Mononuklearni kompleksi molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima: trans-utjecaj kisikova atoma

Bjelopetrović, Alen

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:217:860979

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

ALEN BJELOPETROVIĆ

MONONUKLEARNI KOMPLEKSI MOLIBDENA(VI): *TRANS*–UTJECAJ KISIKOVIH ATOMA

DIPLOMSKI RAD

Predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno–matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra kemije

ZAGREB, 2016.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić. Rad je predan na ocjenu Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u svrhu stjecanja zvanja magistra kemije.

PRIJE ZAHVALA

Kada je prvog dana svog stažiranja Meredith Grey zakoračila na svoje novo radno mjesto, šef kirurgije, dr. Webber skupio je nju i njene kolege te izrekao par mudrih misli. Rekao je kako će slijedećih pet godina njihova života ujedno biti najbolje i najgore. Rekao je također da će ih posao (je li možda pritom mislio i na život?) gurati do granica slamanja. Hoće li se slomiti ili preživjeti ovisilo je samo o njima. Bila je to njihova arena – njihovo bojno polje…

Evo, ja svoju arenu upravo napuštam. Kao i kod Meredith, ovih skoro šest godina studiranja bile su ujedno i najbolje i najgore u mojem životu. Toliko se toga promijenilo od onog dana kada sam po prvi put zakoračio u zgradu Kemijskog odsjeka, da više nisam siguran izlazi li iz nje ista osoba.

ZAHVALE

Uspio sam i to. Bilo je onih koji su sumnjali u mene i mislili da neću izgurati do kraja. Ti pojedinci sada pripadaju prošlosti i iskreno se nadam da će tamo i ostati. Što se pak onih drugih tiče, njima mogu reći samo jedno veliko HVALA što su stajali uz mene kao što će to i nastaviti činiti. Treba ih ipak spomenuti, da barem na jednom službenom dokumentu njihova imena stoje uz moje. Prvo mjesto tako će podijeliti dvije Jelene - jedna iz Pule, druga iz Graza, bez kojih bi moj život bio gotovo nezamisliv. Slijedeće će mjesto pripasti Ozrenu – nekome tko me naučio toliko toga o životu, ali ne zahvaljujem mu na tome. Njemu zahvaljujem što me naučio nešto jako bitno o samom sebi. Onda na red dolazi Kiki, netko tko me spasio kada je to bilo gotovo nemoguće, kada sam morao brzinski stati na noge dok mi se život raspadao pred očima.

Moram se zahvaliti i Luciji, na predivne četiri godine provedene što uz učenje, što uz ugodna druženja i razne projekte koje smo zajedno realizirali. Bebili još uvijek visi u A1, slike kristala su i dalje u anorganskom praktikumu.

Sada kada smo riješili prijatelje, na red moraju doći suradnici. Na prvom će mjestu naravno biti prof. dr. sc. Marina Cindrić, moja jedna i jedina, najdraža Mentorka, u čijem sam labosu proveo tri najljepše godine života. Hvala joj na pruženoj prilici za rad, ukazanom povjerenju kao i svemu ostalom kroz što smo prošli tijekom mog studija.

Sljedeća u nizu je najdraža teta tehničarka Ljubica Ljubić. Da, znam da nekome sa strane izgleda da se volimo k'o pas i mačka, ali mi zaista dobro surađujemo. I često se smijemo, a znali smo i plakati skupa: ja od smijeha, ona od živaca (ako se slučajno bude pravila da ne zna na što mislim, samo ju upitajte kako smo saznali da vrane vole piletinu). Znam ja da ona mene voli ali isto tako znam da bi prije zabila nos u bocu s otpadnim merkaptanima i dušikovim bazama nego to priznala.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Gordani Pavlović, na pomoći u rješavanju kristalnih struktura kao i prof. dr. sc. Višnji Vrdoljak na svim praktičnim savjetima kojima je pokazala da je preparativac bez premca, kakvim se nadam jednog dana postati. Skidam kapu cijeloj toj ekipi u kojoj su također Mirta i Jana – dvije osobe koje su mi uljepšale jako puno dana provedenih miješajući sadržaje tikvica u onom srednjem digestoru s kojim se nikad nisam slagao.

Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Ernestu Meštroviću, na ukazanom povjerenju i angažmanu na Ljepoti kristalnih ploha – natjecanju koje me iz dana u dan podsjeća koliko je važno brinuti o mlađim naraštajima, koji tek upoznaju čaroban svijet znanosti.

Hvala Lani, što je uvijek iz rukava znala izvući neku prigodnu Balaševićevu stvar (a taj ima bar po jednu za svaku prigodu). Moram spomenuti i jednog fizičara, koji je najveće životne mudrosti koje je njegova baba izgovorila meni velikodušno prenio i time mi obogatio život i produbio shvaćanje svijeta.

Hvala mojim roditeljima, koji zapravo nikada nisu razumjeli što ja to vidim u kemiji, ali mi nisu stajali na putu kojeg sam si zacrtao.

Na samom kraju vraćam se na početak. Hvala Smilji Vuksan, profesorici koja mi je već u sedmom razredu pokazala čime ću se baviti, rekao bih do kraja radnog staža, ali prije će to biti do kraja života. Hvala i njenoj nasljednici, Danieli Litar-Perković koja je u gimnaziji nastavila tamo gdje je Smilja stala. Kroz četiri godine gimnazijskog programa i uz Danielino vodstvo moja je ljubav prema kemiji samo nastavila rasti pa ni bez nje ne bih bio tu gdje jesam.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu Diplomski rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

MONONUKLEARNI KOMPLEKSI MOLIBDENA(VI): *TRANS*–UTJECAJ KISIKOVIH ATOMA

ALEN BJELOPETROVIĆ

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

SAŽETAK

U okviru ovog diplomskog rada ispitivane su reakcije salicilaldehid benzoilhidrazona, 4–metoksisalicilaldehid benzoilhidrazona i 3–metoksisalicilaldehid benzoilhidrazona s *bis*(pentan–2,4–dionato)dioksomolibdenom(VI). Kompleksi su priređeni klasičnim metodama sinteze (na sobnoj i na povišenoj temperaturi te solvotermalno). Izolirani produkti mogu se opisati formulom $[MoO_2(L)(D)]$, gdje je L tridentatni, dvostruko deprotonirani hidrazonato ligand, a D neutralna molekula otapala (metanol, voda, piridin) vezana kao monodentatni ligand na šesto koordinacijsko mjesto. Kako bi se dodatno istražila jakost veze između neutralnog monodentatnog liganda i metalnog centra, kompleksi su otopljeni u etanolu, *n*–propanolu, *n*–butanolu, *t*–butanolu, piridinu, *α*–pikolinu i *γ*–pikolinu. Kompleksi su također izlagani parama otapala, pri čemu dolazi do zamjene neutralnog liganda molekulom otapala. Dodatno, otapanjem $[MoO_2(VanHB)(MeOH)]$ (VanHB = salicilaldehid 3–metoksibenzoilhidrazon) u acetonitrilu, priređen je polimerni kompleksni spoj koji se može opisati formulom $[MoO_2(VanHB)]_n \cdot nCH_3CN$. Svi dobiveni produkti su okarakterizirani na temelju podataka iz infracrvenih spektara i difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, a u pojedinim slučajevima i termogravimetrijske analize, kao i difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Izolirani kompleksi kojima je određena molekulska i kristalna struktura su: $[MoO_2(L)(MeOH)]$, $[MoO_2(L)(OH_2)]$ (L= salicilaldehid benzoilhidrazon, salicilaldehid 4–metoksibenzoilhidrazon ili salicilaldehid 3–metoksibezoilhidrazon), $[MoO_2(L_2)py]$ (L_2 = salicilaldehid 4–metoksibenzoilhidrazon) i $[MoO_2(L_3)]_n \cdot nCH_3CN$ (L_3 = salicilaldehid 3–metoksibezoilhidrazon).

Rad sadrži: 43 stranica, 31 sliku, 38 literaturnih navoda, 7 tablica i napisan je na hrvatskom jeziku. Pohranjen je u Centralnoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: molibden(VI), hidrazoni, *trans*–utjecaj, hidrazonski kompleksi molibdena(VI), izmjena liganada, solvotermalna sinteza

Mentor: Prof. dr. sc. Marina Cindrić

Povjerenstvo za ocjenu rada: Prof. dr. sc. Marina Cindrić
Prof. dr. sc. Predrag Novak
Prof. dr. sc. Davor Kovačević

Zamjena: Prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Rad prihvaćen: 7. srpnja 2016.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

Diploma Thesis

MONONUCLER COMPLEXES OF MOLYBDENUM(VI): *TRANS*–INFULENCE OF OXYGEN ATOMS

ALEN BJELOPETROVIĆ

ABSTRACT

In this diploma thesis reactions of salicylaldehyde benzoylhydrazone, salicylaldehyde 4–metoxybenzoylhydrazone and salicylaldehyde 3–metoxybezoylhydrazone with *bis*[penatane–2, 4–dionato]dioxomolybdenum(VI), [$MoO_2(acac)_2$] were investigated. Complexes were synthesised by means of conventional chemical synthesis using methanole or acetonitrile as solvent (at room temperature, under reflux and under solvotermal conditions). Products of reactions were complexes with general formula [$MoO_2(L)(D)$], L = tridentate, double deprotonated hydrazone ligand, D = neutral solvent molecule (methanole, water or pyridine) coordinated to molybdenum ion. In order to further investigate the strenght of the bond between metal center and neutral ligand D, *trans* to oxygen atom of *cis*–MoO_2^{2+}, prepared complexes were dissolved or exposed to vapors of ROH (R = $–C_2H_5$, $–C_3H_7$, $–C_4H_9$) and *N*–bases (pyridine, *α*–picoline and *γ*–picoline). The results were new complexes in which ligand D, coordinated to molybdenum was exchanged. All isolated products were characterised by means of infrared spectroscopy and PXRD, in some cases by means of thermogravimetric analisys and when it was possible by X–ray diffraction on single crystals. Following complexes were isolated and their molecular and crystal structures were determined: [$MoO_2(L)(MeOH)$], [$MoO_2(L)(OH_2)$] (L= salicylaldehyde benzoylhydrazone, salicylaldehyde 4–metoxybenzoylhydrazone or salicylaldehyde 3–metoxybezoylhydrazone), [$MoO_2(L_2)py$] (L_2 = salicylaldehyde 4–metoxybenzoylhydrazone) and [$MoO_2(L_3)]_n \cdot nCH_3CN$ (L_3 = salicylaldehyde 3–metoxybezoylhydrazone).

The manuscript compristes: 43 pages, 31 figures, 38 references, 7 tables.

The original is written in Croatian and deposited at the Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb

Key words: molybednum(VI) complexes, hydrazones, *trans*−influence, complexs compounds of Mo(VI) with hydrazones, solvothermal synthesis

Supervisor: Prof. dr. sc. Marina Cindrić
Prof. dr. sc. Predrag Novak
Prof. dr. sc. Davor Kovačević

Substitute: Prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Thesis accepted: 7. 7. 2016.

SADRŽAJ

1. UVOD **1**

2. LITERATURNI PREGLED **3**

2.1. Biološka uloga molibdena **3**

2.2. Kompleksi Mo(VI) s hidrazonima **6**

2.3. Primjena hidrazonskih kompleksa Mo(VI **12**

2.3.1. Industrijski katalizatori *12*

2.3.2. Biološki aktivne tvari *16*

3. EKSPERIMENTALNI DIO **18**

3.1. Priprava polaznih spojeva **18**

3.1.1. Dioksobis(pent-2,4-dionato)molibden(VI), [$MoO_2(acac)_2$] *18*

3.1.2. Ligandi *18*

3.2. Priprema kompleksa Mo(VI) **19**

3.2.1. Priprema kompleksa opće formule [MoO_2(L)(MeOH)]

(L = SalHB, 4-OMeSalHB, VanHB) na sobnoj temperaturi. *19*

3.2.2. Priprema kompleksa opće formule [MoO_2(L)(MeOH)]

(L = SalHB, 4-OMeSalHB, VanHB) na povišenoj temperaturi *19*

3.2.3. Priprema kompleksa opće formule [MoO_2(L)(MeOH)]

(L = SalHB, 4-OMeSalHB, VanHB) solvotermalnim postupkom *19*

3.2.4. Priprema kompleksa opće formule [MoO_2(L)(py)]

(L = SalHB, 4-OMeSalHB,VanHB) na povišenoj temperaturi *20*

3.2.5. Priprema kompleksa opće formule [MoO_2(L)(OH_2)] · XH_2O

(L = SalHB, 4-OMeSalHB,VanHB) na povišenoj temperaturi *20*

3.3. Reakcije prekristalizacije **21**

3.3.1. Alkoholi kao otapalo *21*

3.3.2. Dušikove baze kao otapalo *21*

3.4. Reakcije u parama otapala **21**

3.5. Identifikacija kompleksa Mo(VI) **22**

3.5.1. Infracrvena spektroskopija *22*

3.5.2. Termogravimetrijska analiza *22*

3.5.3. Difrakcija X-zraka na polikristalnom uzorku *22*

4.3.4. Difrakcija X-zraka na jediničnom kristalu *22*

4. REZULTATI I RASPRAVA **23**

4.1. Ligandi – Priprava i identifikacija **23**

4.2. Reakcije molibdena(VI) s hidrazonima……..…..24

4.2.1. Reakcije u metanolu……..…..24

4.2.2. Reakcije u acetonitrilu……..…..31

4.2.3. Reakcije u metanolu uz dodatak piridina……..…..33

4.3. Reakcije izmjene neutralnog liganda……...…….…..35

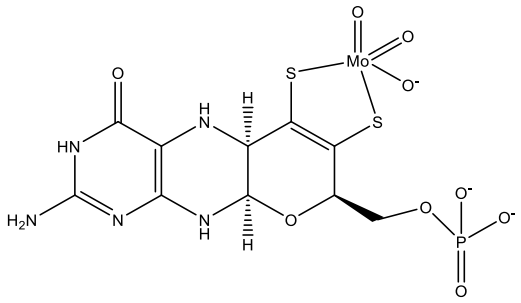
5. ZAKLJUČAK…….…….…… 39

6. LITERATURNA VRELA…….……...…41

1. UVOD

Molibden je jedini element druge prijelazne serije metala neophodan za ljudski život. U elementarnom obliku je izoliran 1783. godine, dok je tek 1930. pretpostavljeno da bi mogao biti esencijalan element. Naime, te je godine Bortel otkrio da molibdenovi ioni igraju ključnu ulogu u fiksaciji dušika kod bakterije *Azotobacter chroococcum*. Ovo otkriće označilo je početak intenzivnog proučavanja molibdoproteina i same katalitičke uloge molibdenovih iona.[1] Danas je poznato nekoliko desetaka molibdoproteina od kojih su najznačajnije nitrogenaze, aldehid−oksidaze, ksantin−oksidaze, ksantin-dehidrogenaze i sulfit−oksidaze.

U sastav svih gore navedenih enzima molibden ulazi u obliku kofaktora – kompleksnih spojeva koji su esencijalani za funkcioniranje enzima.[2] Jedan od poznatijih primjera molibdenskog kofaktora je kompleks Mo(VI) i molibdopterina (slika 1), a nalazi se u svim molibdenskim hidrolazama.[3]



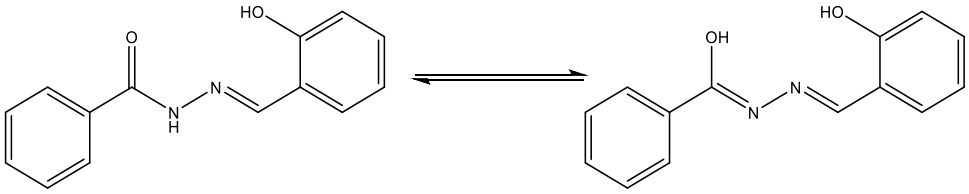
Slika 1. Molibdenski kofaktor – kompleks Mo(VI) i molibdopterina[3]

Gotovo svi molibdoproteini kataliziraju reakcije koje ne samo da su neophodne za pravilno funkcioniranje ljudskog organizma, nego mogu biti i vrlo korisne u kemijskoj industriji. Tako npr. sulfit-oksidaza katalitički oksidira sulfitne ione u sulfatne, dok je molibdenov ion neophodan za prijenos kisika u toj reakciji, što je potaklo zanimanje znanstvenika za kompleksne spojeve Mo(VI) koji strukturno podsjećaju na molibdenski kofaktor.[4]

U toj klasi spojeva posebno se ističu kompleksi Mo(VI) s hidrazonima – polidentatnim ligandima koji uz C═N dvostruku vezu imaju i N–N jednostruku vezu. Hidrazoni su na metalni centar najčešće koordinirani tridentatno i to preko kisikovih i dušikovih donorskih atoma. Pri tome kod većine mononuklearnih hidrazonskih kompleksa Mo(VI) šesto koordinacijsko mjesto

ostaje slobodno za vezanje neutralne molekule liganda. Upravo je ovo šesto koordinacijsko mjesto presudno za katalitičku ulogu. Budući da ovi spojevi nalikuju na molibdopterinski kofaktor, a uz to im je i kemijska reaktivnost slična, pokazali su se kao dobri modelni sustavi za proučavanje mehanizama reakcija kataliziranih molibdoproteinima.[4]

Poznato je da hidrazoni inhibiraju transkripciju DNA i zaustavljaju rast stanica. Tako je npr. salicilaldehid benzoilhidrazon (slika 2) neuobičajeno efikasan inhibitor sinteze DNA, a njegova se efikasnost povećava i do 100 puta ako se u organizam unese u obliku kompleksnih spojeva metala prve prijelazne serije.[5]



Slika 2. Ketoamino−enolimino tautomerija salicilaldehid benzoilhidrazona[6]

S druge strane, kompleksni spojevi molibdena s hidrazonima pokazali su se kao izvrsni katalizatori u reakcijama epokisdacije alkena te u reakcijama selektivne oksidacije olefina i arena,[7] što ih čini potencijalno iskoristivima u industriji.

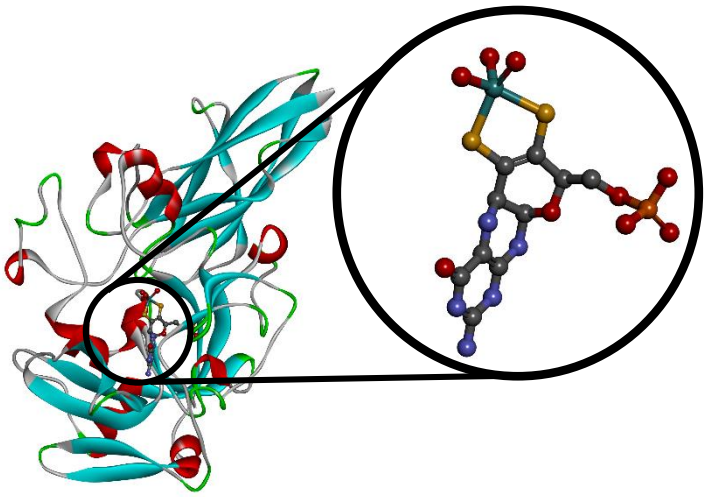
Svrha ovog diplomskog rada bila je istražiti uvjete nastanka hidrazonskih kompleksa Mo(VI), te dodatno ispitat jakost veze metalnog centra i neutralnog liganda na šestom koordinacijskom mjestu.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Biološka uloga molibdena

Molibden u enzimima ulazi u sastav klusterskih ili mononuklearnih *okso*–vrsta. Kod klustera je više metalnih centara premošteno ligandima koji su na njih koordnirani, a posebna karakteristika ove klase spojeva je postojanje metal–metal veze.[8] Najpoznatiji primjer biološki važnog klustera u čiji sastav ulazi molibdenov ion je Fe−Mo kofaktor enzima nitrogenaze. Riječ je o enzimu koji katalizira pretvorbu kemijski inertne i biološki neaktivne molekule dušika u dvije molekule amonijaka. Radi se dakle, o redoks–procesu, a uloga molibdena je prihvat elektrona i njihov prijenos do supstrata. Takav prijenos elektrona omogućuje činjenica da molibden tvori stabilne komplekse u širokom rasponu oksidacijskih brojeva, dok su za biološke sustave najznačajnija oksidacijska stanja +4 i +6. Dodatna je zanimljivost da je Fe–Mo kofaktor najsloženiji do sada poznat biološki važan kluster.[9]

Kao mononuklearna *okso*–vrsta molibden ulazi u sastav triju različitih klasa enzima: DMSO–reduktaze, ksantin–oksidaze i sulfit–oksidaze. Sulfit–oksidaza u životinja katalizira oksidaciju sulfitnog aniona do sulfatnog uz pomoć citokroma *c* koji služi kao akceptor elektrona. Ova reakcija je posljednji korak u metabolizmu aminokiselina koje sadrže sumpor (cisteina i metionina).[10] Iako je eksperimentalno određeno tek nekoliko molekulskih struktura proteina iz ove skupine, oni su vrlo dobro spektroskopski okarakterizirani, a mehanizam oksidacije sulfita je detaljno proučavan, pogotovo na enzimu sulfit–oksidazi iz pilećih jetara (slika 3).[11,12]



Slika 3. Prikaz molekulske strukture rekombinantnog mutanta sulfit–oksidaze iz pilećih jetara (lijevo) i molibdenskog kofaktora (desno)[13]

Pronađeno je da se katalitička oksidacija sulfita odvija reakcijom potpuno oksidiranog Mo(VI) centra sulfitnim ionom, pri čemu dolazi do prijenosa dvaju elektrona s aniona na metalni centar. Mo(IV) nastao redukcijom se regenerira oksidacijom Fe(II) iz citokroma *c* u polazni Mo(VI). Prijenos elektrona s Mo(IV) na dva iona Fe(II) se odvija u dva stupnja, pri čemu prvo nastaje Mo(V), a zatim Mo(VI), što je potvrđeno elektronskom paramagnetskom rezonancijom.

Istraživanjem kompleksnih spojeva koji sadrže MoO_2^{2+} jezgru, a koji su strukturno slični molibdenskom kofaktoru Hille je sa suradnicima[14] predložio mehanizam djelovanja enzima gdje u prvom koraku dolazi do nukleofilnog napada jednog od kisikovih atoma iz MoO_2^{2+} jezgre na atom sumpora. Zatim dolazi do supstitucije nastalog sulfata molekulom vode, pri čemu nastaje kompleks Mo(V) s koordiniranom molekulom vode, koji redukcijom daje polazni pentakoordinirani kompleks Mo(VI).

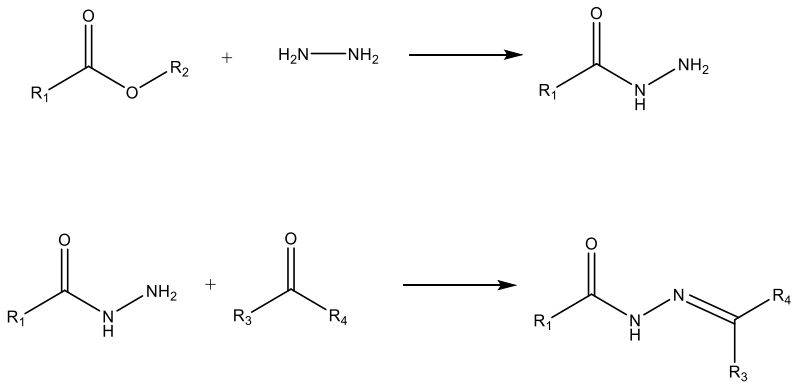
Molibdoproteini ovog tipa su u posljednjih tridesetak godina intenzivno istraživani. Unatoč tome, postoji još mnogo nedoumica, pa su daljnja istraživanja u tijeku. Ova istraživanja su usko povezana s rentgenskom strukturnom analizom proteina s kofaktorom u raznim stupnjevima katalizirane reakcije (kao npr. s koordiniranim sulfitnim ili sulfatnim anionom na metalni centar, s koordiniranom molekulom vode ili nekim sličnim ligandom). Također, s razvojem modernih tehnologija sve su značajnija istraživanja proteina kojima je genetskim manipulacijama ciljano izmijenjena primarna struktura, u svrhu proučavanja utjecaja aminokiselina bliskih reakcijskom središtu, a time i kofaktoru na reaktivnost i selektivnost.

Iako ova istraživanja daju veliki doprinos razumijevanju funkcioniranja samih enzima, na neka pitanja ipak ne mogu odgovoriti. Upravo iz tog razloga sredinom osamdesetih godina dvadesetog stoljeća počelo je rasti zanimanje znanstvenika za komplekse molibdena čije su strukture analogne molibdenskom kofaktoru. Tu se u prvom redu ističu kompleksi koji kao ligande imaju SNS, SNO, ONO i ONN donore (a takvi su hidrazoni, tiosemikarbazoni i ditiokarbazati) ali i neke druge građom slične organske molekule. Cilj takvih istraživanja je prirediti jednostavniji sustav koji je lakše istraživati jer na njegovu reaktivnost utječe manje parametara (pa je moguća bolja kontrola reakcijskih uvjeta), a koji zadržava sve bitne kemijske značajke u odnosu na početno proučavani sustav.

2.2. Kompleksi Mo(VI) s hidrazonima

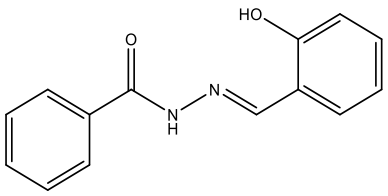
Hidrazoni su klasa organskih spojeva koji uz C═N dvostruku posjeduju i N─N jednostruku vezu. Upravo je ta jednostruka N─N veza ključni strukturni motiv po kojoj se hidrazoni razlikuju od drugih spojeva s C─N vezom kao što su npr. oksimi, imini ili enamini.

Sinteza hidrazona je u pravilu jednostavna, pod uvjetom da je nastali produkt stabilan. Nastaju kondenzacijom aldehida ili ketona s odgovarajućim hidrazidom. Hidrazidi koji su potrebni za ovu kondenzaciju se u pravilu pripremaju reakcijom prikladnog derivata karboksilne kiseline (najčešće estera) s hidrazinom, kako je prikazano na slici 4. Reakcije kondenzacije se izvode na povišenoj temperaturi. Produkt je vrlo često kristalan, pa se izolira uparavanjem reakcijske smjese i/ili hlađenjem.



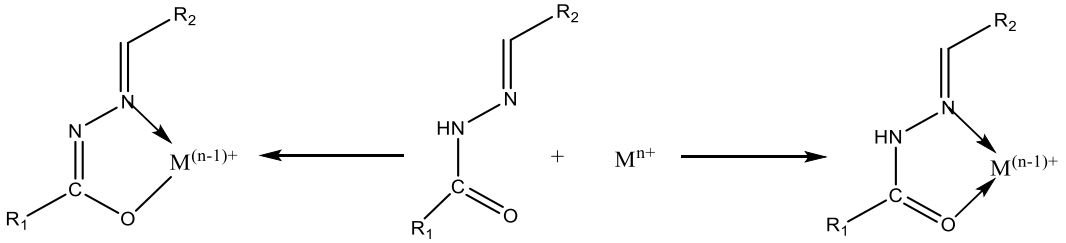
Slika 4. Shematski prikaz sinteze hidrazona[15]

Hidrazoni su se pokazali kao vrlo dobri ligandi koji tvore stabilne komplekse s većinom prijelaznih metala. Značajniji interes za ovo polje koordinacijske kemije počeo se javljati negdje oko 1982., kada je pokazano da salicilaldehid benzohidrazon (slika 5) može služiti kao lijek kod povećanih razina željeza u krvi. Naime, kompleks koji nastaje reakcijom ovog hidrazona s ionima željeza je vrlo stabilan na čemu se temelji klinički tretman liječenja hemokromatoze, odnosno povišenih koncentracija željeza u krvi.[15] Zahvaljujući ovim ohrabrujućim rezultatima koji ukazuju na primjenjivost hidrazonskih kompleksa, istraživanja su nastavljena pa je danas poznato preko 25 kompleksnih spojeva prijelaznih metala samo s derivatima salicilaldehida.



Slika 5. Salicilaldehid benzoilhidrazon

Kada govorimo o hidrazonima kao ligandima, često ćemo reći da je riječ o ONO donorima, što znači da se na metalni centar koordiniraju preko dva kisikova i jednog dušikovog atoma, tj. u pravilu se ponašaju kao tridentatni ligandi. Jedno od posebno dobro istraženih svojstava hidrazona je ketoamino−enolimino tautomerija, tj. mogućnost da se na metalni centar vežu u ketoaminskoj, odnosno enoliminskoj formi (slika 6).



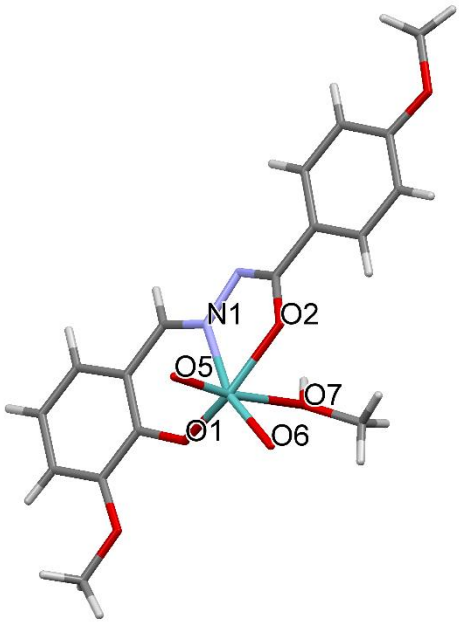
Slika 6. Načini vezanja hidrazona na metalni centar: enoliminska forma (lijevo) i ketoamino forma (desno)[16]

Način na koji će se ligand vezati na metalni centar nije uvijek predvidiv, ali kontrolom pH vrijednosti reakcijske smjese, odabirom odgovarajuće polazne soli prijelaznog metala, kao i samim izborom metala moguće je utjecati na to u kojoj će se tautomernoj formi ligand koordinirati.[16]

Zbog pokušaja razvoja modelnih sustava za proučavanje aktivnog mjesta sulfit–oksidaze i njoj srodnih enzima, koordinacijska kemija molibdena(VI) dugo je vremena bila ograničena na OSO i ONS ligande. Tek je 1990. godine objavljena prva molekulska i kristalna struktura kompleksnog spoja Mo(VI) s ligandom koji ne sadrži atom sumpora.[17] Za njom su uslijedile i druge, a s vremenom je zanimanje za hidrazonske komplekse sve više raslo. U svrhu pronalaska postojećih molekulskih struktura hidrazonskih kompleksa molibdena pretražena je baza strukturnih podataka *Cambridge Structural Database* (CSD). Na dan pretraživanja, 27. veljače 2016. pronađene su ukupno 52 kristalne strukture molibdenskih kompleksa s aril–hidrazonima, tj. s hidrazonima koji u svojoj strukturi sadrže barem jedan benzenski prsten. Riječ je u glavnom o mononuklearnim kompleksima u kojima su hidrazoni dvostruko deprotonirani

i u enoliminskoj formi. Najčešći uočeni način vezanja imina je tridentatni i to preko enolnog kisika, iminskog dušika i hidroksilne skupine s benzenskog prstena. Koordinacijski poliedar takvih kompleksa je deformirani oktaedar, a na šesto koordinacijsko mjesto najčešće je vezana molekula otapala (metanol, etanol, DMSO), neka od dušikovih baza (piridin, imidazol) ili molekula vode.

Veza između Lewisove baze na šestom koordinacijskom mjestu i metalnog centra značajno je duža od literaturnih podataka za jednostruku vezu, što se može vidjeti na primjeru kompleksa $[MoO_2L(CH_3OH)]$, L = 3–metoksisalicialdehid 4–metoksibenzohidrazon (slika 7, tablica 1).[18]



Slika 7. Prikaz molekulske strukture kompleksa $[MoO_2L(CH_3OH)]$ L = 3–metoksisaliciladehid 4–metoksibenzoilhidrazon[18]

Tablica 1. Odabrane duljine veza u kompleksu $[MoO_2L(CH_3OH)]$, L = 3–metoksisalicilaldehid 4–metoksibenzoilhidrazon[18]

veza	**d / Å (exp.)**
Mo─O1	1,920
Mo─O2	2,016
Mo─O5	1,705
Mo─O6	1,699
Mo─O7	2,397
Mo─N1	2,241

Ovakvo značajno produljenje veze između metanolnog kisika i metalnog centra posljedica je tzv. *trans*–utjecaja kisikovih atoma iz MoO_2^{2+} jezgre. Iako je *trans*–utjecaj na oktaedarskim kompleksima poznat već više od osamdeset godina, sve do osamdesetih godina prošlo stoljeća nije mu pridavana veća pažnja. Puno je više istraživan *trans*-utjecaj, a time i *trans*–efekt na kvadratnim kompleksima platine(II) i drugim njima sličnim kompleksima, a rezultati tih istraživanja imaju primjenu između ostalog i u farmaceutskoj industriji. Naime, *cis*–platin, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, antitumorski lijek dugo se vremena sintetizirao postupkom koji je davao produkt

uz nisko iskorištenje i mnogo nečistoća. Primjenom novog sintetskog postupka koji se temelji na *trans*–utjecaju jodidnih liganada postignuto je puno veće iskorištenje i veća čistoća produkta.[19]

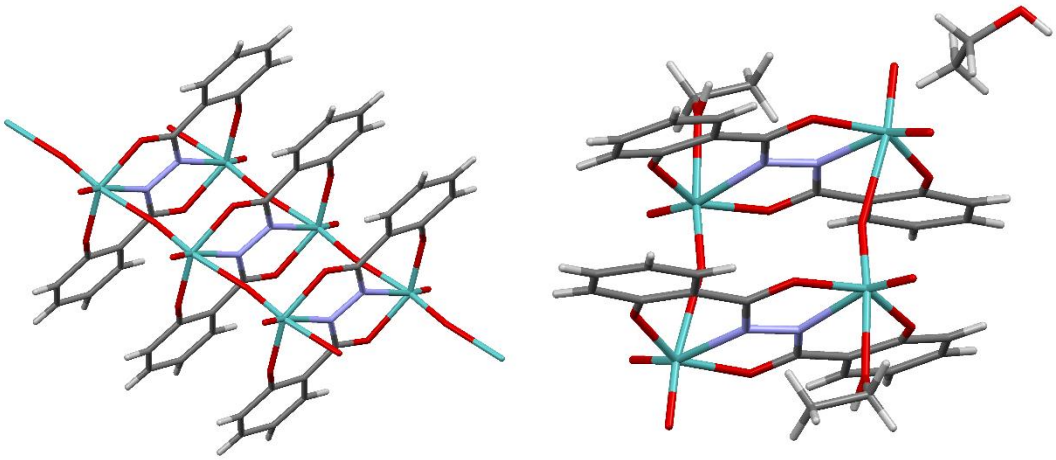
Tek u novije vrijeme kreću teorijska razmatranja *trans*–utjecaja na oktaedarskim kompleksima i pokušaji njegovog objašnjavanja. Poznato je da anioni koordinirani na metalni cetar pokazuju puno veći utjecaj od neutralnih liganada, a utjecaj je to jači što je skupina vezana na metalni centar u *trans* položaju na njih manje elektronegativna. Prvi teoretski model *trans*–utjecaja dao je 1932. A. Grinberg,[20] koji kaže da lako polarizabilni elektron–donori uzrokuju lokalizaciju negativnog naboja na metalnom centru, što za posljedicu ima elektrostatsko odbijanje s neutralnim ili negativno nabijenim ligandom u *trans* položaju.

Od tada pa do danas javljali su se razni teorijski modeli kojima se nastojalo objasniti eksperimentalne podatke, no ni jedan nije bio potpuno zadovoljavajući. Tek 1979. J. K. Burdett i T. A. Albright postavljaju zadovoljavajući model koji se temelji na molekulsko–orbitalnoj teoriji. Prema njima, energetski je nepovoljno da dva liganda koji su međusobno u *trans* položaju dijele istu orbitalu metalnog centra. Ako se ligandi ipak vežu na takav način, to će nužno rezultirati različitim jačinama veza, odnosno jedan će se ligand vezati jače, a drugi slabije.[21]

Kao što je već rečeno, u reakcijama hidrazona i Mo(VI) u pravilu nastaju mononuklearni kompleksi, međutim ponekad je moguće izolirati i dinuklearne komplekse. Jedan takav primjer je kompleks Mo(VI) s 2–hidroksibenzaldehid benzoilhidrazonom. Ako se reakcija kompleksiranja provodi u etanolu, tada će etanol biti koordiniran na šesto koordinacijsko mjesto te će nastati mononuklearni kompleks. Međutim, ako se u reakcijsku smjesu doda 4,4'–bipiridin u stehiometrijskom odnosu 1:2, nastat će dinuklearni kompleks. Kod takvog kompleksa, po dva metalna centra, svaki s po jednim tridentatno vezanim ligandom premošteni su molekulom 4,4'–bipiridina koja se preko jednog svog dušikovog atoma koordinirala na jedan metalni centar, a preko drugog na drugi.[22]

Daljnjim se istraživanjima na hidrazonskim kompleksima uvidjelo da je način koordiniranja liganda predvidiv, pa se tu spoznaju nastojalo iskoristiti kako bi se pokušale dobiti razne supramolekulske strukture koje su zanimljive kako sa kristalografskog aspekta, tako i sa stanovišta primijenjene kemije. Glavnina takvih pokušaja odnosi se na dodatnu funkcionalizaciju aromatskih prstena hidrazona i to uvođenjem dodatnih funkcionalnih skupina kao što su hidroksilne ili metoksi skupine ili pak atomi halogena. Ako se reakcije

kompleksiranja izvode u otapalu koje je slabi elektron–donor, kao što je npr. acetonitril ili kloroform, može se očekivati nastanak dinuklearnih, tetranuklearnih ili u određenim slučajevima i polinuklearnih struktura. Naime, ukoliko se koordinacijska sfera molibdena ne može upotpuniti molekulom otapala ili neke druge Lewisove baze, na slobodno koordinacijsko mjesto može se vezati jedan od kisika iz druge MoO_2^{2+} jezgre. Pritom stupanj polimerizacije može biti konačan, a može doći i do beskonačnih 1D polimernih lanaca. Zgodan primjer za ilustraciju raznolikosti strukturnih motiva koja je posljedica promjene reakcijskih uvjeta su kompleksi koji nastaju reakcijom $[MoO_2(acac)_2]$, (acac = acetilaceton, pentan–2,4–dion) s *N*,*N*'–disaliciloilhidrazinom (slika 8).

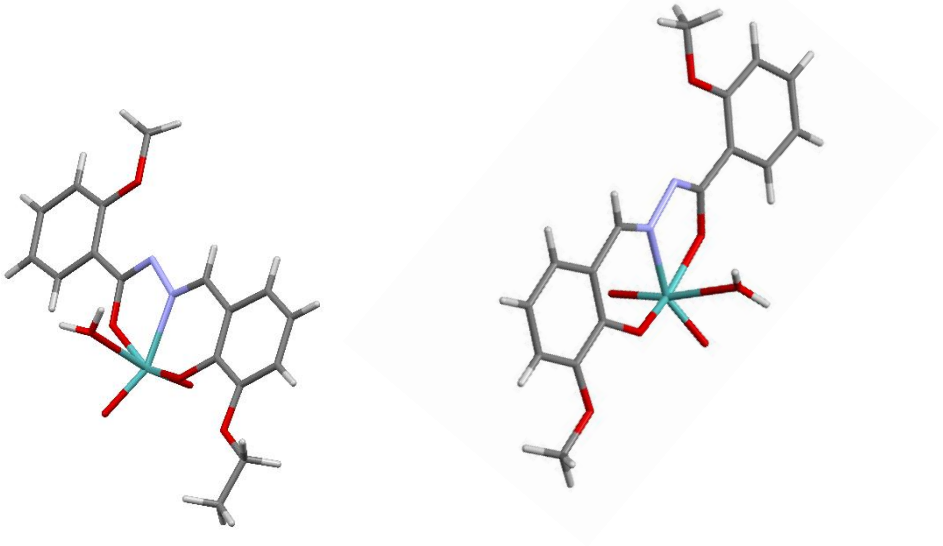


Slika 8. Prikaz molekulske strukture kompleksa $[(MoO_2)_2L]_n$ (lijevo) i $[\{(C_2H_5OH)LO_3Mo_2\}_2(\mu\text{-}O)_2] \cdot C_2H_5OH$ (desno), L = *N*,*N*'–disaliciloilhidrazin[23]

U prvom slučaju u reakciji nastaje dinuklearni kompleks na način da je jedna molekula liganda koordinirana na dva metalna centra. Budući da je koordinacija molibdena nepotpuna, dolazi do povezivanja preko premoščujućih kisikovih atoma iz MoO_2^{2+} jezgre čime se postiže oktaedarska koordinacija, a konačni produkt u čvrstom stanju je jednodimenzionalni polimerni lanac. U drugom slučaju isto nastaje dinuklearni kompleks, ali se dva takva kompleksa povežu u tetranuklearni, također preko premošćujućih kisikovih atoma, a koordinacijski se poliedri upotpunjuju s po jednom molekulom etanola po dinuklearnom kompleksu. Nastali tetranuklearni kompleks kristalizira kao solvat, tj. u njegov sastav ulazi i jedna molekula kristalno vezanog etanola po kompleksu.[23]

Valja napomenuti i da se reakcije kompleksiranja vrlo često izvode u suhim uvjetima, bez prisutnosti vlage. Otapala je stoga potrebno prethodno osušiti, za što postoji dobro razvijena metodologija i standardizirna procedura. Naime, svako otapalo, a posebno alkoholi stajanjem

apsorbiraju određenu količinu vlage iz zraka. Budući da se molekule vode lako mogu koordinirati ma molibdenov ion, čest je slučaj da je koordinacijski poliedar upotpunjen upravo molekulom vode, a ne molekulom korištenog otapala. Takvi produkti su uspješno sintetizirani i okarakterizirani.[24, 25]



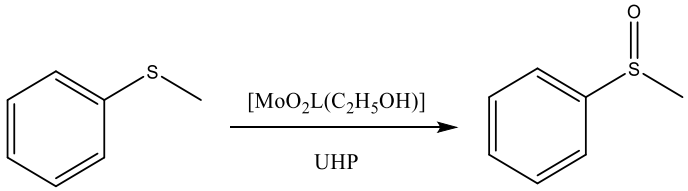
Slika 9. Primjeri mononuklearnih hidrazonskih kompleksa molibdena(VI) s koordiniranom molekulom vode na šestom koordinacijskom mjestu[24,25]

2.3. Primjena hidrazonskih kompleksa Mo(VI)

2.3.1. Industrijski katalizatori

Hidrazonski i njima slični kompleksi molibdena(VI) strukturno su slični molibdenskom kofaktoru sulfit–oksidaze, ksantin–oksidaze i DMSO–reduktaze. Iz te strukturne sličnosti proizlazi sljedeće pitanje – mogu li hidrazonski kompleksi katalizirati reakcije slične onima koje kataliziraju gore navedeni enzimi? Kako bi se dobio odgovor na ovo pitanje proveden je veliki broj istraživanja, a većina njih su završila s potvrdnim odgovorom. Istraživanjima je utvrđeno da hidrazonski kompleksi molibdena u pravilu mogu poslužiti kao jako dobri katalizatori za selektivnu oksidaciju tiola, hidrazina, poliketona, tercijarnih fosfina, te reakcija epoksidacija.

Hidrazonski kompleksi su se pokazali vrlo učinkoviti katalizatori u reakcijama oksidacije supstituiranih sulfida kao što je npr. fenil–metil sulfid (tioanisol) uz kokristal ureje i vodikovog peroksida kao oksidirajućeg sredstva (slika 10).[26]



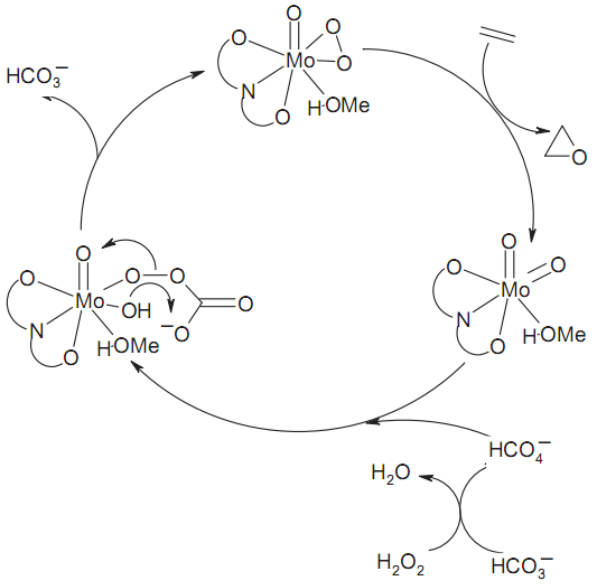
Slika 10. Shematski prikaz oksidacije sulfida uz katalizator $[MoO_2L(C_2H_5OH)]$, L = 2−*N*'–[1–(2–hidroksinaftil)etildien)]–2–hidroksibenzoilhidrazon, UHP = kokristal tioureje i vodikovog peroksida[26]

Pokusima u kojima je korišten molibdenski kompleks s ligandom 3−metoksisalicilaldehid 2−hidroksi−3−metilbenzhidrazon utvrđeno je da je za potpunu oksidaciju tioanisola na 10 °C uz vodikov peroksid kao oksidans potrebno dva sata da se sav supstrat prevede u produkt. Množinski udio katalizatora iznosio je 1%. Reakcija je provedena i bez dodatka katalizatora, no u tom slučaju produkt gotovo da ne nastaje, odnosno prisutan je samo u tragovima.[27]

Za detaljne studije reakcija epoksidacije kao katalizator je korišten molibdeneski kompleks gdje je ligand 3–bromsalicilaldehid 4–hidroksibenzohidrazon ili salicilaldehid 2–hidroksi–3–metilbenzhidrazon. Proučavana je reakcija epoksidacije olefina, a kao donor kisikovog atoma korišten je vodikov peroksid. Ustanovljeno je da su iskorištenja reakcija vrlo mala kada se uz katalizator koristi samo vodikov peroksid, no ona drastično porastu ako se u reakcijsku smjesu doda natrijev hidrogenkarbonat kao kokatalizator. Iz kinetičkih mjerenja, uzimajući u obzir ove podatke predložen je mehanizam katalitičke epoksidacije olefina, koji je

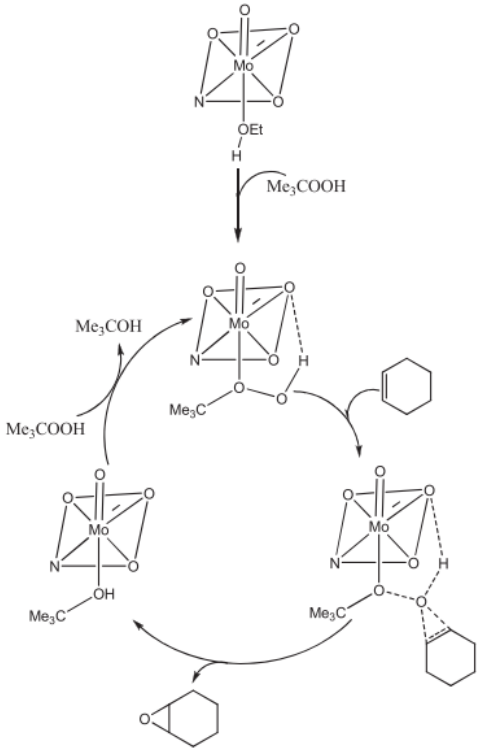
prikazan na slici 11. Ključni faktor koji utječe na porast iskorištenja je nastajanje peroksomonokarbonatnog aniona ($HCO_2(O_2)^-$) koji je puno jači nukleofil od vodikovog peroksida, pa ubrzava reakciju epoksidacije.

Sam mehanizam se temelji na konverziji *oksoperokso* kompleksa molibdena u *diokso* kompleks pri čemu dolazi do prijenosa kisika na olefin, te konverziji *diokso* kompleksa u *oksoperokso* kompleks (aktivnu formu) pomoću $HCO_2(O_2)^-$.[28]



Slika 11. Pretpostavljeni mehanizam epoksidacije olefina uz $[MoO_2L(CH_3OH)]$ kao katalizator i natrijev hidrogenkarbonat kako kokatalizator[28]

U drugom istraživanju, gdje je kao izvor kisikovog iona korišten *t*–BuOOH, a kao supstrat cikloheksen predložen je drugi mehanizam epoksidacije (slika 12).



Slika 12. Predloženi mehanizam epoksidacije cikloheksena uz *t*–BuOOH kao izvor kisikovog iona[29]

U ovom slučaju prvi korak je nastajanje tzv. aktiviranog kompleksa supstitucijom koordinirane molekule etanola molekulom *t*–BuOOH, a zatim slijedi nukleofilni napad kisika na dvostruku vezu i formiranje epoksida pri čemu se koordinirani *t*–BuOOH reducira do *t*–BuOH. Nakon ovog koraka dolazi do supstitucije novonastale molekule *t*–BuOH novom molekulom *t*–BuOOH, tj. do regeneracije aktiviranog kompleksa, čime katalizator može krenuti u sljedeći korak pretvorbe.[29]

Do sada navedeni primjeri odnose se na prijenos kisikovog iona koji je koordiniran na metalni centar kao dio molekule koja je vezana na šestom koordinacijskom mjestu. Međutim, u slučaju katalitičke oksidacije trifenilfosfina dokazano je da kisikov ion koji prelazi s metalnog centra na supstrat potječe iz MoO_2^{2+} jezgre. Pretpostavljeno je da se reakcija oksidacije odvija prema shemi:

$$[Mo(VI)O_2(L)(D)] + PPh_3 \rightarrow [Mo(IV)O(L)(D)] + PPh_3O$$

(D = koordinirana molekula otapala, L = saliciliden saliciloilhidrazon).

Kako bi se mehanizam detaljnije ispitao učinjena su mjerenja u inertnoj atmosferi, te u slučaju kada je reakcijska smjesa bila izložena zraku. U odsutnosti kisika reakcijska smjesa poprimi zelenu boju, što indicira da je došlo do redukcije Mo(VI). Ako se kroz takvu smjesu propušta

kisik, boja iz zelene pređe u žutu koja je karakteristična za hidrazonske komplekse Mo(VI) ovog tipa. Pretpostavka je potvrđena i spektrofotometrijskim metodama, a da je došlo do prijenosa iona kisika na ion fosfora potvrđeno je ^{31}P NMR spektroskopijom. Ovime je potvrđeno da prilikom prijenosa kisika s molibdena na fosfor dolazi do njegove redukcije, a time i gubitka iona kisika koji se nadomješta kisikom iz zraka, uz oksidaciju do polaznog Mo(VI).[30]

Da bi se ove važne reakcije mogle prevesti na industrijsku skalu važno je osmisliti postupak pogodan za pretvorbu velike količine supstrata uz dobra iskorištenja, ali i način uvođenja i uklanjanja katalizatora. M. Bagherzadeh i suradnici su pokazali[26] da je moguće katalizator vezati na inertni nosač, čime je omogućeno provođenje reakcije na koloni, što je prikladno za industrijsku upotrebu. Tako je priređena nova vrsta stacionarne faze koja se sastoji od poroznog materijala [poli(etilenoksid)poli(propilenoksid)poli(etilenoksid)] dodatno funkcionaliziranog kloropropilnom skupinom. Katalizator se u novom materijalu nalazi unutar pora nosača, a sam materijal i nakon nanošenja katalizatora ostaje vrlo porozan što omogućava protjecanje reakcijske smjese, a time i provođenje reakcije.

2.3.2. Biološki aktivne tvari

Već je 1952. ustanovljeno da hidrazoni pokazuju baktericidna svojstva. Prvi pripadnik ove klase spojeva na kojem su provedena istraživanja biološke aktivnosti je salicilaldehid benzoilhidrazon. Istraživanja su nastavljena 1982., kada je porastao interes za korištenje hidrazona kao kelirajućih agensa – potencijalnih lijekova za liječenje hemokromatoze.

Nedugo zatim ispitivanja na staničnim linijama *in vitro* su pokazala da hidrazoni snažno inhibiraju rast stanica i sintezu DNA. Također je pokazano da je efekt inhibicije i do 100 puta jači ako je hidrazon koordiniran na neki od metala prve prijelazne serije. Budući da se hidrazoni na metalni centar često koordiniraju u enoliminskoj formi, pretpostavlja se da je pojačana aktivnost uzrokovana dodatnom C═N dvostrukom vezom. Također, koordinacijom liganda na metalni centar smanjuje se njihova polarnost što molekulu čini lipofilnijom i omogućava njen ulazak u stanicu difuzijom kroz lipidni dvosloj.[5,23]

Vršene su i studije antimikrobske aktivnosti *in vitro,* pri kojima su se hidrazoni pokazali kao dobri antimikrobni agensi i to za sojeve *E. coli, Staphyloccocus aureus* i *Bacillus magaterium.* Pritom su derivati 2,4–diklorbenzaldehida pokazali vrlo visoku aktivnost protiv *E. coli.* Zapravo, izmjerena aktivnost je bila veća i od *Tetraciklina* – antibiotika koji je korišten kao kontrolni agens. Također je utvrđeno da su za biološku aktivnost vrlo važne skupine koje su uvedene na benzenske prstene. Usporedbom eksperimentalnih podataka iz sustavnog proučavanja biološke aktivnosti došlo se do zaključka da najviše potencijala imaju aril–hidrazoni kod kojih se na arilnom djelu molekule nalaze elektron–odvlačeći supstituenti kao što su klor ili NO_2 skupina. [32]

Maria Leigh sa svojom grupom suradnika već duži niz godina proučava inhibitore ksantin–oksidoreduktaze koji pomažu u kontroli razine urične kiseline u krvi. Naime, ovaj enzim sudjeluje u metabolizmu purinskih baza na način da katalizira hidroksiliranje hipoksantina u ksantin, a ksantin u konačni produkt – uričnu kiselinu. Do sada je najčešće korišten inhibitor alopurinol – strukturni analog purina. Na žalost terapiju ovim lijekom prati mnogo nuspojava, a zabilježeni su i slučajevi alergijskih reakcija.[33] Upravo zato se nastoje pronaći novi inhibitori jednake djelotvornosti kao alopurinol, ali s manje potencijalnih nuspojava. Istraživanja koja je Leigh provela sa svojim suradnicima ukazuju na to da hidrazonski kompleksi molibdena efikasno inhibiraju gore navedeni enzim, a stupanj inhibicije uvelike ovisi o supstituentima na benzenskim prstenovima liganada. Tako je ustanovljeno da je najefikasniji inhibitor kompleks kod kojeg se hidroksilna skupina nalazi u *para* položaju benzaldehidnog djela liganda. Primijećeno je i da prisutnost kloro ili ciano supstituenata na

aromatskom prstenu također povećava djelotvornost kompleksa. Za aktivnost kompleksa kao inhibitora također je važna prisutnost supstituenta u *para* položaju hidrazidnog djela liganda, pri čemu je najbolje rezultate dao kompleks s hidroksilnom skupinom kao supstituentom. Ovi rezultati tumače se teorijom da prisutnost skupina kao što su OH, NH ili CN pogoduje nastanku većeg broja polarnih interakcija između molekule inhibitora i aminokiselinskih ostataka u kanalu proteina koji vodi do aktivnog mjesta, čime se postiže inhibicija.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema polaznih spojeva

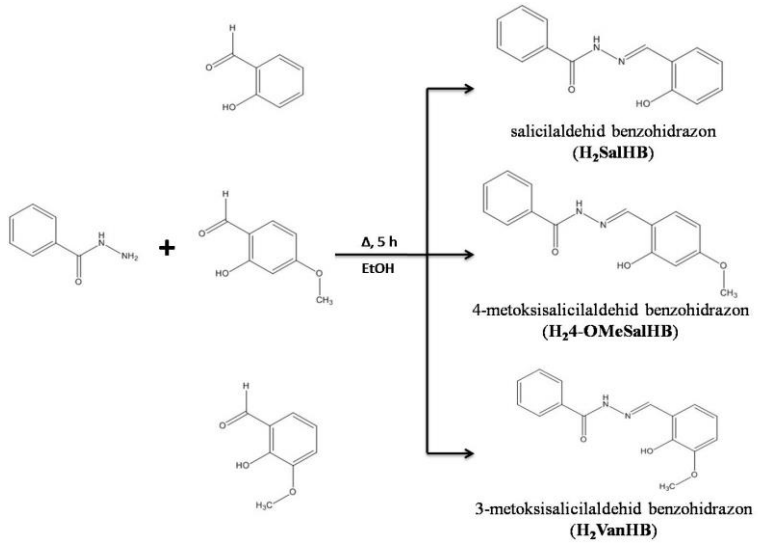
U reakcijama su korištene komercijalno dostupne kemikalije benzohidrazid (Aldrich), salicilaldehid (Merck), 4–metoksisalicilaldehid (Aldrich), 3–metoksisalicilaldehid (Aldrich), $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ (Kemika), HNO_3 (Kemika), pentan–2,4–dion (Kemika), metanol (Alkaloid), etanol, *abs.* (Alkalioid), *n*–propanol (Kemika), *n*–butanol (Kemika), *t*–butanol (Kemika), piridin (Merck), *α*–pikolin (Merck), *γ*–pikolin (Merck), acetonitril (T.T.T.), $CaCl_2$ *anh.* (Kemika). Sve korištene kemikalije bile su analitičke čistoće (*pro analysis*).

3.1.1. Dioksobis(pent–2,4–dionato)molibden(VI), $[MoO_2(acac)_2]$

Priredi se otopina 3,0 g (2,4 mmol) $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ u 10 mL destilirane vode te se doda 4 mL pentan–2,4–diona. Zatim se pH otopine podesi na 3,5 pažljivim dodavanjem dušične kiseline (w = 10%) uz miješanje, pri čemu nastaje žuti talog. Talog se s matičnicom ostavi stajati 2 h u svrhu potpunijeg taloženje. Nastali žuti talog, $[MoO_2(acac)_2]$ se otfiltrira uz sniženi tlak, ispere hladnom vodom i osuši u eksikatoru iznad bezvodnog $CaCl_2$. Produkt je osjetljiv na svjetlo pa ga je potrebno zaštititi tijekom priprave i čuvati u tamnom spremniku.

3.1.2. Ligandi

Ligandi su priređeni na način opisan u literaturi.[5,34] Ekvimolarne količine benzohidrazida i salicilaldehida, 4–metoksisalicilaldehida ili 3–metoksisalicilaldehida (slika 13) otope se u 50 mL apsolutnog etanola u tikvici od 100 mL opremljenoj povratnim hladilom. Reakcijska smjesa se zagrijava 5 sati na temperaturi vrelišta, nakon čega se ohladi na sobnu temperaturu pri čemu dolazi do kristalizacije produkta. Produkt se otfiltrira, ispere malom količinom hladnog etanola i osuši na zraku.



Slika 13. Shema sinteze liganada

3.2. Priprema kompleksa Mo(VI)

3.2.1. Priprema kompleksa opće formule [MoO_2(L)(MeOH)] (L = SalHB, 4–OMeSalHB, VanHB) na sobno temperaturi

Zasebno se načine otopine 0,15 mmol [$MoO_2(acac)_2$] i 0,15 mmol liganda u po 20 mL suhog metanola na sobnoj temperaturi (23 °C). Otopine se pomiješaju, pri čemu dolazi do promjene boje iz blijedožute u intenzivno žutu u slučaju H_2SalHB, odnosno narančastu u slučaju $H_2$4–OMeSalHB i H_2VanHB. Reakcijska smjesa se zatim miješa 3 sata na mehaničkoj miješalici pri čemu nastaje narančasti sitno kristalni talog u slučaju $H_2$4–OMeSalHB, dok druge dvije otopine ostaju bistre.
Produkt reakcije s $H_2$4–OMeSalHB se otfiltrira, a matičnica i reakcijske smjese se ostave stajati na sobnoj temperaturi da otapalo polagano hlapi. Nakon 3 − 4 dana nastaju produkti koji se otfiltriraju, ispere malom količinom hladnog metanola i suše na zraku.

3.2.2. Priprema kompleksa opće formule [MoO_2(L)(MeOH)] (L = SalHB, 4–OMeSalHB, VanHB) na povišenoj temperaturi

U okrugloj tikvici od 100 mL opremljenoj povratnim hladilom i klor–kalcijevom cjevčicom se otopi 0,15 mmol liganda u 40 mL suhog metanola uz blago zagrijavanje. U tako dobivenu otopinu se doda 0,15 mmol [$MoO_2(acac)_2$], te se reakcijska smjesa zagrijava pri temperaturi vrenja 3 h. Otopina liganda je bezbojna, a reakcijom s [$MoO_2(acac)_2$] dolazi do promjene boje u intenzivno žutu u slučaju H_2SalHB, odnosno narančastu u slučaju $H_2$4–OMeSalHB i H_2VanHB. Rezultat reakcije je bistra otopina koja se prebaci u čašu od 50 mL i pusti da metanol polagano hlapi na sobnoj temperaturi 4 − 5 dana pri čemu nastaje kristalni produkt koji se otfiltrira, ispere malom količinom ohlađenog suhog metanola i osuši na zraku.

3.2.3. Priprema kompleksa opće formule [MoO_2(L)(MeOH)] (L = SalHB, 4–OMeSalHB, VanHB) solvotermalnom sintezom

U reakcijskoj posudi se otopi 0,15 mmol odgovarajućeg liganda u 25 mL suhog metanola uz miješanje, te se doda 0,15 mmol [$MoO_2(acac)_2$]. Reakcija se odvija u autoklavu na 110 °C kroz 3 sata, nakon čega se pusti da se reakcijska smjesa polagano hladi do sljedećeg dana.

Rezultat reakcije je bistra otopina koja se prebaci u čašu od 50 mL i ostavi na sobnoj temperaturi da otapalo polagano hlapi. Nakon dva dana nastaje kristalni produkt koji se otfiltrira, ispere malom količinom suhog metanola i osuši na zraku.

3.2.4. Priprema kompleksa opće formule [MoO_2(L)py] (L = SalHB, 4–OMeSalHB, VanHB) na povišenoj temperaturi

U okrugloj tikvici od 100 mL opremljenoj povratnim hladilom i klor–kalcijevom cjevčicom se otopi 0,15 mmol liganda u 30 mL suhog metanola uz blago zagrijavanje, pri čemu nastaje prozirna, bezbojna otopina. U otopinu se doda 0,15 mmol [$MoO_2(acac)_2$] koji se ubrzo otopi uz promjenu boje u žutu, odnosno narančastu kako je prethodno opisano. Zatim se doda 1 mL (12,6 mmol) piridina, pri čemu se intenzitet boje pojača. Reakcijska smjesa se zagrijava 2 sata nakon čega se ohladi na sobnu temperaturu i prebaci u čašu od 50 mL, te ostavi stajati na sobnoj temperaturi da otapalo polagano hlapi. Nakon 10 dana nastaje kristalni produkt koji se otfiltrira, ispere malom količinom suhog metanola kojem je dodan piridin (φ = 25 %) i osuši na zraku.

3.2.5. Priprema kompleksa opće formule [MoO_2(L)(OH_2)] · XH_2O (L = SalHB, 4–OMeSalHB, VanHB) na povišenoj temperaturi

U okrugloj tikvicu od 100 mL opremljenoj povratnim hladilom i klor–kalcijevom cjevčicom otopi se 0,15 mmol liganda u 30 mL suhog acetonitrila uz zagrijavanje kroz 30 min pri čemu nastaje bezbojna otopina. U otopinu se doda 0,15 mmol [$MoO_2(acac)_2$] koji se ubrzo otopi, a otopina poprimi žutu boju u slučaju H_2SalHB, odnosno narančastu u slučaju $H_2$4–OMeSalHB i H_2VanHB. Reakcijska smjesa se zagrijava na temperaturi vrelišta 4 sata, nakon čega se ohladi na sobnu temperaturu, prebaci u čašu i ostavi stajati na sobnoj temperaturi da otapalo polagano hlapi. Nakon 7 dana iz otopine u sva tri slučaja kristaliziraju krupni crveni kristali koji se otfiltriraju, isperu malom količinom ohlađenog suhog acetonitrila i osuše na zraku.

3.3. Reakcije prekristalizacije

3.3.1. Alkoholi kao otapalo

Mala količina [MoO_2(L)(MeOH)] (L = SalHB, 4–OMeSalHB ili VanHB) se otopi u 10 mL etanola, *n*–propanola, *n*–butanola ili *t*–butanola uz lagano zagrijavanje kroz 10 min. Tako dobivena otopina se ostavi na sobnoj temperaturi da otapalo polagano hlapi pri čemu nastaje kristalni produkt.

3.3.2. N−donori kao otapalo

Mala količina [MoO_2(L)(MeOH)] (L = SalHB, 4–OMeSalHB ili VanHB) se otopi u 5 mL piridina, *α*–pikolina ili *γ*–pikolina na sobnoj temperaturi. Otopina se ostavi na sobnoj temperaturi da otapalo polagano hlapi, pri čemu nastaje sitno kristalni produkt.

3.4. Reakcije u parama otapala

Bočica koja sadrži malu količinu kompleksa [MoO_2(L)(MeOH)] (L = SalHB, 4–OMeSalHB ili VanHB) postavi se u staklenu čašu od 100 mL koja sadrži 10 mL etanola, *n*–propanola ili *n*–butanola, *t*–butanola, acetonitrila, piridina, *α*–pikolina ili *γ*–pikolina. Čaša se pokrije satnim staklom i zatvori parafilmom te ostavi stajati 24 sata na sobnoj temperaturi, nakon čega se izolira produkt.

3.5. Identifikacija produkata Mo(VI)

3.5.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri snimljeni su metodom KBr pastile, na spektrometru Perkin-Elmer Spectrum RX I, u području valnih brojeva 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1}. Rezultati su obrađeni korištenjem programa Spectrum v.10.4.2.279.

3.5.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza izvedena je na električnoj termovagi Mettler TG 50, u aluminijskom nosaču s poklopcem na kojem su probušene rupe, u atmosferi kisika, u temperaturnom intervalu od 25 do 600 ˚C, brzinom 10 ˚$Cmin^{-1}$. Rezultati su obrađeni korištenjem programa Metler $STAR^e$ 6.1.

3.5.3. Difrakcija X-zraka na polikristalnom uzorku

Intenziteti refleksa prikupljeni su pomoću PW3710 difraktometra. Korišteno je MoKα zračenje. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je programski paket Philips X'Pert.

3.5.4.. Difrakcija X-zraka na jediničnom kristalu

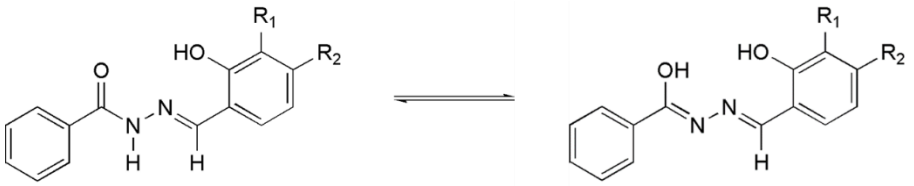
Intenziteti refleksa prikupljeni su pomoću Oxford Diffraction Xcalibur CCD difraktometra. Korišteno je MoKα zračenje valne duljine 0,7107 Å. Za vizualizaciju molekulskih i kristalnih struktura korišteni su program Mercury v.3.5.1. i programski paket Olex2 v.1.2.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Ligandi – priprava i identifikacija

Hidrazonski ligandi su za potrebe reakcija priprave novih kompleksa molibdena(VI) sintetizirani prema u literaturi opisanom postupku,[5,34] uz iskorištenja oko 70 %.

Sva tri liganda podložna su ketoamino−enolimino tautomeriji (slika 14) čime se mogu dodatno stabilizirati prelazeći u povoljniji tautomerni oblik u danim reakcijskim uvjetima.



Slika 14. Tautomerni oblici liganada

Snimljeni su infracrveni spektri liganada (dodaci 3 – 5), a najvažniji apsorpcijski maksimumi prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Apsorpcijski maksimumi u infracrvenim spektrima sintetiziranih liganada

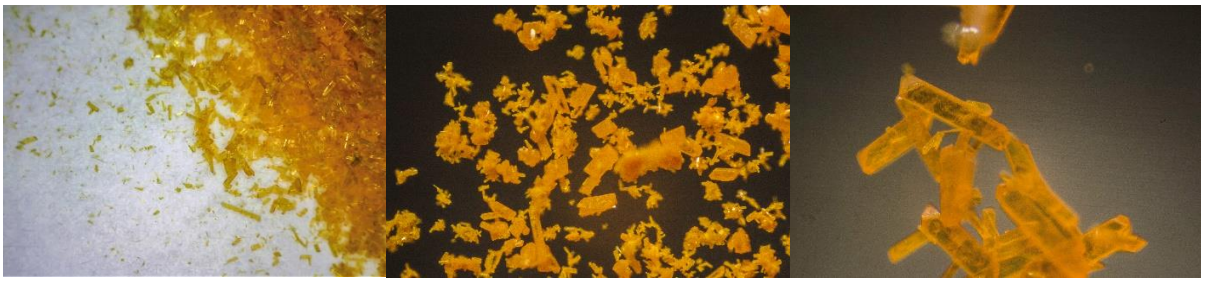
LIGAND	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}					
	ν(O–H)	**ν(N–H)**	**ν(C=O)**	**ν(C=N)**	**ν(C–OH)**	**ν(N–N)**
H_2SalHB	3446	3267	1672	1576	1242	1077
$H_2$4-OMeSalHB	3431	3229	1631	1578	1253	1083
H_2VanHB	3440	3183	1660	1600	1251	1076

Na temelju infracrvenih spektara ustanovljeno je da hidrazoni kristaliziraju u ketoaminskoj formi. Kod svih triju molekula uočena je oštra vrpca na oko 1600 cm^{-1} koja je pripisana istezanju karbonilne skupine, dok se vibracija imidne veze spregnuta s vibracijom amidne skupine javlja između 1580 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} ovisno o promatranoj molekuli, što je u skladu s literaturnim podacima za ovu klasu spojeva.[35,36]

4.2. Reakcije molibdena(VI) s hidrazonima

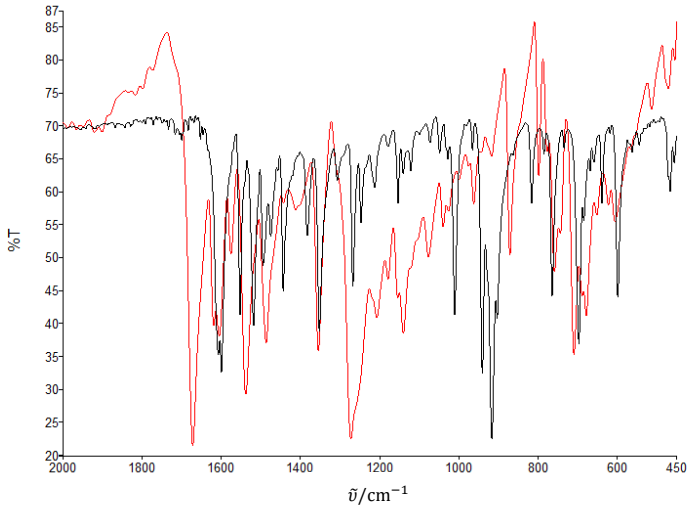
4.2.1. Reakcije u metanolu

Rezultat reakcija dioksо*bis*(pentan–2,4–dionato)molibdena(VI) s ligandom H_2SalHB pri sobnoj temperaturi, temperaturi vrenja reakcijske smjese i pri uvjetima solvotermalne sinteze pri 110 °C je žuta otopina iz koje hlapljenjem metanola nastaju žuto–narančasti kristali (slika 15).



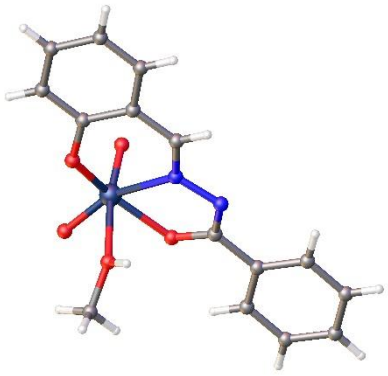
Slika 15. Produkt reakcije [$MoO_2(acac)_2$] s H_2SalHB u metanolu pri sobnoj temperaturi (lijevo), uz zagrijavanje (u sredini) i pri uvjetima solvotermalne sinteze (desno)

Produktima su snimljeni infracrveni spektri (dodatak 6) te je usporedbom snimljenih spektara utvrđeno da se u sva tri slučaja radi o istom spoju. Infracrveni spektar produkta je zatim uspoređen sa spektrom čistog liganda (slika 16) pri čemu je zaključeno da je u produktu ligand koordiniran na ion molibdena(VI) u enoliminskoj formi. Naime, maksimum koji se u spektru liganda nalazi pri 1672 cm^{-1}, a pripisan je istezanju C═O skupine, u spektru produkta nije prisutan. Isto vrijedi i za istezanje N─H skupine čiji je maksimum u spektru liganda uočen pri 3267 cm^{-1}.[36] Uočene su i dvije vrpce pri 940 i 916 cm^{-1} koje su pripisane istezanju Mo═O veza, što upućuje na to da je molibden zadržao oksidacijsko stanje +6.[37]



Slika 16. Preklapanje infracrvenog spektra produkta reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ i H_2SalHB u metanolu (crno) s infracrvenim spektrom liganda H_2SalHB (crveno) u području valnih brojeva od 2000 do 450 cm^{-1}

Informacije dobivene iz infracrvenog spektra potvrđene su rentgenskom strukturnom analizom, pri čemu je utvrđeno da je na MoO_2^{2+} jezgru ligand $SalHB^{2-}$ vezan tridentatno i to preko enolnog kisikova i imidnog dušikova atoma, kao i preko deprotonirane hidroksilne skupine iz salicilnog djela molekule. Oktaedarska koordinacija molibdena upotpunjena je koordiniranjem neutralne molekule otapala, tj. metanola, što je vidljivo na slici 17.



Slika 17. Molekulska struktura kompleksa $[MoO_2(SalHB)(MeOH)]$

Uzorak kompleksa podvrgnut je termičkoj analizi (dodatak 28) pri čemu je ustanovljeno da se kompleks raspada u tri veća koraka, kako je prikazano u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati termičke analize kompleksa $[MoO_2(SalHB)(MeOH)]$

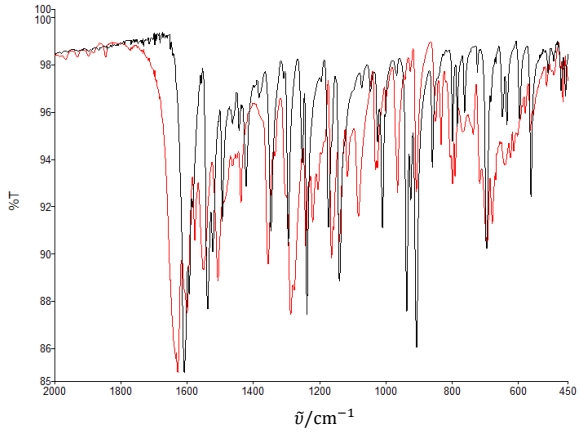
$[MoO_2(SalHB)(MeOH)]$	**temperaturni interval**	***w*(eksp.) / %**	***w*(izrač.) / %**
1. korak	192 − 209 °C	7,27	7,30
2. korak	301 – 313 °C	49,85	53,90
3. korak	313 – 397 °C		
ostatak nakon zagrijavanja	MoO_3	33,65	32,34

Na temelju ovih podataka ustanovljeno je da se prvi termički događaj prilikom zagrijavanja kompleksa odnosi na izlazak molekule koordiniranog otapala, dok u drugom i trećem termičkom događaju dolazi do potpunog raspada organskog djela kompleksa, odnosno liganda. Pretpostavka da nakon zagrijavanja zaostaje molibdenov(VI) oksid potvrđena je računski, a prisutnost molibdena u ostatku je dokazana kvalitativnim testom.

Kada se kao ligand koristi $H_2$4–OMeSalHB u reakcijama pri sobnoj i pri povišenoj temperaturi nakon približno pola sata počinje nastajati sitnokristalni talog narančaste boje koji je otfiltriran. Iz matičnica koje su svjetlo narančaste boje polaganim isparavanjem metanola kroz nekoliko dana nastaje istovjetni produkt. Rezultat reakcije u solvotermalnim uvjetima je bistra narančasta otopina iz koje nakon 12 sati kristalizira produkt. Produkti svih triju reakcija prikazani su na slici 18.

Slika 18. Produkti reakcija $[MoO_2(acac)_2]$ s $H_2$4–OMeSalHB u metanolu na sobnoj temperaturi (lijevo), pri temperaturi vrenja reakcijske smjese (u sredini) i pri uvjetima solvotermalne sinteze (desno)

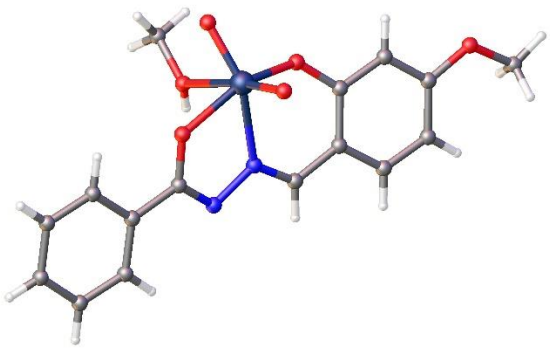
Usporedbom infracrvenih spektara produkata navedenih reakcija (dodatak 7) ustanovljeno je da se radi o istim produktima.



Slika 19. Usporedba infracrvenog spektra produkta reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ s ligandom $H_2$4–OMeSalHB u metanolu (crno) sa spektrom liganda $H_2$4–OMeSalHB (crveno) u području valnih brojeva od 2000 do 450 cm^{-1}

Usporedbom infracrvenih spektara produkta i liganda, kao i u prethodnom slučaju, uočen je izostanak vrpce pri 1631 cm^{-1}, što je pripisano prelasku liganda u enolniminsku formu. Također, dodatna je potvrda ove tvrdnje izostanak maksimuma pri 3229 cm^{-1}, koji odgovara istezanju N─H veze, što znači da je došlo do deprotoniranja amidnog dušika i nastanka iminske skupine. U infracrvenom spektru produkta je prisutan dublet pri 937 i 924 cm^{-1}, što potvrđuje da se molibden u kompleksu nalazi u oksidacijskom stanju +6.

U reakcijama pri sobnoj i pri povišenoj temperaturi te pri uvjetima solvotermalne sinteze na 110 °C nastali kristali nisu bili dovoljno dobre kvalitete za određivanje molekulske strukture metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Međutim, solvotermalnom sintezom pri 150 °C (koja je izvedena analogno onoj na 110 °C) dobiveni su kristali zadovoljavajuće kvalitete (slika 18), pa je na njima provedena rentgenska strukturna analiza te je određena molekulska struktura produkta (slika 19).



Slika 19**.** Molekulska struktura kompleksa $[MoO_2$(4–OMeSalHB)(MeOH)]

Ustanovljeno je da se ligand na metalni centar koordinira na isti način kao i $SalHB^{2-}$, odnosno preko deprotoniranog enolnog kisika, imidnog dušika i deprotonirane hidroksilne skupine, dok se koordinacijski poliedar Mo(VI) i u ovom slučaju upotpunjuje molekulom metanola koji je korišten kao otapalo.

Termička analiza (dodatak 29) pokazala je da se kompleks raspada u tri veća termalna događaja, kako je prikazano u tablici 4. Za sivi talog koji zaostaje nakon termičkog raspada je kvalitativnim kemijskim testom utvrđeno da sadrži molibden, a računski je potvrđeno da se radi o MoO_3.

Tablica 4. Rezultati termičke analize kompleksa $[MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)]$

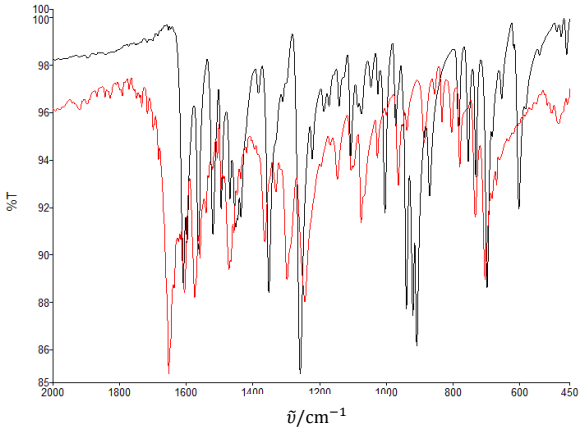
$[MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)]$	**temperaturni interval**	***w*(eksp.)** / %	***w*(izrač.) / %**
1. korak	160 – 212 °C	7,13	7,48
2. korak	301 – 313 °C	58,81	62,80
03. korak	313 – 509 °C		
ostatak nakon zagrijavanja	MoO_3	34,57	33,16

U prvom koraku, kao što je i očekivano dolazi do disocijacije molekule koordiniranog metanola, no ona počinje već pri 160 °C, što ukazuje na nešto manju termičku stabilnost kompleksa nego u slučaju kada je kao ligand korišten H_2SalHB. Što se tiče drugog i trećeg termičkog događaja, oni se odnose na raspad liganda, a događaju se u sličnom temperaturnom intervalu kao u prethodnom slučaju.

U slučaju trećeg liganda, H_2VanHB rezultat svih reakcija s $[MoO_2(acac)_2]$ je bistra, narančasta otopina iz koje polaganim isparavanjem metanola kroz nekoliko dana nastaju narančasti kristali, koji su prikazani na slici 20.

Slika 20. Produkti reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ i VanHB: pri sobnoj temperaturi (lijevo), pri povišenoj temperaturi (u sredini) i pri uvjetima solvotermalne sinteze (desno)

Usporedbom infracrvenih spektara produkata reakcija (dodatak 8) ustanovljeno je da u svim reakcijskim uvjetima nastaje isti produkt, čime se nastavlja trend uočen kada su kao ligandi korišteni H_2SalHB, odnosno $H_2$4–OMeSalHB. Usporedbom infracrvenog spektra produkta sa spektrom liganda također je uočen izostanak vrpce pri 1660 cm^{-1} pripisane istezanju C═O veze i vrpce pri 3183 cm^{-1} koja odgovara istezanju N─H veze, što upućuje na to da se ligand na metalni centar koordinirao u enoliminskoj formi. Vrpce koje su pripisane istezanju M═O veze, prisutne su i spektru ovog produkta (939 i 920 cm^{-1}) što upućuje da tijekom reakcije nije došlo do redukcije metalnog centra. Usporedba spektara je prikazana na slici 21.



Slika 19. Usporedba infracrvenog spektra produkta reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ s ligandom H_2VanHB u metanolu (crno) sa spektrom liganda H_2VanHB (crveno) u području valnih brojeva od 2000 do 450 cm^{-1}

Rentgenska strukturna analiza je i ovog puta potvrdila pretpostavke donesene na temelju infracrvenih spektara, bez bitnih razlika u načinu koordiniranja liganda na metalni centar (slika 22).

Slika 22. Molekulska struktura kompleksa [MoO_2(VanHB)(MeOH)]

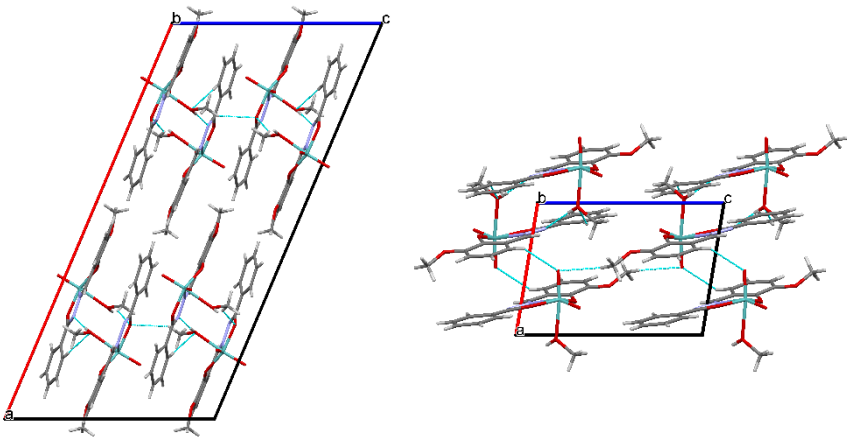
Termička analiza (dodatak 30) i u ovom je slučaju pokazala da se raspad kompleksa odvija u 3 koraka, kako je prikazano u tablici 5.

Tablica 5. Rezultati termičke analize kompleksa [MoO_2(VanHB)(MeOH)]

[MoO_2(VanHB)(MeOH)]	**temperaturni interval**	***w*(eksp.) / %**	***w*(izrač.) / %**
1. korak	101 – 132 °C	6,01	7,48
2. korak	152 – 269 °C	63,435	67,87
3. korak	269 – 591 °C		
ostatak nakon zagrijavanja	MoO_3	30,81	33,61

Prvi korak opet se odnosi na izlazak koordinirane molekule metanola i to pri nižoj temperaturi nego u prethodnim slučajevima, dok se drugi i treći korak odnose na raspad liganda u sličnom temperaturnom intervalu kao i kod prva dva slučaja. Nakon pokusa zaostaje sivi prah koji daje pozitivan kvalitativni test na molibden, a pretpostavka da se radi o MoO_3 potvrđena je računom.

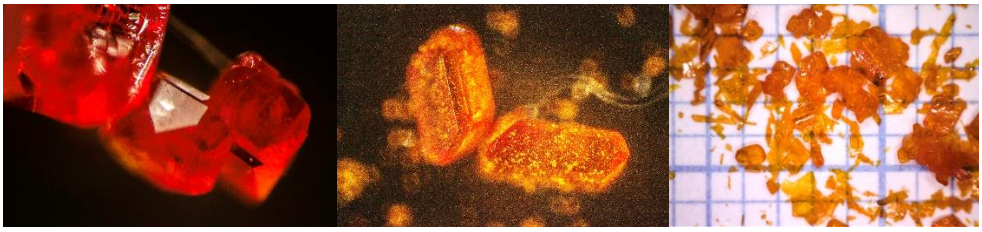
Kompleks [MoO_2(VanHB)(MeOH)] od prije je poznat u literaturi[38], no u okviru ovog rada izoliran je novi polimorf koji nije opisan u literaturi. Literaturno poznati polimorf pripada monoklinskom kristalnom sustavu (prostorna grupa *C*2/c), dok novi polimorf pripada triklinskom (*P*-1) (slika 23).



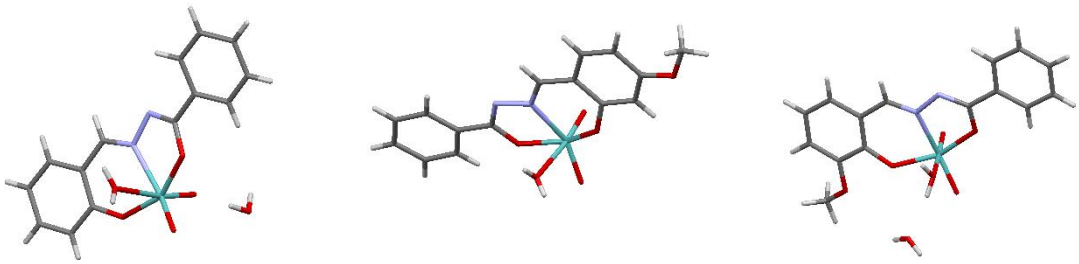
Slika 23. Prikaz molekulskih struktura dviju polimorfnih formi kompleksa $[MoO_2(VanHB)(MeOH)]$ Lijevo: monoklinski i desno: triklinski. Oba prikaza su duž kristalografske osi b, a vodikove veze prikazane su isprekidanim tirkiznim crtama.

4.2.2. Reakcije u acetonitrilu

Reakcijom $[MoO_2(acac)_2]$ s odgovarajućim ligandom u acetonitrilu nastaju narančaste do crvene otopine iz kojih polaganim hlapljenjem otapala kroz tjedan dana nastaje kristalni produkt (slika 24). Kod sva tri upotrjebljena liganda produkt je značajno topljiviji od produkta nastalog u metanolu. Svi produkti podvrgnuti su pokusu difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu te su određene njihove kristalne i molekulske i strukture, prikazane na slici 25.



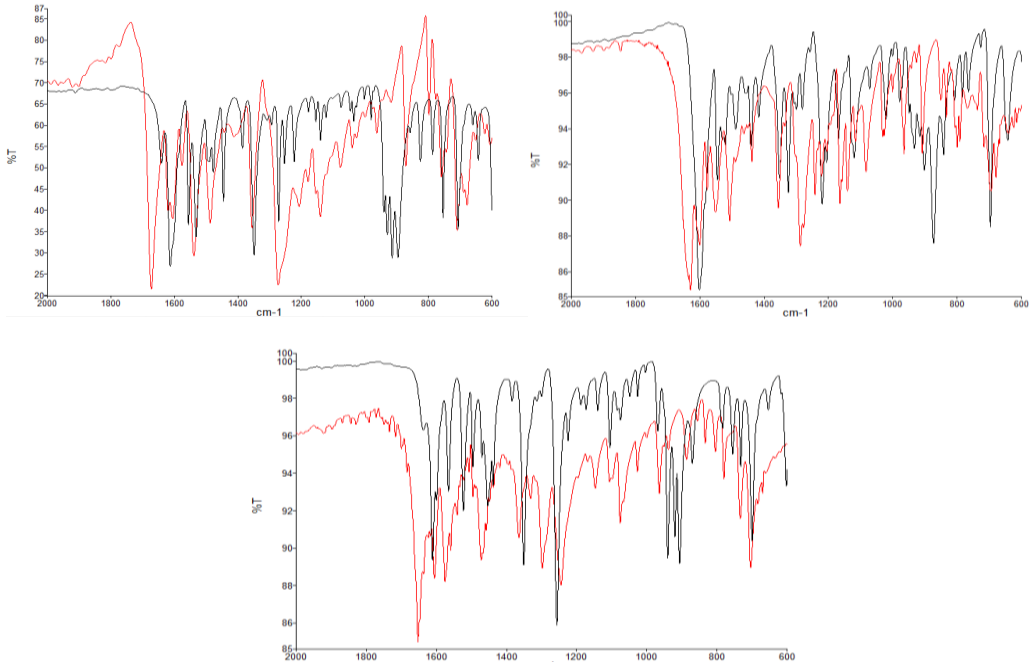
Slika 24. Produkti reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ s: H_2SalHB (lijevo), $H_2$4–OMeSalHB (u sredini) i s H_2VanHB (desno)



Slika 25. Molekulska strukture produkta reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ s H_2SalHB (lijevo) $H_2$4–OMeSalHB (u sredini) i H_2VanHB (desno) u acetonitrilu

Rentgenska strukturna analiza je pokazala da u reakciji $[MoO_2(acac)_2]$ s odgovarajućim ligandom u acetonitrilu nastaje mononuklearni kompleks u kojem je ligand na molibden tridentatno koordiniran, kao i u slučaju reakcija u metanolu. Na šesto koordinacijsko mjesto vezana je molekula vode, a ne molekula acetonitrila. Ovi rezultati ukazuju na to da acetonitril nije dovoljno jaka Lewisova baza da bi se koordinirao na molibdenov ion. Budući da reakcije nisu provedene u inertnim uvjetima, ovaj rezultat je zapravo i očekivan. Međutim, isti produkti nastaju i u slučaju kada je kao otapalo korišten svježe osušen i destiliran acetonitril, pa je pretpostavljeno da su dovoljni tragovi vlage iz zraka, budući da reakcija nije izvedena u inertnoj atmosferi.

Zanimljivo je za primijetiti da su produkti reakcija s H_2SalHB i H_2VanHB monohidrati, dok u kristalnoj rešetci produkta reakcije s $H_2$4–OMeSalHB nema kristalne vode. Snimljeni su infracrveni spektri produkata (dodaci 9 – 11) i uspoređeni sa spektrima liganada, što je prikazano na slici 26, a najvažniji maksimumi dani su u tablici 6. Iz infracrvenih spektara je vidljivo da su i ovom slučaju ligandi na metalni centar koordinirani u enoliminskoj formi.



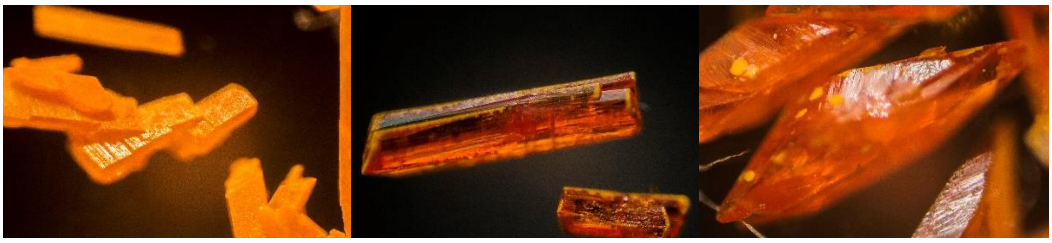
Slika 26. Preklapanje infracrvenih spektara liganda (crveno) i produkta reakcije $[MoO_2(acac)_2]$s ligandom u acetonitrilu (crno): H_2SalHB (gore lijevo), $H_2$4–OMeSalHB (gore desno) i H_2VanHB (dolje)

Tablica 6. Važniji maksimumi u infracrvenim spektrima produkata reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ s ligandima H_2SalHB, $H_2$4-OMeSalHB i H_2VanHB u acetonitrilu.

KOMPLEKS	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}			
	ν(O–H)	ν(C=N)	ν(N–N)	ν (Mo=O)
[MoO_2(SalHB)(OH_2)]	3486	1639	1074	948, 915
[MoO_2(4–OMeSalHB)(OH_2)]	3448	1600	1071	937, 927
[MoO_2(VanHB)(OH_2)]	3486	1613	1075	926, 915

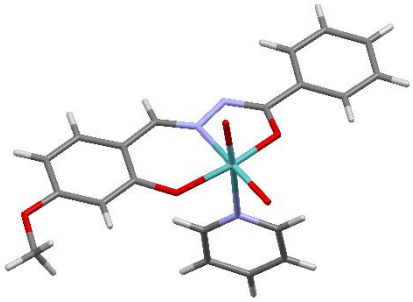
4.2.3. Reakcije u metanolu uz dodatak piridina

Ako se reakcije [$MoO_2(acac)_2$] s ligandima provode u metanolu uz dodatak piridina, nastaje žuta otopina u slučaju H_2SalHB, odnosno narančasta do crvena otopina u slučaju druga dva liganda. Polaganim isparavanjem otapala nastaju intenzivno žuti, odnosno crveni kristali prikazani na slici 27.



Slika 27. Produkti reakcija [$MoO_2(acac)_2$] u metanolu uz dodatak piridina s: H_2SalHB (lijevo), $H_2$4–OMeSalHB (u sredini) i H_2VanHB (desno)

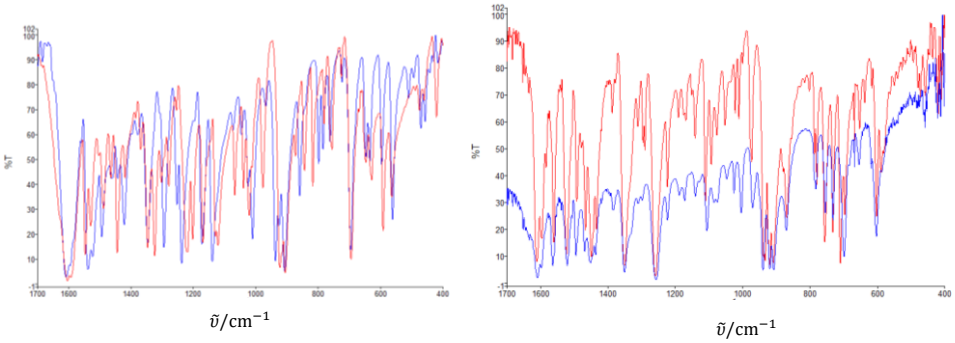
Rentgenska strukturna analiza produkta reakcije s $H_2$4–OMeSalHB i pokazala je da se ponovno radi o mononuklearnom kompleksu u kojem je ligand tridentatno vezan na MoO_2^{2+} jezgru, a na šesto koordinacijsko mjesto je vezana molekula piridina kao neutralni, monodentatni ligand (slika 28).



Slika 28. Molekulska struktura kompleksa [MoO_2(4–OMeSalHB)py]

Infracrveni spektri produkata (dodaci 12 – 14) ukazuju na to da je ligand u sva tri slučaja vezan u enoliminskoj formi, što je zaključeno na temelju izostanka maksimuma koji odgovaraju

istezanju karbonilne skupine i istezanju N─H veze. Spektri produkata reakcija $[MoO_2(acac)_2]$ s ligandima H_2SalHB i H_2VanHB preklopljeni su sa spektrima produkata reakcija u metanolu (slika 29) kako bi se vidjelo postoji li razlika i je li došlo do koordiniranja molekule piridina. U oba spektra produkata reakcija s piridinom uočen je maksimum pri 1580 cm^{-1}, koji odgovara istezanju C═N dvostruke veze piridina. Isti maksimum nije prisutan u kompleksima $[MoO_2(L)(MeOH)]$, što upućuje na to da u sastav kompleksa ulazi i molekula piridina.



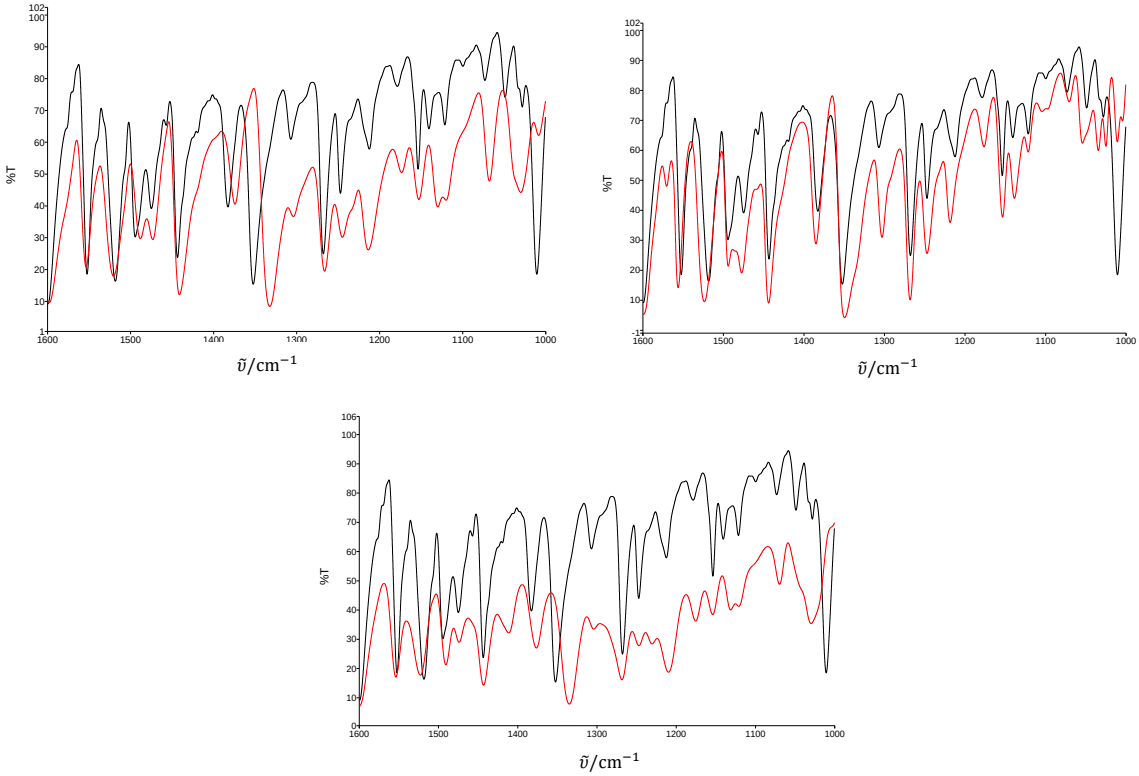
Slika 29. Usporedba infracrvenih spektra produkta reakcija $[MoO_2(acac)_2]$ s ligandima H_2SalHB (lijevo) i H_2VanHB (desno) u metanolu uz dodatak i bez dodatka piridina u rasponu od 1700 cm^{-1} do 450 cm^{-1}. Spektri kompleksa $[MoO_2(L)(MeOH)]$ prikazani su plavom bojom, a kompleksa $[MoO_2(L)py]$ crvenom bojom.

Uspoređujući iskorištenja reakcija kompleksiranja (dodatak 1) uočeno je da su sinteze provođene u metanolu u pravilu rezultirale boljim iskorištenjem od onih provedenih u acetonitrilu. Ispitivanje topljivosti (dodatak 2) pokazalo je da su svi kompleksi puno bolje topljivi u acetonitrilu nego u metanolu, što je u konačnici rezultiralo i manjim iskorištenjem reakcija provedenih u acetonitrilu. Također je uočeno da su kompleksi s ligandom 4–OMeSalHB^{2-} najmanje topljivi, pa je iskorištenje reakcije najveće. Zanimljivo je za primijetiti kako su topljivosti priređenih kompleksa Mo(VI) s ligandima analogne topljivostima samih liganada. Tako je $H_2$4–OMeSalHB najmanje topljiv u metanolu (cca. 2,5 $mgmL^{-1}$), a slijedi ga H_2SalHB (cca. 4 $mgmL^{-1}$), dok je H_2VanHB dobro topljiv u metanolu (5 $mgmL^{-1}$), a topljivosti izoliranih kompleksa prate ovaj trend.

4.2.4. Reakcije izmjene neutralnog liganda

Reakcije izmjene neutralnog liganda, tj. koordinirane molekule otapala izvedene su na dva načina. U prvom slučaju je mala količina uzorka otopljena u jednom od otapala (EtOH, *n*–PrOH, *n*–BuOH, *t*–BuOH, piridin, *α*–pikolin ili *γ*–pikolin). Tako dobivena otopina je ostavljena stajati, pri čemu isparavanjem otapala dolazi do kristalizacije produkta. U drugom slučaju je mala količina uzorka izložena parama otapala u trajanju od 24 sata, nakon čega je produkt izoliran. Svim produktima snimljeni su infracrveni spektri, te su podvrgnuti rentgenskoj strukturnoj analizi na polikristalnom uzorku, a u pojedinim slučajevima i termogravimetrijskoj analizi.

Usporedba difraktograma praha uzoraka produkata dobivenih otapanjem i izlaganjem parama otapala kompleksa $[MoO_2(SalHB)(MeOH)]$ s difraktogramom samog kompleksa (dodaci 37 – 40) pokazala je značajne razlike, što upućuje na to da se izolirani produkti razlikuju od početnog kompleksa. Produktima su snimljeni infracrveni spektri (dodaci 15 – 18) koji se u slučaju kada su kao otapalo korišteni alkoholi značajno ne razlikuju od spektra polaznog kompleksa. Međutim, u spektrima produkata u kojima su kao otapala korištene dušikove baze primjećuju se izvjesne razlike, kao što je vidljivo na slici 29.



Slika 29. Preklapanje infracrvenog spektra kompleksa [MoO_2(SalHB)(MeOH)] s produktom dobivenim otapanjem u piridinu (gore lijevo), *α*–pikolina (gore desno) i *γ*–pikolina (dolje) u području valnih brojeva od 1600 do 1000 cm^{-1}. Spektri produkata prikazani su crvenom bojom

U spektru produkta dobivenog otapanjem u piridinu, ili izlaganjem njegovim parama može se uočiti pomak maksimuma pri 1353 cm^{-1} prema manjim valnim brojevima (1339 cm^{-1}). Maksimum je pripisan istezanju C–N veze, a pomak upućuje na dodatnu C–N iz piridinskog, odnosno pikolinskog prstena.[37] U slučaju kada je kao otapalo korišten *α*–pikolina vidljiv je isti pomak ali puno manji – svega 5 cm^{-1}, dok je kod *γ*–pikolina maksimum prisutan pri 1335 cm^{-1}.

Na temelju ovih podataka i usporedbom s literaturnim podacima, te s rezultatima termogravimetrijske analize zaključeno je da u svim navedenim slučajevima otapanja kompleksa [MoO_2(SalHB)(MeOH)], kao i u slučaju izlaganja parama otapala dolazi do zamjene koordinirane molekule metanola molekulom korištenog otapala, što je vidljivo i po promjeni boje uzorka, koja postaje intenzivnija.

Kod otapanja kompleksa [MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)] u alkoholima usporedbom difraktograma praha uzoraka (dodaci 41, 43), kao i u slučaju izlaganja parama alkohola ustanovljeno je da kada su kao otapalo upotrijebljeni etanol i propanol dolazi do promjene na kompleksu. Kada su kao otapalo korišteni *n*–butanol i *t*–butanol do promjena nije došlo. U

slučaju kada su korištene dušikove baze (dodaci 42, 44), svi pokusi rezultiraju promjenama na kompleksu. Infracrveni spektri produkata (dodaci 19 – 22) u slučaju alkohola ne pokazuju značajnije pomake maksimuma. U reakcijama s dušikovim bazama javlja se novi maksimum pri 1323 cm^{-1} u slučaju piridina, 1328 cm-1 u slučaju *γ*–pikolina, odnosno pri 1339 cm^{-1} u slučaju *α*–pikolina, a koji je već ranije pripisan istezanju C−N veze piridina.

Difraktogrami praha uzoraka produkata dobivenih otapanjem kompleksa $[MoO_2(4-OMeSalHB)(MeOH)]$ u piridinu i izlaganjem parama istog uspoređeni su s difraktogramom generirani iz podataka rentgenske strukturne analize na jediničnom kristalu (dodatak 45), pri čemu je zaključeno da se radi o istom spoju, što jasno ukazuje na to da je u oba slučaja došlo do zamjene koordinirane molekule metanola molekulom piridina.

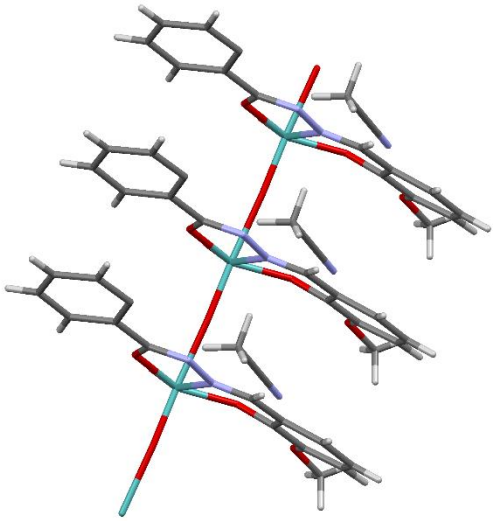
U slučaju otapanja $[MoO_2(VanHB)(MeOH)]$ alkoholima, kao i kod izlaganja istog kompleksa parama alkohola, usporedbom difraktograma praha uzoraka (dodaci 46 i 48) zaključeno je da se u svim slučajevima osim kod *n*–PrOH produkt razlikuje od polaznog kompleksa. Isto je uočeno i u slučaju dušikovih baza (dodaci 47 i 49). Pretpostavka da se koordinirana molekula metanola zamjenjuje molekulom korištenog otapala potvrđena je termogravimetrijskom analizom (dodatak 31), a odabrani rezultati su prikazani u tablici 7.

Tablica 7. Rezultati prvog koraka termičke analize produkata otapanja kompleksa $[MoO_2(VanHB)(MeOH)]$ u alkoholima i dušikovim bazama, te izlaganja istog parama otapala

	EtOH	***n*–PrOH**	***n*–BuOH**	***t*–BuOH**
temperaturni interval	123 – 139 °C	141 – 153 °C	96 – 104 °C	96 – 104 °C
***w*(eksp.) / %**	9,65 %	6,21 %	18,29 %	18,17 %
***w*(izrač.) / %**	11,46 %	14,45 %	17,24 %	17,24 %

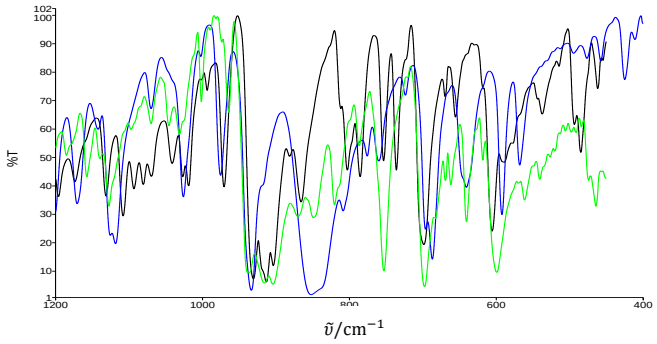
Infracrveni spektri produkata (dodaci 23 – 26) konzistentni su s dosadašnjim slijedom: u slučaju alkohola nema značajnijih promjena, dok se u slučaju dušikovih baza uočava maksimum 1330 cm^{-1} kada je kao otapalo korišten piridin, pri 1347 cm^{-1} *α*–pikolin, odnosno pri 1334 cm^{-1} u slučaju *γ*–pikolina, što ukazuje na C−N iz korištene baze.

Otapanje $[MoO_2(VanHB)(MeOH)]$ u acetonitrilu dalo je zanimljive rezultate. Naime, iz otopine isparavanjem acetonitrila kristaliziraju smeđe iglice, za koje je rentgenskom strukturnom analizom ustanovljeno da se radi o polimeru čiji se sastav može opisati formulom $[MoO_2(VanHB)]_n \cdot nCH_3CN$ (slika 30).



Slika 30. Molekulska struktura polimernog kompleksa $[MoO_2(VanHB)]_n \cdot nCH_3CN$

Sličan trend uočen je i u slučaju druga dva polazna spoja, međutim kod njih nije bilo moguće izolirati jedinične kristale podobne za rentgensku strukturnu analizu. Snimljeni su im infracrveni spektri i uspoređeni sa spektrom $[MoO_2(VanHB)]_n \cdot nCH_3CN$. U spektrima je uočen izostanak maksimuma pri 940 i 916 cm^{-1}, a koji su pripisani istezanju Mo═O veza u *cis* položaju MoO_2^{2+} jezgre karakteristične za mononuklearne kompleksa Mo(VI). U spektru kompleksa s $VanHB^{2-}$ kao ligandom uočena su tri maksimuma pri 930, 915 i 904 cm^{-1} karakteristična za istezanje Mo–O veze u polimernim kompleksima.[37] Preklapanjem spektara je ustanovljeno da i spektar produkta otapanja $[MoO_2(SalHB)(MeOH)]$ sadrži iste maksimume, dok u slučaju kompleksa s ligandom $4–OMeSalHB^{2-}$ oni izostaju. Može se pretpostaviti da u slučaju $SalHB^{2-}$ također nastaje polimerni kompleks, dok kada se kao ligand koristi $4–OMeSalHB^{2-}$ ne dolazi do polimerizacije. Rezultati preklapanja prikazani su na slici 31.



Slika 31. Usporedba infracrvenog spektra $[MoO_2(VanHB)]_n \cdot nCH_3CN$ (crno) sa spektrima produkata otapanja $[MoO_2(SalHB)(MeOH)]$ (zeleno) i $[MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)]$ (plavo) u acetonitrilu u području valnih brojeva 1200 cm^{-1} – 400 cm^{-1}

5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada priređeno je 29 kompleksa molibdena(VI) s tri derivata salicilaldehid benzoilhidrazona kao ligandima. Ispitani su uvjeti nastajanja kompleksa u različitim otapalima i pri različitim reakcijskim uvjetima. Kompleksima $[MoO_2(L)(D)]$ (L = salicilaldehid benzoilhidrazon, salicilaldehid 4–metoksibenzoilhidrazon ili salicilaldehid 3–metoksibenzoilhidrazon, D = MeOH ili H_2O), $[MoO_2(L_2)py]$ (L_2 = salicilaldehid 4–metoksibenzoilhidrazon) i $[MoO_2(L_3)]_n \cdot nCH_3CN$ (L_3 = salicilaldehid 3–metoksibenzoilhidrazon) određena je molekulska i kristalna struktura, dok su ostali kompleksi identificirani na temelju podataka termičke analize, infracrvenih spektara, kao i rezultata difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Na temelju rezultata istraživanja može se zaključiti:

1. U reakcijama liganada s $[MoO_2(acac)_2]$ u metanolu bilo je moguće izolirati mononuklearne komplekse opće formule $[MoO_2(L)(MeOH)]$. Mononuklearni produkti nastaju neovisno o reakcijskim uvjetima.
2. Ukoliko se u reakcijsku smjesu u metanolu doda piridin, dolazi do zamjene molekule metanola i na šesto koordinacijsko mjesto u *trans* položaju prema kisikovom atomu iz MoO_2^{2+} skupine veže se piridin.
3. Molekulu metanola bilo je moguće zamijeniti s ROH (R = $–C_2H_5$, $–C_3H_7$, $–C_4H_9$, *t*–C_4H_9) ili piridinom, *α*–pikolinom, odnosno *γ*–pikolinom u slučaju kada se radilo o kompleksu $[MoO_2(SalHB)(MeOH)]$. Do zamjene na $[MoO_2(4{-}OMeSalHB)(MeOH)]$ nije došlo kada je korišten *n*–butanol ili *t*–butanol, odnosno *n*–propanol kada se radilo o kompleksu $[MoO_2(VanHB)(MeOH)]$.

Navedeni rezultati upućuju na zaključak da je veza Mo–O(MeOH) slaba, a posljedica je *trans*–utjecaja kisikovog atoma iz MoO_2^{2+} skupine. Izostanak izmjene s *n*–butanolom i *t*–butanolom u slučaju $[MoO_2(4{-}OMeSalHB)(MeOH)]$, odnosno *n*–propanolom u slučaju $[MoO_2(VanHB)(MeOH)]$ zahtjeva dodatna ispitivanja.

4. Reakcije koje su provedene u acetonitrilu kao potencijalnom donorskom, neutralnom ligandu rezultirale su kompleksima opće formule $[MoO_2(L)(OH_2)]$, što upućuje na preferirani afinitet Mo(VI) prema *O*− donorskim u odsutnosti jakih *N*− donorskih baza kao što su npr. piridin, odnosno derivati pikolina.
5. Kompleksi s ligandima $SalHB^{2-}$ i $VanHB^{2-}$ dobiveni otapanjem u acetonitrilu su polimerne molekule, što je potvrđeno rentgenskom strukturnom analizom i infracrvenom spektroskopijom. U slučaju $4–OMeSalHB^{2-}$ na temelju svih analitičkih

podataka možemo zaključiti da se najvjerojatnije radi o monomernoj molekuli, budući da je u infracrvenom spektru opažena prisutnost vrpci koje su pripisane MoO_2^{2+} skupini.

Razlozi navedenog ponašanja najvjerojatnije su posljedica elektronskih utjecaja supstituenata na benzaldehidnom dijelu molekule.

6. LITERATURNA VRELA

1. H. Bortels, Arch. *Mikrobiol.*, **1** (1930) 333-342.

2. G. Schwarz, *CMLS*, **62** (2005) 2792-2810.

3. E. I. Stiefel, *Pure & Appl Chem.*, **70** (1998) 889-896.

4. S. Pasayt, S. P. Dash, Saswati, P. K. Majhi, Y. P. Patil, M. Nethaji, H. R. Dashm S. Das, R. Dinda, *Polyhedron*, **38** (2012) 198-204.

5. M. L. Liu, J. M. Dou, J. Z. Cui, D. C. Li, D. Q. Wang, *J. Mol. Structure, **1011** (2012) 140-144.*

6. A. Bjelopetrović, M. Cindrić, V. Vrdoljak, G. Pavlović, *A. Crystall. S. A*, **71** (2015) 449.

7. Y. Lei, Q. Yang, G. Chen, Q. Yang, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, **44** (2014) 590-597.

8. Huheey, JE, *Inorganic Chemistry* 4th ed. Harper Collins, New York, 1993.

9. B. K . Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rew.*, **96** (1996) 2983-3012.

10. G. D'Errico, A. Di Salle, F. La Cara, M. Rossi, R. Cannio, *J. Bacteriol.*, **188** (2006) 694-701.

11. M. S. Brody, R. Hille, *Biochemistry*, **38** (1999) 6668-6677.

12. M. S. Brody, R. Hille, *Biochem. Et. Biphys. Acta*, **1253**, (1995) 133-135.

13. E. Karakes, H. L. Wilson, T. N. Graft, S. Xiang, S. Jarmillo-Busquets, K. V. Rajagopalan, C. Kisker, *J. Biol. Chem.I*, **280** (2005) 33506-33515.

14. R. Hille, J. Retey, U. Bartlewski-Hof, W. Reichenbecher, B. Schink, *FEMS Microbiology Rewievs*, **22** (1998) 489-501.

15. M. E. Furrow, A. G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 5436-5445.

16. M. Shakdofa, M. H. Shtaiwi, N. M. Morsy, T. M. A. Abdel-rassel, *Main Group Chemistry*, **13** (2014) 187-218.

17. J. A. McCleverty, T. J. Meyer, *Comprehensive Coordination Cemistry II*, Elsevier Pergamon, 2003.

18. S. Gao, X. F. Zhang, L. H. Huo, H. Zhao, *A. Crystall.., Sect. E: Struct. Rep. Online* (2004), **60**, 1731.

19. J. Reedijk, P. H. M. Loman, *Pharmaceutisch Weekbland*, **7** (1985) 173-180.

20. A. A. Grinderg, *Izv. Inst. Izucheniyu Platiny* **10** (1926) 50.

21. J. K. Burdett, T. A. Albright, *Inorg. Chem.,* **18** (1979) 2112.

22. R. Dinda, S. Ghosh, L. R. Falvello, M. Tomas, T. C. V+W. Mak, *Polyhedron*, **25** (2006) 2375-2382.

23. S. Pasayat, S. P. Dash, S. Majumder, R. Dinda, E. Sinn, H. Stoeckli-Evans, S. Mukhopadhyay, S. K . Bhutia, P. Mitra, *Polyhedron*, **25** (2014) 198-205.

24. N. Y. Jin, *J. Coord. Chem.,* **65** (2012) 4013.

25. S. S. Qian, M. M. Zhen, Y. Zhao, N. Zang, Z. L. You, H. L. Zhu, *J. Chil. Chem. Soc.*, **58** (2013) 1647.

26. M. Bagherzadeh, M. M. H. Manjili, A. Ghanbarpour, Č. K. Woo, *Inorg. Chim. Act.,* **61** (2014) 411.

27. N. Y. Jin, *J. Coord. Chem.,* **65** (2012) 4013-4022.

28. X. Q. He, *J. Coord. Chem.,* **66** (2013) 966-976.

29. Y. M. Cui, Y. Wang, Y. J. Cai, X. J. Long, W. Chen, *J. Coord. Chem.*, **66** (2013) 2325-2334.

30. S. N. Rao, K. N. Munshi, N. N. Rao, M. M. Bhadhade, E. Suresh, *Polyhedron*, **18** (1999) 2491-2497.

31. M. Herbert, E. Alvarez, D. J. Cole-Hamilton, F. Montilla, A. Galindo, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 5933-5935.

32. Y. Y. Han, *J. Chil. Chem. Soc.*, **58** (2013) 3.

33. M. Leigh, D. J. Raines, C. E. Castillo, A. K. Duhme-Klair, *Chem. Med. Chem.*, **6** (2011) 1107-1118.

34. A. A. Aruffo, T. B. Murphy, D. K. Johnson, N. J. Rose, V. Schomaker, *Inorg. Chim. Acta, **67** (1982) 25-27.*

35. P. Krishnamoorthy, P. Sathyadevi, P. T. Muthiah, N. Dharmmaraj, *RCS Adv.*, **2** (2012) 12190-12203.

36. K. Užarević, G. Pavlović, M. Cindrić, *Polyhedron*, **52** (2013) 294-300.

37. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, 6th ed, Wiley, 2009.

38. I. Sheikhshoaie, V. Langer, S. A. Yasrebi, *Acta Crystall., Sect.E: Struct. Rep. Online*, **67** (2011), 839.

7. DODATAK

Dodatak 1. Iskorištenja reakcija

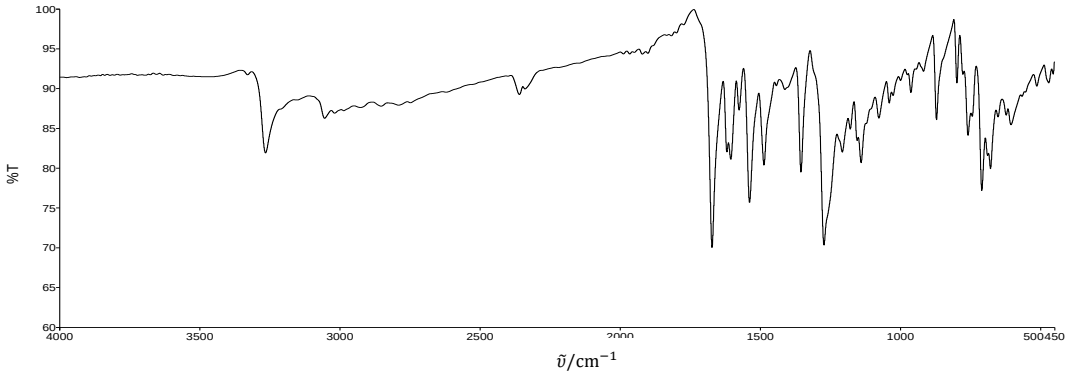
KOMPLEKS	SOBNA TEMPERATURA	POVIŠENA TEMPERATURA	SOLVOTERMALNII UVJETI
[MoO_2(SalHB)(MeOH)]	38 %	76 %	80 %
[MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)]	74 %	80 %	77 %
[MoO_2(VanHB)(MeOH)]	33 %	41 %	70 %
[MoO_2(SalHB)(OH_2)] · H_2O	*	53 %	*
[MoO_2(4–OMeSalHB)(OH_2)]	*	45 %	*
[MoO_2(VanHB)(OH_2)] · H_2O	*	45 %	*
[MoO_2(4–OMeSalHB)py]	*	74 %	*

* Reakcije nisu provedene

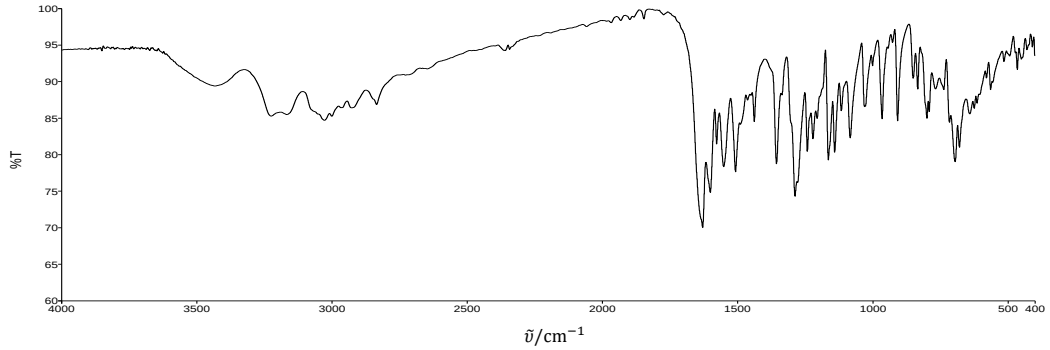
Dodatak 2. Topljivost izabranih produkata na sobnoj temperaturi

KOMPLEKS	MeOH	EtOH	*n*–PrOH	*n*–BuOH	*t*–BuOH	CH_3CN	piridin
[MoO_2(SalHB)(MeOH)]	dobro topljiv	dobro topljiv	dobro topljiv	slabo topljiv	slabo topljiv	odlično topljiv	odlično topljiv
[MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)]	slabo topljiv	slabo topljiv	slabo topljiv	slabo topljiv	slabo topljiv	dobro topljiv	odlično topljiv
[MoO_2(VanHB)(MeOH)]	dobro topljiv	dobro topljiv	dobro topljiv	dobro topljiv	slabo topljiv	odlično topljiv	odlično topljiv
[MoO_2(SalHB)(OH_2)] · H_2O	dobro topljiv	dobro topljiv	dobro topljiv	dobro topljiv	slabo topljiv	odlično topljiv	odlično topljiv
[MoO_2(4–OMeSalHB)(OH_2)]	slabo topljiv	slabo topljiv	slabo topljiv	slabo topljiv	slabo topljiv	odlično topljiv	odlično topljiv
[MoO_2(VanHB)(OH_2)] · H_2O	dobro topljiv	dobro topljiv	dobro topljiv	dobro topljiv	slabo topljiv	dobro topljiv	odlično topljiv
[MoO_2(4–OMeSalHB)py]	slabo topljiv	slabo topljiv	slabo topljiv	slabo topljiv	slabo topljiv	odlično topljiv	odlično topljiv

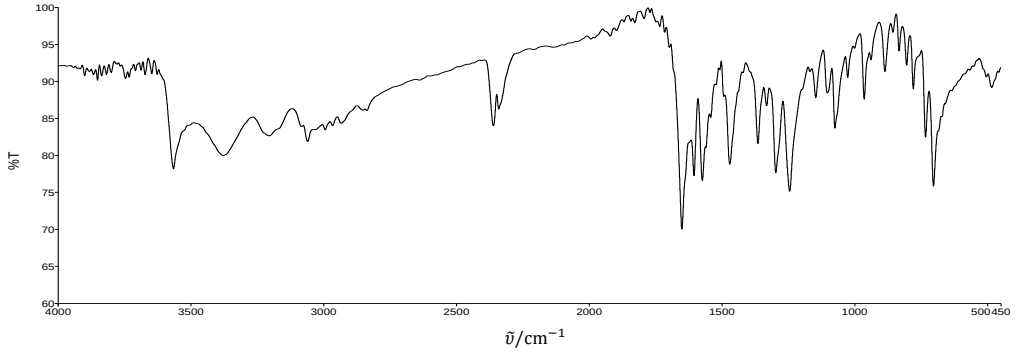
Dodatak 3. Infracrveni spektar liganda H_2SalHB



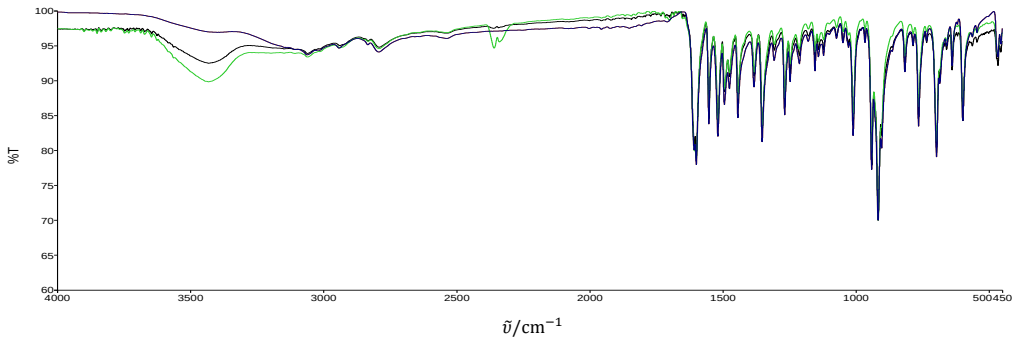
Dodatak 4. Infracrveni spektar liganda $H_2$4–OMeSalHB



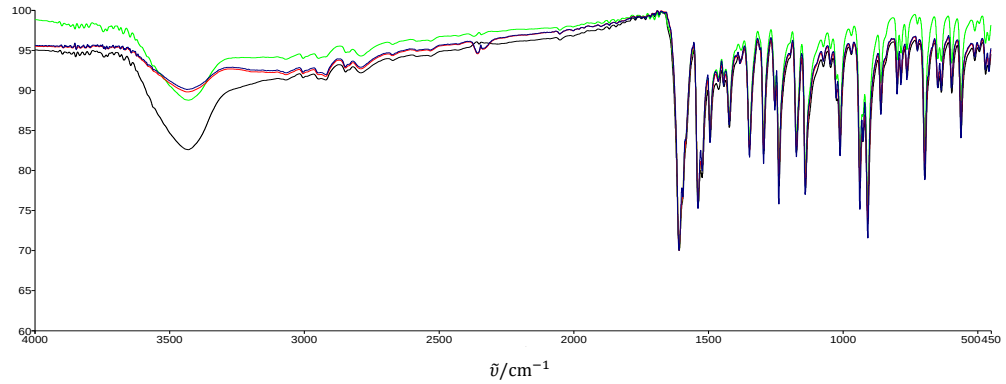
Dodatak 5. Infracrveni spektar liganda H_2VanHB



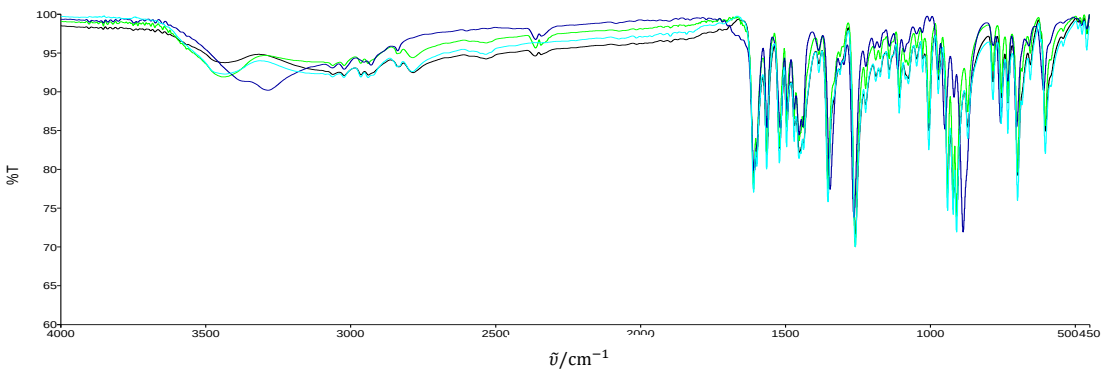
Dodatak 6. Infracrveni spektri produkata reakcije [$MoO_2(acac)_2$] i H_2SalHB u metanolu: na sobnoj temperaturi (plavo), pri temperaturi vrenja reakcijske smjese (crno) i u uvjetima solvotermalne sinteze (zeleno)



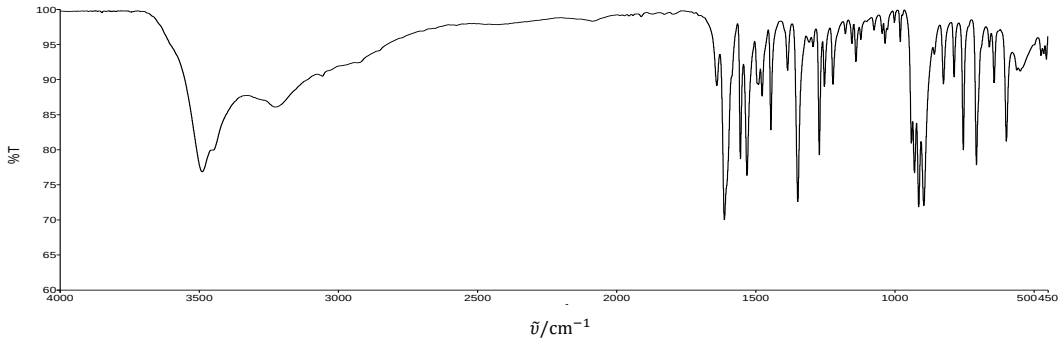
Dodatak 7. Usporedba infracrvenih spektara produkata reakcije [$MoO_2(acac)_2$] i $H_2$4–OMeSalHB u metanolu: na sobnoj temperaturi (zeleno), na povišenoj temperaturi (plavo), te u uvjetima solvotermalne sinteze na 110 °C (crno) i 150 °C (crveno)



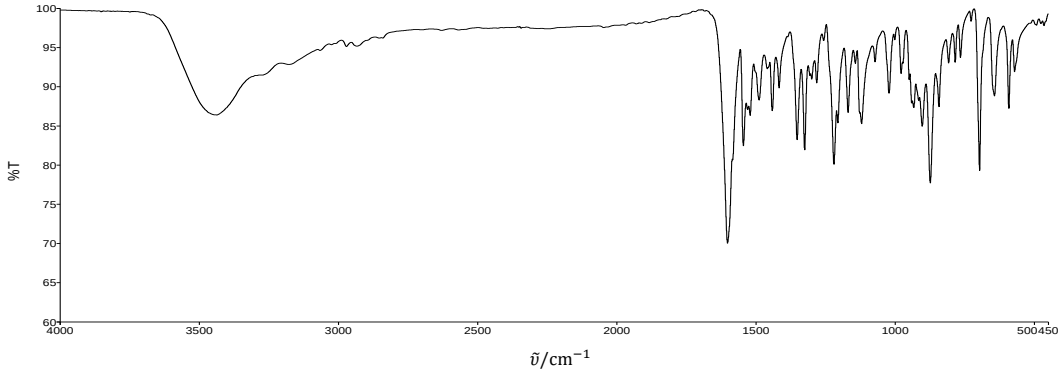
Dodatak 8. Usporedba infracrvenih spektara produkata reakcije [$MoO_2(acac)_2$] i VanHB u metanolu: na sobnoj temperaturi (zeleno), na povišenoj temperaturi (plavo), te u uvjetima solvotermalne sinteze na 110 °C (crno) i 150 °C (crveno)



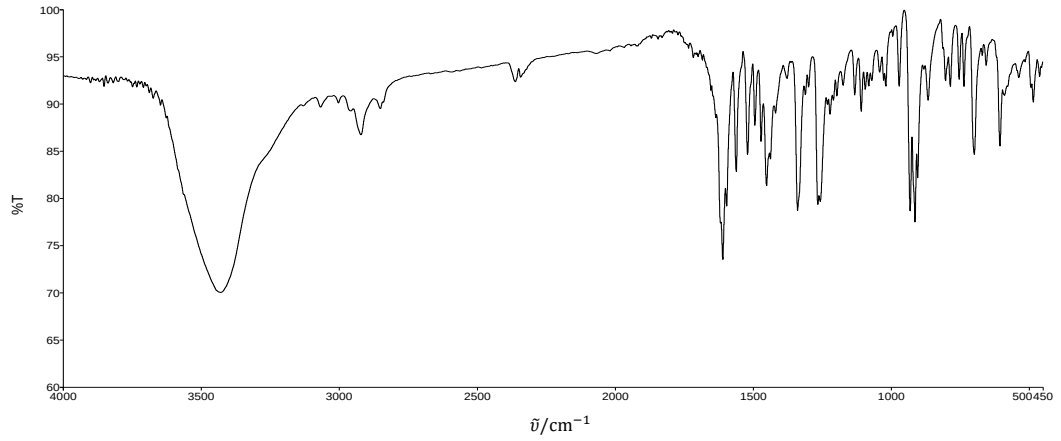
Dodatak 9. Infracrveni spektar $[MoO_2(SalHB)(OH_2)] \cdot H_2O$, produkta reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ i H_2SalHB u acetonitrilu



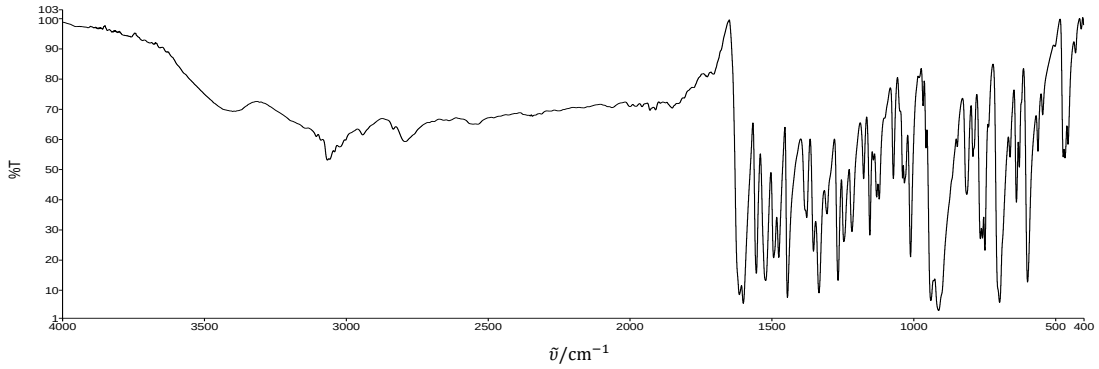
Dodatak 10. Infracrveni spektar $[MoO_2(4–OMeSalHB)(OH_2)]$, produkta reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ i $H_2$4-OMeSalHB u acetonitrilu



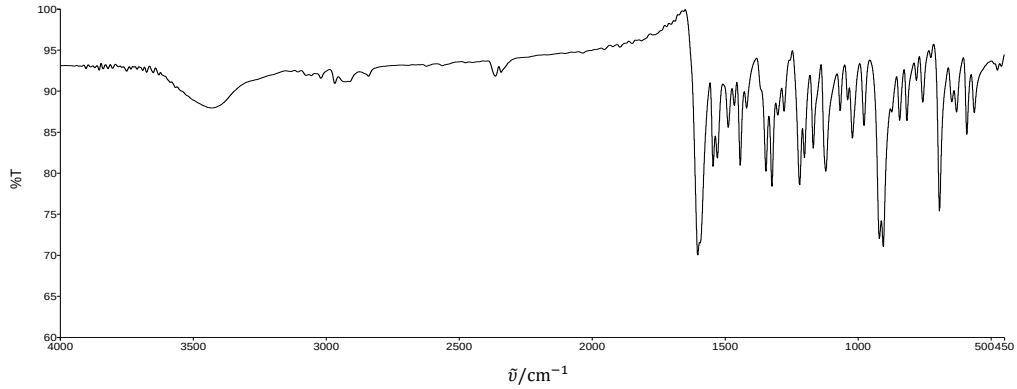
Dodatak 11. Infracrveni spektar $[MoO_2(VanHB)(OH_2)] \cdot H_2O$, produkta reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ i H_2VanHB u acetonitrilu



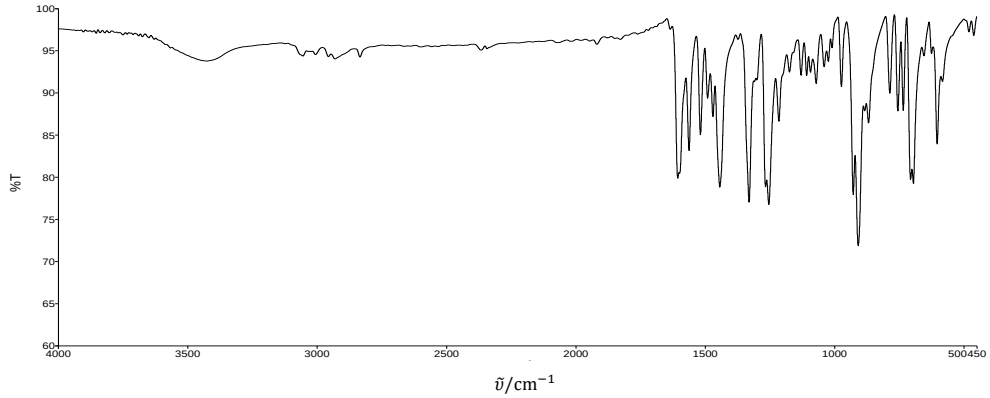
Dodatak 12. Infracrveni spektar produkta reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ s H_2SalHB u metanolu uz dodatak piridina



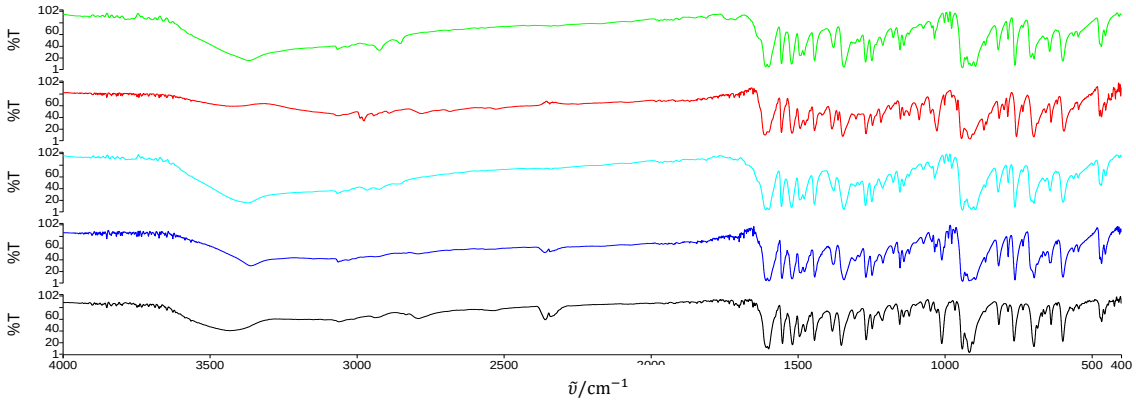
Dodatak 13. Infracrveni spektar kompleksa $[MoO_2(4–OMeSalHB)py]$



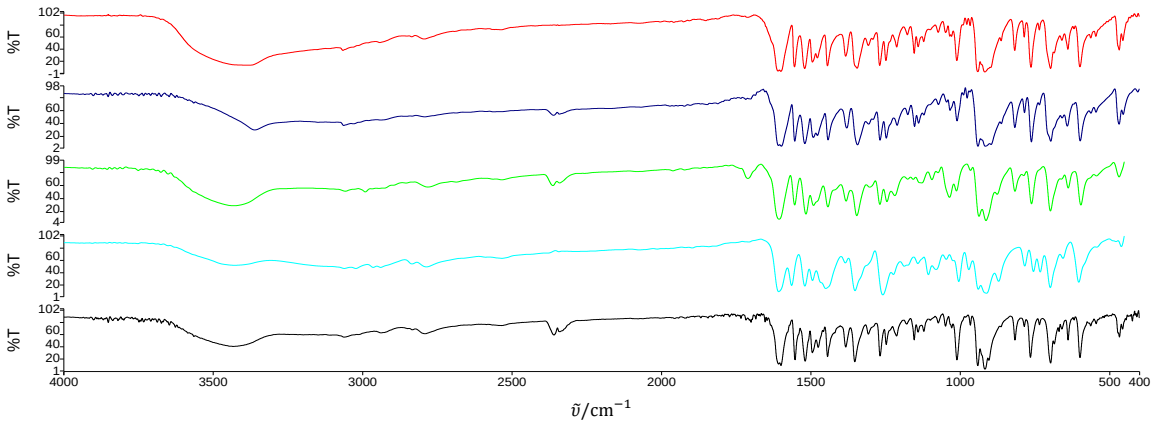
Dodatak 14. Infracrveni spektar produkta reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ i H_2VanHB u metanolu uz dodatak piridina



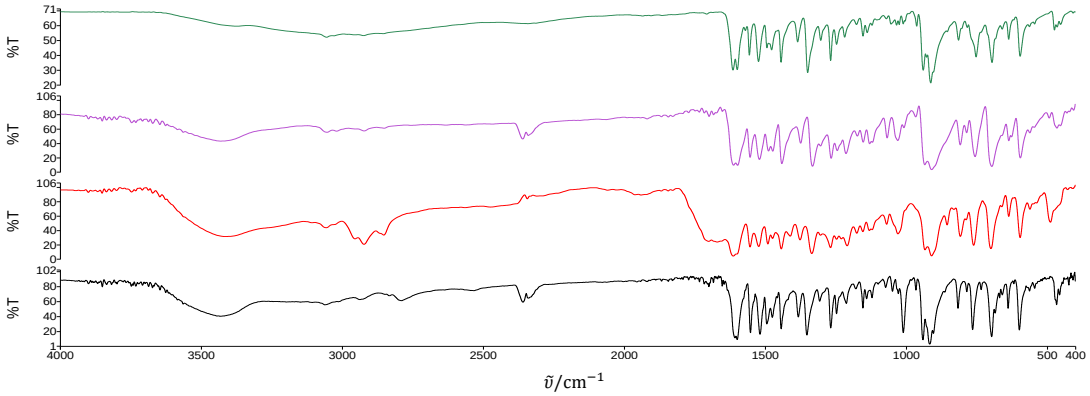
Dodatak 15. Usporedba infracrvenih spektara produkata otapanja kompleksa [MoO_2(SalHB)(MeOH)] u alkoholima: EtOH (zeleno), *n*–PrOH (crveno), *t*–BuOH (tirkizno), *n*–BuOH (plavo). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



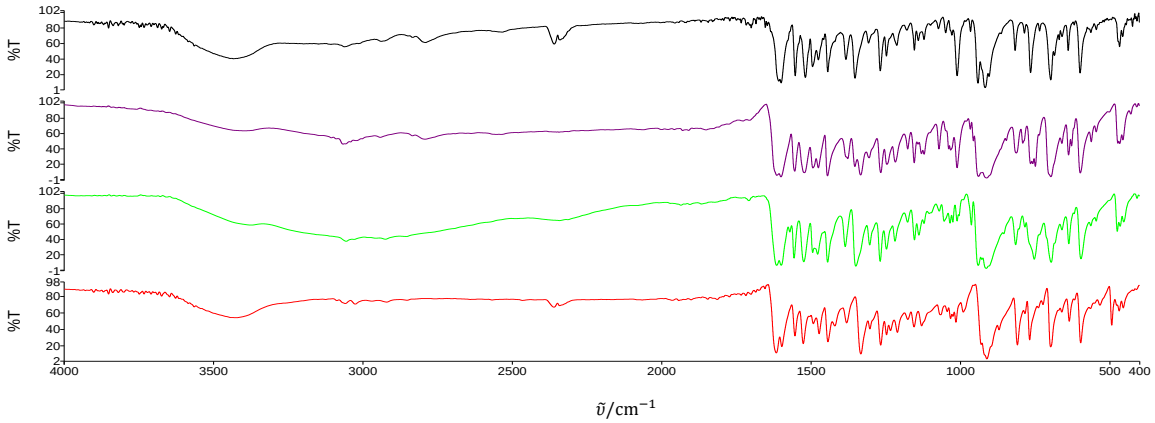
Dodatak 16. Usporedba infracrvenih spektara produkata izlaganja [MoO_2(SalHB)(MeOH)] parama alkohola: EtOH (zeleno), *n*–PrOH (crveno), *t*–BuOH (tirkizno), *n*–BuOH (plavo). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



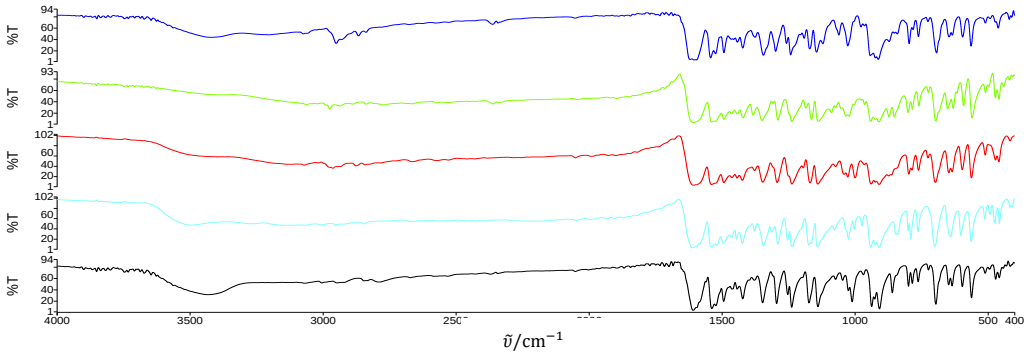
Dodatak 17. Usporedba infracrvenih spektara produkata otapanja kompleksa [MoO_2(SalHB)(MeOH)] u dušikovim bazama: piridin (ljubičasto), α–pikolin (zeleno), γ–pikolin (crveno). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



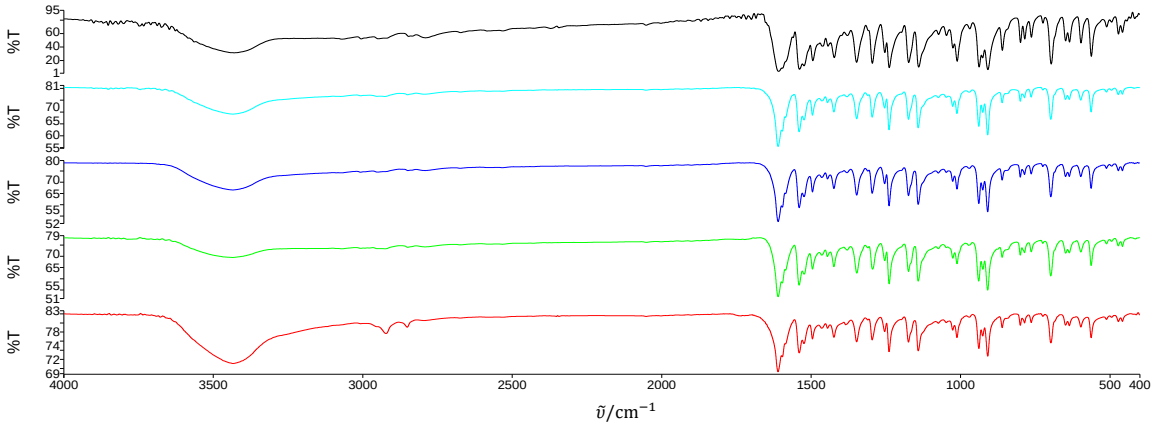
Dodatak 18. Usporedba infracrvenih spektara produkata izlaganja [MoO_2(SalHB)(MeOH)] parama dušikovih baza: piridin (ljubičasto), *α*–pikolin (zeleno), *γ*–pikolin (crveno). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



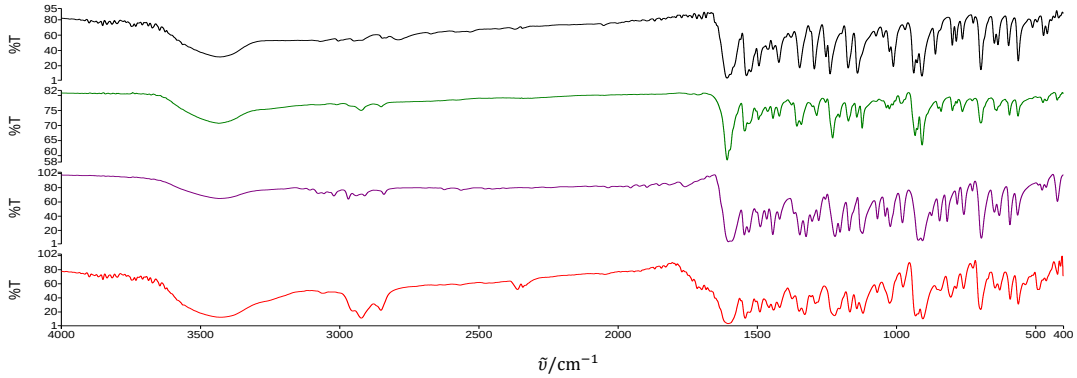
Dodatak 19. Usporedba infracrvenih spektara produkata otapanja kompleksa [MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)] u alkoholima: EtOH (zeleno), *n*–PrOH (crveno), *t*–BuOH (tirkizno), *n*–BuOH (plavo). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



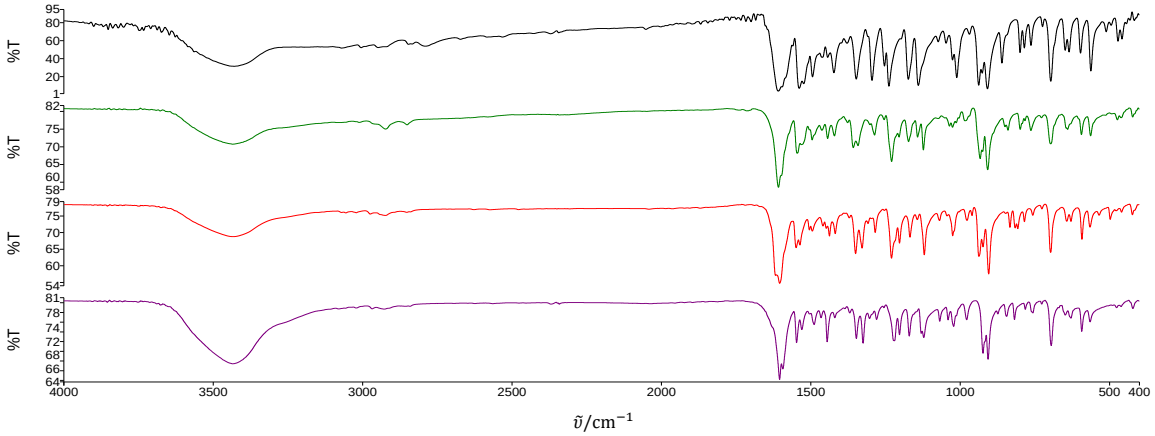
Dodatak 20. Usporedba infracrvenih spektara produkata izlaganja [MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)] parama alkohola: EtOH (zeleno), *n*–PrOH (crveno), *t*–BuOH (tirkizno), *n*–BuOH (plavo). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



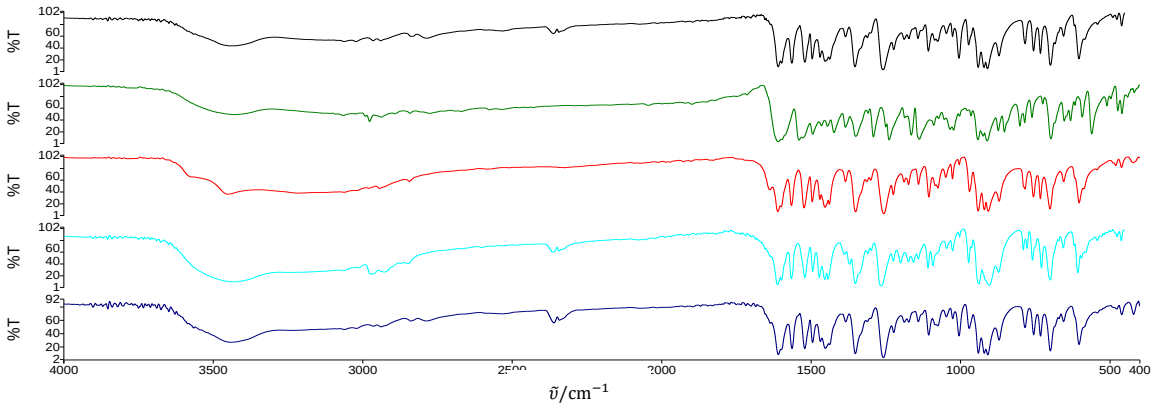
Dodatak 21. Usporedba infracrvenih spektara produkata otapanja kompleksa MoO_2(4–OMe SalHB)(MeOH)] u dušikovim bazama: piridin (ljubičasto), *α*–pikolin (zeleno), *γ*–pikolin (crveno). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



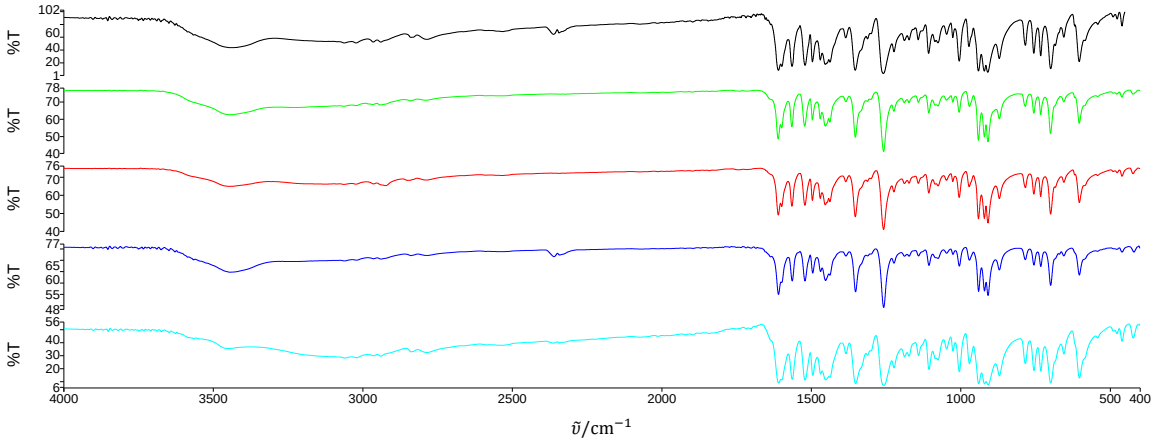
Dodatak 22. Usporedba infracrvenih spektara produkata izlaganja [MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)] parama dušikovih baza: piridin (ljubičasto), *α*–pikolin (zeleno), *γ*–pikolin (crveno). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



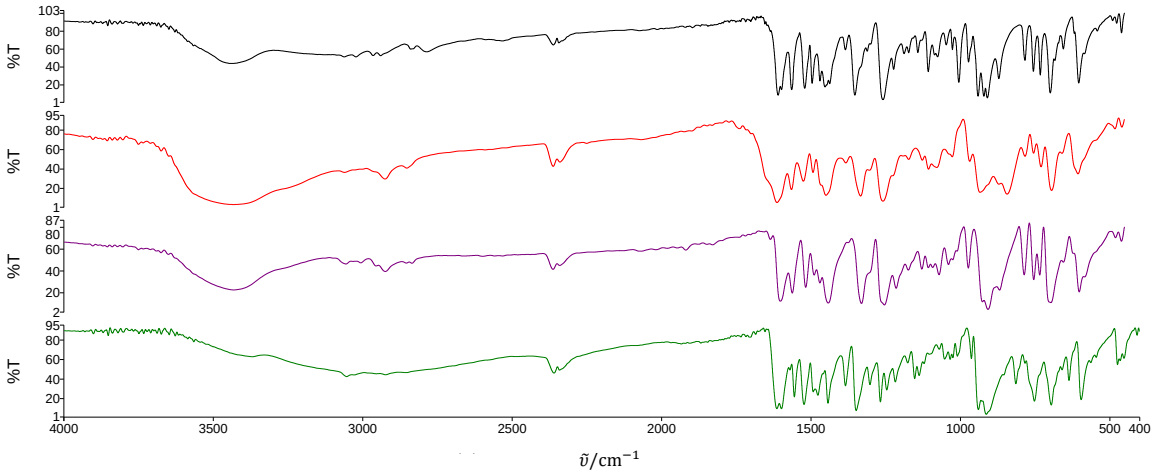
Dodatak 23. Usporedba infracrvenih spektara produkata otapanja kompleksa [MoO_2(VanHB)(MeOH)] u alkoholima: EtOH (zeleno), *n*–PrOH (crveno), *t*–BuOH (tirkizno), *n*–BuOH (plavo). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



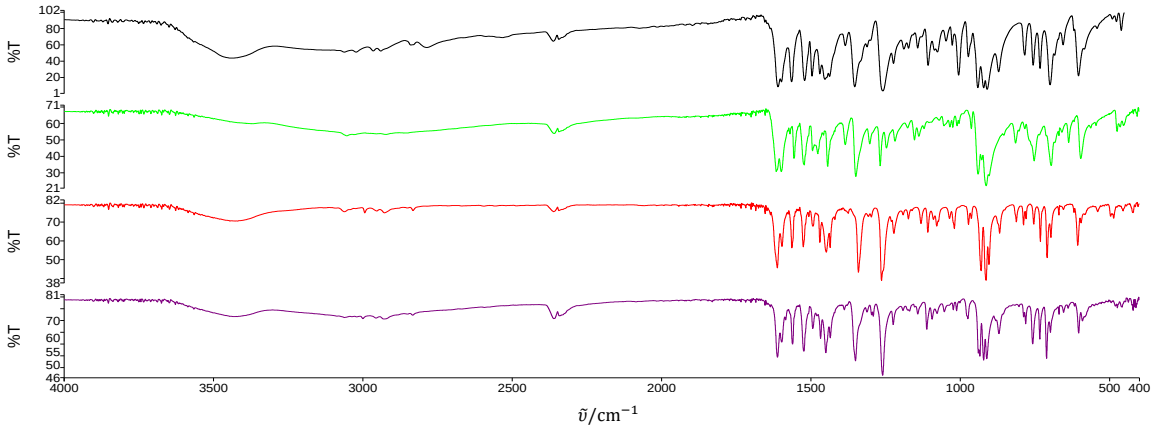
Dodatak 24. Usporedba infracrvenih spektara produkata izlaganja $[MoO_2(VanHB)(MeOH)]$ parama alkohola: EtOH (zeleno), *n*–PrOH (crveno), *t*–BuOH (tirkizno), *n*–BuOH (plavo). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



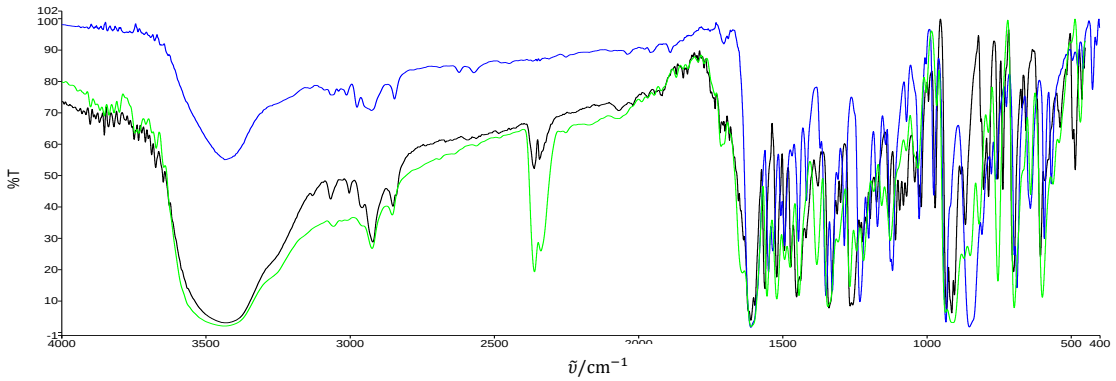
Dodatak 25. Usporedba infracrvenih spektara produkata otapanja kompleksa $[MoO_2(VanHB)(MeOH)]$ u dušikovim bazama: piridin (ljubičasto), *α*–pikolin (zeleno), *γ*–pikolin (crveno). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



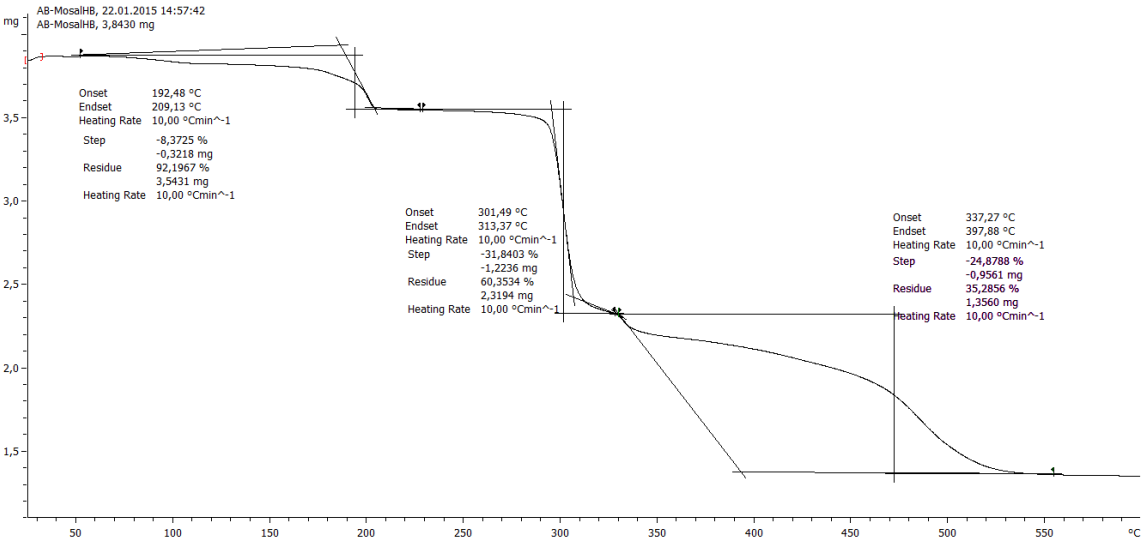
Dodatak 26. Usporedba infracrvenih spektara produkata izlaganja [MoO_2(VanHB)(MeOH)] parama dušikovih baza: piridin (ljubičasto), α–pikolin (zeleno), γ–pikolin (crveno). Infracrveni spektar polaznog spoja prikazan je crnom bojom.



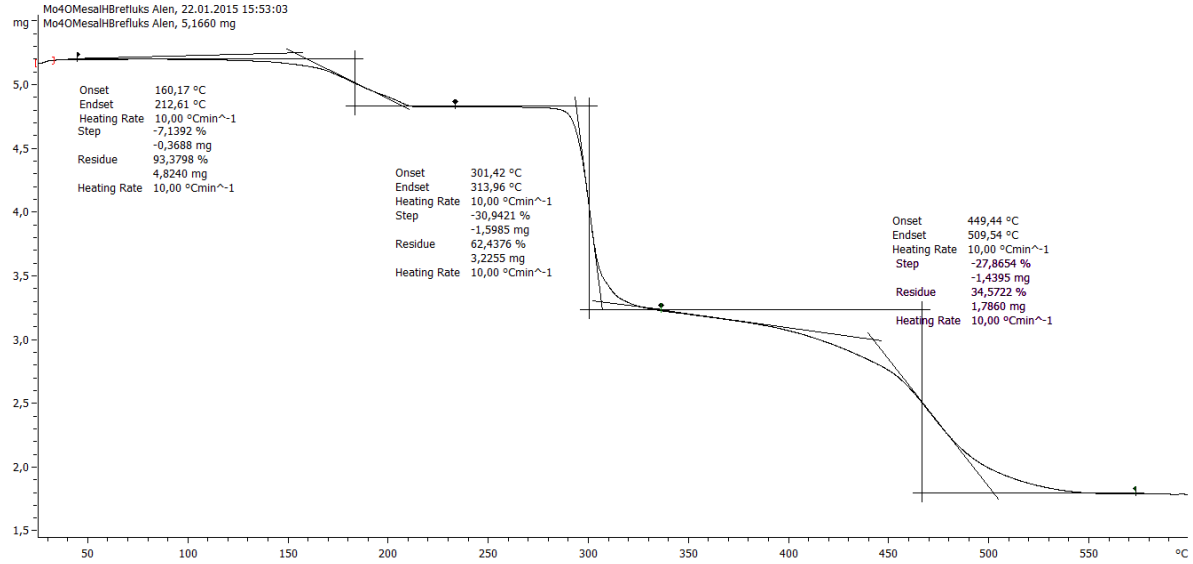
Dodatak 27. Usporedba infracrvenog spektra [MoO_2(VanHB)]$_n$ · nCH_3CN (crno) sa spektrima produkata otapanja [MoO_2(SalHB)(MeOH)] (zeleno) i [MoO_2(4−OMeSalHB)(MeOH)] (plavo) u acetonitrilu



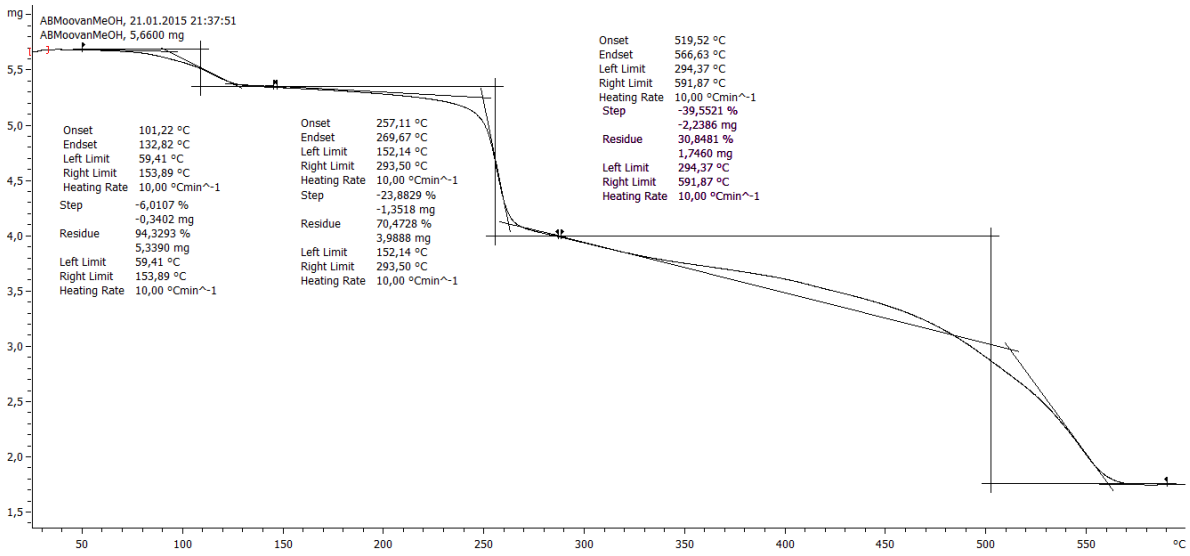
Dodatak 28. Termogram kompleksa [MoO_2(SalHB)(MeOH)]



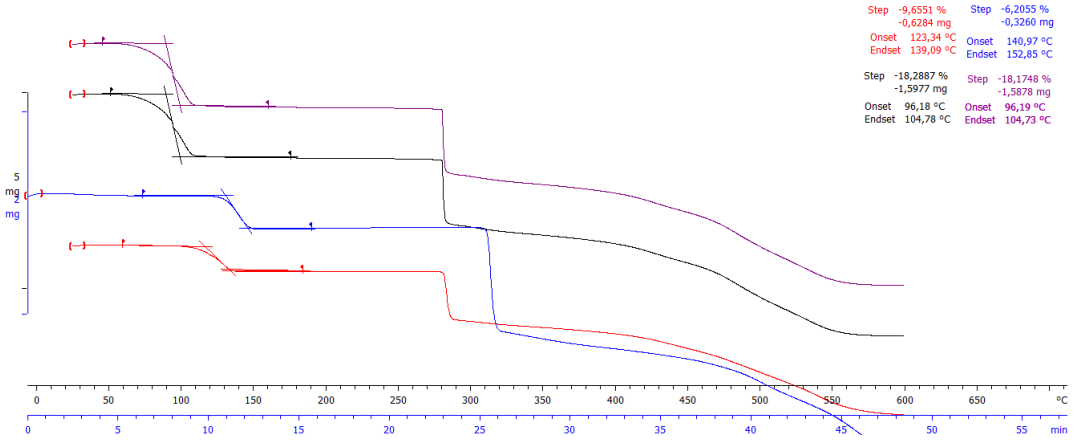
Dodatak 29. Termogram kompleksa [MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)]



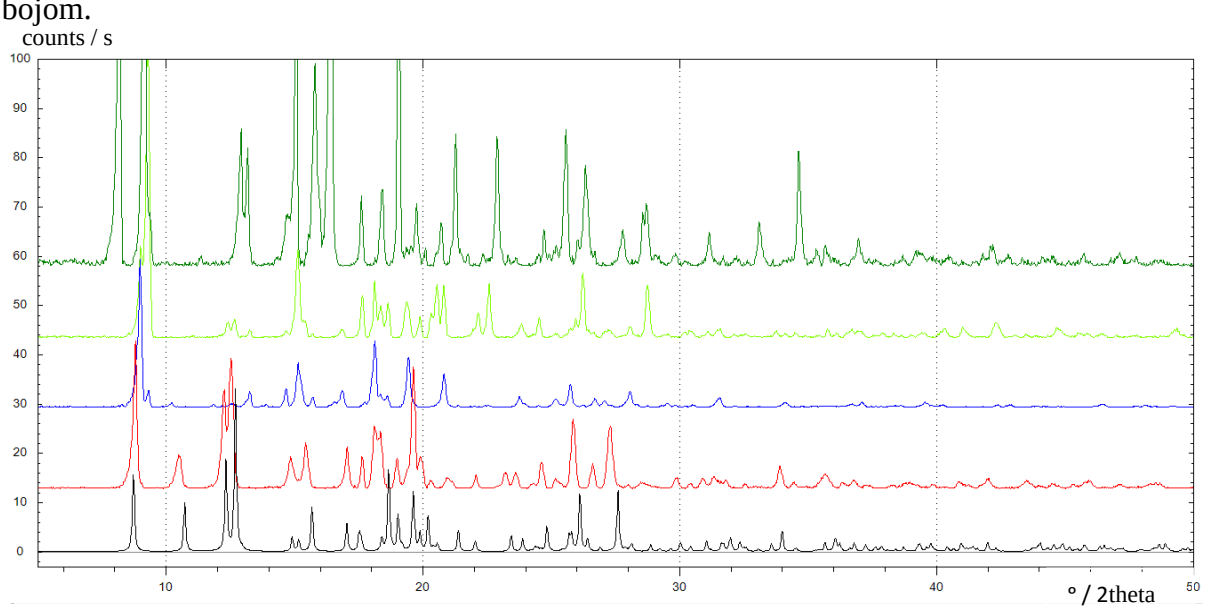
Dodatak 30. Termogram kompleksa [MoO_2(VanHB)(MeOH)]



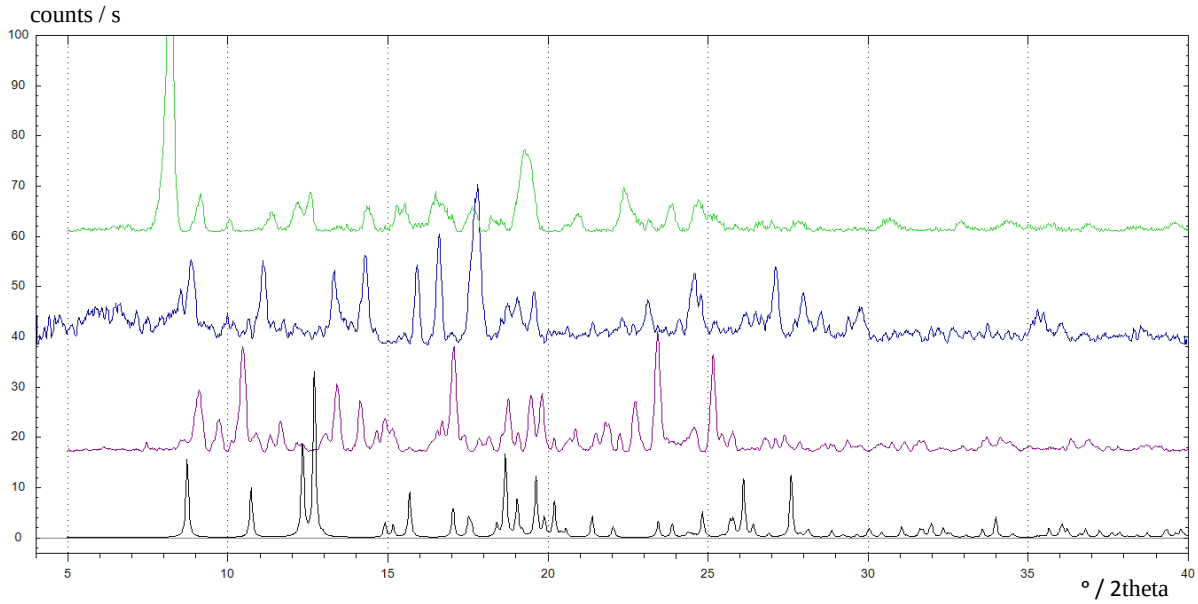
Dodatak 31. Usporedba termograma produkata otapanja kompleksa [MoO_2(VanHB)(MeOH)] u: EtOH (crveno), *n*–PrOH (plavo), *n*–BuOH (crno) i *t*–BuOH (ljubičasto)



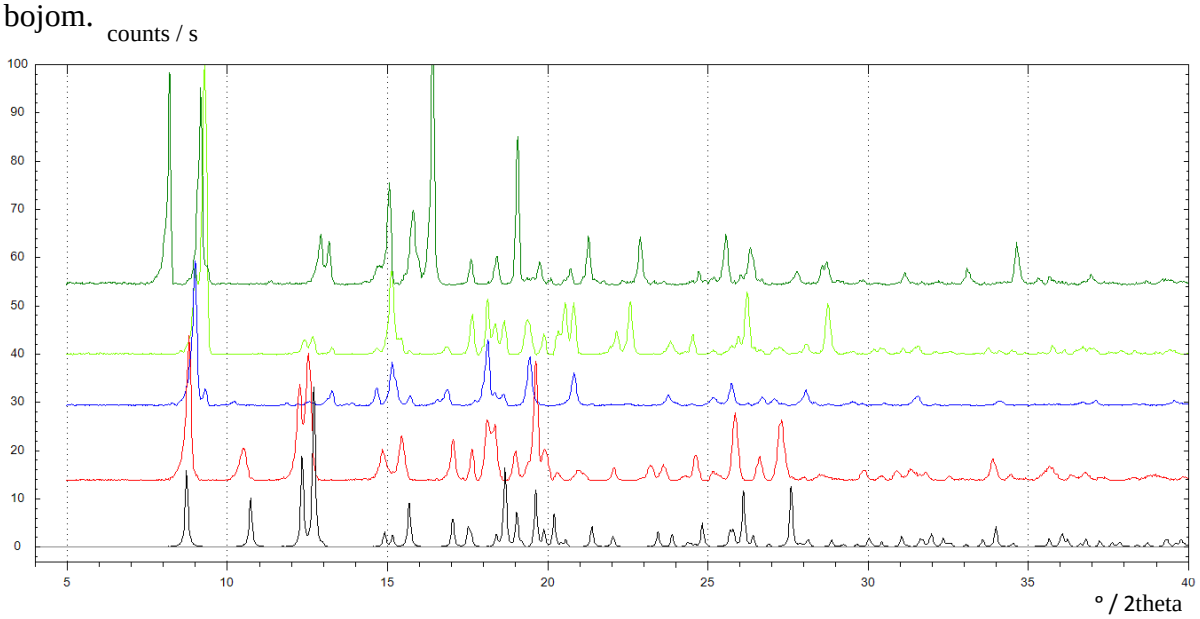
Dodatak 37. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata otapanja kompleksa [MoO_2(SalHB)(MeOH)] u alkoholima: EtOH (crveno), *n*–PrOH (plavo), *n*–BuOH (svjetlo zeleno) i *t*–BuOH (tamno zeleno). Difraktogram polaznog kompleksa prikazan je crnom bojom.



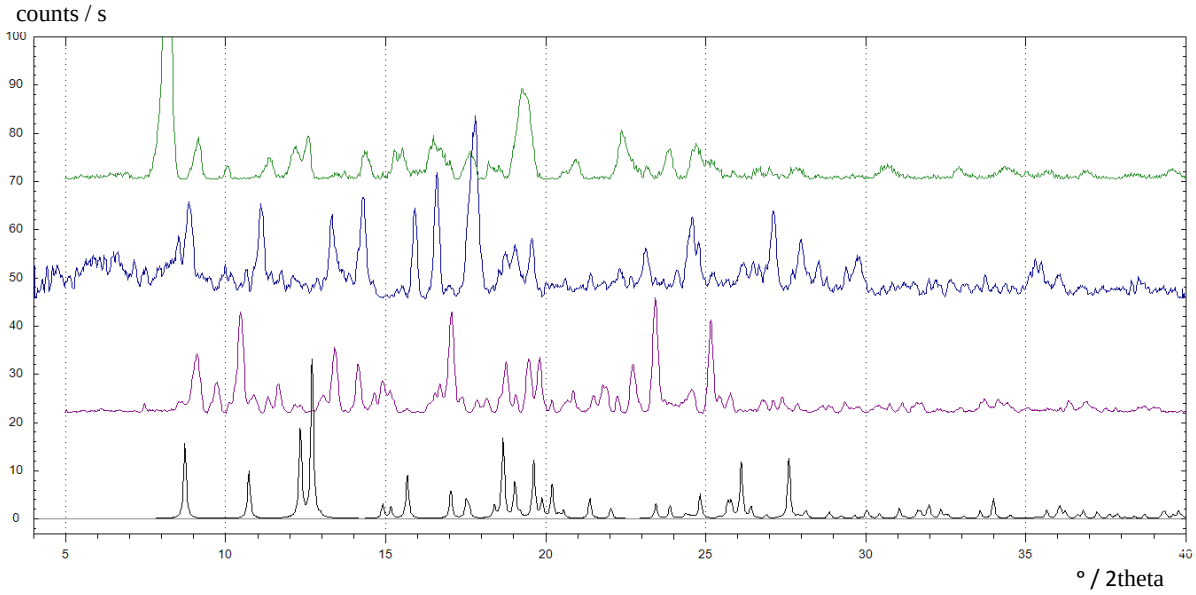
Dodatak 38. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata otapanja kompleksa [MoO_2(SalHB)(MeOH)] u dušikovim bazama: piridin (ljubičasto), α–pikolin (plavo), γ–pikolin (zeleno).



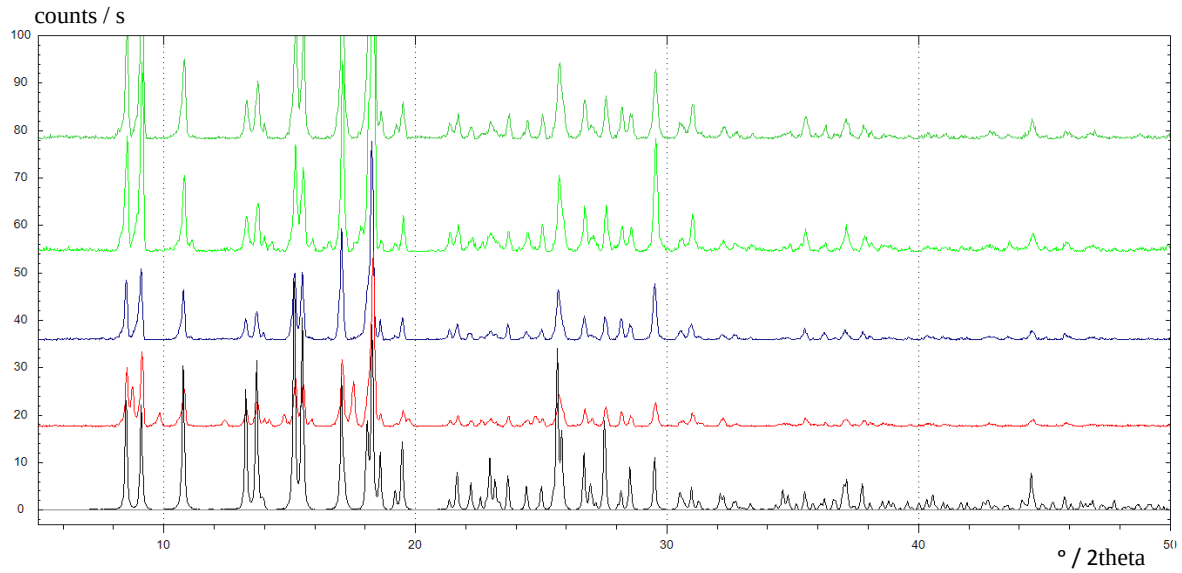
Dodatak 39. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata izlaganja kompleksa [MoO_2(SalHB)(MeOH)] parama alkohola: EtOH (crveno), *n*–PrOH (plavo), *n*–BuOH (svjetlo zeleno) i *t*–BuOH (tamno zeleno). Difraktogram polaznog kompleksa prikazan je crnom bojom.



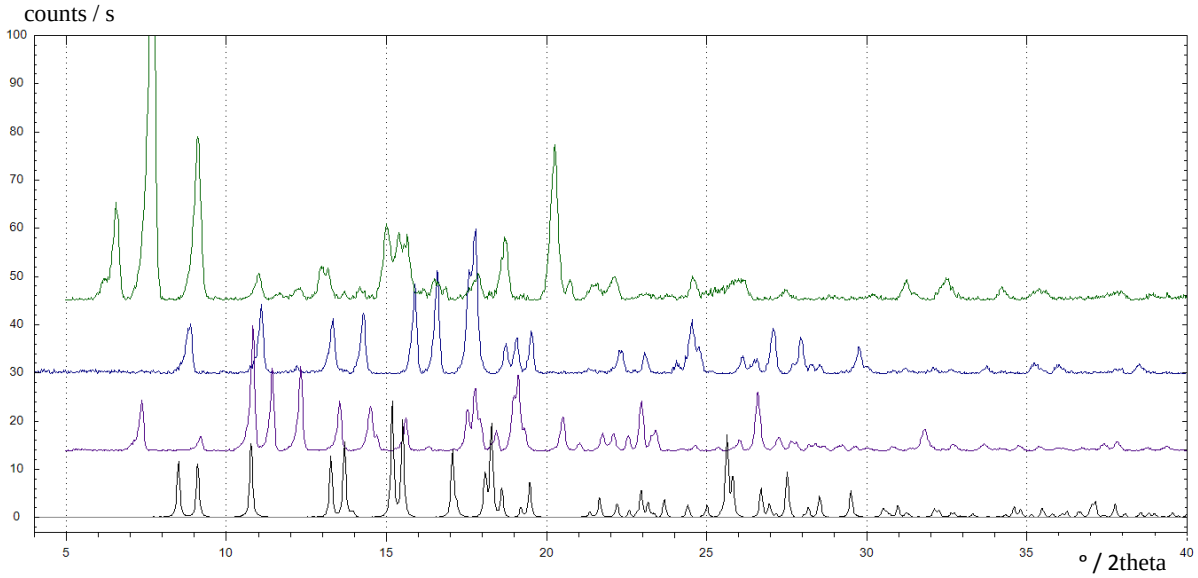
Dodatak 40. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata izlaganja kompleksa [MoO_2(SalHB)(MeOH)] parama dušikovih baza: piridin (ljubičasto), α–pikolin (plavo), γ–pikolin (zeleno).



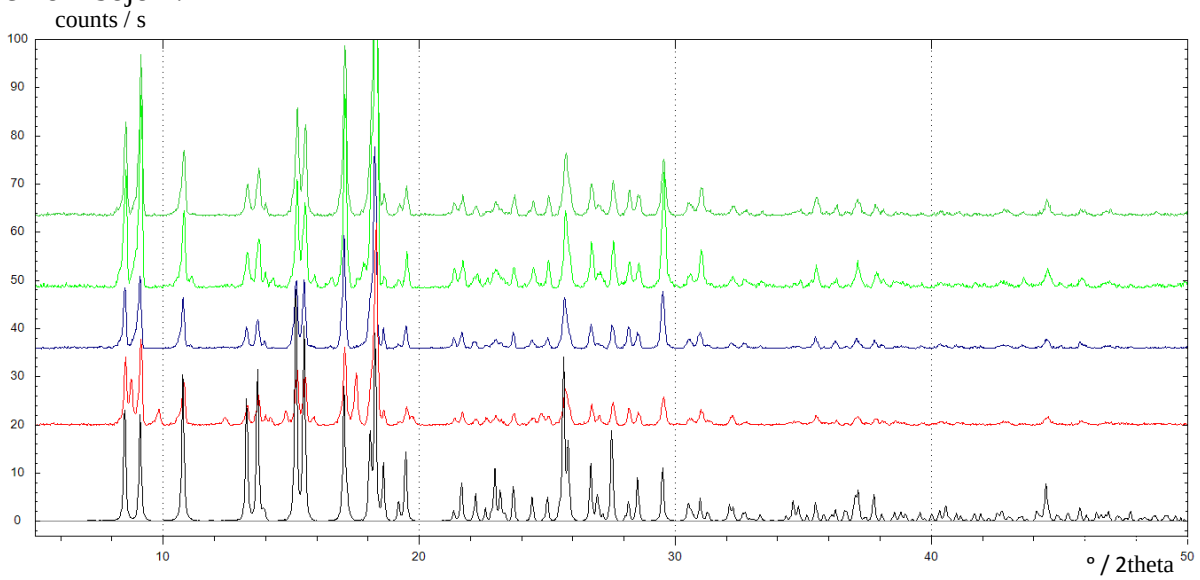
Dodatak 41. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata otapanja kompleksa [MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)] u alkoholima: EtOH (crveno), *n*–PrOH (plavo), *n*–BuOH (svjetlo zeleno) i *t*–BuOH (tamno zeleno). Difraktogram polaznog kompleksa prikazan je crnom bojom.



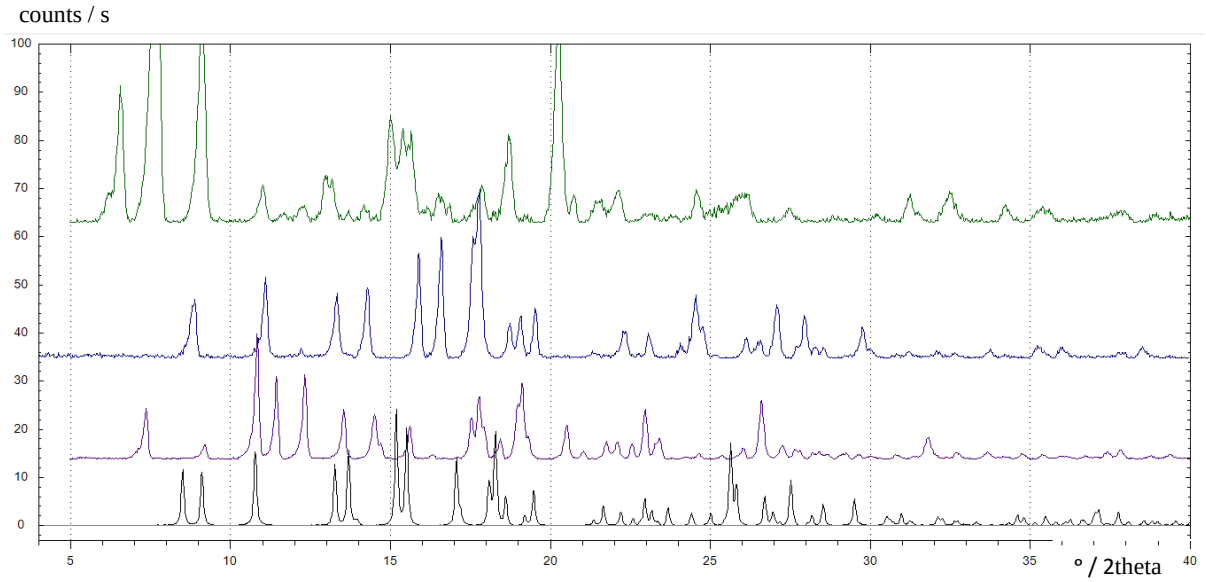
Dodatak 42. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata otapanja kompleksa [MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)] u dušikovim bazama: piridin (ljubičasto), α–pikolin (plavo), γ–pikolin (zeleno).



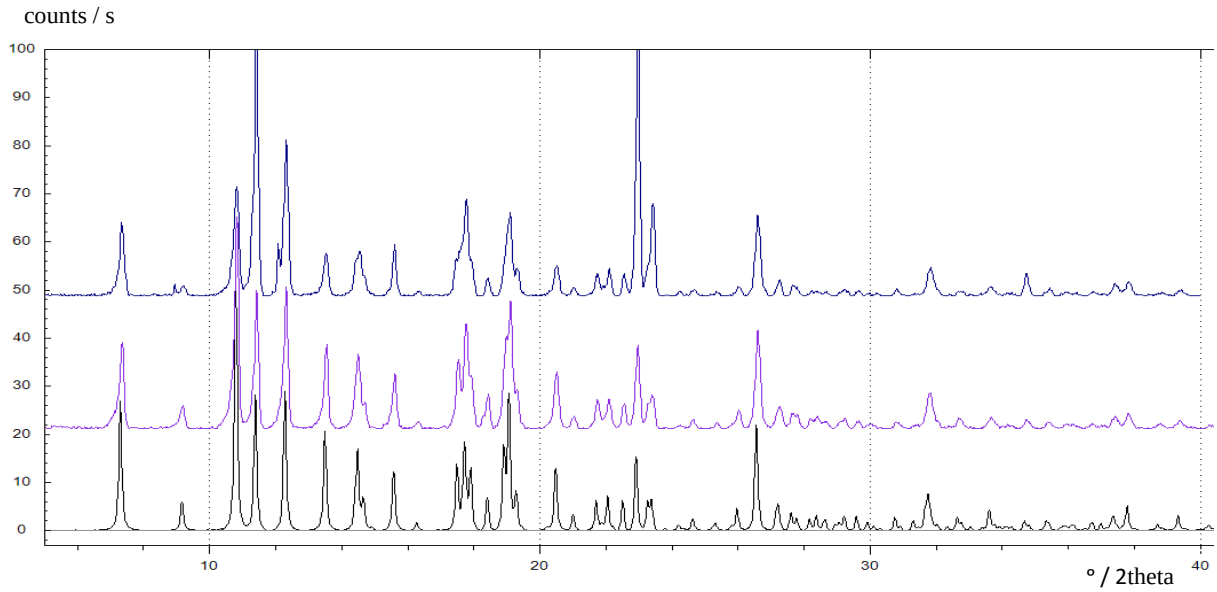
Dodatak 43. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata izlaganja kompleksa [MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)] parama alkohola: EtOH (crveno), *n*–PrOH (plavo), *n*–BuOH (svjetlo zeleno) i *t*–BuOH (tamno zeleno). Difraktogram polaznog kompleksa prikazan je crnom bojom.



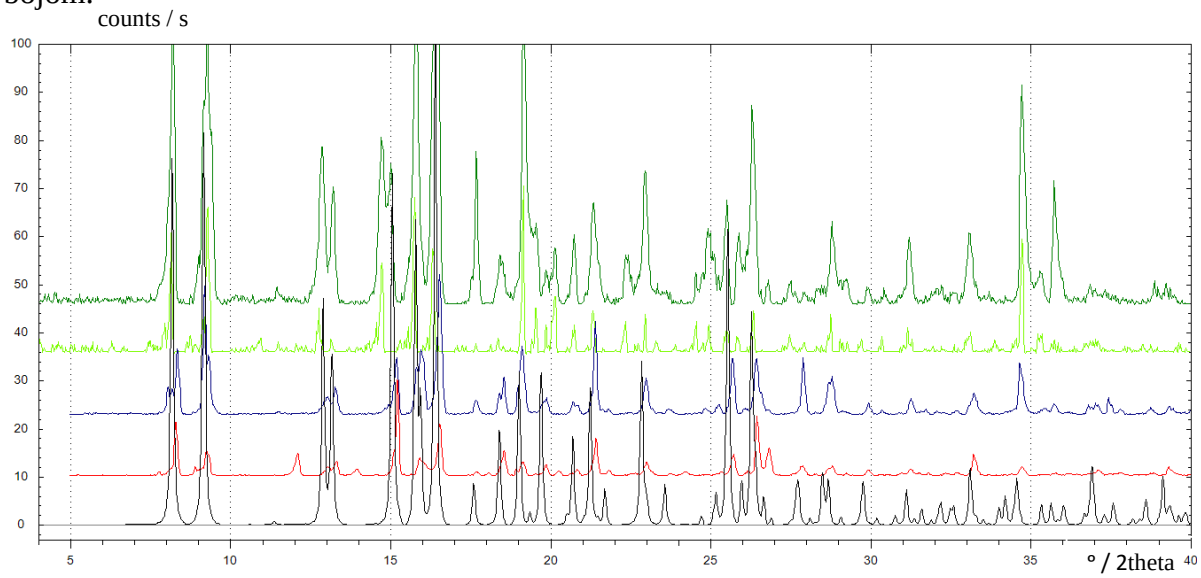
Dodatak 44. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata izlaganja kompleksa [MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)] parama dušikovih baza: piridin (ljubičasto), α–pikolin (plavo), γ–pikolin (zeleno).



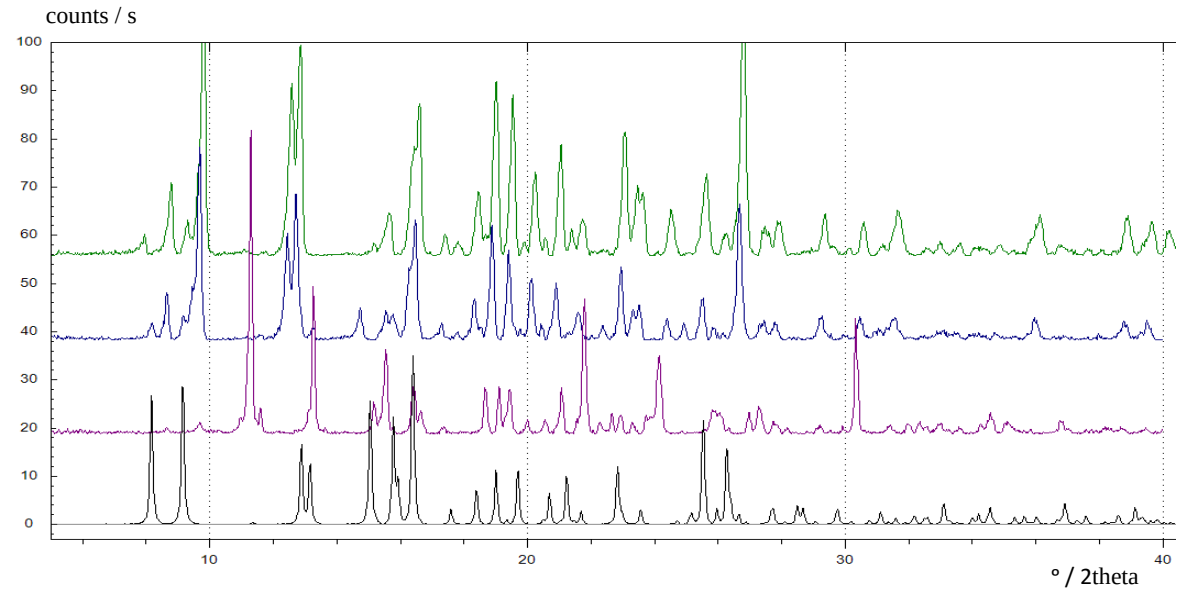
Dodatak 45. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka otapanja kompleksa [MoO_2(4–OMeSalHB)(MeOH)] u piridinu (ljubičasto) i izlaganja istog kompleksa parama piridina (plavo) s difraktogramom sintetiziranog kompleksa generiranog iz podataka rendgenske strukturne analize za jediničnom kristalu (crno)



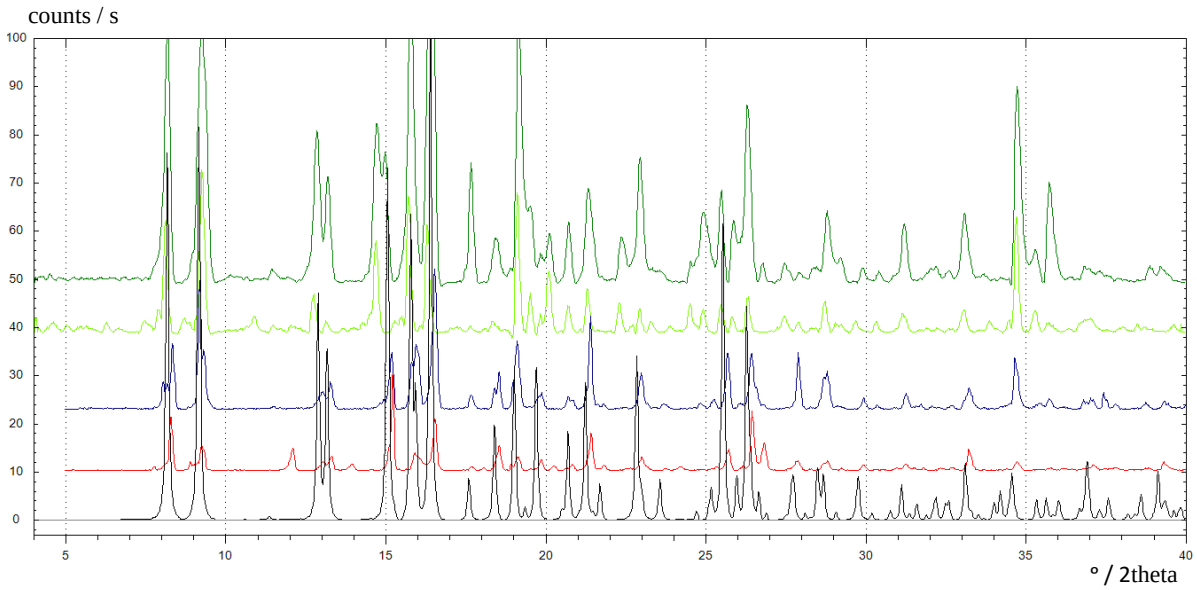
Dodatak 46. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata otapanja kompleksa [MoO_2(VanHB)(MeOH)] u alkoholima: EtOH (crveno), *n*–PrOH (plavo), *n*–BuOH (svjetlo zeleno) i *t*–BuOH (tamno zeleno). Difraktogram polaznog kompleksa prikazan je crnom bojom.



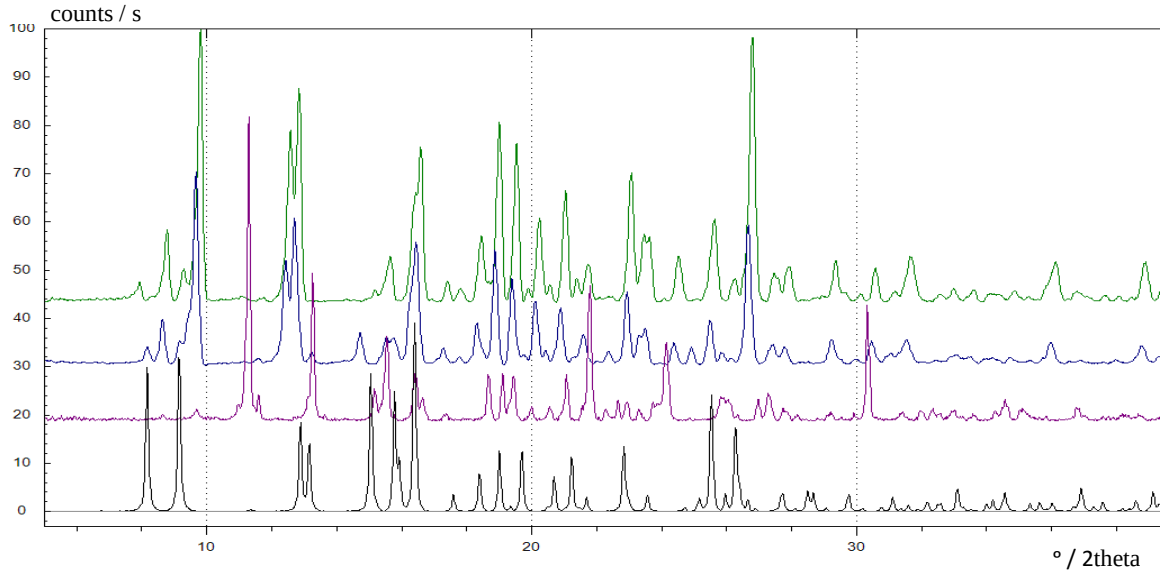
Dodatak 47. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata otapanja kompleksa [MoO_2(VanHB)(MeOH)] u dušikovim bazama: piridin (ljubičasto), α–pikolin (plavo), γ–pikolin (zeleno)



Dodatak 48. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata izlaganja kompleksa [MoO_2(VanHB)(MeOH)] parama alkohola: EtOH (crveno), *n*–PrOH (plavo), *n*–BuOH (svjetlo zeleno) i *t*–BuOH (tamno zeleno). Difraktogram polaznog kompleksa prikazan je crnom bojom.



Dodatak 49. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka produkata izlaganja kompleksa $[MoO_2(VanHB)(MeOH)]$ parama dušikovih bazam: piridin (ljubičasto), α–pikolin (plavo), γ–pikolin (zeleno).



8. ŽIVOTOPIS

Alen Bjelopetrović

mobitel: **+385 98 921 7563**

e−mail: **alen.bjelopetrovic@gmail.com**

Osobni podaci

Datum rođenja:	2. svibnja 1991.
Mjesto rođenja:	Pula, Hrvatska
Državljanstvo:	Republike Hrvatske

Poznavanje jezika

Materinji	Hrvatski
Aktivno	Engleski
Pasivno	Talijanski

Interesi

- Kemija koordinacijskih spojeva i polioksometalata, rentgenska strukturna analiza
- Molekulski magneti, tanki filmovi, kemijski senzori
- Mehanokemijska sinteza, kemijska kinetika
- Edukacija i popularizacija znanosti
- Ostalo: čitanje, putovanja, kazalište, pisanje beletristike i popularno znanstvene literature

Obrazovanje

2014. – 2016.	**diplomski studij kemije**, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, grane: **organska i anorganska kemija**
2014.	**Sveučilišni prvostupnik kemije** sa završnim radom **"Polioksometalati i heteropolioksometalati"**
2010. – 2014.	**preddiplomski studij**, Kemijski odsjek, Prirodoslovno−matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska (prosjek ocjena: 3,800)
2006. – 2010.	**Gimnazija Pula,** opći smjer, Pula, Hrvatska
1998. – 2006.	**Osnovna škola Vidikovac**, Pula, Hrvatska

Nagrade i stipendije

listopad 2014. – srpanj 2016.	**Stipendija Istarske županije**
21.listopada.2014.	**Nagrada Kemijskog odsjeka za znanstveni rad studenta**
13. lipnja. 2013.	**Posebna Rektorova nagrada za projekt „Otvoreni dan“ Kemijskog odsjeka**
listopad 2013. – rujan 2014.	**Stipendija Grada Pule**

Sudjelovanje na stručnim skupovima (posterska priopćenja)

veljača 2016.	**11. Susret mladih kemijskih inženjera i tehnologa 2016., Zagreb, Hrvatska** M. Tuksar, A. Bjelopetrović, M. Juribašić Kulscar, M. Rubčić, E. Meštrović: **“Priprava i karakterizacija novih farmaceutski prihvatljivih soli memantina”**
	11. Susret mladih kemijskih inženjera i tehnologa 2016., Zagreb, Hrvatska K. Nakić, A. Bjelopetrović, M. Rubčić, M. Cindrić: „**Sinteza i strukturna karakterizacija kompleksnih soli $[Co(NH_3)_6][Fe(C_2O_4)_3]$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Fe(C_2O_4)_2(OH2)_2]$“**
kolovoz 2015.	**29. Europski susret kristalografa, 2015, Rovinj, Hrvatska** Alen Bjelopetrović, M. Cindrić, V. Vrdoljak, G. Pavlović : **„Novel complexes of copper(II) with tridentate hydrazone ligands„**
travanj 2015.	**24. Skup kemičara i kemijskih inženjera 2015., Zagreb, Hrvatska** E. Meštrović, A. Bjelopetrović, L. Papa, K. Meglić, T. Lež, Z. Matutinović, A. Višnjevac, K. Molčanov, V. Stilinović: **„The beauty of crystal faces“**
svibanj 2014.	**10. Susret mladih kemijskih inženjera i tehnologa 2014., Zagreb, Hrvatska** A. Bjelopetrović, V. Vrdoljak, G. Pavlović, M. Cindrić: **„Mononuklearni kompleksi molibdena (VI): *trans* utjecaj kisikova atoma**

Sudjelovanje na stručnim skupovima (usmena priopćenja)

svibanj 2014.	**10. Susret mladih kemijskih inženjera i tehnologa 2014., Zagreb, Hrvatska** A. Bjelopetrović, V. Vrdoljak, G. Pavlović, M. Cindrić: **„Mononuklearni kompleksi molibdena (VI): *trans* utjecaj kisikova atoma**

Radno iskustvo – znanstveni rad

lipanj 2013. – srpanj 2016.	Volonterski rad u laboratoriju za kemiju kompleksnih spojeva pod vodstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić i prof. dr. sc. Višnje Vrdoljak
rujan 2015. – srpanj 2016.	Rad na pomoćnim poslovima fizikalne karakterizacije i u laboratoriju za kemiju čvrstog stanja **PLIVA d.o.o.** Hrvatska, Istraživanje i razvoj

Radno iskustvo – popularizacija znanosti

lipanj 2015.	**Ljetna tvornica znanost**, MedILS, Split, Hrvatska Organizator i suvoditelj radionice „**Kristali oko nas“** za učenike srednje škole
travanj 2015.	**Otvoreni dan Kemijskog odsjeka** Prirodoslovno−matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska
travanj 2014.	**Otvoreni dan Kemijskog odsjeka** Prirodoslovno−matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska
travanj 2012.	**Otvoreni dan Kemijskog odsjeka** Prirodoslovno−matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

Radno iskustvo – ostalo

rujan 2014. – veljača 2015.	**Ljepota kristalnih ploha** Koordinator na prvom hrvatskom natjecanju u kristalnom rastu za učenike osnovne i srednje škole Glavni organizatori: **Hrvatska udruga kristalografa, PLIVA**
studeni 2013. – lipanj 2014.	**demonstrator** na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, kolegiji „Praktikum anorganske kemije 1“ i „Praktikum anorganske kemije 2“ za studente preddiplomskog studija kemije **demonstrator** na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, kolegiji „Praktikum opće kemije 1“ i „Praktikum opće kemije 2“ za studente preddiplomskog studija kemije
veljača 2012 – lipanj 2012.	**demonstrator** na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, kolegij „Opća i anorganska kemija“ za studente preddiplomskog studija molekularne biologije
listopad 2011. – veljača 2012.	**demonstrator** na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, kolegiji „Praktikum opće i anorganske kemije“ za studente preddiplomskog studija biologije

ZA KRAJ

Six impossible things – one for each year
that's how I slayed the Jabberwocky

Laku noć dame i gospodo.

Eto, i ova predstava je završena.

Nadam se da ste uživali u njoj.

(…)

Nadam se da ćemo se još vidjeti u nekom drugom gradu,

na nekoj drugoj predstavi…

(Đ. Balašević)