

Polinuklearni kompleksi vanadija(V) s derivatima nikotinhidrazida

Jandrlić, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:162088>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-28**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Martina Jandrlić

**POLINUKLEARNI KOMPLEKSI
VANADIJA(V) S DERIVATIMA
NIKOTINHIDRAZIDA**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2020.

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

Višnje Vrdoljak i neposrednim voditeljstvom mag. chem. Edija Topića

Zahvale

Prvo bih se željela zahvaliti mentorici prof. dr. sc. Višnji Vrdoljak što mi je omogućila izradu ovog diplomskog rada pod svojim mentorstvom. Veliko hvala na strpljenju i upornosti, svim riječima podrške i savjetima, na širokom znanju i lijepom iskustvu koje sam uz Vas stekla. Hvala što ste za svoje diplomandice uvijek odvojile vremena za razgovor ne samo u vezi diplomskog nego i životu.

Da tisuću puta kažem hvala neće biti dovoljno da se zahvalim svojoj obitelji! Na podršci kroz sve godine studija i na povjerenju koje su mi pružili. Hvala što ste bili uz mene i u svim usponima i padovima i kad je bilo suza i kada je bilo smijeha, što mi niste dopustili da odustanem kada je bilo najteže, kad sam i ja odustajala bili ste tu da kažete „sve će proći“. Bez vaše podrške ne bi sada bila tu gdje jesam! Najljepše je vidjeti u vašim očima ponos i to mi je najveća nagrada za sve uspjehe i ustrajnost. HVALA!

Hvala tehničarki Ljubici na svim poučnim i veselim trenutcima u labosu. Hvala najboljim asistentima Ediju i Darku, što su uvijek bili uz nas i rado svoje znanje i iskustvo dijelili sa studentima, kolegama i prijateljima. Hvala vam na svim savjetima i pomoći koje ste mi pružili kada god je to bilo potrebno.

Hvala mojoj „laboratorijskoj suputnici“ Josipi H. s kojom sam dane i sate provela u labosu, što je vrijeme činila kraćim i atmosferu veselom, i na prekrasnom prijateljstvu koje sam stekla. Lidiji P. koja mi je dane na Savi učinila nezaboravnima, slušala sve moje probleme, dijelila savjete, i naravno na onoj našoj telepatiji koju ne mogu izostaviti. Karli G. na svim onim šetnjama i razgovorima. Cimerici Ani Ž.V. i Mariji B, što su dane i noći tijekom studiranja činile lakšima, učenje zanimljivijim i upornijim i prijateljstvu koje ni kilometri ne mogu prekinuti.

Hvala svim ostalim prijateljima koje sam stekla za vrijeme studiranja, što ste mi pokazali ljepotu i čari studentskog života! Učinili dane ispunjenima i veselima!

Sadržaj

SAŽETAK.....	VI
ABSTRACT	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Hidrazoni	2
2.2. Aroilhidrazonski kompleksni spojevi vanadija(V)	4
2.2.1. Nikotinhidrazonski tridentatni ligandi	4
2.2.2. Izonikotinhidrazonski tridentatni ligandi.....	6
2.3. Polinuklearni hidrazonski kompleksni spojevi vanadija (V)	8
2.3.1. Polinuklearni kompleks $[VO(L^4)]_n$	8
2.3.2. Polinuklearni kompleks $[NaVO_2(C_{15}H_{13}N_3O_3)(H_2O)_2]_n$	10
2.4. Supramolekulska kemija vanadija (V).....	11
2.5. Metalosupramolekulska kemija vanadija (V)	14
2.5.1. Metalosupramolekulski spojevi vanadija(V).....	17
2.5.2. Metalosupramolekulski spojevi molibdena(VI).....	19
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Sinteza ishodnih spojeva.....	22
3.1.1. Sinteza liganda H_2VanNH	22
3.1.2. Sinteza liganda $H_24OMeSalNH$	22
3.1.3. Sinteza oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadija (IV), $[VO(C_5H_7O_2)_2]$	22
3.2. Sinteza kompleksnih spojeva vanadija(V) s nikotinhidrazonskim ligandima.....	23
3.2.1. Sinteza $[VO(VanNH)(MeO)]_n$	23
3.2.2. Sinteza $[VO(VanNH)(EtO)]_n$	23
3.2.3. Sinteza $[VO(4OMeSalNH)(MeO)]_n$	24
3.2.4. Sinteza $[VO(4OMeSalNH)(EtO)]_n$	24
3.3. Metode identifikacije ishodnih i kompleksnih spojeva	25
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Priprava i karakterizacija liganada	27
4.2. Kompleksni spojevi vanadija(V).....	31
4.2.1. Sinteza kompleksa i određivanje strukture kompleksa difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.....	31
4.2.2. Karakterizacija kompleksa difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku	40

4.2.3. Karakterizacija kompleksa infracrvenom spektroskopijom	42
4.2.4. Karakterizacija kompleksa termičkom analizom	43
§ 5. ZAKLJUČAK	45
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI)	46
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	47
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

POLINUKLEARNI KOMPLEKSI VANADIJA(V) S DERIVATIMA NIKOTINHIDRAZIDA

Martina Jandrić

U ovom diplomskom radu opisana je sinteza kompleksih spojeva vanadija(V) dobivenih u reakciji s derivatima nikotinhidrazida, koji sadrže O i N donorne atome. Provedene su reakcije liganada *N'*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)nikotinhidrazona (H_2VanNH) i *N'*-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)nikotinhidrazona ($H_24OMeSalNH$) sa spojevima vanadija u metanolu i etanolu, pri sobnoj temperaturi ili uz refluks. Analiza produkata pokazala je da su dobiveni polinuklearni kompleksni spojevi vanadija(V), gdje su ligandi na metalni atom koordinirani O,N,O donornim atomima. Koordinacijski polimeri dobiveni u reakciji s ligandom H_2VanNH su $[VO(VanNH)(MeO)]_n$ i $[VO(VanNH)(EtO)]_n$, dok u reakciji s $H_24OMeSalNH$ nastaju kompleksi $[VO(4OMeSalNH)(MeO)]_n$ i $[VO(4OMeSalNH)(EtO)]_n$. Molekulska i kristalna struktura kompleksnih spojeva određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Kompleksu $[VO(4OMeSalNH)(MeO)]_n$ struktura je pretpostavljena na temelju drugih metoda. Dobiveni produkti dodatno su okarakterizirani IR spektroskopijom, termogravimetrijskom i kemijskom analizom te difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

(64 stranica, 48 slika, 7 tablica, 27 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: derivati nikotinhidrazida, polinuklearni kompleksi vanadija(V)

Mentor: Prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
Neposredni voditelj: Edi Topić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
3. prof. dr. sc. Ines Primožič

Zamjena: Doc. dr. sc. Jana Pisk

Datum diplomskog ispita: 28. veljače 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

POLYNUCLEAR VANADIUM(V) COMPLEXES WITH NICOTINHYDRAZIDE DERIVATIVES

Martina Jandrlić

This Diploma thesis describes the synthesis of the vanadium (V) complexes with nicotinhydrazide derivatives, which containing O and N donor atoms. Hydrazones *N'*-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)nicotinhydrazide (H_2VanNH) and *N'*-(2-hydroxy-4-methoxybenzylidene)nicotinhydrazide ($H_24OMeSalNH$) were reacted with vanadyl acetylacetonate or ammonium vanadate, in methanol or ethanol, at room temperature or under reflux. The analysis products showed that the polynuclear complexes of vanadium (V) were obtained, where the ligands were coordinated to the metal through *O,N,O* donors atoms. The coordination polymers obtained in reaction with the H_2VanNH ligand are $[VO(VanNH)(MeO)]_n$ i $[VO(VanNH)(EtO)]_n$, whereas in the reaction with $H_24OMeSalNH$ the complexes $[VO(4OMeSalNH)(MeO)]_n$ and $[VO(4OMeSalNH)(EtO)]_n$ are formed. The molecular and crystalline structure of the complexes was determined by the single crystal X-ray diffraction method. The structure of $[VO(4OMeSalNH)(EtO)]_n$ was deduced by other methods. The obtained products were further characterized by IR spectroscopy, thermogravimetric and chemical analysis and X-ray diffraction on a polycrystalline sample.

(64 pages, 48 figures, 7 tables, 27 references, original in croatian)

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

Keywords: nicotinhydrazide derivatives, polynuclear complexes of vanadium(V)

Mentor: Dr. Višnja Vrdoljak, Professor
Assistant mentor: Edi Topić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Višnja Vrdoljak, Professor
 2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
 3. Dr. Ines Primožič, Professor
- Substitute: Dr. Jana Pisk, AssistantProfessor

Date of exam: 28. February 2020.

Martina Jandrlić

Diplomski rad

§ 1. UVOD

Koordinacijska kemija vanadija i njegovi kompleksni spojevi, u posljednjih nekoliko godina privlače sve veću pozornost znanstvenika. Vanadijevi kompleksi koriste se kao modeli za brojne biološke funkcije, haloperoksidaciju, fosforilaciju, sličnost s inzulinom, ali i kao novi katalitički reagensi, osobito kada je vanadij u visokim oksidacijskim stanjima. Uz V(III) i V(IV), oksidacijsko stanje V(V) privlači najveći interes, koji se u kompleksima može pronaći u obliku tri vrste VO^{3+} , VO_2^+ i $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$. Često korišteni su hidrazonski ligandi, koji se na vanadijev atom koordiniraju tridentatno *O,N,O* donornim atomima, pri čemu vanadij ostvaruje geometriju deformiranog oktaedra. Razlog deformacije je koordiniranje jednog ili dva kisikova atoma dvostukom vezom na atom vanadija, pri čemu je ta veza jača i kraća od ostalih.^{1,2}

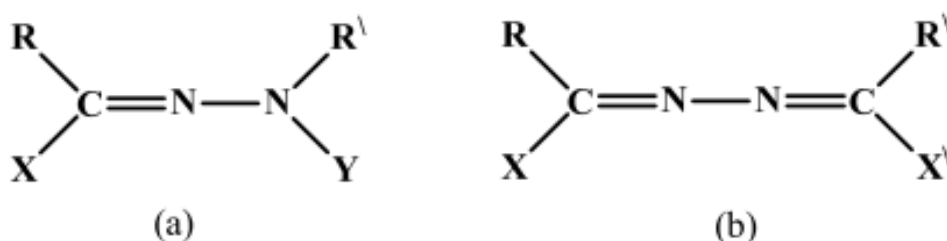
Cilj ovog rada bio je pripremiti kompleksne spojeve vanadija(V) s derivatima nikotinhidrazida koji sadrže *O,N* donorne atome. $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ i NH_4VO_3 korišteni su kao ishodne supstancije u reakciji s hidrazonskim ligandima. Reakcije su provedene u različitim reakcijskim uvjetima kako bi se ustanovilo mogu li se na taj način prirediti kompleksni spojevi različite nuklearnosti.

Polinuklearna struktura kompleksnih spojeva određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Dobiveni produkti također su okarakterizirani IR spektroskopijom, kemijskom i termogravimetrijskom analizom te difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

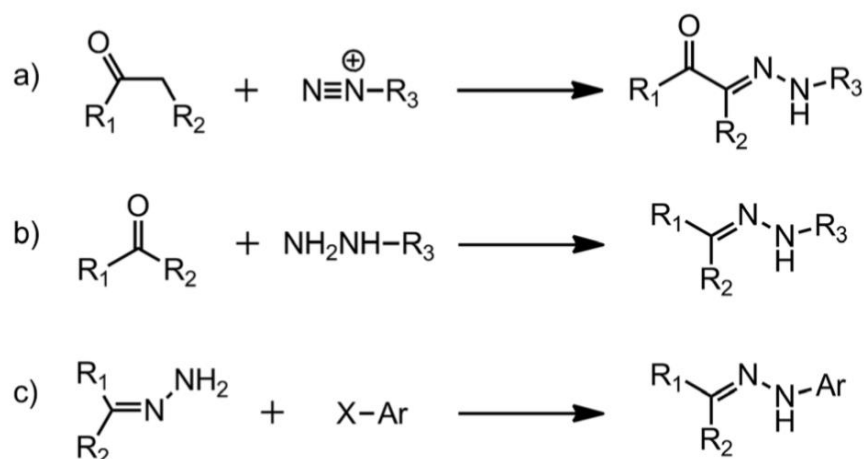
2.1. Hidrazoni

Hidrazoni su organski azometinski spojevi, opisani općom formulom $R_2C=NNR_2$. Razlikuju se od imina, oksima, itd., prisutstvom međusobno povezanih dušikovih atoma. Hidrazonska skupina pojavljuje se u dva tipa spojeva hidrazonima i azinima, te su njihove strukture prikazana na slici 1.^{3,4}



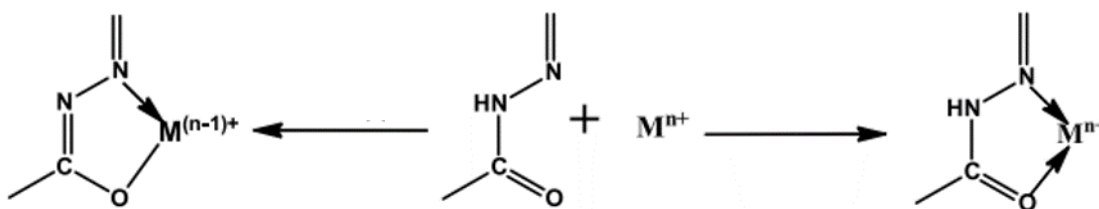
Slika 1. Prikaz strukture (a) hidrazona i(b) azina ⁴

Acil- i aroilhidrazoni, opće formule $-CO-NH-N=CR'R''$ ($R, R', R'' = H, \text{alkil, aril}$), čiji je tip liganada korišten u ovom radu, sadrže *O,N,O* donorne atome koji se tridentatno koordiniraju na metalni centar, najčešće prijelaznih metala. Koordinirati se mogu monodentatno, didentatno, tridentatno ili u rijetkim slučajevima tetradentatno, ovisno o prirodi heterocikličkih supstituenata vezanih na hidrazonsku jedinicu. Hidrazoni se mogu sintetizirati na tri načina koja se razlikuju po korištenim polaznim supstancama, te su reakcije i nazivi tih postupaka prikazana na slici 2.



Slika 2. Reakcije dobivanja hidrazona: a) Japp-Klingemannova reakcija, b) kondenzacija hidrazida s aldehidom ili ketonom, c) reakcijom arilhidrazida s nesupstituiranim hidrazonom⁶

Prilikom koordiniranja liganada može doći do keto-enolne tautomerije, što može modelirati koordinaciju tako da se koordinira anionski ili dianionski oblik liganada.⁵ Vezanje hidrazonskih liganada na prijelazne metale može se odvijati na dva načina. Prvi način vodi do stvaranja kompleksa u kojima se hidrazonski ligandi koordiniraju na metalni centar u keto obliku (slika 3, desno), dok drugi način uključuje koordiniranje hidrazonskog liganada u enolnom obliku (slika 3, lijevo). Način vezanja hidrazona i molekulska struktura rezultirajućeg kompleksa ovisi o prirodi metalnog iona, hidrazonskom anionu te reakcijskom mediju.⁴



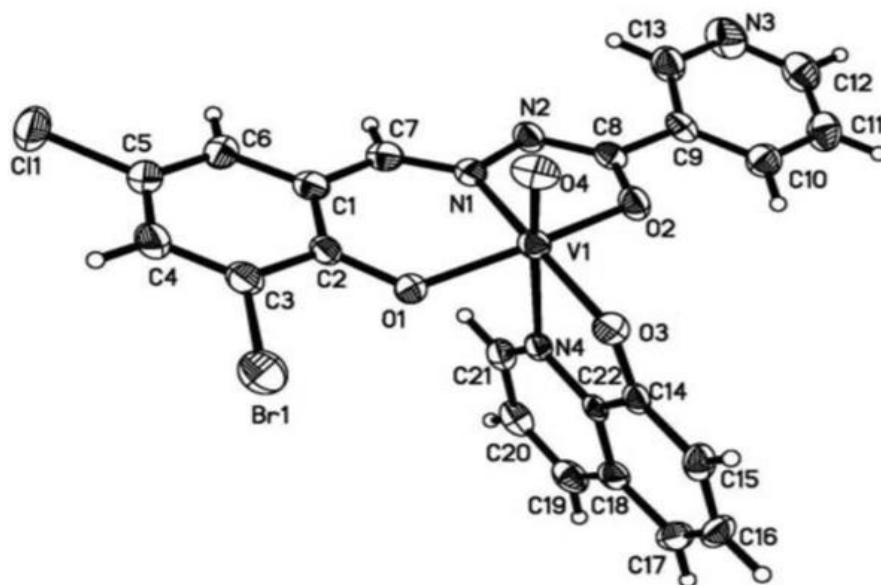
Slika 3. Dva načina koordiniranja hidrazonskih liganada na metalni centar u enolnom (lijevo) i keto (desno) obliku⁴

2.2. Aroilhidrazonski kompleksni spojevi vanadija(V)

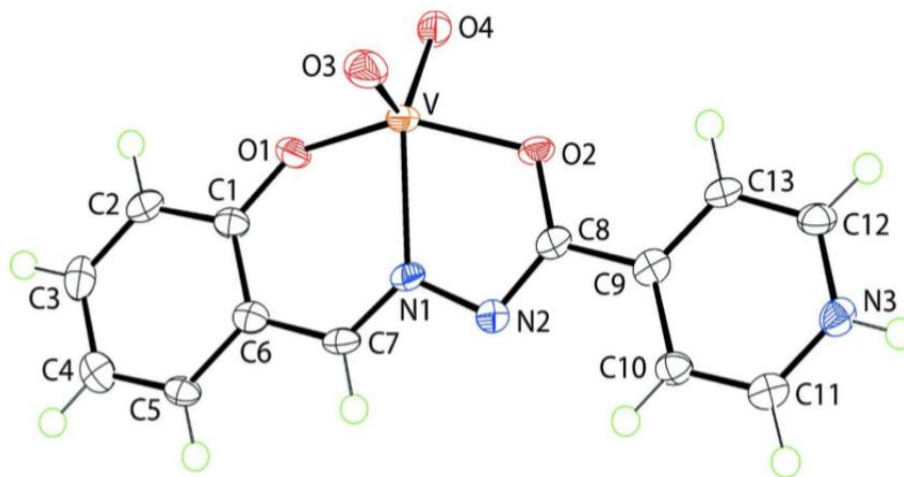
Jednostavna sinteza i veliki broj kondenzacijskih reakcija uzrok su široke primjene aroilhidrazonskih spojeva. Prednost im također daje činjenica da se mogu kompleksirati s gotovo svim prijelaznim metalima.⁷ Aroilhidrazonski kompleksi pokazuju potencijal da budu dobri katalizatori, koriste se u liječenju tuberkuloze, te kao inhibitori mnogih enzima.⁵ Najčešće aroilhidrazonski kompleksi vanadija su mononuklearni, međutim zadnjih godina dobiveni su i kompleksi veće nuklearnosti premošteni molekulama otapala, deprotoniranog otapala ili nekom drugom vrstom. Osim toga, vanadijevi kompleksi se mogu povezivati u veće strukture kao što su 1D lanci, 2D slojevi, 3D mreže i slične polinuklearne strukture.⁸

2.2.1. Nikotinhidrazonski tridentatni ligandi

Kondenzacijom nikotinhidrazida s 5-fluorosalicilaldehidom, odnosno 3-bromo-5-klorosalicilaldehidom u metanolu sintetizirana su dva liganda N'-(5-fluoro-2-hidroksibenziliden)nikotinhidrazidom (H_2L^1) i N'-(3-bromo-5-kloro-2-hidroksibenziliden)nikotinhidrazidom (H_2L^2). Dodatkom $[VO(acac)_2]$ u otopinu liganda i 8-hidroksikinolina (HL') u metanolu, uz miješanje te stajanjem reakcijske smjese na zraku nekoliko dana, dobivena su dva strukturom slična oksovanadijeva(V) kompleksa $[VOL^1L']$ (slika 4) i $[VOL^2L']$. U oba kompleksa vanadijev atom ima deformiranu oktaedarsku koordinaciju ostvarenu koordiniranjem tridentatnog liganda O,N,O donornim atomima i kisikovog atoma iz 8-hidroksikinolinskog liganda, koji su smješteni u ekvatorijalnoj ravnini, te s jednim kisikom vezanim dvostrukom vezom i piridinskim dušikom iz 8-hidroksikinolinskog liganda koji se nalaze u aksijalnim poziciji.⁹

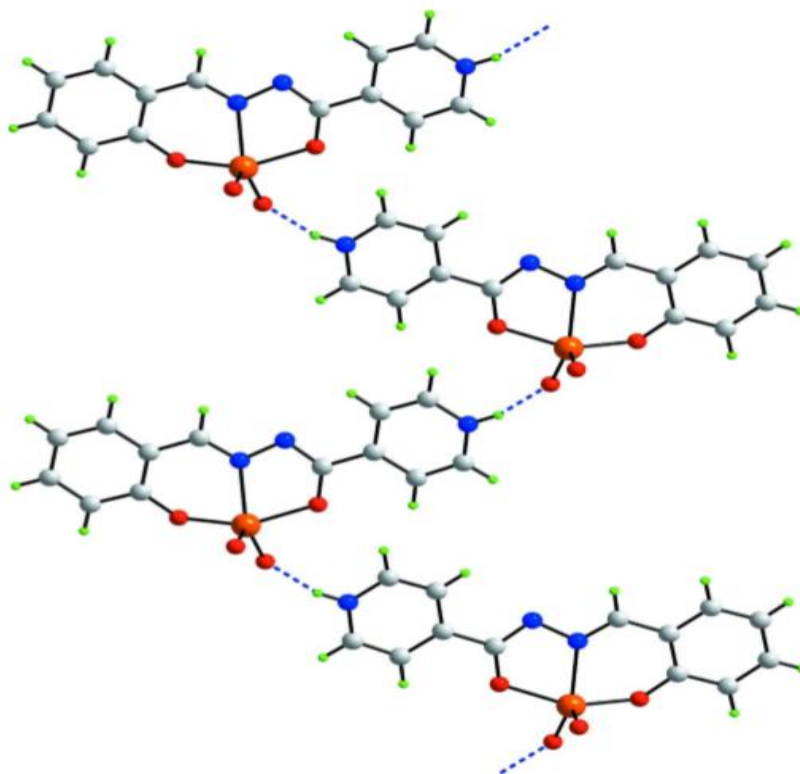
Slika 4. Struktura kompleksa $[\text{VOL}^1\text{L}']^9$

Iako se u vanadijevim kompleksima najčešće vanadij pojavljuje u obliku VO^{3+} jezgre, pronađeni su i kompleksi koji sadrže VO_2^+ jezgru. Primjer takvog kompleksa je $[\text{VO}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2)_2]$, čija je struktura prikazana na slici 5. Sintaza kompleksa provedena je reakcijom liganda N'-(2-oksido-1-phenyl-1H-benzotriazole-4-carboxamide) s $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ u metanolu.¹⁰

Slika 5. Struktura kompleksa $[\text{VO}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2)_2]^{10}$

Dobiveni kompleks sadrži kvadratno piramidalnu koordinacijsku geometriju oko vanadijeva atoma, definiranu $\text{O}, \text{N}, \text{O}$ koordiniranjem tridentatnog liganda i dva atoma kisika vezana dvostrukom vezom, gdje je ligand prisutan kao piridinijev kation. Jedan od kisika vezanih

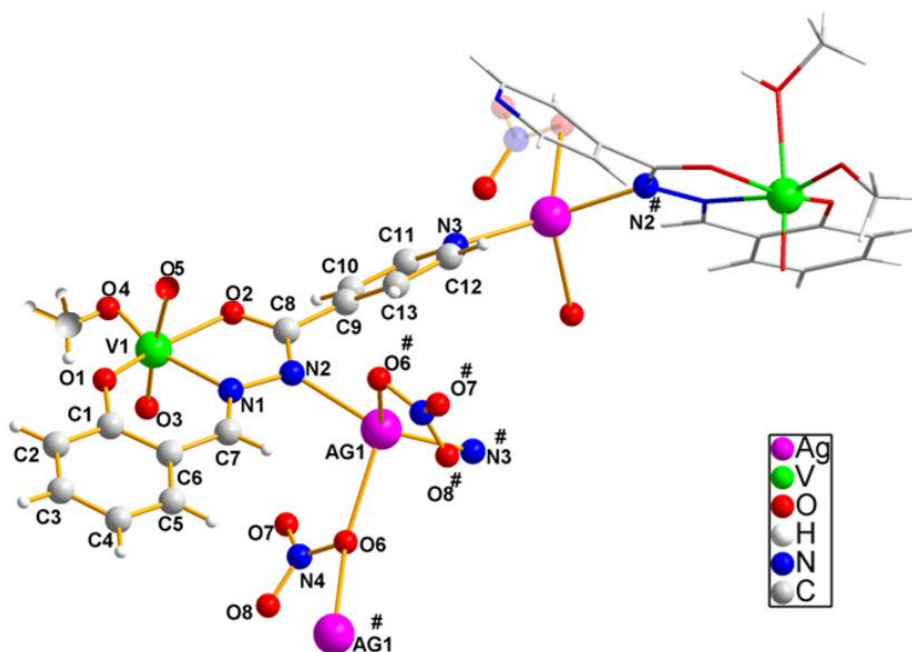
dvostrukom vezom nalazi se u aksijalnoj poziciji, te je veza vanadija s tim kisikom značajno kraća od kisikova atoma u ekvatorijalnoj ravni. Međumolekulske vodikove veze, NH(piridinski)⋯O(oksido), odgovorne su za stvaranje supramolekulskih „cik-cak“ lanca, te je takav motiv prikazan na slici 6.¹⁰



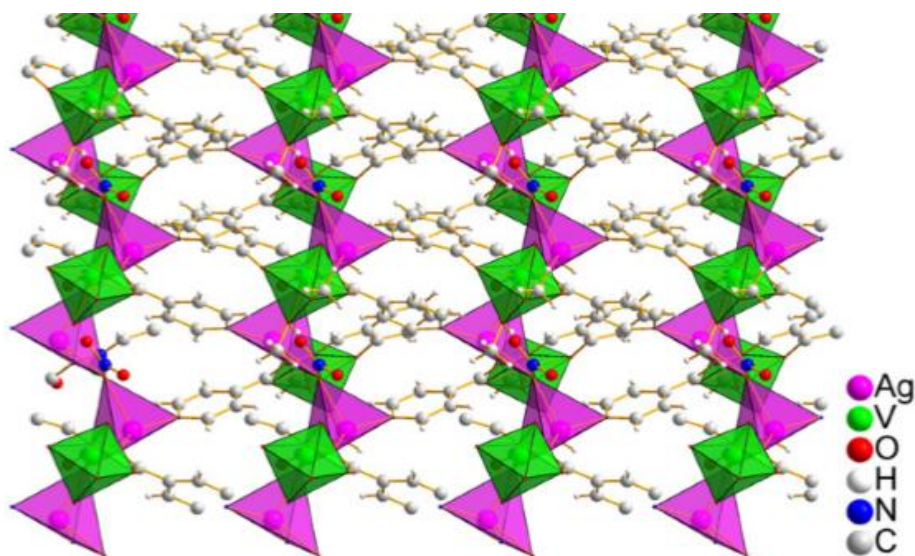
Slika 6. Prikaz supramolekulskog motiva „cik-cak“ prisutnih u kompleksu $[\text{VO}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2)_2]^{10}$

2.2.2. Izonikotinhidrazonski tridentatni ligandi

Kondenzacijom izonikotinhidrazida sa salicilaldehidom, u metanolu uz grijanje, sintetiziran je ligand (E)-N'-(2-hidroksibenziliden)izonikotinhidrazid (H_2L^3). Reakcijom $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ i srebrvog nitrata s ligandom u metanolu dobiven je kompleks $[\text{VO}(\text{OCH}_3)(\text{OHCH}_3)(\text{L}^3)\text{Ag}(\text{NO}_3)]_n$ (slika 7).¹¹

Slika 7. Struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{OCH}_3)(\text{OHCH}_3)(\text{L}^3)\text{Ag}(\text{NO}_3)]_n$ ¹¹

U ovom slučaju izonikotinhidrazonski ligand je koordiniran na dva različita metalna centra. Na vanadijev atom ligand je koordiniran tridentatnom kelacijom, a na srebrov atom vezan je monodentatno preko dušikova atom, kao premošćujući ligand. Koordinacija vanadijeva atoma je oktaedarska, dok se atom srebra nalazi u tetraedarskoj geometriji. Jednodimenzionalni lanci nastali su povezivanjem vrhova tetraedara oko srebrova atoma, međusobno se povezuju i daju dvodimenzijske slojevite strukture (slika 8).¹¹

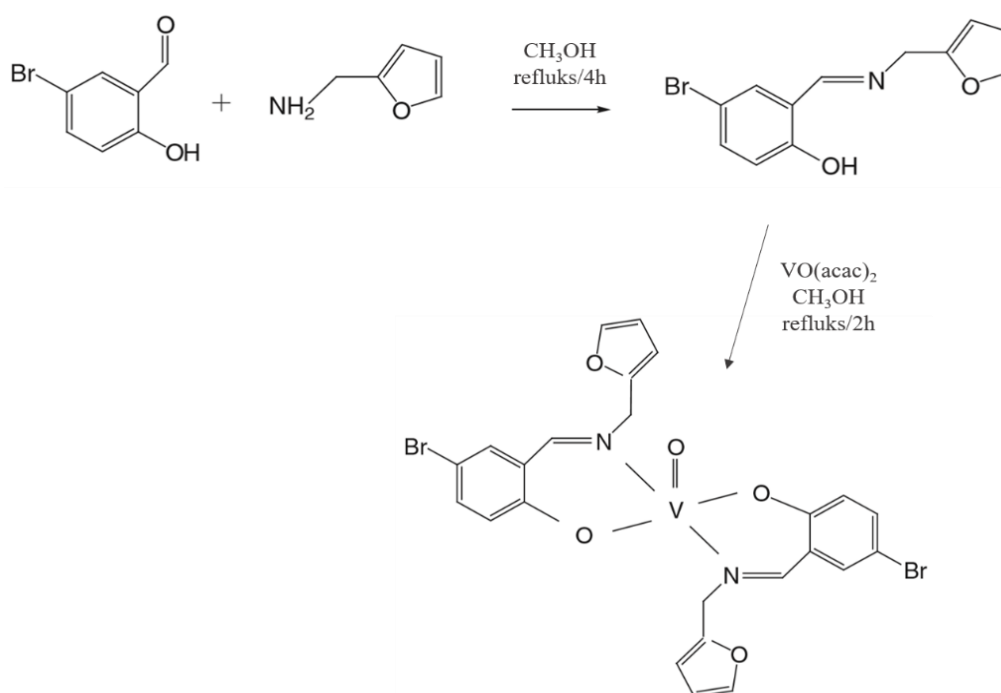
Slika 8. Supramolekulska struktura koordinacijskog polimera
 $[\text{VO}(\text{OCH}_3)(\text{OHCH}_3)(\text{L}^3)\text{Ag}(\text{NO}_3)]_n$ ¹¹

2.3. Polinuklearni hidrazonski kompleksni spojevi vanadija (V)

Kako je već prethodno opisano, kompleksni spojevi vanadija, osobito kada je vanadij u višim oksidacijskim stanjima, smatraju se novim katalitičkim reagensima u oksidacijskim reakcijama. Takvi kompleksi mogu imati polinuklearne strukture, te su dva primjera polinuklearnih kompleksa opisani u nastavku.

2.3.1. Polinuklearni kompleks $[VO(L^4)_2]_n$

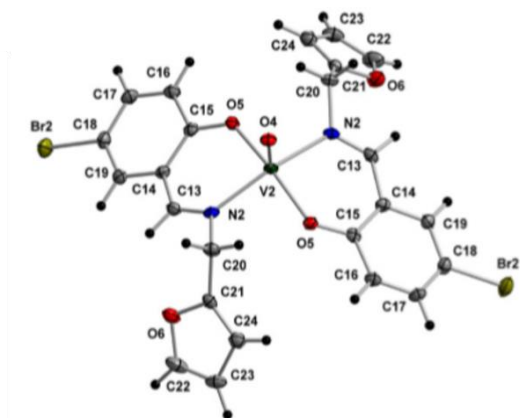
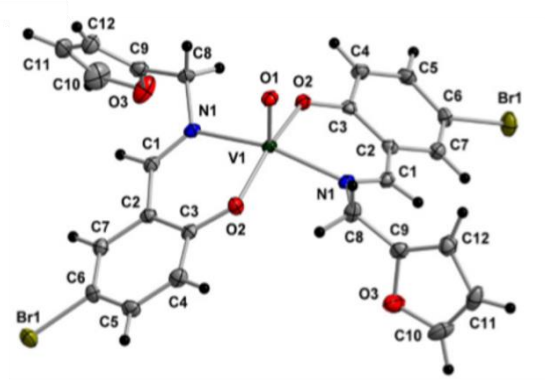
Kondenzacijom 5-bromo-2-hidroksibenzaldehida i 2-furfurilamina, uz refluks u metanolu pripremljen je ligand 5-bromo-(2-hidroksibenzil-2-furilmetil)imin (H_2L^4). Reakcijom pripremljenog liganda s $[VO(acac)_2]$ u metanolu sintetiziran je kompleks $[VO(L^4)_2]_n$. Na slici 9 shematski su prikazane opisane reakcije, te strukture priređenog liganda i kompleksa.



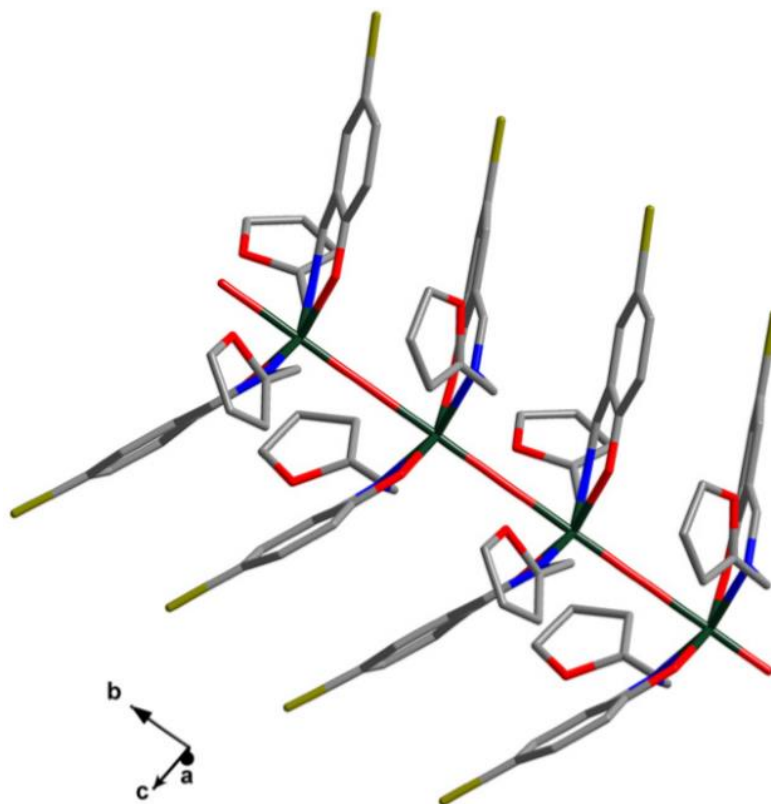
Slika 9. Prikaz reakcija sinteze liganda i kompleksa $[VO(L^4)_2]_n$ ¹²

U jediničnom kristalu nalaze se dva simetrično nezavisna vanadijeva atoma smještena na dvostrukoj osi te imaju nepavilnu oktaedarsku geometriju. Na jedan vanadijev atom koordinirane su dvije molekule didentatnog liganda O,N donornim atomima, u trans geometriji u ekvatorijalnoj ravnini, te uz molekulu kisika u aksijalnoj poziciji tvore mononuklearnu podjedinicu (slika 10). Šesto koordinacijsko mjesto zauzima atom kisika iz

aksijalne pozicije druge podjedinice, te na taj način nastaje 1D-lančana struktura polimernog kompleksa, prikaza na slici 11. Metalni centri međusobno su povezani premošćujućim kisikovim atomima u motivu $\cdots V=O \cdots V=O$, koji predstavlja jedan od karakterističnih motiva u nastajanju polinuklearnih kompleksa.¹²



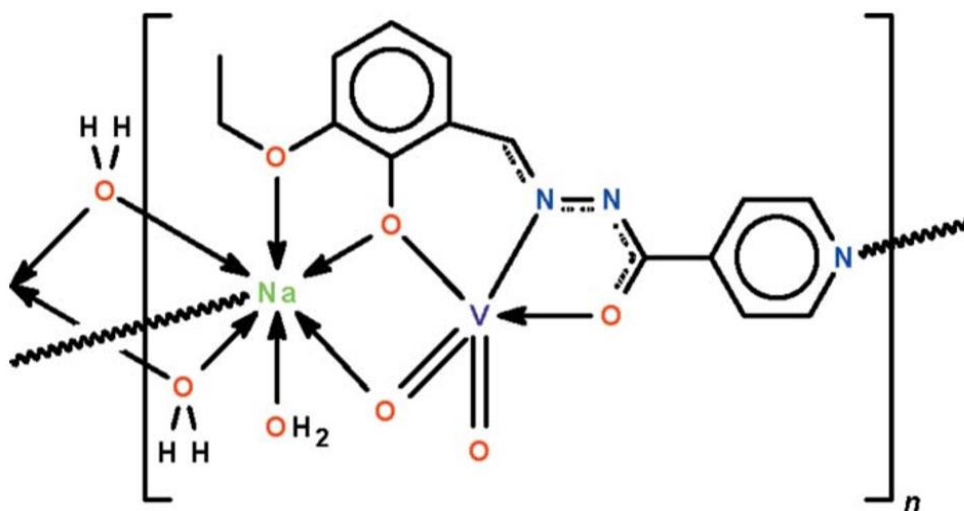
Slika 10. Mononuklearne podjedinice u polimernom kompleksu $[VO(L^4)_2]_n$ ¹²



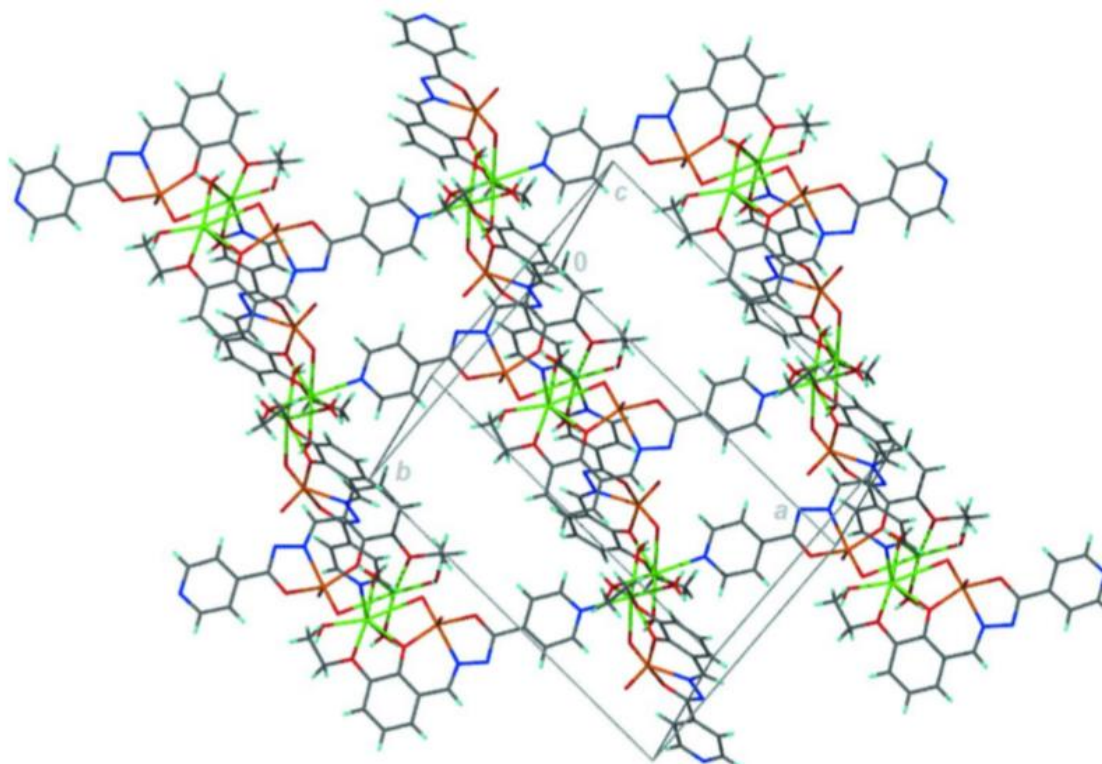
Slika 11. Prikaz polinuklearnog oksovanadijevog(V) kompleksa $[VO(L^4)_2]_n$ ¹²

2.3.2. Polinuklearni kompleks $[\text{NaVO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Kondenzacijom izonikotinske kiseline i 3-etoksisalicilaldehida u etanolu dobiven je ligand (2-hidroksi-3-etoksibenziliden)hidrazid. Reakcijom pripravljenog liganda s vanadijevim(IV) sulfatom u prisutnosti natrijeva acetata dobiven je polinuklearni dioksovanadijev kompleks $[\text{NaVO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Vanadijev(V) atom u mononuklearnoj podjedinici je pentakoordiniran u trigonskoj bipiramidalnog geometriji, koja je ostvarena tridentatnim koordiniranjem liganda preko O,N,O donornih atoma, te dva okso kisika. U strukturi kompleksa nalazi se i natrijev kation koji je heptakoordiniran s tri molekule vode, jednim okso kisikom koordiniranim na metalni centar, dva kisikova atoma iz liganda te piridinskim dušikom druge mononuklearne podjedinice. Struktura podjedinice, te koordinacijska sfera vanadijeva i natrijeva atoma prikazane su na slici 12. Dvije podjedinice povezuju se u slojeve. Polinuklearna struktura, 3D mreža (slika 13), nastaje povezivanjem slojeva intermolekulskim $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ vodikovim vezama.¹³



Slika 12. Struktura podjedinice u polinuklearnom kompleksu $[\text{NaV}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ¹³



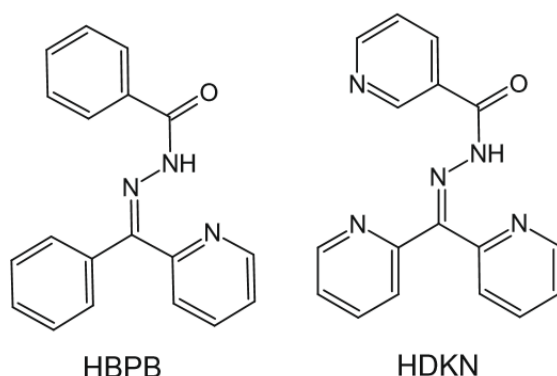
Slika 13. 3D-mreža polinuklearnog kompleksa $[\text{NaVO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ¹³

2.4. Supramolekulska kemija vanadija (V)

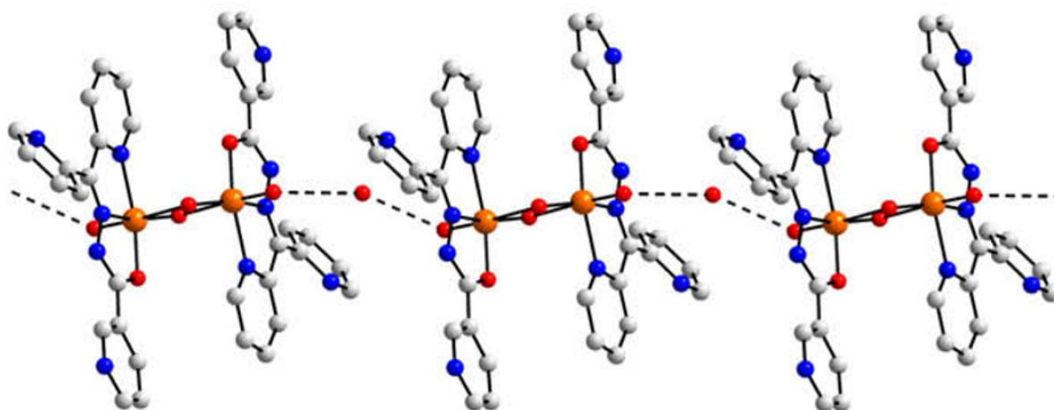
Osim prethodno opisanih polinuklearnih kompleksnih spojeva, kao i velikog broja kompleksih spojeva manje nuklearnosti, postoji i mali broj strukturno okarakteriziranih supramolekulskih odnosno metalosupramolekulskih koordinacijskih polimera vanadija.

Supramolekulska kemija definira se kao „kemija molekulskih nakupina i međumolekulskih interakcija“¹⁴. Supramolekulska kemija koristi molekule kao osnovne građevne jedinice za stvaranje većih nakupina, koje su povezane slabim međumolekulskim interakcijama, te stabilnost takvih struktura osigurava veliki broj tih interakcija.¹⁵ Da bi se postigao željeni dizajn supramolekule potrebno je koristiti odgovarajuću kombinaciju molekulskih građevnih jedinica.¹⁴

Dva dinuklearna kompleksa $[\text{VO}(\text{BPB})(\mu_2\text{-O})]_2$ i $[\text{VO}(\text{DKN})(\mu_2\text{-O})]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ dobivena su kondenzacijom 2-benzilpiridilbenzohidrazona (HBPB), odnosno di-2-piridilketonnikotinhidrazon hemihidrata (HDKN·0,5H₂O) (slika 14) s vanadijevim solima u metanolu uz grijanje.¹⁶

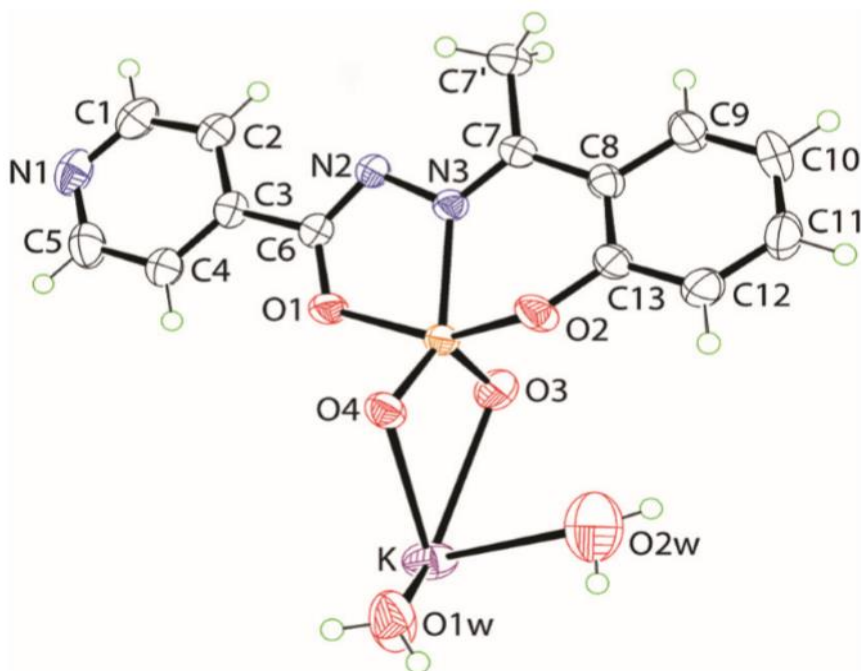
Slika 14. Struktura liganada HBPB i HDKN·0,5H₂O¹⁶

Ligandi su na vanadijev atom koordinirani tridentatno *O,N,O* donornim atomima, koja zajedno sa jednim terminalnim i dva premošćujuća kisikova atoma ostvaruju oktaedarsku geometriju oko vanadijeva atoma. Za razliku od kompleksa [VO(BPB)(μ_2 -O)]₂ gdje su za trodimenzijsku strukturu odgovorne ne klasične C-H...O i C-H...N vodikove veze i $\pi\cdots\pi$ interakcije, trodimenzijska struktura kompleksa [VO(DKN)(μ_2 -O)]₂·0.5H₂O ostvarena je povezivanjem dinuklearnih podjedinica preko molekule vode, gdje terminalni kisikov atom koordiniran na vanadijev atom stvara vodikove veze s molekulom vode. Jedna molekula vode povezuje dvije dinuklearne podjedinice kako je prikazano na slici 15.¹⁶

Slika 15. Supramolekulska struktura koordinacijskog polimera [VO(DKN)(μ_2 -O)]₂·0.5H₂O¹⁶

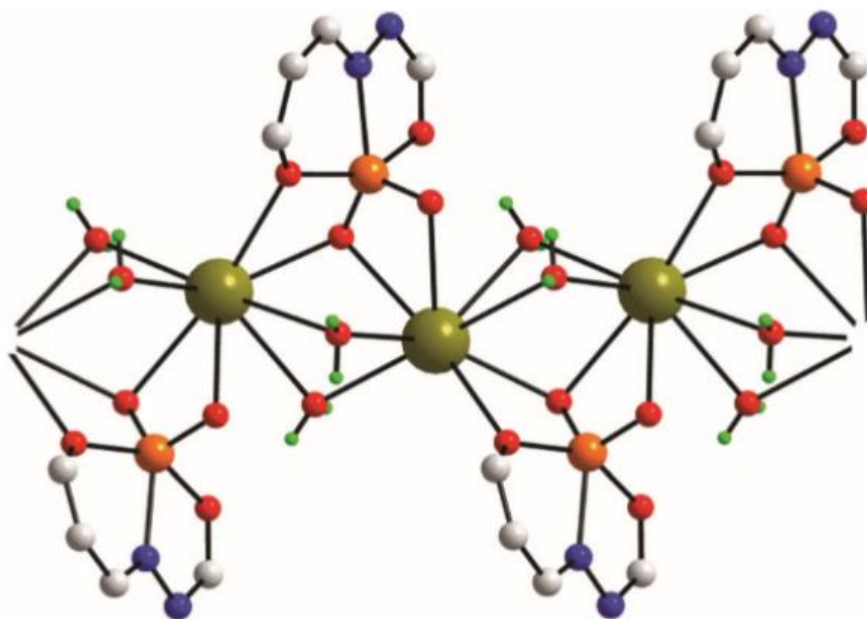
Jedno od područja istraživanja unutar supramolekulske kemije je korištenje monovalantnih alkalijskih metala kao izvora protuiona za stvaranje polimernih agregata. Molekule vode imaju ulogu hidratacije iona alkalijskih metala i stvaraju mrežu vodikovih veza što doprinosi stabilnosti takvih agregata. Primjer takvih kompleksa su dioksovanadijevih(V) kompleksi

$[(VO_2L^5)A(H_2O)_2]_n$, koji sadrže tridentatne aroilhidrazonske ligande koordinirane, s posredovanjem alkalijskog metalnog iona ($A == Li^+, Na^+, K^+$ i Cs^+). Sinteza kompleksa u prvom koraku uključuje reakciju liganda i karbonata alkalijskog metala u etanolu. U drugom koraku dodaje se vanadil acetilacetonat, te se reakcijska smjesa zagrijava 1 h uz refluks. Na slici 16 prikazan je kompleks $[(VO_2L^5)K(H_2O)_2]$, koji sadrži kalijev kation.¹⁷



Slika 16. Struktura mononuklearne podjedinice kompleksa $[(VO_2L^5)K(H_2O)_2]$ ¹⁷

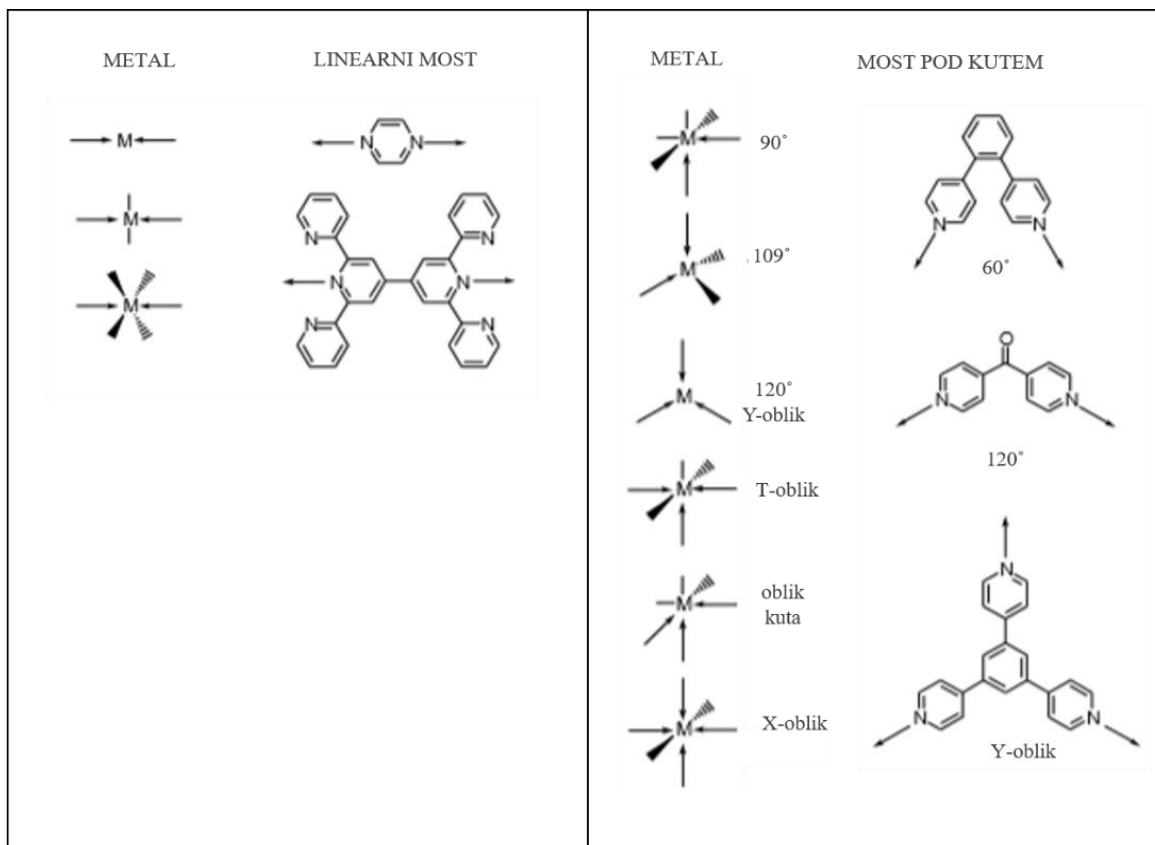
U asimetričnoj podjedinici nalaze se K^+ kation, kompleksi anion i dvije molekule vode. Dioksovanadijev monomer s kalijevim kationom povezan je kisikovim mostom, a kationi su međusobno premošteni s dvije molekule vode, te tako nastaje lanac, prikazan na slici 17. Za razliku od kompleksa $[VO(DKN)(\mu_2-O)]_2 \cdot 0.5H_2O$ prikazanog na slici 15, dvodimenzijske, odnosno trodimenzijske strukture nastaju povezivanjem podjedinica O–H $\cdots$ O vodikovim vezama. Kod ostalih koordinacijskih polimera varijacije u premoštenju povezane su s veličinom alkalijskih metalnih iona. Kod iona Li^+ nije došlo do premoštenja preko kisika, dok su za Na^+ ion pronađene četiri nakupine iona, za K^+ ion lanci, te za Cs^+ slojevi.¹⁷



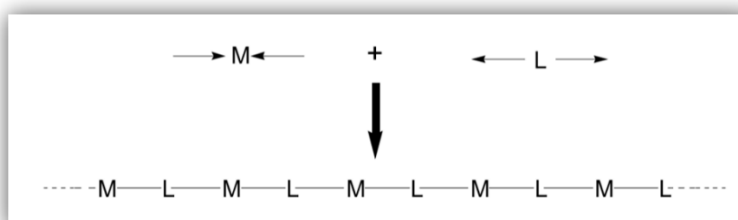
Slika 17. Supramolekulska struktura, cik-cak lanac $[(VO_2L^5)K(H_2O)_2]^{17}$

2.5. Metalosupramolekulska kemija vanadija (V)

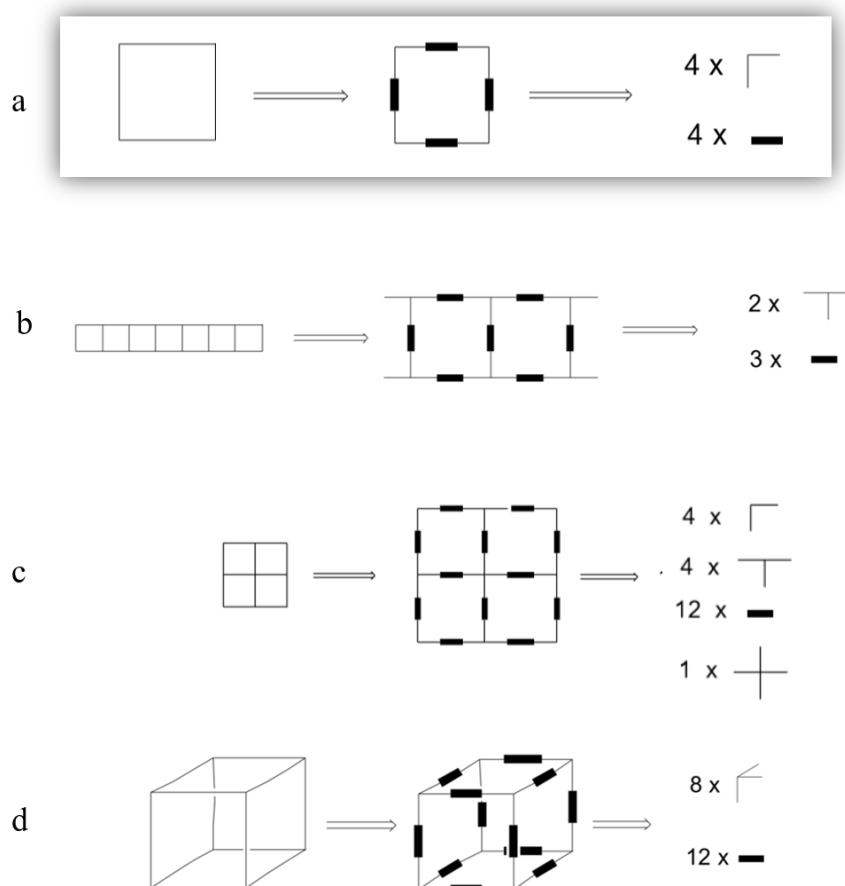
Za razliku od supramolekule u kojoj su podjedinice povezane slabim intermolekulskim interakcijama, koje omogućuju nastajanje većih nakupina molekula, metalosupramolekulski spojevi svoju stabilnost temelje na koordinaciji odgovarajućeg organskog liganda na metalni centar, odnosno stvaranju koordinacijske veze metal-ligand.¹⁴ Ligandi koji premošćuju dva ili više metalna centra omogućuju stvaranje jedno-, dvo- i trodimenzijskih koordinacijskih polimera. Metalosupramolekulska sinteza koristi jednostavne samoudružujuće procese, u kojima se jednostavnim mješanjem gradivnih komponenata metala i organskih liganada dobiva željeni produkt i to s visokim iskorištenjem. Samoudruživanje komponenata temelji se na molekulskom prepoznavanju koje je kontrolirano zahtjevima koordinacije metalnog iona te broju i položaju donornih atoma u ligandu. Na slici 18 prikazani su najčešće korištene komponente u metalosupramolekulskoj sintezi.¹⁵

Slika 18. Najčešće korišteni građevni blokovi u metalosupramolekularnoj kemiji¹⁵

Najjednostavnija supramolekulska struktura je u koordinacijskom polimeru gdje su na atom metala premošćujući ligandi povezani tako da nastaju linearne polimerne strukture. Takva struktura dobivena je kombinacijom linearnog premošćujućeg liganda i metala koji ima dva koordinacijska mjesta između kojih je kut od 180° , kao što je Ag(I). Takvo koordiniranje dovodi do povećanja polimera samo u jednom smjeru (slika 19). Složenija jednodimenzijska ne linearna struktura nazvana cik-cak sastoji se od međusobno isprepletenih beskonačnih lanaca koji se protežu u jednom smjeru.¹⁵

Slika 19. Prikaz linearne polimerne strukture¹⁵

Veću pažnju ipak privlače polimeri veće dimenzionalnosti. Najjednostavnija 2D polimerna struktura je kvadrat (slika 20a), gdje se linearni premošćujući ligandi koordiniraju na metalne ione pod kutem od 90° . Drugi simetrični 2D polimeri mogu se pripremiti sličnim postupkom kao i kvadrat, korištenjem metala odgovarajuće geometrije i liganda s određenim brojem donornih atoma. Tako dobivene supramolekulske strukture mogu se udruživati u veće nakupine, povezivanjem preko vrhova ili preko stranica mnogokuta. Kvadrati koji su udruženi preko stranica stvaraju molekulske ljestve (slika 20b), dok povezivanjem preko vrhova kocke nastaju molekulske rešetke (slika 20c). 3D struktura dobivena korištenjem kvadrata prikaza je na slici 20d i naziva se molekulska kocka.¹⁵

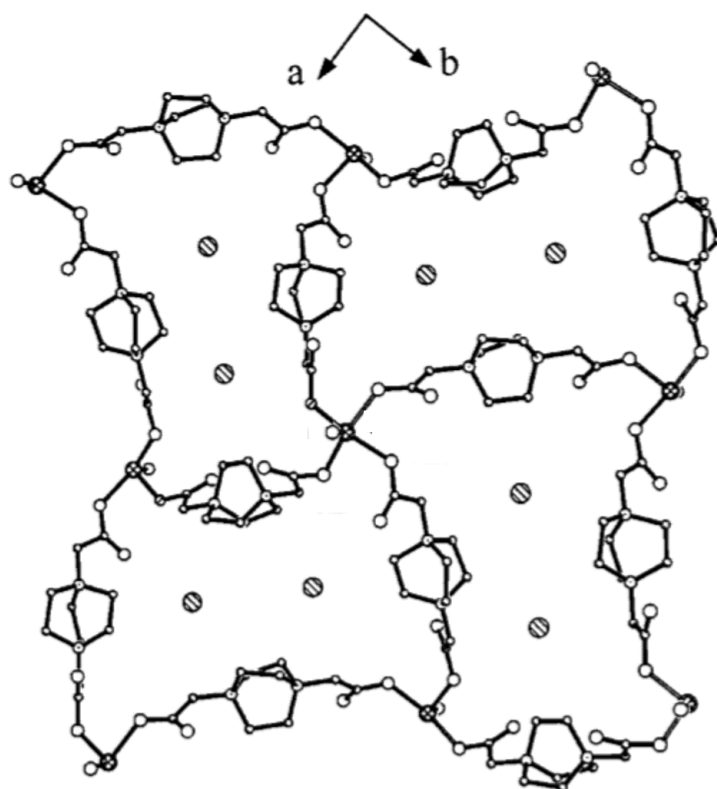


Slika 20. Prikaz (a) kvadrata i složenijih struktura nastalih povezivanjem kvadrata preko stranica ili vrhova: (b) molekulske ljestve, (c) molekulski prozor, (d) kocka¹⁵

U reakcijama supramolekulske sinteze najčešće se koriste koordinacijski nezasićeni metalni ioni ili oni sa lako dostupnim koordinacijskim mjestima, a reakcije mogu biti provedne i u otopini i u čvrstom stanju. Koordinacijski polimeri mogu biti konstruirani i preko transformacije supramolekula, gdje su reakcije transformacije u čvrstom stanju teže nego u otopini zato što dolazi do cijepanja i/ili stvaranja novih veza unutar molekule s ograničenim kretanjem, stoga će se transformacija u čvrstom stanju odvijati samo za molekule koje su prikladno orijentirane.¹⁸

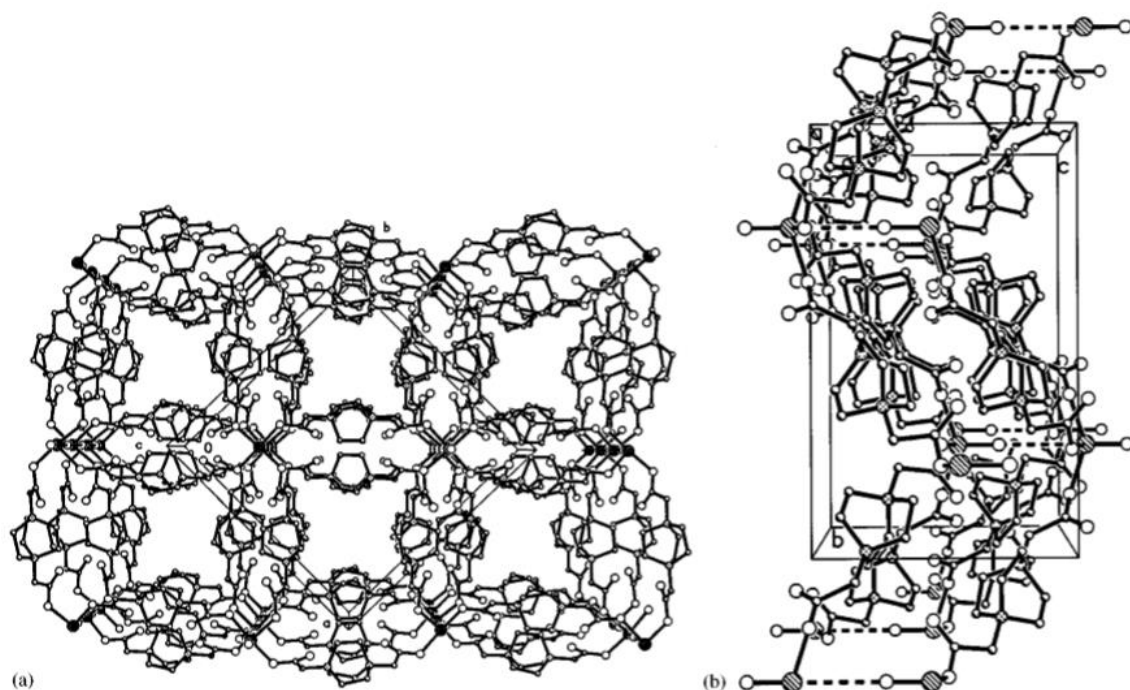
2.5.1. *Metalosupramolekulski spojevi vanadija(V)*

Koordinacijski polimeri vanadija s premošćujućim organskim ligandima rijetko se mogu pronaći u literaturi, što može biti razlog toga da vanadij u niskom oksidacijskom stanju ima tendenciju oksidirati se u viša oksidacijska stanja za koja je karakteristično stvaranje klastera. Prvi primjeri koordinacijskih polimera vanadija su dva izostrukturalna spoja $\{[\text{VO}(\text{L}^6)_2]\text{X}_2\}_n$, gdje je $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- . Polimeri su pripremljeni dodatkom V_2O_5 u otopinu liganda i HCl , odnosno HBr , u smijesi etanola i vode, te je takva reakcijska smjesa mješana 30 minuta na sobnoj temperaturi nakon čega je stavljena u teflonski autoklav 28 sati na 180°C . Dobiveni produkti nakon zagrijavanja ohlađeni su do sobne temperature 5°C po satu, isprani vodom i osušeni na sobnoj temperaturi. Kvadratno-planarna geometrija oko vanadijeva atoma ostvarena je bis-monodentatnim koordiniranjem liganda i terminalnim kisikom vezanim dvostrukom vezom. Osnovni motiv pojedinog dvodimenzijskog sloja su bočno povezani prstenovi koji sadrže četiri vanadijeva atoma i četiri molekule liganda (slika 21).¹⁹



Slika 21. Prikaz 2D sloja u koordinacijskom polimeru $\{[\text{VO}(\text{L}^6)_2\text{X}_2]\}_n$ ¹⁹

Slaganje slojeva jedan iznad drugog u trodimenzijsku poroznu mrežu, prikazanu na slici 22, omogućuju $\text{V}\cdots\text{O}-\text{V}$ interakcije, između atoma susjednih slojeva. U kanalima smješteni su halogenidi koji održavaju neutralnost polimera.¹⁹



Slika 22. Prikaz 3D mreže u koordinacijskom polimeru $\{[VO(L^6)_2]X_2\}_n$ ¹⁹

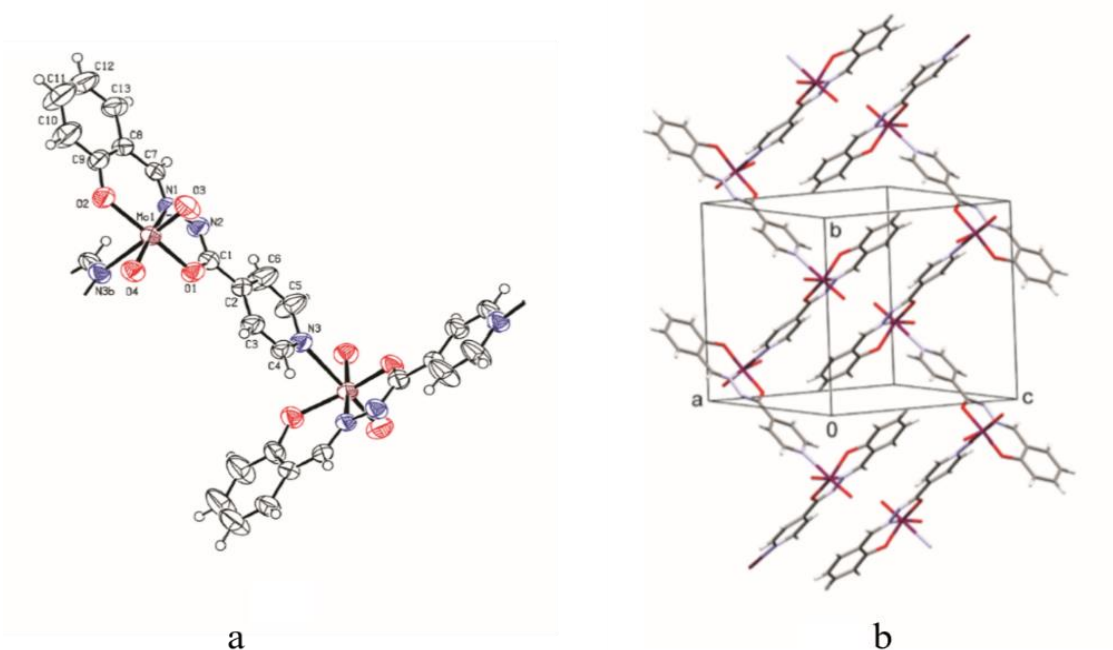
2.5.2. Metalosupramolekulski spojevi molibdena(VI)

Strukturno okarakterizirani metalosupramolekulski spojevi molibdena također su rijetko istraženi kao i vanadijevi. Najveći razlog tome je tendencija molibdenskih kompleksa za stvaranje dinuklearnih i polinuklearnih struktura u kojima su metalni centri premošteni kisikovim atomima. Ipak takvi primjeri postoje.

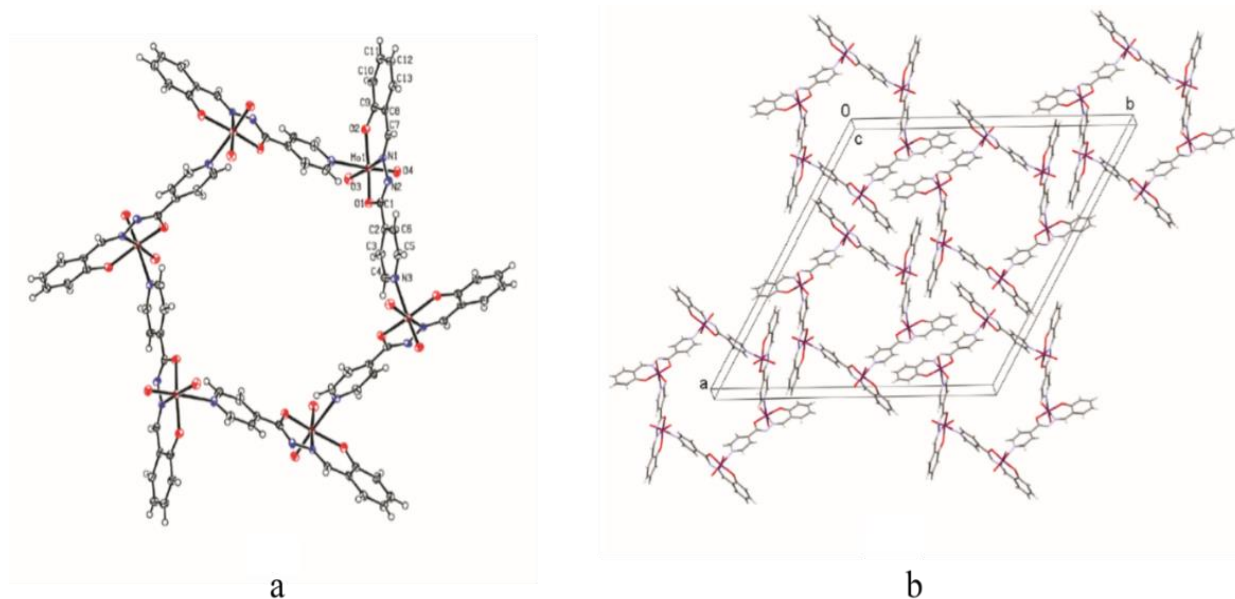
Koordinacijski polimer $[MoO_2(SIH)]_n$ i heksamer $[MoO_2(SIH)]_6$, te monomerni kompleksi $[MoO_2(SIH)(ROH)]$, $R=EtOH$ i $PrOH$, priređeni su kondenzacijom $[MoO_2(acac)_2]$ s salicilaldehidizonikotinoil hidrazonskim ligandom (SIH^{2-}) u stehiometrijskom omjeru 1:1 u odgovarajućem otapalu uz grijanje 4h. Nastanak produkta kontroliran je prirodom otapala, kao i koncentracijom reakcijskog medija. Koordinacijski polimer $[MoO_2(SIH)]_n$ nastaje u reakciji provedenoj u izopropanolu, dok je heksamer $[MoO_2(SIH)]_6$ dobiven u reakciji provedenoj u benzonitrilu. Mononuklearni kompleksi dobiveni su u reakcijama provedenim u etanolu i propanolu.

Dvostruko deprotonirani ligand zamjenjuje dva acetilacetonatna liganda, tridentatnim koordiniranjem na $cis-MoO_2^{2+}$ jezgru. U polimeru i heksameru šesto koordinacijsko mjesto zauzima susjedna molekula koordinirana preko dušikova atoma, dok se u monomernom

kompleksu na šesto koordinacijsko mjesto koordinira etokso ili propokso ligand, ovisno o otapalu koje je korišteno u reakciji. Polimer $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_n$ sastoji se od jednodimenzijskog cik-cak lanaca, koji su u polimernu strukturu povezani slabim ne klasičnim vodikovim $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ vezama (slika 23). Metalosupramolekulski heksagoni sastoje se od šest podjedinica $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]$, te polimerna struktura nastaje slaganjem jednog sloja iznad drugog stvarajući mikroporozne heksagonske kanale (slika 24).¹⁸



Slika 23. Prikaz (a) strukturne podjedinice i (b) prostornog rasporeda metalosupramolekulskog koordinacijskog polimera $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_n$ ¹⁸



Slika 24. Prikaz (a) metalosupramolekulskog heksagona i (b) prostornog rasporeda podjedinica u koordinacijskog polimera $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$ ¹⁸

Kako je već prethodno opisano metalosupramolekulske strukture mogu nastati i strukturnom transformacijom u čvrstom stanju. Termički induciranom transformacijom heksamera $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$ i monomera $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{ROH})]$ dolazi do preraspodjele strukture tako da nastaje koordinacijski polimer $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_n$. U čvrstom stanju čestice su povoljno orijentirane što dovodi do stvaranja polimerne strukture. Ovakva transformacija upućuje na to da visoka koncentracija otopine i čvrsto stanje imaju tendenciju stvaranja polimernih struktura.¹⁸

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Kemikalije korištene za sintezu ishodnih spojeva, vanadijev(V) oksid, nikotinhidrazid, o-vanilin, 4-metoksisalicilaldehid, acetilaceton, amonijev vanadat i odgovarajuća otapala, metanol i etanol, komercijalno su dostupne i nisu prethodno pročišćavane.

3.1. Sinteza ishodnih spojeva

3.1.1. Sinteza liganda H_2VanNH

U okrugloj tikvici pomiješa se 0,763 g o-vanilina i 0,687 g nikotinhidrazida i doda se 100 mL metanola. Pripremljena reakcijska smjesa zagrijava se uz povratno hladilo i uz miješanje dok se reaktanti ne otope. Dobivena otopina žute boje nastavi se grijati uz refluks 3 sata. Nakon zagrijavanja smjesa se ohladi te uparava do 2/3 volumena i ostavi da produkt kristalizira pri sobnoj temperaturi. Nakon nekog vremena nastali kristalični produkt žute boje se profiltrira i osuši na zraku. Masa dobivenog produkta iznosi 1,14 g, uz iskorištenje od 83,61 %.

3.1.2. Sinteza liganda $H_24OMeSalNH$

U okrugloj tikvici pomiješa se 0,763 g 4-metoksisalicilaldehida i 0,687 g nikotinhidrazida i doda se 100 mL metanola. Pripremljena reakcijska smjesa zagrijava se uz povratno hladilo i uz miješanje dok se reaktanti ne otope. Dobivena otopina žute boje nastavi se grijati uz refluks 3 sata. Nakon zagrijavanja smjesa se ohladi te uparava do 2/3 volumena pri čemu dolazi do kristalizacije produkta blijedo žute boje. Suspenzija se ostavi pri sobnoj temperaturi da produkt dodatno kristalizira. Nakon nekog vremena produkt se profiltrira i osuši na zraku. Masa dobivenog produkta iznosi 1,19 g, uz iskorištenje od 87,42 %.

3.1.3. Sinteza oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadija (IV), $[VO(C_5H_7O_2)_2]$

U okrugloj tikvici se pomiješa 1 mL vode i 1 mL konc. sumporne kiseline, te se doda 3,5 mL etanola i 0,5 g vanadijev(V) oksida, V_2O_5 . Tako pripremljena otopina zagrijava se uz povratno hladilo 2 sata, dok zeleno obojena otopina ne poprimi plavu boju. Nakon zagrijavanja ohlađena otopina se profiltrira preko filter papira plave vrpce kako bi se odvojio

neotopljeni talog. U filtrat se doda 1,5 mL acetilacetona, $C_5H_8O_2$, nakon čega se otopina neutralizira dodatkom 10%-tne otopine natrijeva karbonata, Na_2CO_3 , približno 20 mL. Neutralizacijom dolazi do taloženja praškastog produkta plave boje koji se profiltrira preko filter papira plave vrpce uz pomoću Buchnerovog lijevka i osuši na zraku. Masa dobivenog produkta iznosi 1,22 g, uz iskorištenje od 83,96 %.

3.2. Sinteza kompleksnih spojeva vanadija(V) s nikotinhidrazonskim ligandima

3.2.1. Sinteza $[VO(VanNH)(MeO)]_n$

Metoda A: U okruglu tikvicu stavi se 0,057 g liganda H_2VanNH i doda 30 mL metanola. Pripremljena reakcijska smjesa zagrijava se uz povratno hladilo dok se ligand ne otopi. Dobivena žuta otopina ohladi se na sobnu temperaturu i doda se 0,053 g $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ bez miješanja i ostavi pri sobnoj temperaturi. Nakon nekog vremena nastali igličasti produkt crne boje se profiltrira i osuši na zraku. Masa dobivenog produkta iznosi 0,044 g uz iskorištenje od 59,26 %. Izolirani produkt čuva se pri sniženoj temperaturi.

Metoda B: U 30 mL metanola zagrijavanjem uz povratno hladilo otopi se 0,057 g liganda H_2VanNH . Dobivena otopina žute boje ohladi se na sobnu temperaturu i doda se 0,023 g NH_4VO_3 , te se reakcijska smjesa nastavi zagrijavati uz povratno hladilo još dva sata. Pri otapanju NH_4VO_3 dolazi do promjene boje otopine iz žute u svjetlosmeđu. Nakon zagrijavanja pripremljena otopina se ostavi na sobnoj temperaturi. Budući da nakon nekoliko dana nije došlo do kristalizacije produkta, otopina se upari na pola volumena. Daljnjim stajanjem otopine dolazi do kristalizacije crnoga kristaličnog produkta, koji se profiltrira i osuši na zraku. Masa produkta iznosi 0,014 g, uz iskorištenje od 19,46 %. Dobiveni produkt nakon izolacije čuva se pri sniženoj temperaturi.

3.2.2. Sinteza $[VO(VanNH)(EtO)]_n$

U okruglu tikvicu stavi se 0,057 g liganda H_2VanNH i doda 30 mL etanola. Pripremljena reakcijska smjesa zagrijava se uz povratno hladilo dok se ligand ne otopi. Dobivena žuta otopina ohladi se na sobnu temperaturu i doda se 0,053 g $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ bez miješanja i ostavi na sobnoj temperaturi. Nakon nekog vremena nastali crni sitnokristalični produkt se

profiltrira i osuši na zraku. Masa dobivenog produkta iznosi 0,043 g uz iskorištenje od 56,96 %. Izolirani produkt čuva se pri sniženoj temperaturi.

3.2.3. Sinteza $[VO(4OMeSalNH)(MeO)]_n$

U okruglu tikvicu stavi se 0,057 g liganda $H_24OMeSalNH$ i doda 30 mL metanola. Pripremljena reakcijska smjesa zagrijava se uz povratno hladilo dok se ligand ne otopi. Dobivena svjetložuta otopina ohladi se na sobnu temperaturu i doda se 0,053 g $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ bez miješanja i ostavi pri sobnoj temperaturi. Nakon nekog vremena nastali crni igličasti produkt se profiltrira i osuši na zraku. Masa dobivenog produkta iznosi 0,029 g, uz iskorištenje od 39,51 %. Izolirani produkt čuva se pri sniženoj temperaturi.

METODA B: U okrugloj tikvici u 60 mL metanola uz zagrijavanje otopi se 0,057 g liganda $H_24OMeSalNH$ i reakcijska otopina svjetložute boje ohladi se na sobnu temperaturu. Sadržaj se prebaci u Erlenmeyerovu tikvicu i u reakcijsku otopinu doda se 0,0233 g NH_4VO_3 te propuhuje zrak 2 sata. Smeđa otopina se ostavi na sobnoj temperaturi i sljedeći dan otopina se upari do 2/3 volumena te ponovno ostavi na sobnoj temperaturi. Tijekom uparavanja dolazi do promjene boje u tamno smeđu. Stajanjem otopine dolazi do kristalizacije crnoga igličastog kristaličnog produkta, koji se profiltrira i osuši na zraku. Masa dobivenog produkta iznosi 0,0016 g, uz iskorištenje od 2,17 %. Izolirani produkt čuva se pri sniženoj temperaturi.

3.2.4. Sinteza $[VO(4OMeSalNH)(EtO)]_n$

Metoda A: U okruglu tikvicu stavi se 0,057 g liganda $H_24OMeSalNH$ i doda se 30 mL etanola. Pripremljena reakcijska smjesa zagrijava se uz povratno hladilo dok se ligand ne otopi. Dobivena svjetložuta otopina ohladi se na sobnu temperaturu i doda se 0,053 g $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ bez miješanja i ostavi pri sobnoj temperaturi. Nakon nekog vremena nastali smeđi sitnokristalični produkt se profiltrira i osuši na zraku. Masa dobivenog produkta iznosi 0,057 g, uz iskorištenje od 74,41 %. Izolirani produkt čuva se pri sniženoj temperaturi.

3.3. Metode identifikacije ishodnih i kompleksnih spojeva

Molekulske i kristalne strukture kompleksnih spojeva vanadija $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$, $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$ i $[\text{VO}(4\text{OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$ određene su difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.²⁰ Podaci su prikupljeni na uređaju Oxford Diffraction Xcalibur. Rješavanje i utočnjavanje strukture odrađeno je uz pomoć programskog paketa WinGX²¹, dok su prikazi struktura izrađeni u programu Mercury²².

Osnovni kristalografski podaci pojedinog polinuklearnog kompleksa prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Kristalografski podaci sintetiziranih kompleksnih spojeva

Kompleksi spojevi		$[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$	$[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$	$[\text{VO}(4\text{OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$
Formulska jedinka		$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_5\text{V}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_5\text{V}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_5\text{V}$
Molekulska masa		367,23	381,26	367,23
Kristalni sustav		monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa		$P 2_1/c$	$P 2_1/c$	$P 2_1/n$
Duljina brida / Å	a	11,4973(7)	11,9403(6)	7,4480(4)
	b	10,8105(5)	10,7681(6)	34,858(2)
	c	26,3388(19)	26,6634(16)	11,9810(6)
Kut između brida / °	α	90	90	90
	β	102,323(7)	92,833(5)	93,172(5)
	γ	90	90	90
Volumen jedinične ćelije		3198,3(3)	3424,0(3)	3106,02

Infracrveni spektri snimljeni su metodom prigušene totalne refleksije (eng. *Attenuated Total Reflection*, ATR) u rasponu valnih brojeva od 4000-450 cm^{-1} na instrumentu PerkinElmer Spectrum Two, te su podaci prikazani pomoću programa Spekwin32-spectroscopy.²³

Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA851 u struji kisika brzinom zagrijavanja od 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u temperaturnom rasponu od 25 do 600 $^{\circ}\text{C}$. Uzorci su zagrijavani u aluminijskim lončićima volumena 40 μL . Podaci prikupljeni tijekom snimanja analizirani su i prikazani termogravimetrijskom krivuljom koristeći program STAR^e Evaluation.

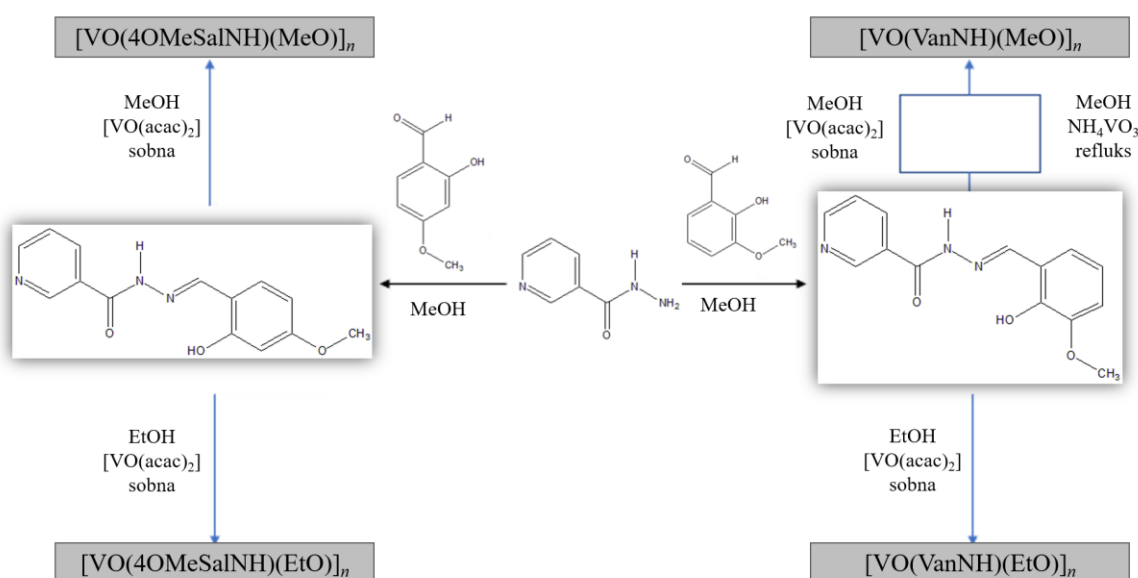
Sintetizirani ligandi karakterizirani su ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom na BrukerAdvance III HD spektrometru frekvencije 400 MHz, pri 298 K.

Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku provedena je na difraktometru PANalytical X'Change, uz $\text{CuK}\alpha$ zračenje u kutnom području 2θ od 4° do 50°.

uz korak od $0,03^\circ$ i 1,5 s ekspozicije. Prikupljeni podaci analizirani su u programskom paketu X'Pert (X'Pert HighScore Plus²⁴ i X'PertDataViewer²⁵).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

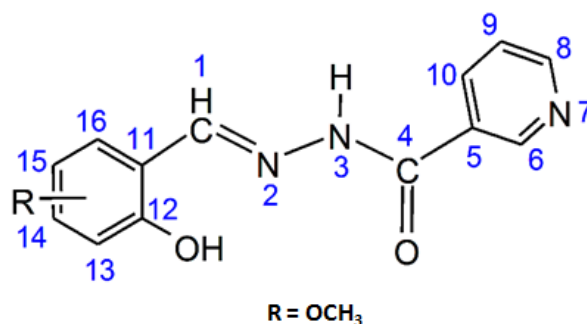
Cilj ovog rada bio je pripremiti kompleksne spojeve vanadija s ligandima H_2VanNH i $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$. Ispitivane su reakcije u metanolu i etanolu pri različitim reakcijskim uvjetima te su dobiveni polinuklearni kompleksni spojevi opisani u nastavku ovog rada. Reakcije sinteze liganada i dobivenih polinuklearnih kompleksnih spojeva prikazane su na shemi 1.



Shema 1: Prikaz priprave liganada i kompleksa (a) $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$, (b) $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$, c) $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$, (d) $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$

4.1. Priprava i karakterizacija liganada

Priprava hidrazona provedena je otopinskom sintezom reakcijom kondenzacije nikotinhidrazida i odgovarajućeg aldehida, o-vanilina (H_2VanNH) odnosno 4-metoksisalicilaldehida ($\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$), prema postupku opisanom u literaturi.²⁶ Na shemi 2 prikazane su strukturne formule liganada. Metokso skupina (R) u ligandu H_2VanNH nalazi se na C13 ugljikovom atomu dok se u ligandu $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ nalazi na C14.



Shema 2. Strukturna formula liganada H_2VanNH i $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$, uz oznake atoma za NMR spektroskopsku NMR analizu

Pripremljeni ligandi identificirani su i okarakterizirani spektroskopskim metodama IR i NMR, te difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Karakteristične vrpce istezanja u ligandima za veze $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$ i $\text{O}-\text{H}$ te vrijednosti valnih brojeva tih istezanja prikazani su u tablici 2, dok su snimljeni IR spektri liganada prikazani na slikama D1 i D2. Usporednom eksperimentalno dobivenih vrijednosti istezanja karakterističnih vrpce u ligandima s literaturnim podacima^{26,27} potvrđena je struktura sintetiziranih liganada. Prisutstvo intenzivne vrpce istezanja veze $\text{C}=\text{O}$ potvrđuje da su ligandi u keto-obliku što je u skladu sa literaturnim podacima.

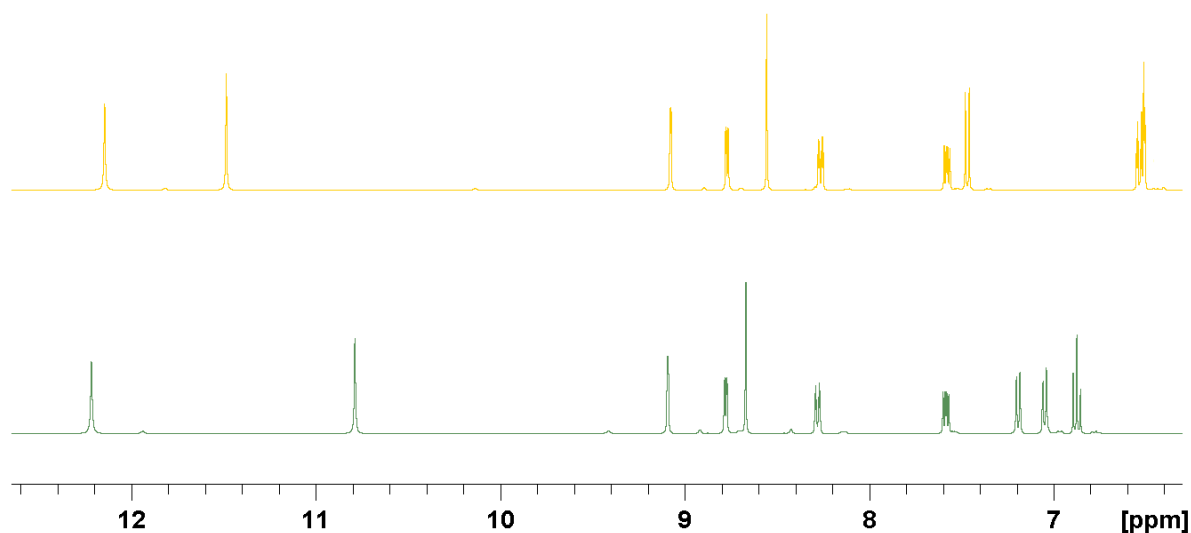
Tablica 2. Karakteristične vrpce u IR spektrima liganada uspoređene s literaturnim podacima

	$\nu(\text{N}-\text{N})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{N}-\text{H})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{O}-\text{H})/\text{cm}^{-1}$
VanNH	1076	1604	1652	3207	3330
4OMeSalNH	1116	1601	1627	3201	3369
literaturni podaci	1180-1080	1650-1550	1500-1650	3200	3350

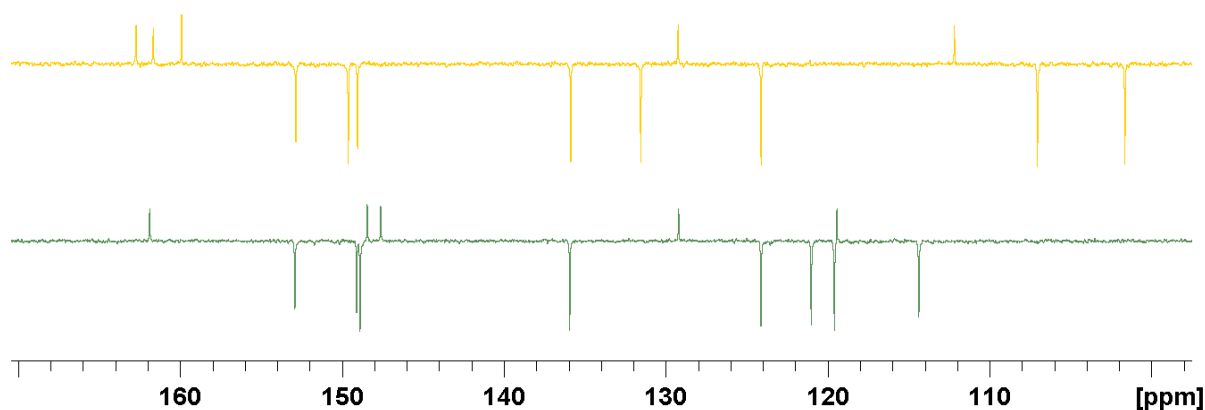
Sintetizirani ligandi H_2VanNH i $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ također su okarakterizirani ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom te u rezultati analize prikazani u tablici 3. Spektri ^1H NMR za oba liganda prikazani su na slici 25. Protoni fenilnog i piridinskog prstena daju signale u rasponu 9.09-6.88 ppm za H_2VanNH , odnosno 9.08-6.51 ppm za $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$. Singleti pri 10.79 i 12.22 odnosno 11.49 i 12.15 ppm dodjeljeni su protonu iz hidroksilne skupine na fenilnom prstenu i

protonu iz N(3)–H skupine. Prisutstvo NH protonskog signala u spektru oba liganda dokazuje da se spojevi nalaze u keto obliku, =N–NH–(C=O)–. Protoni metoksi skupine u oba liganda daju singlet pri 3.82 i 3.78 ppm.

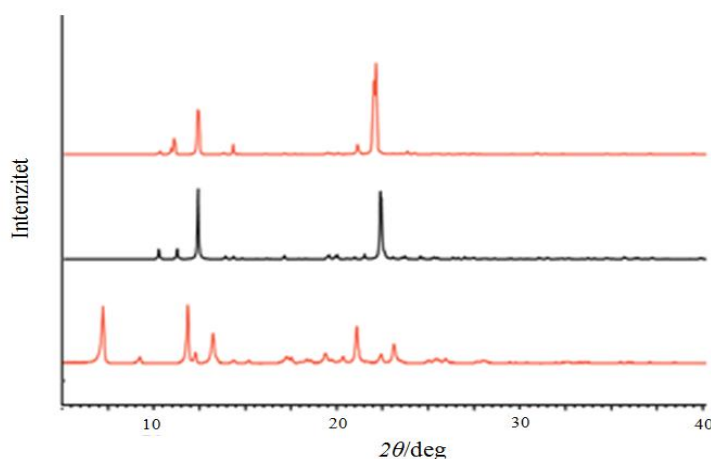
Spektar liganada ^{13}C NMR prikaza je na slici 26. U spektrima oba liganda ugljikovi atomi piridinskog prstena daju signale u rasponu 152.81-124.12 ppm, dok se položaj pikova za ugljikove atome fenilnog prstena razlikuje zbog položaja metoksi skupine. U spektru H_2VanNH signali ugljikovih atoma pojavljuju se u rasponu 148.44-114.37 ppm, dok su u spektru liganda $\text{H}_24\text{OMeSalNH}$ pri višim vrijednostima u rasponu 162.72-101.64 ppm. Signali oko 149 i 161 ppm odgovaraju ugljikovim atomima iz karbonilne amidne skupine i $\text{CH}=\text{NH}$ skupine. Ugljikov atom iz metoksi skupine daje signal pri 3.82 ppm za H_2VanNH , odnosno 3.75 ppm za $\text{H}_24\text{OMeSalNH}$.



Slika 25. Spektri ^1H NMR za ligande H_2VanNH (zeleno) i $\text{H}_24\text{OMeSalNH}$ (žuto)

Slika 26. Spektri ^{13}C NMR za ligande H_2VanNH (zeleno) i $\text{H}_24\text{OMeSalNH}$ (žuto)Tablica 3. ^1H i ^{13}C kemijski pomaci (ppm) ligandata H_2VanNH i $\text{H}_24\text{OMeSalNH}$

Atom	H_2VanNH		$\text{H}_24\text{OMeSalNH}$	
	δ / ppm (^1H)	δ / ppm (^{13}C)	δ / ppm (^1H)	δ / ppm (^{13}C)
1	8,67	148,89	8,56	149,62
4	/	161,89	/	161,66
5	/	129,21	/	129,24
6	9,09	149,1	9,08	149,04
7	/	/	/	/
8	8,78	152,81	8,78	152,85
9	7,59	124,12	7,59	124,12
10	8,28	135,93	8,25	135,87
11	/	119,43	/	112,18
12	/	147,62	/	159,91
13	/	148,44	6,51	101,64
14	7,05	114,37	/	162,72
15	6,88	119,59	6,54	107,05
16	7,20	121,02	7,47	131,54
OH	10,79	/	11,49	/
NH	12,22	/	12,15	/
OMe	3,82	56,31	3,78	55,81



Slika 27. Usporedba eksperimentalno dobivenih difraktograma praha, za ligande H₂VanNH (crvena gore) i H₂4OMeSalNH (crvena dolje), s difraktogramom praha izračunatog na temelju strukture iz baze (crna)

4.2. Kompleksni spojevi vanadija(V)

Kako bi se ispitala mogućnost nastajanja kompleksnih spojeva vanadija(V) s derivatima nikotinhidrazida reakcije su provedene u dva otapala, u metanolu i u etanolu. Korištenjem različitih volumena otapala pokušalo se osim nastajanja polinuklearnih vrsta potaknuti i nastajanje struktura različitih nuklearnosti. Reakcije su provedene pri sobnoj temperaturi bez miješanja, grijanjem uz refluks 3 sata te propuhivanjem zraka 2 sata kako bi se postignula maksimalna oksidacija vanadija. Dodatkom druge ishodne supstancije, amonijeva vanadata, htjela se provjeriti mogućnost nastajanja kompleksa drugačije strukture. Nastanak mononuklearnih kompleksih spojeva pokušalo se potaknuti i dodatkom 4,4-bipy u reakcijama provedenim u metanolu.

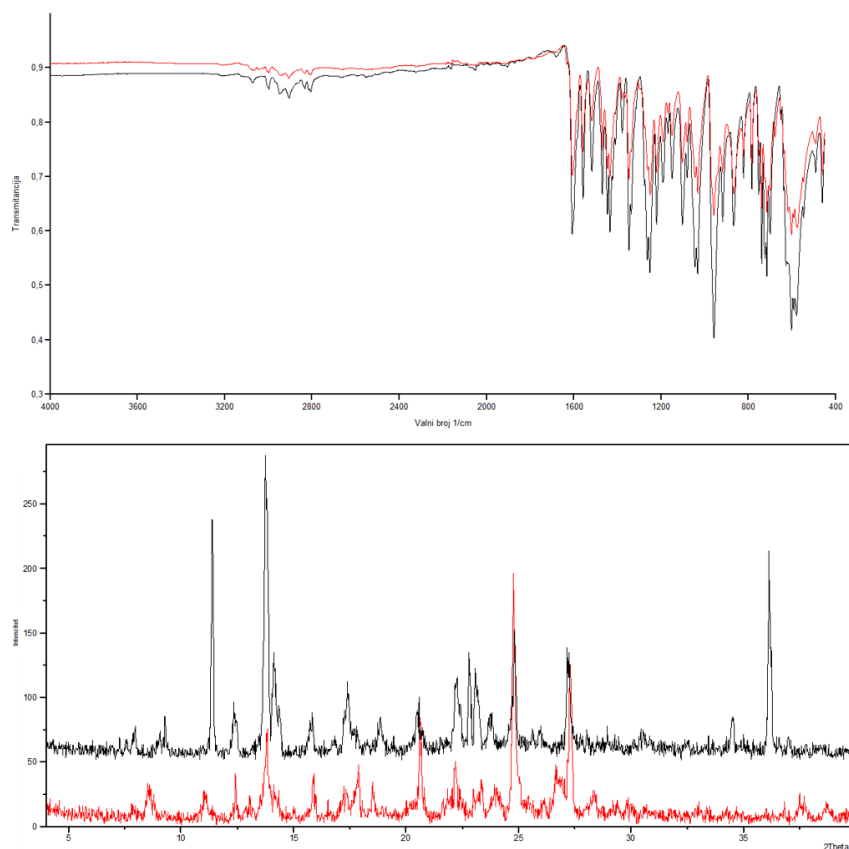
4.2.1. Sinteza kompleksa i određivanje strukture kompleksa difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Reakcijom liganda H₂VanNH i [VO(acac)₂] u metanolu pri sobnoj temperaturi dobiven je kompleks polinuklearne strukture [VO(VanNH)(MeO)]_n čija je molekulska struktura prikazana na slici 28. Priprava kompleksa neovisna je o volumenu otapala, kao i o tome je li reakcija provedena pri sobnoj temperaturi ili uz refluks. Razrijeđenjem otopine pokušalo se spriječiti nastajanje polinuklearnih kompleksnih spojeva, međutim i tada je dobiven produkt iste strukturne formule kao i onaj nastao u 30 mL metanola, ali se razrijeđenje pokazalo manje

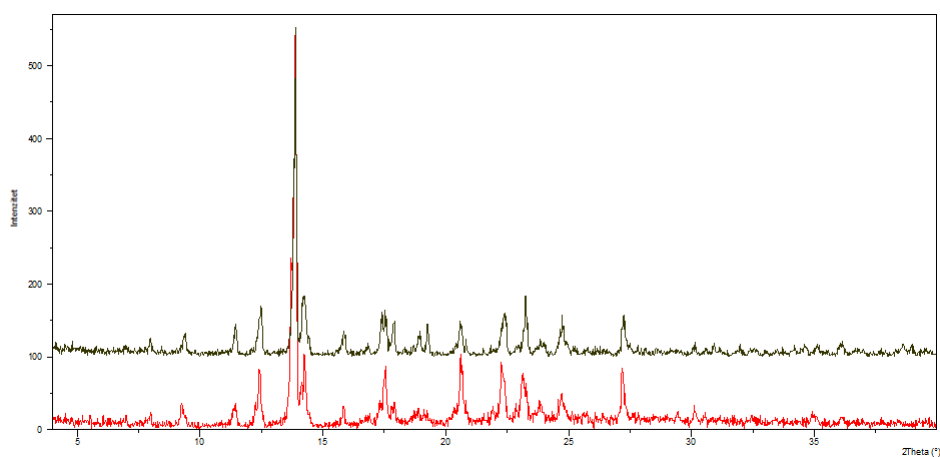
učinkovitim, jer je iskorištenje bilo znatno manje. Korišteni volumeni otapala pri razrjeđivanju su dvostruko i trostruko veći od početnog volumena.

Kada se reakcija provodi uz zagrijavanje, tijekom reakcije nastaje praškasta amorfnu supstanca oker boje, koja smanjuje iskorištenje, jako je netopljiva pa ju je potrebno prethodno profiltrirati prije nego li se stajanjem kristalizira polimer analogne strukture kao i $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$.

Dodatak 44-bipy nije se pokazao uspješnim, jer u ovoj reakciji nastaje smjesa produkata te željeni produkt nije uspješno izoliran. Reakcijom provedenom uz propuhivanje zraka prvo je dobiven oker produkt, a stajanjem filtrata dolazi do kristalizacije crnoga igličastog produkta za kojeg je također ustanovljeno da ima polimernu strukturu. Usporedbom difraktograma praha vidljiva je mala razlika u položaju pojedinih pikova što možemo pripisati mogućim transformacijama u produktu prilikom mljevenja, međutim usporedbom IR spektara vidljiva je podudarnost spektara (Slika 29). Kompleks istog sastava dobiven je i kada se kao izvor vanadijevih iona, koristi amonijev vanadat u reakciji provedenoj uz refluks, dok u reakciji pri sobnoj temperaturi nastaje smjesa produkata. Podudarnost struktura dobivenih u reakcijama gdje se koriste različiti izvori vanadijevih iona potvrđena je difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, te su difraktogrami praha prikazani na slici 30. Na temelju analize produkata dobivenih prethodno opisanim reakcijama najpovoljniji reakcijski uvjeti uz najveće iskorištenje i nastanak jediničnih kristala su u reakciji pri sobnoj temperaturi.



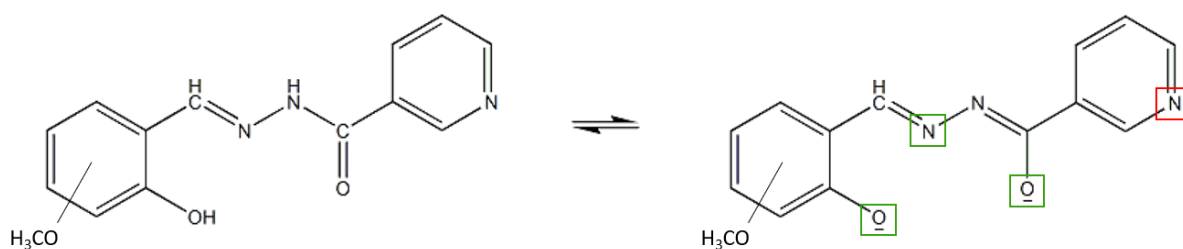
Slika 29. Spektar IR i difraktogram praha za kompleks $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$ u reakciji koja se provodi pri sobnoj temperaturi (crno) i uz propuhivanje zraka (crveno)



Slika 30. Usporedba difraktograma praha za kompleks $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$ kada se kao izvor vanadijevih iona koristi $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (crveno) i NH_4VO_3 (crno)

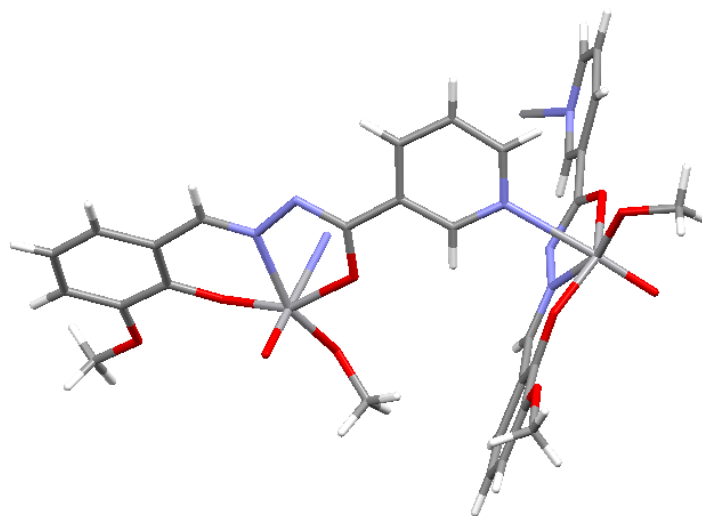
U reakciji sinteze koordinacijskog polimera $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$ dolazi do oksidacije V(IV) u V(V), odnosno do transformacije VO^{2+} u VO^{3+} jezgru zbog provođenja reakcije na zraku.

Koordiniranju tridentatnog liganda na VO^{3+} jezgru prethodi dvostruka deprotonacija, odnosno pucanje N–H i O–H veza, pri čemu dolazi do promjene iz keto-tautomera u enolni. Monomerne podjedinice povezane su preko atoma dušika u meta položaju nikotinhidrazida, te je taj atom dušika na shemi 3 označen crvenom bojom. Ligand VanNH^{2-} vezan je na VO^{3+} jezgru tridentatno preko dva atoma kisika i jednog atoma dušika, te su donorni atomi na shemi 3 označeni zelenom bojom.



Shema 3. Strukturna formula liganada uz označene donorne atome (zeleno) i dušikovog atoma (crveno) odgovornog za stvaranje polinuklearne strukture

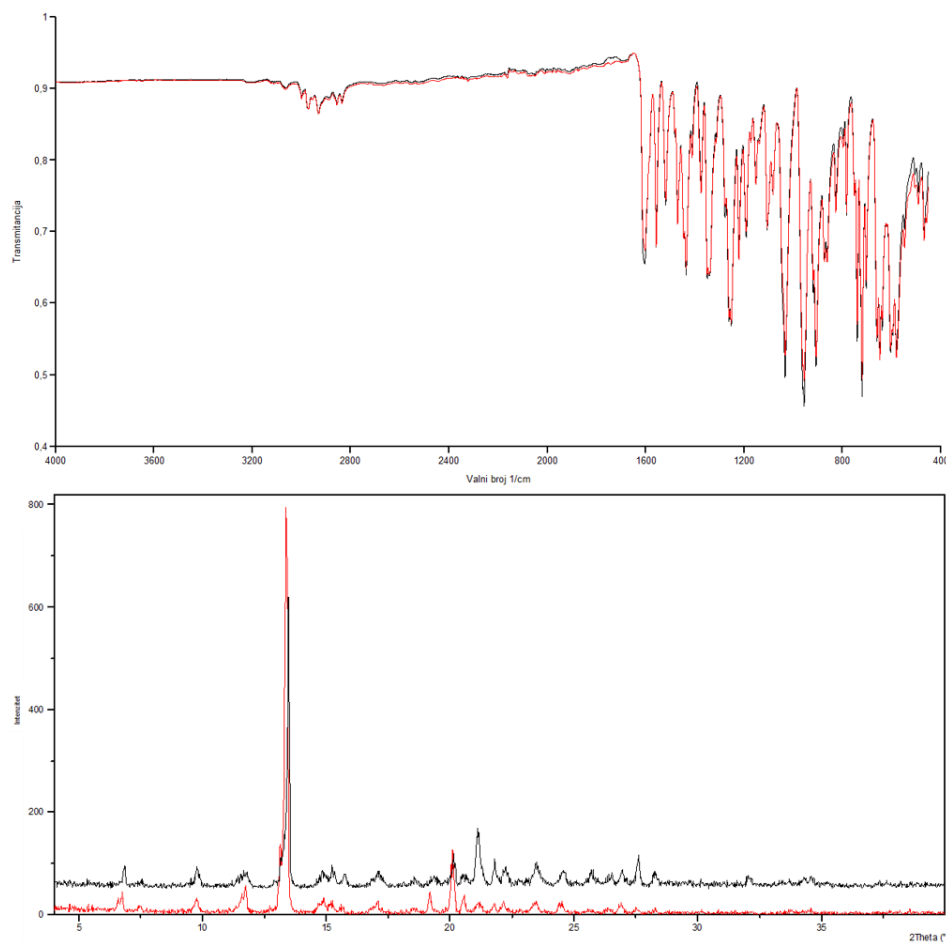
Oktaedarska koordinacija ostvarena je koordinacijom OCH_3^- monodentatnog liganda preko kisikovog atoma, te dušikovog atoma iz druge monomerne podjedinice, koji je odgovoran za nastajanje polinuklearne strukture. Monodentatni metokso ligand OCH_3^- potječe iz molekule otapala, gdje je došlo do deprotonacije metanola u metokso skupinu koja se potom vezala na metalni centar.



Slika 28. Molekulska struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$

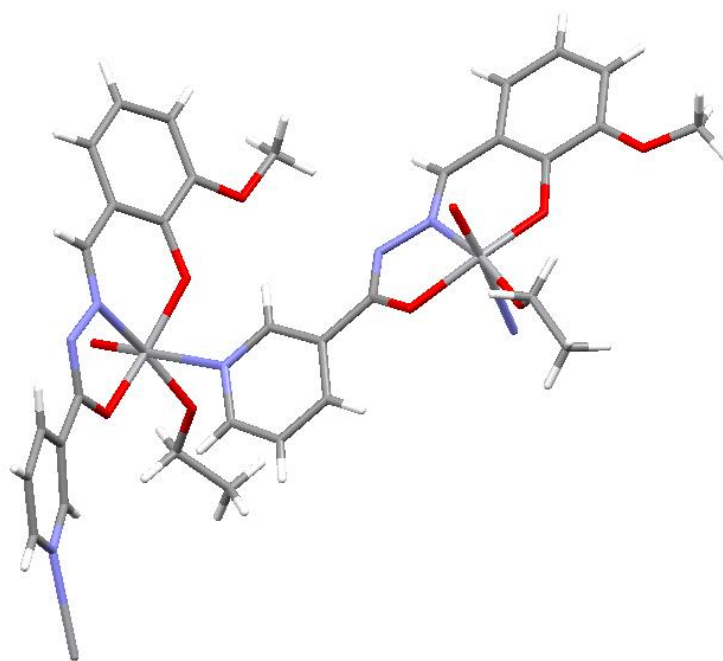
Rakcijom liganda H_2VanNH i $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ u etanolu pri sobnoj temperaturi dobiven je kompleks $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$, koji također ima polinuklearnu strukturu kao i prethodno opisani kompleks dobiven iz metanola, te je njegova struktura prikazana na slici 31. Nastajanje kompleksa neovisno je o volumenu otapala, te se može pretpostaviti da je u reakciji provedenoj uz razrijeđenje otopine, uz 60 mL etanola, također dobivena ista molekulska struktura kompleksa što je potvrđeno usporedbom IR spektara i difraktograma praha, a prikazano je na slici 32. U reakciji uz još veće razrijeđenje, 90 mL etanola, nije došlo do kristalizacije produkta.

U reakciji uz zagrijavanje tijekom zagrijavanja nastaje oker praškasta amorfna supstanca, jako netopljiva te ju je potrebno profiltrirati, a stajanjem filtrata na sobnoj temperaturi kristalizira sitni smeđenarančasti produkt kojemu nije bilo moguće odrediti strukturu difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Ostale metode pokazale su da se taj spoj razlikuje od ovdje opisanog kompleksa. Na temelju analize produkata dobivenih prethodno opisanim reakcijama najpovoljniji reakcijski uvjeti uz najveće iskorištenje i nastanak jediničnih kristala su u reakciji pri sobnoj temperaturi.



Slika 32. Spektar IR i difraktogram praha kompleksa $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$ dobivenog iz 30 ml (crveno) i 60 mL (crno).

Struktura kompleksnog polimera $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$ vrlo je slična strukturi kompleksa $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$. Razlika je u tome što se na VO^{3+} jezgru umjesto metokso liganda koordinirao etokso ligand. Monomerne podjedinice, u polinuklearnu strukturu također su povezane preko dušikovog atoma druge monomerne podjedinice. Vanadijev atom također ima oktaedarsku koordinaciju, koja je ostvarena tridentatnim vezanjem liganda i etokso skupine na VO^{3+} jezgru.

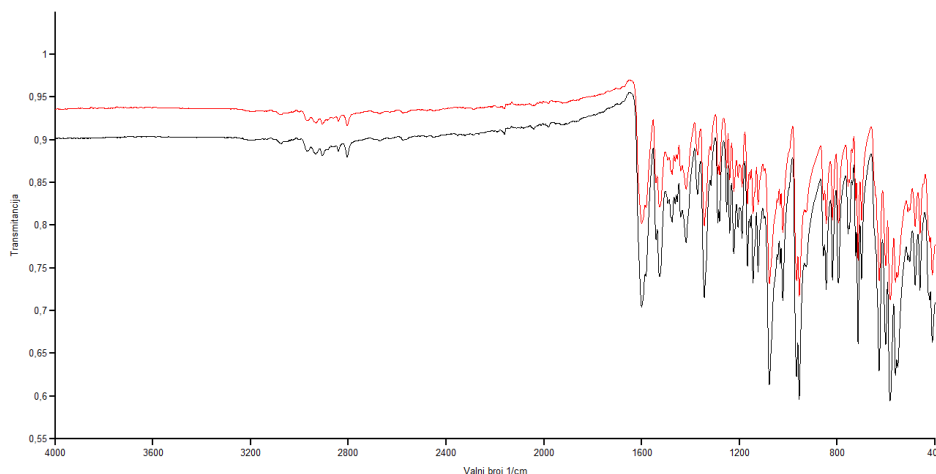


Slika 31. Molekulska struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$

Reakcijom liganda $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ i $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ u metanolu dobiven je kompleks $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$ također polinuklearne strukture, prikazane na slici 33. Nastajanje mononuklearne vrste pokušalo se ostvariti promjenom koncentracije otopine, međutim u reakciji pri većem razrijeđenju nije dobiven produkt drugačijeg sastava. Također, neovisno o tome je li reakcija provedena pri sobnoj temperaturi ili uz zagrijavanje dobiven je kompleks identične strukture, pri čemu je iskorištenje reakcije pri sobnoj temperaturi neznatno veće.

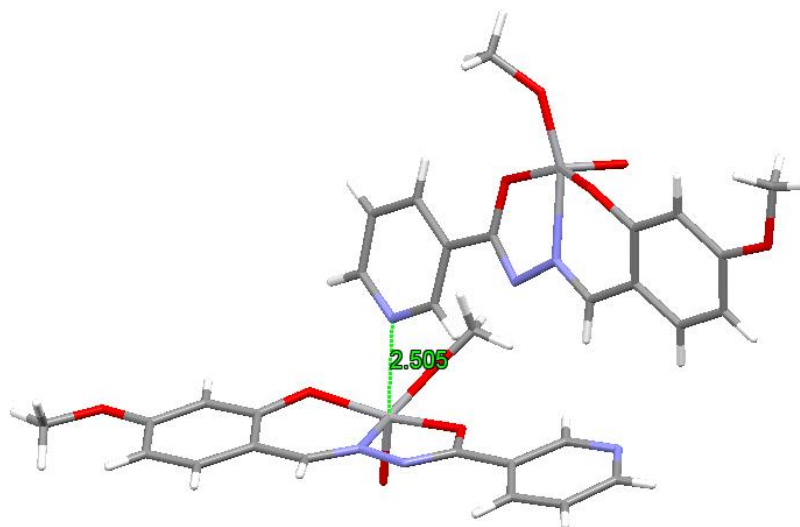
Kako je opisano u eksperimentalnom dijelu isti produkt nastaje i kada se kao izvor vanadijevih iona koristi amonijev vanadat, u reakciji provedenoj u 60 mL metanola uz propuhivanje zraka 2 sata, ali uz znatno manje iskorištenje. Podudarnost ovih struktura pretpostavljena je na temelju identičnih IR spektara za oba produkta, međutim usporedbom difraktograma praha nije moguće usporediti strukturu, jer prema difraktogramu praha produkt dobiven u 60 mL nije kristaličan (Slika 34). U reakcijama s amonijevim vanadatom u 30 mL metanola pri sobnoj temperaturi i uz zagrijavanje, kao i uz dodatak bipiridina dobivena je smjesa produkata, te željeni produkt nije uspješno izoliran. Na temelju analize produkata dobivenih prethodno opisanim reakcijama najpovoljniji reakcijski uvjeti uz najveće

iskorištenje i nastanak jediničnih kristala su u reakciji pri sobnoj temperaturi i uz refluks, u 30 mL metanolne otopine.



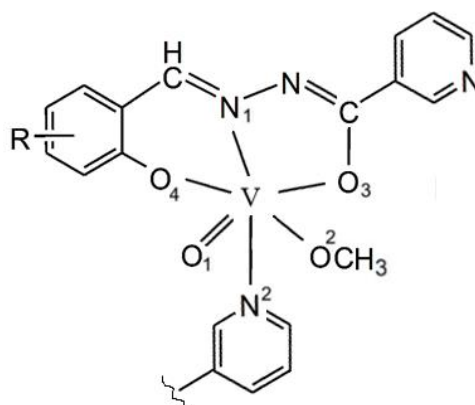
Slika 34. Spektar IR kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$ priređenih iz $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (crveno) i NH_4VO_3 (crno)

Struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$ (slika 33) vrlo je slična kompleksima dobivenih s ligandom VanNH. Monomerne podjedinice u polinuklearnu strukturu povezane su preko dušikovog atoma druge monomerne podjedinice. Ligand $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ na VO^{3+} jezgru koordiniran je tridentatno preko dva atoma kisika i jednog atoma dušika. Oktaedarska koordinacija vanadija ostvarena je tridentatnim vezanjem liganda 4OMeSalNH i monodentatnog metokso liganda na VO^{3+} jezgru.



Slika 33. Molekulska struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$

Duljina veza ostvarenih između vanadija i donornih atoma prikazane su u tablici 4. Podaci upućuju da je duljina veza između dvije monomerne podjedinice, V-N2, znatno veća u odnosu na duljine veza ostvarene između vanadijeva atoma i donornih atoma unutar monomerne podjedinice (Shema 4).



Shema 4. Prikaz koordinacije vanadijeva atoma s oznakama donornih atoma

Tablica 4. Duljine veza V-X u polinuklearnim kompleksima

		$[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$	$[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$	$[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$
duljina V-X / Å	V-N1	2,136	2,118	2,093
	V-N2	2,459	2,448	2,505
	V-O1	1,588	1,589	1,600
	V-O2	1,768	1,769	1,783
	V-O3	1,940	1,962	1,960
	V-O4	1,851	1,862	1,863

Kemijskom analizom utvrđen je maseni udio elemenata C, H i N u kompleksima, te su rezultati prikazani u tablici 5. Izračunate vrijednosti masenih udjela prikazane u zagradama uz eksperimentalno izračunate podatke.

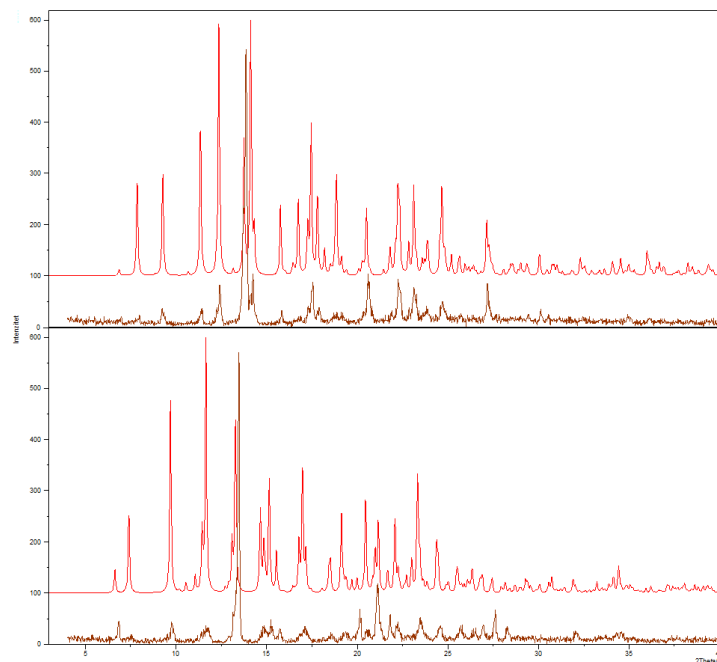
Tablica 5. Eksperimentalne i izračunate (u zagradi) vrijednosti masenih udijela elemenata C, H i N u sintetiziranim polinuklearnim kompleksima

	w(C)/ %	w(H)/ %	w(N)/ %
[VO(VanNH)(MeO)] _n	48,2 (48,79)	4,1 (4,37)	10,9 (11,38)
[VO(VanNH)(EtO)] _n	49,5 (50,14)	4,2 (4,73)	10,5 (10,97)
[VO(4OMeSalNH)(MeO)] _n	48,3 (48,79)	4,0 (4,37)	11,0 (11,38)

Reakcijom liganda H₂4OMeSalNH i [VO(acac)₂] u etanolu pri sobnoj temperaturi priređen je kompleks [VO(4OMeSalNH)(MeO)]_n. Ovom reakcijom dobiven je sitnokristalični crni produkt, a promjena reakcijskih uvjeta također nije utjecala na nastajanje drugačijeg produkta. Isti produkt dobiven je u reakciji većeg razrijeđenja otopine gdje je korišteno 90 mL etanola, ali uz znatno manje iskorištenje. Reakcijom u 30 mL etanola uz zagrijavanje dobivena je smjesa produkata te nije izoliran željeni produkt. Zbog veličine kristaličnog produkta nije bilo moguće odrediti strukturu difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu, već je struktura pretpostavljena pomoću drugih tehnika usporedbom s prethodno opisanim polinuklearnim kompleksnim spojevima.

4.2.2. Karakterizacija kompleksa difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

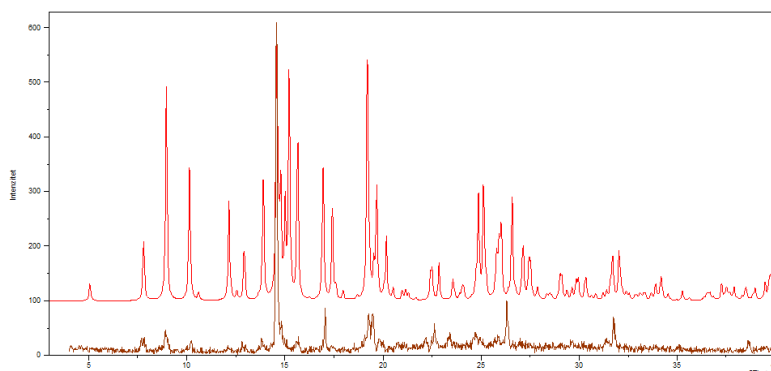
Priređeni kompleksi podvrgnuti su difrakciji rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku kako bi se dodatno potvrdila struktura polinuklearnog kompleksa. Na slici 33 prikazani su difraktogrami praha za komplekse dobivene u reakciji s ligandom VanNH te su uspoređeni s onim izračunatim na temelju molekulske strukture određene difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Usporednom difraktograma vidljivo je dobro preklapanje tih difraktograma.



Slika 35. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praha s onim izračunatim iz kristalne strukture, za kompleks $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$ (gore) i $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$ (dolje)

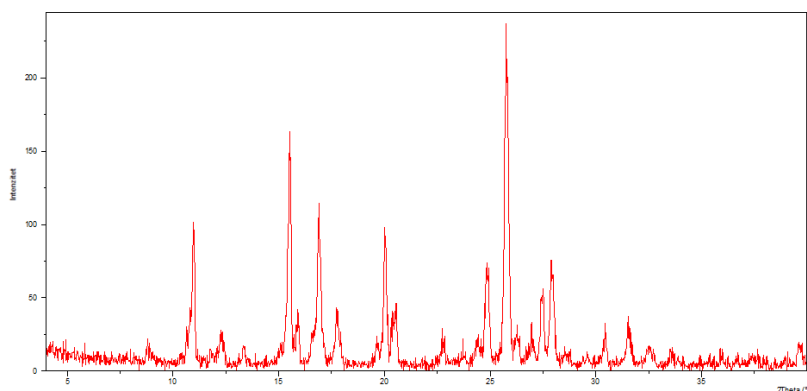
Na slici 36 prikazan je difraktogram praha polinuklearnog kompleksa dobivenog u reakciji s ligandom $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$, te je preklapanje s izračunatim difraktogramom iz kristalne strukture također vrlo dobro.

Određena odstupanja u preklapanju eksperimentalnog i izračunatog difraktograma pojavljuju se zbog mogućih promjena u kompleksu tijekom mljevenja i snimanja uzorka na sobnoj temperaturi.



Slika 36. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praha s onim izračunatim iz kristalne strukture za kompleks $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$

Difraktogram praha polinuklearnog kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$ prikazan je na slici 35. Strukturu ovog kompleksa nije bilo moguće odrediti difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu, zbog čega ne možemo ovu strukturu usporediti s izračunatom iz kristalne strukture.

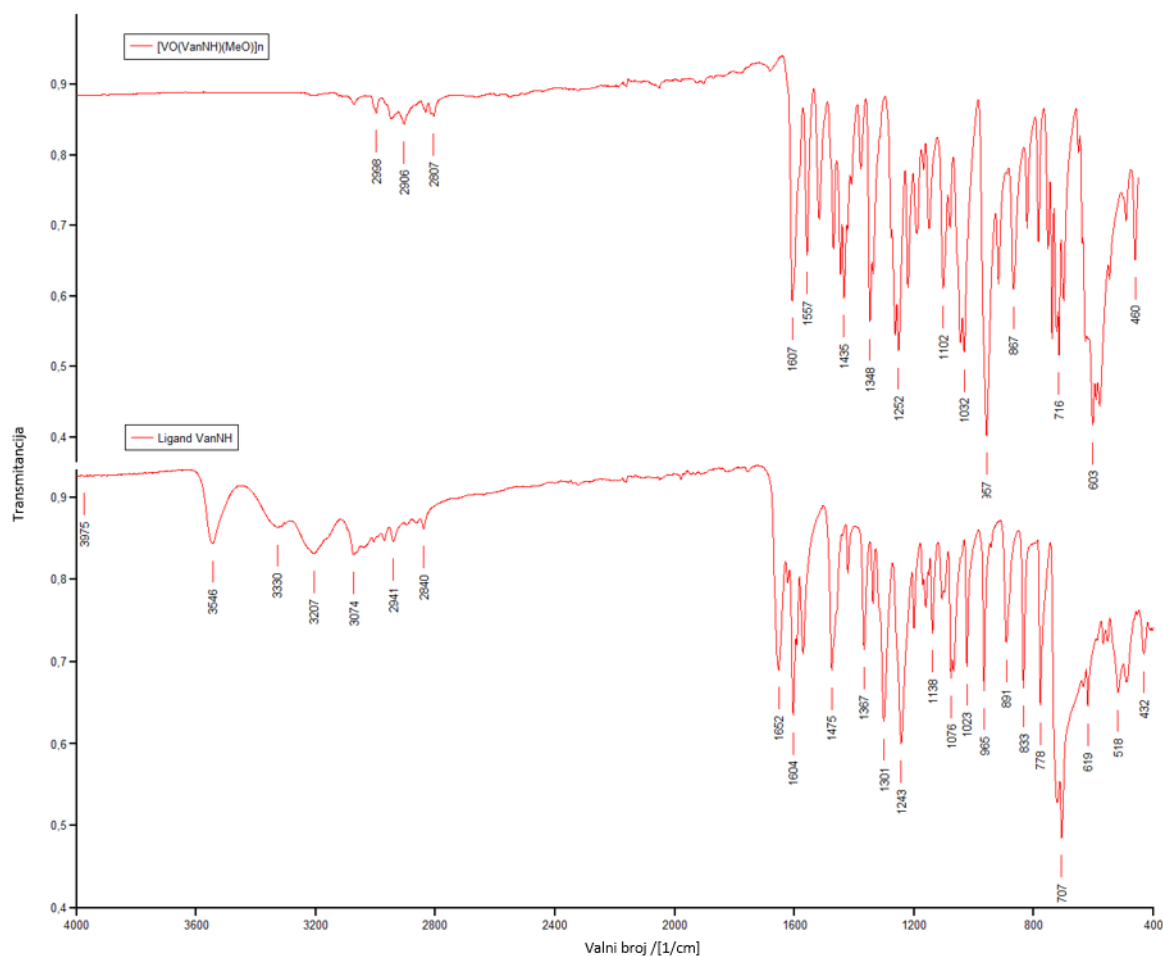


Slika 37. Difraktograma praha kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$

4.2.3. Karakterizacija kompleksa infracrvenom spektroskopijom

Analizom spektara IR, slike D3-D6, liganada i dobivenih kompleksnih spojeva $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$, $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$, $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$ i $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$ potvrđena je koordinacija liganada na atom vanadija(V). Dokaz tome je izostanak triju karakterističnih vrpca u odnosu na IR spektar liganada (Slika 38). Vrpca koja odgovara istezanju O–H veze u ligandu H_2VanNH pri 3330 cm^{-1} i ligandu $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ pri 3369 cm^{-1} , vrpca istezanja N–H veze pri 3207 cm^{-1} odnosno 3201 cm^{-1} te C=O pri 1625 cm^{-1} odnosno 1627 cm^{-1} . Nedostatak tih vrpca upućuje na dvostruku deprotonaciju i nastajanje enolnog oblika liganada.

IR spektar svakog od dobivenih kompleksa ukazuje na prisustvo tri karakteristične vrpce čime je potvrđena struktura dobivenih kompleksa. Intenzivna vrpca oko 955 cm^{-1} odgovaraju istezanju V=O veze. Dok dvije jake vrpce na 1250 cm^{-1} i 1605 cm^{-1} odgovaraju istezanju C–O odnosno C=N veza. Vrijednosti istezanja karakterističnih vrpca u pojedinim kompleksima prikazane su u tablici 6.

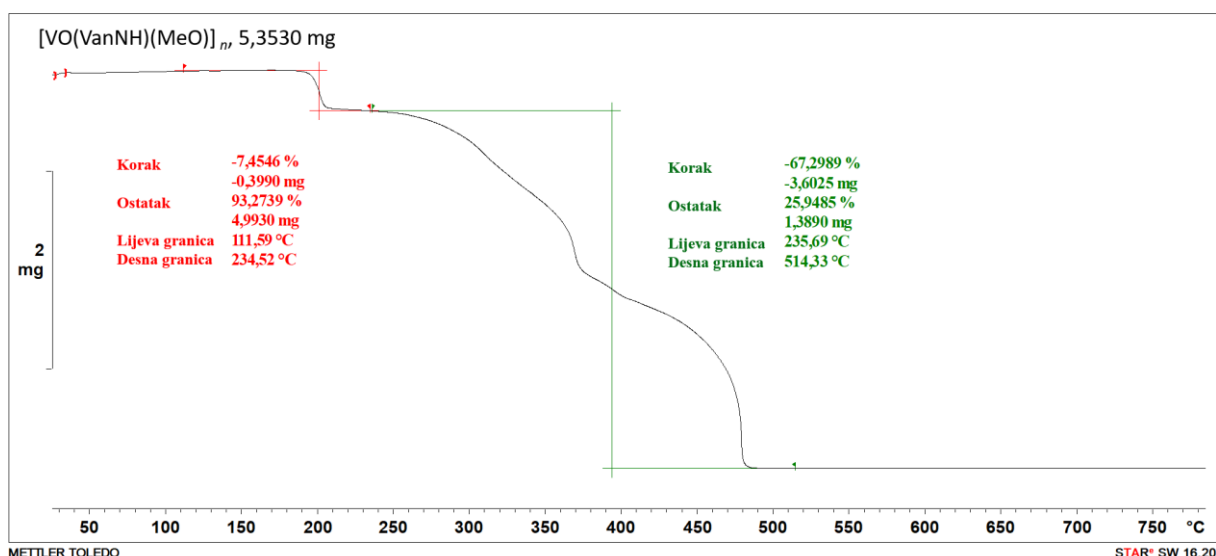
Slika 38. Usporedba IR spektra liganda i kompleksa H_2VanNH i $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$

Tablica 6. Karakteristične vrpce u IR spektrima kompleksa

	$\nu(\text{V}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$
$[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$	957	1252	1607
$[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$	955	1253	1604
$[\text{VO}(4\text{OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$	955	1344	1600
$[\text{VO}(4\text{OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$	959	1361	1590

4.2.4. Karakterizacija kompleksa termičkom analizom

Dobiveni polinuklearni kompleksi podvgnuti su termogravimetrijskoj analizi grijanjem uzorka u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C, u struji kisika te u koracima od 5 °C min⁻¹. Produkt termičke razgradnje u svim kompleksnim spojevima je vanadij(V) oksid, V_2O_5 , iz čije mase je izračunat maseni udio vanadija u kompleksima, koji iznosi oko 14%.



Slika 39. Termogravimetrijska krivulja kompleksa $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$, snimana do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, u struji kisika, u koracima od $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Termogravimetrijska krivulja kompleksa $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$ prikazana je na slici 39. Iz priložene krivulje, i krivulja ostalih kompleksa prikazanih na slikama D7-D9, vidljivo je da se polinuklearni kompleksi raspadaju u dva koraka. Prvi korak odgovara raspadu monodentatnog liganda, metokso odnosno etokso liganda što je potvrđeno usporedbom eksperimentalnih podataka s izračunatim. Smanjenje mase uslijed raspada metokso liganda zbiva se u temperaturnom rasponu od 50 do $234\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz gubitak mase oko $7,50\%$, dok etokso ligand u intervalu od 45 do $228\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz gubitak od približno $10,00\%$. U drugom koraku u temperaturnom rasponu od 230 do $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolazi do raspada tridentatnog liganada, što je vidljivo značajnim gubitakom mase od oko 65% . Rezultati termogravimetrijske analize za sve polinuklearne kompleksne spojeve prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Eksperimentalno određeni i izračunati maseni udijeli (u zagradi) vanadija i monodentatnih liganada odgovarajućih otapala u sintetiziranim polinuklearnim kompleksima

	w(V)/ %	w(MeO)/ %	w(EtO)/ %
$[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$	14,53 (13,80)	7,45 (8,40)	/
$[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$	15,50 (13,29)	/	10,28 (11,76)
$[\text{VO}(4\text{OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$	12,68 (13,80)	7,49 (8,40)	/
$[\text{VO}(4\text{OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$	13,29 (13,29)	/	9,39 (11,76)

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu uspješno su sintetizirani polinuklearni kompleksi vanadija(V) s derivatima nikotinhidrazida u metanolu i etanolu. Dobiveni su sljedeći kompleksni spojevi: $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$, $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$, $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$ i $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$.

Polinuklearna struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$, $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$ i $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$ određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokistalnom uzorku. Nastajanje koordinacijskog polimera posljedica je povoljnog položaja dušika u meta položaju u odnosu na funkcionalnu skupinu u nikotinhidrazidu, čime je olakšana koordinacija dušika iz jedne monomerne jedinice na šesto koordinacijsko mjesto atoma vanadija(V) u drugoj monomernoj podjedinici. Ligand je na metalni centar vezan tridentatno preko O,N,O donornih atoma, odnosno u dvostruko deprotoniranom enolatnom obliku.

Bez obzira na reakcijske uvjete nije bilo moguće prirediti komplekse manje nuklearnosti, najvjerojatnije zbog velike stabilnosti i male topljivosti dobivenih koordinacijskih polimera.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

$\text{H}_2\text{VanNH} - N'-(2\text{-hidroksi-3-metoksibenziliden})\text{nikotinhidrazona}$

$\text{H}_24\text{OMeSalNH} - N'-(2\text{-hidroksi-4-metoksibenziliden})\text{nikotinhidrazona}$

MeOH – metanol

EtOH – etanol

PrOH – propanol

$[\text{VO}(\text{acac})_2]$ – vanadil acetilacetonat

NH_4VO_3 – amonijev vanadat

$[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$ – poli $[\mu\text{-}N'-(2\text{-hidroksi-3-metoksibenziliden})\text{nikotinhidrazidato}]$ metoksooksovanadij(V)

$[\text{VO}(4\text{OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$ – poli $[\mu\text{-}N'-(2\text{-hidroksi-4-metoksibenziliden})\text{nikotinhidrazidato}]$ etoksooksovanadij(V)

$[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$ – poli $[\mu\text{-}N'-(2\text{-hidroksi-3-metoksibenziliden})\text{nikotinhidrazidato}]$ metoksooksovanadij(V)

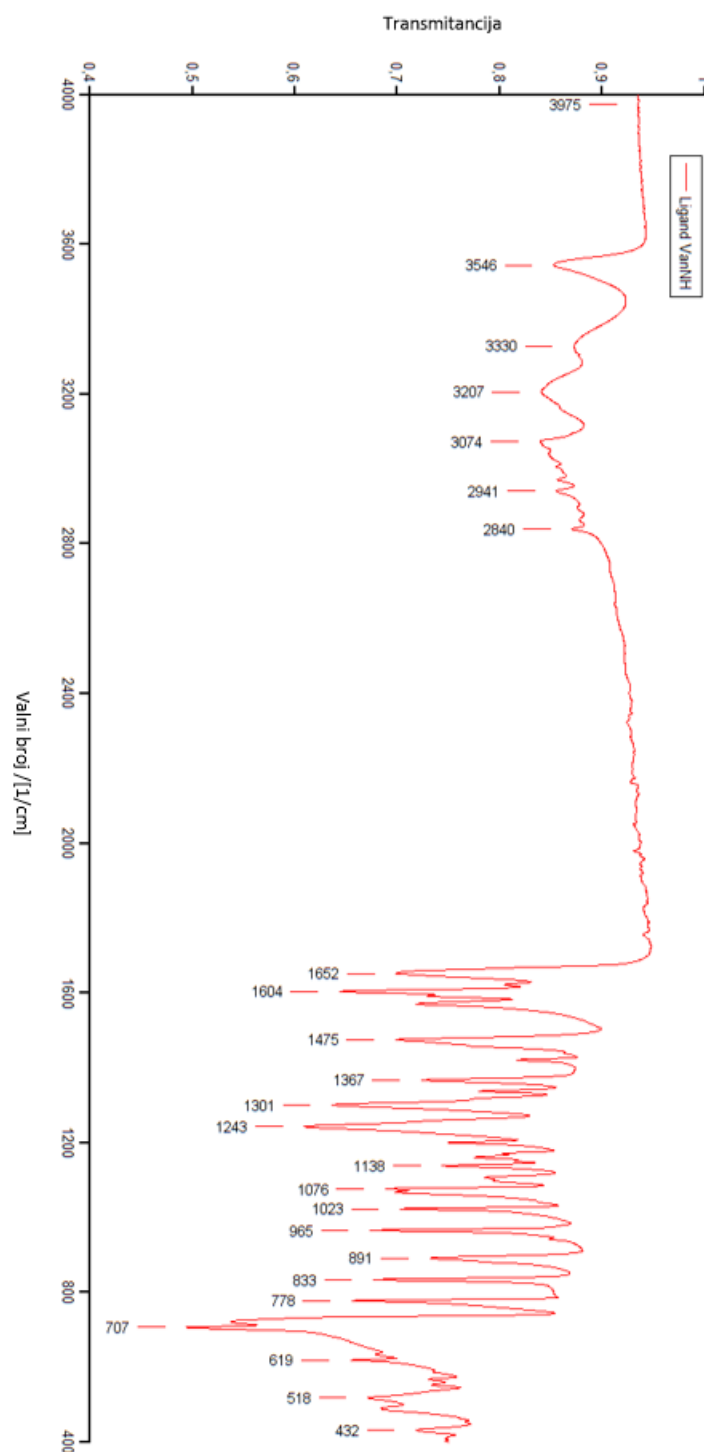
$[\text{VO}(4\text{OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$ – poli $[\mu\text{-}N'-(2\text{-hidroksi-4-metoksibenziliden})\text{nikotinhidrazidato}]$ etoksooksovanadij(V)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

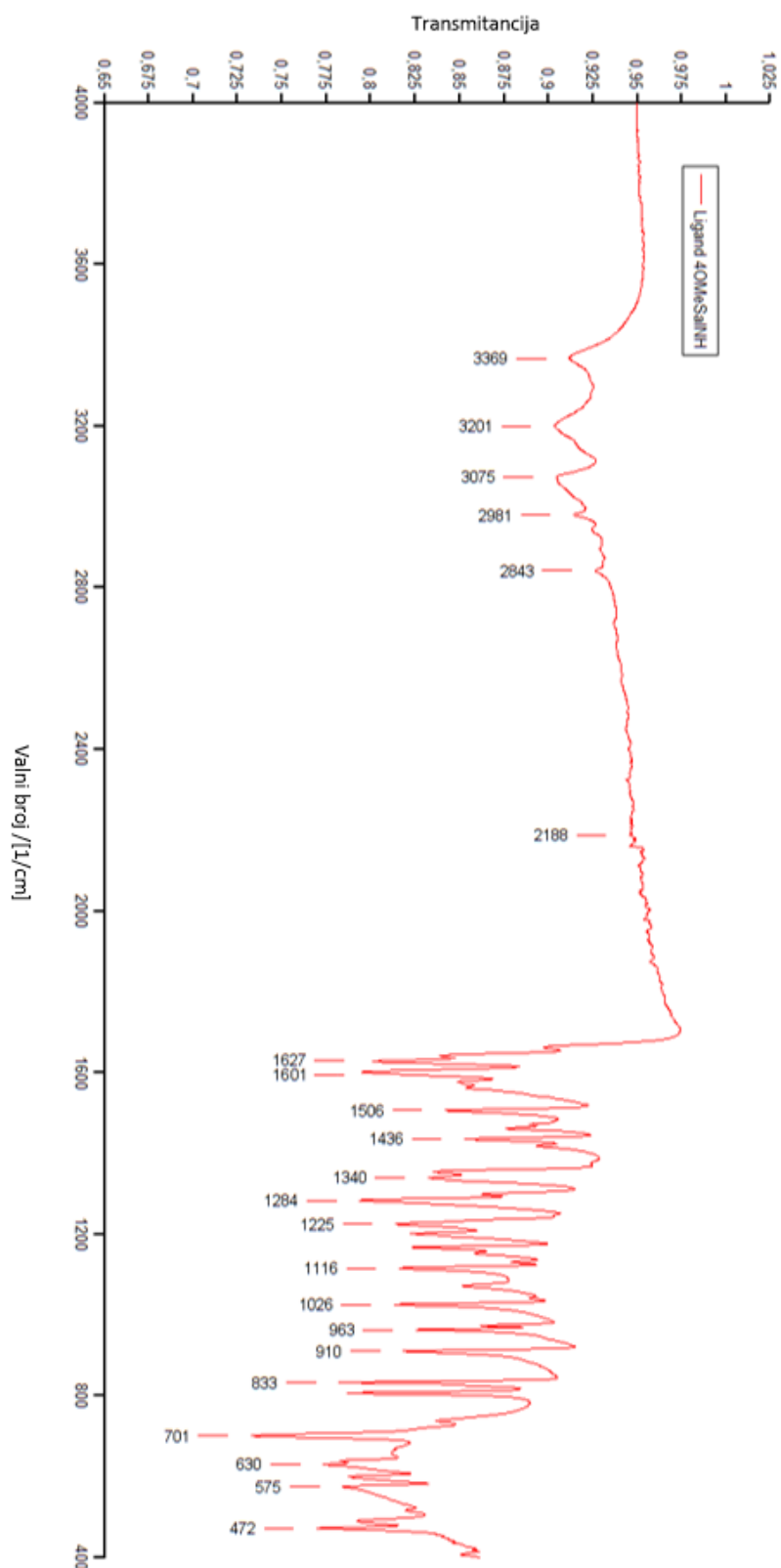
1. G. Grivani, S. Delkhos, K. Fejfarova, M. Dušek, A. D. Khalaji, *Inorg. Chem. Commun.* **27** (2013) 82–87
2. S. D. Kurbah, A. Kumar, I. Syiemlieb, R. A. Lol, *Inorg. Chem. Commun.* **86** (2017) 6–9
3. S. A. Dalia, F. Afsan, S. Hossain, N. Khan, CM. Zakaria, K. F. Zahan, M. Ali, *Int. J. Chem. Stud.* **6** (2018) 2859–2866
4. M. M. E. Shakdofa, M. H. Shtaiwi, N. Marsy, *Main Group Chem.* **13** (2014) 187–218
5. H. Hosseini-Monfared, N. Asgharii, A. Pazio, K. Wozniak, C. Janiak, *Inorg. Chim. Acta* **406** (2013) 241–250
6. X. Su, I. Aprahaian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963–1981
7. Z. You, B. Zheng, T. Yang, F. Liu, Y. S. Cheng *J. Coord. Chem* **69** (2016) 1371–1379
8. Y. Z. Zhang, T. Wang, X. F. Chen, J. Li, H. H. Li, Z. L. You, H. L. Zhu, *Russ. J. Coord. Chem.* **41** (2015) 592–598
9. G. H. Sheng, X. Han, Y. T. Ye, J. Q. Hen, Z. L. You, H. L. Zhu, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **46** (2016) 1129–1132
10. G. H. Shahverdizadeh, S. W. Ng, E. R. T. Tiekink, B. Mirtamizdoust, *Acta Crystallogr.* **68** (2012) 1–7
11. H. H. Monfared, S. Alavi, A. Farrokhi, M. Vahedpour, P. Mayer, *Polyhedron* **30** (2011) 1842–1848
12. G. Grivani, S. Delkhosh, K. Fejfarova, M. Dušek, A. D. Khalaji, *Inorg. Chem. Commun.* **27** (2013) 82–87
13. H. W. Wang, K. M. Lo, S. W. Ng, *Acta Crystallogr.* **67** (2011) 1–12
14. M. P. Suh, Y. E. Cheom, E. Y. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **252** (2008) 1007–1026
15. P. J. Steel, *Chem N. Z.* **67** (2003)
16. N. A. Mangalam, S. Sivakumar, S. R. Sheeja, M. R. P. Kurup, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta* **352** (2009) 4191–4197
17. S. P. Dash, A. K. Panda, S. Pasayat, R. Dinda, A. Biswas, E. R. T. Tiekink, Y. P. Patil, M. Nethaji, W. Kaminsky, S. Mukhopadhyay, S. K. Bhutia, *R. Soc. Chem.* **43** (2014) 10139–10156

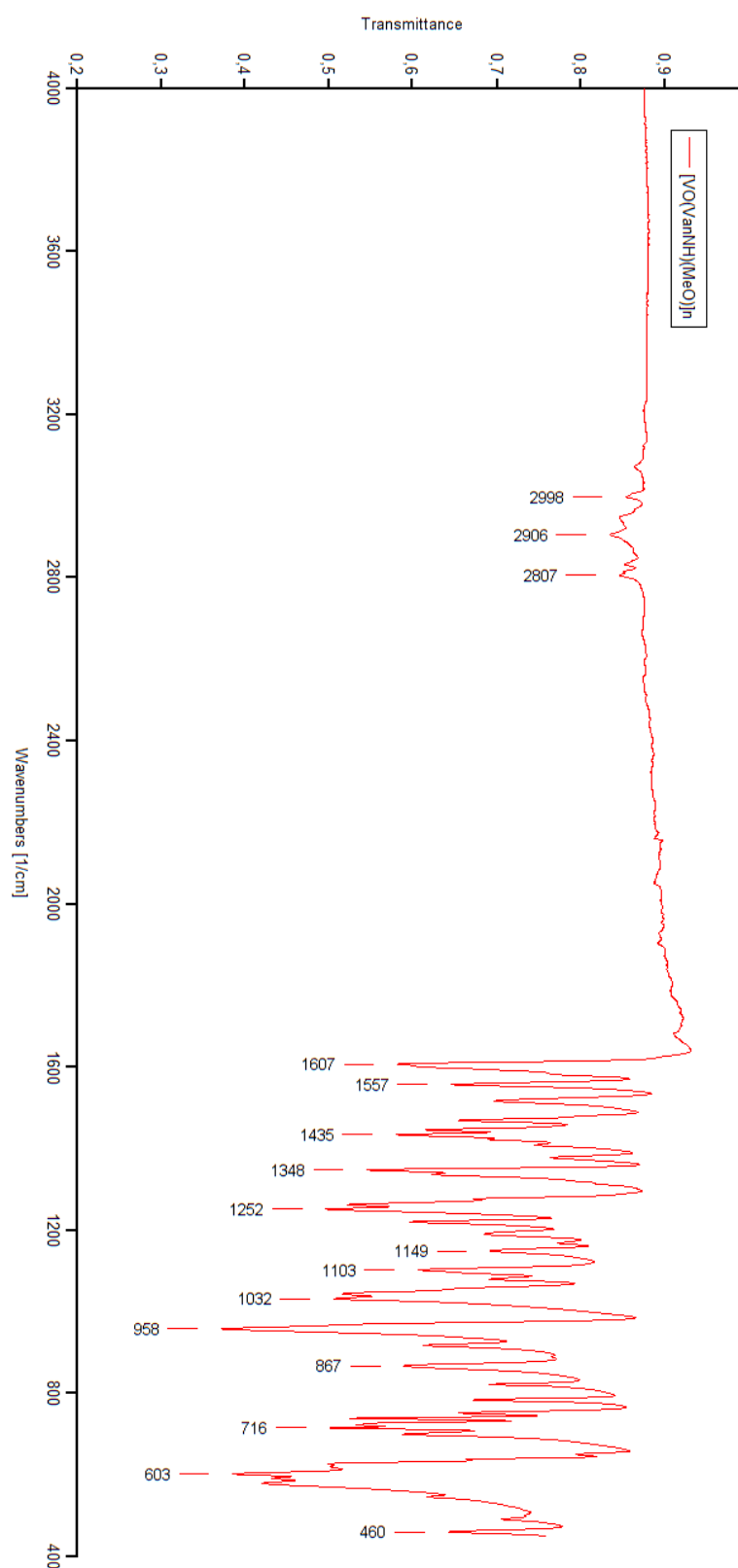
18. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, J. Pisk, R. Breos, P. Siega, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 1244-1252
19. X. M. Zhang, M. L. Tong, H. K. Lee, X. M. Chen, *J. Solid State Chem.* **160** (2001) 118-122
20. U suradnji s Zavodom za opću i anorgansku kemiju na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu
21. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* (2012), **45**, 849-854.
22. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, M. Towler, J. Van der Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466.
23. F. Menges "Spekwin32 - optical spectroscopy software", Version 1.72.0, 2000-2015, <http://www.effemm2.de/spekwin/>
24. X'Pert High Score Plus, Version 2.2a, Panalytical B. V., Almelo, The Netherlands (2006)
25. X'Pert Data Viewer, Version 1.2a, Panalytical B. V., Almelo, The Netherlands (2002-2006)
26. J. Pisk, T. Hrenar, M. Rubčić, G. Pavlović, V. Damjanović, J. Lovrić, M. Cindrić, V. Vrdoljak, *CrystEngComm.* **20** (2018) 1804-1817
27. Z. You, D. Shi, Y. Zhang, Y. Ma, C. Wang, K. Li, *Inorg. Chim. Acta* **384** (2012) 54–61
M. R. Maurya, N. Jangra, F. Avecilla, N. Ribeiro, I. Correia, *ChemistrySelect* **4** (2019) 12743–12756

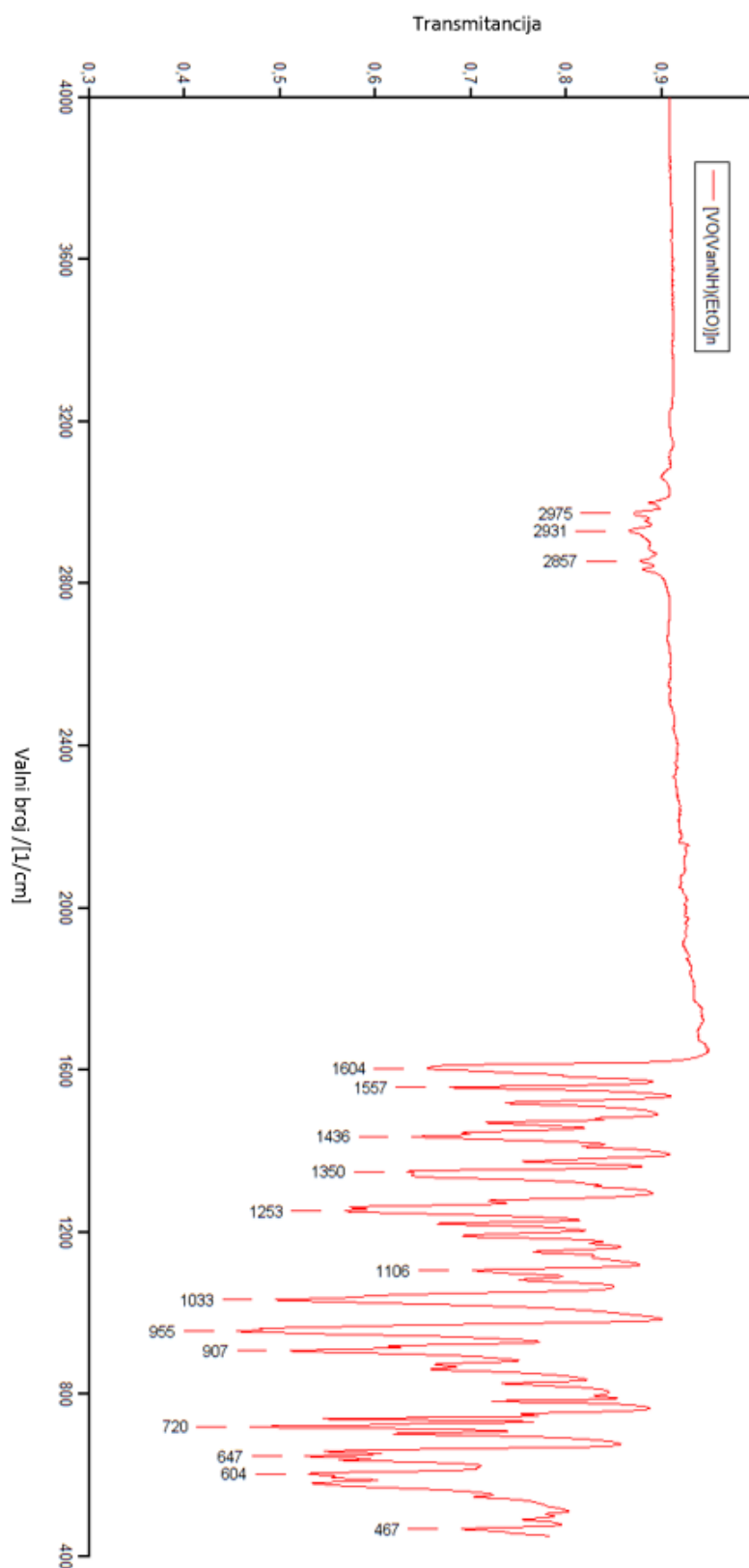
§ 8. DODATAK

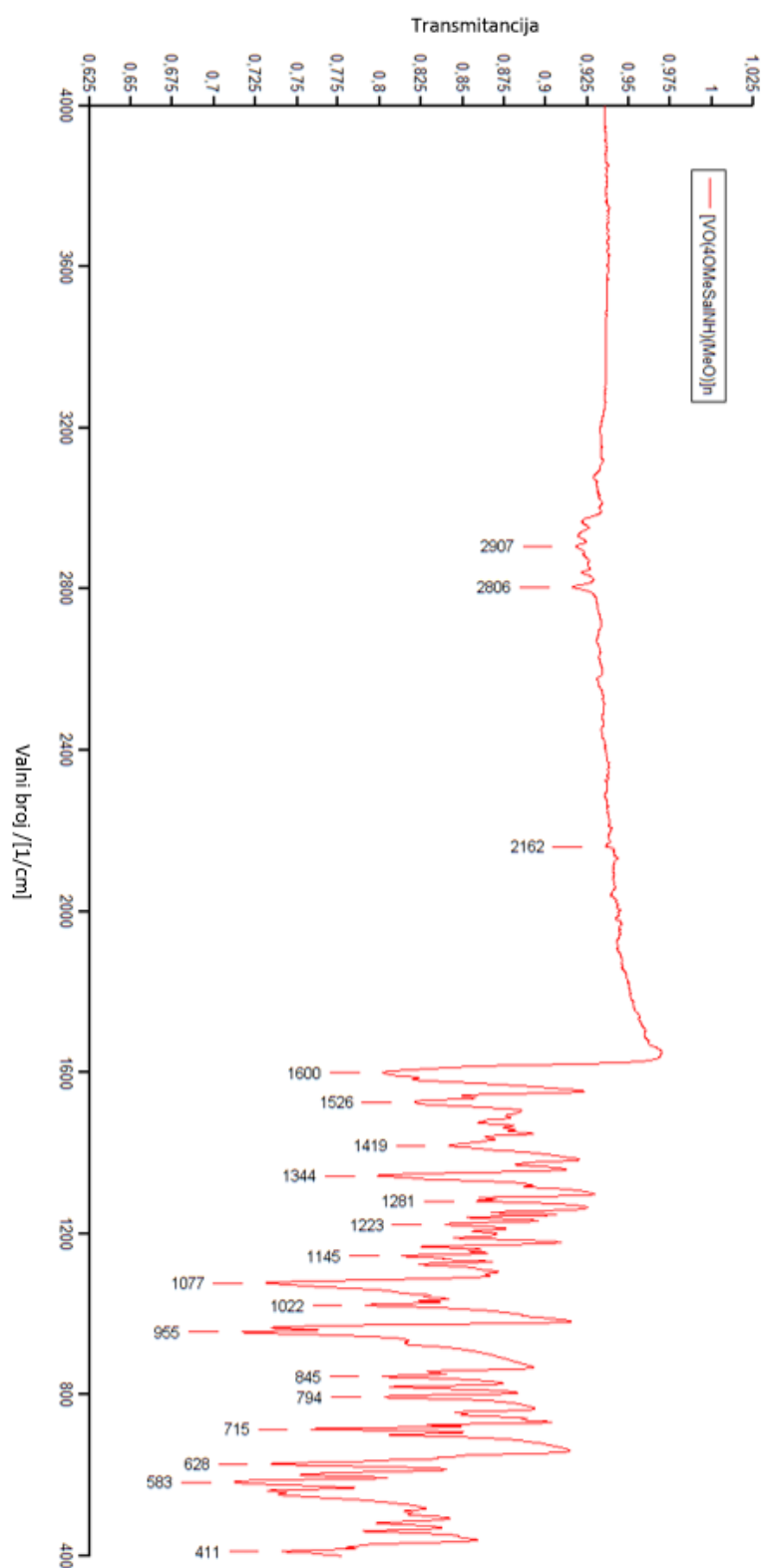


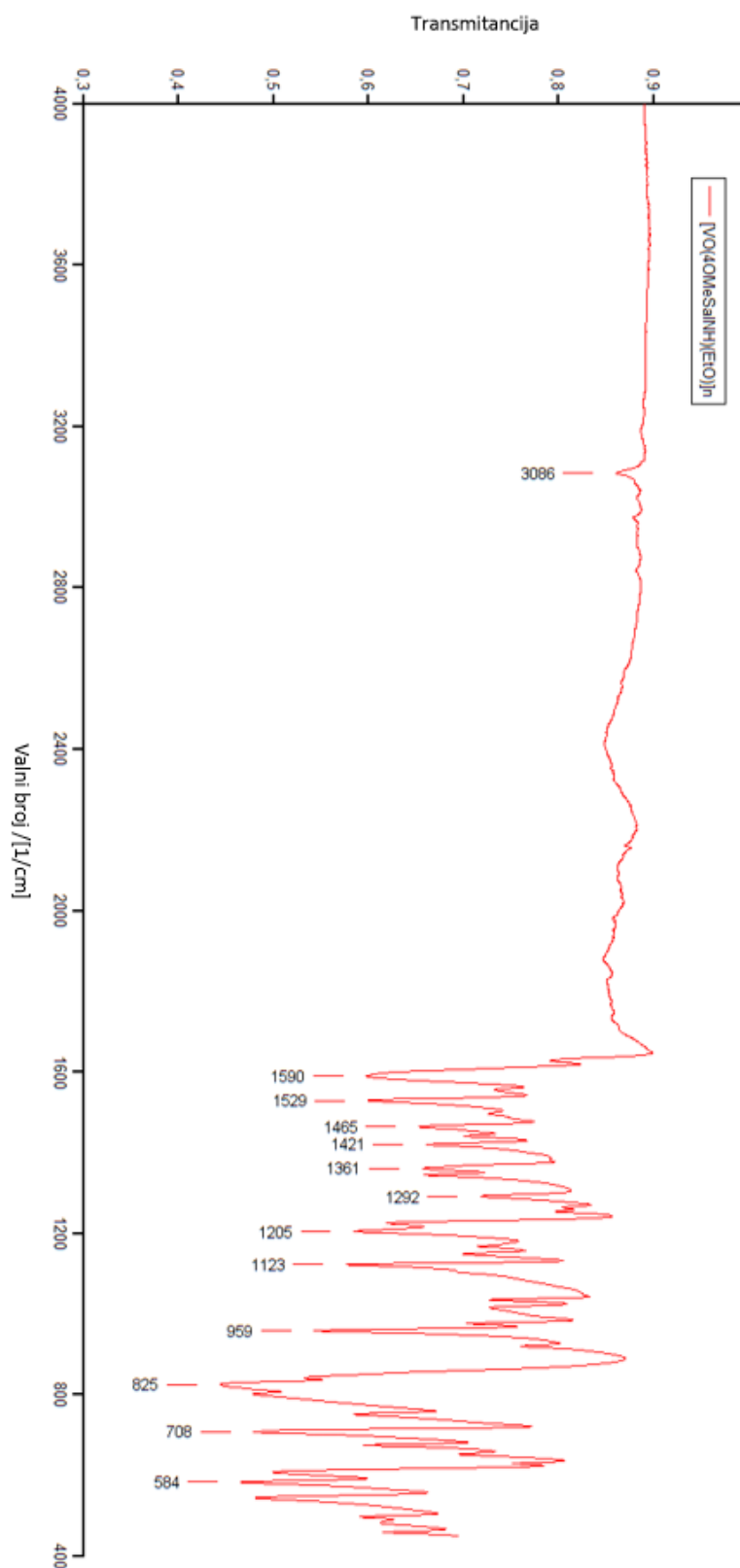
Slika D1. Spektar IR liganda H₂VanNH

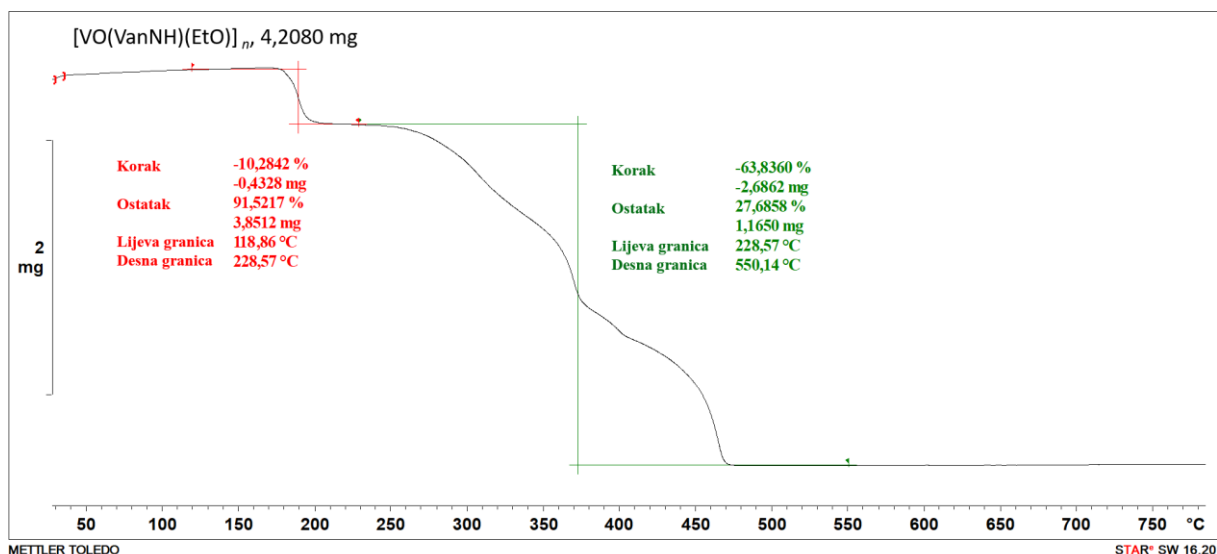
Slika D2. Spektar IR liganda H₂4OMeSalNH

Slika D3. Spektar IR kompleksa $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{MeO})]_n$

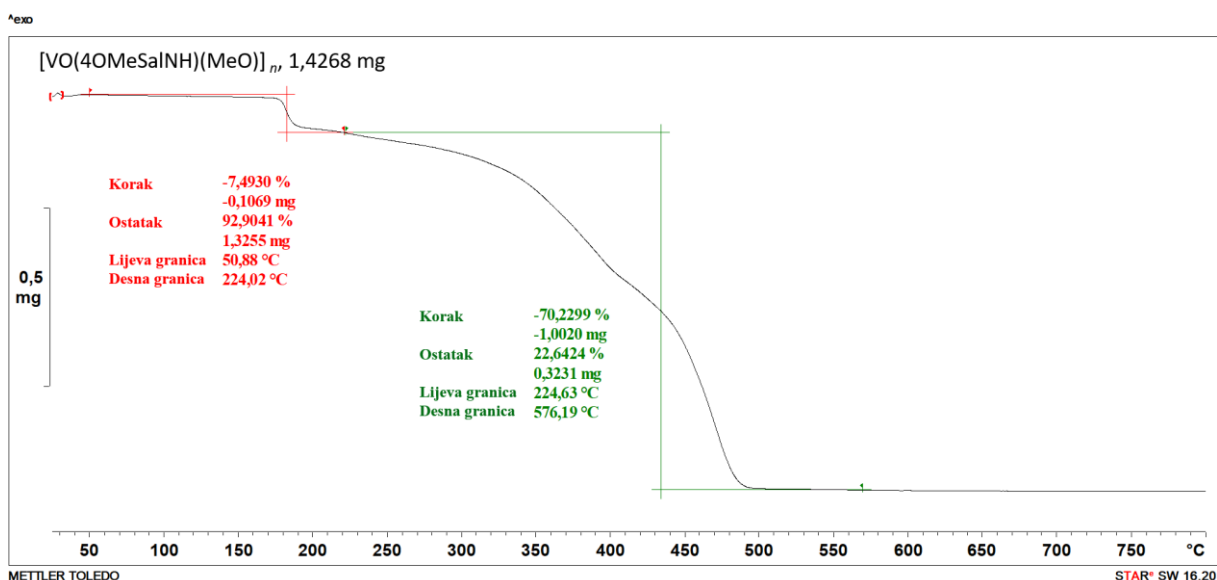
Slika D4. Spektar IR kompleksa $[\text{VO}(\text{VanNH})(\text{EtO})]_n$

Slika D5. Spektar IR kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{MeO})]_n$

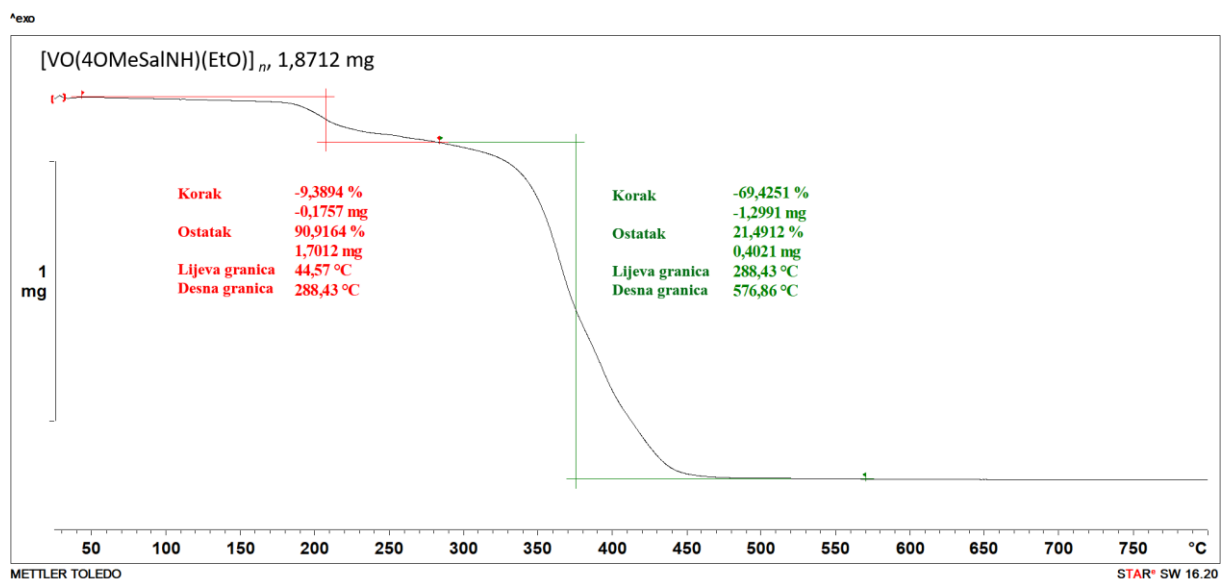
Slika D6. Spektar IR kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$



Slika D7. Termogravimetrijska krivulja kompleksa [VO(VanNH)(EtO)]_n, snimana do 600 °C, u struji kisika, u koracima od 5 °Cmin⁻¹



Slika D8. Termogravimetrijska krivulja kompleksa [VO(4OMeSalNH)(MeO)]_n, snimana do 600 °C, u struji kisika, u koracima od 5 °Cmin⁻¹



Slika D9. Termogravimetrijska krivulja kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSalNH})(\text{EtO})]_n$, snimana do 600 °C, u struji kisika, u koracima od 5 °Cmin⁻¹

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Martina Jandrlić

Datum rođenja: 12. lipnja 1995.

Mjesto rođenja: Ogulin

Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola Josipdol, Josipdol

2009.–2013. Gimnazija Bernardina Frankopana, Ogulin

2013.–2017. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014.-2019. Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka

Radno iskustvo

Rujan 2019. – veljača 2020. Učiteljica kemije u Osnovnoj školi Josipdol