

Kompleksni spojevi nikla(II) s hidrazonskim ligandima: sinteza, karakterizacija i kvantno-kemijski proračuni

Friganović, Tomislav

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:754850>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-01**



Repository / Repozitorij:

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



Tomislav Friganović

KOMPLEKSNI SPOJEVI NIKLA(II) S HIDRAZONSKIM
LIGANDIMA: SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I
KVANTNO-KEMIJSKI PRORAČUNI

Diplomski rad

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

Zagreb

2016.

*Ovaj Diplomski rad izrađen je u zavodima za opću i anorgansku kemiju te fizikalnu kemiju
Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod
voditeljstvom prof. dr. sc. Višnje Vrdoljak i izv. prof. dr. sc. Tomice Hrenara.*

§ Sadržaj

Temeljna dokumentacijska kartica.....	iv
Basic documentation card.....	v
§ 1. Uvod	1
§ 2. Literaturni pregled	3
2.1. Kemija nikla	3
2.2. Kemija hidrazona	5
2.3. Kemija piridina	9
2.4. Hidrazonski kompleksi nikla	10
§ 3. Teorijski uvod	15
3.1. Born-Oppenheimerova aproksimacija	15
3.2. Hartree-Fockova aproksimacija	17
3.3. Teorija funkcionala gustoće.....	18
3.3.1. Prvi Hohenberg–Kohnov teorem.....	18
3.3.2. Drugi Hohenberg–Kohnov teorem.....	19
3.4. Møller-Plessetova perturbacijska teorija	20
§ 4. Eksperimentalni dio	23
4.1. Priprava hidrazonskih kompleksnih spojeva nikla	23
4.1.1. Priprava kompleksa $[Ni_3(VanHBOH)_2(OAc)_2(MeOH)_4] \cdot 2MeOH \cdot CH_3CN$	23
4.1.2. Priprava kompleksa $[Ni(HVanHBOH)_2] \cdot MeOH$	23
4.1.3. Priprava kompleksa $[Ni(VanHBOH)(py)]$	23
4.1.4. Priprava kompleksa $[Ni(VIH)]_n$	24
4.2. Metode identifikacije.....	24
4.2.1. Termogravimetrija.....	24
4.2.2. Infracrvena spektroskopija	24
4.2.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.....	24
§ 5. Rezultati i rasprava	25
5.1. Sinteza i identifikacija priređenih spojeva	25
5.1.3. $[Ni_3(VanHBOH)_2(OAc)_2(MeOH)_4] \cdot 2MeOH \cdot CH_3CN$	25
5.1.4. $[Ni(HVanHBOH)_2] \cdot MeOH$	27
5.1.5. $[Ni(VanHBOH)(py)]$	29
5.1.6. $[Ni(VIH)]_n$	31
5.2. Kvantno-kemijski proračuni	33
5.2.3. Duljine veza	33
5.2.4. Međuvezni kutovi	43
5.2.5. Torzijski kutovi.....	54
§ 6. Zaključak.....	62
§ 7. Prilozi.....	xi
7.1. Popis kratica i simbola	xi
7.2. Infracrveni spektri proučavanih spojeva	xi
§ 8. Životopis	xiv
§ 9. Popis literature	xv

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

Diplomski rad

**KOMPLEKSNI SPOJEVI NIKLA(II) S HIDRAZONSKIM LIGANDIMA: SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I
KVANTNO-KEMIJSKI PRORAČUNI**

Tomislav Friganović

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek

Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Horvatovac 102A, Zagreb

SAŽETAK

Ovaj diplomski rad predstavlja dio istraživanja kompleksih spojeva prijelaznih metala s hidrazonskim ligandima. Za pripremu kompleksa nikla(II) korišteni su ligandi $H_2VanHBOH$ (4-hidroksi-*N'*-[(2-hidroksi-3-metoksi-benziliden)]benzohidrazid) i H_2VIH (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid izonikotinoilhidrazid). Kompleksni spojevi priređeni su reakcijama hidrazona s niklovim(II) acetatom. Ispitan je utjecaj otapala na tijek kemijskih reakcija i nastajanje konačnog produkta. Svi priređeni kompleksni spojevi ($Ni_3(VanHBOH)_2(OAc)_2(MeOH)_4$], $2MeOH \cdot CH_3CN$, $[Ni(HVanHBOH)_2] \cdot MeOH$, $[Ni(VanHBOH)(py)]$ i $[Ni(VIH)]_n$) karakterizirani su na osnovi podataka IR spektroskopije, klasične kemijske analize i termičke analize.

Kvantno-kemijskim izračunima (DFT) predviđene su geometrije kompleksa: $[Ni(SalHBOH)(py)]$, $Ni(4O-Me-SalHBOH)(py)]$ i $[Ni(VanHBOH)(py)]$. Za izračun geometrija kompleksa korištena je teorija funkcionala gustoće (B3LYP), Møller-Plessetova perturbacijska teorija drugoga reda te dva skupa osnovnih funkcija: 6-31G(d) i 6-311++G(d,p). Usporedbom izračunatih vrijednosti duljina veza, međuveznih kutova i torzijskih kutova s eksperimentalno dobivenim vrijednostima ustanovljeno je kako se uz primjenu obaju skupova osnovnih funkcija (6-31G(d) i 6-311++G(d,p)) dobivaju strukture razmjerno slične eksperimentalno dobivenim strukturama osim u slučaju torzijskih kutova koji se odnose na molekulu piridina gdje je veći skup osnovnih funkcija dao bitno bolje rezultate. Asignacija najvažnijih vrpca u eksperimentalnim vibracijskim spektrima provedena je na temelju usporedbe s izračunatim spektrima.

Diplomski rad pohranjen je u *Središnjoj kemijskoj knjižnici* Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

Ključne riječi: nikal, hidrazonski ligandi, difrakcija na polikristalnom uzorku, DFT

Mentori: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak, izv. prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Ocjenitelji: 1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

2. izv. prof. dr. sc. Tomica Hrenar

3. izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić

4. prof. dr. sc. Zlatko Mihalić

Tema prihvaćena: 26. veljače 2016.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

**COORDINATION COMPLEXES OF NICKEL(II) WITH HYDRAZONE LIGANDS: SYNTHESIS, CHARACTERISATION
AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION**

Tomislav Friganović

*Division of General and Inorganic Chemistry, Division of Physical Chemistry, Department of Chemistry
Faculty of Science, University of Zagreb
Horvatovac 102A, Zagreb*

ABSTRACT

This diploma thesis is part of the research of transition metal complexes with hydrazone ligands. H₂VanHBOH (4-hydroxy-*N'*-[(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)]benzohydrazide) and H₂VIH (2-hydrokxy-3-metoksybenzaldehyde isonicotinoylhydrazide) ligands were used for synthesis of nickel(II) complexes. They were prepared by the reaction of the corresponding hydrazones with nickel(II) acetate. The influence of solvent on the course of chemical reaction and formation of the final product was investigated. All prepared complexes: (Ni₃(VanHBOH)₂(OAc)₂(MeOH)₄·2MeOH·CH₃CN, [Ni(HVanHBOH)₂]·MeOH, [Ni(VanHBOH)(py)] and [Ni(VIH)]_{*n*} were characterized by IR spectroscopy, classic chemical analysis and termogravimetric analysis.

Geometries of the complexes: [Ni(SalHBOH)(py)], Ni(4O-Me-SalHBOH)(py) and [Ni(VanHBOH)(py)] were obtained as the results of the quantum-chemical calculation (DFT). Density Functional Theory (B3LYP) and second order Møller-Plesset perturbation theory were used for the calculation with two basis sets 6-31G(d) and 6-311++G(d,p). Values of bond lengths, interbond angles and torsion angles were obtained by calculation and compared. Structures obtained using both basis sets (6-31G(d) i 6-311++G(d,p)) are similar to the experimentally obtained structures. Torsion angles that are related to the pyridine ligand were much more accurately predicted with the usage of better basis set (6-311++G(d,p)). Assignment of the most relevant bands in experimental IR spectrum was done by comparing experimental values with the calculated IR spectra.

Diploma thesis is deposited in *Central Chemical Library*, Department of Chemistry, Faculty of Science, and University of Zagreb

Keywords: nickel, hydrazone ligands, difraction of polycrystalline sample, DFT

Supervisor: Dr. Višnja Vrdoljak, Prof. Dr. Tomica Hrenar, Assoc. Prof.

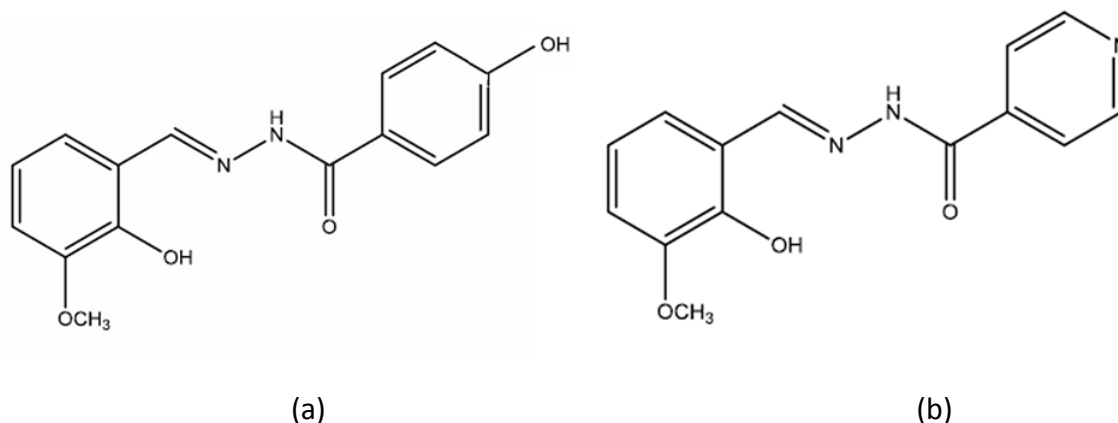
Reviewers: 1. Dr. Višnja Vrdoljak, Prof.
2. Dr. Tomica Hrenar, Assoc. Prof.
3. Dr. Snežana Miljanić, Assoc. Prof.
4. Dr. Zlatko Mihalić, Prof.

Thesis accepted: February 26th, 2016.

§ 1. Uvod

Nikal je kemijski element koji spada u skupinu prijelaznih elemenata. Elektronska konfiguracija osnovnog stanja nikla je $[\text{Ar}] (3d)^8 (4s)^2$. Značajnije količine nikla prisutne su u prirodi, pogotovo u Zemljinoj jezgri. Za kemiju nikla karakteristično je +2 oksidacijsko stanje ($[\text{Ar}] (3d)^8$ elektronske konfiguracije). Nikal(II) tvori brojne kompleksne spojeve raznolikih koordinacija, a među njima mogu se izdvojiti oni u kojima je metal heksakoordiniran i tetrakoordiniran.

U sklopu ovoga rada priređeni su kompleksi nikla s hidrazonima opće formule $\text{R}^1\text{-NH-N}=\text{CR}^2\text{R}^3$: 4-hidroksi-*N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)benzohidrazidom ($\text{H}_2\text{VanHBOH}$) i 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid izonikotinoilhidrazidom (H_2VIH). Za ligande ovog tipa karakteristično je da mogu postojati u dva tautomerna oblika (azo-hidrazonska tautomerija).



Slika 1.1. Struktura hidrazonskih ligananada $\text{H}_2\text{VanHBOH}$ (a) i H_2VIH (b).

Ispitan je utjecaj otapala na tijek reakcije i nastajanje konačnog produkta. Svi priređeni kompleksni spojevi karakterizirani su na osnovi podataka IR spektroskopije, kemijske analize, termičke analize, difrakcije rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku, a u nekim slučajevima i na monokristalnom uzorku.

Korištenjem računalnih metoda izračunata je struktura kompleksa $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ te je ona uspoređena sa strukturom koja je određena difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalu. Također su izračunate strukture kompleksa: $[\text{Ni}(\text{SalHBOH})(\text{py})]$ i $[\text{Ni}(\text{4OMe-SalHBOH})(\text{py})]$ (koji nisu sintetizirani u sklopu ovog rada) kako bi se moglo uvidjeti utječe li

značajno položaj $-\text{OCH}_3$ skupine na geometriju navedenih hidrazonskih kompleksa. $\text{H}_2\text{SalHBOH}$ je 4-hidroksi- N' -[(2-hidroksifenil)metiliden]benzohidrazid, a $\text{H}_2\text{4OMe-SalHBOH}$ je 4-hidroksi- N' -[(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)]benzohidrazid. Za izradu izračuna korištena je teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT). Korišteni su skupovi osnovnih funkcija: 6-311++G(d,p) i 6-31G(d). Strukture izračunate korištenjem različitih skupova osnovnih funkcija međusobno su uspoređene (uspoređene su vrijednosti: duljina veza, međuveznih kutova i torzijskih kutova).

§ 2. Literaturni pregled

2.1. Kemija nikla

Nikal je prijelazni metal elektronske konfiguracije $[\text{Ar}] (3d)^8(4s)^2$. Udio nikla u Zemljinoj kori približno je jednak 80 ppm, procjenjuje se da je udio nikla u unutrašnjoj jezgri Zemlje približno 10%.¹ Značajnije količine nikla u prirodi prisutne su u mineralima: garnieritu ($[(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$), nikelinu (NiAs) i pentlanditu ($[(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8]$). Nikal visoke čistoće moguće je dobiti elektrolizom ili Mondovim postupkom. Mondov postupak bazira se na odvajanju lako hlapljivog $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ od ostatka smjese. Nakon odvajanja od smjese hlađenjem dolazi do raspada kompleksa te deponiranja nikla. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ dobiva se redukcijom NiO uz prisustvo CO . NiO najčešće se dobiva prženjem sulfida (NiS) na zraku.²

Pri sobnoj temperaturi nikal se sporo oksidira na zraku te je otporan prema vodi. Nikal s lužinama gotovo uopće ne reagira pri sobnoj temperaturi, a sporo reagira s većinom neoksidirajućih kiselina. Brzo se otapa u razrijeđenim oksidirajućim kiselinama.³ Zbog svoje otpornosti prema zraku i vodi koristi se kao površinska zaštita. Velike količine nikla upotrebljavaju se u metalurgiji za legiranje s drugim metalima. Prašci nikla visoke specifične površine pirofori su na zraku. *Raney*-nikal (legura nikla i aluminija) može apsorbirati velike količine vodika. Reakcija redukcije benzena do cikloheksana može se provesti uz upotrebu *Raney*-nikla kao katalizatora.⁴

Za kemiju nikla karakteristično je +2 oksidacijsko stanje ($[\text{Ar}] (3d)^8$ elektronske konfiguracije). Osim brojnih binarnih spojeva $\text{Ni}(\text{II})$ tvori i brojne komplekse različitih geometrija. Poznati su: tetraedarski, oktaedarski, kvadratni, kvadratno piramidalni te trigonsko piramidalni kompleksi nikla(II). U otopini je često moguće istovremeno postojanje više različito koordiniranih niklovih kompleksa. Uspostavlja se kemijska ravnoteža između pojedinih formi. Položaj ravnoteže uglavnom je uvjetovan termodinamičkom temperaturom. Koncentracija iona nikla(II) u otopini u mnogim slučajevima nema značajan utjecaj na položaj kemijske ravnoteže.

Heksakoordinirani kompleksi nikla(II) oktaedarski su koordinirani. Tipičan primjer oktaedarskog kompleksa nikla(II) je heksaakvaniklov(II) kation $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ karakteristične

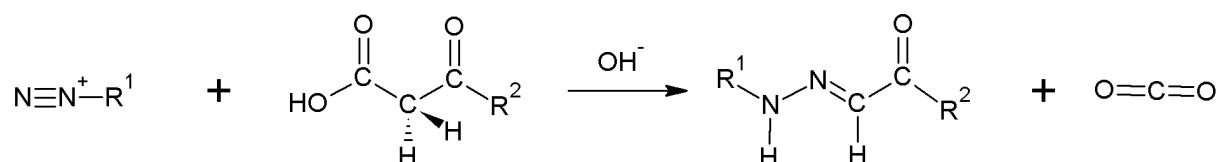
U slučaju pentakoordiniranih kompleksa nikla(II) prevladava trigonsko bipiramidalna geometrija. Poznati su i brojni kompleksi nikla(II) piramidalne geometrije koji uglavnom sadrže po jedan tetradentatni i jedan monodentatni ligand po atomu nikla.

Dodatkom pogodnih liganada kvadratnim kompleksima nikla(II) može doći do nastajanja pentakoordiniranih kompleksa. U konačnici mogu nastati i heksakoordinirani kompleksi. Između pojedinih vrsta uspostavlja se ravnoteža. Dodatkom liganada koji su dobri sigma donori ravnoteža se znatno pomiče ka nastanku heksakoordiniranih kompleksa. Za kemiju nikla(II) karakteristično je i nastajanje oligomernih odnosno polimernih vrsta iz tetrakoordiniranih jedinki. Međusobnim povezivanjem tetrakoordiniranih jedinki moguće je postići njihovu oktaedarsku koordinaciju.

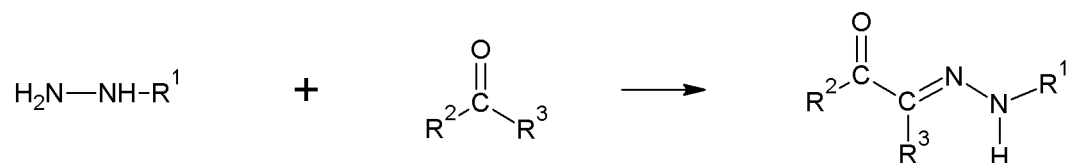
Za kemiju nikla nisu karakteristična viša oksidacijska stanja od +2 premda ih je moguće postići u određenim slučajevima. Kompleksi nikla viših oksidacijskih stanja uglavnom su stabilizirani jakim σ -donorskim ligandima. Moguće je primjerice oksidacijom halogenidnih kompleksa nikla stabiliziranih trialkilfosfinima pripremiti komplekse u kojima je nikel formalno u +3 oksidacijskom stanju.

2.2. Kemija hidrazona

Hidrazoni su organski spojevi koji sadrže ($>C=N-NH-$) funkcionalnu skupinu. Pripravljaju se reakcijom kondenzacije hidrazida s ketonima ili aldehidima. Hidrazoni se također mogu pripremiti Japp-Klingemannovom reakcijom (reakcija diazonijeve soli s β -keto esterom ili β -keto kiselinom) te reakcijom nesupstituiranih hidrazona s aroil-halogenidom.⁵

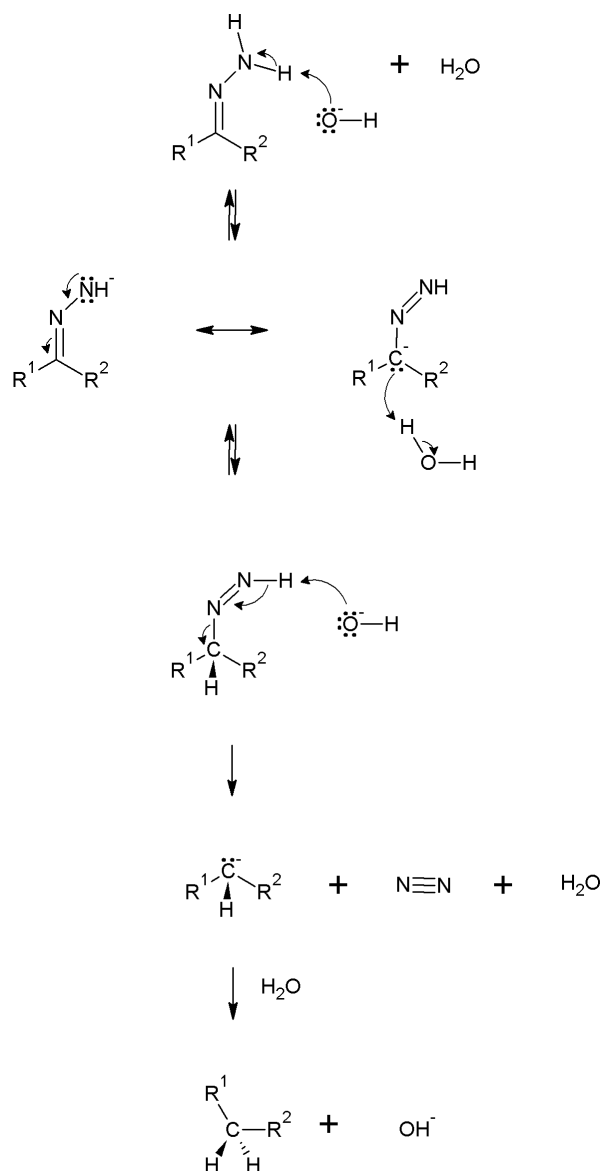


Slika 2.2. Japp-Klingemannova reakcija.



Slika 2.3. Reakcija kondenzacije hidrazida s ketonom.

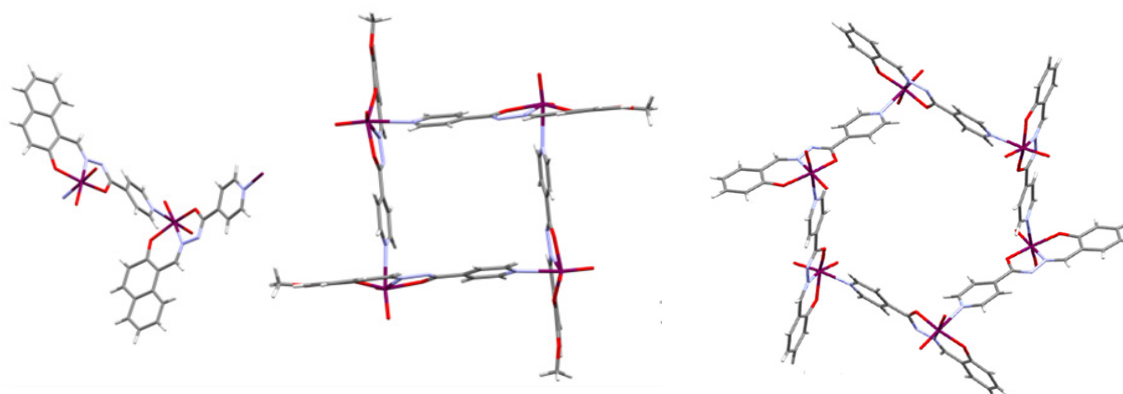
Nesupstituirani hidrazoni vrlo su važni u organskoj sintezi; oni se koriste za potpunu redukciju keto skupina (Wolff-Kishnerova redukcija).⁶



Slika 2.4. Wolff-Kishnerova redukcija.

Hidrazoni su u pravilu vrlo aktivne supstancije. Nalaze svoju primjenu u liječenju hemokromatoze; kelatiranjem s željezom potpomažu izlučivanje viška željeza iz organizma pacijenta.⁷ Opaženo je antituberkulozno djelovanje hidrazonskih spojeva.⁸ Poznato je i da hidrazoni mogu inhibirati određene enzime.⁹

Osim svoje primjene u medicini, hidrazoni nalaze veliku primjenu u anorganskoj kemiji. Koriste se kao ligandi i tvore stabilne komplekse s: prijelaznim metalima, lantanoidima te nekim elementima glavnih skupina. Osim jednostavnijih anorganskih kompleksa¹⁰ u reakciji hidrazonskih liganada s pogodnim metalom mogu nastati i različite supramolekulske strukture¹¹ (primjerice moguće je pripremiti različite oligonuklearne komplekse koji se međusobno povezuju u veće jedinice nekovalentnim interakcijama).

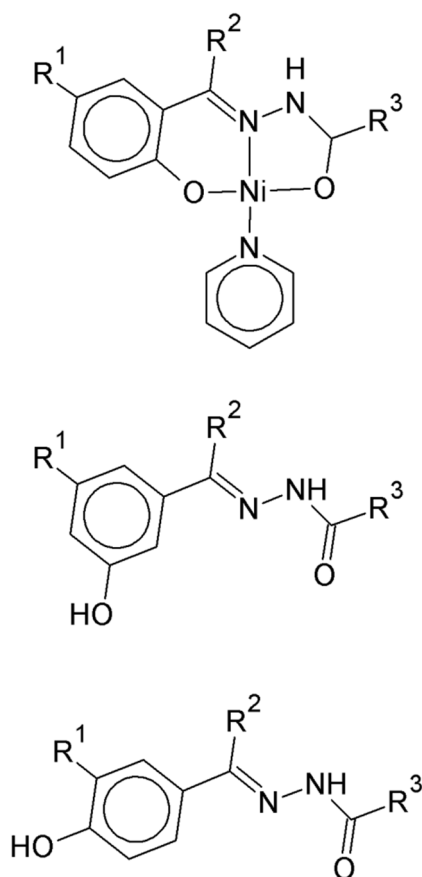


Slika 2.5. Primjeri struktura različitih supramolekulskih spojeva molibdena(VI) [MoO₂L].^{12,13}

Ukoliko se u sintezi koriste polidentatni hidrazonski ligandi moguće je pripremiti i metaloorganske mreže¹⁴ različitih dimenzionalnosti.¹⁵ Uvjet za takvu vrstu vezanja postojanje je dodatne (ili dodatnih) funkcionalnih skupina na ligandu. U literaturi su poznati brojni kelatirajući hidrazonski ligandi koji se vežu na metalni centar preko hidrazonskog dušika i kisikovog atoma (često kisikov atom keto skupine ili deprotonirane hidroksilne skupine).¹⁶

Čest je i slučaj kelatnog vezanja preko dušikovog atoma sadržanog unutar heterocikličkog sustava.¹⁷ Proučavanjem literature može se zaključiti kako brojni hidrazonski ligandi korišteni u anorganskoj sintezi sadrže fenilne prstenove s različitim funkcionalnim skupinama. Funkcionalne skupine tvore vezu s metalnim centrom premda su često prisutne i druge skupine koje mogu imati isključivo steričku ulogu (alifatski supstituenti), ali mogu i znatno utjecati na afinitet vezanja ostalih skupina na metalni centar. Rigidni fenilni prstenovi

čine ligand nefleksibilnim zbog vrlo slabe mogućnosti rotacije. Međusobni položaj supstituenata vezanih na aromatski prsten od velike je važnosti za kemijska svojstva navedenih liganada. Poznati su kompleksi prijelaznih metala s hidrazonskim ligandima u kojima je kisikov atom (-OH skupine) vezan u *orto*- položaju u odnosu na hidrazonski dušik.¹⁸ Ukoliko bi se -OH skupina nalazila u *meta*- ili *para*- položaju u odnosu na hidrazonski dušik zahvatna udaljenost liganda bila bi velika; nije za očekivati nastajanje kelata s prijelaznim metalom.

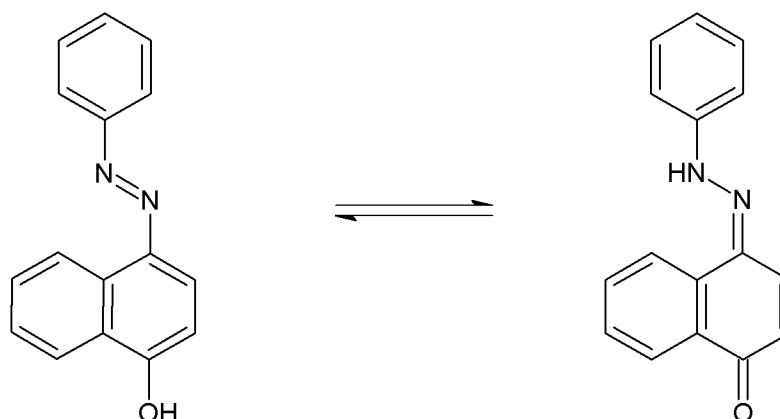


Slika 2.6. Prikazana su 3 hidrazonska liganda koji se međusobno razlikuju po položaju -OH skupine (vezane na fenilni prsten). Nikal tvori tridentatni kompleks jedino s ligandom koji posjeduje -OH skupinu u *orto*- položaju.

Prisustvo kisikovog atoma vezanog u *meso*- položaju u odnosu na hidrazonski dušikov atom može rezultirati nastajanjem stabilnog kelatnog kompleksa.¹⁷ Kompleksiranjem nastaje peteročlani kelatni prsten. Hidrazonski ligandi mogu otpustiti barem jedan H⁺ po molekuli liganda. Disocijacijom hidrazonskih liganada nastaju anionske vrste različitog stupnja

protonacije koje također mogu tvoriti komplekse. Ako ligand sadrži dodatne skupine koje se mogu deprotonirati (primjerice -OH ili -COOH skupine) moguća je disocijacija više od jednog protona po molekuli liganda.¹⁸

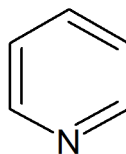
Važno je napomenuti da je moguće postojanje različitih tautomernih formi hidrazonskog liganda. Na potonjoj slici prikaz je azo-hidrazonske tautomerije.



Slika 2.7. Primjer azo-hidrazonske tautomerije.

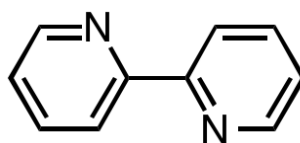
2.3. Kemija piridina

Piridin spada u skupinu heterocikličkih spojeva. Moguće ga je sintetizirati provođenjem ciklizacijskih reakcija karbonilnih spojeva. U industriji piridin se uglavnom pripravlja kondenzacijom acetaldehida i formaldehida uz dodatak amonijaka. Za laboratorijske potrebe supstituirane piridine može se pripremiti reakcijom β -keto-estera s aldehidom i amonijakom (Hantzchova sinteza). β -keto-esteri i aldehidi trebaju biti prisutni u omjeru 2:1. Piridinski dušikov atom može se relativno lako protonirati pod utjecajem kiseline. Nastanak piridinijevog kationa djeluje jako deaktivirajuće za neke reakcije pa je tako primjerice Friedel-Craftsova reakcija gotovo u potpunosti onemogućena protonacijom piridinskog dušika. Piridin može relativno lako stupati u reakcije nukleofilne supstitucije.¹⁹



Slika 2.8. Piridin.

U anorganskoj kemiji piridin i piridinski derivati nalaze svoju primjenu prvenstveno kao ligandi. Piridin je ujedno σ - donorski i π - akceptorski ligand. Piridin je molekula s permanentnim dipolnim momentom, težište negativnog naboja pomaknuto je ka elektronegativnijem dušikovom atomu. Gomilanje negativnog naboja na dušiku rezultira σ - donorskim svojstvima piridinskih liganada. Vežu piridina s metalnim centrom karakterizira postojanje π - veze. Utjecaj supstituenata značajan je za kemijska svojstva piridina. Osobito je značajan utjecaj supstituenata na položajima 2- i 6-. Primjerice u slučaju 2-piridona dodatna keto skupina onemogućuje *N*-koordiniranje liganda na metalni centar.²⁰ Bipiridinski ligandi također su od velikog značaja u koordinacijskoj kemiji anorganskih spojeva 2,2'-bipiridin primjer je kelatirajućeg didentatnog liganda.

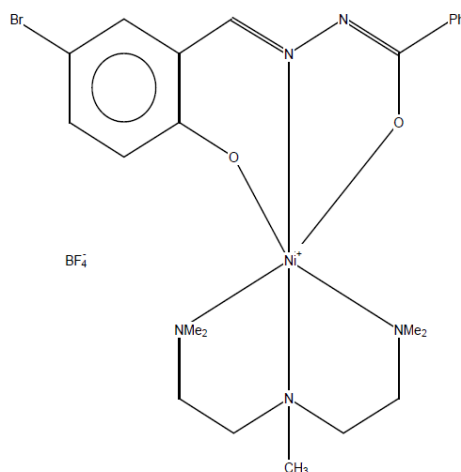


Slika 2.9. 2,2'-bipiridin.

2.4. Hidrazonski kompleksi nikla

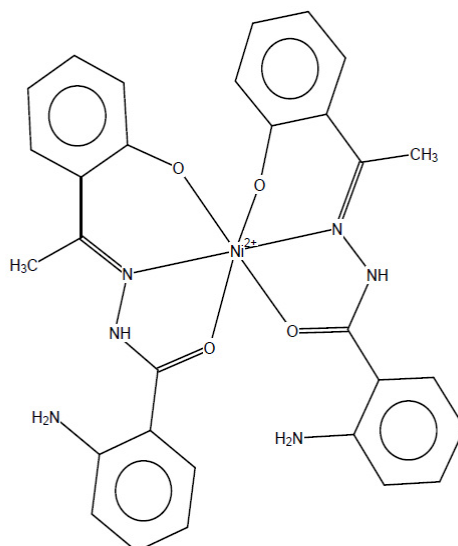
Kompleksi nikla s hidrazonskim ligandima priređuju se reakcijom ekvimolarne količine neke soli nikla(II), poput niklovog klorida ili acetata, s odgovarajućim hidrazonskim ligandom. Pregledom literature ustanovljeno je da takvi kompleksi mogu biti s različitim ligandima kao što je to primjerice kompleks $[\text{Ni}(\text{HL}^1)(\text{L}^2)][\text{BF}_4]$ (slika 2.10., gdje su $\text{HL}^1 = N^1-(1E)-[(5\text{-bromo-2-hidroksifenil)metiliden}]benzoilhidrazon$, a $\text{L}^2 = N,N,N',N'',N''''\text{-pentametildietilentriamin}$ ²¹).

Prvi korak priprave tog kompleksa odnosi se na koordinaciju jednoga liganda reakcijom ekvimolarne količine $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i HL^1 , a tek potom se dodaje ekvimolarna količina L^2 i $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Oba liganda tridentatno su vezana na nikal pa kompleks ima geometriju deformiranog oktaedra karakterističnu za komplekse nika(II) s polidentatnim ligandima.²²



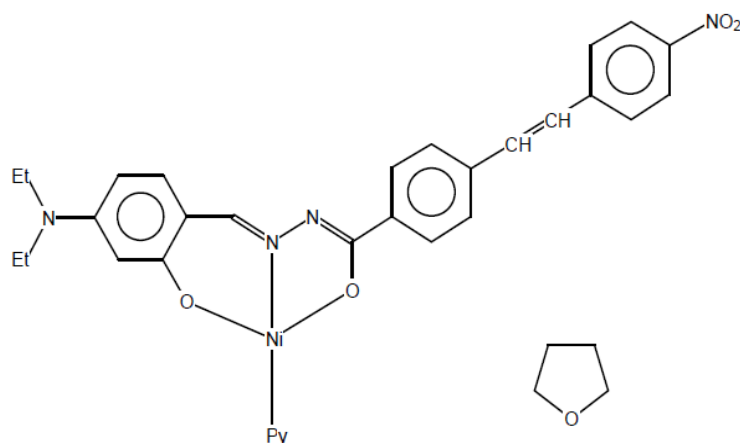
Slika 2.10. Strukturna formula kompleksa $[\text{Ni}(\text{HL}^1)(\text{L}^2)][\text{BF}_4]$.

Drugi primjer je kompleks $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ koji sadrži hidrazonski ligand, $\text{L}^3 = (E)$ -2-amino- N' -[1-(2-hidroksifenil)etiliden]benzohidrazid, vezan u omjeru 1:2.²³ Kompleks je pripremljen tako što su pomiješane otopine niklovog klorida i liganda L^3 (1:2) u etanolu. Ligandi su u kompleksu vezani tridentatno preko O,N,O donornih atoma na središnji atom nika (slika 2.11).



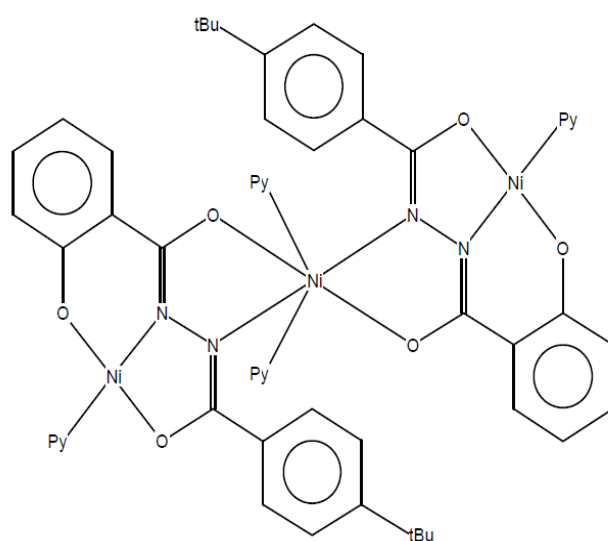
Slika 2.11. Strukturna formula kompleksa $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Osim hidrazonskog liganda kompleksi nikla mogu sadržavati i dušikove donorne ligande poput piridina, biperidina i drugih. Ako je ligand tridentatni hidrazonski ligand poput $HL^4 = (N-(4-(diethylamino)-2-hidroksibenziliden)-N'-(4-(2-(4-nitrofenil)etenil)benzoil)hidrazona)$, tada reakcijom liganda i polazne soli nikla u omjeru 1:1 preostaje slobodno koordinacijsko mjesto za vezanje piridina pri čemu nastaje kompleks kvadratne geometrije (slika 2.12.).²⁴ Međutim u drugačijim reakcijskim uvjetima može nastati i spoj $[Ni(L^4)(py)_3]$ gdje su tri molekule py koordinirane na središnji atom nikla.



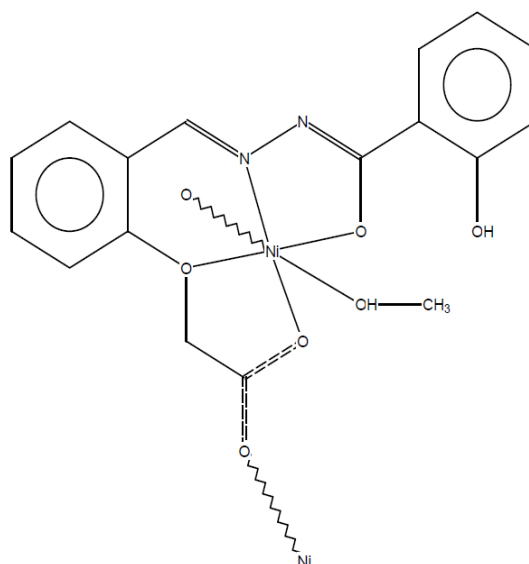
Slika 2.12. Strukturna formula kompleksa $[Ni(L^4)(py)] \cdot THF$.

U prisustvu dodatnih donornih atoma na hidrazonskom ligandu nastaju kompleksni spojevi složenije strukture. Primjer takvog liganda je $H_3L^5 = N-(3-t\text{-butilbenzoil})salicilhidrazid$ ²⁵, koji u reakciji s niklovim(II) acetatom daje trinuklearni kompleks $[Ni_3(L^5)_2(py)_4]$, (slika 2.13.), a sam hidrazonski kompleks ujedno djeluje i kao premošćujući.

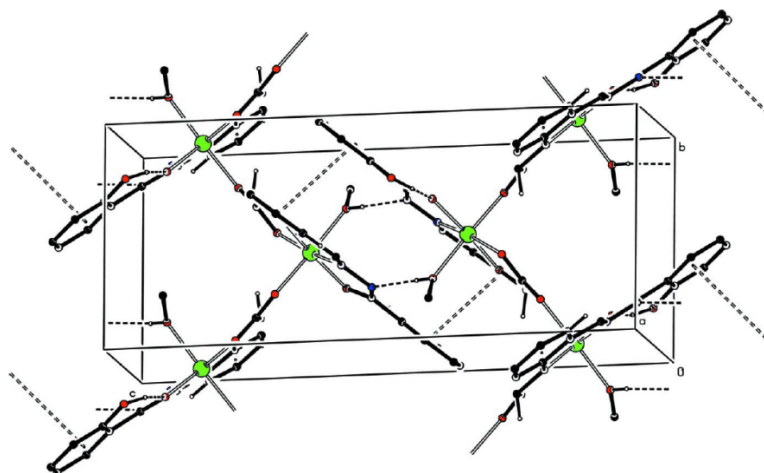


Slika 2.13. Strukturna formula kompleksa $[\text{Ni}_3(\text{L}^5)_2(\text{py})_4]$.

Drugi primjer spoja složenije strukture je polinuklearni kompleks $[\text{Ni}(\text{L}^6)(\text{MeOH})]_n$, (slika 2.14. i 2.15.) u kojem je ligand $\text{L}^6 = \text{N}'$ -[2-(karboksilatometoksi)benziliden]-2-hidroksibenzohidrazon²⁶ tetradentatno (O,N,O,O donorski) vezan na jedan atom nikla, a monodentatno (O donorski) na susjedni atom nikla.²⁶



Slika 2.14. Strukturna formula kompleksa $[\text{Ni}(\text{L}^6)(\text{MeOH})]_n$.



Slika 2.15. Jednodimenzijski polimer $[\text{Ni}(\text{L}^6)(\text{MeOH})]_n$.

§ 3. Teorijski uvod

3.1. Born-Oppenheimerova aproksimacija

Ukoliko se želi kvantno-kemijskim izračunom odrediti energiju osnovnog stanja neke kemijske vrste potrebno je uvesti određene aproksimacije jer za višeelektronske sustave nije moguće dobiti egzaktno rješenje.²⁷ Jedna od osnovnih aproksimacija na kojoj počivaju svi kvantno-kemijski izračuni je Born-Oppenheimerova aproksimacija.

Hamiltonijan za sustav od N elektrona i M jezgri može se zapisati kao:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.1)$$

gdje je M_A omjer mase jezgre A i mase elektrona, a Z_A atomski broj jezgre A . R i r vektori su položaja jezgara odnosno elektrona.

Prvi član j. 3.1 operator je kinetičke energije elektrona; drugi član jednadžbe operator je kinetičke energije jezgara. Treći član jednadžbe opisuje kulonsko privlačenje elektrona i jezgara; četvrti član opisuje međusobno odbijanje elektrona; peti član opisuje međusobno odbijanje jezgara.

Jednadžbu 3.1 moguće je elegantnije zapisati kao:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (3.2)$$

Najlakša atomska jezgra (jezgra vodikovog atoma; proton) je približno 1800 puta masivnija od elektrona. U slučaju težih atoma omjer naravno raste u korist mase jezgre ($M_N \gg m_e$). Jezgra se stoga giba znatno sporije od elektrona. Ukoliko u potpunosti zanemarimo gibanje jezgara možemo promatrati (i modelirati) sustav elektrona koji se giba u polju nepokretnih jezgara. Uvođenjem navedene aproksimacije problem se znatno pojednostavljuje; drugi član j. 3.1 odnosno j. 3.2 može se zanemariti jer su jezgre statične pa stoga nemaju ni kinetičku energiju. Iz aproksimacije da se jezgre ne gibaju slijedi i to da će međusobno odbijanje jezgara biti

konstantno u vremenu; zadnji član jednadžbe je konstanta. Uz primjenu Born-Oppenheimerove aproksimacije konačna jednadžba je:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.3)$$

Zadnji član j. 3.1 odnosno j. 3.2 nije uključen u j. 3.3 jer je konstanta. Konstanta ne utječe na vlastite funkcije operatora. Primjenom Born-Oppenheimerove aproksimacije uz uvjet zanemarivanja člana koji opisuje međusobno odbijanje elektrona (četvrti član j. 3.1) moguće je separirati elektronski hamiltonijan kao sumu neovisnih jednoelektronskih hamiltonijana.

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) \quad (3.4)$$

Rješenje Schrödingerove jednadžbe je elektronska valna funkcija ψ_{el} :

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (3.5)$$

ψ_{el} eksplicitno ovisi o koordinatama elektrona, koordinate jezgara vremenski su nepromjenjive te su zadane parametarski. Ukupna energija sustava suma je ukupne energije elektrona (rješenje j. 3.4) i ukupne energije jezgara (zadnji član j. 3.1 odnosno j. 3.2, član koji opisuje međusobno odbijanje jezgara):

$$E_{tot} = E_{el} + E_n \quad (3.6)$$

$$E_n = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.7)$$

Dodatni vanjski potencijali u sklopu teorije funkcionala gustoće (primjerice dodatno magnetsko ili električno polje koje djeluje na molekulu) uračunati su (nadodani) u članu koji upisuje kulonsko privlačenje elektrona i jezgara (treći član j. 3.1 i j. 3.2).

Born-Oppenheimerovom aproksimacijom problem se znatno pojednostavljuje time što se račun svodi na računanje elektronske energije u polju stacionarnih jezgara. Elektronski hamiltonijan znatno je jednostavniji od hamiltonijana ukupnog sustava, ali problem se i dalje

svodi na pronalaženje dobre aproksimacije prave valne funkcije koja ovisi o $3N$ prostornih i N spinskih varijabli (gdje je N broj elektrona).

3.2. Hartree-Fockova aproksimacija

Hartree-Fockova metoda jedna je od osnovnih metoda za računanje elektronske energije u kvantnoj kemiji. Prilikom pokušaja separacije elektronskog hamiltonijana problem se javlja u članu koji opisuje međusobno odbijanje elektrona (četvrti član j. 3.1), te njega nije moguće separirati. Jedan od pristupa problemu je uprosječivanje elektronskog potencijala elektrona. Pojedini elektron "osjeća" uprosječeni potencijal svih preostalih elektrona. Primjenom jednoelektronskog hamiltonijana na Slaterovu determinantu (valnu funkciju koja uključuje spin) dobiva se Fockov operator $f(i)$:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{\text{HF}} \quad (3.8)$$

Član gornje jednadžbe v^{HF} predstavlja uprosječeni potencijal svih elektrona osim i -tog.

Hartree-Fockova jednadžba vlastitih vrijednosti može se zapisati kao:

$$f(i)\chi = \varepsilon\chi \quad (3.9)$$

χ je spin-orbitala; ona je produkt prostorne orbitale i spinske funkcije (α ili β):

$$\chi = \psi\alpha \quad (3.10)$$

$$\chi = \psi\beta \quad (3.11)$$

Jednadžba vlastitih vrijednosti 3.9 nelinearna je; rješava se iterativno. Postupak rješavanja Hartree-Fockove jednadžbe poznat je kao metoda samousklađenog polja (engl. *Self-Consistent Field*, SCF). Metoda se provodi tako da se u prvom koraku odaberu proizvoljne spin-orbitale. Izračuna se uprosječno polje v^{HF} (za svaki elektron). Računaju se nove spin-orbitale rješavanjem jednadžbe vlastitih vrijednosti 3.9 (dijagonalizacijom Fockove matrice). Postupak se ponavlja dok se ne dostigne zadani konvergencijski kriterij. Glavni problem Hartree-Fockove

metode je to što korelacija elektrona nije uzeta u obzir, za točnije izračune potrebno je koristiti post-Hartree-Fockove metode.

3.3. Teorija funkcionala gustoće

Teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT) nalazi svoju opsežnu primjenu u kvantno-kemijskim izračunima.²⁸ Hartree-Fockovom teorijom do informacije o energiji osnovnog stanja sustava dolazi se optimizacijom valne funkcije (koja je funkcija N spinskih i $3N$ prostornih koordinata gdje je N broj elektrona). U načelu je jednostavnije do energije osnovnog stanja doći na drugi način; primjenom funkcionala na funkciju elektronske gustoće. Dimenzionalnost problema smanjuje se na taj način s $4N$ dimenzije (Hartree-Fock) na svega 3 dimenzije (DFT). Reduciranje dimenzionalnosti osobito je važno prilikom izračuna energija velikih (mnogoelektronskih) sustava, ono je moguće i smisleno jer elektronska gustoća sadrži potrebnu informaciju za jednoznačno definiranje energije sustava. Za teoriju funkcionala gustoće ključna su 2 sljedeća teorema.

3.3.1. Prvi Hohenberg–Kohnov teorem

Svojstva višeelektronskog sustava mogu se jednoznačno opisati elektronskom gustoćom, vanjski potencijal V_{ekst} jedinstven je funkcional elektronske gustoće ρ višeelektronskog sustava.

Dokaz:

Razmatraju se 2 vanjska potencijala V_{ekst} i V'_{ekst} koji se međusobno razlikuju za više od konstante. Pripadajući hamiltonijani mogu se zapisati kao:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ekst}} \quad (3.12)$$

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{\text{ekst}} \quad (3.13)$$

Dvama hamiltonijanima \hat{H} i \hat{H}' pripadaju različite vlastite funkcije ψ odnosno ψ' . Rješenja Schrödingerovih jednadžbi energije su osnovnog stanja E_0 i E_0' uz uvjet: $E_0 \neq E_0'$. Promatra se slučaj kada obje valne funkcije opisuju istu elektronsku gustoću ρ . Elektronska gustoća proporcionalna je kvadratu modula valne funkcije, ona nije jedinstvena.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (3.14)$$

Korištenjem Ψ' kao probne valne funkcije može se pokazati da:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (3.15)$$

$$E_0 < E_0' + \langle \Psi' | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ekst} - \hat{T}_e - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ekst} | \Psi' \rangle \quad (3.16)$$

$$E_0 < E_0' + \int \rho(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ekst} - \hat{V}'_{ekst} \} d\vec{r} \quad (3.17)$$

Analogno j. 3.17 moguće je izvesti za E_0 nejednadžbu:

$$E_0' < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ekst} - \hat{V}'_{ekst} \} d\vec{r} \quad (3.18)$$

Sumiranjem nejednadžbi 3.17 i 3.18 dobiva se kontradiktoran izraz:

$$E_0 + E_0' < E_0' + E_0 \quad (3.19)$$

$$0 < 0$$

Što dokazuje da ne mogu postojati dva različita vanjska potencijala V_{ekst} koja rezultiraju jednakom elektronskom gustoćom osnovnog stanja.

3.3.2. Drugi Hohenberg–Kohnov teorem

Energija osnovnog stanja funkcional je elektronske gustoće, točna elektronska gustoća minimizira taj funkcional.

Energija osnovnog stanja može se izraziti kao:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (3.20)$$

Gdje je F_{HK} Hohenberg-Kohnov funkcional:

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (3.21)$$

Uz primjenu analogije varijacijskog principa moguće je dokazati da Hohenberg-Kohnov funkcional daje minimalnu vrijednost energije osnovnog stanja ako je primijenjen na točnu funkciju elektronske gustoće osnovnog stanja ρ_0 :

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ekst} d\vec{r} = \tilde{E}[\rho_0] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (3.22)$$

3.4. Møller-Plessetova perturbacijska teorija

U sklopu osnovne Hartree-Fockove teorije korelacija elektrona nije uzeta u obzir. Osim računski vrlo zahtjevne metode konfiguracijske interakcije jedan od popularnih pristupa rješavanju problema korištenje je MPN metoda (gdje MP ukazuje da se radi o Møller-Plessetovoj metodi, a N predstavlja red aproksimacije).

Hamiltonijan je moguće rastaviti:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + P \quad (3.23)$$

\hat{H}_0 je Hartree-Fockov hamiltonijan:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N f(i) \quad (3.24)$$

$f(i)$ je već prethodno spomenuti (j. 3.8) Fockov operator.

P je perturbacijski član koji je moguće raspisati kao:

$$P = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (3.25)$$

Djelovanje operatora efektivnog jednoelektronskog potencijala v^{HF} na spin orbitalu opisano je jednadžbom:

$$v^{HF}(i) \chi_j(x_1) = \sum_b \langle b | r_{ij}^{-1} | b \rangle \chi_j(x_1) - \sum_b \langle b | r_{ij}^{-1} | j \rangle \chi_b(x_1) \quad (3.26)$$

Stoga vrijedi relacija:

$$\langle i | v^{HF} | j \rangle = v_{ij}^{HF} = \sum_b \langle ib | jb \rangle - \langle ib | bj \rangle = \sum_b \langle ib | |jb \rangle \quad (3.27)$$

Djelovanje operatora \hat{H}_0 na vlastitu funkciju Ψ_0 :

$$\hat{H}_0 \Psi_0 = E^{(0)}_0 \Psi_0 \quad (3.28)$$

$$E^{(0)}_0 = \sum_a \varepsilon_a \quad (3.29)$$

Dobivene su vrijednosti perturbacijske energije nultog reda $E^{(0)}_0$. Perturbacijska energija prvog reda dobiva se iz izraza:

$$\begin{aligned} E^{(1)}_0 = \langle \Psi_0 | P | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \sum_i v^{HF}(i) | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | ab \rangle - \\ &\sum_a \langle a | v^{HF} | a \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | ab \rangle \end{aligned} \quad (3.30)$$

Hartree-Fockova energija suma je perturbacijske energije nultog i perturbacijske energije prvog reda:

$$E_0 = E^{(0)}_0 + E^{(1)}_0 \quad (3.31)$$

Da bi se uvelo korelaciju potrebno je uzeti članove višeg reda u izračun. Perturbacijska energija drugog reda biti će stoga prva korekcija Hartree-Fockove energije. Moguće je izvesti izraz za perturbacijsku energiju drugog reda koji glasi:

$$E^{(2)}_0 = \sum_n \frac{|\langle 0 | P | n \rangle|^2}{E^{(0)}_0 - E^{(0)}_n} \quad (3.32)$$

Sumira se po svim stanjima osim osnovnog stanja sustava. Moguće je pokazati da jednostruko pobuđene Slaterove determinante daju nulti doprinos energiji:

$$\langle \Psi_0 | P | \Psi^{r_a} \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} - \hat{H}_0 | \Psi^{r_a} \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi^{r_a} \rangle - f_{ar} = 0 \quad (3.33)$$

Brillouinov teorem potvrđuje pretpostavku da je prvi član gore navedenog izraza jednak nuli, drugi član jednadžbe također je jednak nuli jer su spin-orbitale vlastite funkcije Fockovog operatora. Korištenjem prihvatljive (daje nenul rezultat) dvostruko pobuđene Slaterove determinante:

$$\hat{H}_0 | \Psi^{rs}_{ab} \rangle = (E^{(0)}_0 - (\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_r + \varepsilon_s)) | \Psi^{rs} \rangle \quad (3.34)$$

Sumiranjem uz uvjete:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0 | \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} | \Psi^{rs}_{ab} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_r + \varepsilon_s} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab | rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_r + \varepsilon_s} \quad (3.35)$$

U konačnici energija određena MP2 aproksimacijom može se prikazati kao:

$$E_0^{MP2} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \quad (3.36)$$

§ 4. Eksperimentalni dio

4.1. Priprava hidrazonskih kompleksnih spojeva nikla

4.1.1. Priprava kompleksa $[Ni_3(VanHBOH)_2(OAc)_2(MeOH)_4] \cdot 2MeOH \cdot CH_3CN$

U čašu se doda 0,1 g $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ i 10 mL smjese acetonitrila i metanola (1:1). Sadržaj čaše miješa se na mješalici dok se $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ u potpunosti ne otopi. U tikvicu se doda 0,078 g liganda $H_2VanHBOH \cdot H_2O$ i 5 mL smjese acetonitrila i metanola. Sadržaj tikvice zagrijava se u temperaturnom rasponu od 50 do 60 °C uz povremeno miješanje. Otopina niklovog acetata pomiješa se s otopinom liganda, doda se 25 µL trietilamina i sadržaj tikvice zagrijava pri temperaturi od 50 do 60 °C narednih sat vremena. Nakon jednog dana stajanja produkt reakcije profiltrira se preko Büchnerovog lijevka i osuši. Masa dobivenoga produkta iznosi 0,07 g, iskorištenje reakcije je 49,83 %. Nastali produkt je zeleno obojeni sitnokristalični talog.

4.1.2. Priprava kompleksa $[Ni(HVanHBOH)_2] \cdot MeOH$

Metoda A: 0,1 g $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ se otopi u 10 mL metanola i doda se u otopinu 0,078 g $H_2VanHBOH \cdot H_2O$ u 5 mL metanola. Otopina niklovog acetata pomiješa se s otopinom liganda uz dodatak 25 µL trietilamina. Sadržaj tikvice zagrijava se 1 sat pri temperaturi od 50 do 60 °C. Nakon jednog dana produkt reakcije profiltrira se preko Büchnerovog lijevka i osuši. Masa dobivenog produkta iznosi 0,02 g, iskorištenje reakcije je 23,59 %. Dobiveni produkt je praškasti zeleno-smeđi talog.

Metoda B: U posudicu od čelika za mehanokemijsku sintezu volumena 10 mL doda se 0,05 g $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ i 0,12 g $H_2VanHBOH \cdot H_2O$ u množinskom omjeru 1:2. Doda se 20 µL metanola i dvije kuglice od nehrđajućeg čelika promjera 7 mm. Sinteza se provodi pola sata.

4.1.3. Priprava kompleksa $[Ni(VanHBOH)(py)]$

U tikvicu se doda 0,1 g $[Ni_3(VanHBOH)_2(OAc)_2]$ i 40 mL metanola. Sadržaj tikvice zagrije se do 40 °C i u otopinu se doda 72 µL piridina. Sadržaj tikvice zagrijava se 2,5 h pri 40 °C uz povremeno miješanje. Dobiveni produkt se ofiltrira preko Büchnerovog lijevka. Kristalični

produkt osuši se stajanjem na zraku. Masa produkta iznosi 0,3 g, iskorištenje reakcije je 61,32 %. Nastao je crveni igličasti kristalni produkt.

4.1.4. Priprava kompleksa $[Ni(VIH)]_n$

U čašu se doda 0,1 g $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ i 0,078 g liganda H_2VIH . Na heterogenu smjesu reaktanata dolije se 20 mL metanola. Sadržaj čaše promiješa se staklenim štapićem. Čašu se zaštiti tankim slojem parafilma, ostavi ju se stajati 2 dana. Dobivene kristale odvoji se filtracijom preko Büchnerovog lijevka. Masa dobivenog produkta iznosi 0,07 g, a iskorištenje reakcije je 59,96%

4.2. Metode identifikacije

4.2.1. Termogravimetrija

Termogravimetrijska analiza vršena je na uređaju Metler-Toledo TGA/SDTA851, korištene su posudice od aluminijskog volumena 40 μ L. Mjerenja su vršena uz brzinu zagrijavanja od 5 $^{\circ}C/min$ u struji kisika u temperaturnom rasponu od 25 do 600 $^{\circ}C$.

4.2.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri snimani su na spektrometru RXI FT-IR proizvođača Perkin Elmer. Korištene su pastile od kalijevog bromida. Spektri su snimani u rasponu valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} . Razlučivost spektara bila je 2 cm^{-1} . Za analizu spektara korišten je program SpekWin32 (verzija 1.71.6.1).

4.2.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

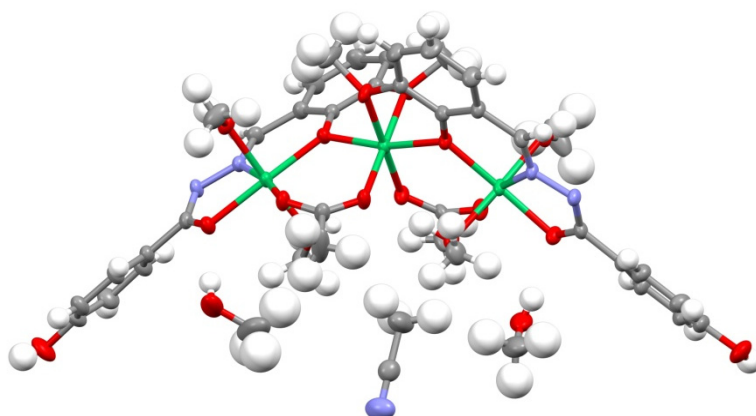
Kristalne strukture kompleksa: $[Ni_3(VanHBOH)_2(OAc)_2(MeOH)_4] \cdot 2MeOH \cdot CH_3CN$ i $[Ni(VanHBOH)(py)]$ riješene su korištenjem ShelXS programa. Utočnjavanje strukture vršeno je pomoću ShelXL programa. Strukturni podaci vizualizirani su u programu Mercury 3.6.

§ 5. Rezultati i rasprava

5.1. Sinteza i identifikacija priređenih spojeva

5.1.3. $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Trinuklearni kompleks $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ dobiven je zagrijavanjem otopine reaktanata u smjesi metanola i acetonitrila (1:1) uz dodatak trietilamina. Ustanovljeno je da u strukturu spoja ulaze dva hidrazonska liganda koji se vežu tridentatno na jedan atom nikla, a fenolati kisik je ujedno premošćujući.²⁹ Kisik iz metoksi skupine veže se na susjedni atom nikla. Osim hidrazonskog liganda acetatni ligand je premošćujući, a na preostala koordinacijska mjesta veže se metanol. Spoj kristalizira u monoklinskoj $P2_1/n$ grupi. Parametri jedinične ćelije su: $a=9,6868 \text{ \AA}$, $b=23,5870 \text{ \AA}$, $c=21,8848 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=95,030^\circ$, $\gamma=90^\circ$. Broj jedinki $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ po jediničnoj ćeliji iznosi 4. Volumen jedinične iznosi $4981,04 \text{ \AA}^3$. Faktor pouzdanosti R iznosi 5,70%.



Slika 5.1. Struktura kompleksa $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Sinteza navedenog kompleksa pokušana je uz korištenje čistog metanola kao otapala no tada osim kompleksa $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4]$ nastaje i $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$. Pretpostavljeno je da je acetonitril ključan za nastanak gore navedenog trinuklearnog kompleksa nikla, a pretpostavka je nedvojbeno potvrđena analizom strukture dobivene

difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Vršen je analogan pokušaj sinteze niklovih kompleksa uz upotrebu smjese etanola i acetonitrila ali nije opaženo nastajanje kristaliničnog produkta već manjih količina amorfne tvari.

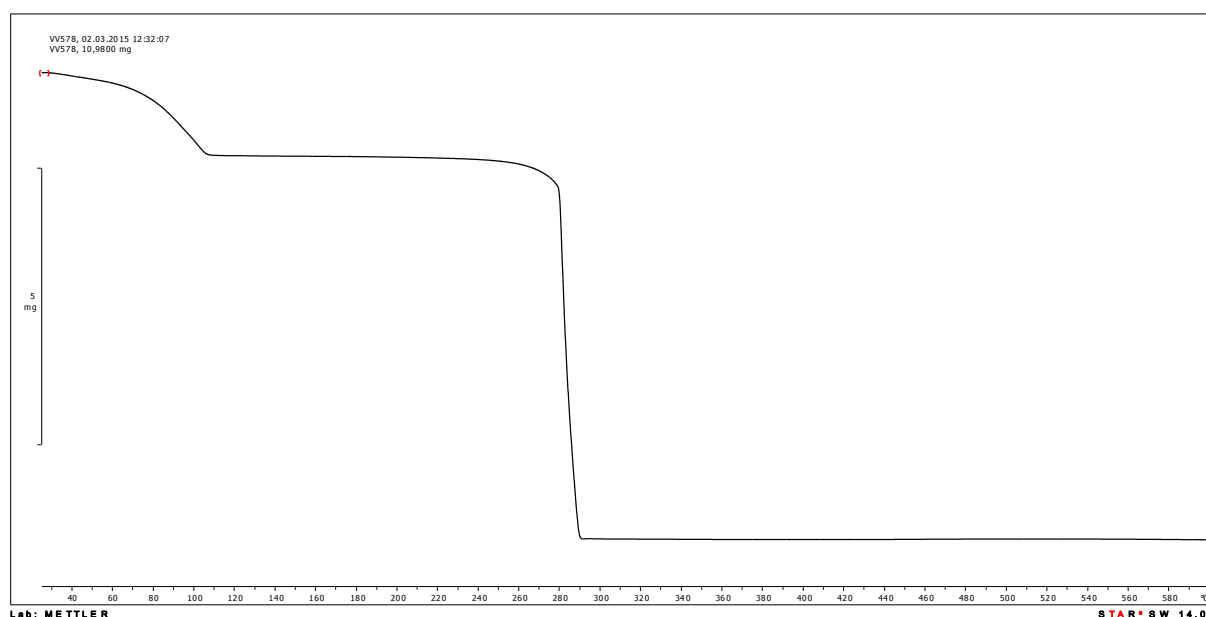
Kompleks $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ izrazito je nestabilan i lako otpušta otapalo već pri sobnoj temperaturi tvoreći $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2]$. Na temelju rezultata termogravimetrijske analize ustanovljeno je da u temperaturnom intervalu od oko 40 do 100 °C dolazi do razgradnje acetata. Nastali produkt stabilan je sve do oko 230 °C, a tada se postepeno počinje raspadati. Brzina raspada spoja znatno poraste pri temperaturi od oko 285 °C, kada počinje raspad hidrazonskog liganda. Pri temperaturi od približno 290 °C zaostaje niklov(II) oksid.

Tablica 5.1. Rezultati termogravimetrijskog eksperimenta za spoj $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2]$

pretpostavljena formula spoja	M/gmol^{-1}	Gubitak mase / % eksperimentalno (izračunato)	ostatak / % eksperimentalno (izračunato)
$[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2]$	862,70		
Razgradnja OAc^-		13,67 (13,69)	
NiO			23,24 (25,97)

Tablica 5.2. Usporedba rezultata elementne analize s izračunatim udjelima pojedinih elemenata za spoj $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2]$

Spoj	M/gmol^{-1}	w(H)/%	w(C)/%	w(N)/%
$[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2]$	862,701			
eksperimentalno		3,35	47,10	6,12
izračunato		3,51	47,36	6,49



Slika 5.2. Termogravimetrijska krivulja kompleksa $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2]$.

Analizom infracrvenog spektra može se zaključiti da karakteristična vrpca za skupinu C=O pri 1643 cm^{-1} vidljiva u IR spektru $\text{H}_2\text{VanHBOH}$ izostaje u spektru kompleksa. To indicira koordinaciju hidrazonskog liganda VanHBOH^{2-} preko kisikovog atoma na središnji atom nikla. Prisustvo vrpce pri oko 1270 cm^{-1} sugerira tautomeriju $(=\text{N}-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})- \rightleftharpoons =\text{N}-\text{N}=(\text{C}-\text{OH})-)$ i deprotonaciju liganda. Nova vrpca pri 1373 cm^{-1} javlja se zbog vibracije istezanja veze C-O, fenolatne skupine. U spektru je uočena i vrpca pri 1609 cm^{-1} karakteristična za istezanje C=N veze. Vrpce pri 1567 i 1439 cm^{-1} karakteristične su za prisustvo premošćujuće karboksilatne skupine.

5.1.4. $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2]\cdot\text{MeOH}$

Produkt je dobiven zagrijavanjem otopine reaktanata u metanolu u omjeru 1:2. Iz preklapljenih IR spektara $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2]$ i $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4]\cdot 2\text{MeOH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ vidljivo je da se radi o različitim spojevima. Moguće je zaključiti kako je odabir otapala i omjer reaktanata presudan u navedenom slučaju. Produkt je također priređen mehanokemijskom sintezom što je vidljivo iz vrlo dobrog preklapanja IR spektara.

Može se pretpostaviti da u strukturu spoja ulaze dva hidrazonska liganda koji se vežu tridentatno na jedan atom nikla. Kompleks kristalizira s jednom molekulom metanola što je i potvrđeno termogravimetrijskom metodom. Smanjenje mase (od samo oko 4%) prilikom

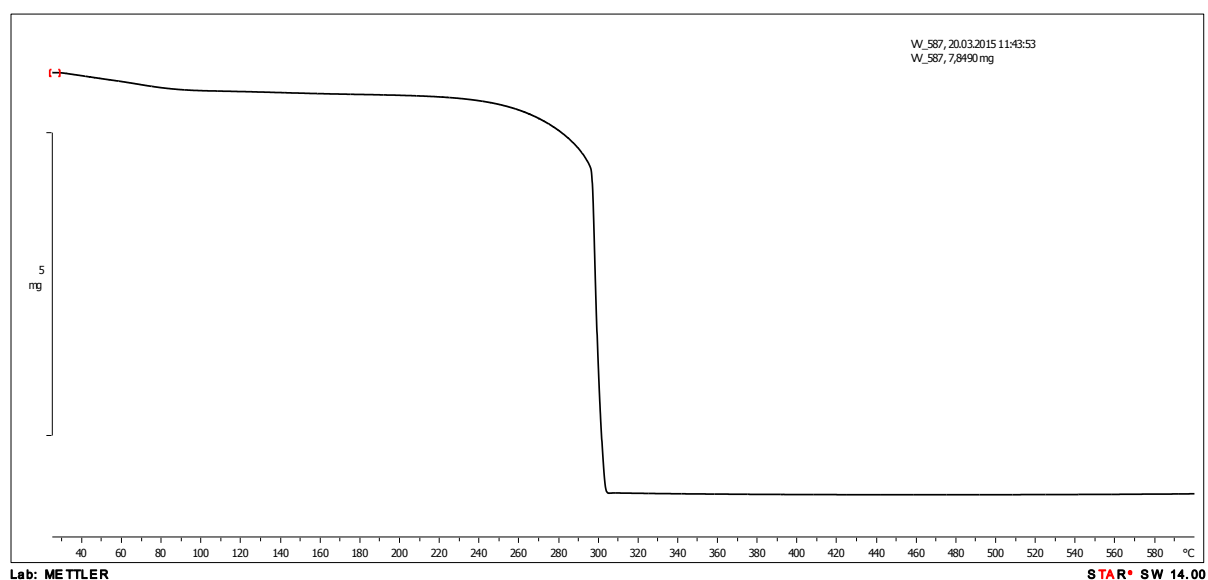
početka termogravimetrijskog eksperimenta posljedica je gubitka jedne molekule metanola. Pri temperaturi od oko 220 °C započinje postupni raspad kompleksa. Pri temperaturi od oko 300° C raspad kompleksa odvija se vrlo brzo. U konačnici nastaje niklov(II) oksid.

Tablica 5.3. Rezultati termogravimetrijskog eksperimenta za spoj $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

pretpostavljena formula spoja	M/gmol^{-1}	Gubitak mase / % eksperimentalno (izračunato)	ostatak / % eksperimentalno (izračunato)
$[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	661,28		
Otpuštanje CH_3OH		4,02 (4,85)	
NiO			11,42 (11,30)

Tablica 5.4. Usporedba rezultata elementne analize s izračunatim udjelima pojedinih elemenata za spoj $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Spoj	M/gmol^{-1}	w(H)/%	w(C)/%	w(N)/%
$[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	661,29			
eksperimentalno		3,85	56,70	9,70
izračunato		4,57	56,30	8,47



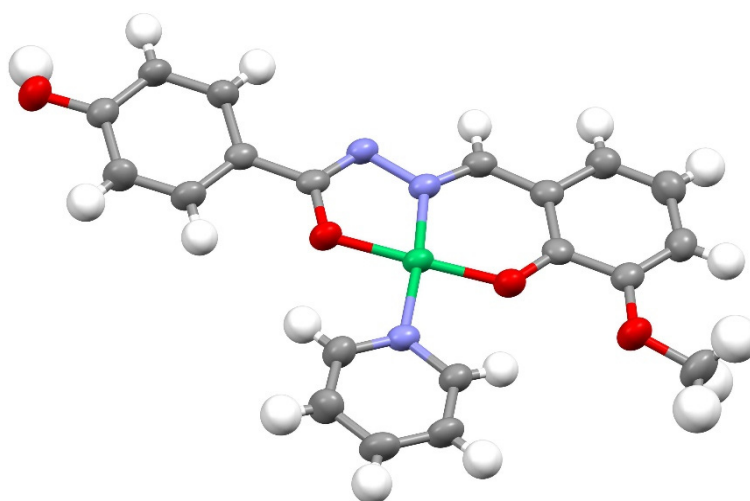
Slika 5.3. Termogravimetrijska krivulja kompleksa $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

Analizom infracrvenog spektra može se zaključiti da se karakteristična vrpca za skupinu C=O pri 1643 cm^{-1} vidljiva u IR spektru $\text{H}_2\text{VanHBOH}$ pomiče u spektralno područje $1539\text{--}1514\text{ cm}^{-1}$. Taj pomak indicira koordinaciju hidrazonskog liganda HVanHBOH^- preko kisikovog atoma iz karbonilne skupine C=O na središnji atom nikla. Prisutnost nove vrpce pri 1387 cm^{-1} javlja se zbog vibracije istezanja veze C–O fenolatne skupine. U spektru je uočena i vrpca pri 1611 cm^{-1} karakteristična za istezanje C=N veze.

5.1.5. $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$

Kristalinični produkt je dobiven zagrijavanjem otopine reaktanata u metanolu. Piridin je dodan u suvišku jer se očekivalo da bi također mogao nastati i oktaedarski kompleks $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})_3]$ no uspostavilo se da taj spoj ne nastaje ni uz suvišak piridina. Reakcijom piridina i trinuklearnog kompleksa $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2]$, otopina poprima crveno obojenje odmah po dodatku piridina u reakcijsku smjesu. Vršena je također sinteza uz odabir smjese acetonitrila i metanola (1:1) kao otapala no prilikom navedene sinteze ne dobiva se kristalinični produkt, već praškasti sitni talog tamno crvene boje. Izvedena je i sinteza pri sobnoj temperaturi uz metanol kao otapalo. Prilikom sinteze pri sobnoj temperaturi nastaju veći kristalići, no reakcija ima manje iskorištenje. Sinteza uz ekvimolarnu količinu piridina daje isti produkt kao i sintezom uz veliki suvišak piridina, ali je iskorištenje reakcije manje.

Ustanovljeno je da u strukturu spoja ulazi jedan hidrazonski ligand koji se veže tridentatno na jedan atom nikla. Na četvrto koordinacijsko mjesto veže se jedna molekula piridina.²⁹ Spoj kristalizira u monoklinskoj $P2_1/n$ grupi. Parametri jedinične ćelije su: $a=13,5603\text{ \AA}$, $b=9,2622\text{ \AA}$, $c=14,6706\text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=99,732^\circ$, $\gamma=90^\circ$. Broj jedinki $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ po jediničnoj ćeliji iznosi 4. Volumen jedinične iznosi 1816.08 \AA^3 . Faktor pouzdanosti R iznosi 3,81%.



Slika 5.4. Struktura kompleksa [Ni(VanHBOH)(py)].

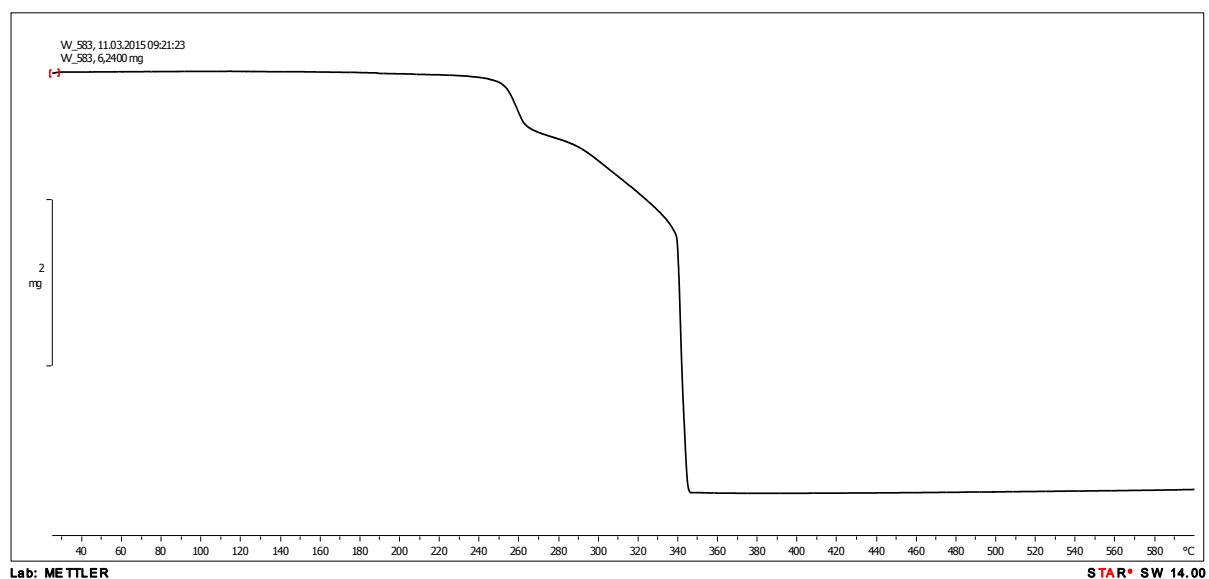
Iz termogravimetrijske krivulje vidljivo je kako je spoj vrlo stabilan do temperature od približno 210 °C. Nakon 210 °C polako počinje brži raspad spoja koji se vrlo vjerojatno odvija u 2 koraka koje nije moguće međusobno razlučiti jer se krivlje međusobno preklapaju. To što u početnom intervalu (sve do oko 210 °C) nije opažen gubitak mase upućuje na to da spoj nije solvat.

Tablica 5.5. Rezultati termogravimetrijskog eksperimenta za spoj [Ni(HVanHBOH)(py)]

pretpostavljena formula spoja	M/gmol^{-1}	Gubitak mase/ % eksperimentalno (izračunato)	Ostatak/ % eksperimentalno (izračunato)
[Ni(VanHBOH)(py)]	422,21	81,03 (82,31)	
NiO			18,97 (17,69)

Tablica 5.6. Usporedba rezultata elementne analize s izračunatim udjelima pojedinih elemenata za spoj [Ni(VanHBOH)(py)]

Spoj	M/gmol^{-1}	w(H)/%	w(C)/%	w(N)/%
[Ni(VanHBOH)(py)]	422,21			
eksperimentalno		3,85	56,70	9,70
izračunato		4,06	56,91	9,96



Slika 5.5. Termogravimetrijska krivulja kompleksa [Ni(VanHBOH)(py)].

Analizom infracrvenog spektra može se zaključiti da karakteristična vrpca za skupinu C=O pri 1643 cm^{-1} vidljiva u IR spektru $\text{H}_2\text{VanHBOH}$ izostaje u spektru kompleksa. To indicira koordinaciju hidrazonskog liganda VanHBOH^{2-} preko kisikovog atoma na središnji atom nikla. Prisutnost nove vrpce pri 1368 cm^{-1} javlja se zbog vibracije istezanja veze C–O fenolatne skupine. Prisustvo vrpce oko 1273 cm^{-1} sugerira tautomeriju $(=\text{N}-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})- \rightleftharpoons =\text{N}-\text{N}=(\text{C}-\text{OH})-)$ i deprotonaciju liganda. U spektru je uočena i vrpca pri 1610 cm^{-1} karakteristična za istezanje C=N veze iz liganda, te pri 1603 cm^{-1} od koordiniranog piridina.

5.1.6. $[\text{Ni}(\text{VIH})]_n$

Sinteza je vršena pri sobnoj temperaturi te nastaje kristalinični produkt. Isti spoj također nastaje i pri temperaturi od 50 do $60\text{ }^\circ\text{C}$ uz korištenje čistog metanola kao otapala i uz upotrebu smjese acetonitrila i metanola. U oba slučaja nastao je vrlo sitan talog boje cigle. Analizom IR spektara vidljivo je da je sintezom pri sobnoj temperaturi dobiven isti spoj kao i u obje sinteze uz povratno hlađenje. Analizom kristala pod lupom već oko pola sata nakon vađenja kristala iz otopine opaža se matiranje površine kristala. Na temelju tog opažanja može se zaključiti da su u kristalnoj strukturi sadržane i molekule otapala (metanola).

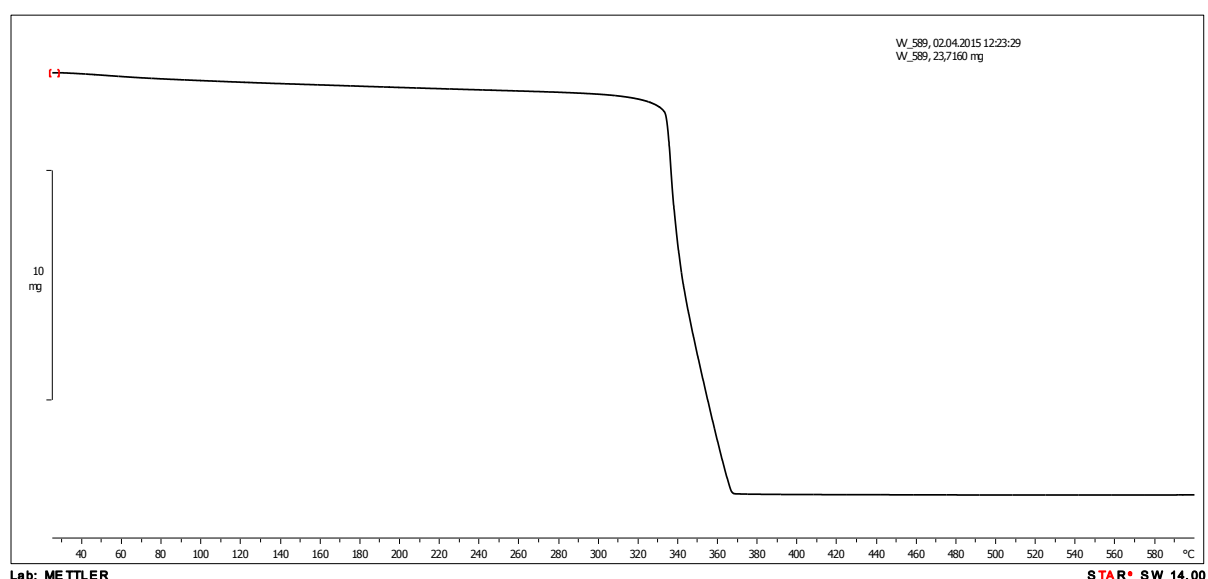
Može se pretpostaviti da u strukturu spoja ulazi jedan hidrazonski ligand koji se veže tridentatno na jedan atom nikla, a dušikov atom iz izoniazidnog dijela molekule koordinira se na susjedni atom nikla. Iz termogravimetrijske analize ustanovljeno je da se spoj se brzo raspada u temperaturnom rasponu od 330 do 370°C. Kao konačni produkt TG analize zaostaje niklov(II) oksid što odgovara gubitku mase početnog spoja od oko 77 %.

Tablica 5.7. Rezultati termogravimetrijskog eksperimenta za spoj $[\text{Ni}(\text{VIH})]_n$

pretpostavljena formula kompleksa	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gubitak mase / % eksperimentalno (izračunato)	Ostatak / % eksperimentalno (izračunato)
$[\text{Ni}(\text{VIH})]_n$	327,95	77,42 (77,15)	
NiO			22,58 (22,85)

Tablica 5.8. Usporedba rezultata elementne analize s izračunatim udjelima pojedinih elemenata za spoj $[\text{Ni}(\text{VIH})]_n$

Spoj	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	w(H)/%	w(C)/%	w(N)/%
$[\text{Ni}(\text{VIH})]_n$	327,95			
eksperimentalno		3,50	50,95	12,30
izračunato		3,38	51,27	12,81



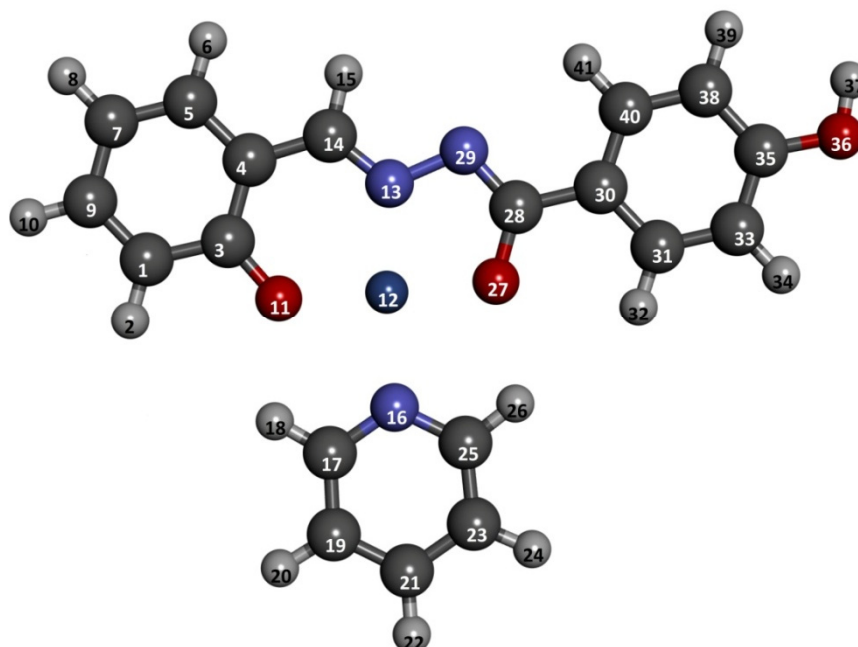
Slika 5.6. Termogravimetrijska krivulja kompleksa $[\text{Ni}(\text{VIH})]_n$.

Analizom infracrvenog spektra može se zaključiti da karakteristična vrpca za skupinu C=O pri 1643 cm^{-1} vidljiva u IR spektru H_2VIH nije uočena u spektru kompleksa. Prisutnost nove vrpce pri 1341 cm^{-1} javlja se zbog vibracije istežanja veze C–O, što sugerira tautomeriju ($=\text{N}-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})- \rightleftharpoons =\text{N}-\text{N}=(\text{C}-\text{OH})-$) i deprotonaciju liganda te koordinaciju hidrazonskog liganda VIH^{2-} preko kisikovog atoma na središnji atom nikla. U spektru je uočena i vrpca oko 1600 cm^{-1} karakteristična za istežanje C=N veze.

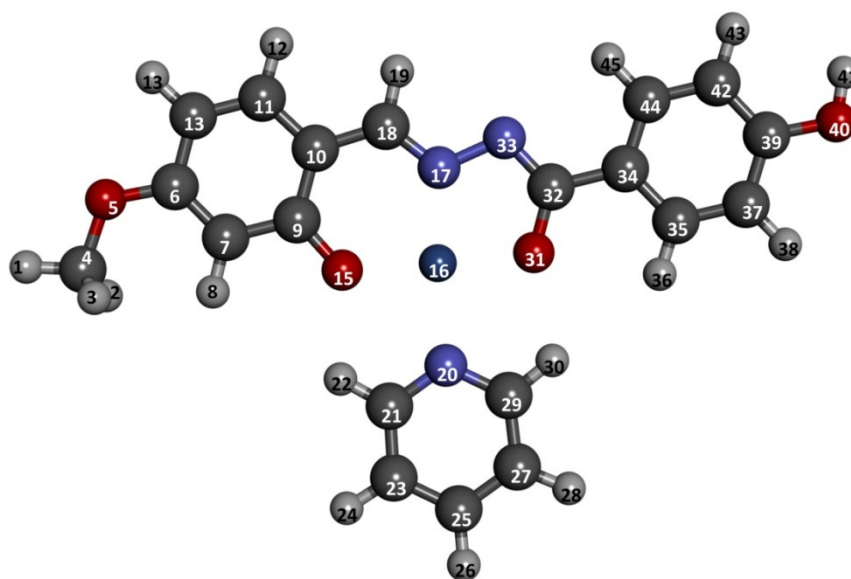
5.2. Kvantno-kemijski proračuni

5.2.3. Duljine veza

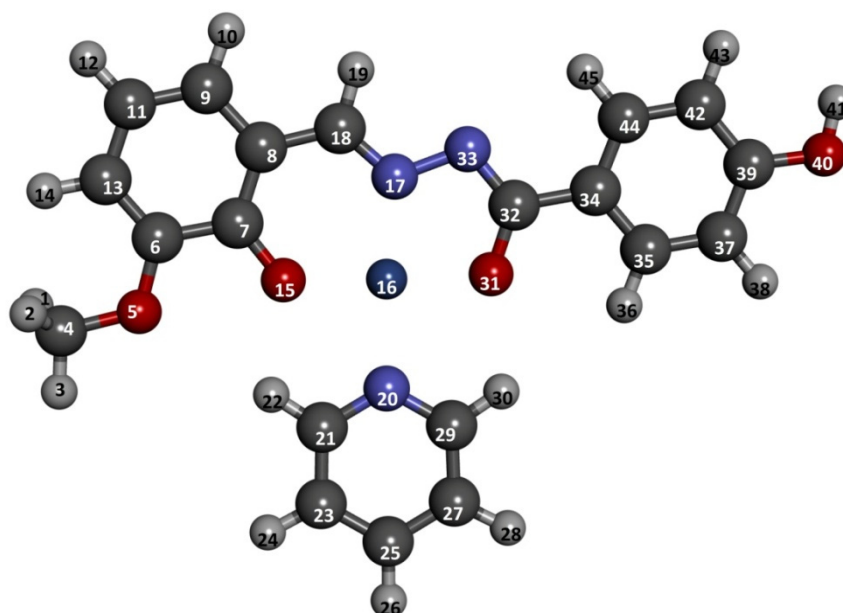
Izračunate duljine veza za istraživane komplekse nikla u dobrom su slaganju s eksperimentalno određenim vrijednostima (tabl. 5.11. i sl. 5.13. i 5.14.). Korištenjem većeg skupa osnovnih funkcija dobije se bolje slaganje i manja suma kvadrata odstupanja od eksperimentalno određenih vrijednosti. Iako je razlika duljina veza u odnosu na korišteni skup osnovnih funkcija malena (zadnji stupac u tabl. 5.11.), trend poboljšanja vrijednosti je vidljiv prilikom korištenja većeg skupa osnovnih funkcija.



Slika 5.7. Izračunata struktura $[\text{Ni}(\text{SalHBOH})(\text{py})]$ kompleksa s prikazanim numeriranim atomima (B3LYP funkcional gustoće, 6-311++G(d,p) skup osnovnih funkcija).



Slika 5.8. Izračunata struktura $[\text{Ni}(4\text{O-Me-SalHBOH})(\text{py})]$ kompleksa s prikazanim numeriranim atomima (B3LYP funkcional gustoće, 6-311++G(d,p) skup osnovnih funkcija).

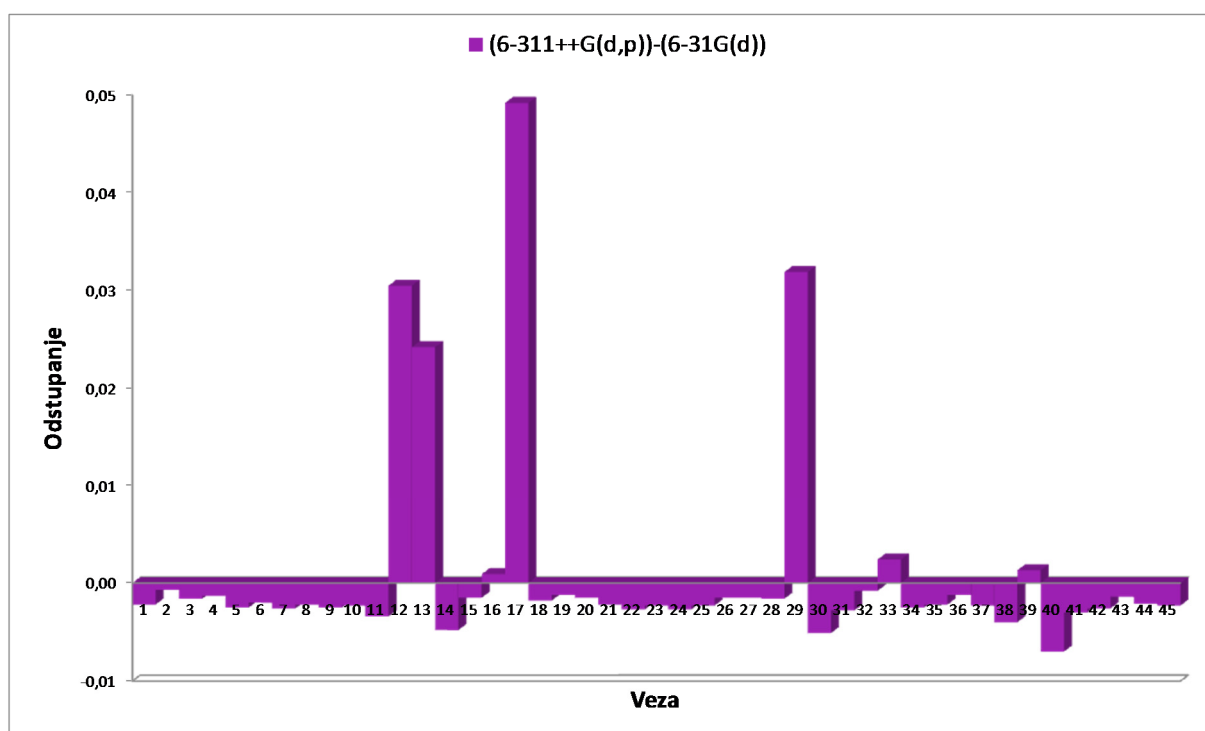


Slika 5.9. Izračunata struktura $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ kompleksa s prikazanim numeriranim atomima (B3LYP funkcional gustoće, 6-311++G(d,p) skup osnovnih funkcija).

Tablica 5.9. Izračunate (B3LYP) vrijednosti duljina veza te međusobna odstupanja za kompleks [Ni(SalHBOH)(py)]. Sve duljine veza i odstupanja prikazana su u angstromima (Å).

Veza	6-311++G(d,p) (1)	6-31G(d) (2)	(1-2)
1. (1C-2H)	1,0838	1,0860	-0,0022
2. (1C-3C)	1,4161	1,4168	-0,0007
3. (3C-4C)	1,4286	1,4302	-0,0016
4. (4C-5C)	1,4143	1,4156	-0,0013
5. (5C-6H)	1,0855	1,0880	-0,0025
6. (5C-7C)	1,3793	1,3813	-0,0020
7. (7C-8H)	1,0831	1,0857	-0,0026
8. (7C-9C)	1,4062	1,4084	-0,0022
9. (9C-10H)	1,0850	1,0875	-0,0025
10. (9C-1C)	1,3814	1,3837	-0,0023
11. (3C-11O)	1,3116	1,3150	-0,0034
12. (11O-12Ni)	1,8420	1,8115	0,0305
13. (12Ni-13N)	1,8501	1,8259	0,0242
14. (13N-14C)	1,2991	1,3039	-0,0048
15. (14C-15H)	1,0880	1,0895	-0,0015
16. (14C-4C)	1,4299	1,4290	0,0009
17. (12Ni-16N)	1,9703	1,9211	0,0492
18. (16N-17C)	1,3453	1,3471	-0,0018
19. (17C-18H)	1,0813	1,0825	-0,0012
20. (17C-19C)	1,3887	1,3902	-0,0015
21. (19C-20H)	1,0828	1,0850	-0,0022
22. (19C-21C)	1,3912	1,3939	-0,0027
23. (21C-22H)	1,0840	1,0863	-0,0023
24. (21C-23C)	1,3914	1,3941	-0,0027
25. (23C-24H)	1,0827	1,0850	-0,0023
26. (23C-25C)	1,3886	1,3901	-0,0015
27. (25C-26H)	1,0810	1,0825	-0,0015
28. (25C-16N)	1,3464	1,3480	-0,0016
29. (12Ni-27O)	1,8656	1,8337	0,0319
30. (27O-28C)	1,3090	1,3141	-0,0051
31. (28C-29N)	1,3093	1,3121	-0,0028
32. (29N-13N)	1,3848	1,3856	-0,0008
33. (28C-30C)	1,4770	1,4746	0,0024
34. (30C-31C)	1,4013	1,4038	-0,0025

35. (31C-32H)	1,0822	1,0844	-0,0022
36. (31C-33C)	1,3883	1,3895	-0,0012
37. (33C-34H)	1,0832	1,0855	-0,0023
38. (33C-35C)	1,3953	1,3993	-0,0040
39. (35C-36O)	1,3675	1,3662	0,0013
40. (36O-37H)	0,9630	0,9700	-0,0070
41. (35C-38C)	1,3980	1,4010	-0,0030
42. (38C-39H)	1,0863	1,0889	-0,0026
43. (38C-40C)	1,3885	1,3899	-0,0014
44. (40C-41H)	1,0823	1,0844	-0,0021
45. (40C-30C)	1,4013	1,4036	-0,0023

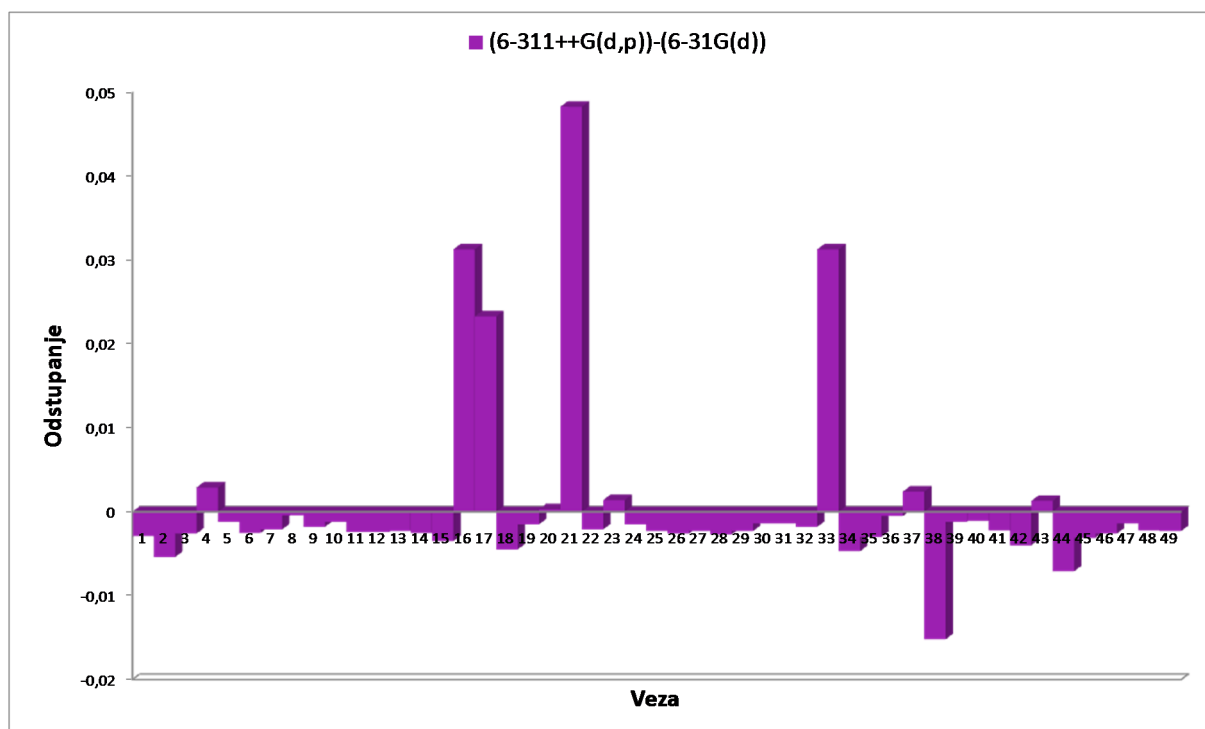


Slika 5.10. Razlika izračunatih vrijednosti duljina veza (6-311++G(d,p))-(6-31G(d)) za kompleks [Ni(SaHBOH)(py)].

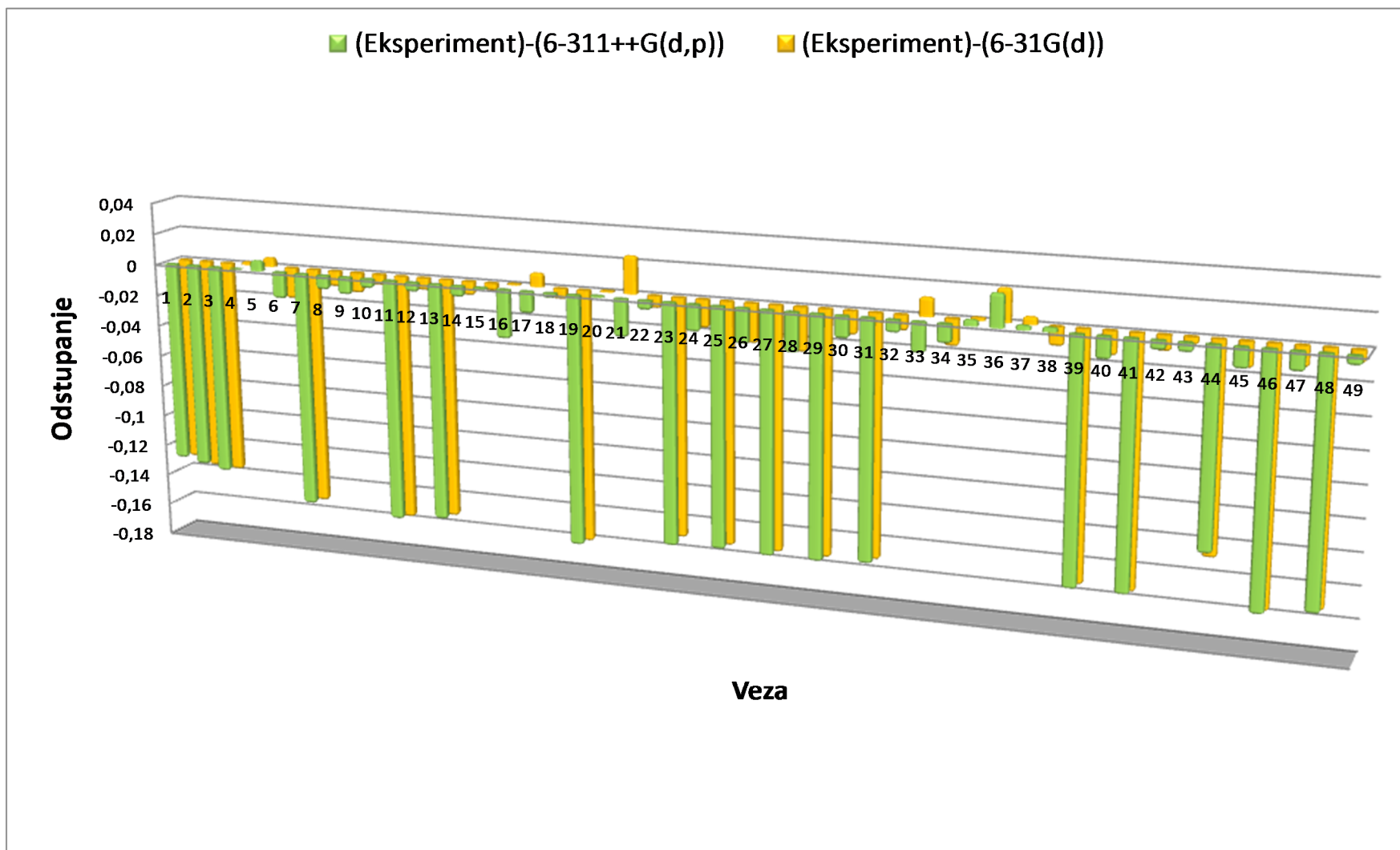
Tablica 5.10. Izračunate (B3LYP) i eksperimentalne vrijednosti duljina veza te međusobna odstupanja za kompleks [Ni(4O-Me-SalHBOH)(py)]. Sve duljine veza i odstupanja prikazana su u angstromima (Å).

Veza	Eksperiment (1)	6-311++G(d,p) (2)	6-31G(d) (3)	(1-2)	(1-3)	(2-3)
1. (1H-4C)	0,960	1,0888	1,0917	-0,129	-0,132	-0,0029
2. (2H-4C)	0,961	1,0925	1,0979	-0,132	-0,137	-0,0054
3. (3H-4C)	0,960	1,0952	1,0978	-0,135	-0,138	-0,0026
4. (4C-5O)	1,421	1,4215	1,4186	0,000	0,002	0,0029
5. (5O-6C)	1,369	1,3616	1,3628	0,007	0,006	-0,0012
6. (6C-7C)	1,369	1,3861	1,3886	-0,017	-0,020	-0,0025
7. (7C-8C)	0,930	1,0809	1,0830	-0,151	-0,153	-0,0021
8. (8C-9C)	1,407	1,4162	1,4166	-0,009	-0,010	-0,0004
9. (9C-10H)	1,417	1,4281	1,4299	-0,011	-0,013	-0,0018
10. (9C-11C)	1,410	1,4162	1,4174	-0,006	-0,007	-0,0012
11. (11C-12H)	0,930	1,0853	1,0877	-0,155	-0,158	-0,0024
12. (11C-13C)	1,367	1,3727	1,3751	-0,006	-0,008	-0,0024
13. (13C-14H)	0,930	1,0821	1,0844	-0,152	-0,154	-0,0023
14. (13C-6C)	1,406	1,4126	1,4151	-0,007	-0,009	-0,0025
15. (7C-15O)	1,309	1,3101	1,3136	-0,001	-0,005	-0,0035
16. (15O-16Ni)	1,816	1,8467	1,8154	-0,031	0,001	0,0313
17. (16Ni-17N)	1,834	1,8480	1,8247	-0,014	0,009	0,0233
18. (17N-18C)	1,298	1,3007	1,3052	-0,003	-0,007	-0,0045
19. (18C-19H)	0,929	1,0882	1,0897	-0,159	-0,161	-0,0015
20. (18C-8C)	1,426	1,4249	1,4246	0,001	0,001	0,0003
21. (16Ni-20N)	1,945	1,9694	1,9211	-0,024	0,024	0,0483
22. (20N-21C)	1,339	1,3451	1,3472	-0,006	-0,008	-0,0021
23. (21C-22H)	0,931	1,0840	1,0826	-0,153	-0,152	0,0014
24. (21C-23C)	1,372	1,3887	1,3902	-0,017	-0,018	-0,0015
25. (23C-24H)	0,931	1,0828	1,0851	-0,152	-0,154	-0,0023
26. (23C-25C)	1,369	1,3914	1,3940	-0,022	-0,025	-0,0026
27. (25C-26H)	0,931	1,0840	1,0863	-0,153	-0,155	-0,0023
28. (25C-27C)	1,366	1,3914	1,3941	-0,025	-0,028	-0,0027
29. (27C-28H)	0,930	1,0827	1,0850	-0,153	-0,155	-0,0023
30. (27C-29C)	1,375	1,3887	1,3901	-0,014	-0,015	-0,0014
31. (29C-30H)	0,930	1,0812	1,0826	-0,151	-0,153	-0,0014
32. (29C-20N)	1,338	1,3463	1,3481	-0,008	-0,010	-0,0018
33. (16Ni-31O)	1,844	1,8635	1,8322	-0,019	0,012	0,0313

34. (31O–32C)	1,299	1,3112	1,3159	–0,012	–0,017	–0,0047
35. (32C–33N)	1,312	1,3075	1,3105	0,004	0,002	–0,0030
36. (33N–17N)	1,408	1,3867	1,3872	0,021	0,021	–0,0005
37. (32C–34C)	1,480	1,4773	1,4749	0,003	0,005	0,0024
38. (34C–35C)	1,392	1,3886	1,4038	0,003	–0,012	–0,0152
39. (35C–36H)	0,930	1,0833	1,0845	–0,153	–0,155	–0,0012
40. (35C–37C)	1,375	1,3886	1,3897	–0,014	–0,015	–0,0011
41. (37C–38H)	0,930	1,0833	1,0855	–0,153	–0,156	–0,0022
42. (37C–39C)	1,389	1,3951	1,3991	–0,006	–0,010	–0,0040
43. (39C–40O)	1,362	1,3681	1,3668	–0,006	–0,005	0,0013
44. (40O–41H)	0,840	0,9629	0,9700	–0,123	–0,130	–0,0071
45. (39C–42C)	1,385	1,3979	1,4010	–0,013	–0,016	–0,0031
46. (42C–43H)	0,930	1,0864	1,0890	–0,156	–0,159	–0,0026
47. (42C–44C)	1,377	1,3886	1,3900	–0,012	–0,013	–0,0014
48. (44C–45H)	0,930	1,0823	1,0845	–0,152	–0,155	–0,0022
49. (44C–34C)	1,395	1,4012	1,4035	–0,006	–0,008	–0,0023



Slika 5.11. Razlika izračunatih vrijednosti duljina veza (6-311++G(d,p))-(6-31G(d)) za kompleks [Ni(4O-Me-SalHBOH)(py)]. Sva odstupanja prikazana su u angstromima (Å).

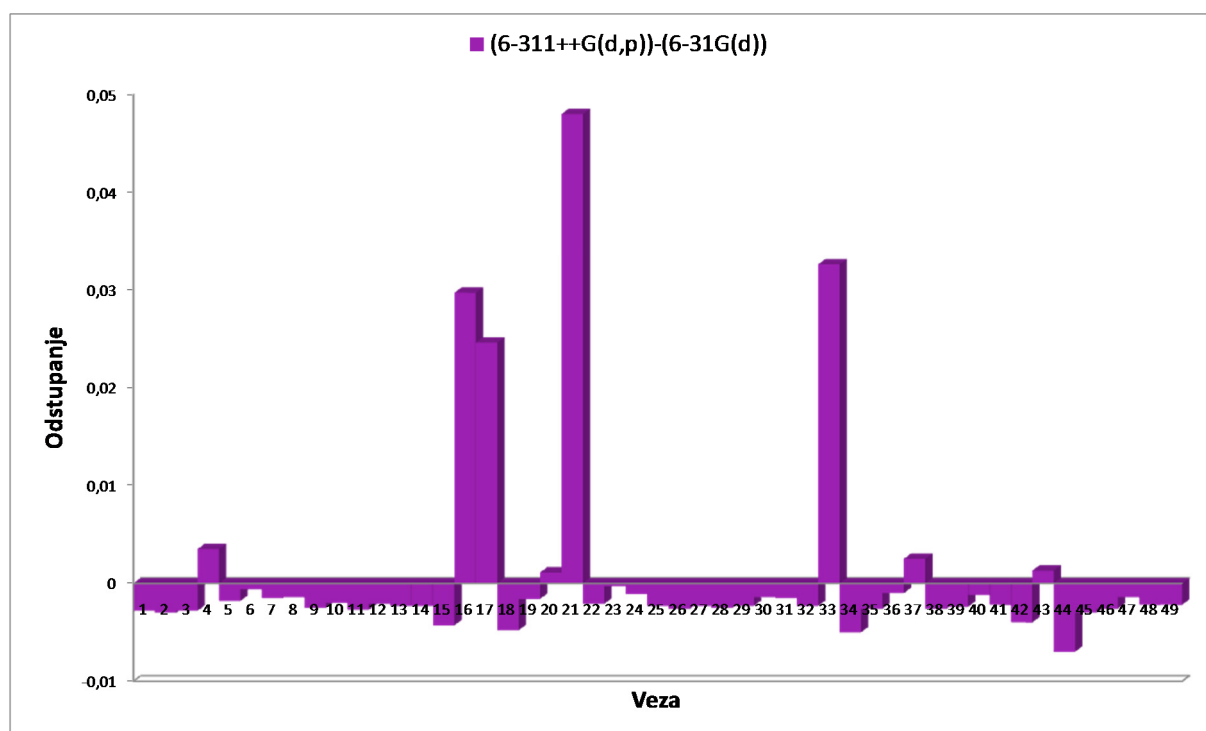


Slika 5.12. Ovisnost izračunatih vrijednosti duljina veza o primijenjenoj razini teorije (relativno prema eksperimentalno određenim vrijednostima) za kompleks [Ni(4O-Me-SalHBOH)(py)]. Sva odstupanja prikazana su u angstromima (Å).

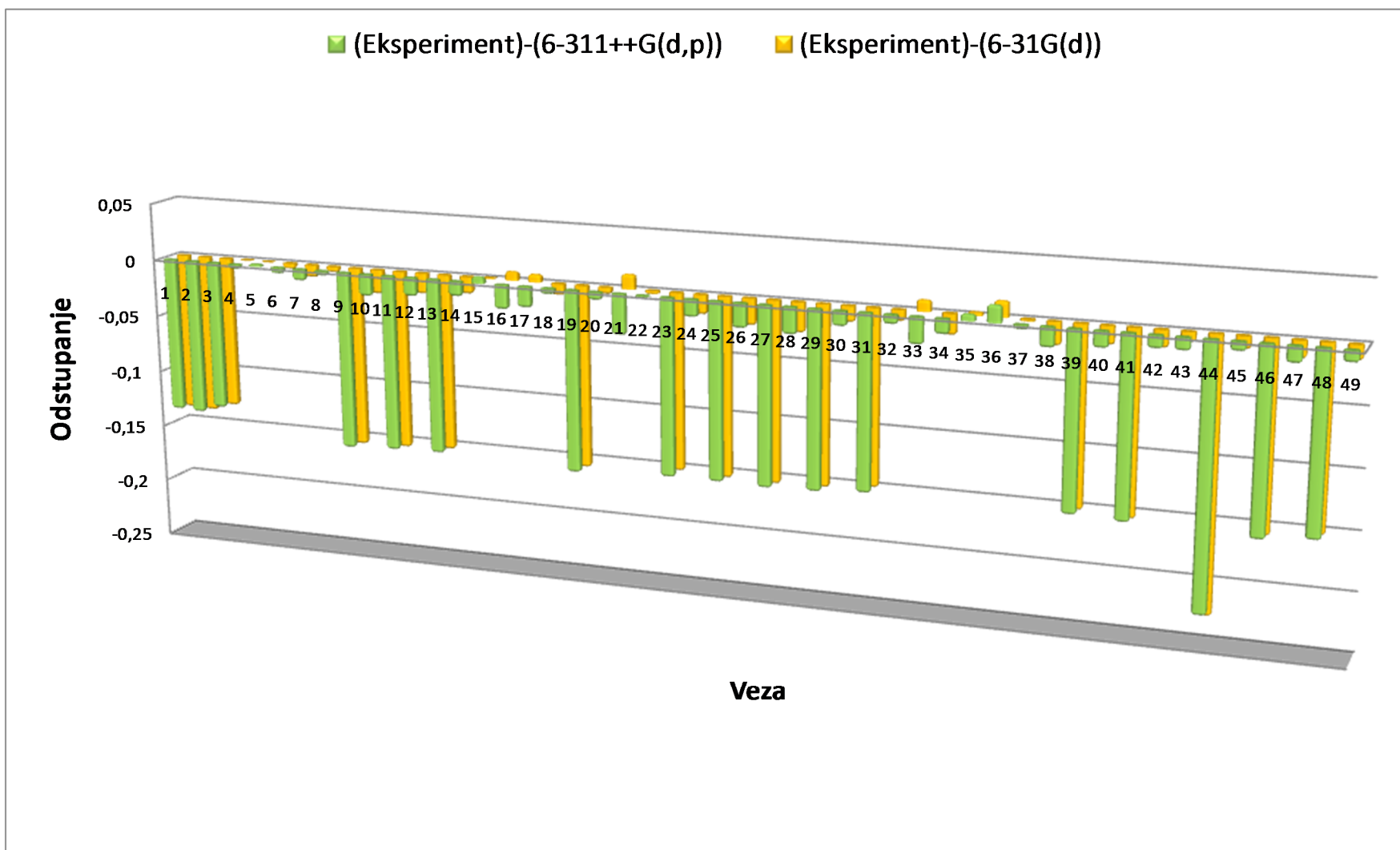
Tablica 5.11. Izračunate (B3LYP) i eksperimentalne vrijednosti duljina veza te međusobna odstupanja za kompleks [Ni(VanHBOH)(py)]. Sve duljine veza i odstupanja prikazana su u angstromima (Å).

Veza	Eksperiment (1)	6-311++G(d,p) (2)	6-31G(d) (3)	(1-2)	(1-3)	(2-3)
1. (1H-4C)	0,961	1,0960	1,0988	-0,135	-0,138	-0,0028
2. (2H-4C)	0,960	1,0960	1,0990	-0,136	-0,139	-0,0030
3. (3H-4C)	0,959	1,0893	1,0921	-0,130	-0,133	-0,0028
4. (4C-5O)	1,415	1,4186	1,4151	-0,004	0,000	0,0035
5. (5O-6C)	1,370	1,3679	1,3697	0,002	0,000	-0,0018
6. (6C-7C)	1,427	1,4318	1,4324	-0,005	-0,005	-0,0006
7. (7C-8C)	1,411	1,4207	1,4222	-0,010	-0,011	-0,0015
8. (8C-9C)	1,414	1,4180	1,4194	-0,004	-0,005	-0,0014
9. (9C-10H)	0,930	1,0846	1,0871	-0,155	-0,157	-0,0025
10. (9C-11C)	1,355	1,3740	1,3760	-0,019	-0,021	-0,0020
11. (11C-12H)	0,930	1,0831	1,0858	-0,153	-0,156	-0,0027
12. (11C-13C)	1,394	1,4101	1,4122	-0,016	-0,018	-0,0021
13. (13C-14H)	0,930	1,0821	1,0844	-0,152	-0,154	-0,0023
14. (13C-6C)	1,370	1,3831	1,3854	-0,013	-0,015	-0,0023
15. (7C-15O)	1,311	1,3052	1,3095	0,006	0,001	-0,0043
16. (15O-16Ni)	1,815	1,8362	1,8065	-0,021	0,008	0,0297
17. (16Ni-17N)	1,832	1,8500	1,8254	-0,018	0,007	0,0246
18. (17N-18C)	1,295	1,2999	1,3047	-0,005	-0,010	-0,0048
19. (18C-19H)	0,931	1,0878	1,0894	-0,157	-0,158	-0,0016
20. (18C-8C)	1,424	1,4306	1,4295	-0,007	-0,006	0,0011
21. (16Ni-20N)	1,945	1,9802	1,9322	-0,035	0,013	0,0480
22. (20N-21C)	1,346	1,3472	1,3493	-0,001	-0,003	-0,0021
23. (21C-22H)	0,930	1,0829	1,0832	-0,153	-0,153	-0,0003
24. (21C-23C)	1,374	1,3894	1,3905	-0,015	-0,017	-0,0011
25. (23C-24H)	0,930	1,0828	1,0851	-0,153	-0,155	-0,0023
26. (23C-25C)	1,370	1,3909	1,3935	-0,021	-0,023	-0,0026
27. (25C-26H)	0,930	1,0841	1,0864	-0,154	-0,156	-0,0023
28. (25C-27C)	1,368	1,3913	1,3938	-0,023	-0,026	-0,0025
29. (27C-28H)	0,930	1,0828	1,0851	-0,153	-0,155	-0,0023
30. (27C-29C)	1,376	1,3885	1,3899	-0,013	-0,014	-0,0014
31. (29C-30H)	0,931	1,0808	1,0823	-0,150	-0,151	-0,0015
32. (29C-20N)	1,339	1,3468	1,3491	-0,008	-0,010	-0,0023
33. (16Ni-31O)	1,844	1,8668	1,8342	-0,023	0,010	0,0326

34. (31O–32C)	1,296	1,3089	1,3139	–0,013	–0,018	–0,0050
35. (32C–33N)	1,315	1,3093	1,3119	0,006	0,003	–0,0026
36. (33N–17N)	1,400	1,3846	1,3856	0,015	0,014	–0,0010
37. (32C–34C)	1,473	1,4774	1,4749	–0,004	–0,002	0,0025
38. (34C–35C)	1,384	1,4011	1,4037	–0,017	–0,020	–0,0026
39. (35C–36H)	0,931	1,0820	1,0844	–0,151	–0,153	–0,0024
40. (35C–37C)	1,374	1,3884	1,3896	–0,014	–0,016	–0,0012
41. (37C–38H)	0,930	1,0833	1,0855	–0,153	–0,156	–0,0022
42. (37C–39C)	1,384	1,3952	1,3992	–0,011	–0,015	–0,0040
43. (39C–40O)	1,357	1,3677	1,3664	–0,011	–0,009	0,0013
44. (40O–41H)	0,740	0,9630	0,9700	–0,223	–0,230	–0,0070
45. (39C–42C)	1,390	1,3980	1,4010	–0,008	–0,011	–0,0030
46. (42C–43H)	0,930	1,0863	1,0889	–0,156	–0,159	–0,0026
47. (42C–44C)	1,375	1,3885	1,3899	–0,014	–0,015	–0,0014
48. (44C–45H)	0,930	1,0822	1,0844	–0,152	–0,154	–0,0022
49. (44C–34C)	1,391	1,4014	1,4036	–0,010	–0,013	–0,0022



Slika 5.13. Razlika izračunatih vrijednosti duljina veza (6-311++G(d,p))-(6-31G(d)) za kompleks [Ni(VanHBOH)(py)]. Sva odstupanja prikazana su u angstromima (Å).



Slika 5.14. Ovisnost izračunatih vrijednosti duljine veza o primijenjenoj razini teorije (relativno prema eksperimentalno određenim vrijednostima) za kompleks $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$. Sva odstupanja prikazana su u angstromima (Å).

5.2.4. Međuvezni kutovi

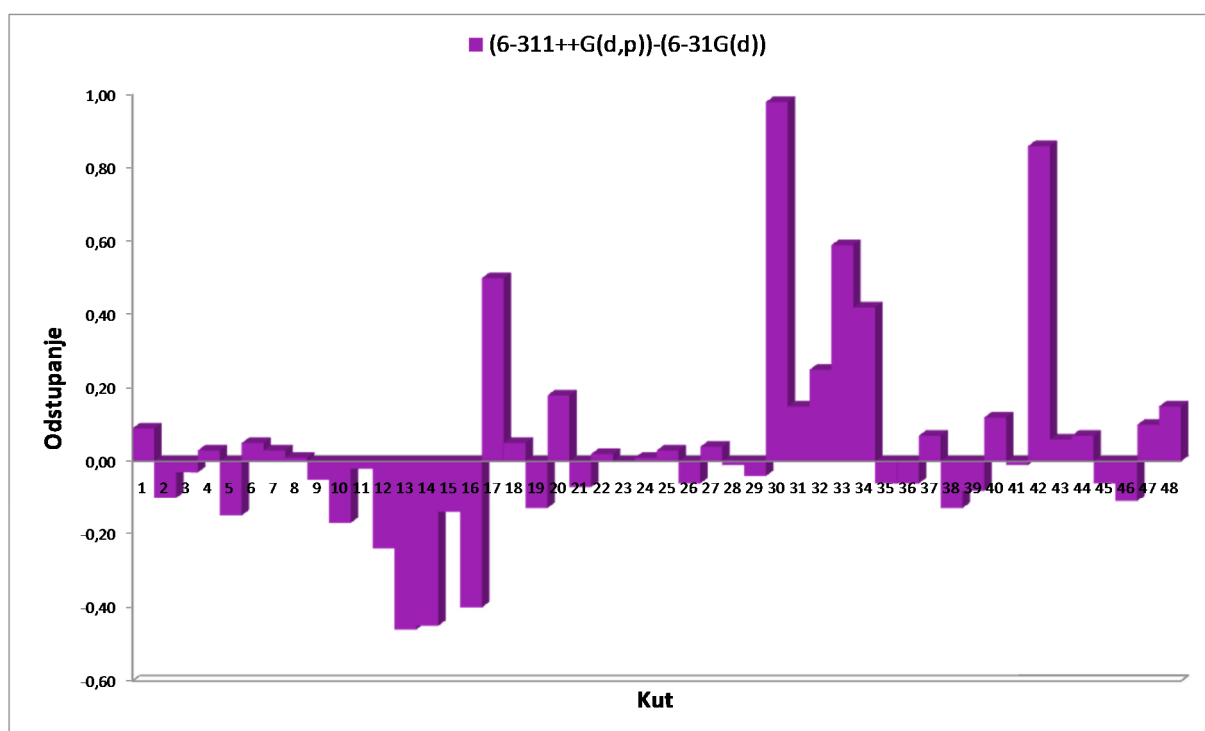
Izračunate vrijednosti međuveznih kutova za istraživane komplekse nikla u dobrom su slaganju s eksperimentalno određenim vrijednostima (tabl. 5.14. i sl. 5.18. i 5.19.). Korištenjem većeg skupa osnovnih funkcija dobiveno je bolje slaganje i manja suma kvadrata odstupanja od eksperimentalno određenih vrijednosti. Iako je razlika duljina veza u odnosu na korišteni skup osnovnih funkcija malena (zadnji stupac u tabl. 5.14.), trend poboljšanja vrijednosti je vidljiv prilikom korištenja većeg skupa osnovnih funkcija.

Tablica 5.12. Izračunate (B3LYP) i eksperimentalne vrijednosti međuveznih kutova te međusobna odstupanja za kompleks $[\text{Ni}(\text{SalHBOH})(\text{py})]$. Svi iznosi kutova i odstupanja prikazana su u stupnjevima ($^{\circ}$)

Međuvezni kut	6-311++G(d,p) (1)	6-31G(d) (2)	(1-2)
1. (2H-1C-3C)	117,65	117,56	0,09
2. (1C-3C-4C)	117,73	117,83	-0,10
3. (3C-4C-5C)	119,46	119,49	-0,03
4. (4C-5C-6H)	118,31	118,28	0,03
5. (6C-5C-7H)	120,04	120,19	-0,15
6. (5C-7C-8H)	120,61	120,56	0,05
7. (8H-7C-9C)	120,51	120,48	0,03
8. (7C-9C-10H)	119,71	119,70	0,01
9. (10H-9C-1C)	119,32	119,37	-0,05
10. (9C-1C-2H)	121,02	121,19	-0,17
11. (1C-3C- 11O)	118,42	118,44	-0,02
12. (3C-11O- 12Ni)	127,42	127,66	-0,24
13. (11O-12Ni- 13N)	95,32	95,78	-0,46
14. (12Ni-13N- 14C)	127,07	127,52	-0,45
15. (13N-14C- 15H)	116,38	116,52	-0,14
16. (15H-14C- 4C)	119,09	119,49	-0,40

17. (11O-12Ni-16N)	89,99	89,49	0,50
18. (12Ni-16N-17C)	121,21	121,16	0,05
19. (16N-17C-18H)	115,2	115,33	-0,13
20. (18H-17C-19C)	122,52	122,34	0,18
21. (17C-19C-20H)	119,44	119,51	-0,07
22. (20H-19C-21C)	121,41	121,39	0,02
23. (19C-21C-22H)	120,73	120,73	0,00
24. (22H-21C-23C)	120,72	120,71	0,01
25. (21C-23C-24H)	121,44	121,41	0,03
26. (24H-23C-25C)	119,45	119,51	-0,06
27. (23C-25C-26H)	122,18	122,14	0,04
28. (26H-25C-16N)	115,53	115,54	-0,01
29. (25C-16N-12Ni)	120,15	120,19	-0,04
30. (16N-12Ni-27O)	91,64	90,66	0,98
31. (12Ni-27O-28C)	110,73	110,58	0,15
32. (27O-28C-29N)	122,19	121,94	0,25
33. (28C-29N-13N)	108,88	108,29	0,59
34. (29N-13N-14C)	117,78	117,36	0,42
35. (27O-28C-30C)	118,3	118,36	-0,06
36. (28C-30C-31C)	120,34	120,40	-0,06
37. (30C-31C-32H)	118,91	118,84	0,07
38. (32H-31C-33C)	119,97	120,10	-0,13
39. (31C-33C-34H)	121,3	121,38	-0,08
40. (34H-33C-35C)	119,05	118,93	0,12
41. (33C-35C-36O)	117,52	117,53	-0,01

42. (35C-36O-37H)	109,74	108,88	0,86
43. (33C-35C-38C)	119,97	119,91	0,06
44. (35C-38C-39H)	119,99	119,92	0,07
45. (39H-38C-40C)	120,02	120,08	-0,06
46. (38C-40C-41H)	120,24	120,35	-0,11
47. (41H-40C-30C)	119,05	118,95	0,10
48. (40C-30C-28C)	121,11	120,96	0,15



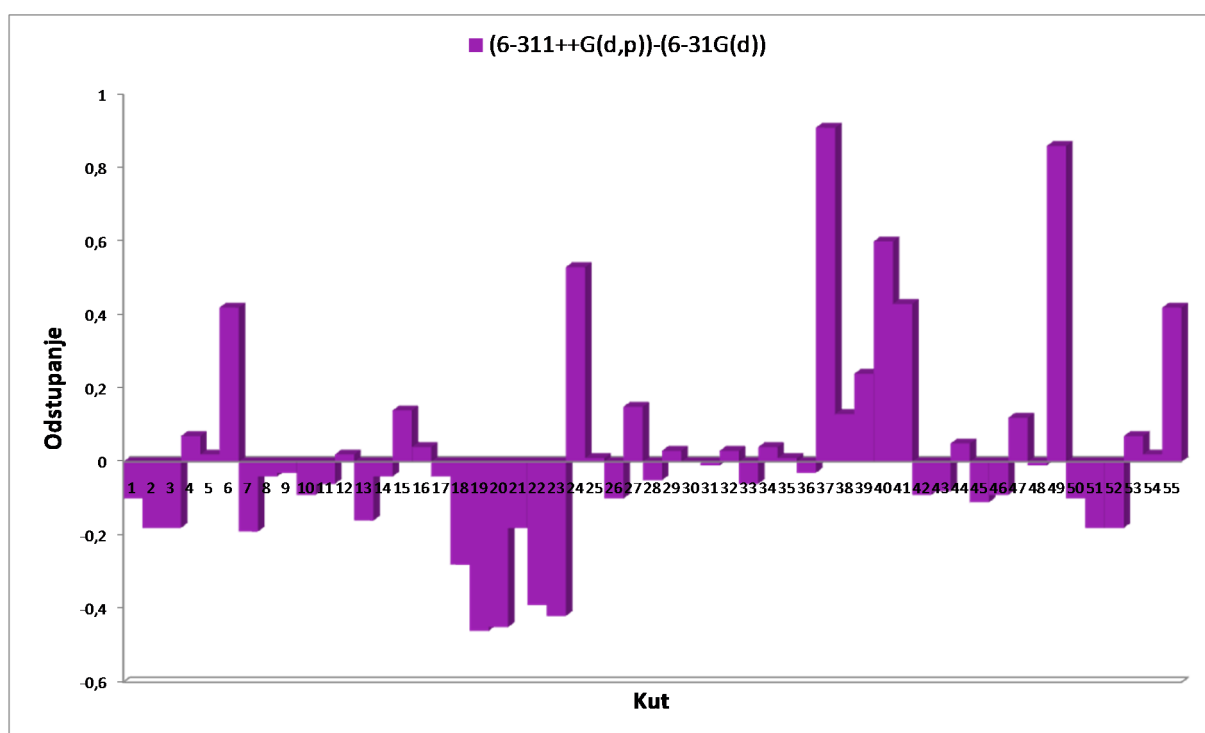
Slika 5.15. Razlika izračunatih vrijednosti međuveznih kutova (6-311++G(d,p))-(6-31G(d)) za kompleks [Ni(SalHBOH)(py)]. Sva odstupanja prikazana su u stupnjevima (°).

Tablica 5.13. Izračunate (B3LYP) i eksperimentalne vrijednosti međuveznih kutova te međusobna odstupanja za kompleks [Ni(4O-Me-SalHBOH)(py)]. Svi iznosi kutova i odstupanja prikazana su u stupnjevima (°)

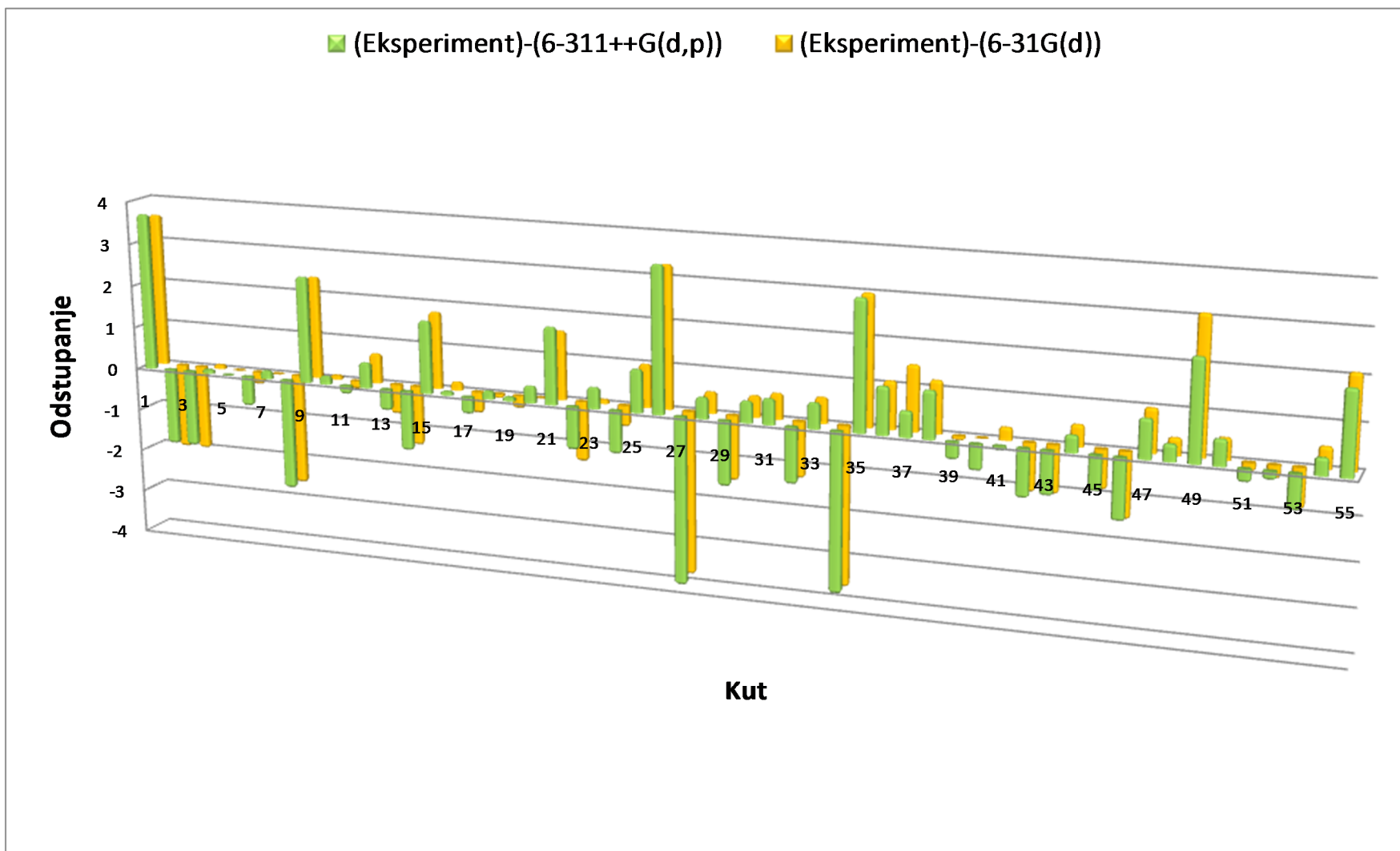
Međuvezni kut	Eksperiment (1)	6-311++G(d,p) (2)	6-31G(d) (3)	(1-2)	(1-3)	(2-3)
1. (1H-4C-5O)	109,5	105,81	105,91	3,7	3,6	-0,10
2. (2H-4C-5O)	109,5	111,32	111,5	-1,8	-2,0	-0,18
3. (3H-4C-5O)	109,5	111,32	111,5	-1,8	-2,0	-0,18
4. (1H-4C-2H)	109,5	109,44	109,37	0,1	0,1	0,07
5. (1H-4C-3H)	109,4	109,42	109,4	0,0	0,0	0,02
6. (4C-5O-6C)	118,1	118,81	118,39	-0,7	-0,3	0,42
7. (5O-6C-7C)	124,4	124,17	124,36	0,2	0,0	-0,19
8. (6C-7C-8H)	119,5	122,05	122,09	-2,6	-2,6	-0,04
9. (8H-7C-9C)	119,5	117,05	117,08	2,5	2,4	-0,03
10. (7C-9C-10C)	118,7	118,48	118,57	0,2	0,1	-0,09
11. (9C-10C-11C)	118,6	118,77	118,83	-0,2	-0,2	-0,06
12. (10C-11C-12H)	119	118,36	118,34	0,6	0,7	0,02
13. (12H-11C-13C)	118,9	119,45	119,61	-0,5	-0,7	-0,16
14. (11C-13C-14H)	120,7	122,1	122,14	-1,4	-1,4	-0,04
15. (14H-13C-6C)	120,7	119,04	118,9	1,7	1,8	0,14
16. (13C-6C-7C)	120,9	120,79	120,75	0,1	0,2	0,04
17. (7C-9C-15O)	117,4	117,85	117,89	-0,4	-0,5	-0,04
18. (9C-15O-16Ni)	127,6	127,41	127,69	0,2	-0,1	-0,28
19. (15O-16Ni-17N)	95,39	95,28	95,74	0,1	-0,3	-0,46
20. (16Ni-17N-18C)	127,4	126,99	127,44	0,4	0,0	-0,45
21. (17N-18C-19H)	118,1	116,28	116,46	1,8	1,6	-0,18
22. (19H-18C-10C)	118,1	119,12	119,51	-1,0	-1,4	-0,39
23. (18C-10C-11C)	119,7	119,2	119,62	0,5	0,1	-0,42
24. (15O-16Ni-20N)	89,08	90,09	89,56	-1,0	-0,5	0,53

25. (16Ni– 20N–21C)	122,2	121,25	121,24	1,0	1,0	0,01
26. (20N–21C– 22H)	118,6	115,19	115,29	3,4	3,3	–0,10
27. (22H–21C– 23C)	118,6	122,51	122,36	–3,9	–3,8	0,15
28. (21C–23C– 24H)	120	119,48	119,53	0,5	0,5	–0,05
29. (24H–23C– 25C)	119,9	121,4	121,37	–1,5	–1,5	0,03
30. (23C–25C– 26H)	121,2	120,73	120,73	0,5	0,5	0,00
31. (26H–25C– 27C)	121,3	120,71	120,72	0,6	0,6	–0,01
32. (25C–27C– 28H)	120,1	121,43	121,4	–1,3	–1,3	0,03
33. (28H–27C– 29C)	120,1	119,45	119,51	0,6	0,6	–0,06
34. (27C–29C– 30H)	118,5	122,22	122,18	–3,7	–3,7	0,04
35. (30H–29C– 20N)	118,5	115,51	115,5	3,0	3,0	0,01
36. (29C–20N– 16Ni)	121,2	120,11	120,14	1,1	1,1	–0,03
37. (20N– 16Ni–31O)	92,16	91,53	90,62	0,6	1,5	0,91
38. (16Ni– 31O–32C)	111,8	110,72	110,59	1,1	1,2	0,13
39. (31O–32C– 33N)	121,8	122,17	121,93	–0,4	–0,1	0,24
40. (32C–33N– 17N)	108,2	108,84	108,24	–0,6	0,0	0,60
41. (33N–17N– 18C)	117,7	117,85	117,42	–0,1	0,3	0,43
42. (31O–32C– 34C)	117,1	118,15	118,24	–1,1	–1,1	–0,09
43. (32C–34C– 35C)	119,3	120,3	120,38	–1,0	–1,1	–0,08
44. (34C–35C– 36H)	119,3	118,88	118,83	0,4	0,5	0,05
45. (36H–35C– 37C)	119,2	119,99	120,1	–0,8	–0,9	–0,11
46. (35C–37C– 38H)	119,9	121,29	121,38	–1,4	–1,5	–0,09
47. (38H–37C– 39C)	119,9	119,05	118,93	0,9	1,0	0,12
48. (37C–39C– 40O)	117,9	117,52	117,53	0,4	0,4	–0,01
49. (39C–40O– 41H)	112	109,72	108,86	2,3	3,1	0,86

50. (40O–39C–42C)	123,1	122,52	122,57	0,6	0,5	–0,10
51. (39C–42C–43H)	119,7	119,99	119,92	–0,3	–0,2	–0,18
52. (43H–42C–44C)	119,8	120,02	120,08	–0,2	–0,3	–0,18
53. (42C–44C–45H)	119,5	120,25	120,37	–0,8	–0,9	0,07
54. (45H–44C–34C)	119,4	119,03	118,92	0,4	0,5	0,02
55. (44C–34C–32C)	123,1	121,16	121,00	1,9	2,1	0,42



Slika 5.16. Razlika izračunatih vrijednosti međuveznih kutova (6-311++G(d,p))-(6-31G(d)) za kompleks [Ni(4O-Me-SalHBOH)(py)]. Sva odstupanja prikazana su u stupnjevima (°).



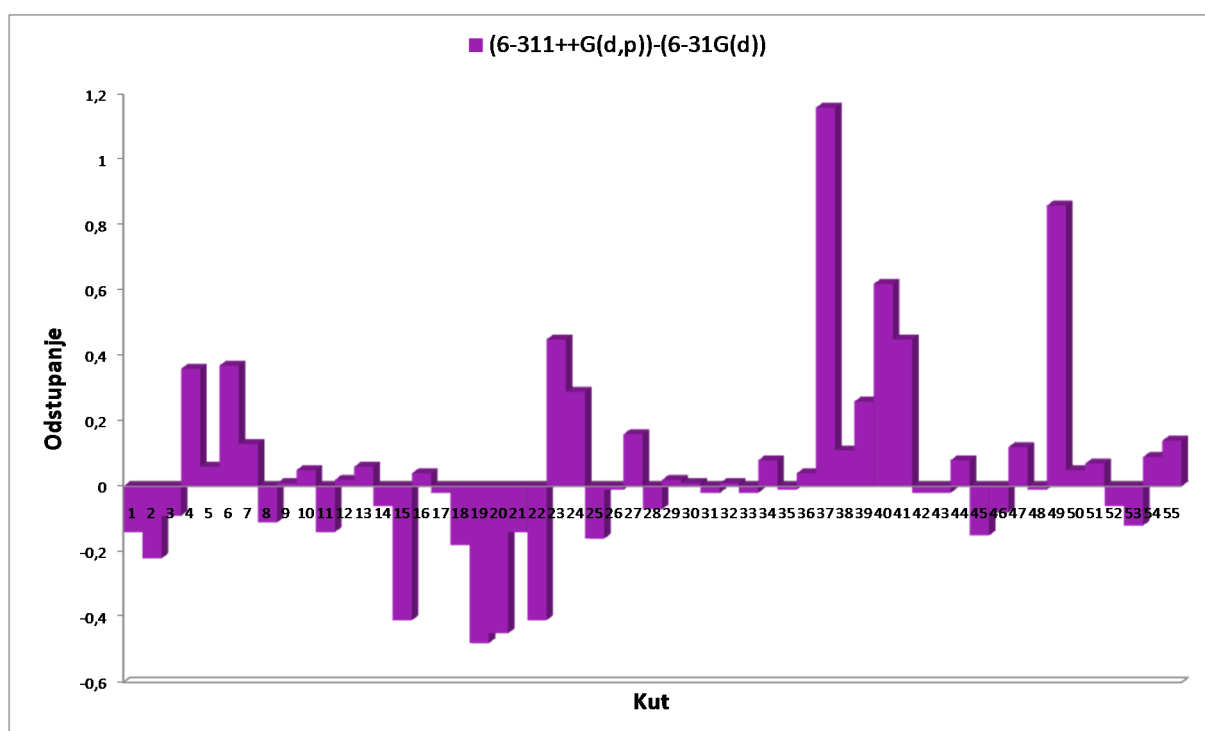
Slika 5.17. Ovisnost izračunatih vrijednosti međuveznih kutova o primijenjenoj razini teorije (relativno prema eksperimentalno određenim vrijednostima) za kompleks $[\text{Ni}(4\text{O-Me-SalHBOH})(\text{py})]$. Sva odstupanja prikazana su u stupnjevima ($^{\circ}$).

Tablica 5.14. Izračunate (B3LYP) i eksperimentalne vrijednosti međuveznih kutova te međusobna odstupanja za kompleks [Ni(VanHBOH)(py)]. Svi iznosi kutova i odstupanja prikazana su u stupnjevima (°)

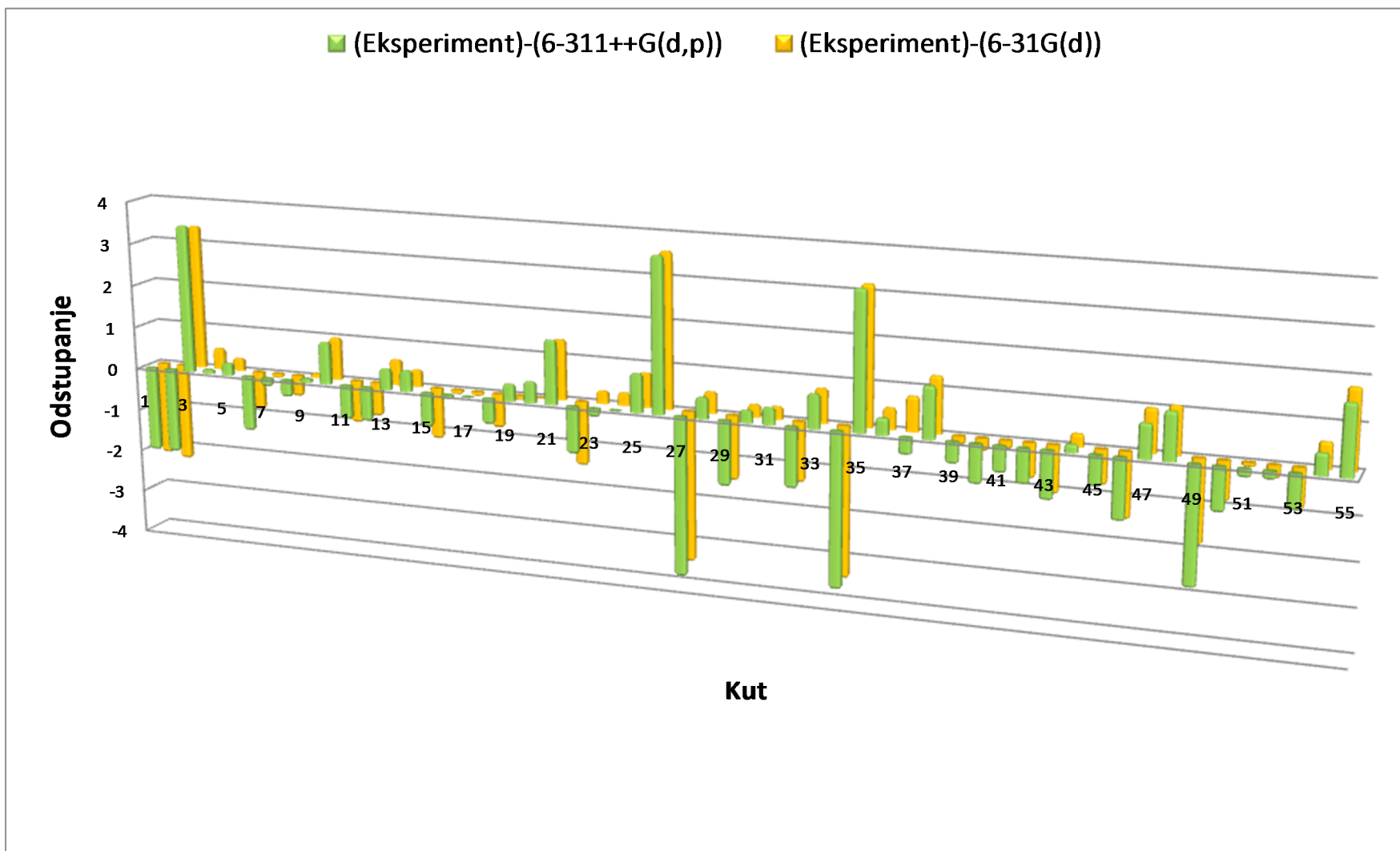
Međuvezni kut	Eksperiment (1)	6-311++G(d,p) (2)	6-31G(d) (3)	(1-2)	(1-3)	(2-3)
1. (1H-4C-5O)	109,5	111,53	111,67	-2,0	-2,2	-0,14
2. (2H-4C-5O)	109,5	111,53	111,75	-2,0	-2,3	-0,22
3. (3H-4C-5O)	109,5	105,97	106,06	3,5	3,4	-0,09
4. (1H-4C-2H)	109,4	109,27	108,91	0,1	0,5	0,36
5. (1H-4C-3H)	109,5	109,23	109,17	0,3	0,3	0,06
6. (4C-5O-6C)	116,7	117,97	117,60	-1,3	-0,9	0,37
7. (5O-6C-7C)	114,3	114,49	114,36	-0,2	-0,1	0,13
8. (6C-7C-8C)	117,4	117,77	117,88	-0,4	-0,5	-0,11
9. (7C-8C-9C)	120,3	120,18	120,17	0,1	0,1	0,01
10. (8C-9C-11C)	119,7	118,74	118,69	1,0	1,0	0,05
11. (8C-9C-10H)	119,7	120,51	120,65	-0,8	-1,0	-0,14
12. (9C-11C-12H)	119,9	120,68	120,66	-0,8	-0,8	0,02
13. (12H-11C-13C)	120,0	119,46	119,40	0,5	0,6	0,06
14. (11C-13C-14H)	119,5	119,00	119,06	0,5	0,4	-0,06
15. (11C-13C-6H)	119,5	120,26	120,67	-0,8	-1,2	-0,41
16. (13C-6C-7C)	120,6	120,70	120,66	-0,1	-0,1	0,04
17. (6C-7C-15O)	117,8	117,84	117,86	0,0	-0,1	-0,02
18. (7C-15O-16Ni)	127,3	127,90	128,08	-0,6	-0,8	-0,18
19. (15O-16Ni-17N)	95,1	94,78	95,26	0,4	-0,1	-0,48
20. (16Ni-17N-18C)	127,6	127,12	127,57	0,5	0,0	-0,45
21. (17N-18C-19H)	117,8	116,27	116,41	1,5	1,4	-0,14
22. (19H-18C-8C)	117,8	118,89	119,30	-1,1	-1,5	-0,41
23. (18C-8C-7C)	120,8	120,98	120,53	-0,2	0,3	0,45
24. (15O-16Ni-20N)	89,6	89,60	89,31	0,0	0,3	0,29
25. (16Ni-20N-21C)	122,1	121,15	121,31	0,9	0,8	-0,16

26. (20N–21C–22H)	118,9	115,33	115,34	3,6	3,6	–0,01
27. (22H–21C–23C)	118,9	122,57	122,41	–3,7	–3,5	0,16
28. (21C–23C–24H)	119,8	119,26	119,33	0,5	0,5	–0,07
29. (24H–23C–25C)	119,9	121,38	121,36	–1,5	–1,5	0,02
30. (23C–25C–26H)	121,1	120,80	120,79	0,3	0,3	0,01
31. (26H–25C–27C)	121,1	120,73	120,75	0,4	0,3	–0,02
32. (25C–27C–28H)	120,1	121,46	121,45	–1,4	–1,4	0,01
33. (28H–27C–29C)	120,2	119,43	119,45	0,8	0,8	–0,02
34. (27C–29C–30H)	118,6	122,19	122,11	–3,6	–3,5	0,08
35. (30H–29C–20N)	118,6	115,42	115,43	3,2	3,2	–0,01
36. (29C–20N–16Ni)	120,7	120,26	120,22	0,4	0,5	0,04
37. (20N–16Ni–31O)	92,2	92,59	91,43	–0,4	0,8	1,16
38. (16Ni–31O–32C)	111,9	110,71	110,60	1,2	1,3	0,11
39. (31O–32C–33N)	121,7	122,19	121,93	–0,5	–0,2	0,26
40. (32C–33N–17N)	108,0	108,90	108,28	–0,9	–0,3	0,62
41. (33N–17N–18C)	117,1	117,72	117,27	–0,6	–0,2	0,45
42. (31O–32C–34C)	117,6	118,41	118,43	–0,8	–0,8	–0,02
43. (32C–34C–35C)	119,4	120,45	120,47	–1,1	–1,1	–0,02
44. (34C–35C–36H)	119,2	118,96	118,88	0,2	0,3	0,08
45. (36H–35C–37C)	119,2	119,88	120,03	–0,7	–0,8	–0,15
46. (35C–37C–38H)	119,9	121,29	121,37	–1,4	–1,5	–0,08
47. (38H–37C–39C)	119,9	119,06	118,94	0,8	1,0	0,12
48. (37C–39C–40O)	118,6	117,52	117,53	1,1	1,1	–0,01
49. (39C–40O–41H)	107,0	109,73	108,87	–2,7	–1,9	0,86
50. (37C–39C–42C)	119,0	119,95	119,90	–1,0	–0,9	0,05

51. (39C–42C–43H)	119,8	120,00	119,93	–0,2	–0,1	0,07
52. (43H–42C–44C)	119,8	120,01	120,07	–0,2	–0,3	–0,06
53. (42C–44C–45H)	119,4	120,23	120,35	–0,8	–0,9	–0,12
54. (45H–44C–34C)	119,5	119,02	118,93	0,5	0,6	0,09
55. (44C–34C–32C)	122,7	121,06	120,92	1,6	1,8	0,14



Slika 5.18. Razlika izračunatih vrijednosti međuveznih kutova (6-311++G(d,p))-(6-31G(d)) za kompleks [Ni(VanHBOH)(py)]. Sva odstupanja prikazana su u stupnjevima (°).



Slika 5.19. Ovisnost izračunatih vrijednosti međuveznih kutova o primijenjenoj razini teorije (relativno prema eksperimentalno određenim vrijednostima) za kompleks $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$. Sva odstupanja prikazana su u stupnjevima ($^{\circ}$).

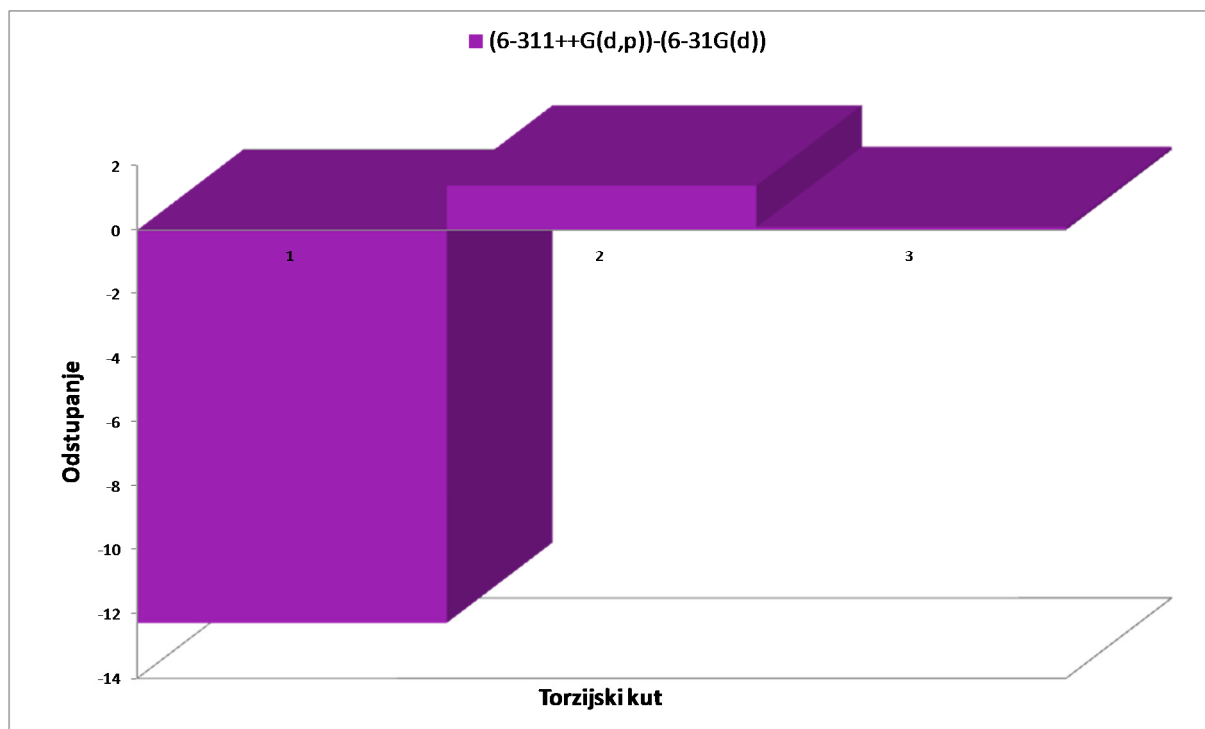
5.2.5. Torzijski kutovi

U ovoj analizi istaknuti su samo najvažniji torzijski kutovi za promatrane komplekse. Većina izračunatih vrijednosti za torzijske kutove u dobrom su slaganju s eksperimentalno određenim vrijednostima (tabl. 5.17., sl. 5.25. i 5.26.), no prisutno je značajno odstupanje za torzijski kut (15O–16Ni–20N–21C). Taj torzijski kut predstavlja relativni položaj ravnine piridinskog prstena prema ravnini određenoj preostalim trima atomima oko atoma nikla.

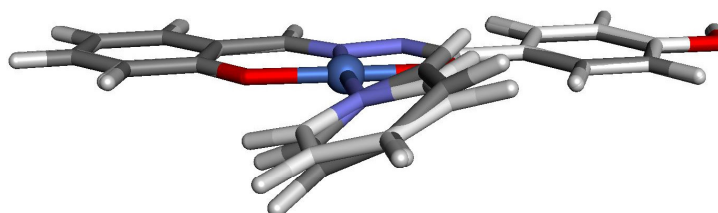
Korištenjem manjeg skupa osnovnih funkcija (6-31G(d)) taj kut u apsolutnoj vrijednosti iznosi 31,62° što nije u slaganju s eksperimentalnim podacima gdje je piridinski prsten gotovo u ravnini s atomima oko atoma nikla. Iako se čini da je promjena tog kuta uvjetovana kristalnim pakiranjem, korištenjem većeg skupa osnovnih funkcija taj kut postaje manji te je i odstupanje od eksperimentalnih vrijednosti manje. Za točnije dobivanje geometrije kompleksa potrebna je daljnja analiza koja bi uključivala veći skup osnovnih funkcija i možda disperzijske korekcije.

Tablica 5.15. Izračunate (B3LYP) vrijednosti torzijskih kutova te međusobna odstupanja za kompleks [Ni(SalHBOH)(py)]. Svi iznosi kutova i odstupanja prikazana su u stupnjevima (°)

Torzijski kut	6-311++G(d,p) (1)	6-31G(d) (2)	(1-2)
1. (11O-12Ni-16N-17C)	19,56	31,84	-12,28
2. (29N-28C-30C-40C)	3,89	2,51	1,38
3. (38C-35C-36O-37H)	-0,14	-0,23	0,09



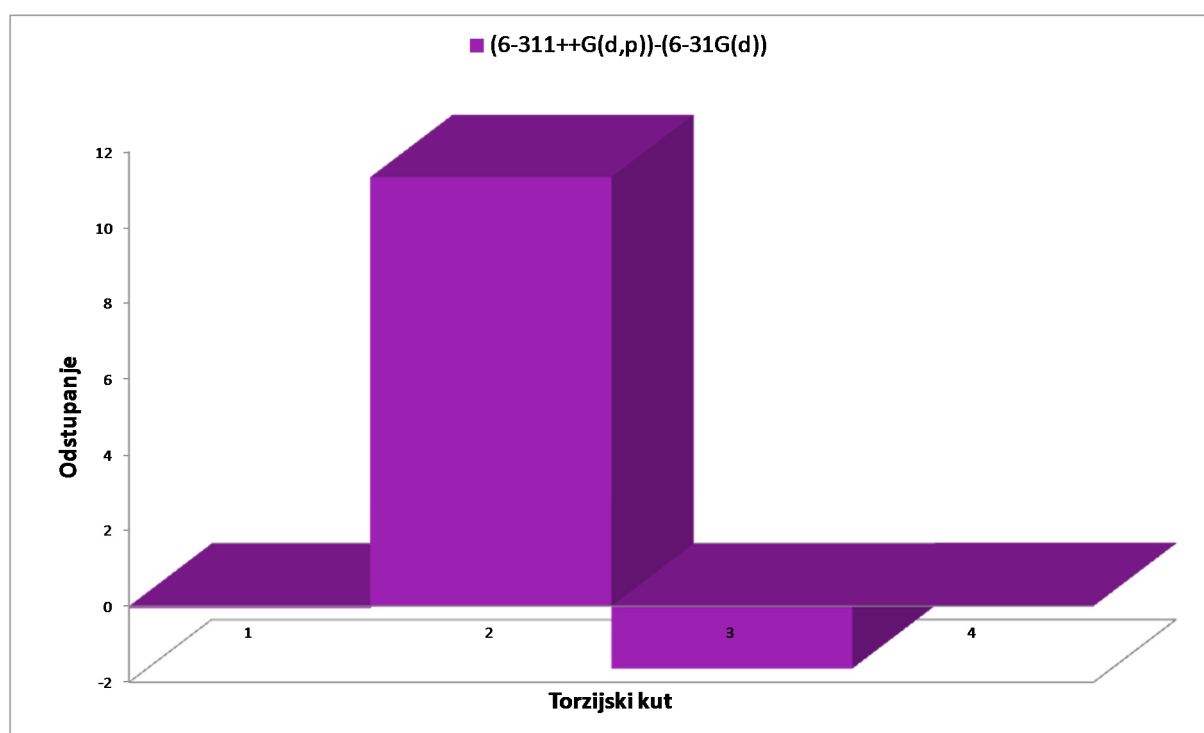
Slika 5.20. Razlika izračunatih vrijednosti torzijskih kutova (6-311++G(d,p))-(6-31G(d)) za kompleks [Ni(SalHBOH)(py)].



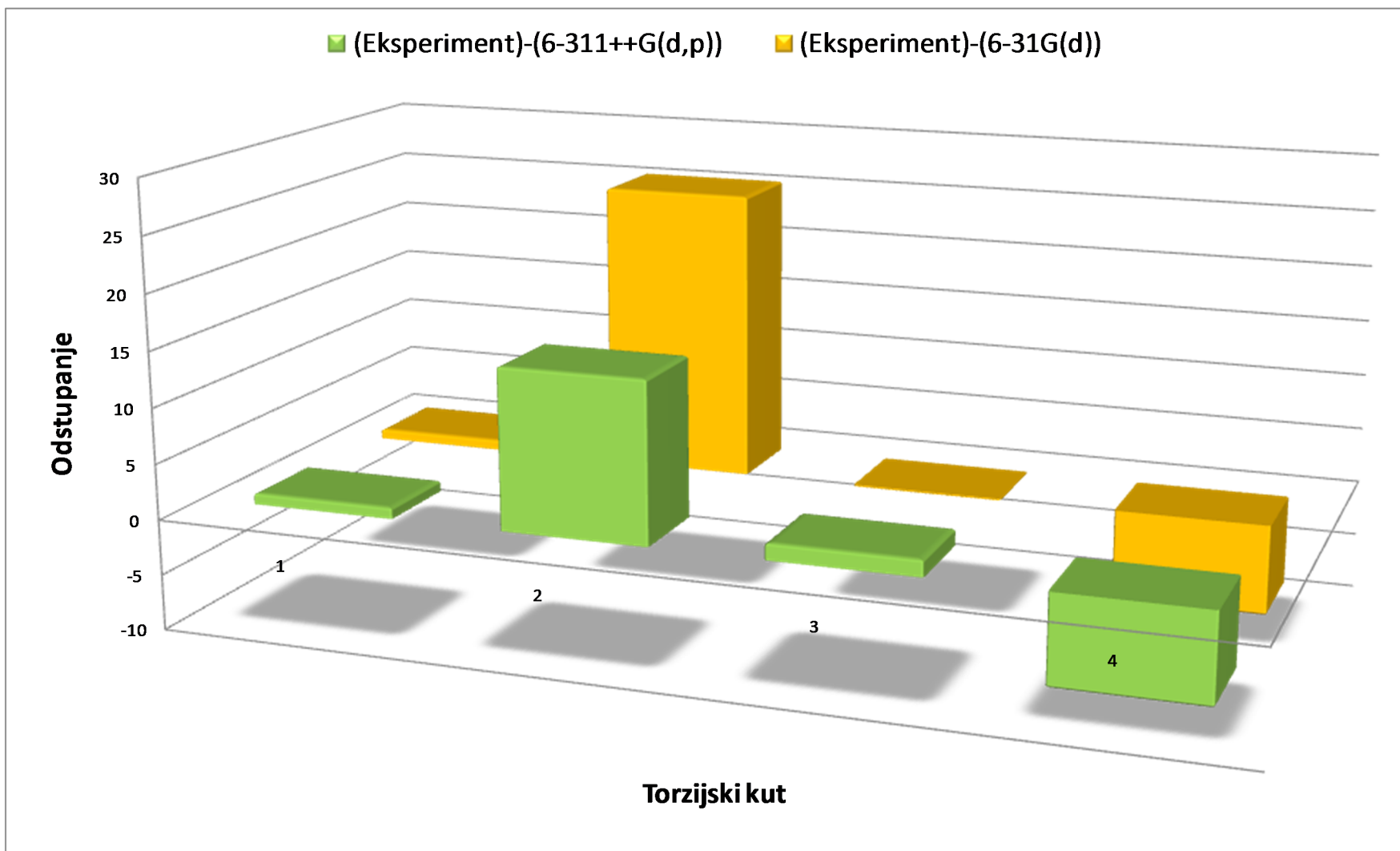
Slika 5.21. Zajednički prikaz struktura kompleksa [Ni(SalHBOH)(py)] optimiziranih primjenom B3LYP funkcionala gustoće. Ugljikovi atomi strukture izračunate 6-311++G(d,p) skupom osnovnih funkcija bijele su boje dok su ugljikovi atomi strukture izračunate 6-31G(d) skupom osnovnih funkcija sive boje.

Tablica 5.16. Izračunate (B3LYP) i eksperimentalne vrijednosti torzijskih kutova te međusobna odstupanja za kompleks [Ni(4O-Me-SalHBOH)(py)]. Svi iznosi kutova i odstupanja prikazana su u stupnjevima (°).

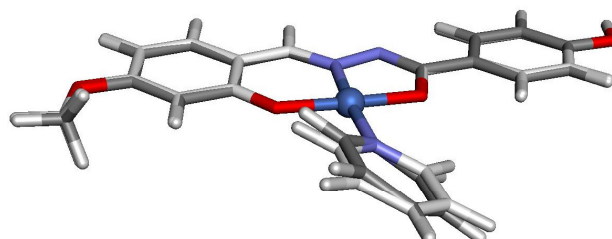
Torzijski kut	Eksperiment (1)	6-311++G(d,p) (2)	6-31G(d) (3)	(1-2)	(1-3)	(2-3)
1. (2H-4C-5O-6C)	-60,0	-60,98	-60,93	1,0	0,9	-0,05
2. (15O-16Ni-20N-21C)	-5,8	-20,28	-31,62	14,5	25,8	11,34
3. (33N-32C-34C-44C)	-3,6	-5,06	-3,42	1,5	-0,2	-1,64
4. (42C-39C-40O-41H)	-8,0	0,24	0,22	-8,2	-8,2	0,02



Slika 5.22. Razlika izračunatih vrijednosti torzijskih kutova (6-311++G(d,p))-(6-31G(d)) za kompleks [Ni(4O-Me-SalHBOH)(py)]. Sva odstupanja prikazana su u stupnjevima (°).



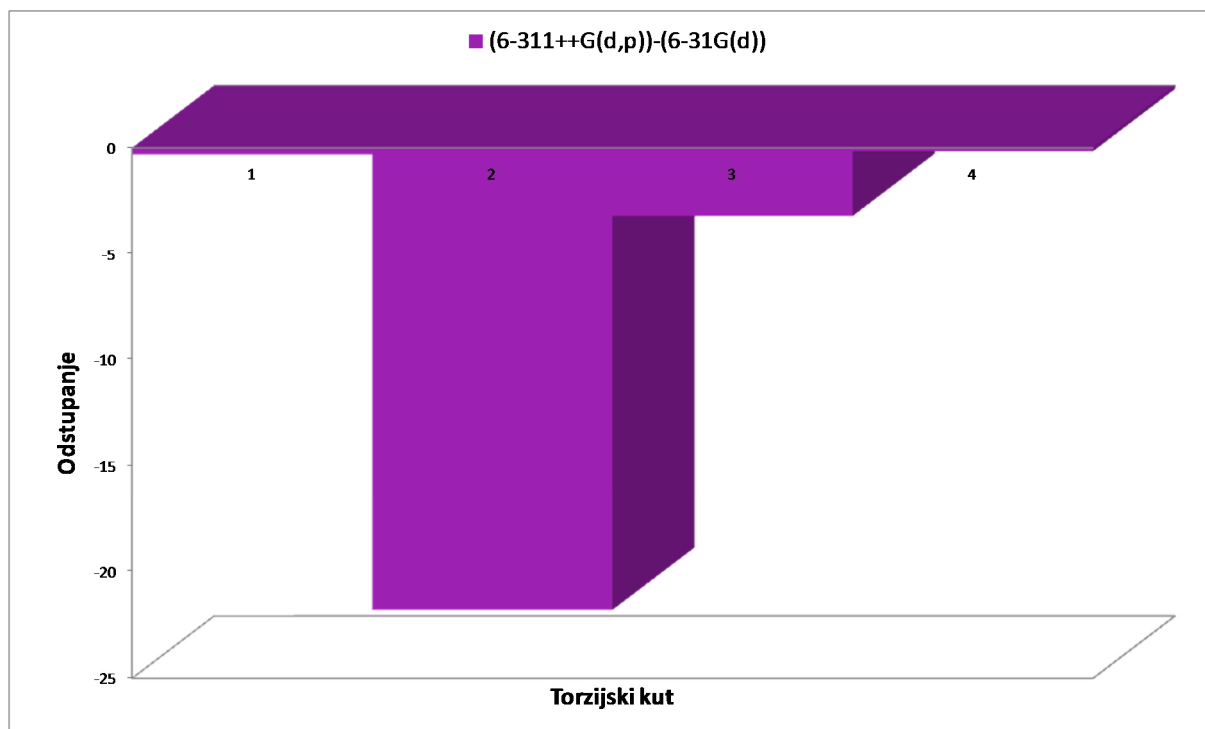
Slika 5.23. Ovisnost izračunatih vrijednosti torzijskih kutova o primijenjenoj razini teorije (relativno prema eksperimentalno određenim vrijednostima) za kompleks $[\text{Ni}(\text{4O-Me-SalHBOH})(\text{py})]$. Sva odstupanja prikazana su u stupnjevima ($^{\circ}$).



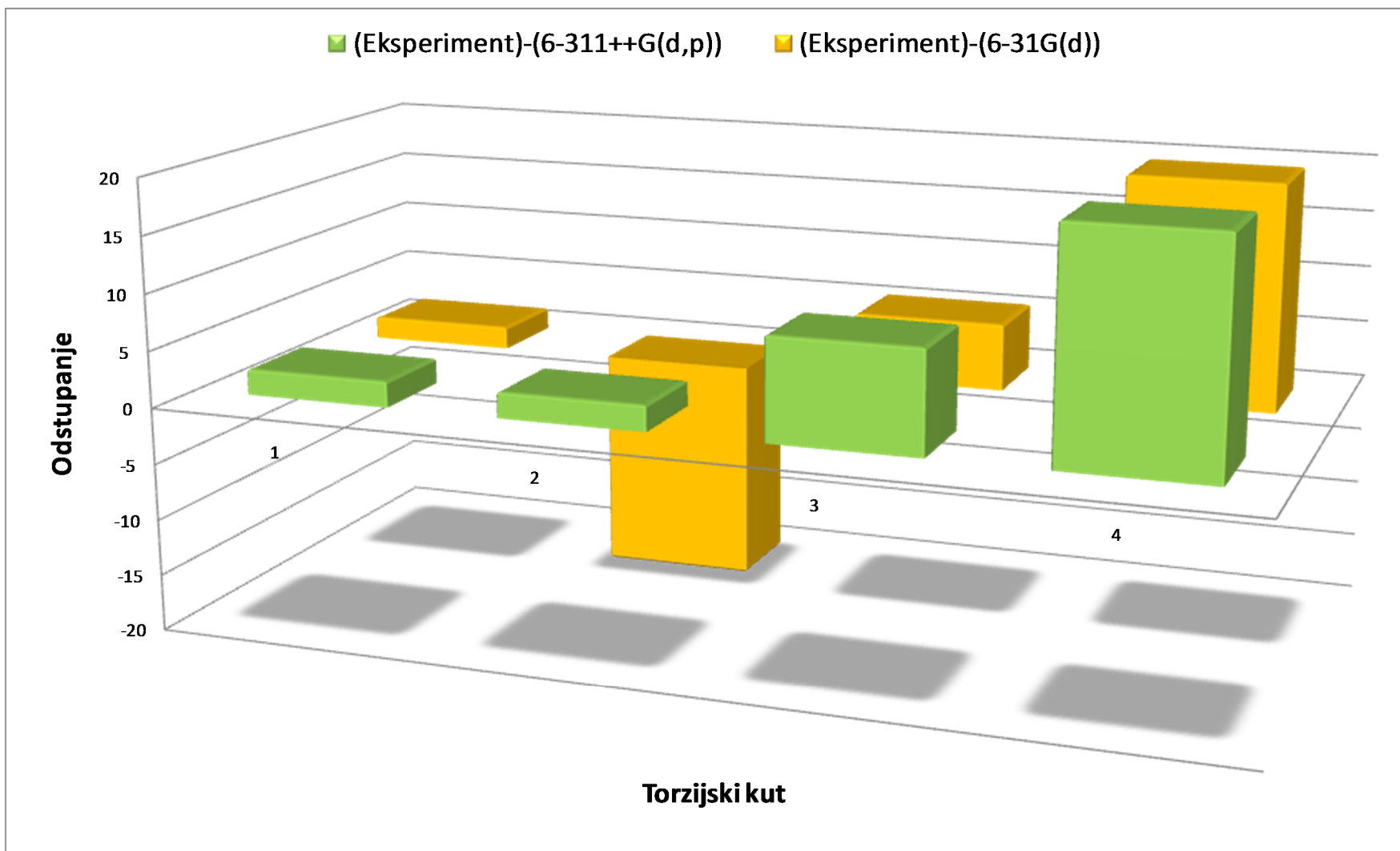
Slika 5.24. Zajednički prikaz struktura kompleksa $[\text{Ni}(4\text{O-Me-SalHBOH})(\text{py})]$ optimiziranih primjenom B3LYP funkcionala gustoće. Ugljikovi atomi strukture izračunate 6-311++G(d,p) skupom osnovnih funkcija bijele su boje dok su ugljikovi atomi strukture izračunate 6-31G(d) skupom osnovnih funkcija sive boje.

Tablica 5.17. Izračunate (B3LYP) i eksperimentalne vrijednosti torzijskih kutova te međusobna odstupanja za kompleks za kompleks $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$. Svi iznosi kutova i odstupanja prikazana su u stupnjevima ($^{\circ}$).

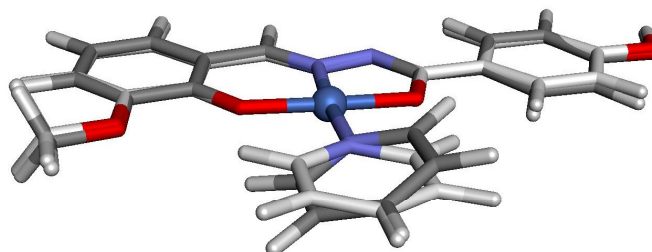
Torzijski kut	Eksperiment (1)	6-311++G(d,p) (2)	6-31G(d) (3)	(1-2)	(1-3)	(2-3)
1. (2H-4C-5O-6C)	63,5	61,23	61,53	2,3	2,0	-0,3
2. (15O-16Ni-20N-21C)	2,3	-0,01	21,78	2,3	-19,5	-21,79
3. (33N-32C-34C-44C)	9,1	0,00	3,19	9,1	5,9	-3,19
4. (42C-39C-40O-41H)	20,0	0,01	0,17	20,0	19,8	-0,16



Slika 5.25. Razlika izračunatih vrijednosti torzijskih kutova $(6-311++G(d,p))-(6-31G(d))$ za kompleks $[Ni(VanHBOH)(py)]$. Sva odstupanja prikazana su u stupnjevima ($^{\circ}$).



Slika 5.26. Ovisnost izračunatih vrijednosti torzijskih kutova o primijenjenoj razini teorije (relativno prema eksperimentalno određenim vrijednostima) za kompleks $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$. Sva odstupanja prikazana su u stupnjevima ($^{\circ}$).



Slika 5.27. Zajednički prikaz struktura kompleksa $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ optimiziranih primjenom B3LYP funkcionala gustoće. Ugljikovi atomi strukture izračunate 6-311++G(d,p) skupom osnovnih funkcija bijele su boje dok su ugljikovi atomi strukture izračunate 6-31G(d) skupom osnovnih funkcija sive boje.

§ 6. Zaključak

- Sintetizirani su novi hidrazonski kompleksi nikla(II) s ligandima: $\text{H}_2\text{VanHBOH}$ (4-hidroksi-*N'*-[(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)]benzohidrazid) i H_2VIH (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid izonikotinoilhidrazid).
- Priređeni su spojevi:
 - 1) $\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
 - 2) $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$
 - 3) $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$
 - 4) $[\text{Ni}(\text{VIH})]_n$
- Spoj $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ priređen je iz smjese metanola i acetonitrila (1:1). Acetonitril je ključan za nastanak navedenog kompleksa; iz otopine u metanolu analognim sintetskim postupkom dobiven je $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$. Spoj $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ identificiran je: difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, IR spektroskopijom, TG analizom. Kompleks je trinuklearan. Sva 3 niklova atoma oktaedarski su koordinirani (deformirani oktaedri); premošteni su acetatnim i hidrazonskim ligandima. Dobiveni kompleks iznimno lako otpušta metanol i acetonitril; nastaje $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2]$. Kao produkt nastaju kristali zelene boje.
- Spoj $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$ pripremljen je iz metanolne otopine i mehanokemijskom sintezom. Pretpostavlja se da u strukturu spoja ulaze dva hidrazonska liganda koji se vežu tridentatno na jedan atom nikla. Kompleks kristalizira s jednom molekulom metanola što je i potvrđeno termogravimetrijskom analizom.
- Spoj $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ pripremljen je reakcijom trinuklearnog kompleksa $[\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ s piridinom. Nastaje kvadratni kompleks s tridentatnim hidrazonskim ligandom i piridinom vezanim na nikal. Pretpostavljeno je kako bi u suvišku piridina mogao nastati oktaedarski kompleks $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})_3]$, ali taj spoj nije opažen kao produkt niti jedne od provedenih reakcija. $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$ je

identificiran: difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, IR spektroskopijom, TG analizom.

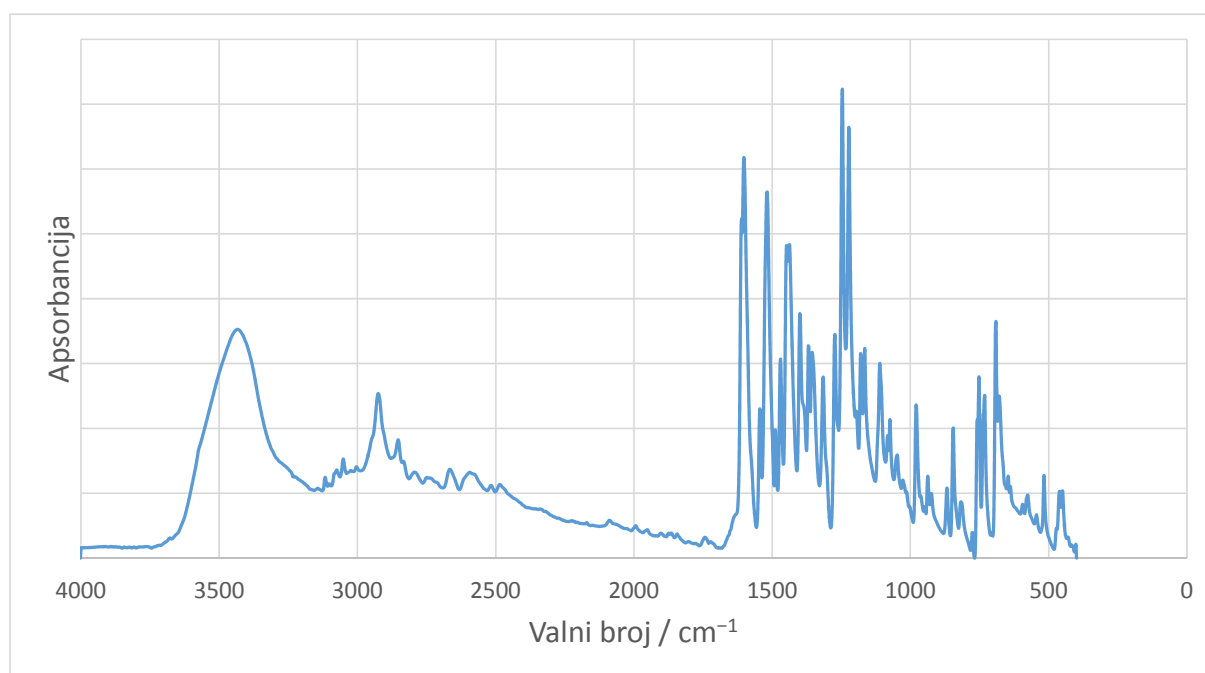
- Spoj $[\text{Ni}(\text{VIH})_n]$ pripremljen je iz metanolne otopine i smjese metanola i acetonitrila (1:1). Dobiveni kristali vrlo su nestabilni na zraku. Može se pretpostaviti da u strukturu spoja ulazi jedan hidrazonski ligand koji se veže tridentatno na jedan atom nikla, a dušikov atom iz izoniazidnog dijela molekule koordinira se na susjedni atom nikla. U strukturi kristala vjerojatno su prisutne i molekule otapala (metanola).
- Kvantno-kemijskim izračunima (DFT) predviđene su geometrije kompleksa: $[\text{Ni}(\text{SalHBOH})(\text{py})]$, $[\text{Ni}(4\text{O-Me-SalHBOH})(\text{py})]$ i $[\text{Ni}(\text{VanHBOH})(\text{py})]$. Zadnji navedeni kompleks sintetiziran je u sklopu ovog rada.
- Za izračun geometrija kompleksa korištena je teorija funkcionala gustoće (B3LYP), Møller-Plessetova perturbacijska teorija drugog reda te dva skupa osnovnih funkcija: 6-31G(d) i 6-311++G(d,p).
- Uspoređene su izračunate vrijednosti duljina veza, međuveznih kutova i torzijskih kutova s eksperimentalno dobivenim vrijednostima te međusobno. Ustanovljeno je kako se uz primjenu obaju skupova osnovnih funkcija (6-31G(d) i 6-311++G(d,p)) dobivaju strukture razmjerno slične eksperimentalno dobivenim strukturama osim u slučaju torzijskih kutova (6-311++G(d,p) daje znatno bolje rezultate).

§ 7. Prilozi

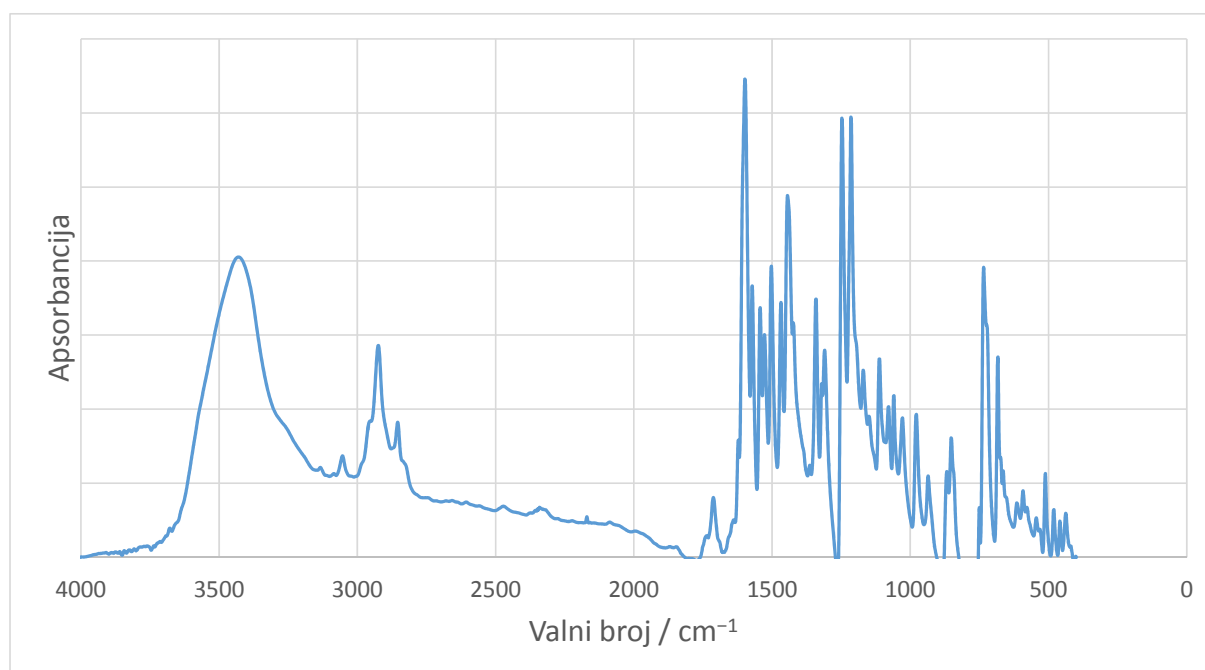
7.1. Popis kratica i simbola

H ₂ VanHBOH	4-hidroksi- <i>N'</i> -[(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)]benzohidrazid
H ₂ 4O-Me-SalHBOH	4-hidroksi- <i>N'</i> -[(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)]benzohidrazid
H ₂ SalHBOH	4-hidroksi- <i>N'</i> -[(2-hidroksifenil)metiliden]benzohidrazid
H ₂ VIH	2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid izonikotinoilhidrazid

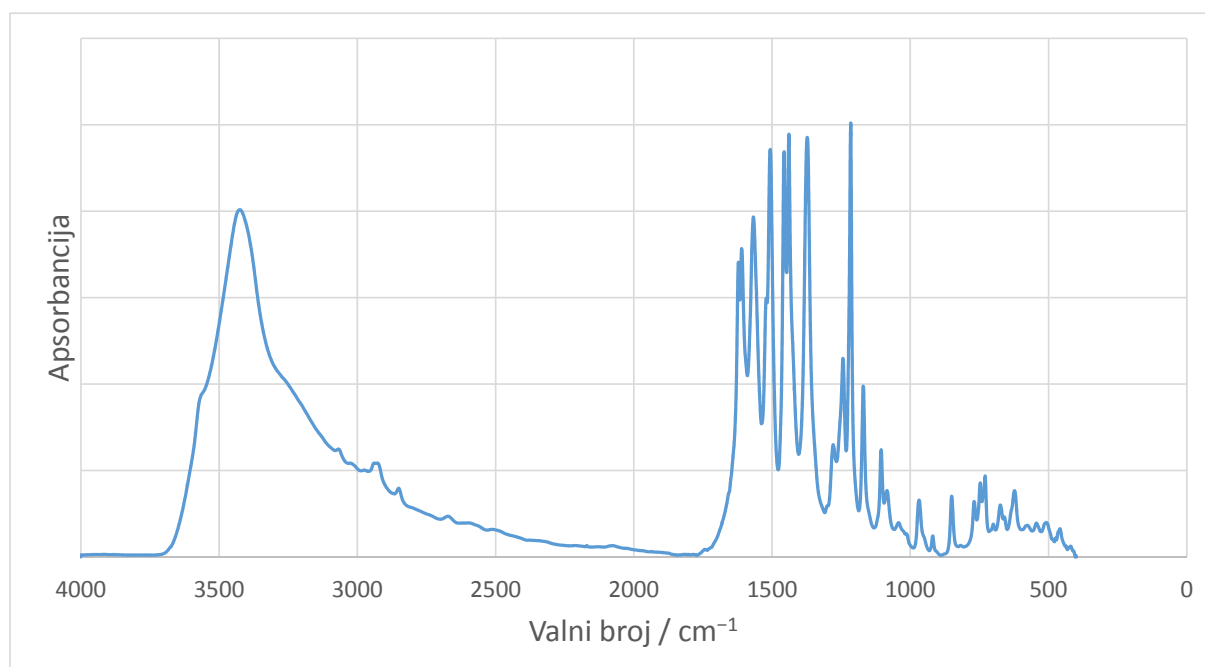
7.2. Infracrveni spektri proučavanih spojeva



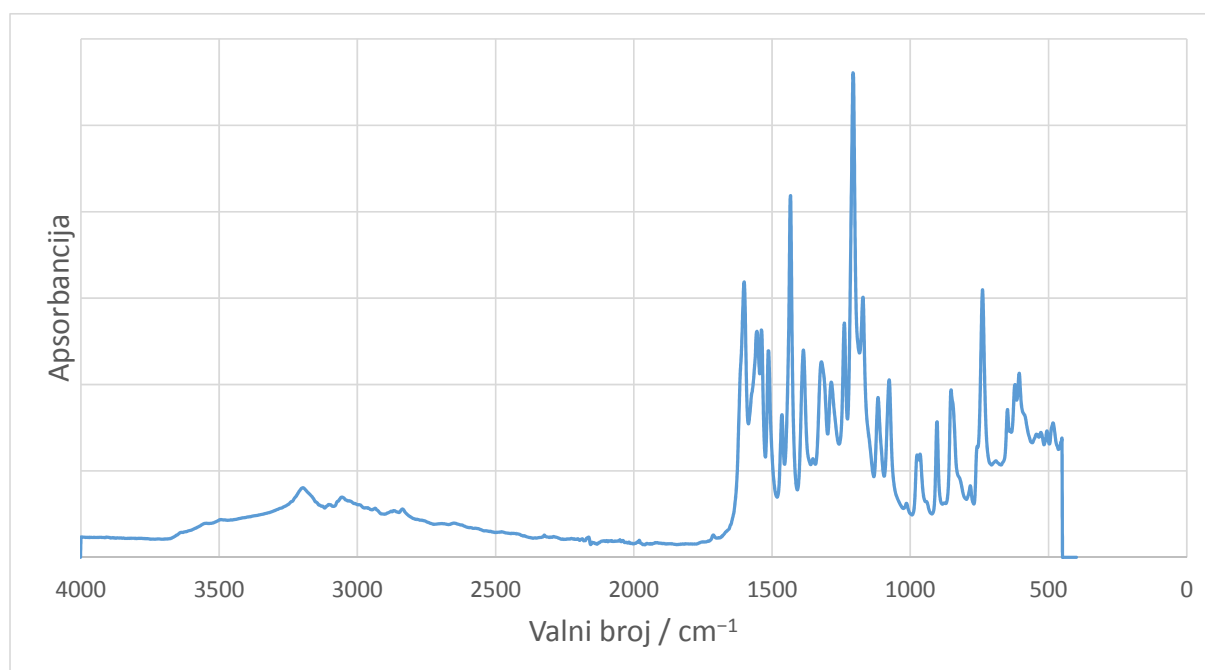
Slika 7.1. Infracrveni spektar [Ni(VanHBOH)(py)].



Slika 7.2. Infracrveni spektar $[\text{Ni}(\text{VIH})]_n$.



Slika 7.3. Infracrveni spektar $(\text{Ni}_3(\text{VanHBOH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4) \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.



Slika 7.4. Infracrveni spektar $[\text{Ni}(\text{HVanHBOH})_2] \cdot \text{MeOH}$.

§ 8. Životopis

Rođen sam u Zagrebu 10. 1. 1992. godine. Pohađao sam Osnovnu školu Tituša Brezovačkog u Zagrebu. Po završetku osnovnoškolskog obrazovanja upisao sam gimnazijski smjer Prirodoslovne škole Vladimira Preloga. Nakon završenog srednješškolskog obrazovanja, 2010. godine upisujem Preddiplomski sveučilišni studij Kemije na Prirodoslovno matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. 2013. Godine stječem akademsko zvanje sveučilišnog prvostupnika kemije te upisujem Diplomski sveučilišni studij Kemije; smjer – istraživački na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu uz odabir grana: *Anorganska i strukturna kemija* te *Fizikalna kemija*.

§ 9. Popis literature

1. J. Emsley, *Nature's building blocks: an A–Z guide to the elements*, Oxford University Press, 2001.
2. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ni/spojevi.html> (preuzeto 21. veljače 2016.)
3. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
4. F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, Wiley, 3. Izd., 1995.
5. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963–1981.
6. J. McMurry, *Organic Chemistry*, Thomson, 7. Izd., 2008.
7. D. R. Richardson, P. Ponka, *Am. J. Hematol.* **58** (1998) 299–305.
8. M. Mohan, M. P. Gupta, L. Chandra, N. K. Jha, *Inorg. Chim. Acta* **151** (1988) 61–68.
9. G. Tamasi, I. Chiasserini, I. Savini, A. Sega, R. Cini, *J. Inorg. Biochem.* **99** (2005) 1347–1359.
10. C. Zheng, L. Wang, J. Liu, *Adv. Mater. Res.* **239** (2011) 2153.
11. D. Li, S. Wang, H. Xu, Y. Yang, S. Zeng, J. Zhao, D. Wang, J. Dou, *Inorg. Chim. Acta* **365** (2011) 85–95.
12. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, R. Dreos, P. Siega, C. Tavagnacco, *Cryst. Growth Des* **10** (2010) 1373–1382.
13. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Hrenar, R. Dreos, P. Siega, *Cryst. Growth Des* **13** (2013) 3773–3784.
14. S. Rodríguez-Hermida, A. B. Lago, L. Cañadillas-Delgado, R. Carballo, E. Vázquez-López, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013).
15. K. Roztocki, D. Matoga, J. Szklarzewicz, *Inorg. Chem. Commun.* **57** (2015) 22–25.
16. S.-H. Li, S.-K. Gao, S.-X. Liu, Y.-N. Guo, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 496–503.
17. R. Bikas, H. H. Monfared, T. Lis, M. Siczek, *Inorg. Chem. Commun.* **15** (2012) 151–155.
18. H. H. Monfared, M. Vahedpour, M. M. Yeganeh, M. Ghorbanloo, P. Mayer, C. Janiak, *Dalton Trans.* **40** (2011) 1286.
19. S. H. Pine, *et al. Organska kemija*, Školska knjiga., 2. Izd., Zagreb, 1984.
20. D. J. Brown, *et al. The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Wiley, 1962.
21. R. N. Patel, S. P. Rawat, M. Choudhary, V. P. Sondhiya, D. K. Patel, K. K. Shukla, Y. Singh, R. Pandey, *Inorg. Chim. Acta* **392** (2012) 283.
22. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
23. K. B. Gudasi, S. A. Patil, R. P. Bakale, M. Nethaji, *J. Mol. Struct.* **1065** (2014) 179
24. U. Caruso, R. Centore, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 2747
25. W. Luo, X.-G. Meng, J.-F. Xiang, Y. Duan, G.-Z. Cheng, Z.-P. Ji, *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 2667
26. F. Luo, H. Du, L. Yang, P. Zhang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **69** (2013) m523
27. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Pub., New York, 1996.
28. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, 2. Izd., 2001.
29. Kristalna i molekulska struktura određena je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, neobjavljeni rezultati.