ bez miješanja rezultira nastajanjem smjese polimorfa. Crveni kristali, β forme i narančasti kristali, γ forme odvojeni su i korišteni kao klice. Za dobivanje pojedinih polimorfa ponovljen je postupak kojim je dobivena smjesa, no uz dodatak $[MoO_2(acac)_2]$ dodana je klica željenog polimorfa. Na slici 11 prikazane su razlike u molekulskoj strukturi polimorfa.⁹



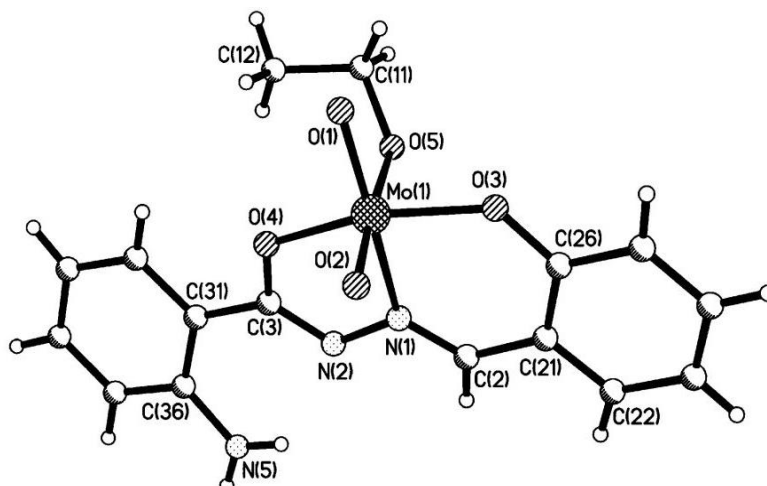
Slika 11. Preklapanje molekula kompleksa $[MoO_2(L)(EtOH)]$ (α (crveno), β (plavo), γ molekula 1 i 2 (zeleno i žuto))

U svim mononuklearnim kompleksima geometrija oko molibdenova atoma je deformirana oktaedarska. Ligand je koordiniran na MoO_2^{2+} jezgru u dvostruko deprotoniranom obliku preko O,N,O donorskih atoma. Na šesto koordinacijsko mjesto koordinirana je molekula etanola preko kisikova atoma (slika 12).



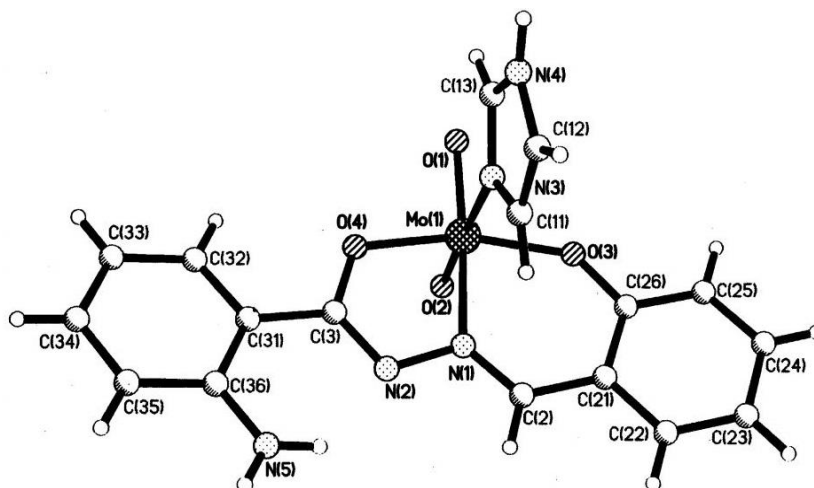
Slika 12. Prikaz geometrije oko molibdenova atoma u kompleksu

Sintetizirani su mononuklearni kompleksi molibdena(VI) s hidrazonskim derivatom salicilaldehida i 2-aminobenzhidrazida. Kompleks $[MoO_2(Sal-2-HBNH_2)(EtOH)]$ dobiven je reakcijom liganda i $[MoO_2(acac)_2]$ u etanolu, te je njegova struktura prikazana na slici 13.³



Slika 13. Prikaz strukture kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{EtOH})]$

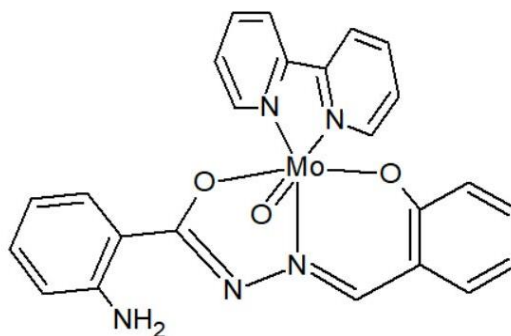
Otapanjem kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{EtOH})]$ u etanolu uz dodatak imidazola u suvišku dobiven je mononuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{Imz})]$. Struktura mononuklearnog kompleksa prikazana je na slici 14.³



Slika 14. Prikaz strukture kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{Imz})]$

U oba mononuklearna kompleksa ligand je koordiniran na MoO_2^{2+} jezgru preko dva kisikova i jednog dušikova atoma. Na šesto koordinacijsko mjesto koordinirana je molekula etanola preko kisikova atoma, odnosno preko dušikova atoma iz imidazola.

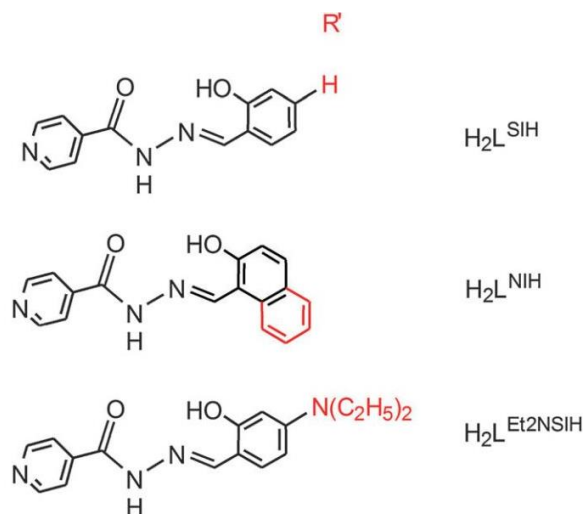
Mononuklearni kompleks molibdena(IV) $[\text{MoO}(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{bipy})]$ priredjen je otapanjem kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{EtOH})]$ u suhom acetonitrilu uz refluks te dodatkom 2,2'-bipiridina (bipy) i acetonitrilne otopine trifenilfosfina u smjesu. Kao sporedni produkt reakcije nastaje i $\text{Ph}_3\text{P=O}$. Na slici 15 prikazana je pretpostavljena struktura spoja.



Slika 15. Pretpostavljena struktura kompleksa $[\text{MoO}(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{bipy})]$

Takav spoj nestabilan je na zraku te stajanjem brzo prelazi u kompleksni spoj molibdena(VI) iz kojeg je sintetiziran.³

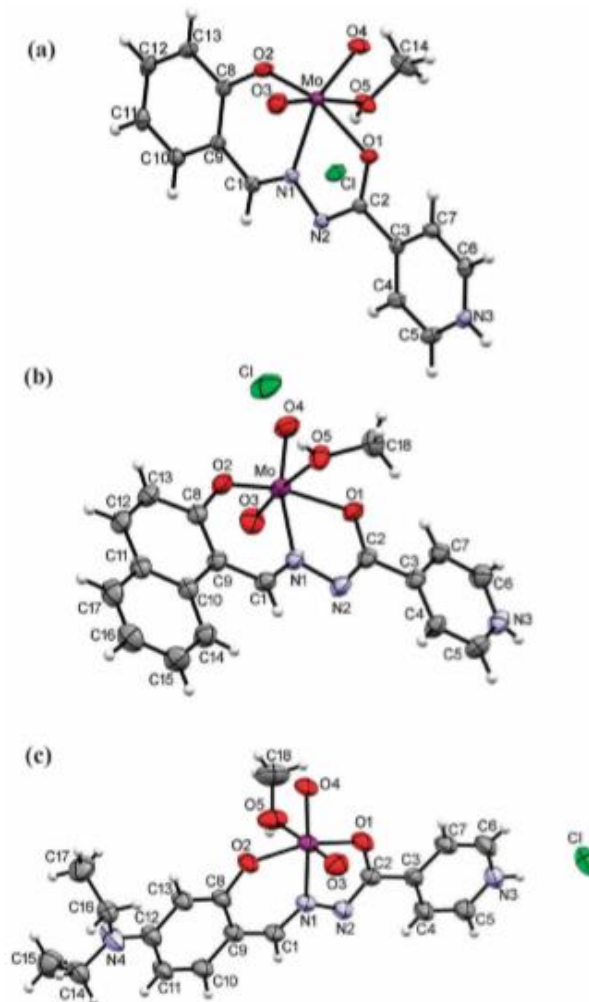
Poznati su i kompleksi koji u svom sastavu sadrže protonirane ligande. Primjerice dioksodimolibdenovi(VI) kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ dobiveni su iz metanola korištenjem $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i arilhidrazonskog liganda $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$, $\text{R} = \text{SIH}$ (salicilaldehid izonikotinoilhidrazon), NIH (2-hidroksi-naftaldehid izonikotinoilhidrazon), Et_2NSIH (*p*-(*N,N'*-dietilamino)salicilaldehid izonikotinoilhidrazon). Strukture navedenih liganada prikazane su na slici 16.¹⁰



Slika 16. Struktura hidazonskih $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$ liganada

Sva tri kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{SIH}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (narančasti), $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{NIH}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (crveni) i $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{Et}_2\text{NSIH}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (ljubičastocrveni) dobiveni su istim postupkom. Priređeni su reakcijom H_2L u suhom metanolu pri sobnoj temperaturi s $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$. Izlaganjem kompleksa vodenoj pari rezultira njihovim prelasku u $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$. Također, ukoliko se ne koristi suhi metanol dobije se smjesa kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ i $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{R}})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$.

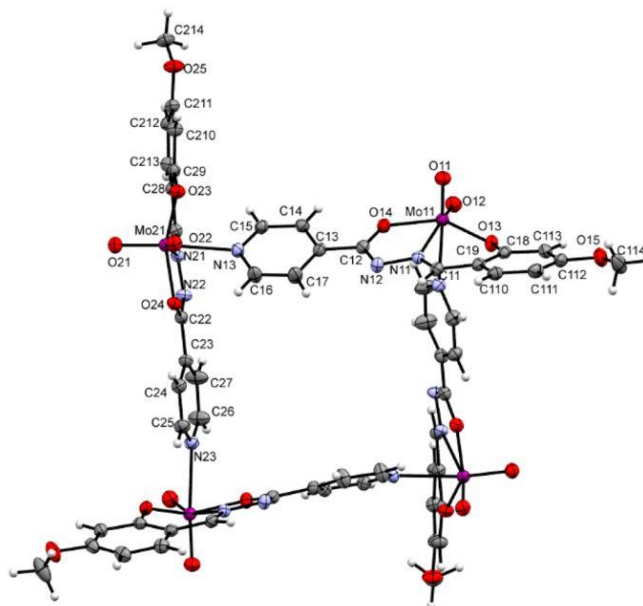
Ligandi su na metalni centar $cis\text{-MoO}_2^{2+}$ jezgre koordinirani tridentantno preko dva atoma kisika i atoma dušika. Šesto koordinacijsko mjesto na molibdenu zauzima atom kisika iz metanola. Struktura tih kompleksa prikazana je na slici 17. U svim tim kompleksima koordinacijska sfera oko molibdena je deformirni oktaedar.¹⁰



Slika 17. Strukture kompleksa: a) $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{SIH}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, b) $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{NIH}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$,
c) $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{Et2NSIH}})(\text{MeOH})]\text{Cl}$

2.3.2. Metalosupramolekulski spojevi molibdena(VI)

Tri polimorfa kompleksa molibdena(VI) $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ (α , β , γ) gdje je ligand, $\text{L}^{2-} = 4\text{-metoksi-2-oksibenzaldehid izonikotinhidrazonat}$, mogu poslužiti kao ishodne supstancije za pripremu koordinacijskog polimera $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$. Reakcije se provode u čvrstom stanju uklanjanjem koordiniranog etanola uz mljevenje ili zagrijavanje što dovodi do transformacije polimorfa α , β , γ u koordinacijski polimer $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$. Reakcijom u diklormetanu, korištenjem istih polaznih spojeva, dolazi do nastanka inkluzijskog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})]_4 \supset \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Na slici 18 prikazan je tetramerni kompleks.⁹



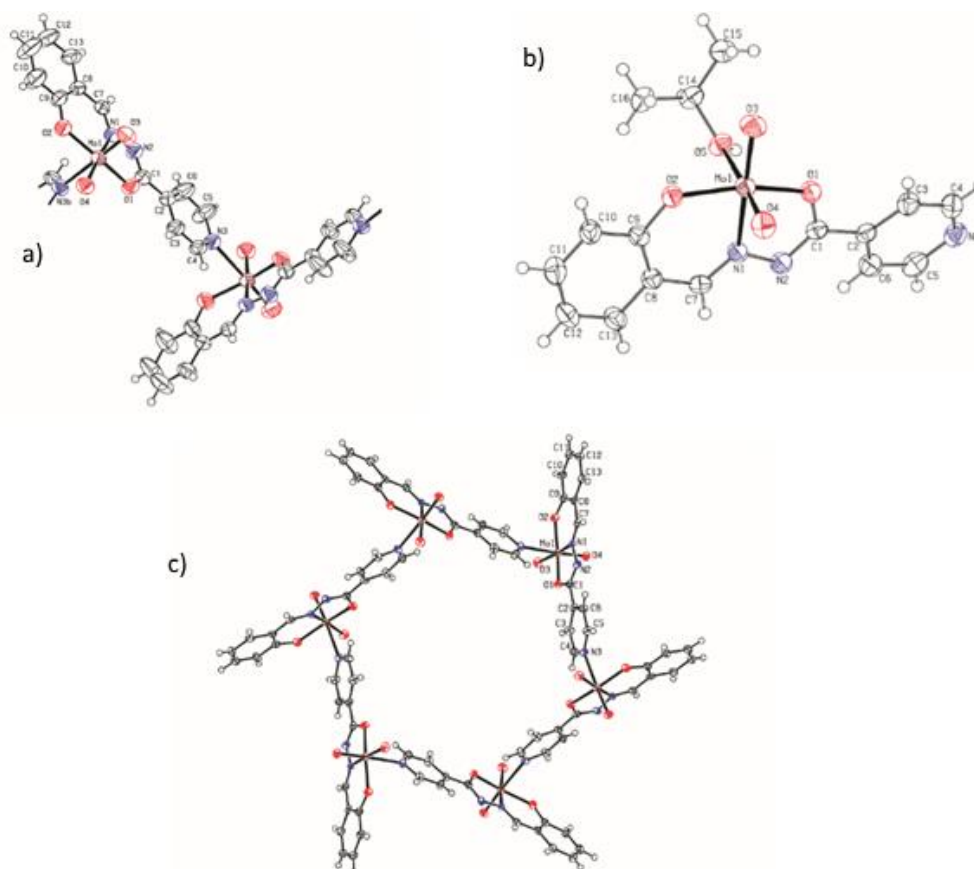
Slika 18. Struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})]_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (radi boljeg prikaza uklonjene su molekule diklormetana)

U svim metalosupramolekulskim spojevima geometrija oko molibdenova atoma je deformirana oktaedarska. Ligand je koordiniran na MoO_2^{2+} jezgru u dvostruko deprotoniranom obliku preko O,N,O donorskih atoma. Na šesto koordinacijsko mjesto koordinirana je druga molekula kompleksa preko dušikova atoma iz izonikotinske skupine u polinuklearnim kompleksima.

Koordinacijski polimer $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_n$, heksamer $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$ i monomerni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{ROH})]$, $\text{R} = \text{EtOH}$, PrOH priređeni su zamjenom dvaju acetilacetonatnih liganada u kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ sa salicilaldehid izonikotinihidrazonom (SIH^{2-}).¹¹

U svim tim spojevima dvostruko deprotonirani ligand je koordiniran tridentantno na *cis*- MoO_2^{2+} jezgru preko dva atoma kisika i jednog atoma dušika. Na šesto koordinacijsko mjesto vezana je susjedna molekula kompleksa preko dušikova atoma u polimernom $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_n$ i heksamernom spoju $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$, dok je u monomernom kompleksu ovisno o uvjetima reakcije na šesto koordinacijsko mjesto vezana molekula otapala preko kisikova atoma.

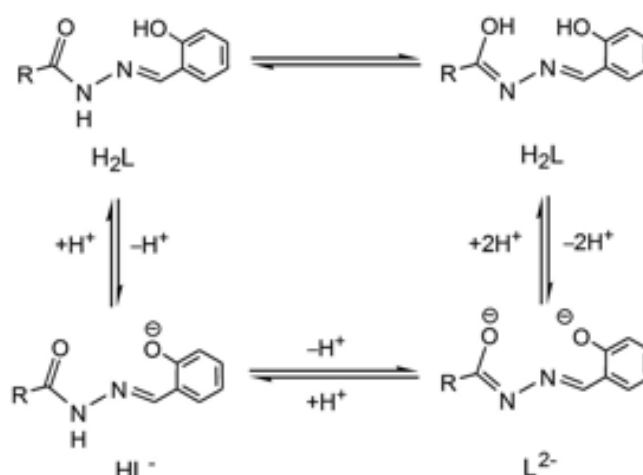
Zagrijavanjem smjese $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s H_2SIH u izopropanolu pri temperaturi od 40 do 50 °C dobije se $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_n$. Kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{EtOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{PrOH})]$ dobiju se iz istih polaznih supstanci, ali koristeći prikladni alkohol uz veće razrjeđenje. Reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s H_2SIH u benzonitrilu dobije se mononuklearni spoj $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$. Strukturni prikaz dobivenih kompleksa prikazan je na slici 19.¹¹



Slika 19. Struktura kompleksa: a) $[\text{MoO}_2(\text{SiH})]_n$, b) $[\text{MoO}_2(\text{SiH})(\text{PrOH})]$, c) $[\text{MoO}_2(\text{SiH})]_6$

2.4. Hidrazonski kompleksi drugih metala

Koordinacijom liganda s prijelaznim metalima često dolazi do protonске izmjene te tako metal može kompleksirati s neutralnim (H_2L), jednostruko (HL^-) ili dvostruko deprotoniranim ligandom (L^{2-}). Na slici 20 prikazani su tautomerni oblici hidrazonskog liganda i reverzibilne deprotonacije.²

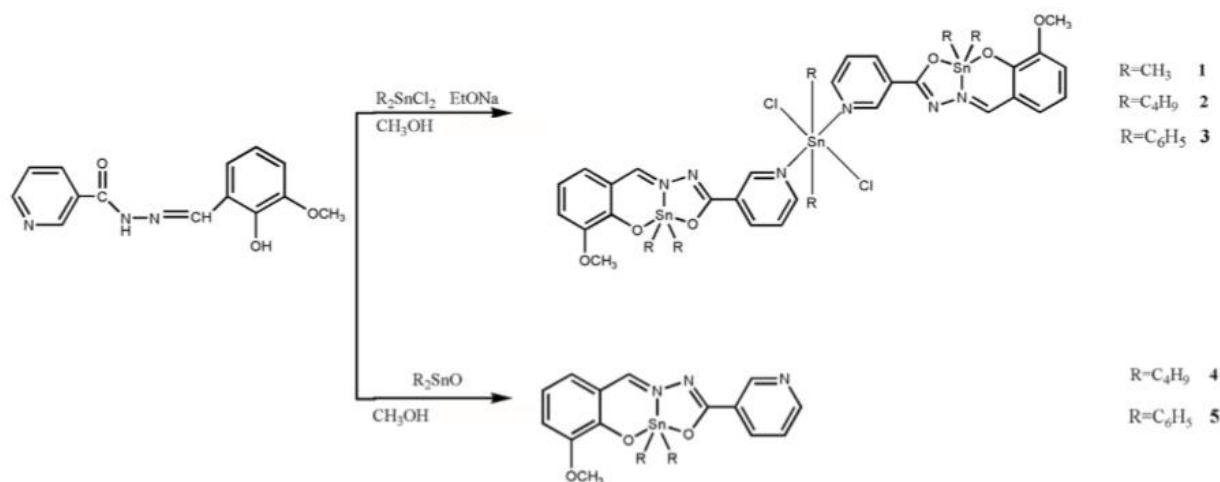


Slika 20. Shematski prikaz tautomerije i reverzibilne deprotonacije hidrazonskog liganda

Postoji velika raznolikost kompleksa s ovom vrstom liganda, zbog mogućnosti uvođenja različitih supstituenata na aromatski prsten.

2.4.1. Kompleksni spojevi kositra s H_2VanNH

Reakcijom H_2VanNH s odgovarajućim kompleksom kositra(IV) sintetizirano je pet različitih hidrazonskih kompleksa. Dva dobivena kompleksa su monomeri, gdje je atom kositra pentakoordiniran te tvori iskrivljenu trigonsku bipiramidu. Ostala tri kompleksa su centrosimetrični trimeri, gdje je jedan atom kositra heksakoordiniran, a ostala dva pentakoordinirana. Sinteze dobivenih produkata prikazane su na slici 21.¹²



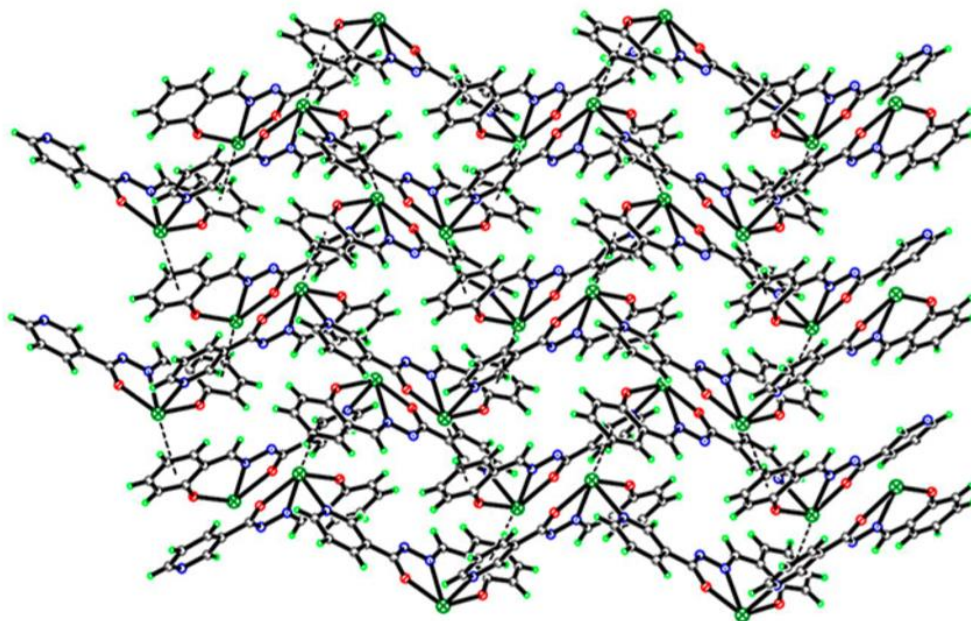
Slika 21. Prikaz sintetskih puteva dobivanja kompleksa

2.4.2. Kompleksi spojevi olova sa $SalNH$

Koordinacijski polimeri Pb(II) i Pb(IV) sa $SalNH$ sintetizirani su iz soli olova(II) u metanolu. Dobiven je narančasti produkt *catena*- $[(\mu_2-N-((2\text{-oksidofenil)metiliden})\text{piridin-3-karbohidrazonato-} N:N',O,O') \text{ olovo(II)}, [Pb(C_{13}H_9N_3O_2)]_n$.⁴

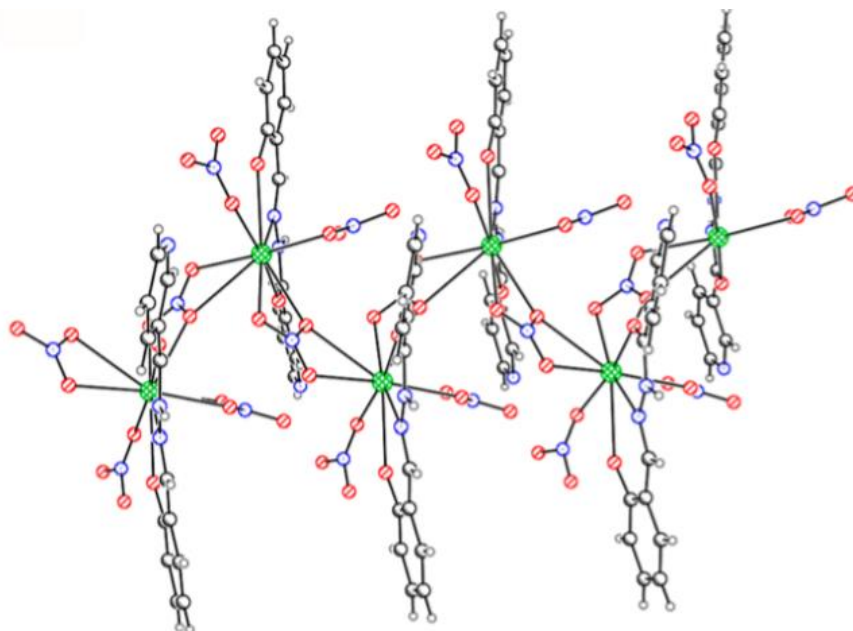
Catena-(μ_2 -nitrato- O,O')- (nitrato- O,O')-salicilaldehidizonikotinoilhidrazonato- N,N',O)- olovo(VI) nitrat, $[Pb(C_{13}H_{10}N_6O_{11})]_n$ dobiven je istim postupkom kao i prethodno opisani polimer, ali je korištena vodena otopina olovljeva(II) nitrata. Produkt je svijetložute boje.

U kompleksu $[Pb(C_{13}H_9N_3O_2)]_n$ kation olova(II) koordiniran je s dvostruko deprotoniranim ligandom preko dva atoma kisika i jednog atoma dušika te susjednom molekulom kompleksa preko dušikova atoma formirajući 1D zig-zag lanac. Lanci se međusobno povezuju u 2D strukturu međumolekulskim interakcijama (slika 22).⁴



Slika 22. Prikaz pakiranja kompleksa $[\text{Pb}(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)]_n$

U kompleksu $[\text{Pb}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_{11})]_n$ je na kation olova(IV) koordiniran ligand u dvostruko deprotoniranom obliku tridentantno preko dva atoma kisika i jednog atoma dušika te nitratni ion didentantno. Nitratni ioni služe kao poveznice između susjednih mononuklearnih građevnih jedinica tvoreći 1D zig-zag mrežu (slika 23).⁴

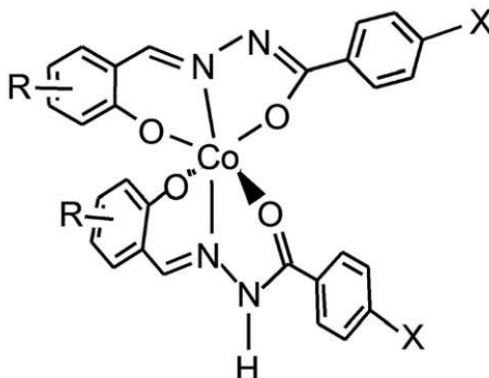


Slika 23. Prikaz 1D zig-zag lanca kompleksa $[\text{Pb}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_{11})]_n$

2.4.3. Kompleksi $[\text{Co}(\text{HL})(\text{L})]$

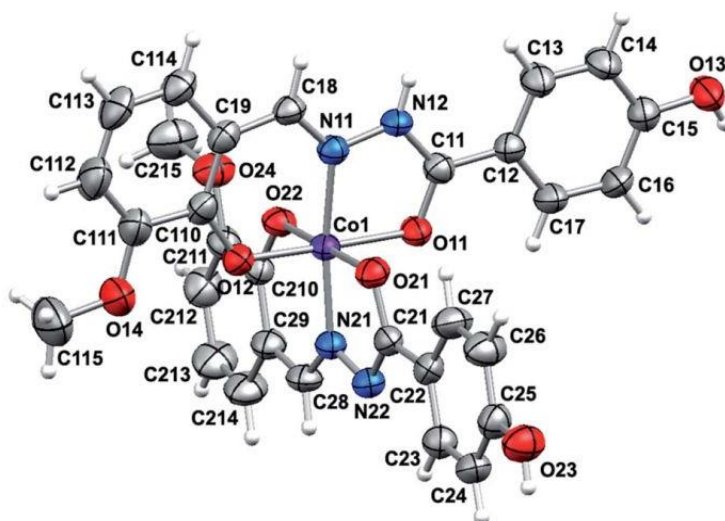
Reakcijom tris(pentan-2,4-dionato)kobalta(III), $[\text{Co}(\text{acac})_3]$, s odgovarajućim hidrazonskim ligandom, H_2L ¹⁻⁶ prikazanih na slici 4, u omjeru 1:2 dobiveni su mononuklearni kompleksi

[Co(III) [Co(HL¹⁻⁶)(L¹⁻⁶)]. Svi kompleksi su priređeni solvotermalnom sintezom u metanolu te su tamnocrvene boje. Ligandi se nakon koordinacije na metalni centar nalaze u različitim protonskim stanjima. Na slici 24 prikazana je strukturna formula liganda u kompleksu.²



Slika 24. Strukturna formula [Co(HL)(L)]

U dobivenim spojevima kobaltov(III) ion okružuju dva tridentantna iona, od kojih je jedan u jednostruko deprotoniranoj HL⁻ formi, a drugi u dvostruko deprotoniranoj L²⁻ formi. Kobaltov(III) ion je oktaedarski kordiniran preko O, N, O donornih atoma liganada. Na slici 25 prikazana je struktura jednog dobivenog kompleksa.²



§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Sve kemikalije korištene u pokusima su komercijalno dostupne, te su korištene bez prethodnog pročišćavanja.

Termogravimetrijska analiza provedena je na termovagi Mettler-Toledo TGA/SDTA851 u struji O₂ brzinom zagrijavanja od 5 °C min⁻¹ u temperaturnom rasponu 25-600 °C. Uzorci [MoO₂(VanNH)]_n, [MoO₂(4OMeSalNH)]_n, [MoO₂(4OMeSalNH)(MeOH)] (α forma) i [MoO₂(4OMeSalNH)(MeOH)] (β forma) su zagrijavani u aluminijskim lončićima zapremnine 40 μL, a uzorci [MoO₂(HVanNH)(MeOH)]Cl, [MoO₂(HVanNH)Cl] i [MoO₂(H4OMeSalNH)Cl] u Al₂O₃ lončićima zapremine 70 μL. Podaci su analizirani s Mettler STAR^e 9.01. programom.

ATR (eng. *Attenuated Total Reflection*) Infracrveni spektri snimljeni su pomoću Perkin-Elmer 502 spektrometra u području valnih brojeva od 4500 cm⁻¹ - 450 cm⁻¹.

Difrakcija rentgenskog zračenja na prahovima provedena je na Panalitical X'Change difraktometru koristeći CuK_α-cijev. Podaci raspršenja prikupljeni su u rasponu od 2θ kuta od 5° do 50° (pomak kuta za 0,03° svakih 1,5 s). Podaci su prikupljeni i prikazani koristeći X'Pert programski paket.¹³

Molekulske i kristalne strukture kompleksa [MoO₂(HVanNH)(MeOH)]Cl, [MoO₂(HVanNH)Cl], [MoO₂(H4OMeSalNH)Cl], [MoO₂(4OMeSalNH)(MeOH)] (α forma) i [MoO₂(4OMeSalNH)(MeOH)] (β forma) određene su u suradnji Zavoda za opću i anorgansku kemiju. Za rješavanje i utočnjavanje struktura korišteni su SHELXS-2013¹⁴ i SHELXL-2013¹⁵ integrirani u WinGX programskom paketu¹⁶. Prikazi struktura napravljeni su u programu Mercury.¹⁷

3.1. Priprava ishodnih spojeva

3.1.1. Sinteza liganda H₂VanNH

0,76 g 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida i 0,68 g nikotinhidrazida se otopi u etanolu (100 mL). Reakcijska smjesa se lagano zagrijava uz refluks 3 sata i miješa. Žuto obojena otopina se nakon 3 h ostavi pri sobnoj temperaturi da se ohladi. Sljedeći dan otopina se upari na 1/3 volumena te se ostavi preko noći. Dobiven je vatasti talog koji se otfiltrira preko Büchnerovog lijevka. Dobiveno je 1,21 produkta. Iskorištenje reakcije je 89,29%.

3.1.2. Sinteza liganda $H_24OMeSalNH$

0,76 g 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehida i 0,68 g nikotinhidrazida se otapi u etanolu (100 mL). Reakcijska smjesa se lagano zagrijava uz refluks 3 sata i miješa. Žuto obojena otopina se nakon 3 h ostavi pri sobnoj temperaturi da se ohladi. Sljedeći dan otopina se upari na 1/3 volumena te se ostavi preko noći. Nastao je žuti kristalni produkt koji se otfiltrira preko Büchnerovog lijevka. Dobiveno je 1,00 g produkta. Iskorištenje reakcije je 73,80%.

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

U vodenu otopinu amonijeva heptamolibdata tetrahidrata $(NH_4)Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (3 g u 10 mL) doda se acetilaceton (4 mL), $C_5H_8O_2$. Otopini se pažljivo, uz miješanje, doda dušična kiselina, HNO_3 (10%) kako bi se postigao pH od 3,5. Dodatkom kiseline primjećuje se nastanak žutog produkta. Smjesa se ostavi 1,5 sati u tamnome te se zatim žuti praškasti produkt, $[MoO_2(acac)_2]$ otfiltrira, ispere vodom i potom etanolom. Dobiveni kompleks $[MoO_2(acac)_2]$ je potrebno čuvati u tamnoj boci. Reakcija i izolacija produkta izvodi se uz zaštitu od svjetla. Dobiveno je 2,74 g kompleksa. Iskorištenje reakcije je 49,46%.

3.1.4. Priprava $[MoO_2Cl_2]$

Prije same reakcije smjesa molibdenova(VI) oksida i aktivnog ugljena, količinskog omjera 10:1, osuši se u sušioniku. Boca za odsisavanje s lijevkom za dokapavanje koristi se kao generator za klor. Klor se suši prolaskom kroz ispiralicu koja sadrži koncentriranu H_2SO_4 , a ispred i iza nje se nalaze prazne ispiralice. Osušena smjesa u porculanskoj ladici stavi se u reakcijsku cijev koja je horizontalno spojena te se na nju nastavlja prazna ispiralica i ispiralica s koncentriranom H_2SO_4 . Suhi klor se prvo propušta kroz aparaturu bez zagrijavanja, a nakon što se istjera sav zrak iz cijevi počne se zagrijavati prvo laganim plamenom, a kasnije jačim na mjestu gdje je smještena ladica. $[MoO_2Cl_2]$ sublimira na stijenkama reakcijske cijevi. Dobiveno je 1,20 g svjetložutoga kristalnog produkta.

3.2. Priprava kompleksnih spojeva

3.2.1. Sinteza $[MoO_2(HVanNH)(MeOH)]Cl$

0,11 g H_2VanNH otopi se na sobnoj temperaturi u metanolu (30 mL). Otopina je svjetložute boje. Reakcijskoj smjesi snizi se temperatura na 0-5 °C uz konstantno miješanje. Nakon postizanja navedene temperature doda se 0,075 g $[MoO_2Cl_2]$ te se otopina nastavi miješati 1 h uz održavanje temperature. Reakcijska smjesa stavi se u hladnjak. Nakon tjedan dana

dobiveni narančasti kristali se ofiltriraju. Izolirano je 0,09 g produkta. Iskorištenje reakcije je 47,66%.

3.2.2. *Sinteza $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$*

0,11 g H_2VanNH otopi se na sobnoj temperaturi uz miješanje u metanolu (30 mL). U otopinu se doda 0,075 g $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ te se otopina promiješa. Otopina je tamnonarančaste boje te je ostavljena na sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana dobiveni narančasti igličasti produkt se ofiltrira. Izolirano je 0,04 g produkta. Iskorištenje reakcije je 22,74%.

3.2.3. *Sinteza $[\text{MoO}_2(\text{VanNH})]_n$*

0,05 g $[\text{MoO}_2(\text{VanNH})\text{Cl}]$ se zagrijava u metanolu (75 mL) 1 h na temperaturi 35-40 °C. Talog se sporo otapa. U otopinu se doda Et_3N (20 μL) te se zagrijava na navedenoj temperaturi još 2 h uz povremeno miješanje. Otapanjem taloga otopina postaje svjetlo narančasta. Talog koji se ne otopi ofiltrira se preko plave vrpce. Otopina se ostavi na sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana dobiveni narančasti produkt se ofiltrira. Izolirano je 0,03 g produkta. Iskorištenje reakcije je 65,51%.

3.2.4. *Sinteza $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$*

0,11 g $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ otopi se na sobnoj temperaturi u metanolu (30 mL). Otopini se snizi temperatura na 0-5 °C uz konstantno miješanje te se doda 0,075 g $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$. Otopina se nastavi miješati 1 h na istoj temperaturi, nakon toga se stavi u hladnjak dva tjedna. Dobiveni crveni produkt se ofiltrira. Izolirano je 0,10 g produkta. Iskorištenje reakcije je 56,87%.

3.2.5. *Sinteza $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α i β forma)*

0,09 g $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ otopi se na sobnoj temperaturi u metanolu (20 mL). U otopinu se doda acetanhidrid (200 μL) te se miješa 10-ak minuta na sobnoj temperaturi. Reakcijsku smjesu je potrebno ohladiti na 5 °C te se u nju doda 0,1 g $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. Otopina se prebaci bez miješanja u hladnjak i ostavi preko noći. Prvo nastaje α forma, a daljnjim stajanjem u otopini nastaje i β forma. Crveni kristali α forme i žuti kristali β forme se ofiltriraju nakon 2 tjedna. Dobiveno je 0,12 g α i β forme.

3.2.6. *Sinteza $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α forma)*

0,09 g $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ otopi se na sobnoj temperaturi u metanolu (20 mL). U otopinu se doda acetanhidrid (200 μL) te se miješa 10-ak minuta na sobnoj temperaturi. Reakcijska smjesa se ohladi na 5 °C. U ohlađenu otopinu doda se par kristala α forme $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ i odmah potom 0,1 g $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. Suspenzija se bez

miješanja ostavi u hladnjaku preko noći. Sljedeći dan se otfiltrira crveni kristalični talog. Dobiveno je 0,12 g produkta. Iskorištenje reakcije je 84,26%.

3.2.7. *Sinteza $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (β forma)*

0,05 g $[\text{MoO}_2(\text{H}4\text{OMeSalNH})\text{Cl}]$ otopi se u metanolu (75 mL) uz zagrijavanje 1 h na temperaturi 35-40 °C. Zatim se doda Et_3N (20 μL) te se nastavi lagano zagrijavati još 2 h. Nastali produkt se otfiltrira nakon 5 dana i žute je boje. Dobiveno je 0,01 g produkta. Iskorištenje reakcije je 20,20%.

3.2.8. *Sinteza $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$*

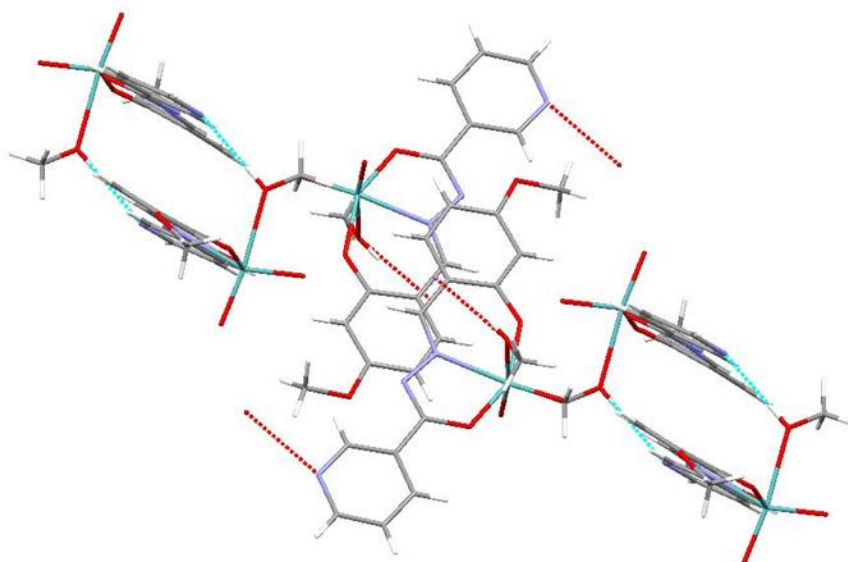
U autoklav se zajedno stavi 0,08 g $\text{H}_24\text{OMeSalNH}$ i 0,06 g $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ s 25 mL metanola i 200 μL Et_3N . Autoklav se čvrsto zatvori i stavi u sušionik na 1,5 h na temperaturi od 110 °C. Autoklav se ostavi u sušioniku preko noći. Sljedeći dan otfiltrira se praškasti narančasti produkt. Dobiveno je 0,07 g produkta. Iskorištenje reakcije je 59,76%.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

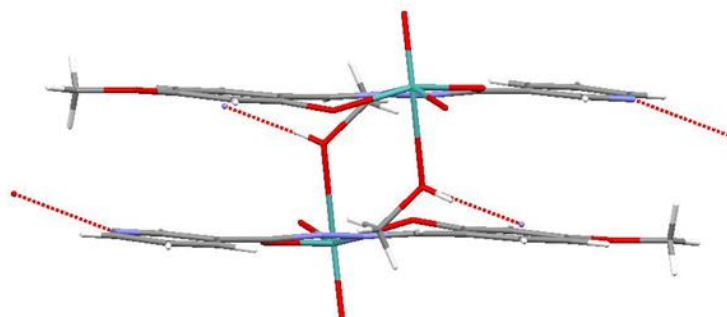
4.1. Kompleksni spojevi molibdena(VI)

Cilj ovog diplomskog rada bio je prirediti kompleksne spojeve molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima H_2VanNH i $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ prikazanim na slici 7. Ispitivane su reakcije $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ i $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ s navedenim ligandima u metanolu. Ovisno o uvjetima reakcije izolirani su različiti produkti.

Reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ s $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ u metanolu uz dodatak acetanhidrida pri sniženoj temperaturi (0-5 °C) dobivene su dvije kristalne forme $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$, crveni kristali α forme (slika 26) i žuti kristali β forme (slika 27). Obje forme u svom sastavu osim hidrazonskog liganda imaju koordiniranu i molekulu metanola na središnji atom molibdena. Ponavljanjem istog postupka, ali uz dodatak crvenih kristala α forme, izolirana je samo α forma $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$. β formu mononuklearnog kompleksa nije bilo moguće prirediti polazeći od $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ na analogan način te je njegova sinteza provedena deprotonacijom $[\text{MoO}_2(\text{H}4\text{OMeSalNH})\text{Cl}]$, kao što je to opisano u nastavku. Analognom reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ s H_2VanNH nije moguće prirediti mononuklearni spoj.

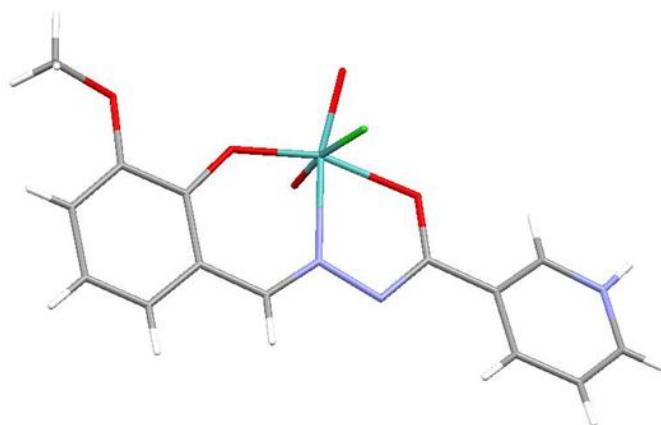


Slika 26. Molekulska struktura α forme $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$

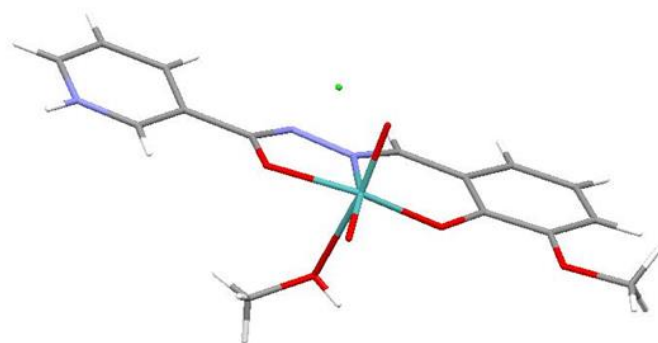


Slika 27. Molekulska struktura β forme $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$

Reakcijom $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ s H_2VanNH u metanolu pri sobnoj temperaturi i uz miješanje dobiven je tamnocrveni produkt $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$ gdje je klor koordiniran na šesto koordinacijsko mjesto na metalnom centru. Polazeći od istih ishodnih supstancija, ali pri sniženoj temperaturi 0-5 °C dobivene su nestabilne tanke pločice $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ za koje je ustanovljeno da sadrže molekulu metanola koordiniranu na MoO_2^{2+} jezgru. Za $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ ustanovljeno je da kristali na zraku nakon par dana gube otapalo, pri tome dolazi do strukturne transformacije, odnosno nastaje kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$. Strukture navedenih monomernih kompleksa prikazane su na slikama 28 i 29.

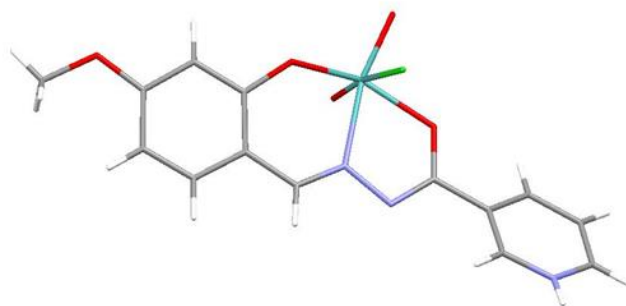


Slika 28. Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$



Slika 29. Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$

Analogna reakcija $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ s ligandom $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ pri sniženoj temperaturi rezultirala je nastajanjem crvenoga kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ (slika 30) koji ima koordinirani klorid na središnji atom molibdena. Bez obzira na uvjete reakcije nije moguće prirediti kompleks $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$.



Slika 30. Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$

Osim reakcije sinteze kompleksnih spojeva molibdena s H_2VanNH i $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ ispitivane su i reakcije deprotonacije kompleksnih spojeva $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ i $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$. Dodatkom Et_3N u suspenziju kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ u metanolu dobiveni su žuti kristali β forme $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$. Solvotermalnom sintezom može se prirediti polinuklearni spoj $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$. Za razliku od navedene reakcije, deprotonacijom $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$ dobiven je koordinacijski polimer $[\text{MoO}_2(\text{VanNH})]_n$, bez obzira na uvjete reakcije. U strukturama polimernih spojeva može se pretpostaviti da se dušik iz susjedne molekule veže na MoO_2^{2+} jezgru i time upotpunjuje šesto koordinacijsko mjesto.

4.1.1. Spektroskopska analiza

Analizom IR spektara $[\text{MoO}_2(\text{VanNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (β forma) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α forma) i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ utvrđeno je da ligand u

kompleksima nije u keto formi jer nedostaje vrpca koja odgovara istezanju C=O veze pri 1650 cm^{-1} . Izostanak vrpce pri 3200 cm^{-1} , koja odgovara N—H istezanju, upućuje na vezanje liganda u deprotoniranoj formi, L^{2-} .

U kompleksima $[\text{MoO}_2(\text{VanNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (β forma), $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α forma) i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ pojavljuje se vrpca u području od 1620 cm^{-1} - 1596 cm^{-1} što odgovara C=N istezanju i vrpca u području od 1354 cm^{-1} - 1340 cm^{-1} što odgovara C—O istezanju što i upućuje na vezanje liganda u L^{2-} formi.

U IR spektrima kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$, $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ došlo je do koordiniranja HL^- forme liganda. Pojavljuje se karakteristična vrpca u području od 1609 cm^{-1} - 1595 cm^{-1} što odgovara C=N istezanju te vrpca u području od 1541 cm^{-1} - 1532 cm^{-1} što odgovara C=O istezanju.

U svim kompleksima prisutne su intenzivne vrpce u području od 892 cm^{-1} - 938 cm^{-1} što odgovara Mo=O istezanju. Odabrani spektroskopski podaci za sve komplekse sažeti su u tablici 1.

Tablica 1. Karakteristične vrpce u IR spektrima priređenih kompleksa.

	$\nu(\text{Mo}=\text{O})_{\text{HL}^-},$ $\text{L}^{2-}/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{L}^{2-}},$ $\text{L}^{2-}/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{HL}^-},$ $\text{HL}^-/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{L}^{2-}},$ $\text{L}^{2-}/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{HL}^-},$ $\text{HL}^-/\text{cm}^{-1}$
$[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$	899, 916, 931		1604		1541
$[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$	901, 916, 937		1609		1541
$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$	893, 924, 932		1595		1532
$[\text{MoO}_2(\text{VanNH})]_n$	903, 916, 934	1620		1347	
$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (β forma)	907, 923, 935	1606		1340	
$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α forma)	902, 927, 934	1596		1354	
$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$	906, 925, 938	1606		1353	

4.1.2. Termogravimetrijska i elementna analiza

Termogravimetrijska analiza priređenih spojeva odvijala se u atmosferi kisika u temperaturnom rasponu 25-600 °C. Termičkom razgradnjom kompleksi su prevedeni u molibdenov(VI) oksid, MoO_3 . Rezultati termogravimetrijske analize prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati termogravimetrijske analize

	w (CH ₃ OH) %	w(HCl)%	w(MoO ₃)%
[MoO ₂ (HVanNH)(MeOH)]Cl	6,88	7,83	30,91
[MoO ₂ (HVanNH)Cl]		8,41	33,19
[MoO ₂ (VanNH)] _n			36,24
[MoO ₂ (H4OMeSalNH)Cl]		8,41	33,19
[MoO ₂ (4OMeSalNH)(MeOH)] (α forma)	7,46		33,53
[MoO ₂ (4OMeSalNH)(MeOH)] (β forma)	7,46		33,53
[MoO ₂ (4OMeSalNH)] _n			36,24

Termogravimetrijske krivulje kompleksa [MoO₂(VanNH)]_n, [MoO₂(HVanNH)Cl] [MoO₂(H4OMeSalNH)Cl] i [MoO₂(4OMeSalNH)]_n pokazuju da se termički raspad odvija u jednom koraku. Termogrami tih kompleksa prikazani su na slikama D4, D6, D8 i D14. Temperaturni intervali počinju pri 300 °C, a završavaju na 485 °C za polimerne komplekse te za [MoO₂(HVanNH)Cl] i [MoO₂(H4OMeSalNH)Cl] počinju pri 150 °C i završavaju na 485 °C. Vidljiv je značajni gubitak mase koji odgovara raspadu liganda.

Iz termogravimetrijske krivulje kompleksa [MoO₂(HVanNH)(MeOH)]Cl (Slika D2) vidljiva su tri koraka termičke razgradnje. Prvi korak započinje pri 152 °C i završava na 171 °C, uz gubitak mase od 7,12 % što odgovara gubitku HCl iz kompleksnog spoja. Drugi korak započinje pri 192 °C i završava pri 236 °C, uz gubitak mase od 6,33 % što odgovara gubitku metanola. U zadnjem koraku u temperaturnom intervalu od 316 do 515 °C vidljiv je gubitak mase od 53,55 % što odgovara raspadu liganda.

Razgradnja kompleksa [MoO₂(4OMeSalNH)(MeOH)] (α forma) i [MoO₂(4OMeSalNH)(MeOH)] (β forma), prikaza je na slikama D10 i D12, a odvija se u dva koraka. U prvom koraku, u temperaturnom intervalu od 141 do 165 °C (α forma), odnosno 116 do 147 °C (β forma) dolazi do gubitka mase od 7,34 % (α forma) i 6,48 % (β forma) što odgovara gubitku metanola. U drugom koraku, u temperaturnom intervalu od 325 do 467 °C (α forma), odnosno 346 do 516 °C (β forma), dolazi do gubitka mase od 58,59 % (α forma) i 58,10 % (β forma) što odgovara raspadu liganda.

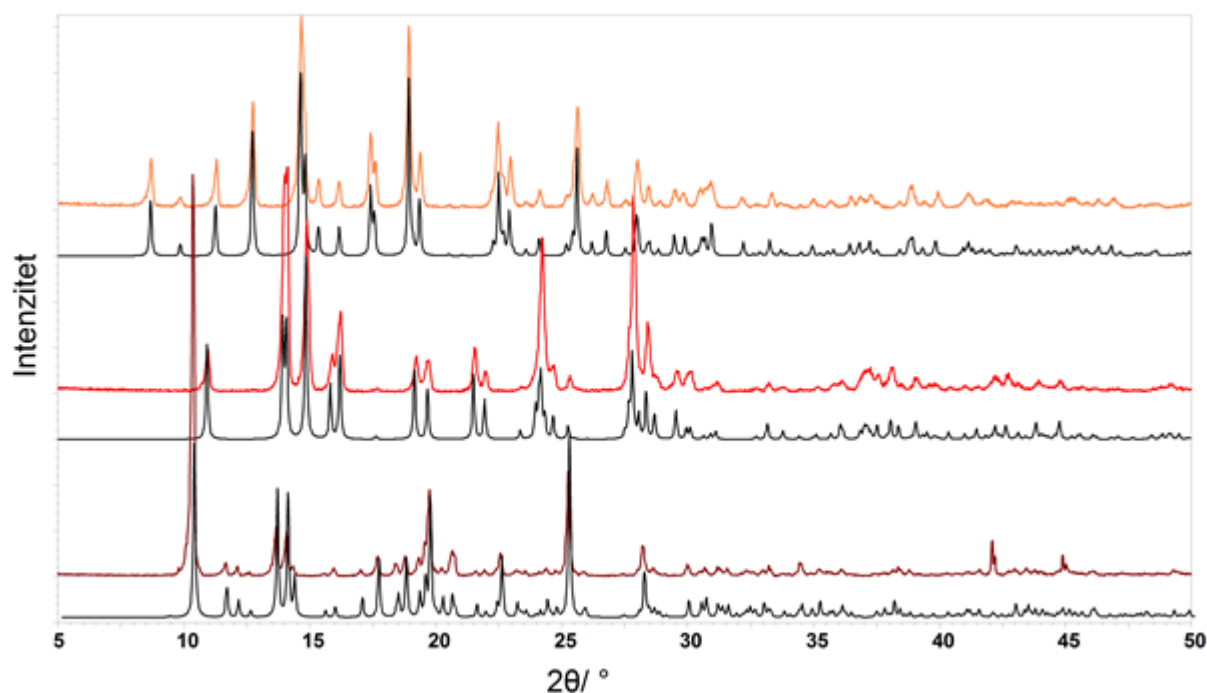
Kemijskom analizom utvrđen je udio C, H i N u priređenim kompleksnim spojevima. Rezultati su prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Udjeli C, H i N u priređenim kompleksnim spojevima.

	w(C)%	w(H)%	w(N)%
[MoO ₂ (HVanNH)(MeOH)]Cl	38,69	3,46	9,02
[MoO ₂ (HVanNH)Cl]	38,78	2,79	9,69
[MoO ₂ (VanNH)] _n	42,33	2,79	10,58
[MoO ₂ (H4OMeSalNH)Cl]	38,78	2,79	9,69
[MoO ₂ (4OMeSalNH)(MeOH)] (α forma)	41,97	3,52	9,79
[MoO ₂ (4OMeSalNH)(MeOH)] (β forma)	41,97	3,52	9,79
[MoO ₂ (4OMeSalNH)] _n	42,33	2,79	10,58

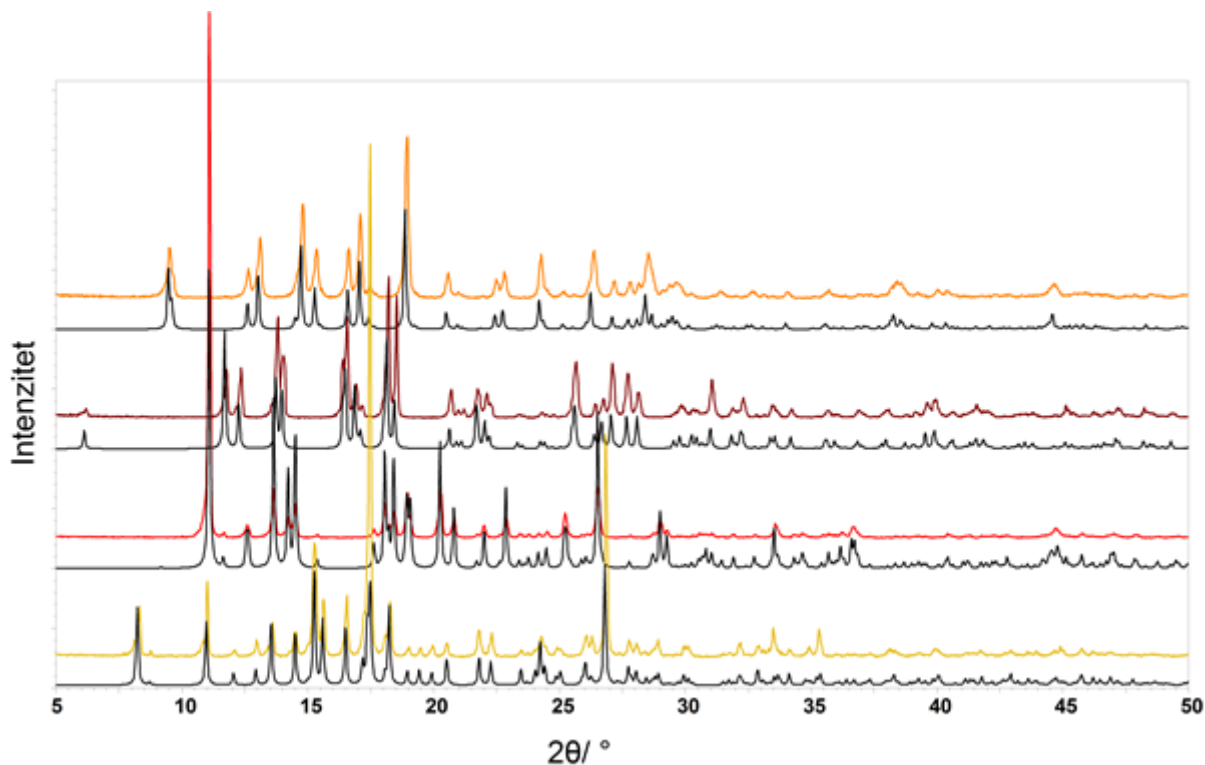
4.1.3. Rentgenska analiza

Na slici 32 prikazani su difraktogrami praha za [MoO₂(VanNH)]_n, [MoO₂(HVanNH)Cl] i [MoO₂(HVanNH)(MeOH)]Cl u usporedbi s računatim difraktogramima praha tih spojeva. Eksperimentalno dobiveni difraktogrami praha se vrlo dobro preklapaju s računatim difraktogramima praha, te nam to upućuje na čistoću priređenih spojeva.



Slika 32. Usporedba eksperimentalno dobivenog i izračunatog (crno) difraktograma praha:
 [MoO₂(VanNH)]_n (narančasto), [MoO₂(HVanNH)Cl] (svijetlo crveno) i
 [MoO₂(HVanNH)(MeOH)]Cl (tamno crveno)

Na slici 33 su prikazani eksperimentalno dobiveni difraktogrami praha $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α forma) i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (β forma) uspoređeni s njihovi izračunatim difraktogramima praha te je vidljivo dobro preklapanje. Može se zaključiti da se opisanim sintetskim postupcima mogu prirediti čisti spojevi molibdena s 4OMeSalNH.



Slika 33. Usporedba eksperimentalno dobivenog i izračunatog (crno) difraktograma praha:

$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ (narančasto), $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ (tamno crveno),
 $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α forma, svijetlo crveno) i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (β
forma, žuto)

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu uspješno su priređeni novi kompleksni spojevi molibdena(VI) s derivatima nikotinhidrazida u metanolu. Ovisno o uvjetima reakcije polazeći iz $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ili $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ izolirani su različiti produkti $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$, $[\text{MoO}_2(\text{VanNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α forma). Osim reakcija sinteze ispitivane su i reakcije deprotonacije kompleksnih spojeva $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ i $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$. Dodatkom Et_3N u suspenziju kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ u metanolu dobiveni su žuti kristali β forme $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$. Za razliku od toga deprotonacijom $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$ dobiven je samo koordinacijski polimer $[\text{MoO}_2(\text{VanNH})]_n$ bez obzira na uvjete reakcije. Solvotermalnom sintezom pri 110°C dobiven je polimerni spoj $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$.

Dobiveni produkti okarakterizirani su na osnovi podataka IR spektroskopije, klasične kemijske analize i termičke analize. U ovim spojevima ligandi se vežu tridentantno na MoO_2^{2+} centar i to preko dva atoma kisika i jednog atoma dušika. $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$, α i β forma, u svom sastavu osim hidrazonskog liganda imaju koordiniranu i molekulu metanola na središnji atom. Za kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ je ustanovljeno da sadrži molekulu metanola koordiniranu na MoO_2^{2+} jezgru, te da kristali na zraku nakon par dana gube otapalo i dolazi do strukturne transformacije u kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$. Također, klor je vezan na metalni centar i u kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

MeOH - metanol

EtOH – etanol

PrOH - propanol

Et₃N - trietilamin

Imz – imidazol

Bipy - 2,2'-bipiridin

[MoO₂(C₅H₇O₂)₂] - *bis*(pentan-2,4-dionato)dioksomolibden(VI)

[MoO₂Cl₂] - diklorodioksomolibden(VI)

H₂VanNH - *N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)nikotinhidrazon

H₂4OMeSalNH - *N'*-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)nikotinhidrazon

[MoO₂(HVanNH)(MeOH)]Cl - metanol[*N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)nikotinhidrazonato]dioksomolibden(VI) klorid

[MoO₂(HVanNH)Cl] - [*N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)nikotinhidrazonato]klorodioksomolibden(VI)

[MoO₂(VanNH)]_n - catena-μ₂-[*N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)nikotinhidrazidato]dioksomolibden(VI)

[MoO₂(H4OMeSalNH)Cl] - [*N'*-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)nikotinhidrazonato]klorodioksomolibden(VI)

[MoO₂(4OMeSalNH)(MeOH)] - metanol[*N'*-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)nikotinhidrazidato]dioksomolibden(VI)

[MoO₂(4OMeSalNH)]_n-catena-μ₂-[*N'*-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)nikotinhidrazidato]dioksomolibden(VI)

SIH - salicilaldehid izonikotinoilhidrazon

NIH - 2-hidroksinaftaldehid izonikotinoilhidrazon

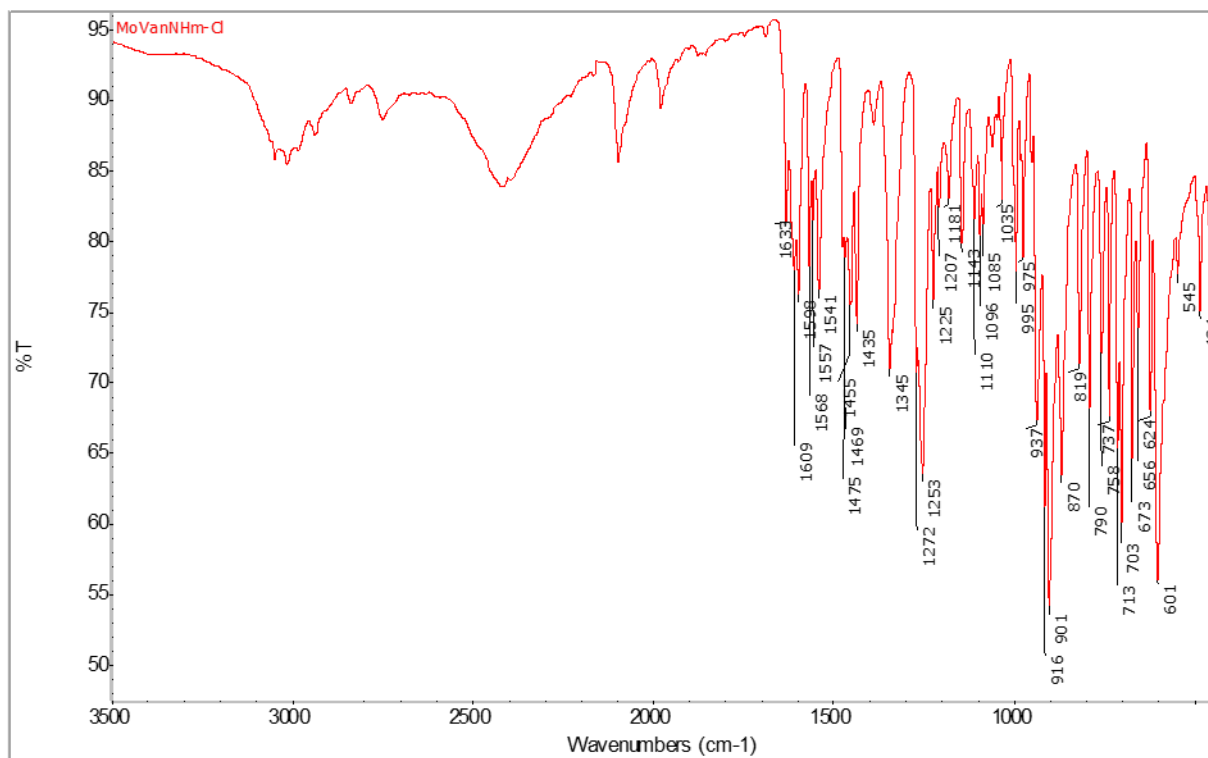
Et₂NSIH - *p*-(*N*, *N'*-dietilamino)salicilaldehid izonikotinoilhidrazon

SalNH - *N'*-(2-hidroksi-benziliden)nikotinhidrazid

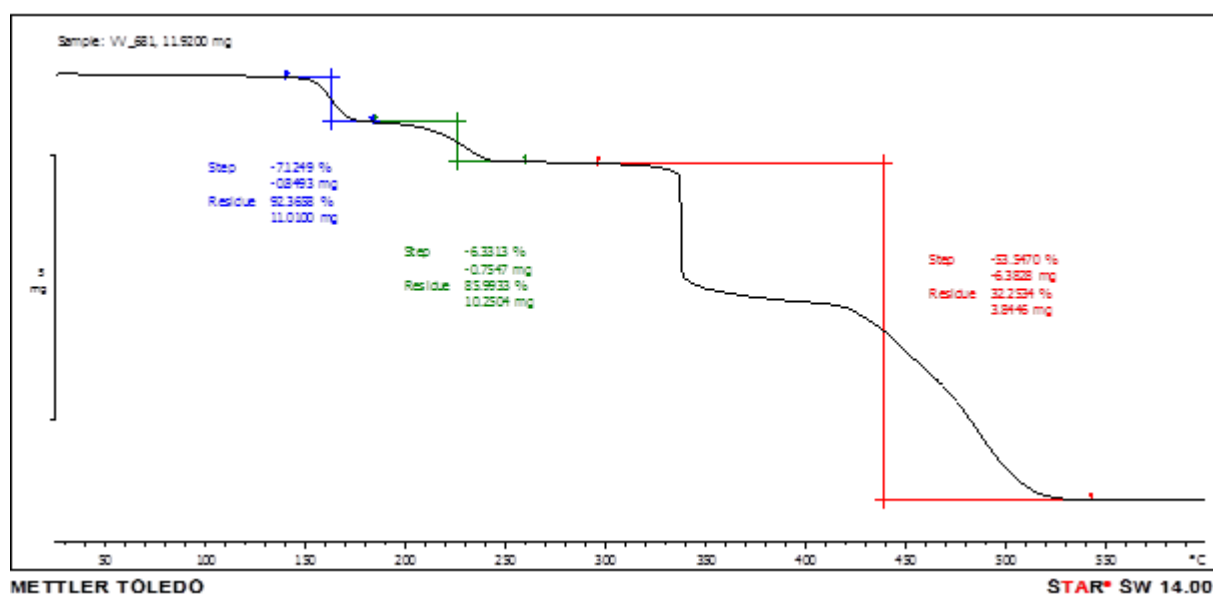
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963-1981.
2. V. Vrdoljak, G. Pavlović, T. Hrenar, M. Rubčić, P. Siega, R. Dreos, M. Cindrić, *RSC Adv.* **5** (2015) 104870-104883.
3. R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton trans.* **23** (2002) 4434-4439.
4. A. Trzesowska – Kruszynska, *J. Coord. Chem.* **67** (2014) 120-135.
5. V. Vrdoljak, I. Đilović, M. Cindrić, D. Matković-Čalogović, N. Strukan, A. Gojmerac-Ivšić, P. Novak, *Polyhedron* **28** (2009) 959-965.
6. K. Fischer, G. G. Barbier, H. J. Hecht, R. R. Mendel, W. H. Campbell, G. Schwarz, *The Plant Cell* **17** (2005) 1167-1179.
7. M. Cindrić, G. Galin, D. Matković-Čalogović, P. Novak, T. Hrenar, I. Ljubić, T. Kajfež Novak, *Polyhedron* **28** (2009) 562-568.
8. M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, T. Kajfež, B. Kamenar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2113-2117.
9. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Hrenar, R. Dreos, P. Siega, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 3773-3784.
10. 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.
11. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, J. Pisk, R. Dreos, P. Siega, *Crys. Growth Des.* **11** (2011) 1244-1252.
12. Y. Yang, M. Hong, L. Xu, J. Cui, G. Chang, D. Li, C. Li, *J. Organomet. Chem.* **804** (2016) 48-58.
13. X'Pert Software Suite, Version 1.3e, Panalytical B. V., Almelo, The Netherlands (2001)
14. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112.
15. B. E. Bryant and W. C. Fernelius, *Inorg. Synth.* **5** (1957) 188.
16. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849.
17. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, M. Towler, J. Van der Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466.

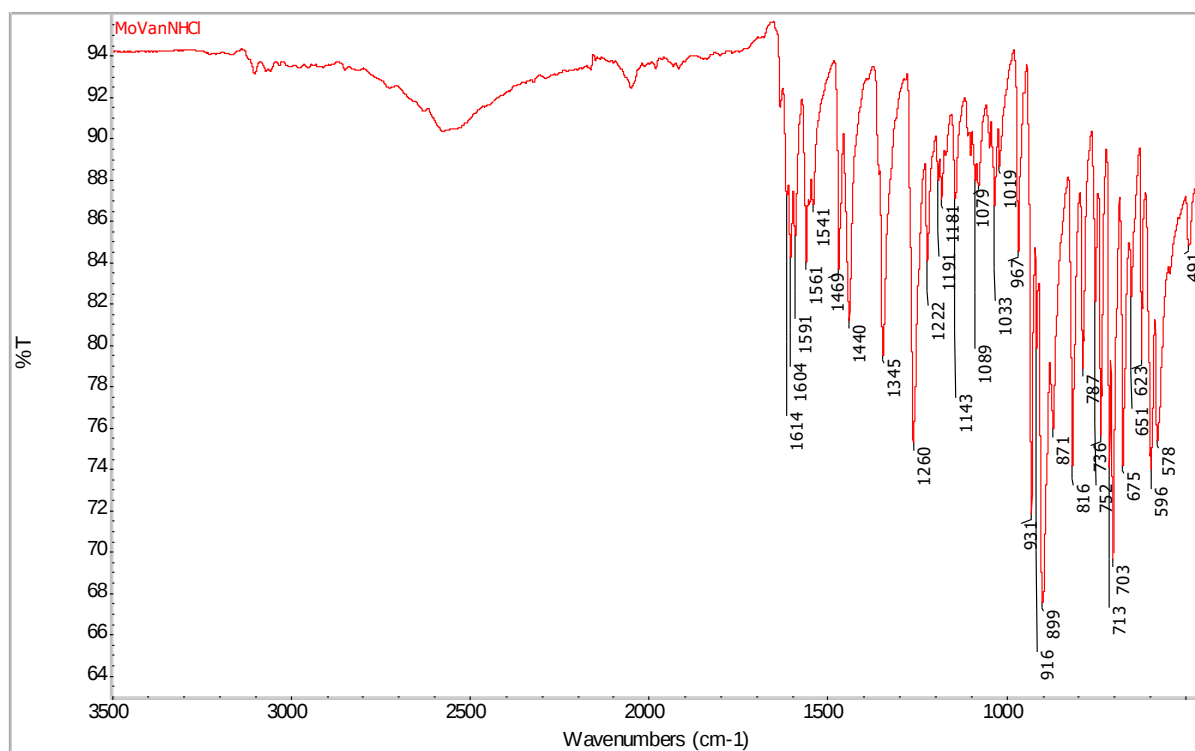
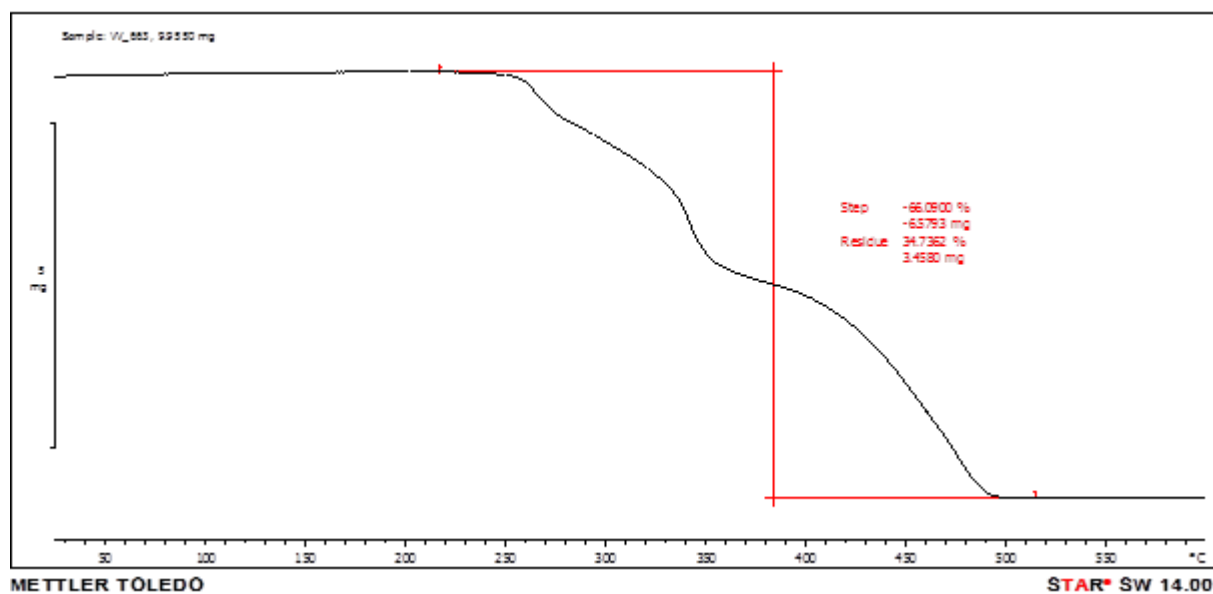
§ 8. DODATAK

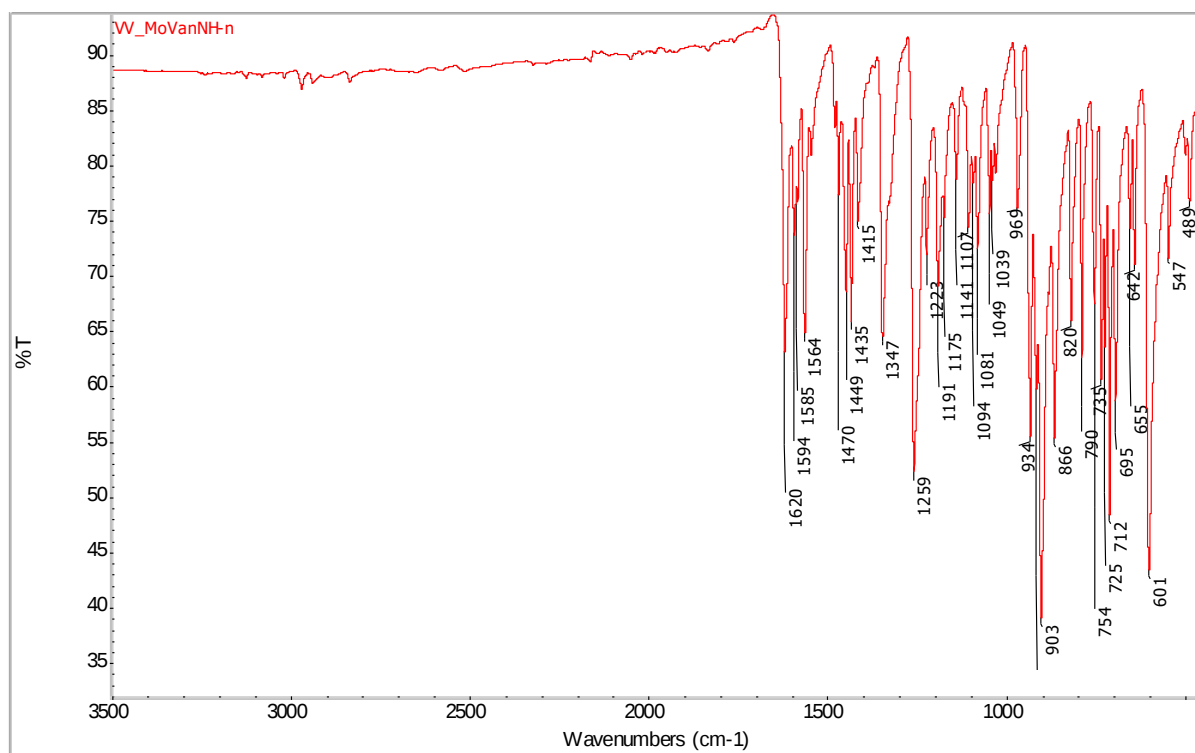
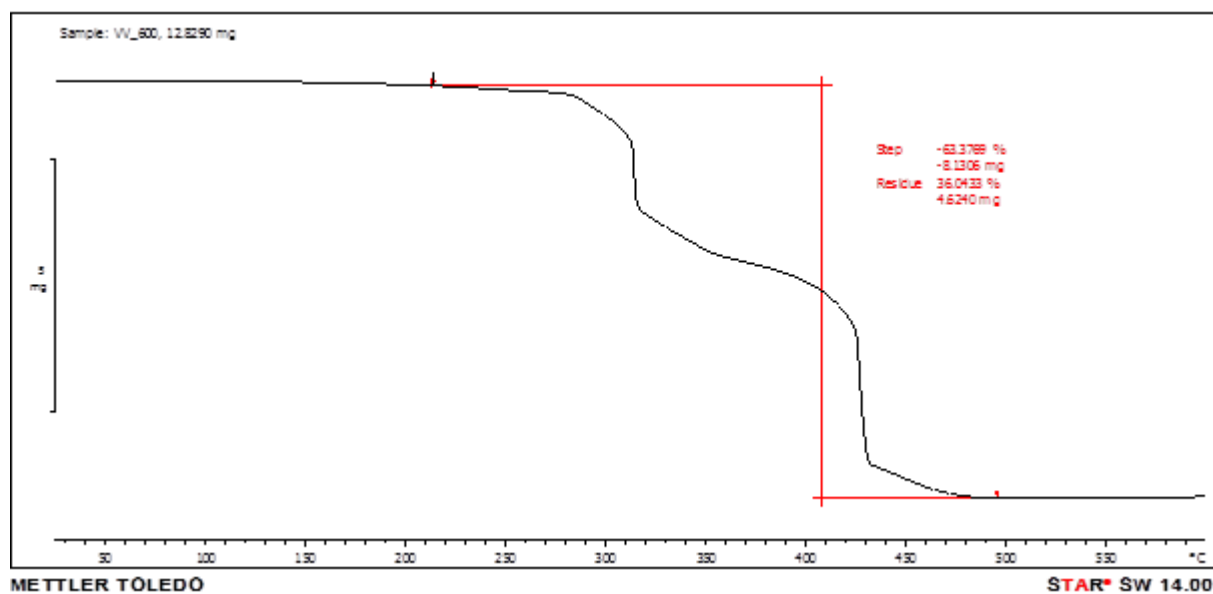


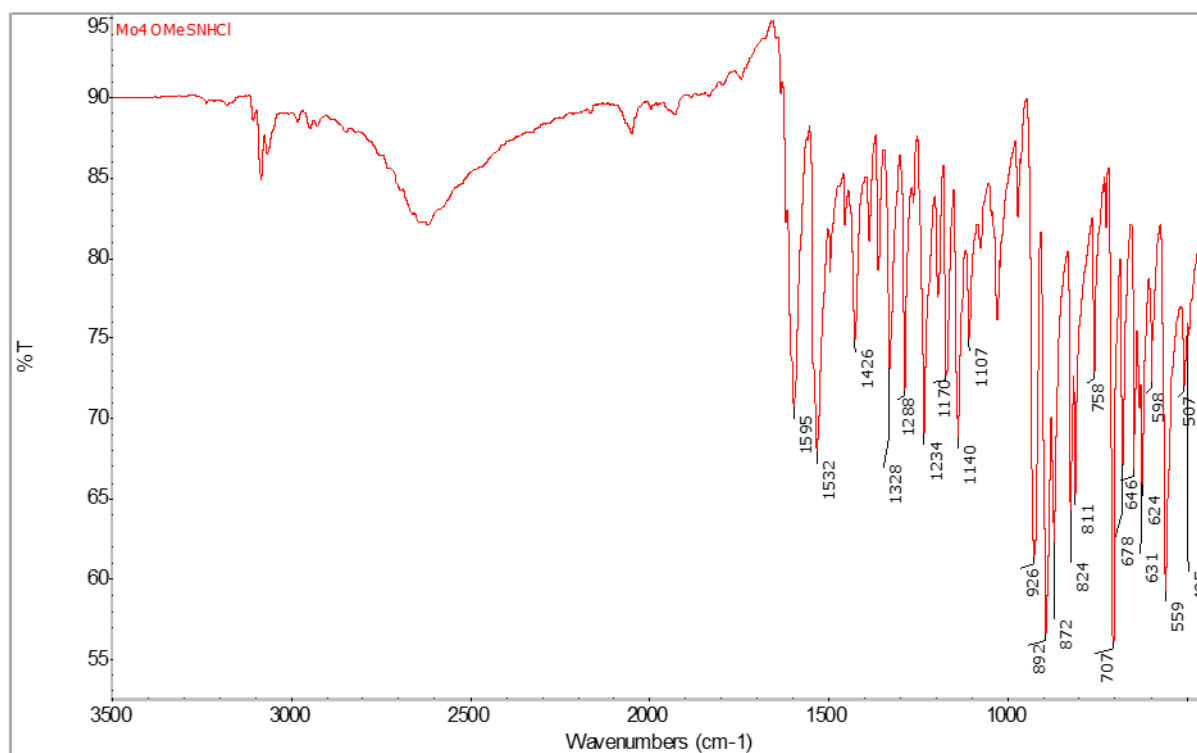
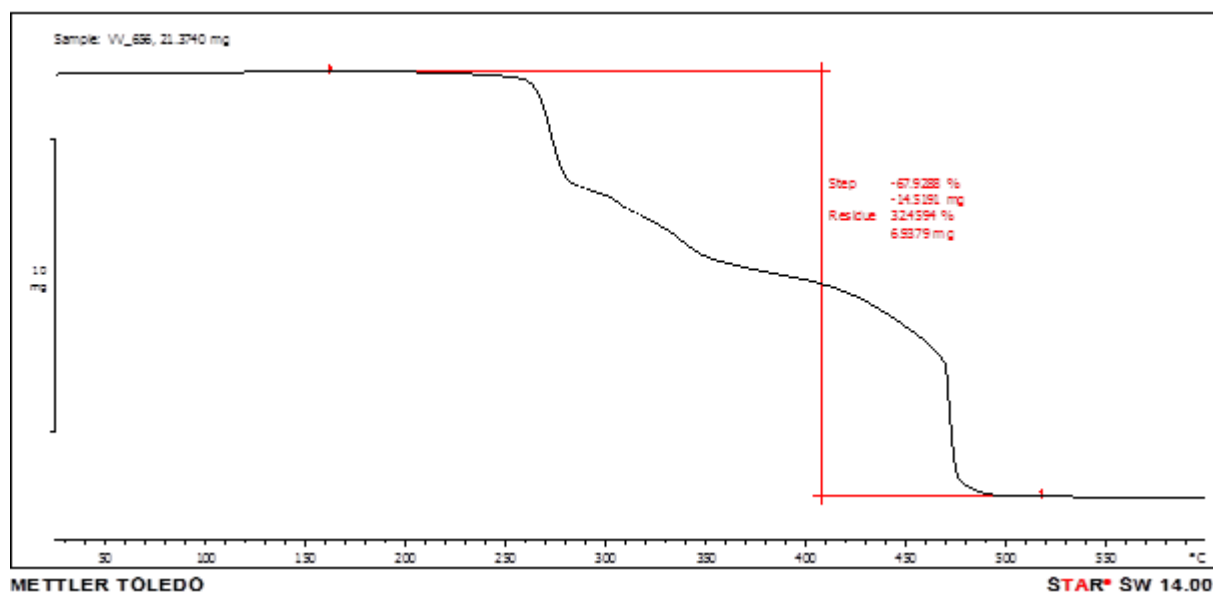
Slika D1. Infracrveni spektar $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$

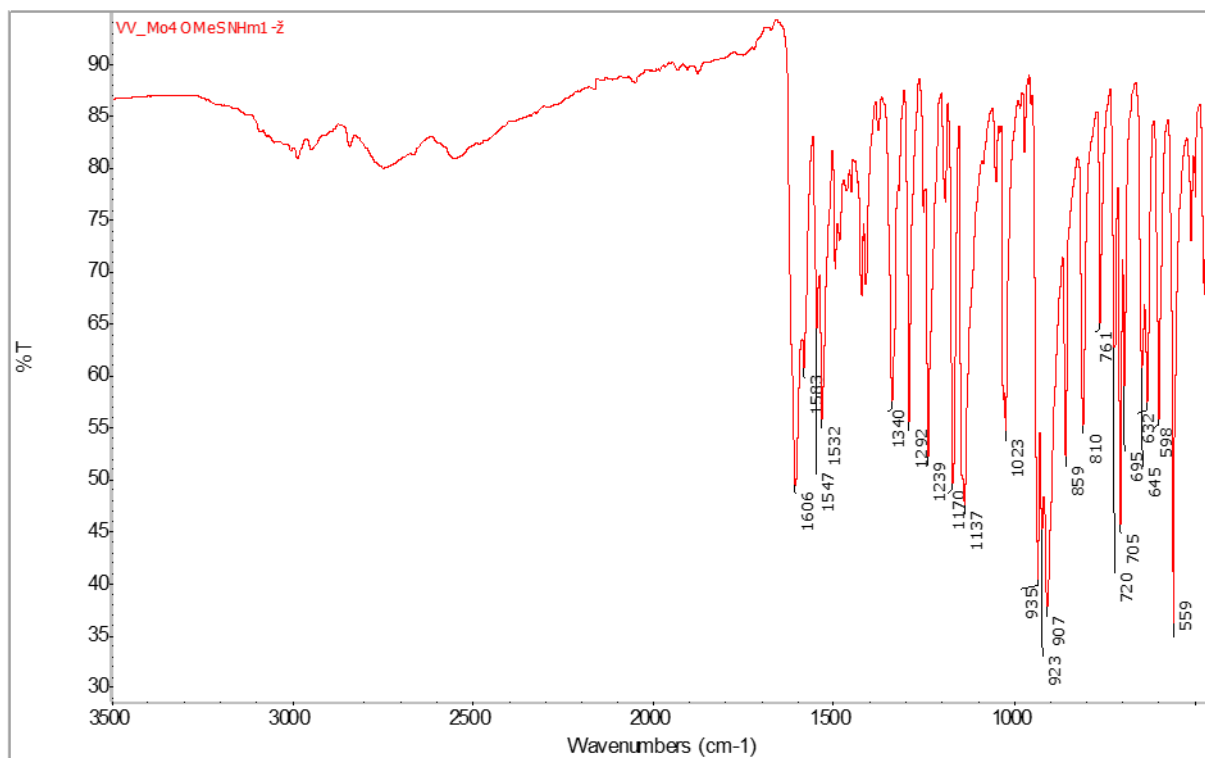


Slika D2. Termogravimetrijska analiza kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$
do 600°C u struji O_2 , brzinom $5^\circ\text{C}/\text{min}$

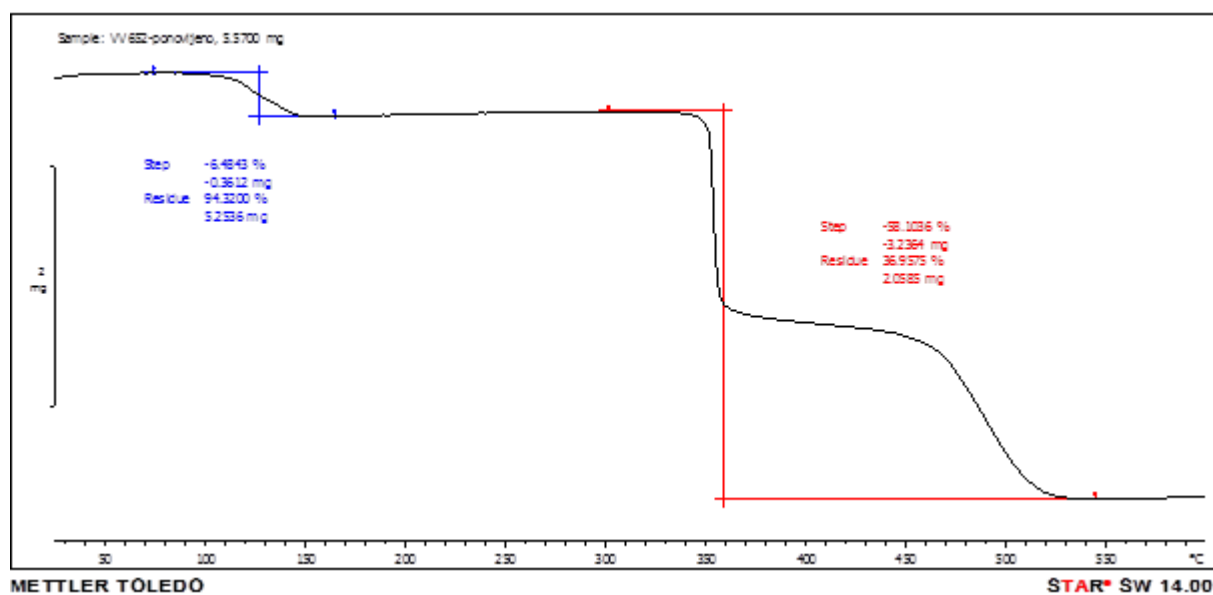
Slika D3. Infracrveni spektar $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$ Slika D4. Termogravimetrijska analiza kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVanNH})\text{Cl}]$ do 600°C u struji O_2 , brzinom 5°C/min

Slika D5. Infracrveni spektar $[\text{MoO}_2(\text{VanNH})]_n$ Slika D6. Termogravimetrijska analiza kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{VanNH})]_n$ do 600°C u struji O_2 , brzinom 5°C/min

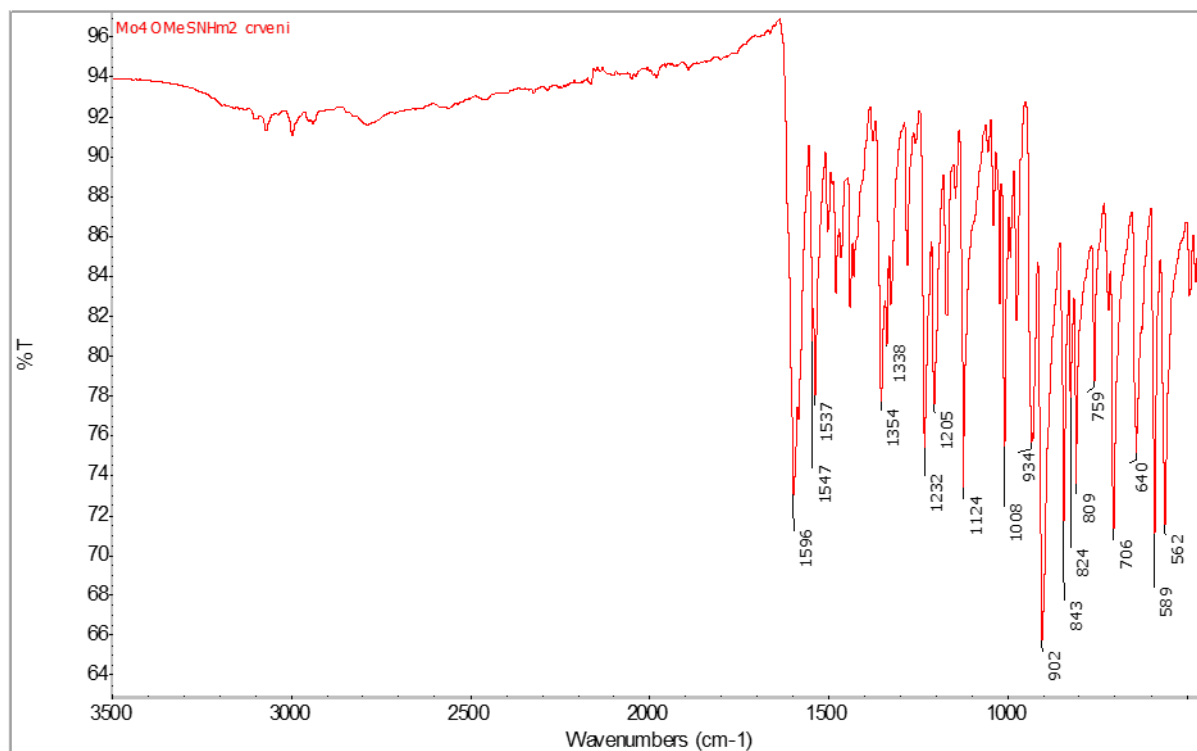
Slika D7. Infracrveni spektar $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSalNH})\text{Cl}]$ Slika D8. Termogravimetrijska analiza kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSalNH})\text{Cl}]$ do 600°C u struji O_2 , brzinom 5°C/min



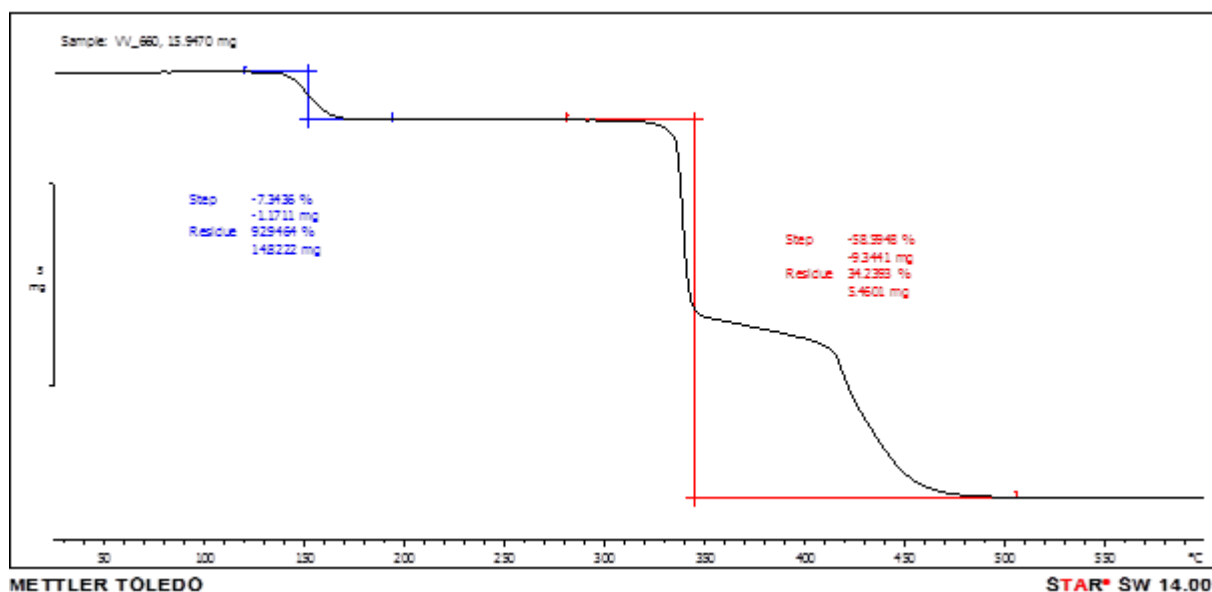
Slika D9. Infracrveni spektar $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (β forma)



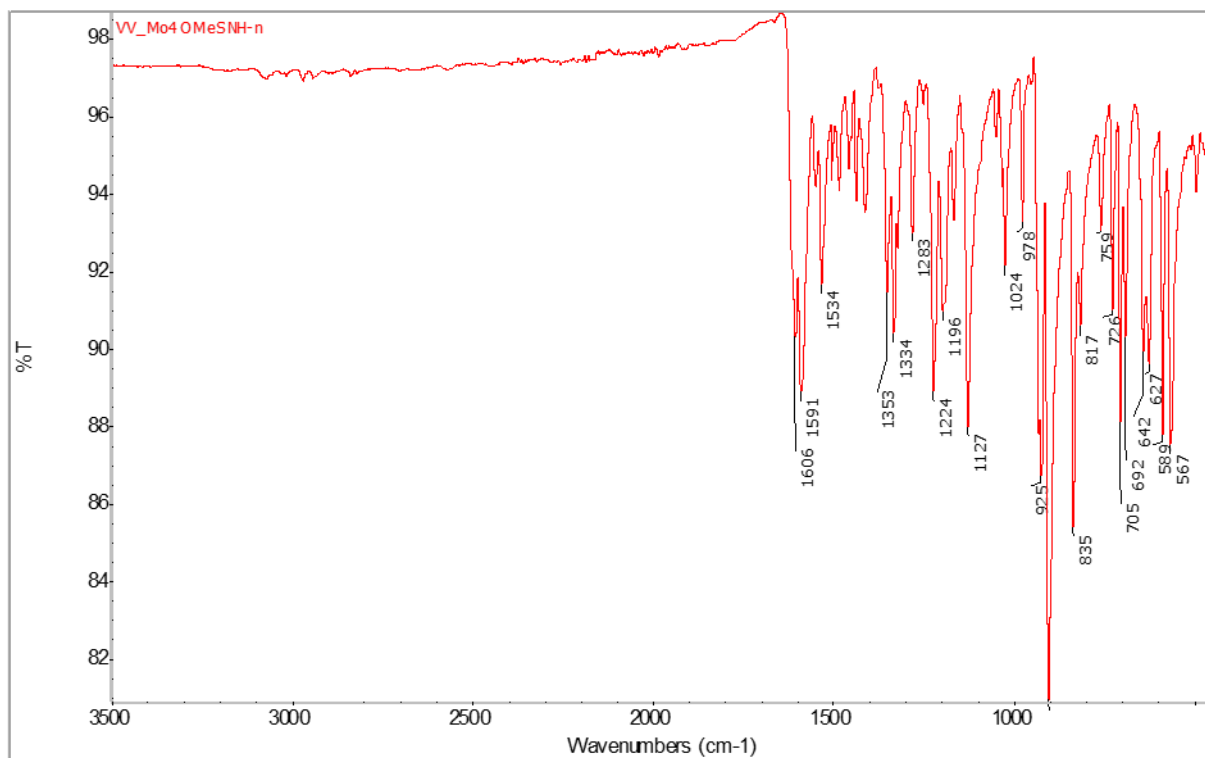
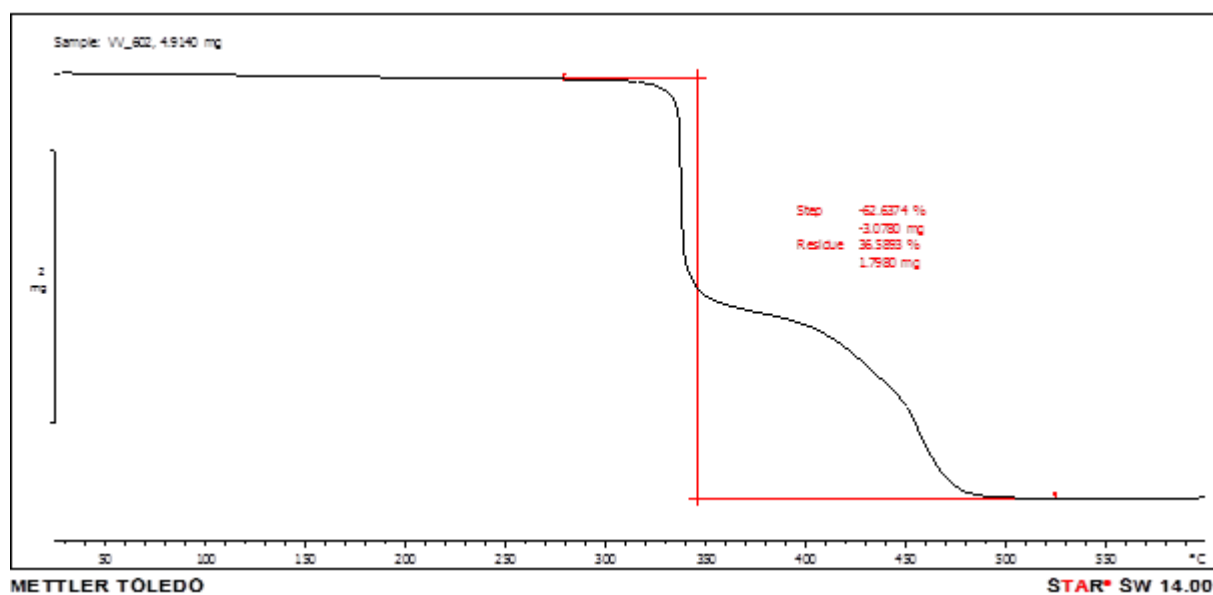
Slika D10. Termogravimetrijska analiza kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (β forma) do 600 $^{\circ}\text{C}$ u struji O_2 , brzinom 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$



Slika D11. Infracrveni spektar $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α forma)



Slika D12. Termogravimetrijska analiza kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α forma) do 600°C u struji O_2 , brzinom $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Slika D13. Infracrveni spektar $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ Slika D14 . Termogravimetrijska analiza kompleksa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$
do 600°C u struji O_2 , brzinom 5°C/min

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Mirna Mandarić

Datum rođenja: 28. 02. 1993.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

1999. – 2007. Osnovna škola Ivana Mažuranića, Zagreb

2007. – 2011. Gornjogradska gimnazija, Zagreb

2011. – 2017. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014. Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. A. Barišić, M. Mandarić, T. Preočanin, *Istraživanje međupovršinskog sloja grafit – vodena otopina elektrolita*, 2. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, veljača 2018. (poster)