

# Kompleksi Cu(II) i Mo(VI) s odabranim (tio)karbonohidrazidima

---

Dunatov, Marko

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:087007>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-04**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Marko Dunatov

# **Kompleksi Cu(II) i Mo(VI) s odabranim (tio)karbonohidrazidima**

## **Diplomski rad**

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

Zagreb, 2020.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Jane Pisk i neposrednim voditeljstvom mag. chem. Edija Topića

## Zahvale

Hvala Mentorici doc. dr. sc. Jani Pisk na pomoći oko izrade diplomskog rada, a posebno na strpljenju i susretljivosti.

Hvala Neposrednom, mag. chem. Ediju Topiću, na uloženom trudu i vremenu, ali i na zabavnim mailovima.

Hvala Ljubici na svim zabavnim trenucima i zanimljivim razgovorima, ali i na pomoći kad god je bila potrebna.

Hvala ekipi iz diplomandskog labosa 115, a posebno Luciji na pomoći i društvu.

Hvala JDA&thePeople na svim probama u vrijeme ispita uz simboličnu pjesmu "Ispiti".

Hvala mojoj obitelji na podršci i razumijevanju.

Posebno hvala Arijeti na nesebičnoj pomoći, strpljenju i savjetima. Dobro da se zahvalnost ne broji u riječima.

# Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VI</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>2</b>
2.1. Hidrazoni .....	2
2.2. Molibden i bakar .....	5
2.3. Kompleksni spojevi Cu(II) i Mo(VI) s hidrazonskim ligandima .....	9
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>15</b>
3.1. Priprava polaznih spojeva.....	16
3.1.3. Sinteza liganda 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazida ( $H_4L^{3OMe}$ ) .....	17
3.1.4. Sinteza liganda 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazida ( $H_4T^{3OMe}$ ) .....	17
3.1.5. Sinteza liganda 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida ( $H_4L$ ) .....	17
3.1.6. Sinteza liganda 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)tiokarbonohidrazida ( $H_4T$ ) .....	18
3.2. Priprava kompleksnih spojeva s $H_4L^{3OMe}$ ligandom .....	18
3.3. Priprava kompleksnih spojeva s $H_4T^{3OMe}$ ligandom .....	19
3.4. Priprava kompleksnih spojeva sa $H_4L$ ligandom .....	22
3.5. Priprava kompleksnih spojeva sa $H_4T$ ligandom .....	23
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>26</b>
4.1. Sinteza liganada.....	26
4.2. Sinteza i karakterizacija mješovitih kompleksnih spojeva molibdena(VI) i bakra(II) .....	27
4.3. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva bakra(II) .....	28
4.4. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI) .....	29
<b>§ 5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>38</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA</b> .....	<b>40</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI</b> .....	<b>41</b>
<b>§ 8. DODATAK</b> .....	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>L</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KOMPLEKSI Cu(II) I Mo(VI) S ODABRANIM (TIO)KARBONOHIDRAZIDIMA Marko Dunatov

Cilj ovog rada bio je pripremiti mješovite kompleksne spojeve molibdena(VI) i bakra(II) sa simetričnim disupstituiranim (tio)karbonohidrazidima priređenih iz 2-hidroksibenzaldehida ili 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida. U okviru rada također su pripremljeni mono-, di- i polinuklearni kompleksni spojevi molibdena(VI) te mono- i dinuklearni kompleksni spojevi bakra(II). Sinteze su provedene u otopinama metanola, acetona i acetonitrila, dok su neki od spojeva pripremljeni i mehanokemijski. Analiza i identifikacija pripremljenih spojeva provedene su metodama infracrvene spektroskopije, nuklearne magnetske rezonancije, termogravimetrije, razlikovne pretražne kalorimetrije i rentgenske difrakcije na polikristalnom uzorku. Spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije potvrđene su molekulske strukture triju kompleksnih spojeva ( $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})]_2$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n$  i  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$ ) te jednog od četiri korištena liganda 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)tiokarbonohidrazida ( $\text{H}_4\text{T}$ ). Nadalje, prekrizacijom kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$  u etanolu, dobiven je jedinični kristal te je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena molekulska i kristalna struktura kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})] \times \text{EtOH}$ . (84 stranice, 81 slika, 4 tablice, 37 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: kompleksni spojevi bakra(II), kompleksni spojevi molibdena(VI), (tio)karbonohidrazid, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid, 2-hidroksibenzaldehid

Mentor: doc. dr. sc. Jana Pisk  
Neposredni voditelj: Edi Topić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Jana Pisk
  2. izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
  3. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Datum diplomskog ispita: 26. listopada 2020.



University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### Cu(II) AND Mo(VI) COMPLEXES WITH SELECTED (THIO)CARBONOHYDRAZIDES

Marko Dunatov

The aim of this research was the preparation and structural characterization of heteronuclear molybdenum(VI) and copper(II) complexes with symmetrical disubstituted (thio)carbohydrazides derived from 2-hydroxybenzaldehyde or 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde. Furthermore, mono-, di- and polynuclear complexes of molybdenum(VI) and mono- and dinuclear complexes of copper(II) were prepared. Complexes were synthesized from solutions (methanol, acetonitrile, and acetone), while some complexes were also prepared mechanochemically. All compounds were identified by the infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and powder X-Ray diffraction. Molecular structures of complexes  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})]_2$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$  and ligand 1,5-bis(2-hydroxybenzaldehyde)thiocarbohydrazone ( $\text{H}_4\text{T}$ ) were determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Recrystallization of the synthesized mononuclear complex  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$  in ethanol resulted in the formation of single-crystal whose molecular and crystal structure was determined by the single-crystal X-ray diffraction.

(84 pages, 81 figures, 4 tables, 37 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: copper(II) complexes, molybdenum(VI) complexes, (thio)carbohydrazone, 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 2-hydroxybenzaldehyde

Mentor: Dr. Jana Pisk, Assistant Professor

Assistant mentor: Edi Topić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. sc. Jana Pisk, Assistant Professor, Faculty of Science, Zagreb
  2. Dr. sc. Ivana Biljan, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb
  3. Dr. sc. Sanda Rončević, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb
- Substitute: Dr. sc. Mirta Rubčić, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb

Date of exam: 26<sup>th</sup> October 2020

## § 1. UVOD

Bakar i molibden esencijalni su elementi svih eukariotskih organizama, uključujući i čovjeka. Nalaze se u aktivnim mjestima metaloenzima koji sudjeluju u raznim metaboličkim putevima. Citokrom c oksidaza samo je jedan od primjera metaloenzima koji sadrže bakrove(II) ione, a neophodan je enzim u oksidativnoj fosforilaciji tj. proizvodnji adenozin trifostata (ATP). Molibden je u metaloenzimima najčešće vezan za molibdopterin tvoreći tako Mo-kofaktor. Metaloenzimi koji sadrže molibden kataliziraju mnoge reakcije, od redukcije dušika (nitrogenaza) do razgradnje purina u ljudskom organizmu (ksantin oksidaza). Važnost ovih dvaju kemijskih elemenata u enzimski kataliziranim reakcijama predstavlja izazov u sintezi kompleksnih spojeva koji bi oponašali metaloenzime. Kompleksni spojevi bakra(II) i molibdena(VI) uspješno se koriste u katalizi organskih reakcija kao što su cikloadicije ili epoksidacije, dok heteronuklearni kompleksni spojevi bakra(II) i molibdena(VI) nisu dovoljno istraženi što je poticaj za proučavanje načina njihove pripreme i karakterizacije, ali i potencijalne buduće primjene u katalizi.

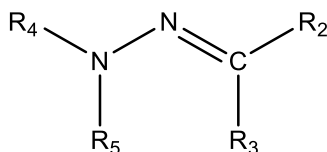
Karbonhidrazid i tiokarbonhidrazid derivati su uree, odnosno tiouree koji se u kemijskoj sintezi često koriste u reakcijama kondenzacije s karbonilnim spojevima tvoreći monosupstituirane i/ili disupstituirane (tio)karbonhidrazide. U ovom diplomskom radu pripravljena su četiri različita simetrično disupstituirana (tio)karbonhidrazida koji su dalje korišteni kao tridentatni ligandi u reakcijama s  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ,  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ . Otopinskom i mehanokemijskom sintezom pripremljeni su heteronuklearni kompleksni spojevi bakra(II) i molibdena(VI), kao i homonuklearni kompleksni spojevi bakra(II) i molibdena(VI). Nastali kompleksni spojevi karakterizirani su i identificirani infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i difrakcijom rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku. Spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije određene su molekulske strukture triju kompleksnih spojeva molibdena(VI) kao i jednog od korištenih liganada, dok je metodom difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (XRD) određena molekulska i kristalna struktura kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})] \times \text{EtOH}$ , dobivenog prekrizacijom kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$  u etanolu.



## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Hidrazoni

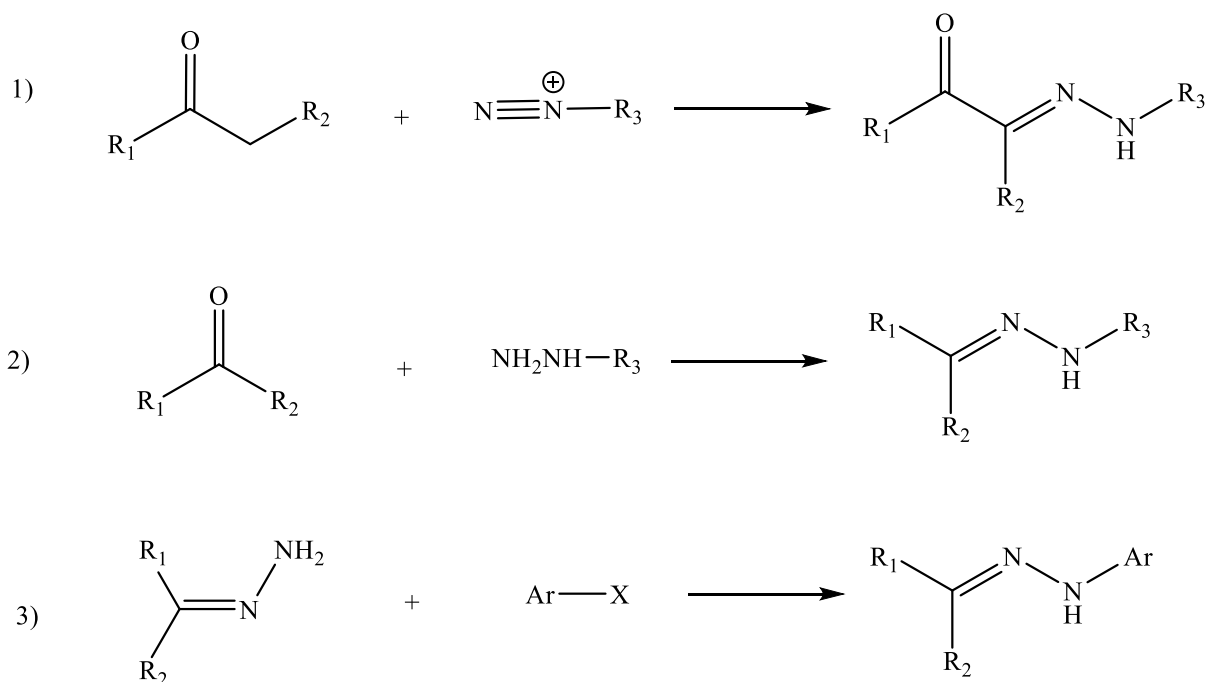
Imini su skupina organskih spojeva opće formule  $R_1N=CR_2R_3$  za koje je karakteristična  $C=N$  veza. Kada je  $R_1=NR_4R_5$ , govorimo o podskupini spojeva koji se nazivaju hidrazoni (slika 1).



Slika 1. Prikaz opće strukturne formule hidrazona

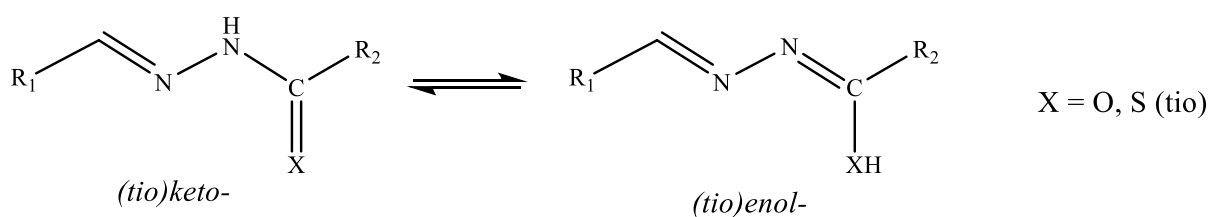
Hidrazoni mogu biti nesupstituirani ili supstituirani, te u slučaju kada je  $R_2=Ar$ ,  $R_5=(C=O)-R_6$  riječ je o aroilhidrazonima. Jednostavni načini pripreve aroilhidrazona, uz karakteristična fizikalna i kemijska svojstva kao što su nukleofilni karakter amino-dušikovih atoma, nukleofilni i elektrofilni karakter imino-dušikovih atoma, konfiguracijska izomerija koja proizlazi iz prirode  $C=N$  veze te u većini slučajeva kiseli (N-H) proton, zaslužni su za širok spektar primjena ovih spojeva.<sup>1</sup>

Zbog strukturne raznolikosti, hidrazoni nalaze primjenu u organskoj sintezi,<sup>2</sup> katalizi,<sup>3</sup> supramolekulskoj kemiji,<sup>4</sup> medicinskoj kemiji<sup>5</sup> i brojnim drugim područjima. Derivati hidrazinopirimidin-5-karbonitrila samo su neki od primjera velike primjenjivosti hidrazona, koji pokazuju značajnu antitumorsku aktivnost prema devet različitih tipova ljudskih tumora.<sup>6</sup> Najčešći načini sinteze hidrazona su reakcija diazonijevih soli s  $\beta$ -ketoesterima ili  $\beta$ -ketokiselinama (Japp-Klingemannova reakcija), kondenzacija aldehida ili ketona i odgovarajućih hidrazida, te reakcija aril-halogenida s nesupstituiranim hidrazonima (shema 1).<sup>1</sup>



Shema 1. Sinteza hidrazona 1) Japp-Klingenmanova reakcija, 2) kondenzacija aldehida / ketona s hidrazidom, 3) reakcija nesupstituiranog hidrazona s aril-halogenidom

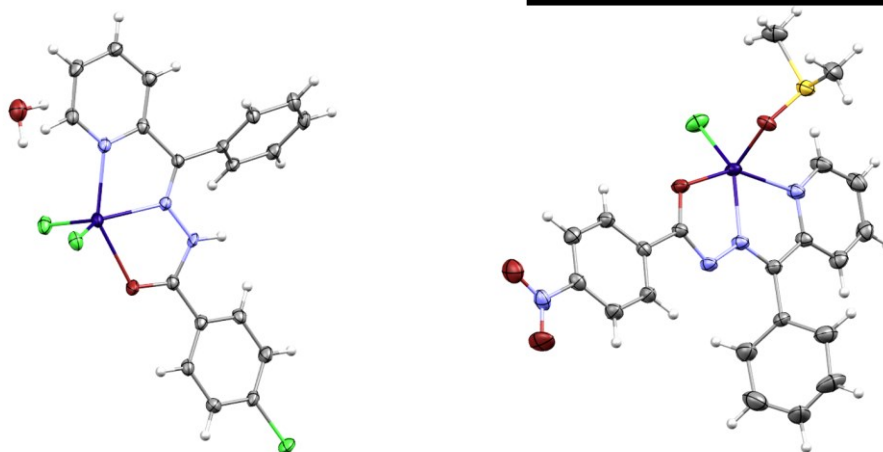
U otopini hidrazona, u stanju ravnoteže su prisutna dva tautomerna oblika, keto- i enol-oblik, dok u čvrstom stanju prevladava keto-oblik (shema 2).<sup>7</sup> Također, zbog ograničene rotacije oko C=N veze postoje *E*- i *Z*-stereoizomeri hidrazona, ali i različiti konformeri koji nastaju rotacijom oko C-N veze.



Shema 2. Prikaz (*tio*)keto- i (*tio*)enol-oblika hidrazonskih liganada

Hidrazoni se često koriste kao ligandi u koordinacijskoj kemiji te se na centre metala mogu vezati na različite načine, kao neutralne molekule ili kao anioni s različitim stupnjem deprotonacije.<sup>8</sup> Neke od primjera koordinacije hidrazonskih liganada na metalni centar predstavljaju kompleksni spojevi [Zn(H<sub>2</sub>BzpClPh)Cl<sub>2</sub>], u kojem se hidrazonski ligand

(H<sub>2</sub>BzpClPh = 2-benzoilpiridin-*p*-klorfenilhidrazon) na Zn(II) veže kao neutralna molekula, te [Zn(2BzpNO<sub>2</sub>Ph)Cl(DMSO)] u kojem se hidrazonski ligand (2BzpNO<sub>2</sub>Ph = 2-benzoilpiridin-*p*-nitrofenilhidrazon) na Zn(II) veže kao monodeprotonirani ligand.<sup>9</sup>



Slika 2. Strukturni prikaz kompleksnog spoja cinka(II) s hidrazonom koji se veže kao 1) neutralni ligand, 2) monodeprotonirani ligand. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog polumjera<sup>9</sup>

Kod hidrazona koji sadrže aromatske prstenove, zamjena funkcionalnih skupina, ili samo njihova položaja, može bitno utjecati na svojstva hidrazona kao liganda. Određeni supstituenti na aromatskom prstenu mogu imati samo steričku ulogu, no mogu i utjecati na afinitet vezanja hidrazona na metalni centar, te i sami sudjelovati u koordinaciji metalnog centra.<sup>10</sup>

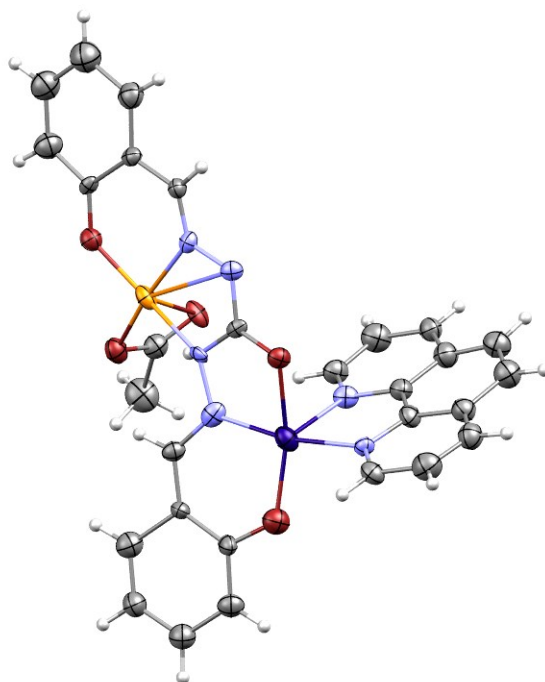
Simetrični disupstituirani (tio)karbonohidrazidi zanimljivi su kao ligandi zbog posjedovanja nekoliko potencijalnih donorskih mjesta. Priređuju se najčešće reakcijom kondenzacije s karbonilnim spojevima, budući da su obje hidrazinske podjedinice podjednako reaktivne. Kao ligandi mogu se vezati u anionskom, ali i u neutralnom obliku. U otopini postoji ravnoteža između (tio)keto- i (tio)enol-oblika, na što može utjecati više faktora kao što su reakcijski uvjeti, priroda metalnog iona i njegovog protuiona, pH otopine i priroda otapala.<sup>11</sup>

Reakcije nastajanja mono(tio)karbonohidrazida primjećene su u reakcijama s acetonom, benzofenonom i benzaldehidom, te nekim njegovim derivatima. Asimetrične disupstituirane karbonohidrazide moguće je prirediti iz monosupstituiranih i iz simetričnih disupstituiranih karbonohidrazida. Jedan od primjera je prekristalizacija 1,5-bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazida u acetonu pri čemu se aceton veže na jednu od hidrazinskih podjedinica tvoreći tako asimetrični disupstituirani karbonohidrazid.<sup>12</sup> Tiokarbonohidrazidi pokazuju veću selektivnost kod nastajanja monohidrazida, pa je jednostavnije prirediti asimetrične disupstituirane tiokarbonohidrazide.<sup>13</sup> Sinteza (tio)karbonohidrazida sa salicilaldehidom i njegovim derivatima provodi se najčešće pri povišenoj temperaturi uz omjer reaktanata 1:2 pri čemu nastaju simetrični disupstituirani produkti.<sup>14</sup> Korištenjem karbonilnih spojeva s dodatnim heteroatomima, otvaraju se nove mogućnosti u obliku potencijalnih veznih mjesta za metalne ione.

## 2.2. Molibden i bakar

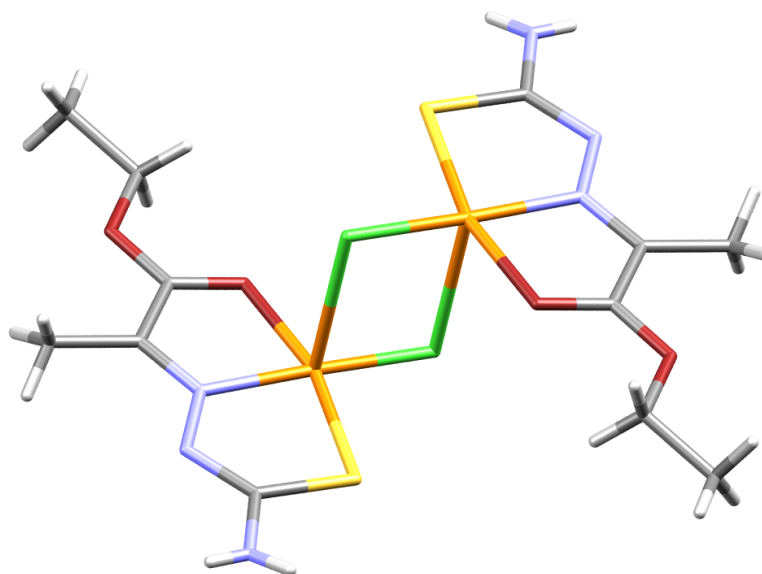
Molibden je kemijski element šeste skupine periodnog sustava elemenata s atomskim brojem 42, dok je bakar element jedanaeste skupine periodnog sustava s atomskim brojem 29. Atom molibdena u osnovnom stanju ima elektronsku konfiguraciju [Kr]  $4d^55s^1$ , dok atom bakra u osnovnom stanju ima elektronsku konfiguraciju [Ar]  $3d^{10}4s^1$ . Koordinacijska kemija molibdena i bakra obuhvaća razne geometrije, koordinacijske brojeve i oksidacijska stanja. Oksidacijska stanja molibdena variraju od -IV do +VI, dok se kod bakra mogu naći oksidacijska stanja od -II do +IV. Oksidacijsko stanje +II kod bakra je povezano s kvadratno-planarnom geometrijom, no poznati su i spojevi u kojima je geometrija tetraedarska, trigonsko-bipiramidalna,<sup>15</sup> ili čak oktaedarska zbog utjecaja Jahn-Tellerovog efekta.<sup>16</sup> Najstabilnije oksidacijsko stanje molibdena, +VI, najčešće ima koordinaciju oktaedra,<sup>17</sup> dok se kod drugih oksidacijskih stanja mogu pojaviti i drugi koordinacijski poliedri, kao što je na primjer kvadratna piramida u molibdenskom kofaktoru enzima ksantin oksidoreduktaze.<sup>18</sup> Uglavnom je poznato da aktivna mjesta proteina, tj. metaloenzima mogu stabilizirati manje zastupljena oksidacijska stanja metalnih iona, te posjedovati neuobičajene koordinacijske brojeve (primjerice, Mo(III) i Mo(V) FeMo kofaktoru molibden-ovisnih dehidrogenaza).<sup>19</sup> Zbog važne uloge u metaloenzimima, odgovornim za katalizu brojnih biokemijskih reakcija, sve se više istražuju kompleksni spojevi bakra i molibdena koji bi imitirali enzime. Neki od enzima koji sadrže molibden su

dehidrogenaze, oksidaze i reduktaze, dok uz već navedene bakar nalazimo i u nekim hidrolazama, oksigenazama i dismutazama. Sve se više istražuju i heteronuklearni kompleksni spojevi koji sadrže više različitih metalnih centara, s ciljem oponašanja nekih izrazito važnih bioloških sustava kao što su FeMo kofaktor ili feritin, ali i zbog uzajamnog utjecaja različitih metalnih centara u živim sustavima (primjerice međudjelovanje bakra i elemenata u tragovima kao što je molibden, kao što je npr. oksidacija bakrova(I) u bakrov(II) ion u metaloproteinu tioneinu uz pomoć  $\text{MoS}_4^{2-}$  vrsta).<sup>20</sup> Jedan od primjera mješovitih metalnih kompleksa je i  $[\text{Zn}(\text{o-phen})\text{LCu}(\text{OAc})] \times 0.5\text{H}_2\text{O} \times 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ , (slika 3) ( $\text{H}_4\text{L} = 1,5\text{-bis}(2\text{-hidroksibenziliden})\text{karbonohidrazid}$ ) koji ima svojstvo vezanja DNA, kao i cijepanja nukleinskih kiselina što potencijalno može imati utjecaj na tumorske stanice.<sup>21</sup>



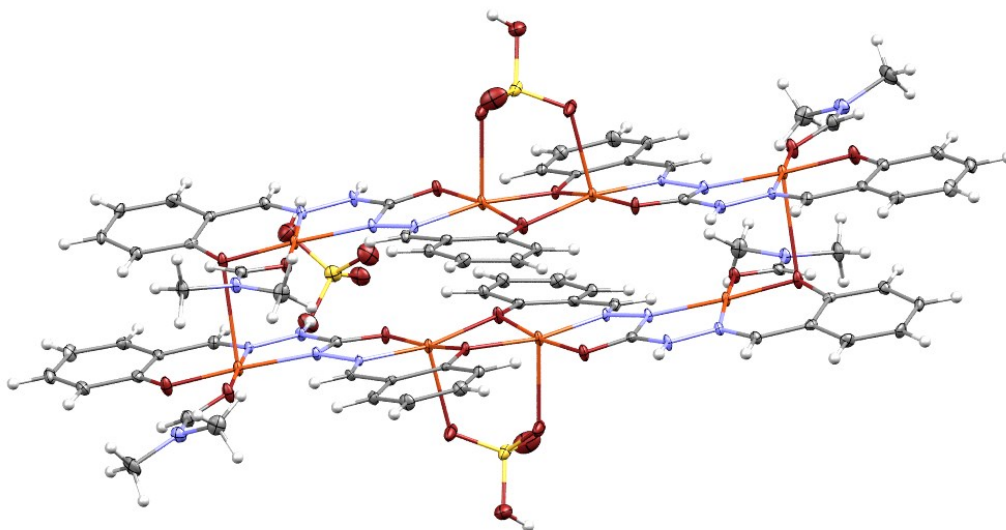
Slika 3. Strukturni prikaz mješovitog kompleksnog spoja cinka(II) (obojan tamnoplavo) i bakra(II) (obojan narančasto) s 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazidom. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog polumjera<sup>21</sup>

Postoje razne vrste kompleksnih spojeva bakra(II) s tridentatnim ligandima među kojima su dinuklearne vrste koje zbog premoštenja preko kisikovog atoma posjeduju neuobičajeno niske magnetske momente. Osim premoštenja preko kisikovog atoma neke anionske vrste (npr.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  ili  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), dinuklearni kompleksni spojevi mogu nastati međusobnim koordiniranjem dviju mononuklearnih jedinki preko metalnog centra i iona koordiniranog na četvrto koordinacijsko mjesto, npr.  $\text{Cl}^-$  (slika 4).<sup>22</sup>



Slika 4. Strukturni prikaz kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{ept})\text{Cl}]_2$ ,  
Hept = etilpiruvat tiosemikarbazon<sup>22</sup>

Nadalje, ukoliko se prilikom pripreve u reakcijsku smjesu doda baza kao što je piridin, 2,2'-bipiridin ili 1,10-fenantrolin, može doći do koordinacije istih na metalni centar čime nastaju tetra- ili pentakoordinirani monomerni kompleksni spojevi.<sup>23,24</sup> Također, ne smije se zanemariti utjecaj protuiona iz ishodne bakrove(II) soli, koji ima značajan utjecaj kako na sam sastav kompleksnog spoja, tako i na njegovo pakiranje. Anioni poput  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ili  $\text{HSO}_4^-$  uključeni su u sastav kompleksnog spoja kao koordinirajući anioni (mogu biti i premošćujući) ili anioni za kompenzaciju naboja. Premošćenjem metalnih centara mogu nastati i tetranuklearni kompleksni spojevi koji dalje povezivanjem mogu tvoriti oktanuklearne kompleksne katione (slika 5).<sup>25</sup>



Slika 5. Strukturni prikaz oktanuklearnog kompleksnog kationa bakra(II) s 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazidom kao ligandom. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog polumjera<sup>25</sup>

Kompleksni spojevi bakra(II) s različito (de)protoniranim tridentatnim ligandima mogu se pripremiti promjenom pH reakcijske smjese.<sup>26</sup> Daljnjim povezivanjem kompleksnih spojeva vodikovim vezama i  $\pi$ - $\pi^*$  interakcijama dolazi do stvaranja 1D, 2D i 3D strukturnih motiva koji imaju potencijalnu primjenu u područjima katalize, inkluzijske kemije, spremnika plinova i brojnim drugim.<sup>27</sup>

Prilikom karakterizacije kompleksnih spojeva bakra(II) s tridentatnim *ONS* ligandima pomoću infracrvene spektroskopije trebalo bi obratiti pažnju na nastanak novih vrpce koje potječu od istezanja Cu–S i Cu–O veza, a nalaze se pri oko 420  $\text{cm}^{-1}$ , tj. 550  $\text{cm}^{-1}$ . Te vrpce indiciraju sudjelovanje sumporovog, tj. kisikovog atoma u koordinaciji na metalni centar.<sup>28</sup>

Kompleksni spojevi molibdena(VI) s *ONS* i *ONO* donorima najčešće se klasificiraju kao monomeri ( $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{D})]$ ), dimeri ( $[\text{MoO}_2(\text{L})]_2$ ), linearni ( $[\text{MoO}(\mu\text{-O})(\text{L})]_n$ ,  $n = 3, 4, \dots$ ) i ciklički polimeri ( $[\text{MoO}(\mu\text{-O})(\text{L})]_n$ ,  $n = 3, 4$ ), pri čemu L predstavlja dvostruko deprotonirani

tridentatni ligand, a D donornu molekulu koordiniranu na šesto koordinacijsko mjesto (npr. voda, metanol, etanol, piridin, 4,4'-bipiridin; slika 4).<sup>29,30</sup>



Slika 6. Koordinacijska geometrija monomernih, dimernih, linearnih polimernih, cikličkih polimernih kompleksnih spojeva molibdena(VI)

Molibden se u koordinacijskim spojevima često pojavljuje u obliku  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  jedinki što olakšava karakterizaciju kompleksnih spojeva infracrvenom spektroskopijom zbog karakterističnih vrpca pri  $950\text{ cm}^{-1}$  i  $890\text{ cm}^{-1}$ , koje odgovaraju simetričnom i antisimetričnom istežanju Mo=O veze, dok dimerni i polimerni kompleksni spojevi uz to sadrže i intenzivnu vrpca u području od  $800$  do  $850\text{ cm}^{-1}$  koja je posljedica Mo=O $\cdots$ Mo=O interakcija.<sup>31</sup>

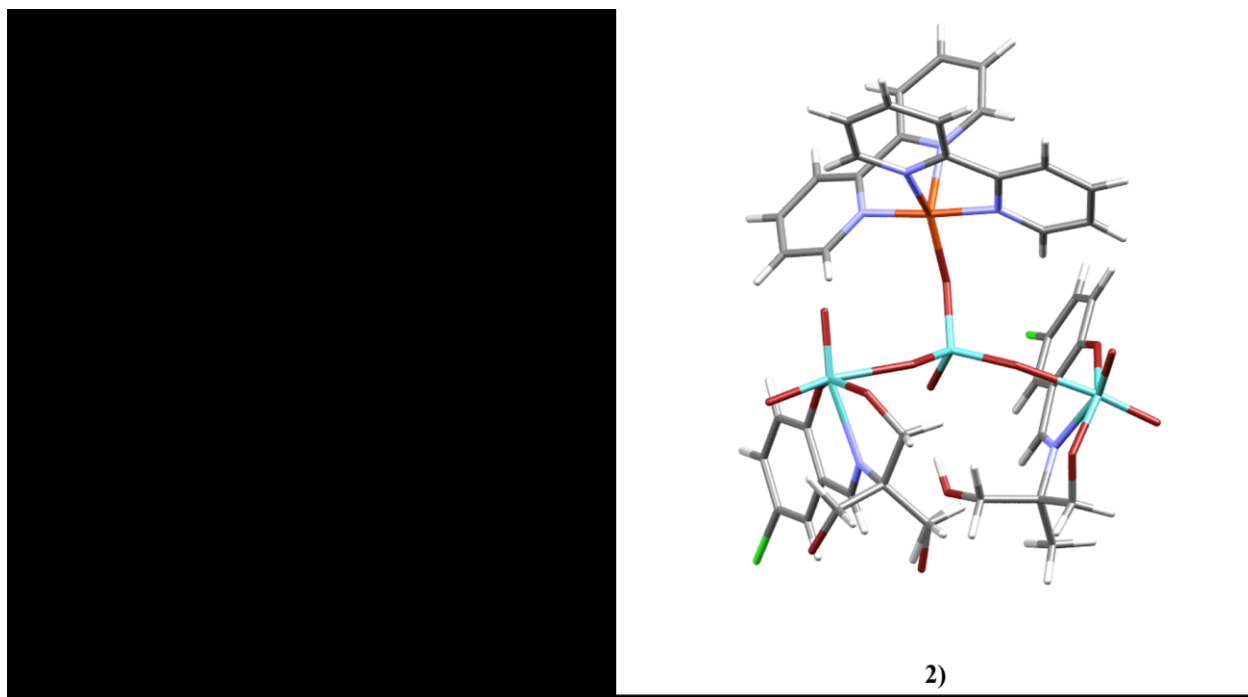
### 2.3. Kompleksni spojevi Cu(II) i Mo(VI) s hidrazonskim ligandima

Priprava kompleksnih spojeva bakra i molibdena najčešće se provodi direktnim vezanjem tridentatnog liganda na metalni centar, a kao izvor  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{cis-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  najčešće se koriste  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ . Ligand se kod aroilhidrazona tridentatno koordinira na metalni centar preko fenolnog kisikovog, iminskog dušikovog i (tio)enolnog kisikovog tj. sumporovog



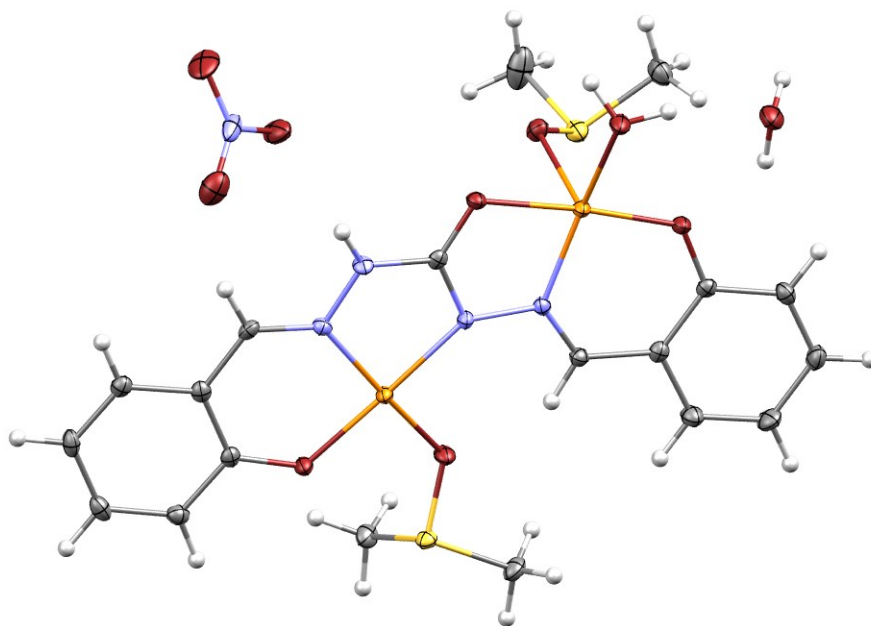
atoma. Vezanjem donorne molekule (D), postiže se oktaedarska/kvadratna-planarna koordinacija oko metalnog centra u monomernim kompleksnim spojevima, dok kod dinuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI) šesto koordinacijsko mjesto najčešće zauzima terminalni kisikov atom. Dimerizacija, odnosno polimerizacija mogu se odvijati i preko atoma susjednih molekula kompleksnih spojeva ukoliko ligand posjeduje funkcionalne skupine preko kojih se može odvijati polimerizacija/dimerizacija (npr. dimerizacija preko metalnog centra i kisikovih atoma hidroksilne skupine). Dimerizacija i polimerizacija kompleksnih spojeva najčešće se odvijaju u uvjetima kada se kao otapala koriste slabi donori (npr. aceton ili acetonitril).

Pretragom baze podataka „Cambridge Structural Database“ (CSD) pronađene su strukture liganada korištenih u ovom radu, kao i nekoliko kompleksnih spojeva navedenih liganada s bakrom, molibdenom, vanadijem i niklom. Također je pronađena struktura mješovitog kompleksnog spoja bakra(II) i molibdena(VI) sa Schiffovom bazom  $H_2L = 2-[(5\text{-klor-2-hidroksibenziliden)amino}]-2\text{-metil-propan-1,3-diol}$ . U strukturi se nalazi trinuklearna jedinica  $[Mo_3O_8]^{2-}$  koordinativno vezana na  $[Cu(bpy)]^{2+}$  ion. Molibdenski dio strukture može se opisati kao tri okso-premoštena metalna centra sačinjena od jednog tetraoksomolibdatnog aniona i dvije heksakoordinirane  $MoO_2L$  podjedinice. Dva kisikova atoma tetraoksomolibdatnog aniona premošćuju molibdenske centre dok jedan premošćuje molibdenov i bakrov atom, tvoreći tako trigonsko-bipiramidalnu koordinaciju oko bakrovog(II) centra (slika 7).<sup>32</sup>



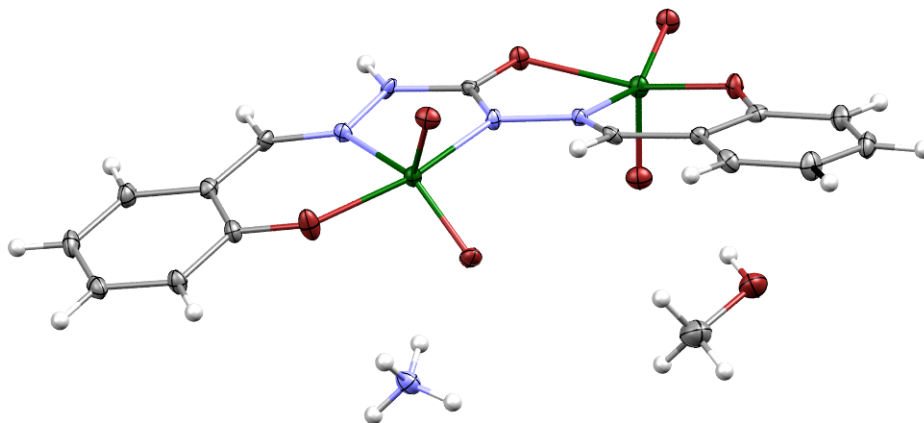
Slika 7. Prikaz 1) strukturne formule, 2) molekulske strukture heteronuklearnog kompleksnog spoja bakra(II) i molibdena(VI) s 2-[(5-klor-2-hidroksibenziliden)amino]-2-metil-propan-1,3-diolom kao ligandom<sup>32</sup>

U slučaju kompleksnog spoja **H<sub>4</sub>L** (1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid) liganda s bakrom(II) radi se o dinuklearnom kompleksnom spoju u kojem se ligand nalazi u *anti*-konformaciji. Jedan od bakrovih(II) atoma u kompleksnom spoju ima kvadratno-planarnu, dok drugi ima kvadratno-piramidalnu koordinacijsku geometriju. Kvadratno-planarni metalni centar osim *ONN* donornim atomima liganda koordiniran je i molekulom dimetilsulfoksida, dok je kvadratno piramidalni metalni centar koordiniran *ONO* donornim atomima liganda te molekulom dimetilsulfoksida i molekulom vode. Ukupni naboj jedinice kompenzira nitratni anion. Također, spoj kristalizira kao monohidrat (slika 8).<sup>25</sup>



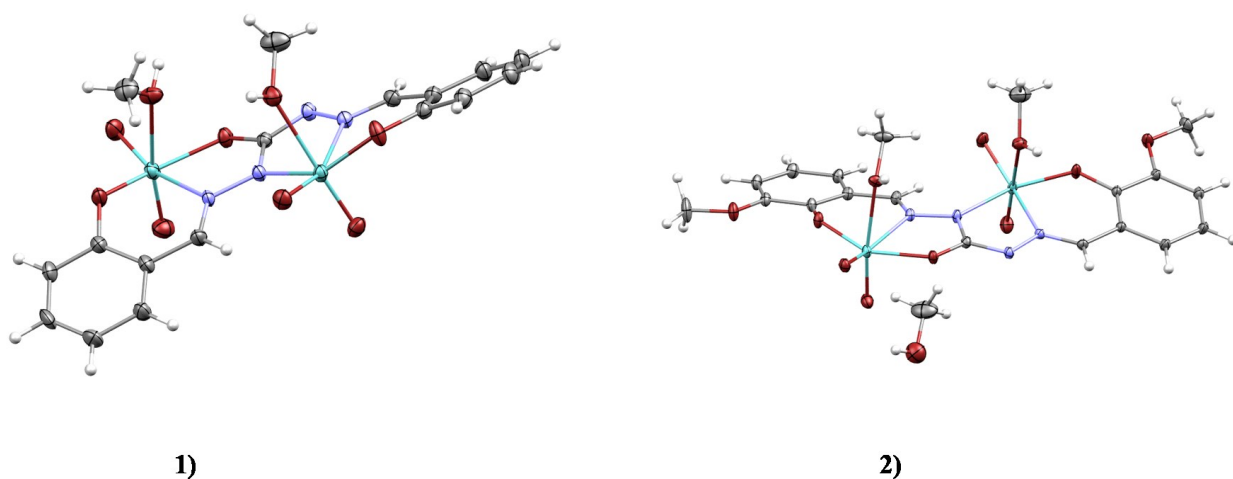
Slika 8. Strukturni prikaz kompleksnog spoja bakra(II) s **H<sub>4</sub>L** ligandom. Atom bakra(II) obojan je narančasto. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog polumjera<sup>25</sup>

Isti ligand s dvije *cis*-dioksovanadijeve(V) jezgre tvori kompleksni spoj s pentakoordiniranim vanadijev(V) atomom, od čega tri koordinacijska mjesta čine *ONO* tj. *ONN* donorni atomi liganda dok ostala dva zauzimaju kisikovi atomi *cis*-{VO<sub>2</sub>}<sup>+</sup> jezgre. Ukupni naboj jedinice kompenziran je amonijevim ionom, a spoj kristalizira kao metanolni solvat (slika 9).<sup>33</sup>



Slika 9. Strukturni prikaz kompleksnog spoja vanadija(V) s **H4L** ligandom. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog polumjera<sup>33</sup>

U dinuklearnim kompleksnim spojevima molibdena(VI) s ligandima **H4L** (1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid) i **H4L<sup>3OMe</sup>** (1,5-bis(2-hidroksi-3 metoksibenziliden)karbonohidrazid), ligand je koordiniran kao tetraanion u enol-imino tautomernoj formi. Ligand se nalazi u *anti*-konformaciji koordinirajući metalne centre *ONO* i *ONN* donornim atomima. Ion molibdena(VI) vezan je u obliku *cis*-{MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> kationa te se nalazi u deformiranom oktaedarskom okruženju, kojeg opisuju donorni atomi liganda te kisikovi atomi molekula metanola. Kompleksni spoj molibdena(VI) s **H4L<sup>3OMe</sup>** ligandom kristalizira kao metanolni solvat (slika 10).<sup>34</sup>



Slika 10. Strukturni prikaz kompleksnih spojeva molibdena(VI) s 1)  $\text{H}_4\text{L}$  i 2)  $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OMe}}$  ligandima. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog polumjera.<sup>34</sup>

### § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Komercijalno dostupne kemikalije korištene u sintezi ishodnih spojeva jesu: amonijev heptamolibdat tetrahidrat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , *Kemika*), pentan-2,4-dion ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , *Kemika*), dušična kiselina, 65% ( $\text{HNO}_3$ , *Sigma-Aldrich*), bakrov(II) klorid dihidrat ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Kemika*), natrijev acetat trihidrat ( $\text{NaOCOCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , *Kemika*), etanol ( $\text{EtOH}$ , *Sigma-Aldrich*), metanol ( $\text{MeOH}$ , *Sigma-Aldrich*), acetonitril ( $\text{MeCN}$ , *Sigma-Aldrich*), aceton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , *Kemika*), 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ , *Sigma-Aldrich*), 2-hidroksibenzaldehid ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , *Sigma-Aldrich*), karbonohidrazid ( $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$  *Alfa Aesar*), tiokarbonhidrazid ( $\text{CH}_6\text{N}_4\text{S}$ , *Alfa Aesar*).

IR spektroskopska analiza provedena je na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru opremljenim s dijamantnim ATR dodatkom, u području valnih brojeva od  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Za obradu i analizu spektara korišteni su programi *Spectrum v10.4.2.279* i *SpectraGryph v1.2.14*.

Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) provedena je na instrumentu Mettler-Toledo DSC823. Mjerenja su provedena u struji dušika uz brzinu zagrijavanja  $10\text{ °C/min}$  u standardnim aluminijskim posudicama. Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od  $25$  do  $400\text{ °C}$ . Rezultati su obrađeni programom Mettler STARe v16.20.

Termogravimetrijska (TGA) analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/DSC 3+. Mjerenja su provedena u struji kisika uz brzinu zagrijavanja  $10\text{ °C/min}$  u posudicama od aluminijevog oksida. Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od  $25$  do  $600\text{ °C}$ . Rezultati su obrađeni programom Mettler STARe v16.20.

Snimanje uzoraka metodom difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku provedeno je na automatskom difraktometru Panalytical Aeris. Za prikupljanje i obradu podataka koristio se programski paket *PANalytical Data Collector*. Uzorak je postavljen na nosač od silicija, a kutno područje snimanja bilo je u rasponu  $2\theta$  vrijednosti od  $5^\circ\text{--}50^\circ$ . Intenzitet difraktiranog zračenja praćen je kontinuirano uz kutnu brzinu od  $0,15\text{ °/s}$  i ekspoziciju od  $0,04\text{ s}$  po koraku. Podatci su obrađeni pomoću programa *DiffractionWD 1.3.0.1*.

Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu provedena je difraktometrom Oxford Diffraction Xcalibur 3 uz  $\text{Mo K}\alpha$  zračenje i CCD Sapphire 3 detektor.

Tekućinom potpomognuto mljevenje uzoraka (LAG - *Liquid Assisted Grinding*) provedeno je u Retsch MM200 mlinu s teflonskim (12,5 mL) i čeličnim (5,5 mL) posudama za mljevenje, s po jednom teflonskom ( $d = 8$  mm) ili čeličnom ( $d = 6$  mm) kuglicom.

Jednodimenzijski ( $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ - DEPTq) i dvodimenzijski (COSY, HSQC, HMBC) spektri nuklearne magnetske rezonancije (NMR) snimljeni su pomoću Bruker Avance III HD spektrometra pri 400 MHz koji je opremljen sa 5 mm PA BBI 1H/D-BB Z-GRAD sandom. Sva mjerenja provedena su na temperaturi od 298 K koristeći standardne Brukerove programe. Kao otapalo korišten je DMSO- $d_6$ , a kemijski pomaci izraženi su prema tetrametilsilanu ( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , TMS) kao unutarnjem standardu u ppm vrijednostima, dok su spektri  $^{13}\text{C}$  kalibrirani prema srednjem signalu otapala. Dobiveni spektri su obrađeni i analizirani u programu MestReNova.

### 3.1. Priprava polaznih spojeva

#### 3.1.1. Sinteza dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI) $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]^{35}$

U vodenu otopinu amonijeva heptamolibdata tetrahidrata,  $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$  (3 g u 15 mL) doda se pentan-2,4-dion ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , 4 mL) uz snažno miješanje. U otopinu se uz miješanje dokapava 10 %-tna vodena otopina dušične kiseline do pH vrijednosti 3,5. Nastala smjesa ostavi se stajati pola sata u mraku nakon čega se dobiveni žuti talog odfiltrira uz vakuum preko Büchnerovog lijevka, ispere s hladnom vodom i etanolom te osuši uz vakuum. Dobiveni žuti prah čuva se u zatamnjenoj posudi, zaštićenoj od svjetla. Priređeno je 0,654 g spoja ( $\eta = 81\%$ ). IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2915  $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ ; 1582  $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1499  $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1356  $\delta(\text{CH}_3)$ ; 1263  $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ ; 932, 903  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ .

#### 3.1.2. Priprava bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II), $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]^{36}$

U Erlenmeyerovoj tikvici se priredi vodena otopina bakrova(II) klorida dihidrata (1 g u 6 mL). U tu se otopinu tijekom dvadesetak minuta dodaje kap po kap i uz stalno miješanje metanolna otopina pentan-2,4-diona (1,25 mL u 2,5 mL metanola), a potom vodena otopina natrijeva acetata trihidrata (2,83 g u 5 mL). Smjesa se grije oko 15 min pri 80 °C na vodenoj kupelji. Otopina se zatim ohladi do sobne temperature, a potom hlađenje dovrši u ledenoj kupelji. Nastali modrosivi produkt se filtrira, ispere hladnom vodom te suši uz vakuum. Priređeno je 1,140 g spoja ( $\eta = 74\%$ ).

IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 1575  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1520  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 2924, 1405  $\nu(\text{C}-\text{H})$ , 453  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ .

### 3.1.3. Sinteza liganda 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazida ( $H_4L^{3OMe}$ )

U okrugloj tikvici od 250 mL otopi se uz zagrijavanje i miješanje 0,517 g (5,7 mmol) karbonohidrazida ( $CH_6N_4O$ ) u 150 mL metanola. U dobivenu otopinu doda se 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (1,746 g, 11,4 mmol). Dobivena otopina se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 2 sata nakon čega se ostavi stajati do pojave bijelog taloga koji se profiltrira. Priređeno je 1,338 g spoja ( $\eta = 66\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D1, dok je DSC termogram prikazan na slici D2. IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3190  $\nu(O-H)$ ; 3287  $\nu(N-H)$ ; 3095  $\nu(C-H)$ ; 1691  $\nu(C=O)_{keto}$ ; 1610  $\nu(C=N)_{imin}$ ; 1579  $\nu(C=C)_{ar}$ ; 1248  $\nu(C_{ar}-O)$ . U DSC termogramu prisutan je endotermni minimum taljenja na 209,3 °C (početak taljenja), energije 34,5 kJ mol<sup>-1</sup>.

### 3.1.4. Sinteza liganda 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazida ( $H_4T^{3OMe}$ )

U okrugloj tikvici od 250 mL otopi se uz zagrijavanje i miješanje 0,553 g (5,2 mmol) tiokarbonohidrazida ( $CH_6N_4O$ ) u 150 mL metanola. U dobivenu otopinu doda se 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (1,586 g, 10,4 mmol). Dobivena otopina se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 2 h tijekom čega dolazi do pojave blijedo žutog produkta koji se nakon završetka reakcije profiltrira. Priređeno je 1,480 g spoja ( $\eta = 76\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D3, dok je DSC termogram prikazan na slici D4. IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3290, 3238  $\nu(N-H)$ ; 3000  $\nu(C-H)$ ; 1220  $\nu(C=S)$ ; 1610  $\nu(C=N)_{imin}$ ; 1577  $\nu(C=C)_{ar}$ ; 1249  $\nu(C_{ar}-O)$ . U DSC termogramu prisutan je endotermni minimum taljenja na 212,75 °C (početak taljenja), energije 65,2 kJ mol<sup>-1</sup>.

### 3.1.5. Sinteza liganda 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida ( $H_4L$ )

U okrugloj tikvici od 250 mL otopi se uz zagrijavanje i miješanje 0,519 g (5,7 mmol) karbonohidrazida ( $CH_6N_4O$ ) u 150 mL metanola. U dobivenu otopinu doda se 2-hidroksibenzaldehid (1,2 mL,  $\rho = 1,17 g mL^{-1}$ , 11,4 mmol). Dobivena otopina se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 2 h nakon čega se ostavi stajati do pojave bijelog taloga koji se profiltrira. Priređeno je 0,998 g spoja ( $\eta = 59\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D5, dok je DSC termogram prikazan na slici D6. IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3161  $\nu(O-H)$ ; 3241  $\nu(N-H)$ ; 3098  $\nu(C-H)$ ; 1697  $\nu(C=O)_{keto}$ ; 1616  $\nu(C=N)_{imin}$ ;



1557  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ ; 1272  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ . U DSC termogramu prisutan je endotermni minimum taljenja na 231,26 °C (početak taljenja), energije 41,5 kJ mol<sup>-1</sup>

### 3.1.6. Sinteza liganda 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)tiokarbonhidrazida (**H<sub>4</sub>T**)

U okrugloj tikvici od 250 mL otopi se uz zagrijavanje i miješanje 0,509 g (4,3 mmol) tiokarbonhidrazida (CH<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O) u 150 mL metanola. U dobivenu otopinu doda se 2-hidroksibenzaldehid (1,0 mL,  $\rho = 1,17 \text{ g mL}^{-1}$ , 9,6 mmol). Dobivena otopina se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 2 h tijekom čega dolazi do pojave svjetlosivog produkta koji se nakon završetka reakcije profiltrira. Priređeno je 0,975 g spoja ( $\eta = 72\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D8, dok je DSC termogram prikazan na slici D9. IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3168  $\nu(\text{O}-\text{H})$ ; 3206,  $\nu(\text{N}-\text{H})$ ; 3038  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ; 1614  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$ ; 1575  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ ; 1250  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 1218  $\nu(\text{C}=\text{S})$ . U DSC termogramu prisutan je endotermni minimum taljenja na 196,31 °C (početak taljenja), energije 58,2 kJ mol<sup>-1</sup>. NMR pomaci (<sup>1</sup>H, DMSO)  $\delta / \text{ppm}$ : 12,2-11,8 (d, 2H, H-N, **m, n**), 11,8-11,5 (s, 1H, H-O, **l**), 10,3-9,9 (s, 1H, H-O, **k**), 8,9-8,4 (d, 2H, H-C, **e, i**), 8,2-7,9 (s, 1H, H-C, **a**), 7,5-7,4 (s, 1H, H-C, **j**), 7,4-7,2 (t, 2H, H-Ar, **d**), 7,1-6,8 (m, 4H, H-Ar, **c, f, g, h**); (13C, DMSO)  $\delta / \text{ppm}$ : 174,9 (**15**), 157,8 (**7**), 156,3 (**13**), 149,9 (**1, 14**), 141,7 (**6**), 141,2 (**2, 8**), 132,1 (**5**), 131,9 (**11**), 130,9 (**3**), 127,2 (**9**), 119,6 (**12**), 117,1 (**4**), 116,6 (**10**).

## 3.2. Priprava kompleksnih spojeva s H<sub>4</sub>L<sup>3OMe</sup> ligandom

### 3.2.1. Priprava kompleksnog spoja [CuMoO<sub>2</sub>(L<sup>3OMe</sup>)(MeOH)<sub>2</sub>]

0,051 g (0,14 mmol) prethodno priređenog (H<sub>4</sub>L<sup>3OMe</sup>) liganda se stavi u tikvicu od 100 mL u 50 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U suspenziju se doda 0,046 g (0,14 mmol) [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] i 0,037 g (0,14 mmol) [Cu(acac)<sub>2</sub>]. Maslinasto zelena suspenzija se refluxira 3 h. Nastali maslinasto zeleni talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,047 g kompleksnog spoja [CuMoO<sub>2</sub>(L<sup>3OMe</sup>)(MeOH)<sub>2</sub>] ( $\eta = 55\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D10, a TG krivulja na slici D11.

IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3217  $\nu(\text{O}-\text{H})$ ; 3002, 1450  $\nu(\text{C}-\text{H})$ , 1601  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imin}}$ ; 1548  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ ; 1246  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 732, 442  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ ; 944  $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo}=\text{O})$ ; 908  $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo}=\text{O})$ ;  
 TG:  $w_{\text{t}}(\text{MeOH}, [\text{CuMoO}_2(\text{L}^{\text{3OMe}})(\text{MeOH})_2]) = 10,5\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{MeOH}, [\text{CuMoO}_2(\text{L}^{\text{3OMe}})(\text{MeOH})_2]) = 9,4\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Cu}, [\text{CuMoO}_2(\text{L}^{\text{3OMe}})(\text{MeOH})_2]) = 13,0\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Mo}, [\text{CuMoO}_2(\text{L}^{\text{3OMe}})(\text{MeOH})_2]) = 23,6\%$ ,  $w_{\text{eksp.}}(\text{Cu}+\text{Mo}, [\text{CuMoO}_2(\text{L}^{\text{3OMe}})(\text{MeOH})_2]) = 33,5\%$ .

### 3.2.2. Priprava kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]$

0,050 g (0,14 mmol) prethodno priređenog  $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OMe}}$  stavi se u okruglu tikvicu od 100 mL u 50 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo. U otopinu se doda 0,046 g (0,14 mmol)  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ . Žuta otopina se refluksira 3 h. Nastali narančasti kristali se profiltriraju i suše na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,036 g kompleksnog spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]$  ( $\eta = 38\%$ ). Isti postupak ponovljen je s dodatkom ekvimolarne količine 4,4'-bipiridina u reakcijsku smjesu.

IR spektar spoja prikazan je na slici D12, difraktogram praha (usporedba s difraktogramom praha kompleksnog spoja dobivenog dodatkom ekvimolarne količine 4,4'-bipiridina u reakcijsku smjesu) na slici D13, a TG krivulja na slici D14.

IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3479  $\nu(\text{O-H})$ ; 3008  $\nu(\text{C-H})$ ; 1593  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1563  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1257  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 935  $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo=O})$ ; 903  $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo=O})$ ; TG:  $w_{\text{t}}(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]) = 9,5\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]) = 11,3\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]) = 42,7\%$ ,  $w_{\text{eksp.}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]) = 37,8\%$

### 3.2.3. Priprava kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})]_n$

0,052 g (0,07 mmol) prethodno priređenog  $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OMe}}$  se stavi u okruglu tikvicu od 100 mL u 30 mL acetonitrila te se zagrijava uz povratno hladilo. U otopinu se doda 0,006 g (0,035 mmol) 4,4'-bipiridina i 0,023 g (0,07 mmol)  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ . Žuta otopina se refluksira 2 h. Nastali smeđi talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,097 g kompleksnog spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})]_n$  ( $\eta = 23\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D15, a TG krivulja na slici D16.

IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3215  $\nu(\text{O-H})$ ; 3022  $\nu(\text{C-H})$ ; 1590  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1564  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1252  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 943  $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo=O})$ ; 909  $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo=O})$ ; TG:  $w_{\text{t}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})]_n) = 47,2\%$ ,  $w_{\text{eksp.}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})]_n) = 42,6\%$

## 3.3. Priprava kompleksnih spojeva s $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$ ligandom

### 3.3.1. Priprava kompleksnog spoja $[\text{Cu}_2(\text{HT}^{3\text{OMe}})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]$

0,094 g (0,25 mmol) prethodno priređenog  $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$  liganda se stavi u okruglu tikvicu od 100 mL u 50 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U suspenziju se doda 0,1315 g (0,50 mmol)  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Zelena suspenzija se miješa na miješalici i refluksira 1,5 h.

Nastali maslinasto zeleni talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,089 g kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{HT}^{3\text{OMe}})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\eta = 56\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D17, a TG krivulja na slici D18.

IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3308  $\nu(\text{O-H})$ ; 2941, 1447  $\nu(\text{C-H})$ , 1601  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1548  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1244  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 731, 437  $\nu(\text{Cu-S})$ ; TG:  $w_{\text{t}}(\text{H}_2\text{O}, [\text{Cu}_2(\text{HT}^{3\text{OMe}})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 4,5\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{H}_2\text{O}, [\text{Cu}_2(\text{HT}^{3\text{OMe}})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 5,7\%$ ,

$w_{\text{t}}(\text{Cu}, [\text{Cu}_2(\text{HT}^{3\text{OMe}})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 23,3 \%$ ,  $w_{\text{eksp.}}(\text{Cu}, [\text{Cu}_2(\text{HT}^{3\text{OMe}})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 25,1 \%$

### 3.3.2. Priprava kompleksnog spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$

0,055 g (0,15 mmol) prethodno priređenog  $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$  liganda se stavi u okruglu tikvicu od 100 mL u 50 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U suspenziju se doda 0,073 g (0,30 mmol)  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ . Zelena suspenzija se miješa na miješalici i refluksira 1,5 h. Nastali talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,031 g kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$  ( $\eta = 44\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D19, a TG krivulja na slici D20.

IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3317  $\nu(\text{O-H})$ ; 3161  $\nu(\text{N-H})$ ; 2935, 1448  $\nu(\text{C-H})$ , 1605  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1551  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1246  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 729, 432  $\nu(\text{Cu-O})$ ; TG:  $w_{\text{t}}(\text{MeOH}, [\text{Cu}(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]) = 6,8\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{MeOH}, [\text{Cu}(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]) = 4,1\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Cu}, [\text{Cu}(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]) = 13,5 \%$ ,  $w_{\text{eksp.}}(\text{Cu}, [\text{Cu}(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]) = 16,9 \%$

### 3.3.3. Priprava kompleksnog spoja $[\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]$

0,095 g (0,25 mmol) prethodno priređenog  $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$  liganda se stavi u okruglu tikvicu od 100 mL u 50 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U suspenziju se doda 0,102 g (0,50 mmol)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ . Zelena suspenzija se miješa na miješalici i refluksira 2,5 h. Nastali talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,092 g kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\eta = 69\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D21, a TG krivulja na slici D22.

IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3146  $\nu(\text{O-H})$ ; 2933, 1435  $\nu(\text{C-H})$ , 1597  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1543  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1242  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 730, 427  $\nu(\text{Cu-O})$ ; TG:  $w_{\text{t}}(\text{H}_2\text{O}, [\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 6,7\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{H}_2\text{O}, [\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 6,0\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Cu}, [\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 29,8 \%$ ,  $w_{\text{eksp.}}(\text{Cu}, [\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 32,5 \%$

### 3.3.4. Priprava kompleksnog spoja $[MoO_2(H_2T^{3OMe})]_2$

0,042 g (0,11 mmol) prethodno priređenog  $H_4T^{3OMe}$  liganda se stavi u čašu od 150 mL u 15 mL acetona. U suspenziju se doda 0,037 g (0,11 mmol)  $[MoO_2(acac)_2]$ . Narančasta suspenzija se miješa na tresilici 4 h. Stajanjem iz otopine nastaju crvenonarančasti kristali koji se profiltriraju i suše na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,019 g kompleksnog spoja  $[MoO_2(H_2T^{3OMe})]_2$  ( $\eta = 31\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D24, a TG krivulja na slici D25.

IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3431  $\nu(O-H)$ ; 3167  $\nu(N-H)$ ; 3050  $\nu(C-H)$ ; 1590  $\nu(C=N)_{imin}$ ; 1562  $\nu(C=C)_{ar}$ ; 1254  $\nu(C_{ar}-O)$ ; 937  $\nu_{sim.}(Mo=O)$ ; 895  $\nu_{asim.}(Mo=O)$ ; TG:  $w_t(Mo, [MoO_2(H_2T^{3OMe})]_2) = 25,8\%$ ,  $w_{eksp.}(Mo, [MoO_2(H_2T^{3OMe})]_2) = 25,2\%$ . NMR pomaci ( $^1H$ , DMSO)  $\delta$  / ppm: 8,72-8,64 (s, 1H, H-C, **a**), 8,64-8,58 (s, 1H, H-C, **k**), 7,31-7,17 (m, 4H, H-Ar, **b**, **e**, **g**, **i**), 7,07-6,95 (td, 2H, H-Ar, **c**, **h**), 3,84-3,76 (s, 6H, H<sub>3</sub>-C, **f**, **j**); ( $^{13}C$ , DMSO)  $\delta$  / ppm: 171,7 (**9**), 153,1 (**1**), 150,9 (**17**), 149,7 (**6**), 148,7 (**14**), 148,2 (**16**), 125,4 (**3**, **11**), 122,0 (**13**), 121,6 (**2**, **10**), 121,5 (**5**), 117,6 (**4**), 116,9 (**12**), 56,4 (**7**, **15**).

### 3.3.5. Priprava kompleksnog spoja $[MoO_2(H_2T^{3OMe})(MeOH)]$

0,051 g (0,14 mmol) prethodno priređenog  $H_4T^{3OMe}$  se stavi u okruglu tikvicu od 100 mL u 50 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U suspenziju se doda 0,045 g (0,14 mmol)  $[MoO_2(acac)_2]$ . Narančasta otopina se miješa na miješalici i refluksira 3 h. Nastali crvenonarančasti talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,036 g kompleksnog spoja  $[MoO_2(H_2T^{3OMe})(MeOH)]$  ( $\eta = 48\%$ ). Isti postupak ponovljen još dva puta, s dodatkom ekvimolarne količine 4,4'-bipiridina, te ekvimolarne količine piridina u reakcijsku smjesu.

IR spektar spoja prikazan je na slici D26, difraktogram praha na slici 11 (usporedba s difraktogramom praha kompleksnog spoja dobivenog dodatkom ekvimolarne količine 4,4'-bipiridina te piridina u reakcijsku smjesu), a TG krivulja na slici D27.

IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3180  $\nu(N-H)$ ; 3005  $\nu(C-H)$ ; 1589  $\nu(C=N)_{imin}$ ; 1560  $\nu(C=C)_{ar}$ ; 1264  $\nu(C_{ar}-O)$ ; 931  $\nu_{sim.}(Mo=O)$ ; 896  $\nu_{asim.}(Mo=O)$ ; TG:  $w_t(MeOH, [MoO_2(H_2T^{3OMe})(MeOH)] \cdot MeOH) = 4,5\%$ ,  $w_{eksp.}(MeOH, [MoO_2(H_2T^{3OMe})(MeOH)] \cdot MeOH) = 6,0\%$ ,  $w_t(Mo, [MoO_2(H_2T^{3OMe})(MeOH)] \cdot MeOH) = 25,6\%$ ,  $w_{eksp.}(Mo, [MoO_2(H_2T^{3OMe})(MeOH)] \cdot MeOH) = 27,0\%$

### 3.4. Priprava kompleksnih spojeva sa H<sub>4</sub>L ligandom

#### 3.4.1. Priprava kompleksnog spoja [Cu<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

0,051 g (0,17 mmol) prethodno priređenog H<sub>4</sub>L liganda se stavi u tikvicu od 100 mL u 50 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U suspenziju se doda 0,090 g (0,34 mmol) [Cu(acac)<sub>2</sub>]. Zelena suspenzija se miješa na miješalici i refluksira 2,5 h. Nastali maslinasto zeleni talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,049 g kompleksnog spoja [Cu<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] ( $\eta = 63\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D28, a TG krivulja na slici D29.

IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3308  $\nu(\text{O-H})$ ; 2941, 1447  $\nu(\text{C-H})$ , 1601  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1548  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1244  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 752, 421  $\nu(\text{Cu-O})$ ; TG:  $w_{\text{t}}(\text{H}_2\text{O}, [\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 7,9\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{H}_2\text{O}, [\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 6,4\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Cu}, [\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 34,8\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{Cu}, [\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 32,0\%$

#### 3.4.2. Priprava kompleksnog spoja [CuMoO<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

0,052 g (0,17 mmol) prethodno priređenog H<sub>4</sub>L liganda se stavi u tikvicu od 100 mL u 50 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U suspenziju se doda 0,057 g (0,17 mmol) [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] i 0,046 g (0,17 mmol) [Cu(acac)<sub>2</sub>]. Maslinasto zelena suspenzija se refluksira 3 h. Nastali maslinasto zeleni talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,055 g kompleksnog spoja [CuMoO<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] ( $\eta = 62\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D30, difraktogram praha na slici D31, a TG krivulja na slici D32.

IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3545  $\nu(\text{O-H})$ ; 2956, 1444  $\nu(\text{C-H})$ , 1601  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1545  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1252  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 762, 447  $\nu(\text{Cu-O})$ ; 937  $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo=O})$ ; 901  $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo=O})$ ;

TG:  $w_{\text{t}}(\text{H}_2\text{O}, [\text{CuMoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 7,0\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{H}_2\text{O}, [\text{CuMoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 6,9\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Cu}, [\text{CuMoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 15,2\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Mo}, [\text{CuMoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 27,6\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{Cu+Mo}, [\text{CuMoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 44,9\%$

#### 3.4.3. Priprava kompleksnog spoja [(MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L)]<sub>n</sub>

0,025 g (0,08 mmol) prethodno priređenog H<sub>4</sub>L se stavi u okruglu tikvicu od 100mL u 30 mL acetonitrila te se zagrijava uz povratno hladilo. U otopinu se doda 0,007 g (0,04 mmol) 4,4'-bipiridina i 0,028g (0,08 mmol) [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>]. Žuta otopina se refluksira 2 h. Nastali smeđi talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,012 g kompleksnog spoja [(MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L)]<sub>n</sub> ( $\eta = 27\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D33, difraktogram praha na slici D34, a TG krivulja na slici D35.

IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3212  $\nu(\text{O-H})$ ; 3023  $\nu(\text{C-H})$ ; 1598  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1564  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1274  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 945  $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo=O})$ ; 911  $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo=O})$ ; TG:  $w_{\text{t}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L})]_n) = 52,3 \%$ ,  $w_{\text{eksp.}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L})]_n) = 47,7 \%$

### 3.5. Priprava kompleksnih spojeva sa H<sub>4</sub>T ligandom

#### 3.5.1. Priprava kompleksnog spoja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})]_2$

0,076 g (0,24 mmol) prethodno priređenog H<sub>4</sub>T liganda se stavi u okruglu tikvicu od 100 mL u 50 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U suspenziju se doda 0,063 g (0,24 mmol)  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Zelena suspenzija se miješa na miješalici i refluksira 1,5 h. Nastali smeđi talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,075 g kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})]_2$  ( $\eta = 42\%$ ). Provedene su i sinteze na ultrazvučnoj kupelji uz 2 mL metanola te molarnim omjerom  $[\text{Cu}(\text{acac})_2] : \text{H}_4\text{T} = 2 : 1$  te mehanokemijska sinteza s istim količinama reaktanata u teflonskoj posudi s teflonskom kuglicom uz 60  $\mu\text{L}$  metanola.

IR spektar spoja prikazan je na slici D36, difraktogram praha (usporedba s difraktogramima praha liganda, kompleksnog spoja dobivenog sintezom na ultrazvučnoj kupelji i kompleksnog spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom) na slici D37, a TG krivulja na slici D38.

IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3211  $\nu(\text{O-H})$ ; 3113  $\nu(\text{N-H})$ ; 2940, 1440  $\nu(\text{C-H})$ , 1595  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1555  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1251  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 748, 427  $\nu(\text{Cu-O})$ ; TG:  $w_{\text{t}}(\text{Cu}, [\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})]_2) = 21,2 \%$ ,  $w_{\text{eksp.}}(\text{Cu}, [\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})]_2) = 22,3 \%$

#### 3.5.2. Priprava kompleksnog spoja $[\text{Cu}_2(\text{HT})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]$

0,052 g (0,16 mmol) prethodno priređenog H<sub>4</sub>T liganda se stavi u okruglu tikvicu od 100 mL u 40 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U suspenziju se doda 0,083 g (0,32 mmol)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Maslinasto zelena suspenzija se miješa na miješalici i refluksira 2 h. Nastali maslinasto zeleni talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,051 g kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{HT})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]$  ( $\eta = 53\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D39, difraktogram praha na slici D40, a TG krivulja na slici D41.

IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3316  $\nu(\text{O-H})$ ; 3160  $\nu(\text{N-H})$ ; 2949, 1440  $\nu(\text{C-H})$ , 1598  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1551  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1250  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 752, 433  $\nu(\text{Cu-O})$ ; TG:  $w_{\text{t}}(\text{MeOH}, [\text{Cu}_2(\text{HT})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]) = 10,7\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{MeOH}, [\text{Cu}_2(\text{HT})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]) = 7,2\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Cu}, [\text{Cu}_2(\text{HT})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]) = 26,5\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{Cu}, [\text{Cu}_2(\text{HT})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]) = 28,8\%$

### 3.5.3. Priprava kompleksnog spoja $[\text{Cu}_2(\text{T})(\text{H}_2\text{O})_2]$

0,079 g (0,25 mmol) prethodno priređenog  $\text{H}_4\text{T}$  liganda se stavi u okruglu tikvicu od 100 mL u 50 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U suspenziju se doda 0,101 g (0,50 mmol)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ . Zelena suspenzija se miješa na miješalici i refluksira 2,5 h. Nastali tamnozeleni talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,091 g kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{T})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\eta = 73\%$ ).

IR spektar spoja prikazan je na slici D42, a TG krivulja na slici D43.

IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3208  $\nu(\text{O-H})$ ; 2925, 1429  $\nu(\text{C-H})$ , 1597  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1538  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1249  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 749, 427  $\nu(\text{Cu-O})$ ; TG:  $w_{\text{t}}(\text{H}_2\text{O}, [\text{Cu}_2(\text{T})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 7,6\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{H}_2\text{O}, [\text{Cu}_2(\text{T})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 4,8\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Cu}, [\text{Cu}_2(\text{T})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 33,6\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{Cu}, [\text{Cu}_2(\text{T})(\text{H}_2\text{O})_2]) = 35,6\%$

### 3.5.4. Priprava kompleksnih spojeva $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]$

0,073 g (0,23 mmol) prethodno priređenog  $\text{H}_4\text{T}$  liganda se stavi u čašu od 150 mL u 30 mL acetona. U suspenziju se doda 0,071 g (0,23 mmol)  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ . Narančasta suspenzija se miješa na tresilici 4 h. Nastali smeđi talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Stajanjem iz otopine nastaju crvenonarančasti kristali koji se profiltriraju i suše na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,018 g kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n$  ( $\eta = 18\%$ ) i 0,032 g kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]$  ( $\eta = 28\%$ ).

IR spektri spojeva prikazani su na slikama D45 i D48, difraktogrami praha na slikama D46 i D49, a TG krivulje na slikama D47 i D50.

IR( $[\text{MoO}_2(\text{T})]_n$ )  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3184  $\nu(\text{N-H})$ ; 3000  $\nu(\text{C-H})$ ; 1590  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1552  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1268  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 913  $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo=O})$ ; 894  $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo=O})$ ; TG( $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n$ ):  $w_{\text{t}}(\text{Mo}, [\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n) = 32,7\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{Mo}, [\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n) = 37,7\%$ ; IR( $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]$ )  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3214  $\nu(\text{O-H})$ ; 3126  $\nu(\text{N-H})$ ; 2969  $\nu(\text{C-H})$ ; 1599  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1558  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1269  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 925  $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo=O})$ ; 896  $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo=O})$ ; TG( $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]$ ):  $w_{\text{t}}((\text{CH}_3)_2\text{CO}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]) = 11,7\%$ ,  $w_{\text{eksp}}((\text{CH}_3)_2\text{CO}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]) = 14,3\%$ ,  $w_{\text{t}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]) = 28,9\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]) =$

25,0 %. NMR pomaci ( $^1\text{H}$ , DMSO,  $[\text{MoO}_2(\text{T})]_n$ )  $\delta$  / ppm: 8,72-8,66 (s, 1H, H-C, **a**), 8,63-8,59 (s, 1H, H-C, **k**), 7,77-7,66 (qd, 2H, H-Ar, **g, j**), 7,57-7,47 (q, 2H, H-Ar, **c, e**), 7,11-7,04 (t, 2H, H-Ar, **h, i**), 6,98-6,91 (dd, 2H, H-Ar, **b, g**); ( $^{13}\text{C}$ , DMSO,  $[\text{MoO}_2(\text{T})]_n$ )  $\delta$  / ppm: 171,8 (**8**), 159,9 (**7**), 158,8 (**14**), 152,8 (**1**), 150,5 (**15**), 135,3 (**6**), 134,8 (**13**), 134,5 (**5**), 122,1 (**3**), 122,0 (**10**), 121,3 (**12**), 121,1 (**2**), 120,9 (**9**), 119,4 (**4**), 118,1 (**11**).

### 3.5.5. Priprava kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$

0,050 g (0,16 mmol) prethodno priređenog  $\text{H}_4\text{T}$  se stavi u okruglu tikvicu od 100mL u 40 mL metanola te se zagrijava uz povratno hladilo i miješanje. U otopinu se doda 0,053 g (0,16 mmol)  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ . Narančasta otopina se miješa na miješalici i refluksira 3 h. Nastali narančasti talog se profiltrira i suši na zraku do konstantne mase. Ovim je postupkom priređeno 0,048 g kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$  ( $\eta = 63\%$ ). Isti postupak ponovljen je s dodatkom ekvimolarne količine 4,4'-bipiridina u reakcijsku smjesu.

Kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$  prekrizaliziran je u etanolu te je izoliran je jedinični kristal.

IR spektar spoja prikazan je na slici D52, difraktogram praha na slici D53, a TG krivulja na slici D54.

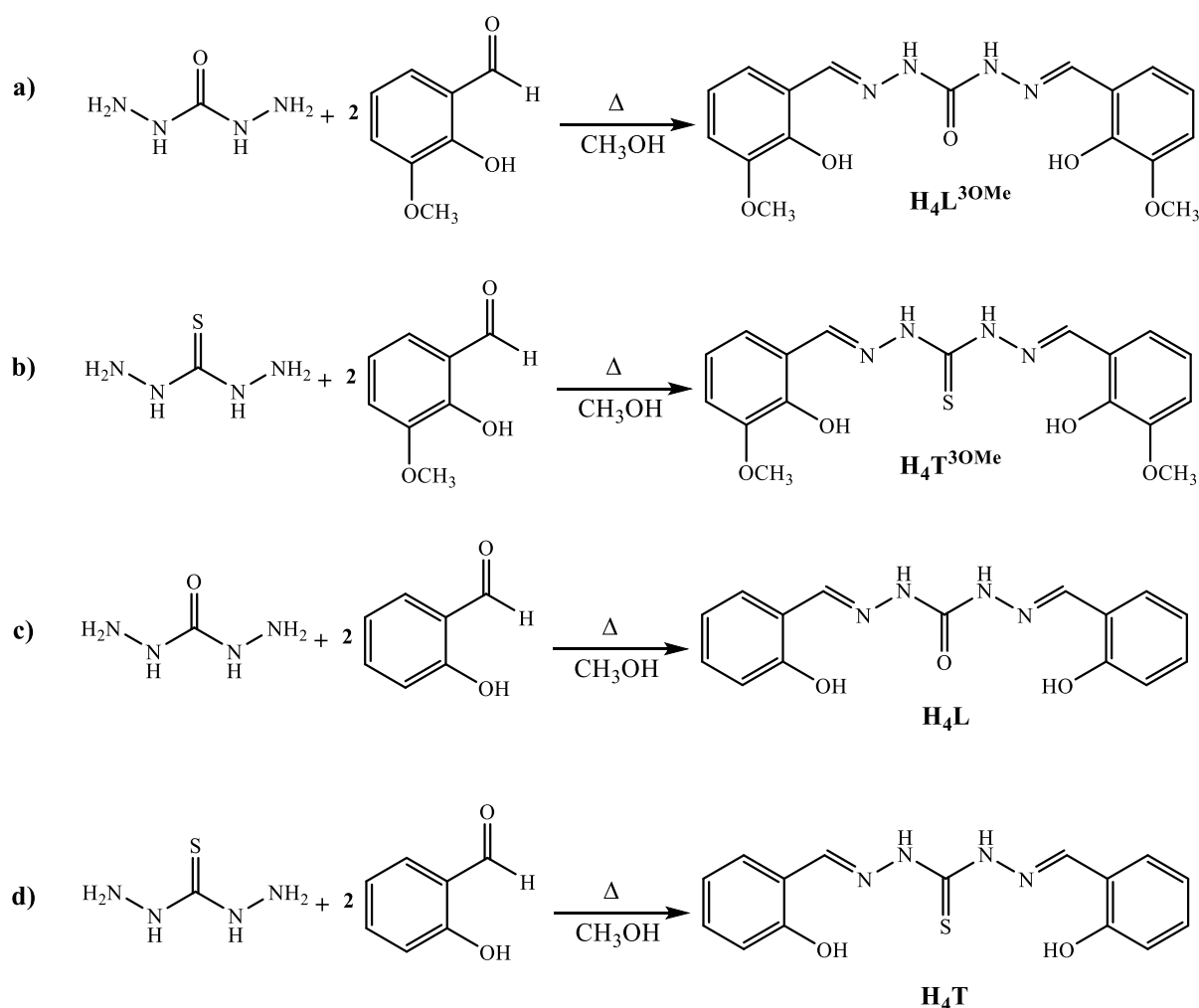
IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3224  $\nu(\text{O-H})$ ; 3159  $\nu(\text{N-H})$ ; 3001  $\nu(\text{C-H})$ ; 1589  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$ ; 1556  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ ; 1270  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ ; 929  $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo=O})$ ; 895  $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo=O})$ ; TG:  $w_{\text{i}}(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}) = 6,8\%$ ,  $w_{\text{eksp}}(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}) = 7,1\%$ ,  $w_{\text{i}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}) = 30,5\%$ ,  $w_{\text{eksp.}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}) = 28,2\%$ . NMR pomaci ( $^1\text{H}$ , DMSO)  $\delta$  / ppm: 12,2-11,9 (s, 1H, H-N, **n**), 11,9-11,7 (s, 1H, H-N, **m**), 11,2-10,9 (s, 1H, H-O, **k**), 9,3-9,1 (s, 1H, H-C, **a**), 8,8-8,5 (s, 1H, H-C, **l**), 8,0-7,8 (dd, 1H, H-Ar, **f**), 7,5-7,3 (td, 1H-H-Ar, **e**), 7,0-6,9 (m, 4H, H-Ar, **b, c, h, j**), 6,91-6,85 (dd, 1H, H-Ar, **g**), 6,8-6,72 (t, 1H, H-Ar, **i**); ( $^{13}\text{C}$ , DMSO)  $\delta$  / ppm: 164,8 (**8**), 159,4 (**7**), 150,3 (**1, 15**), 146,6 (**14**), 146,1 (**2**), 134,2 (**6**), 128,9 (**13**), 120,5 (**5**), 119,7 (**3, 10**), 119,5 (**12**), 119,2 (**9**), 118,0 (**4**), 117,8 (**11**).



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza liganada

Ligandi  $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OMe}}$ ,  $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$ ,  $\text{H}_4\text{L}$  i  $\text{H}_4\text{T}$  korišteni prilikom izrade ovog diplomskog rada pripremljeni su kondenzacijskom reakcijom (tio)karbonohidrida s 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehidom ili 2-hidroksibenzaldehidom u omjeru 1:2 refluksiranjem iz metanolne otopine (shema 3).



Shema 3. Prikaz sinteze liganada  $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OMe}}$ ,  $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$ ,  $\text{H}_4\text{L}$  i  $\text{H}_4\text{T}$

Spojevi su analizirani korištenjem IR spektroskopije, difrakcije rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku te razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). U IR spektrima liganada prisutne su vrpce pri  $3400\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $3290\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $3095\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  što odgovara vibracijama veza O–H, N–H, te C–H, dok vrpce pri  $1690\text{ cm}^{-1}$  i  $1650\text{ cm}^{-1}$  ukazuju na istežanje C=O u **H<sub>4</sub>L<sup>3OMe</sup>** i **H<sub>4</sub>L** ligandima. Vibracija istežanja C=S veze u **H<sub>4</sub>T<sup>3OMe</sup>** i **H<sub>4</sub>T** ligandima vidljiva je pri  $1055\text{ cm}^{-1}$  te  $1040\text{ cm}^{-1}$ , kao i pri  $1220\text{ cm}^{-1}$ . Također se uočava vrpca pri oko  $1610\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara vibraciji istežanja C=N veze, što ukazuje na nastanak odgovarajućeg disupstituiranog (tio)karbonohidrazida.<sup>28</sup>

U termogramima liganada prisutni su endotermni minimumi, koji pripadaju taljenju spojeva (**H<sub>4</sub>L<sup>3OMe</sup>**  $209,28\text{ °C}$  (početak taljenja) energije  $34,5\text{ kJ mol}^{-1}$ , **H<sub>4</sub>T<sup>3OMe</sup>**  $212,75\text{ °C}$  (početak taljenja) energije  $65,2\text{ kJ mol}^{-1}$ , **H<sub>4</sub>L**  $231,26\text{ °C}$  (početak taljenja), energije  $41,5\text{ kJ mol}^{-1}$ , **H<sub>4</sub>T**  $196,31\text{ °C}$  (početak taljenja), energije  $58,2\text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Opisani spojevi dalje su korišteni kao ligandi za pripravi kompleksnih spojeva bakra(II), molibdena(VI) te mješovitih metalnih kompleksnih spojeva bakra(II) i molibdena(VI).

#### 4.2. Sinteza i karakterizacija mješovitih kompleksnih spojeva molibdena(VI) i bakra(II)

Mješoviti metalni kompleksni spojevi bakra(II) i molibdena(VI) pripremljeni su reakcijom **H<sub>4</sub>L<sup>3OMe</sup>** i **H<sub>4</sub>L** liganada s dioksobis(2,4-pentadionato)molibdenom(VI) [**MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>**] i bis(pentan-2,4-dionato)bakrom(II) [**Cu(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**] u množinskom omjeru 1:1:1 u metanolu uz refluks. Prisutnost *cis*-{**MoO<sub>2</sub>**}<sup>2+</sup> jezgre u kompleksnim spojevima potvrđena je analizom IR spektara u kojima se jasno vide dvije apsorpcijske vrpce na valnim brojevima od  $900\text{ do }945\text{ cm}^{-1}$ . Apsorpcijski maksimumi na navedenim valnim brojevima pripadaju simetričnoj i asimetričnoj vibraciji karakterističnoj za *cis*-[**MoO<sub>2</sub>**]<sup>2+</sup> jezgru. Apsorpcijski maksimumi na valnim brojevima od  $443\text{ cm}^{-1}$  i  $447\text{ cm}^{-1}$  karakteristični su za vibraciju istežanja Cu–O veze. Do raspada oba mješovita kompleksna spoja ([**CuMoO<sub>2</sub>(L<sup>3OMe</sup>)(MeOH)<sub>2</sub>**] i [**CuMoO<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**]) dolazi u temperaturnom rasponu od  $200\text{ do }350\text{ °C}$ . Ostaci termogravimetrijskih analiza okarakterizirani su kao smjesa **MoO<sub>3</sub>** (bijelo) i **CuO** (crno) što je potvrđeno IR spektroskopijom (slika D12). Također je provedeno i tekućinom potpomognuto mljevenje ( $70\text{ }\mu\text{L MeOH}$ ,  $t = 1\text{ h}$ ) s oba navedena liganda te je usporedbom IR spektara utvrđeno da dolazi do nastanka smjese željenih spojeva s neizreagiranim reaktantima (slike D10 i D30).

### 4.3. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva bakra(II)

Kompleksni spojevi bakra(II) pripremljeni su reakcijom,  $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$ ,  $\text{H}_4\text{L}$  i  $\text{H}_4\text{T}$  liganada s bis(pentan-2,4-dionato)bakrom(II)  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  u omjerima 1:1 i 1:2 u metanolu pri povišenoj temperaturi.

Kompleksni spoj  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})_2]$  pripremljen je reakcijom  $\text{H}_4\text{T}$  liganda s  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  u množinskom omjeru 1:1, dok su svi ostali kompleksni spojevi bakra(II) pripremljeni u množinskom omjeru 1:2, te s tri različita ishodna spoja:  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  za  $[\text{Cu}_2(\text{HT})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]$  i  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$ ;  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$  za  $[\text{Cu}_2(\text{T})(\text{MeOH})_2]$  i  $[\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; te  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  za  $[\text{Cu}_2(\text{HT}^{3\text{OMe}})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (sheme 5, 6, 7)). Sve reakcije provedene su u metanolu uz refluks i uz miješanje. Prisutnost bakra(II) u kompleksnim spojevima potvrđena je analizom IR spektra u kojem se vide apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije istezanja Cu–O na valnim brojevima od  $750\text{--}730\text{ cm}^{-1}$  i  $430\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ . U infracrvenim spektrima kompleksnih spojeva u kojima je ligand vezan u obliku tetraaniona izostaju vrpce koje se pojavljuju kod slobodnih liganada koje odgovaraju  $\nu(\text{N-H})$ . Također se opaža pomak apsorpcijskog maksimuma koji odgovara  $\nu(\text{C=N})$  prema nižim valnim brojevima, te izostanak  $\nu(\text{C=O})$  tj.  $\nu(\text{C=S})$  istezanja, dok se u spektru pojavljuju maksimumi koji odgovaraju istezanju  $\nu(\text{C-O})$  odnosno  $\nu(\text{C-S})$  što ukazuje na vezanje liganda na bakrove (II) ione.

Izostanak vrpce karakterističnih za acetilacetonatni anion u kombinaciji s rezultatom TG analize (nije uočen gubitak molekula otapala) ukazuje na nastanak dinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})_2]$  (slika D38). Spoj je također pripremljen sintezom na ultrazvučnoj kupelji i mehanokemijski što je potvrđeno usporedbom difraktograma praha dobivenih različitim sintezama (slika D37).

Apsorpcijska vrpca na  $1055\text{ cm}^{-1}$  karakteristična za vibraciju S–O veze upućuje na prisutnost  $\text{HSO}_4^-$  aniona u kompleksnom spoju  $[\text{Cu}_2(\text{HT})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]$  (slika D39). TG analizom utvrđen je gubitak dvije molekule metanola na temperaturi do  $118\text{ }^\circ\text{C}$  te daljnji raspad kompleksnog spoja u temperaturnom rasponu od  $250\text{--}295\text{ }^\circ\text{C}$  (slika D41).

Nastajanje kompleksnih spojeva  $[\text{Cu}_2(\text{T})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$  utvrđeno je TG analizom. Utvrđen je gubitak dvije molekule vode na temperaturi do  $165\text{ }^\circ\text{C}$  te

daljnji raspad kompleksnih spojeva u temperaturnom rasponu od 230 do 570 °C ( $[\text{Cu}_2(\text{T})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ), od 250 do 440 °C ( $[\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ) i od 240 do 470 °C ( $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ).

TG analizom kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$  utvrđen je gubitak jedne molekule metanola na temperaturi do 86 °C te daljnji raspad kompleksnog spoja u temperaturnom rasponu od 210 do 485 °C nakon čega je utvrđena prisutnost jednog atoma bakra u strukturi kompleksnog spoja unatoč množinskom omjeru liganda i  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  1:2 (slika D20).

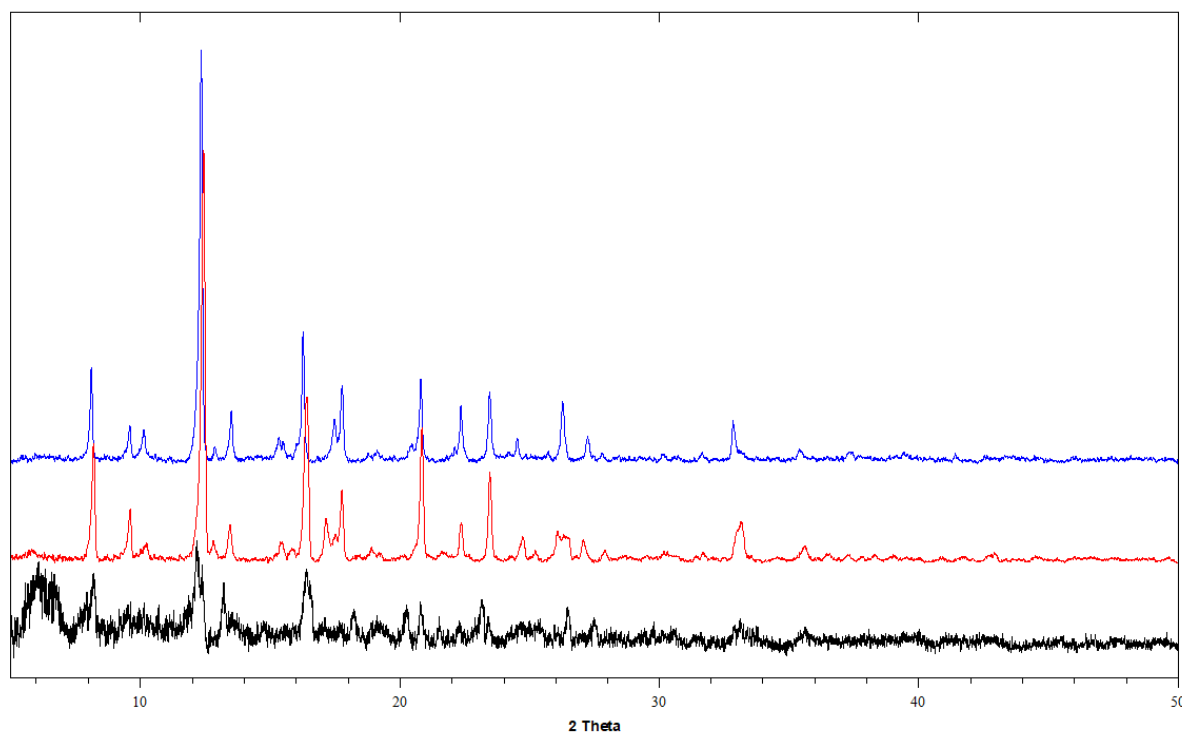
Apsorpcijske vrpce na  $1601\text{ cm}^{-1}$  i  $1017\text{ cm}^{-1}$  karakteristične za vibraciju C=O veze upućuju na prisutnost acetilacetonatnog aniona u kompleksnom spoju  $[\text{Cu}_2(\text{HT}^{3\text{OMe}})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (slika D17). TG analizom utvrđen je gubitak dvije molekule vode na temperaturi do 135 °C te daljnji raspad kompleksnog spoja u temperaturnom rasponu od 200 do 500 °C (slika D18).

#### 4.4. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI)

Mononuklearni i dinuklearni kompleksni spojevi molibdena(VI) pripremljeni su reakcijom  $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$ ,  $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OMe}}$  i  $\text{H}_4\text{T}$  liganada i dioksobis(2,4-pentadionato)molibdena(VI)  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , u molarnom omjeru 1:1, u metanolu, acetonitrilu i acetonu pri različitim temperaturama, dok su polinuklearni kompleksni spojevi molibdena(VI) pripremljeni reakcijama u acetonu i acetonitrilu pri različitim temperaturama (sheme 4, 5, 6 i 7). Prisutnost *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgre u kompleksnim spojevima potvrđena je analizom IR spektara u kojima se vide dvije apsorpcijske vrpce na valnim brojevima od oko  $900\text{ cm}^{-1}$  i  $930\text{ cm}^{-1}$  za mononuklearne te na oko  $910\text{ cm}^{-1}$  i  $940\text{ cm}^{-1}$  za polinuklearne kompleksne spojeve. Apsorpcijski maksimumi na navedenim valnim brojevima pripadaju simetričnoj i asimetričnoj vibraciji karakterističnoj za *cis*- $[\text{MoO}_2]^{2+}$  jezgru. Zbog interakcije molibdenskog centra sa susjednom molekulom kompleksnog spoja preko kisika pripadajuće hidroksilne skupine u IR spektrima pripremljenog dinuklearnog kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})]_2$  prisutne su dvije oštre apsorpcijske vrpce na  $937\text{ cm}^{-1}$  i  $973\text{ cm}^{-1}$ . U IR spektrima di- i polinuklearnih kompleksnih spojeva izostaju vrpce koje se pojavljuju kod slobodnih liganada koje odgovaraju  $\nu(\text{N-H})$ , dok je  $\nu(\text{O-H})$  pomaknuto na  $3600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ . Također, u spektru nastalog kompleksa opaža se pomak apsorpcijskog maksimuma koji odgovara  $\nu(\text{C=N})$  prema nižim valnim brojevima, te izostanak  $\nu(\text{C=O})$  tj.

$\nu(\text{C}=\text{S})$  istežanja, dok se u spektru pojavljuju maksimumi koji odgovaraju istežanju  $\nu(\text{C}-\text{O})$  odnosno  $\nu(\text{C}-\text{S})$  što znači da su kisikov atom karbonilne skupine liganda i iminski dušikovi atomi iz liganda sada vezani na atom molibdena.

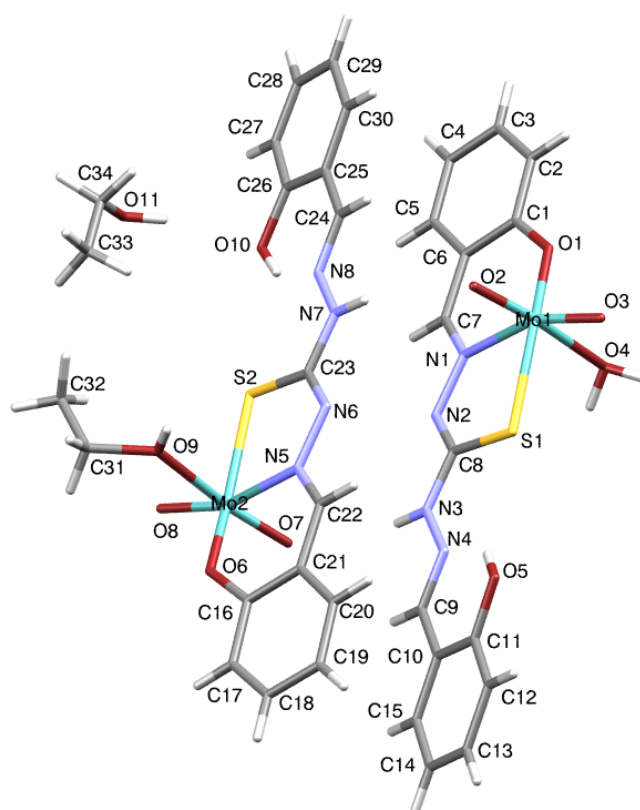
Kompleksni spojevi  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$  priređeni su i u reakcijama s dodatkom 4,4'-bipiridina, dok je kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$  priređen u reakciji s dodatkom 4,4'-bipiridina i piridina. Cilj je bio koordinacija 4,4'-bipiridina tj. piridina na šesto koordinacijsko mjesto na metalnom centru. Koordiniranje navedenih spojeva nije uspjelo što je potvrđeno IR spektroskopijom (slike D12, D26 i D52) te XRPD analizom (slike 8 i D13). Unatoč tome, kristaliničnost produkta se njihovim dodatkom znatno poboljšala.



Slika 11. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$  (crno) s difraktogramima praha kompleksnih spojeva dobivenih dodatkom ekvimolarne količine 4,4'-bipiridina (crveno) te piridina (plavo) u reakcijsku smjesu

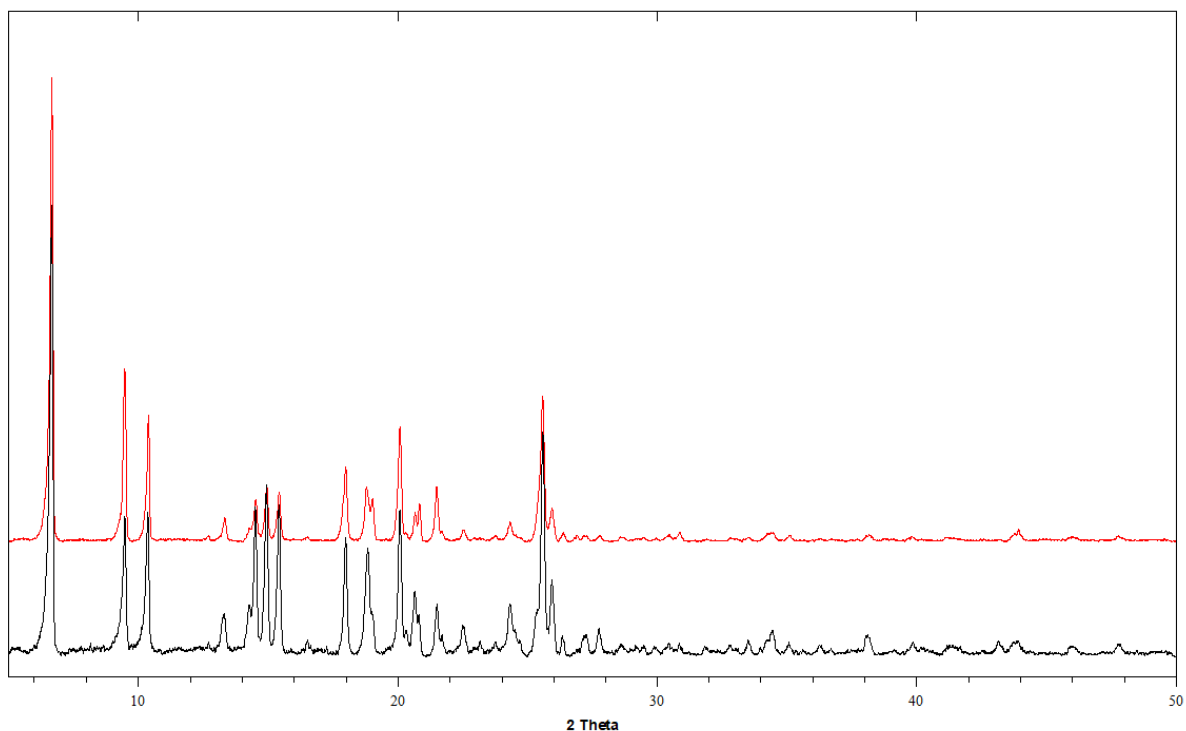
Prekristalizacijom kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$  u etanolu izoliran je jedinični kristal te mu je riješena kristalna struktura (slika 12, tablica 1). U asimetričnoj jedinki kristalne strukture nalaze se dvije molekule kompleksnog spoja i jedna molekula etanola.

Molibdenski(VI) centar ostvaruje koordinacijski broj šest i ima deformiranu oktaedarsku geometriju (tablica 2). U jednoj molekuli kompleksnog spoja u asimetričnoj jedinki kristalne strukture na šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI) koordinirana je molekula etanola, dok je u drugoj koordinirana molekula vode. Radi jednostavnosti opisuje se jedna molekula iz asimetrične jedinice (u kojoj je na atom molibdena(VI) koordinirana molekula etanola), dok su vrijednosti za drugu molekulu navedene u zagradama. Na atom molibdena(VI) vezana su po dva kisikova atoma, međusobno u *cis*-položaju, koji čine  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  ion, dok je ligand vezan tridentatno preko *ONS* donornih atoma. Atom molibdena(VI) udaljen je 0,244 Å (0,324 Å) od ravnine koju čine atomi S2–C23–N6 (slika D59). Ligand je u dianionskom obliku tiol-imino tautomerne forme, što se može zaključiti jer C–S veza odgovara jednostrukoj, a C–N dvostrukoj (tablica 3). Također, ravnine aromatskih prstenova liganda međusobno zatvaraju kut od 18,18° (15,13°) (slika D60). Budući da samo jedna podjedinica liganda sudjeluje u vezanju na molibdenski(VI) centar, u drugoj se podjedinici pojavljuje intramolekulska O–H⋯N vodikova veza (tablica 4). U kristalnoj se strukturi kompleksne jedinice povezuju u supramolekulske dimere preko dviju N–H⋯O međumolekulskih vodikovih veza, tvoreći tako supramolekulski motiv s graf-set<sup>37</sup> oznakom  $R_2^2(12)$  (slika D56). Takvi se dimeri nadalje povezuju N–H⋯O i O–H⋯N vodikovim vezama u kompleksnu supramolekulsku arhitekturu s graf-set motivima  $C_2^2(8)$  (slika D57) i  $C_2^2(12)$  (slika D58).



Slika 12. Prikaz strukture kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH}$

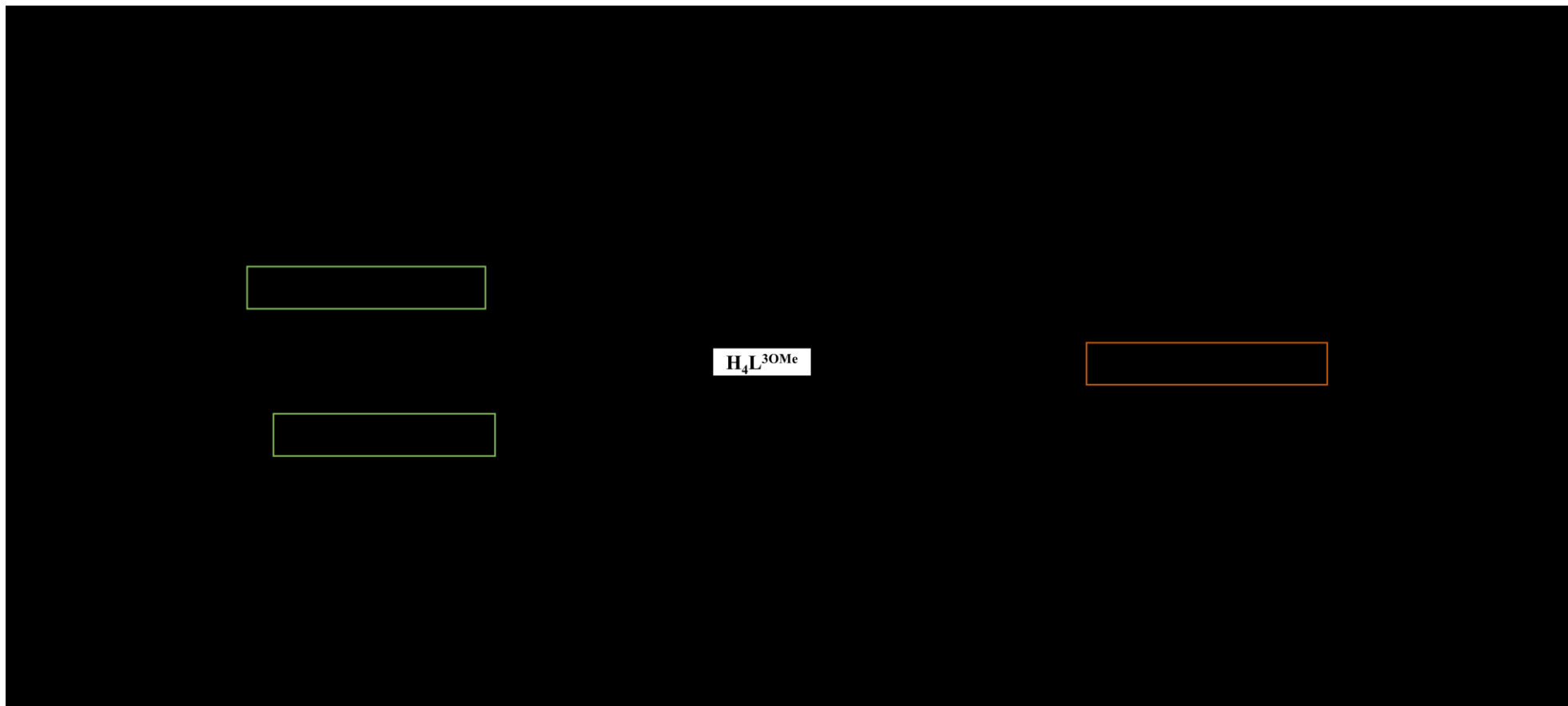
U polinuklearnim kompleksnim spojevima  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})]_n$  i  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L})]_n$  uočavaju se intramolekularna istežanja  $\text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}$  s apsorpcijskim maksimumima pri oko  $885 \text{ cm}^{-1}$ . Smeđa boja polinuklearnih kompleksnih spojeva također je jedna od njihovih karakteristika, te se tako mogu razlikovati od narančastih ili crvenih mono- i dinuklearnih kompleksnih spojeva. U reakcijsku smjesu iz koje su dobiveni ovi polimerni kompleksni spojevi također je dodan 4,4'-bipiridin, s ciljem koordinacije na molibdensku jezgru, no nije se koordinirao. Dinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})]_2$  dobiven je sintezom u acetonu, no identičan produkt dobiven je također sintezom u acetonitrilu što je potvrđeno IR spektroskopijom (slika D24) te XRPD analizom (slika 10).

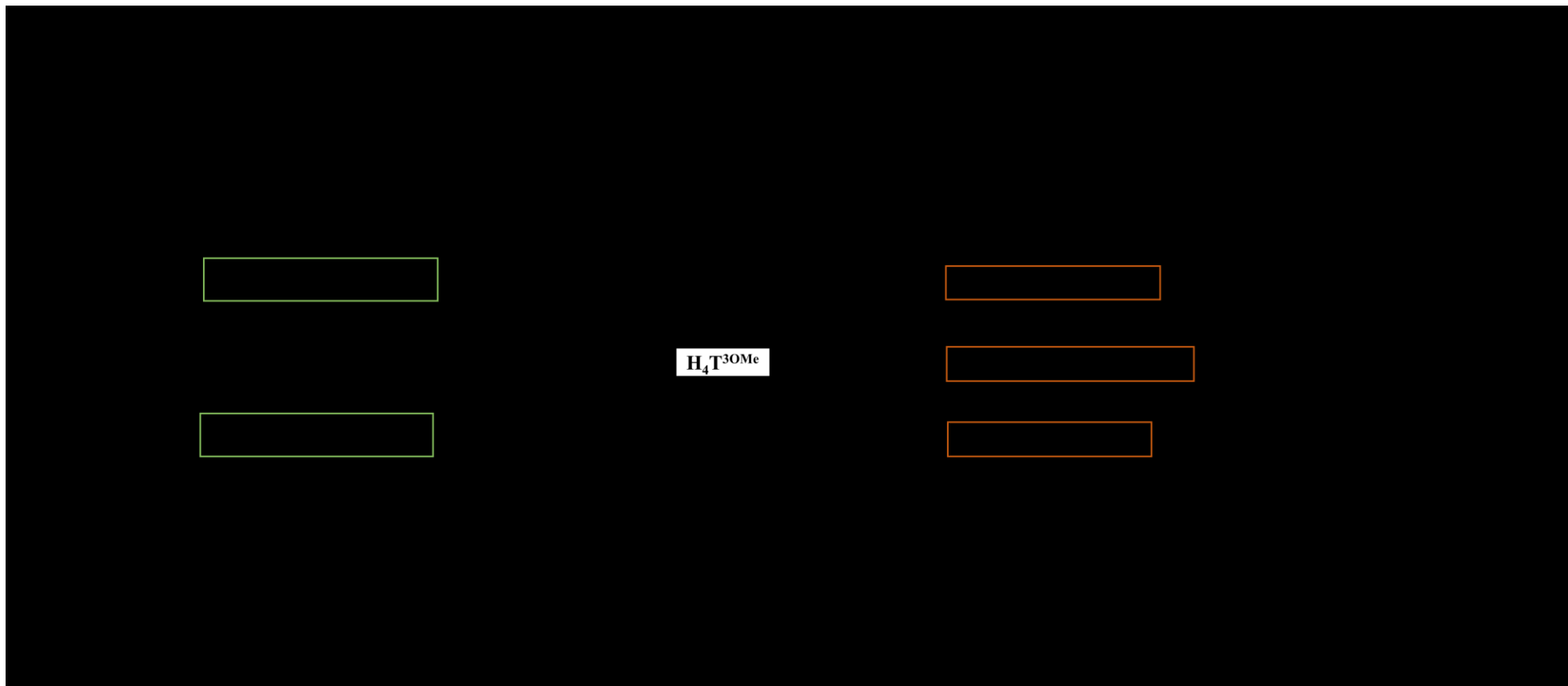


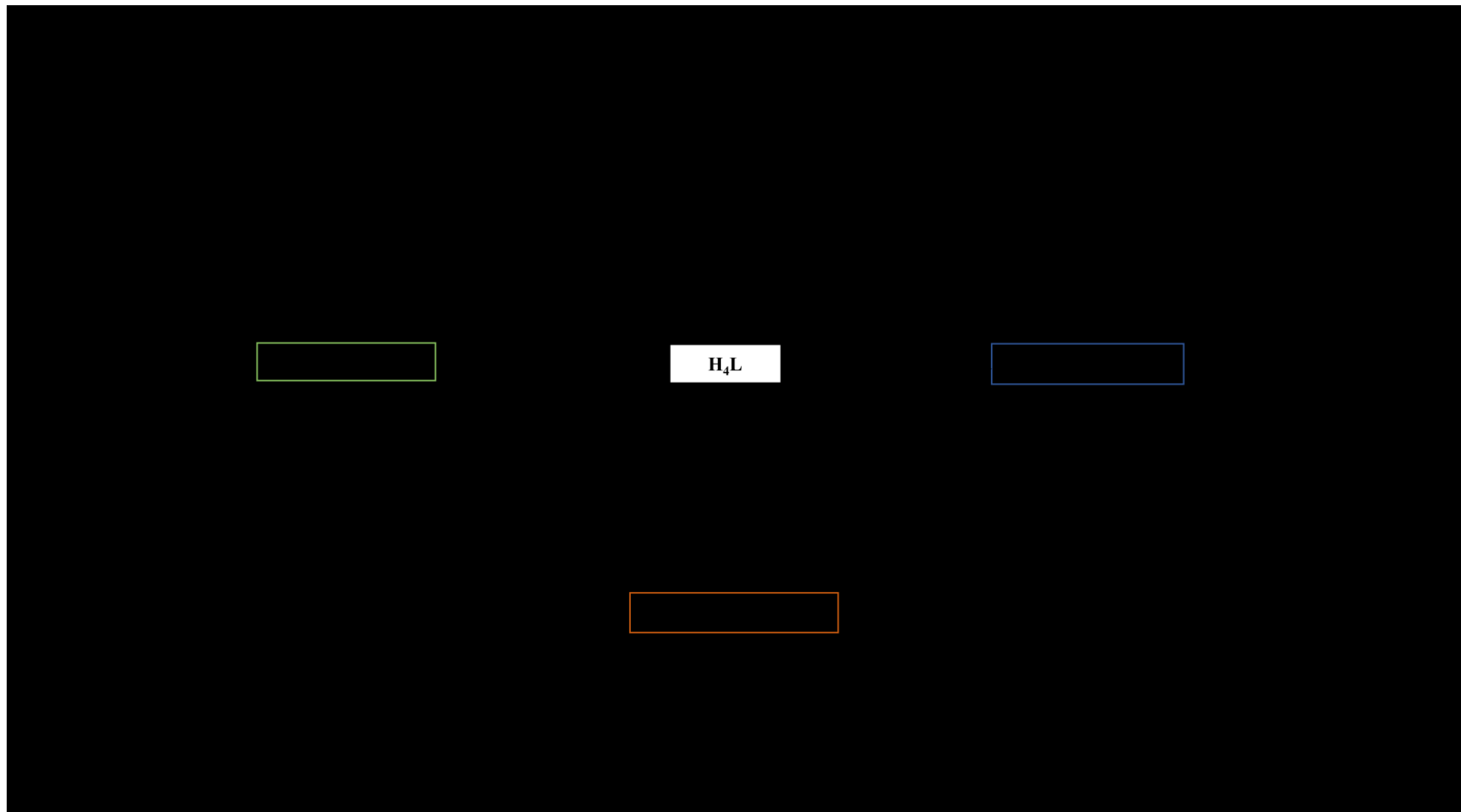
Slika 13. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})]_2$  (crno) s difraktogramom praha kompleksnog spoja dobivenog sintezom u acetonitrilu (crveno)

Reakcijom **H<sub>4</sub>T** liganda s dioksobis(2,4-pentadionato)molibdenom(VI)  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  u množinskom omjeru 1:1 u acetonu pri sobnoj temperaturi pripremljen je polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n$ , dok je stajanjem iz otopine kristalizirao mononuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]$ , što je potvrđeno termogravimetrijskom analizom (slika D50). Polinuklearni kompleksni spoj  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n$  također je dobiven sintezom u acetonitrilu što je potvrđeno XRPD analizom (slika D46).

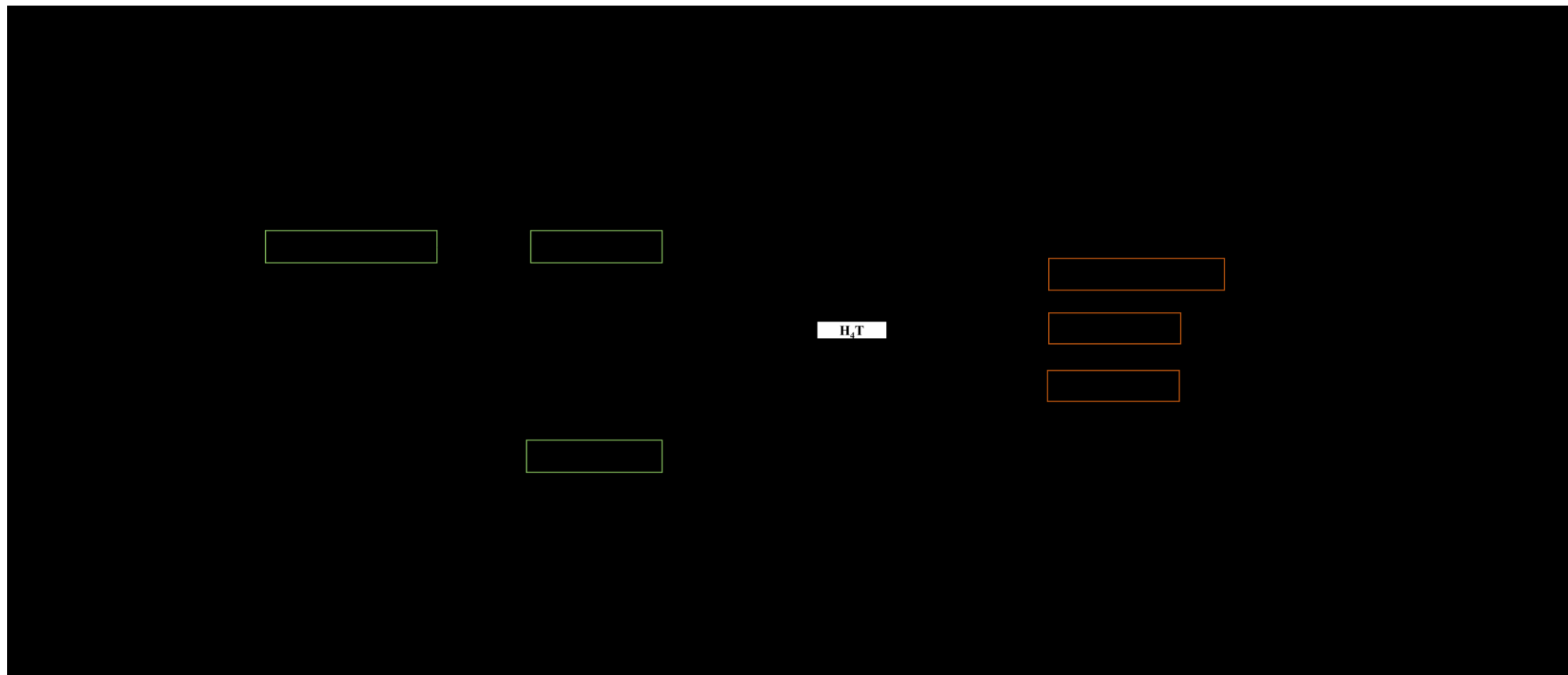


Shema 4. Priprava kompleksnih spojeva s  $H_4L^{3OMe}$  ligandom

Shema 5. Priprava kompleksnih spojeva s  $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$  ligandom



Shema 6. Priprava kompleksnih spojeva s **H4L** ligandom



Shema 7. Priprava kompleksnih spojeva s  $H_4T$  ligandom

## § 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada sintetizirana su dva heteronuklearna kompleksna spoja bakra(II) i molibdena(VI), četiri mononuklearna, tri polinuklearna i dva dinuklearna kompleksna spoja molibdena(VI) te jedan mononuklearni i šest dinuklearnih kompleksnih spojeva bakra(II). Kao tridentatni ligandi korišteni su simetrični disupstituirani (tio)karbonohidrazidi ( $H_4L^{3OMe}$ ,  $H_4T^{3OMe}$ ,  $H_4L$  i  $H_4T$ ) izvedeni iz 2-hidroksibenzaldehida ili 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida te su u kompleksnim spojevima di-, tri- ili tetradeprotonirani. Reakcije pripreme liganada provedene su u metanolu uz refluks s trajanjem od 2 h te s množinskim omjerom liganada (tio)karbonohidrazid : aldehid = 1:2. Svi kompleksni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom čime je utvrđeno da je koordinacija oko molibdenskog(VI) centra oktaedarska, dok je koordinacija oko bakrovog(II) centra tetraedarska.

Heteronuklearni kompleksni spojevi pripremljeni su reakcijama  $[MoO_2(acac)_2]$ ,  $[Cu(acac)_2]$  i odgovarajućeg liganda ( $H_4L^{3OMe}$  ili  $H_4L$ ) u metanolu uz refluks 3 sata te s množinskim omjerom 1:1:1. Kompleksni spoj bakra(II),  $[Cu(H_2T)]_2$ , pripremljen je s množinskim omjerom reaktanata 1:1, dok su svi ostali, mono- i dinuklearni spojevi pripremljeni s množinskim omjerom reaktanata ligand : Cu(II) = 1:2. Iako su sve reakcije pripreme kompleksnih spojeva bakra(II) provedene u metanolu uz refluks, termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da u polovini spojeva četvrto koordinacijsko mjesto zauzima molekula vode. Kompleksni spojevi molibdena(VI) pripremljeni su reakcijama u metanolu i acetonitrilu uz refluks, te pri sobnoj temperaturi u acetonu, s množinskim omjerom reaktanata 1:1. Reakcijama u metanolu dobiveni su mononuklearni kompleksni spojevi  $[MoO_2(H_2T^{3OMe})(MeOH)]$  i  $[MoO_2(H_2T)(MeOH)]$  te jedan dinuklearni kompleksni spoj,  $[(MoO_2)(H_2L^{3OMe})(MeOH)_2]$ . Svi dobiveni polinuklearni spojevi molibdena(VI) pripremljeni su u acetonu i acetonitrilu. Reakcijama u acetonu dobiveni su i jedan mononuklearni ( $[MoO_2(H_2T)((CH_3)_2CO)]$ ) te jedan dinuklearni kompleksni spoj ( $[MoO_2(H_2T^{3OMe})]_2$ ) koji je naknadno dobiven i reakcijom iz acetonitrila. Ligandi su na metalne centre koordinirani putem *ONO* ili *ONS* donornih atoma, tj. *ONN* donornih atoma u slučaju koordiniranja dva metalna centra na jedan ligand.

Difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu dobivenom prekrizacijom kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$  u etanolu utvrđeno je da molibdenski(VI) centar ima deformiranu oktaedarsku geometriju te se na šestom koordinacijskom mjestu molibdena(VI) u jednoj molekuli asimetrične jedinice nalazi molekula etanola dok se u drugoj molekuli nalazi molekula vode. Ostala koordinacijska mjesta atoma molibdena(VI) zauzimaju dva kisikova atoma  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  jezgre te *ONS* donorni atomi dideprotoniranog liganda u tiol-imino tautomernoj formi.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

acac – acetilaceton, 2,4-pentandion

ATR – *Attenuated Total Reflectance*

D – donorna molekula

EtOH – etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)

H<sub>4</sub>L – 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid

H<sub>4</sub>L<sup>3OMe</sup> – 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazid

H<sub>4</sub>T – 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)tiokarbonohidrazid

H<sub>4</sub>T<sup>3OMe</sup> – 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid

IR – Infracrvena spektroskopija

LAG – *Liquid Assisted Milling*

MeCN – acetonitril (CH<sub>3</sub>CN)

MeOH – metanol (CH<sub>3</sub>OH)

NMR – Nuklearna Magnetska Rezonancija

PXRD – Powder X-Ray Diffraction

XRD – X-Ray Diffraction

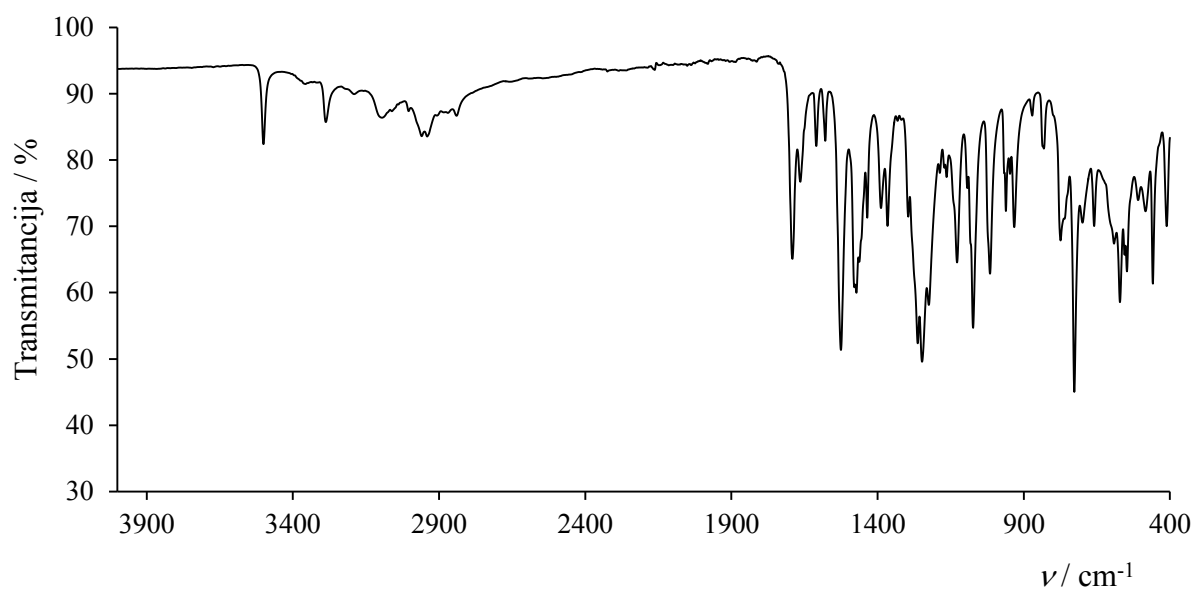
## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963–1981.
2. D. Enders, L. Wortmann, R. Peters, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 157–169.
3. O. Puralimardan, A. C. Chamayou, C. Janiak, H. Hosseini-Monfared, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 1599–1608.
4. J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 151–160.
5. L. Savini *et al.*, *Eur. J. Med. Chem.* **39** (2004) 113–122.
6. M. T. Cocco, C. Congiu, V. Lilliu, V. Onnis, *Bioor. Med. Chem.* **14** (2006) 366–372.
7. M. A. Rauf, S. Hisaindee, N. Saleh, *RSC Adv.* **5** (2015) 18097–18110.
8. R. R. Zaky, A. Y. Al-dawood, *Silicon* **12** (2020) 1259–1277.
9. A. A. Despaigne *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 2117–2122.
10. E. Gungor, H. Kara, *J. Struct. Chem.* **56** (2015) 1646–1652.
11. C. Bustos *et al.*, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3996–4001.
12. M. Jendrlin, *Karbonohidrazidi , tiokarbonohidrazidi i njihovi kompleksni spojevi molibdena( VI )*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, str 45–46.
13. F. Kurzer, M. Wilkinson, *Chem. Rev.* **70** (1970) 111–149.
14. M. Rubčić *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 2900–2912.
15. R. R. Conry, *Copper: Inorganic & Coordination Chemistry, Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006, str. 1- 19.
16. K. Ray, P. Kurz, *Anorg. Chem.* **62** (2013) 246–250.
17. P. Hartman, H. K. Chan, *Pharm. Res. An Off. J. Am. Assoc. Pharm. Sci.* **10** (1993) 1052–1058.
18. K. Okamoto, T. Kusano, T. Nishino, *Curr. Pharm. Des.* **19** (2013) 2606–2614.
19. R. Bjornsson *et al.*, *Zeitsch. fur Anorg. und Allg. Chem.* **641** (2015) 65–71.
20. S. Sarkar, S. B. S. Mishra, *Coord. Chem. Rev.* **59** (1984) 239–264.
21. M. K. Koley *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **466** (2017) 538–550.
22. M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri Fava, P. Tarasconi, *J. Chim. Soc., Dalton Trans.* (1989) 361–366.
23. H. Chakraborty, N. Paul, M. L. Rahman, *Transit. Met. Chem.* **19** (1994) 524–526.

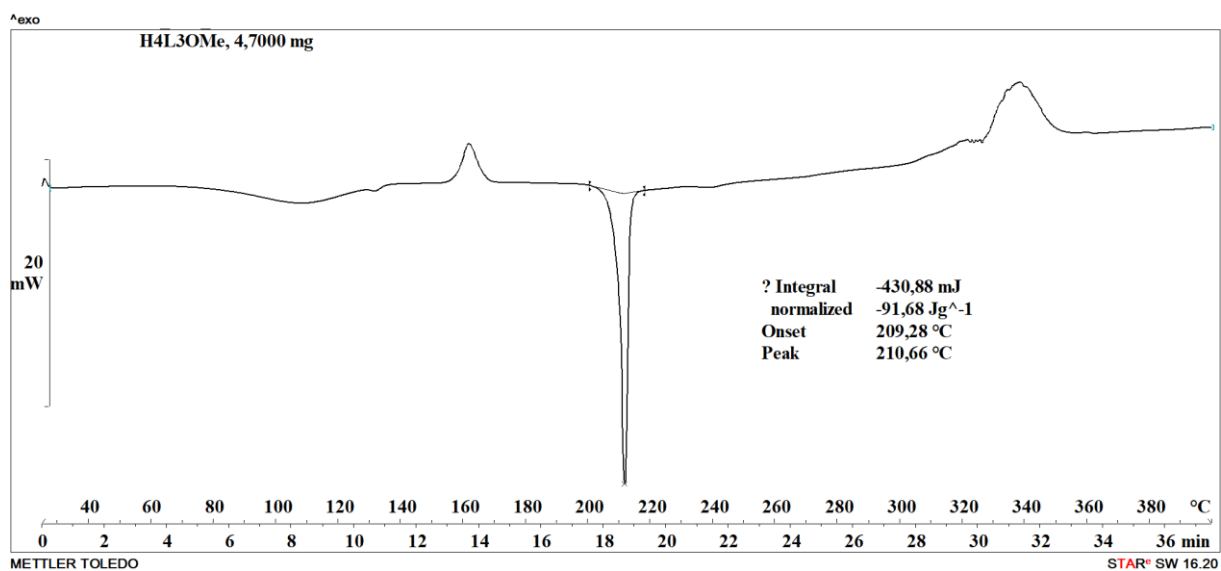


24. D. X. West *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **123** (1993) 49–71.
25. D. Dragancea *et al.*, *Polyhedron* **80** (2014) 180–192.
26. A. A. Soliman, W. Linert, *Monatshefte fur Chemie* **138** (2007) 175–189.
27. A. C. Kathalikkattil, K. K. Bisht, P. S. Subramanian, E. Suresh, *Polyhedron* **29** (2010) 1801–1809.
28. A. A. Soliman, G. G. Mohamed, *Thermochim. Acta* **421** (2004) 151–159.
29. R. D. Chakravarthy, D. K. Chand, *J. Chem. Sci.* **123** (2011) 187–199.
30. A. M. Fayed, S. A. Elsayed, A. M. El-Hendawy, M. R. Mostafa, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **129** (2014) 293–302.
31. W. Wang, J. C. Daran, R. Poli, D. Agustin, *J. Mol. Catal. A Chem.* **416** (2016) 117–126.
32. A. N. Papadopoulos *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*(1995) 2591–2598.
33. S. D. Kurbah, R. A. Lal, *Inorg. Chem. Commun.* **111** (2020) 107642.
34. E. Topić *et al.*, *New J. Chem.* **44** (2020) 8085–8097.
35. G. J. J. Chen, J. W. McDonald, W. E. Newton, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2612–2615.
36. R. D. Peacock, *J. Chem. Educ.* **48** (1971) 133–134.
37. M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **46** (1990) 256–262.

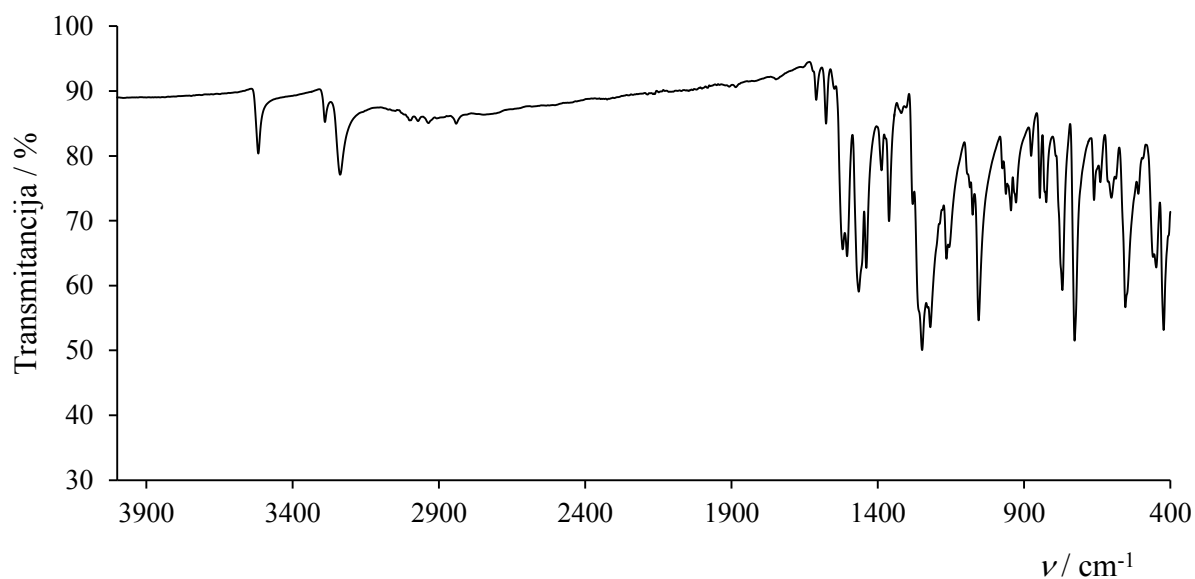
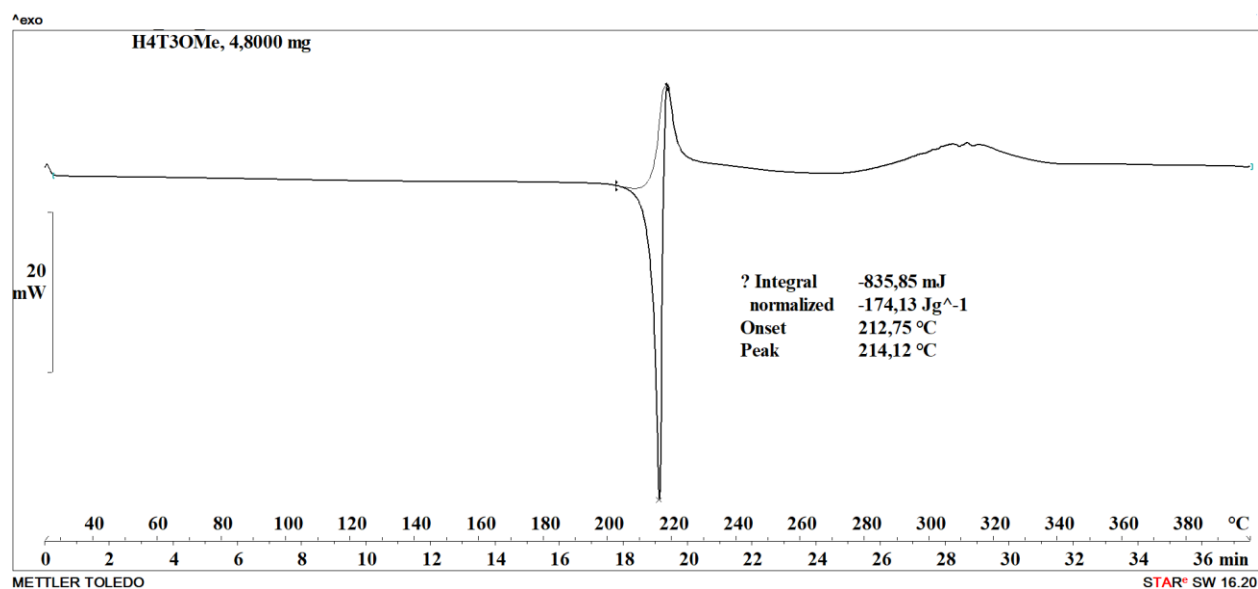
## § 8. DODATAK

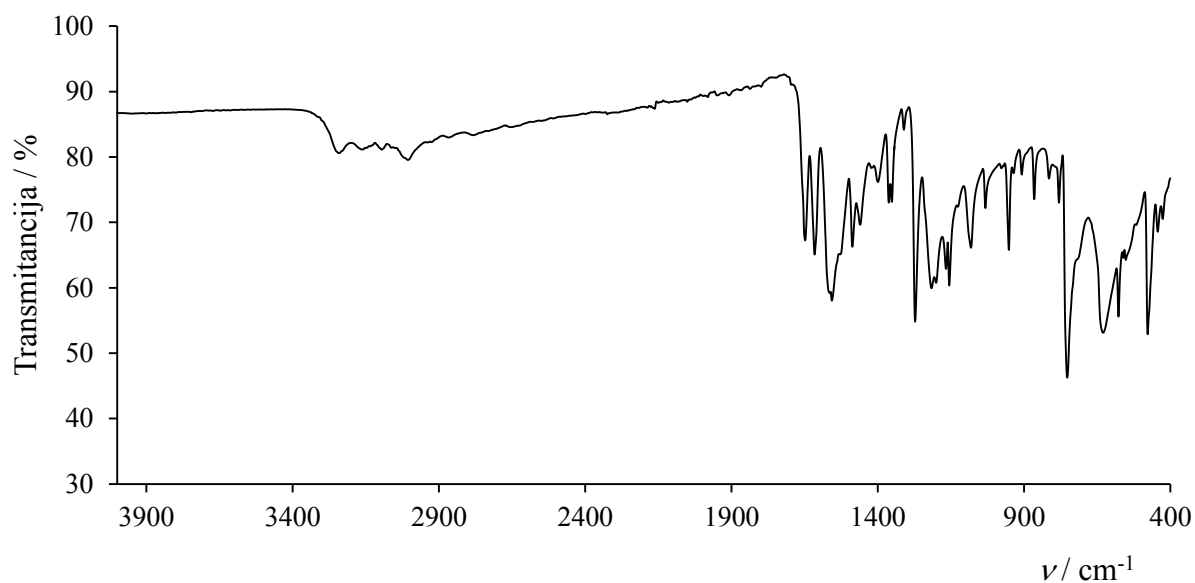
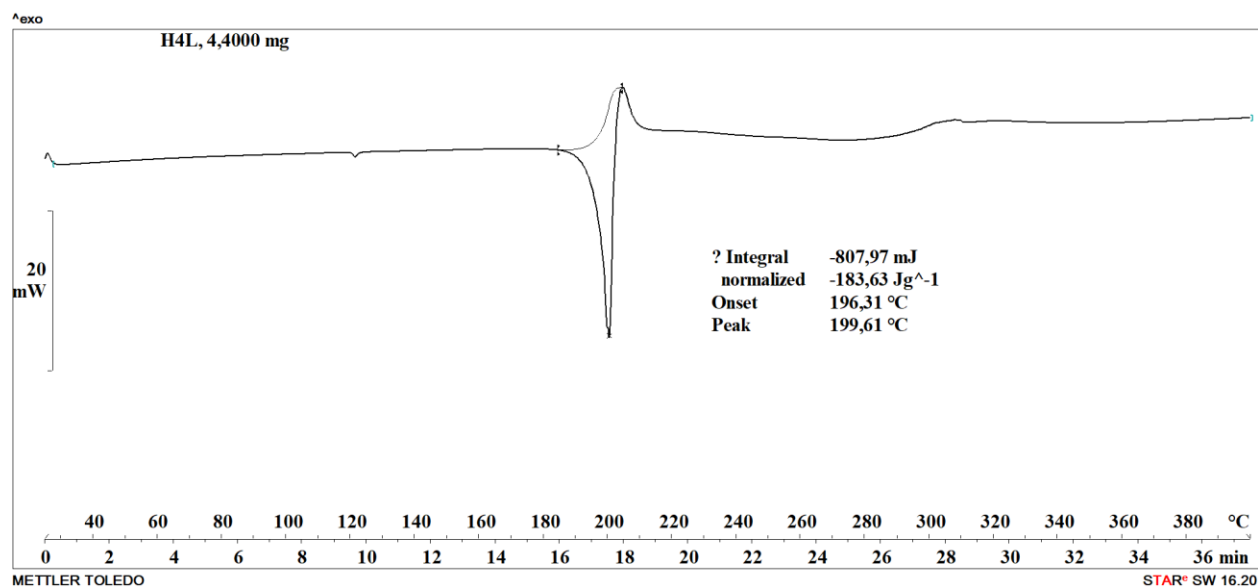


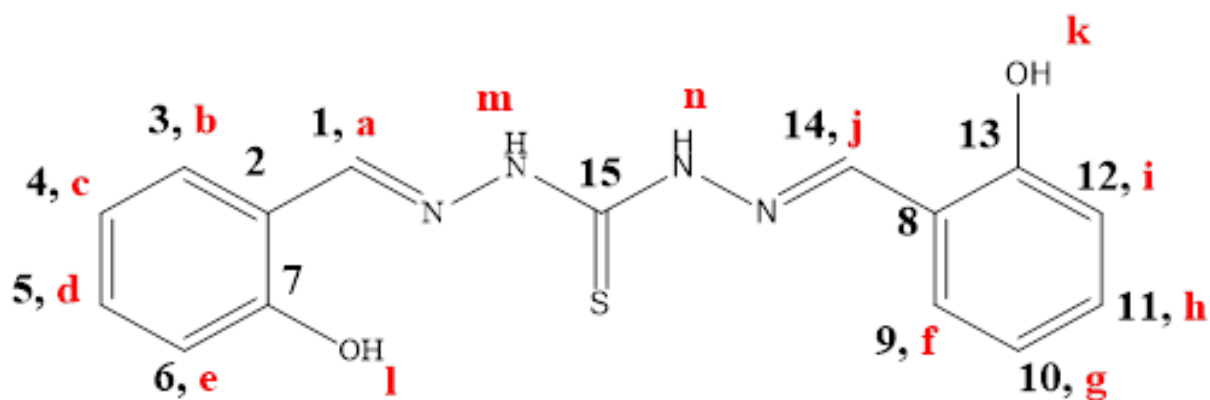
Slika D1. IR spektar liganda  $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OMe}}$



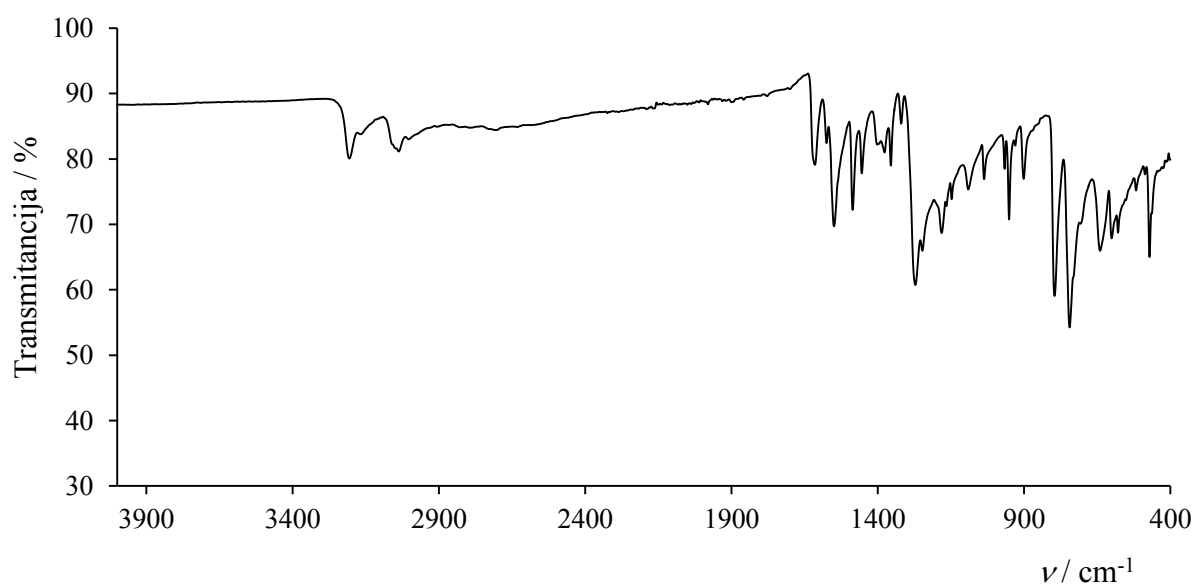
Slika D2. DSC termogram liganda  $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OMe}}$

Slika D3. IR spektar liganda  $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$ Slika D4. DSC termogram liganda  $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OMe}}$

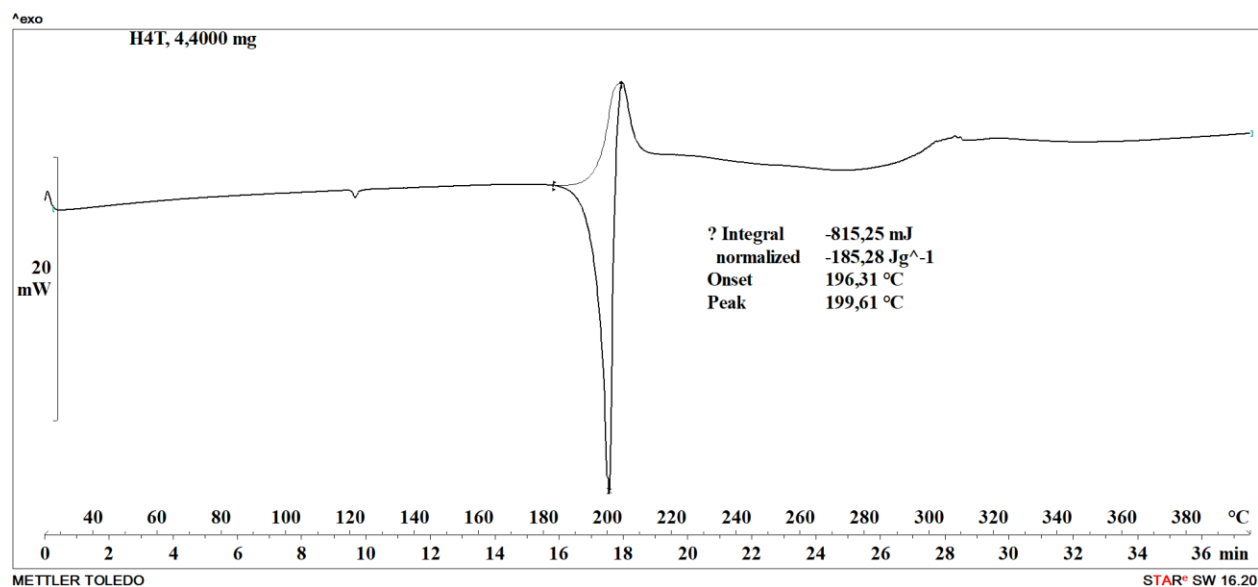
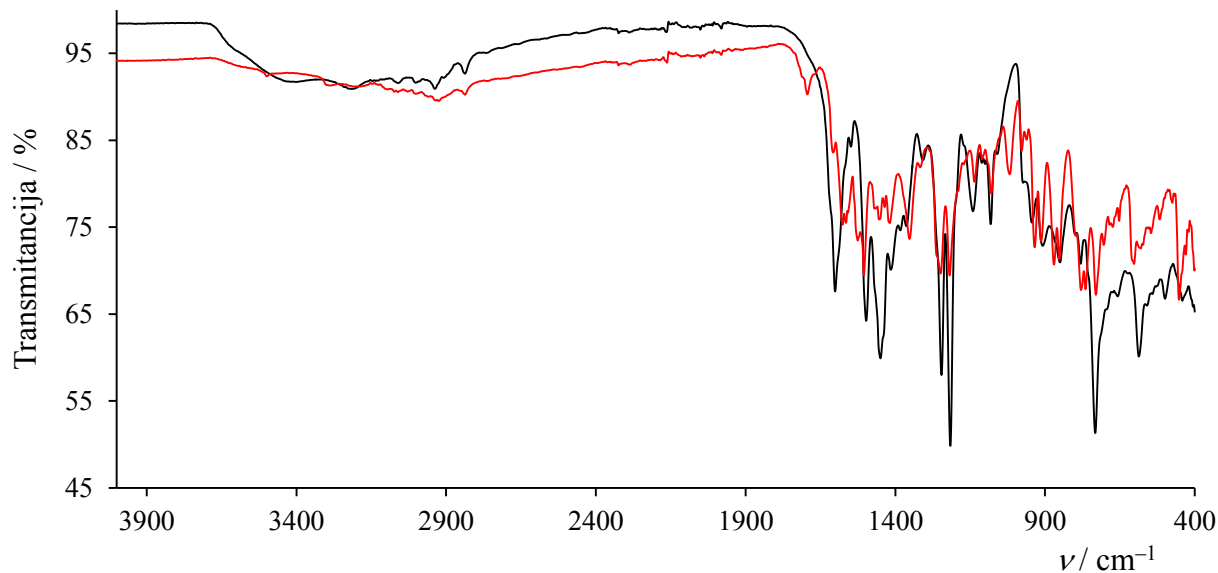
Slika D5. IR spektar liganda **H4L**Slika D6. DSC termogram liganda **H4L**

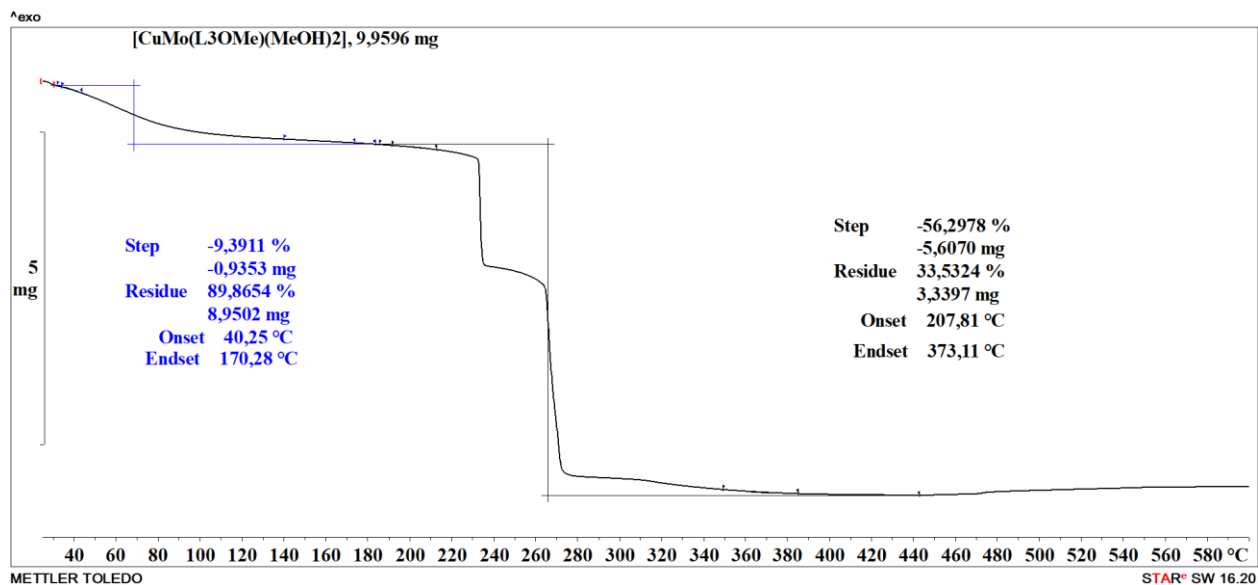
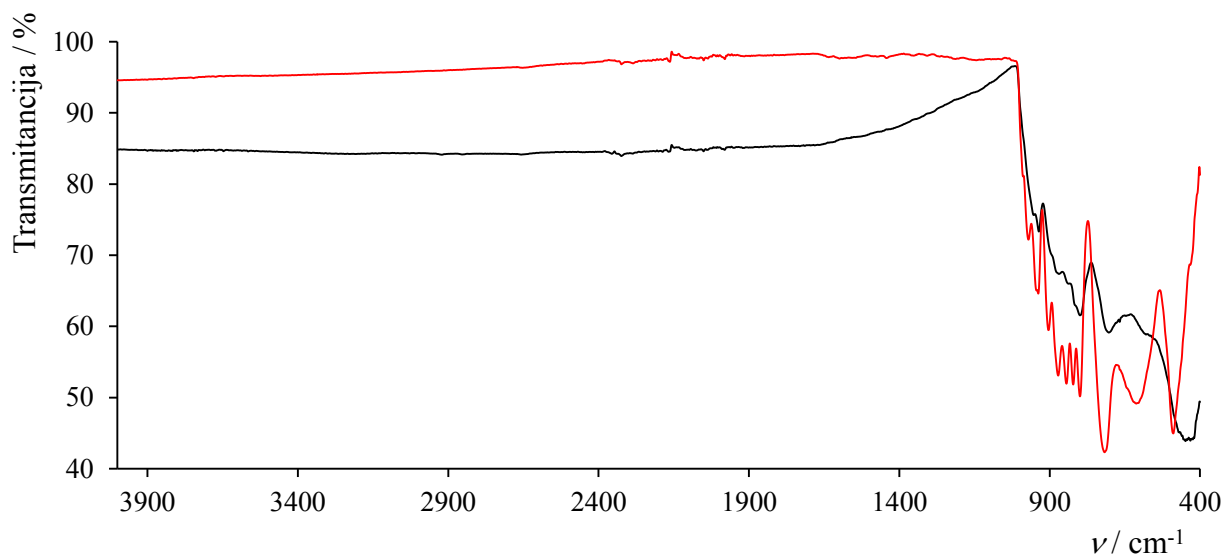


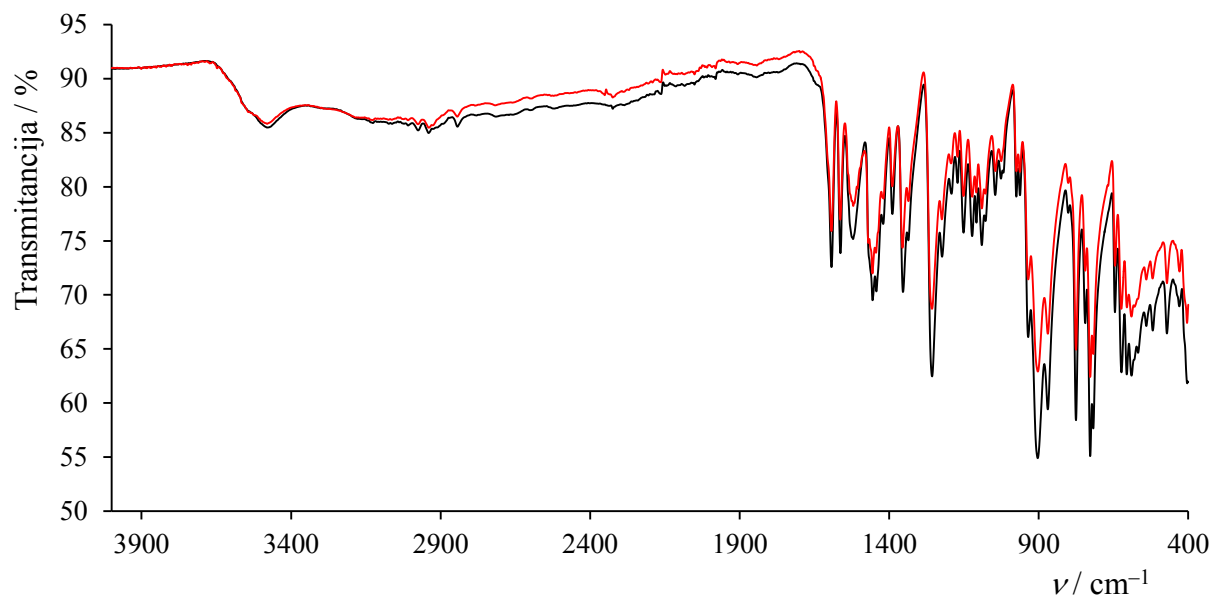
Slika D7. Strukturni prikaz liganda H4T



Slika D8. IR spektar liganda H4T

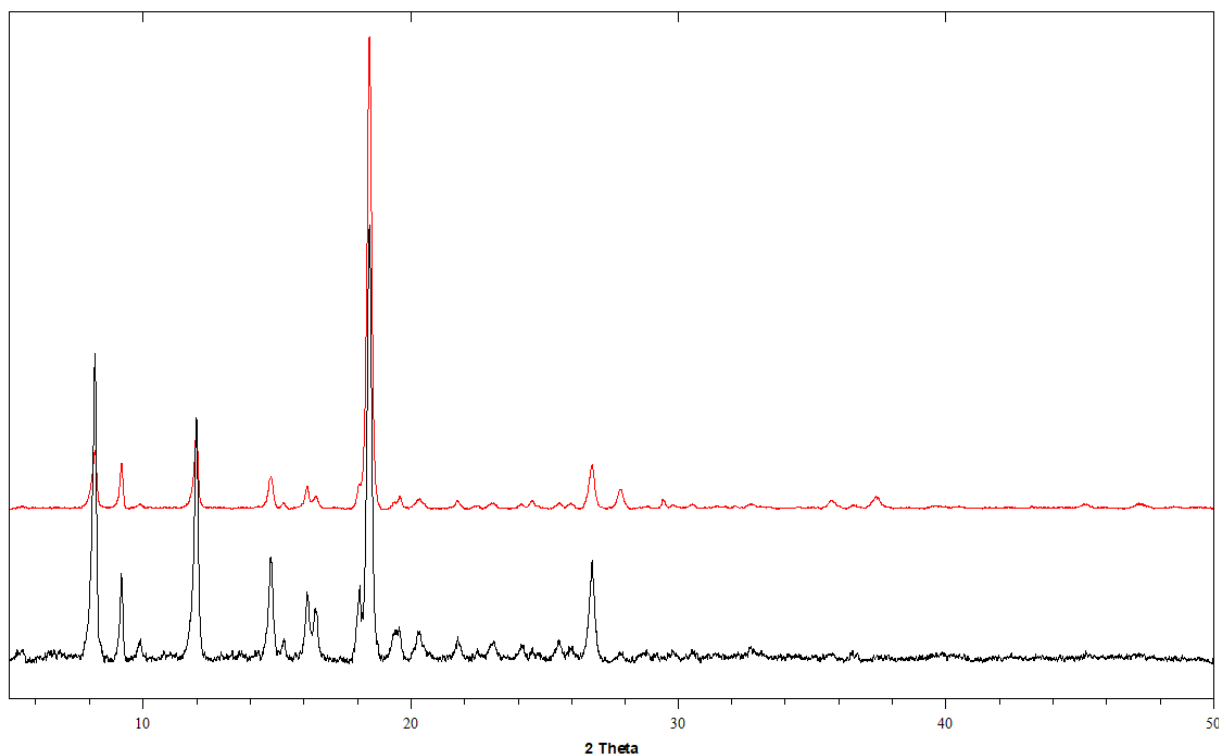
Slika D9. DSC termogram liganda H<sub>4</sub>TSlika D10. Usporedba IR spektara kompleksnog spoja [CuMoO<sub>2</sub>(L<sup>3OMe</sup>)(MeOH)<sub>2</sub>] dobivenog reakcijom u metanolu (crno) i mehanokemijskom sintezom (crveno)

Slika D11. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{CuMoO}_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]$ Slika D12. Usporedba IR spektara ostataka od termogravimetrijske analize uzorka kompleksnog spoja  $[\text{CuMoO}_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]$ , CuO (crno) i MoO<sub>3</sub> (crveno)

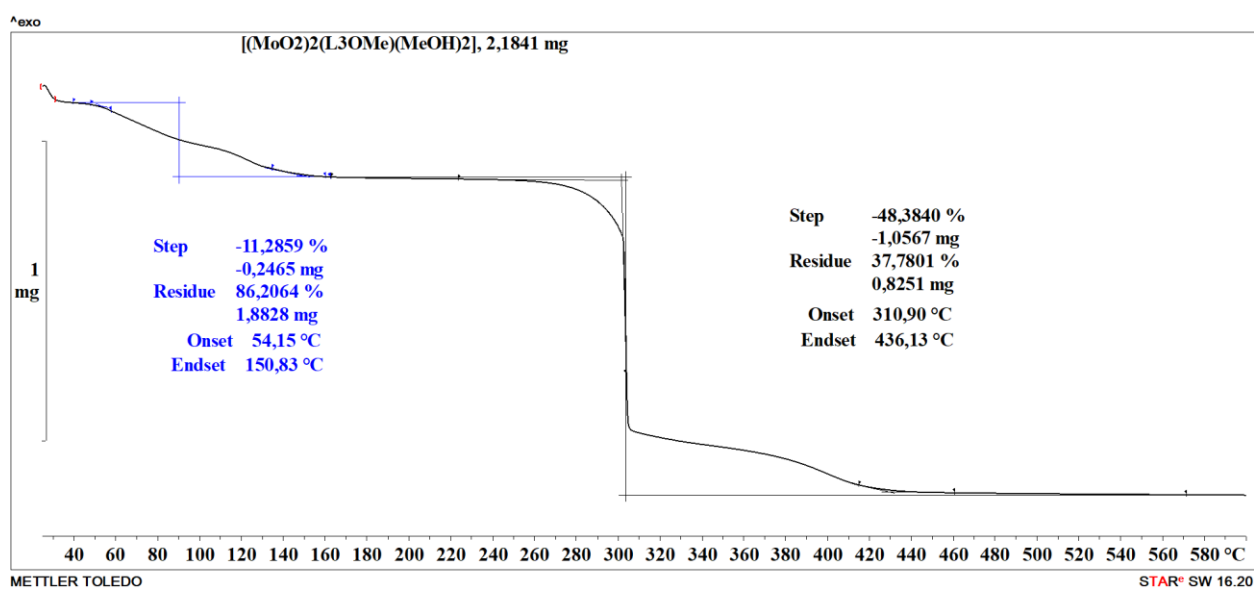


Slika D13. Usporedba IR spektara kompleksnog spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]$  (crno) i kompleksnog spoja dobivenog dodatkom ekvimolarne količine 4,4'-bipiridina u reakcijsku smjesu (crveno)

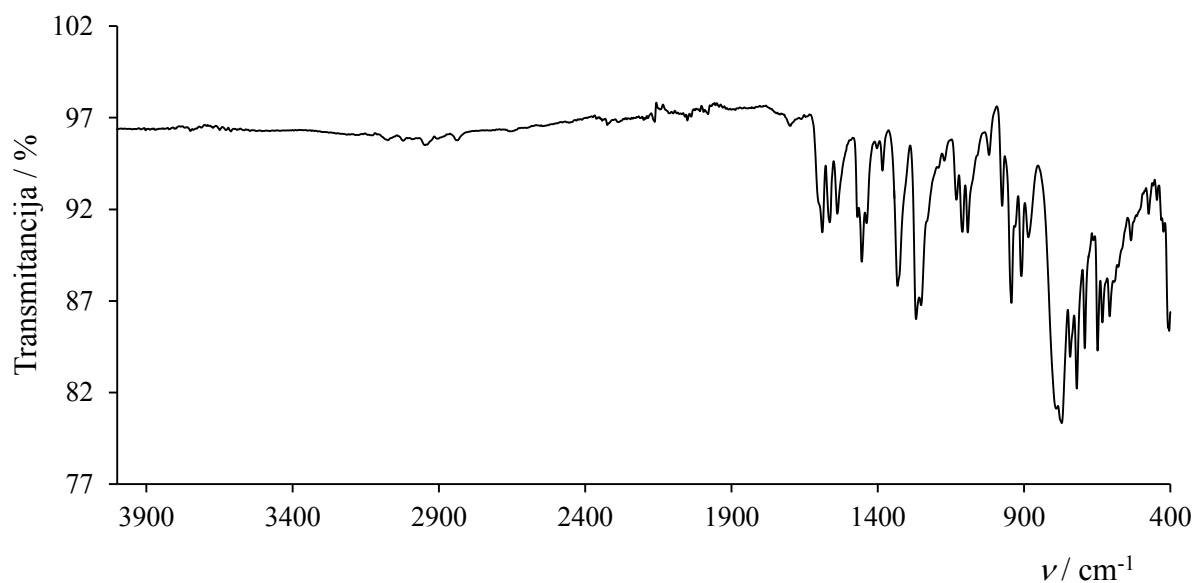
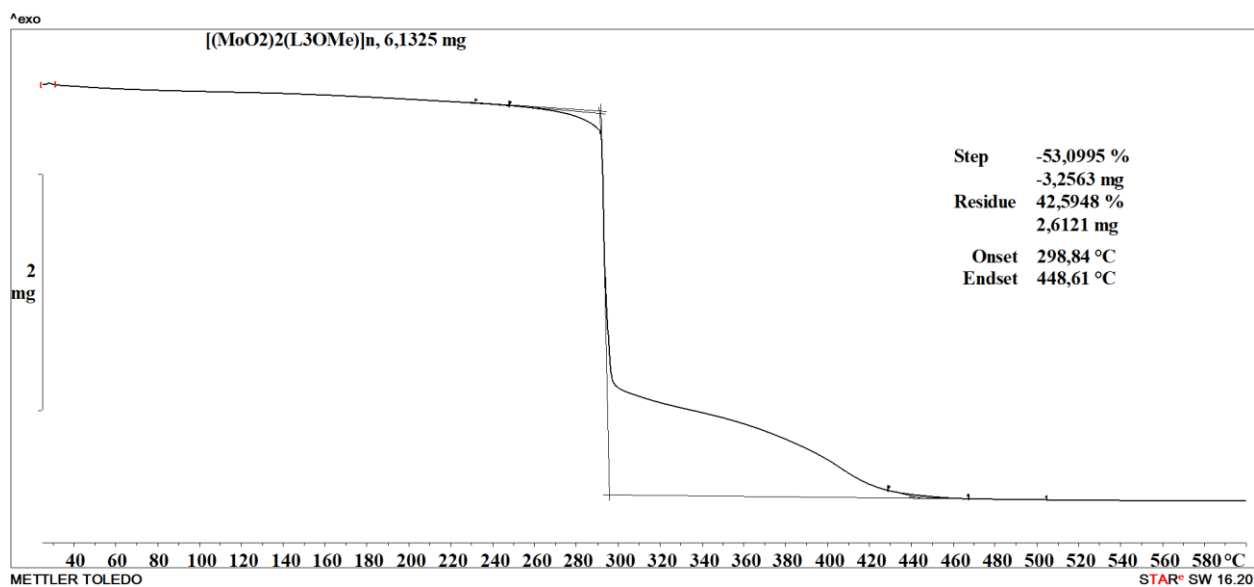


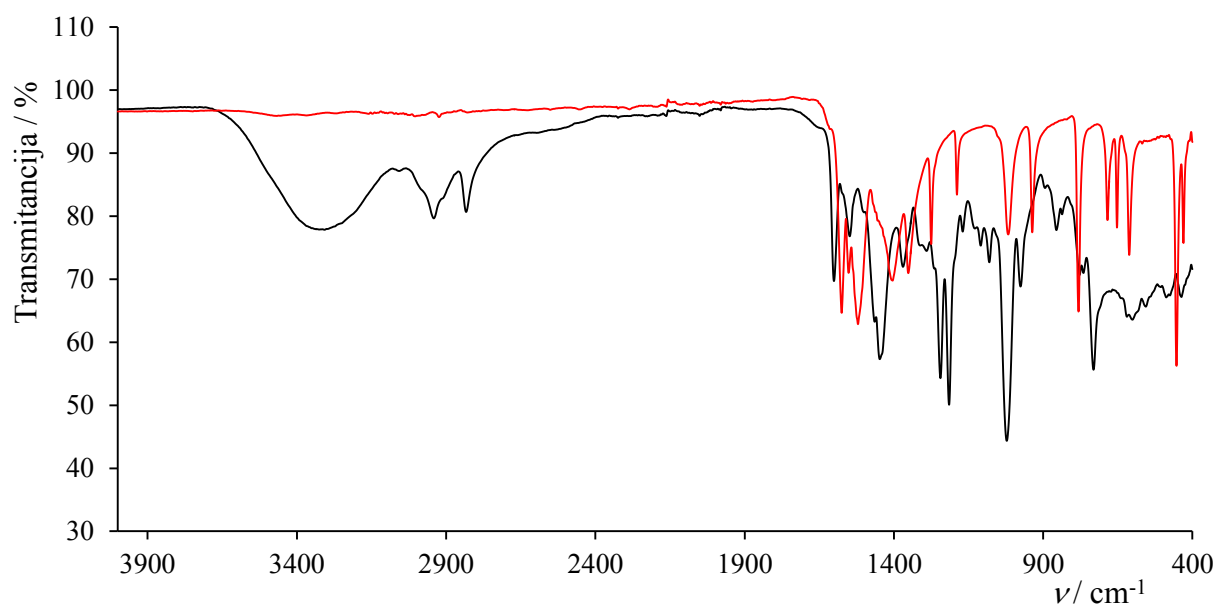


Slika D14. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]$  (crno) s difraktogramom praha kompleksnog spoja dobivenog dodatkom ekvimolarne količine 4,4'-bipiridina u reakcijsku smjesu (crveno)

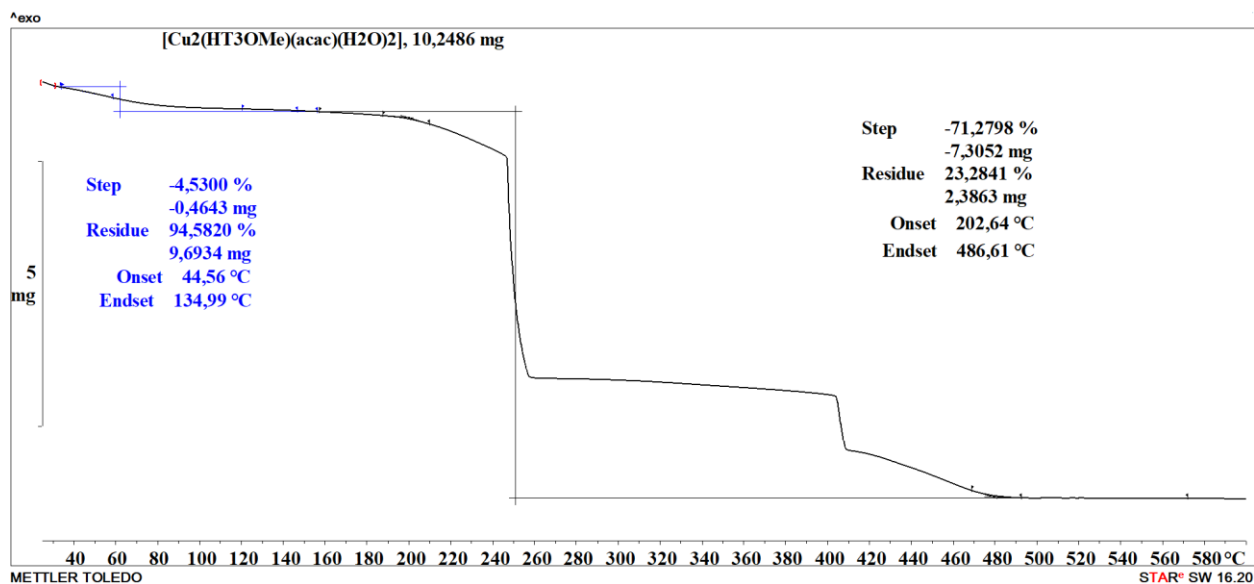


Slika D15. Termogram kompleksnog spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]$

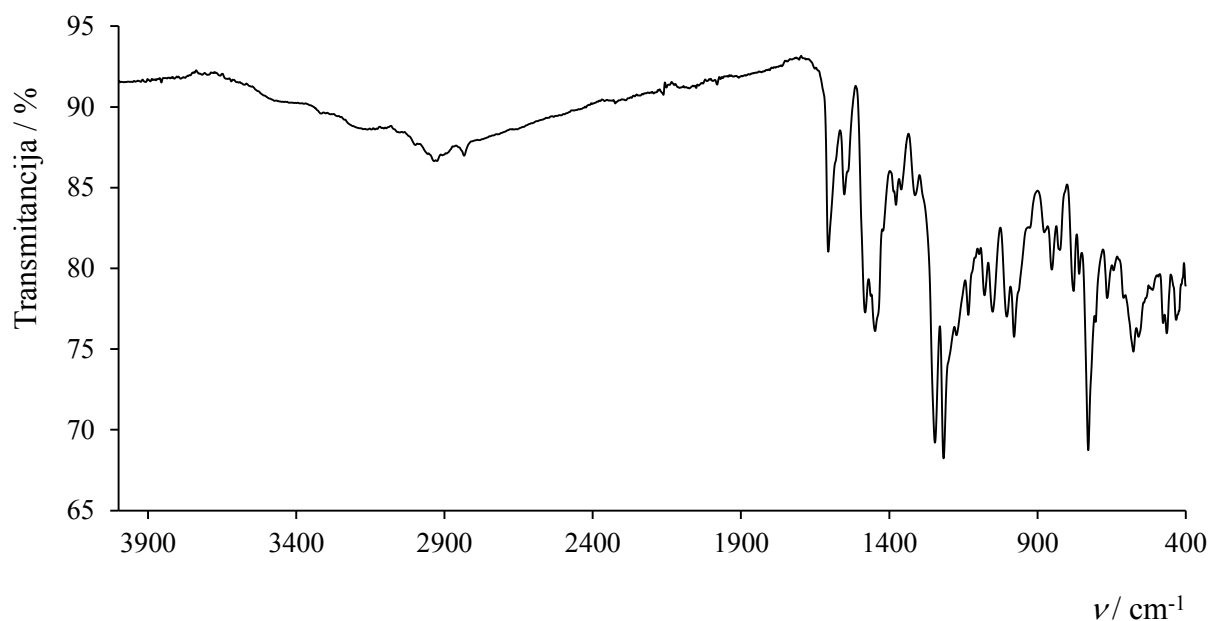
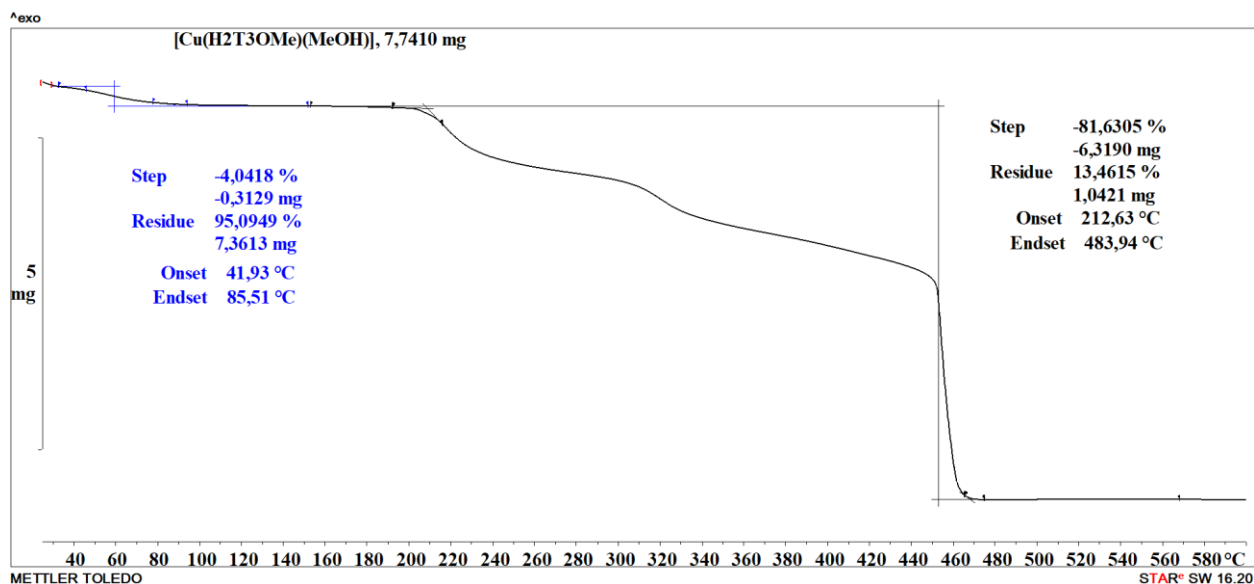
Slika D16. IR spektar kompleksnog spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})]_n$ Slika D17. Termogram kompleksnog spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})]_n$

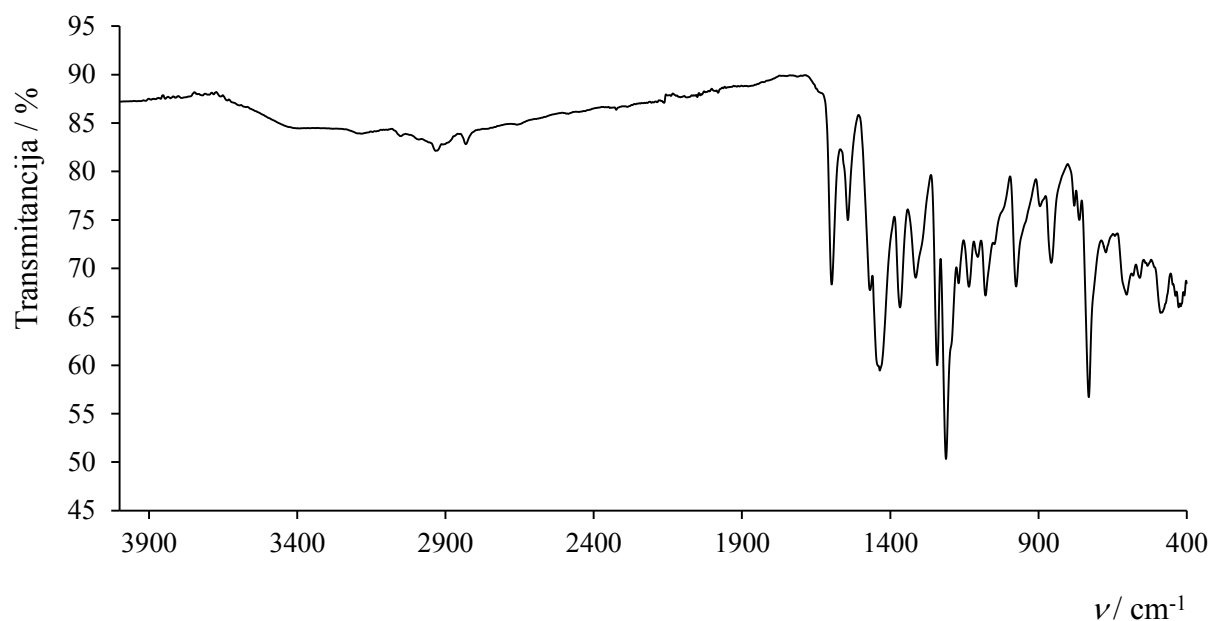
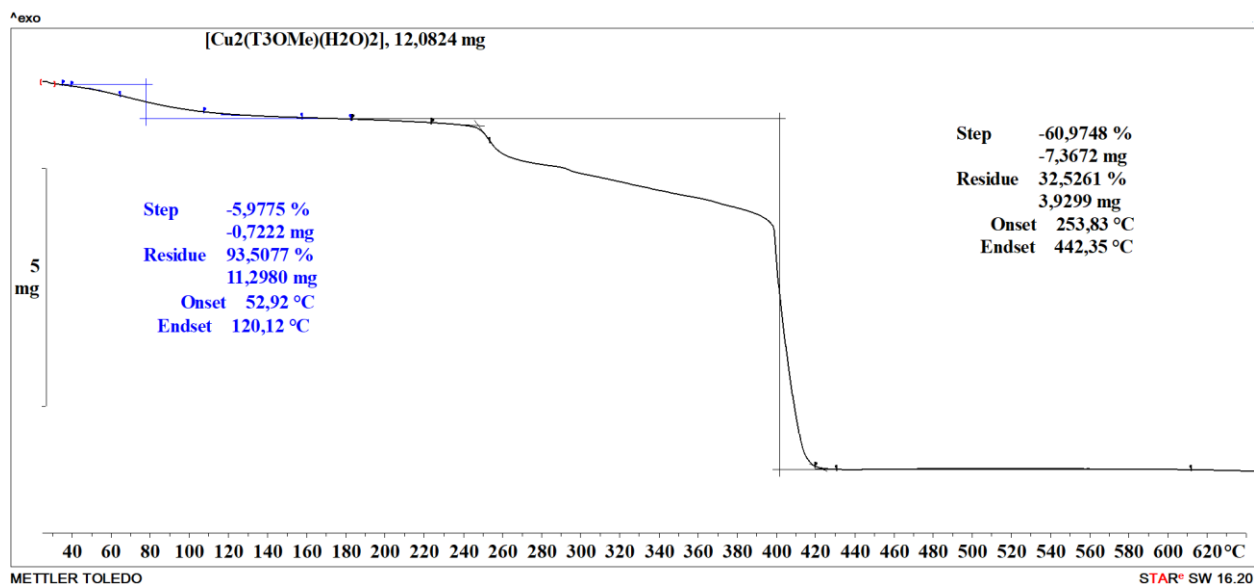


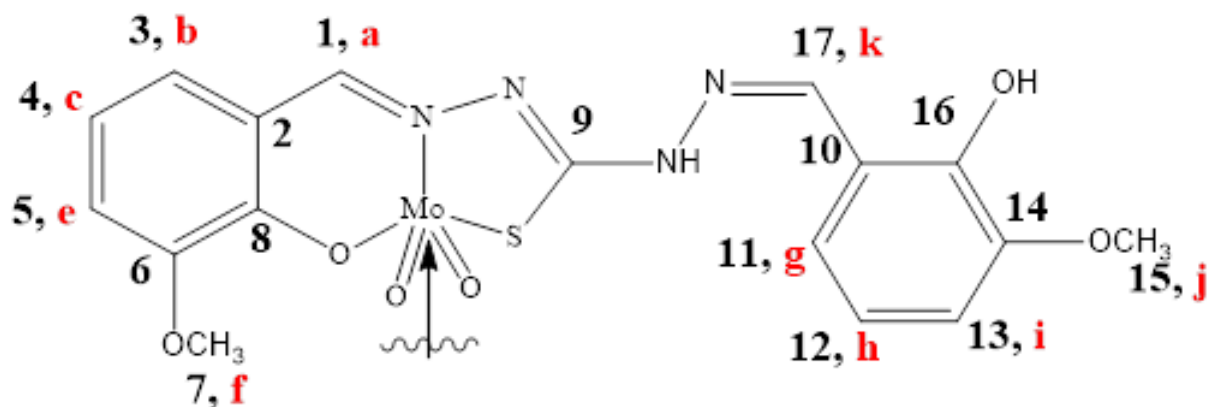
Slika D18. Usporedba IR spektara kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{HT}^{3\text{OMe}})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (crno) i  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  (crveno)



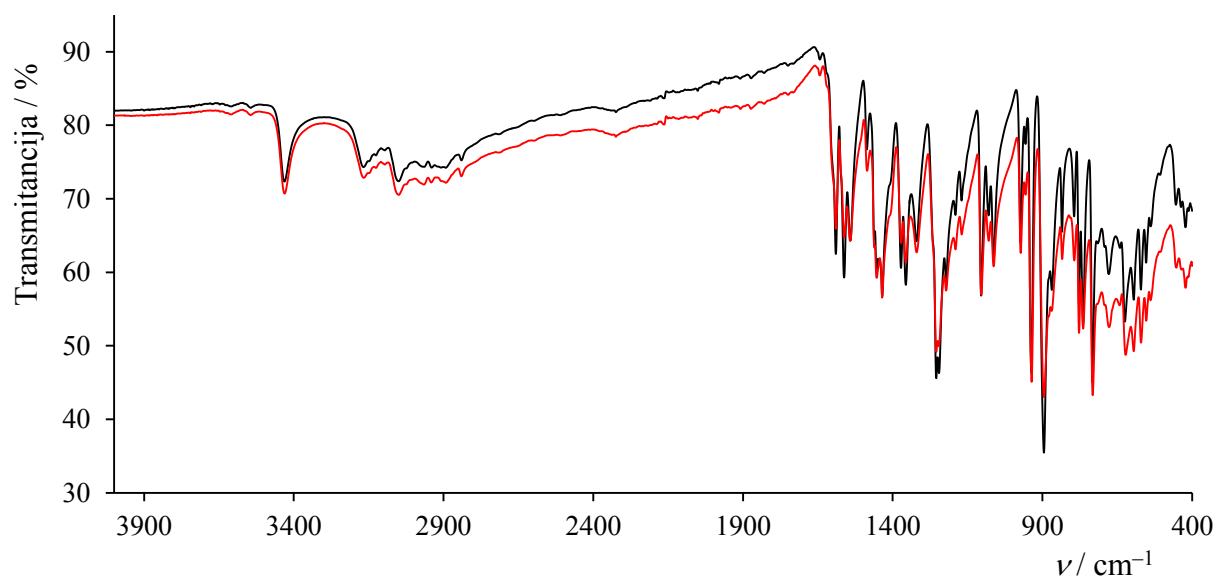
Slika D19. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{HT}^{3\text{OMe}})(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Slika D20. IR spektar kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$ Slika D21. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$

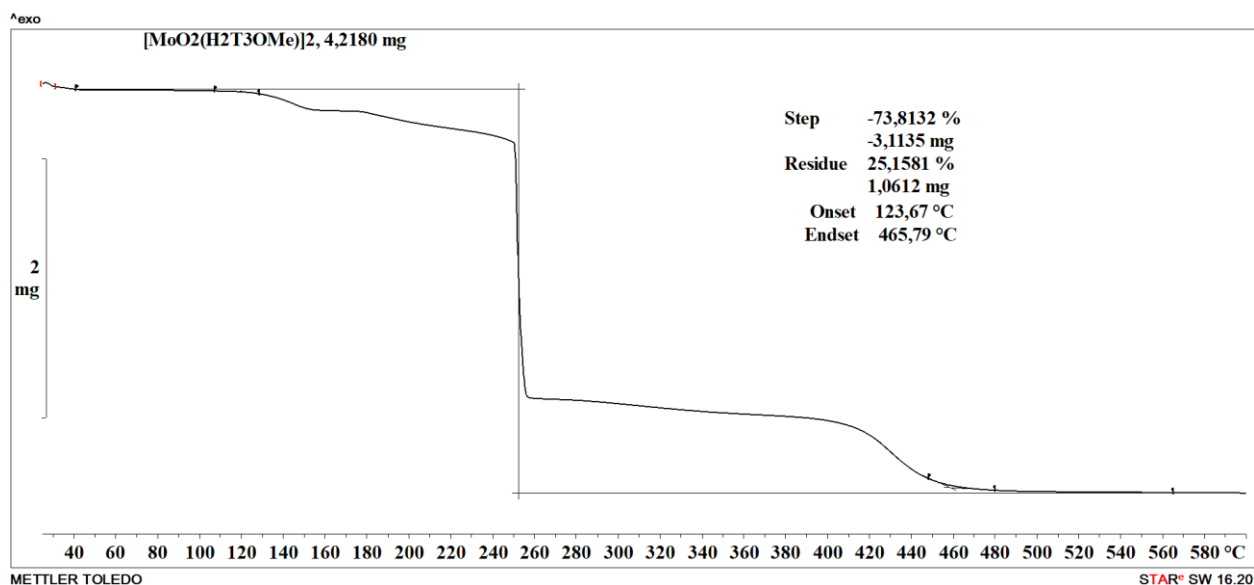
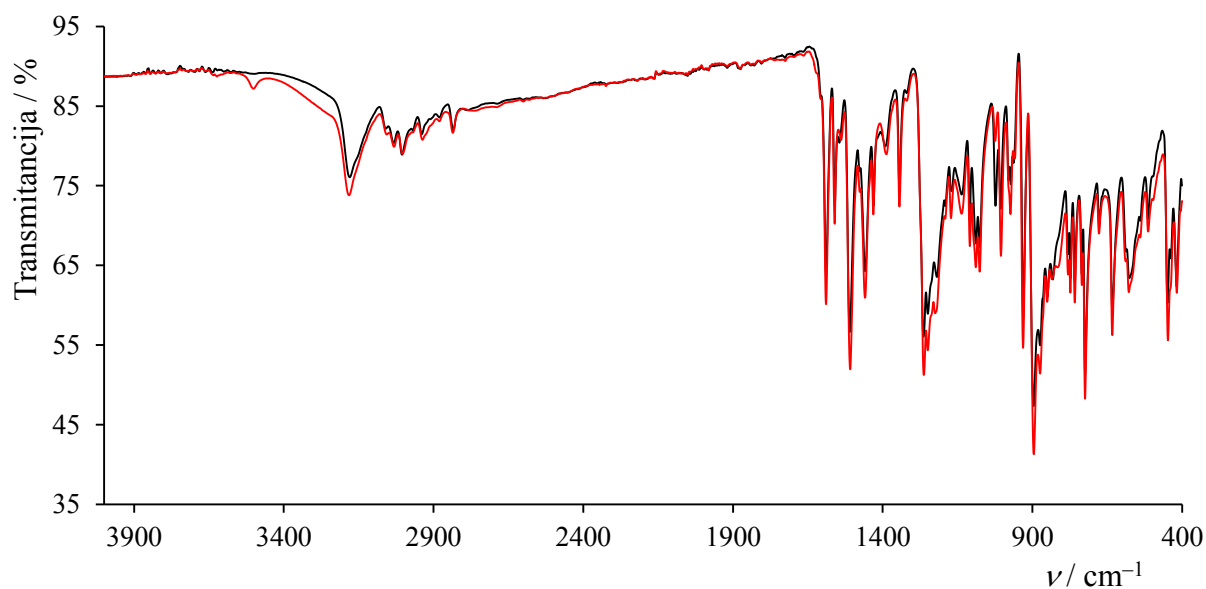
Slika D22. IR spektar kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]$ Slika D23. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]$

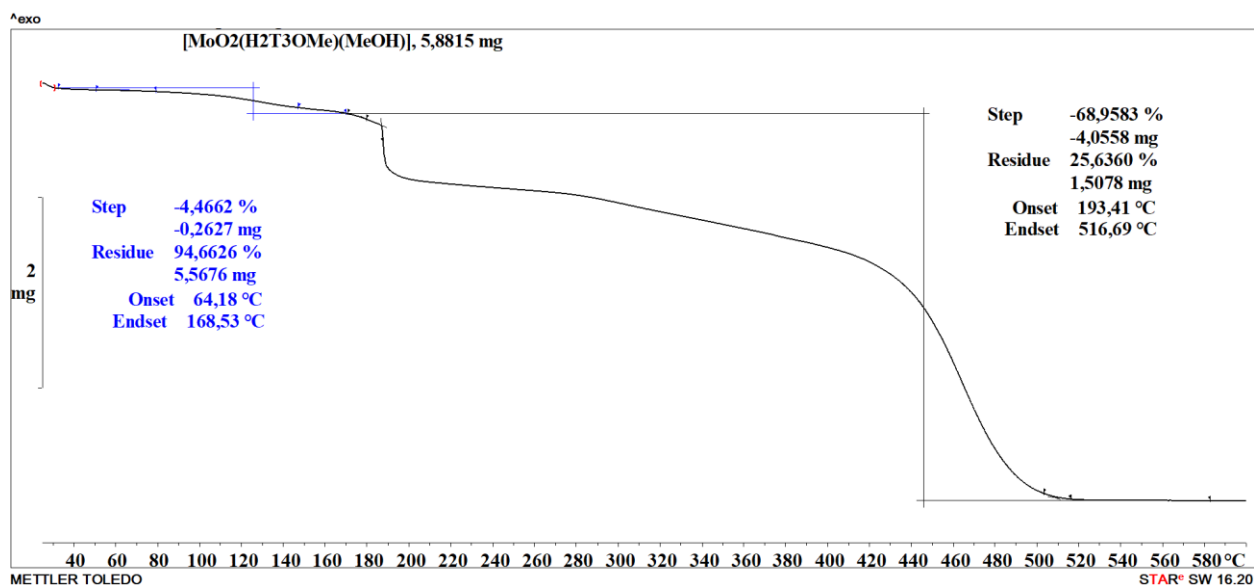
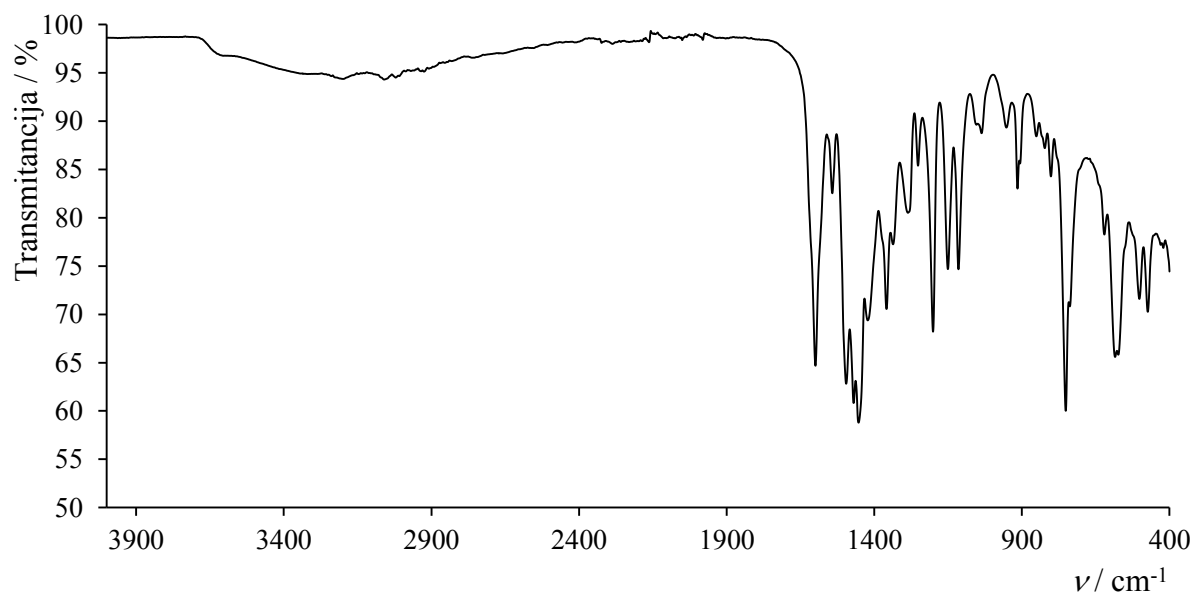


Slika D24. Strukturni prikaz monomerne jedinice kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})]_2$

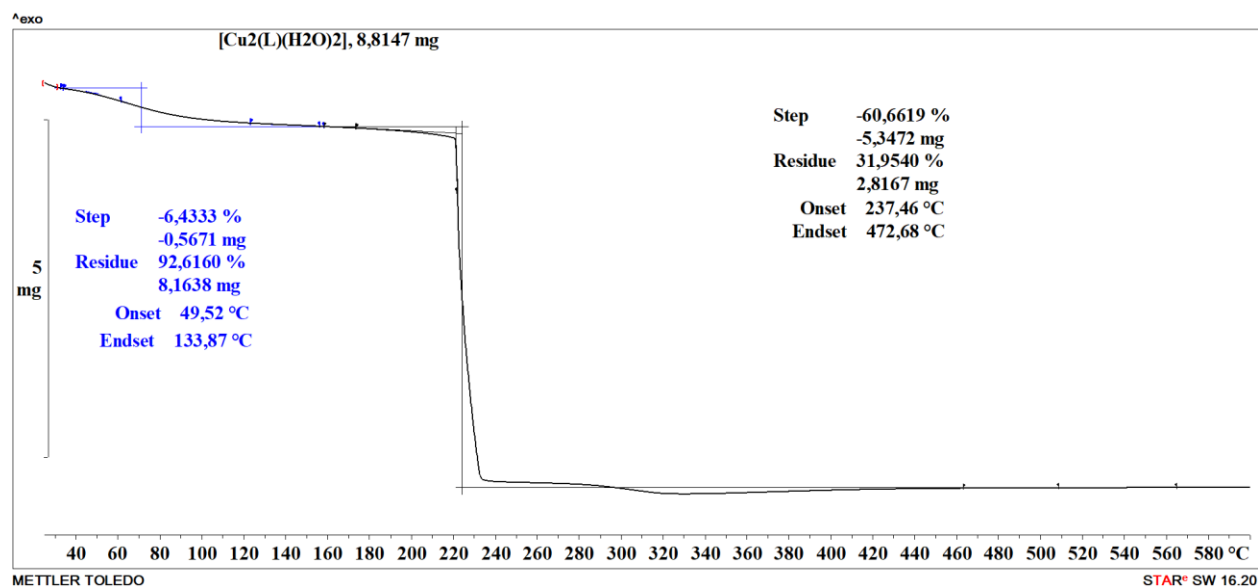
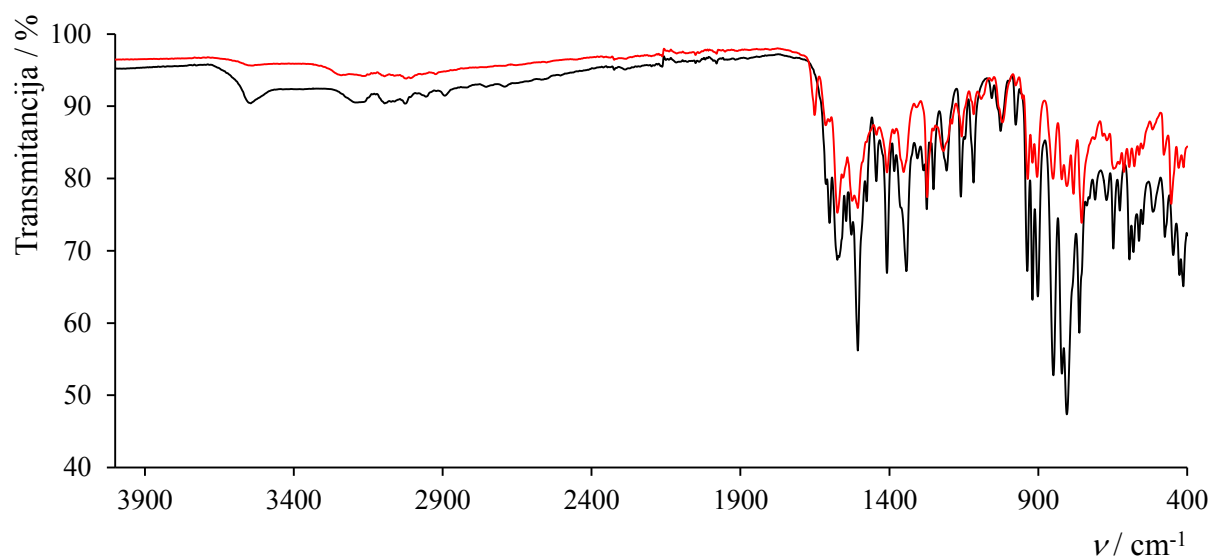


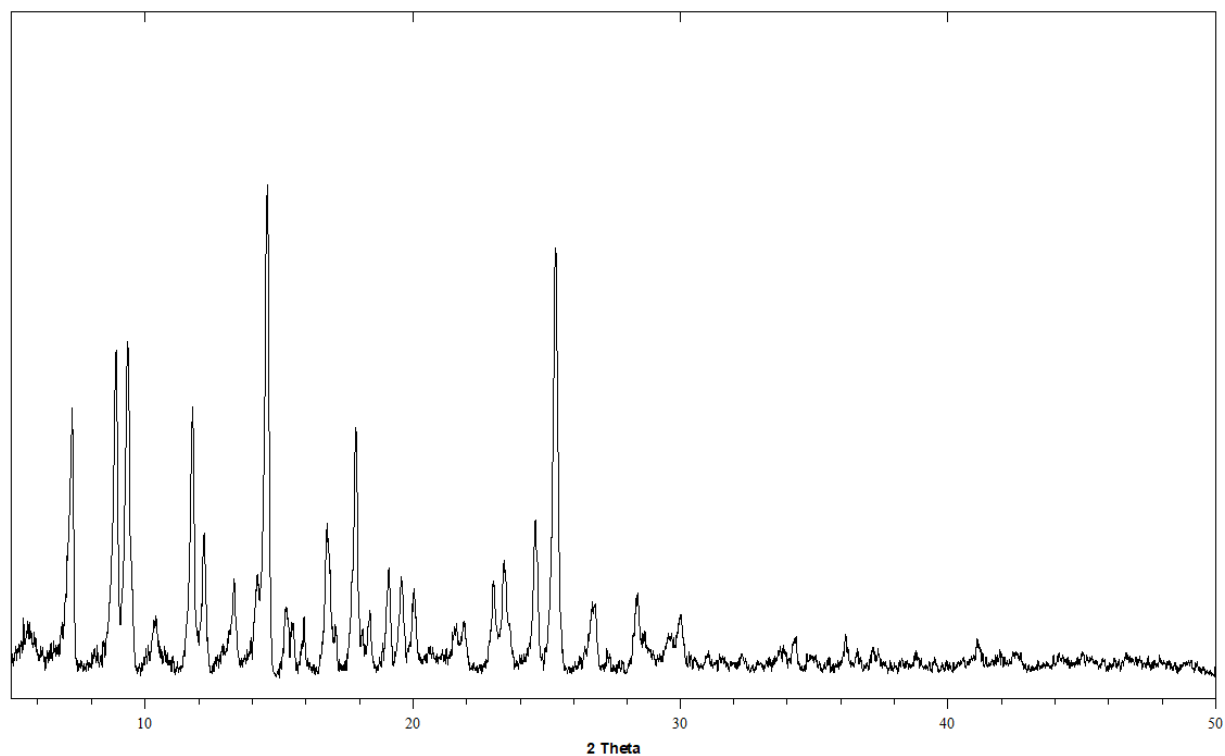
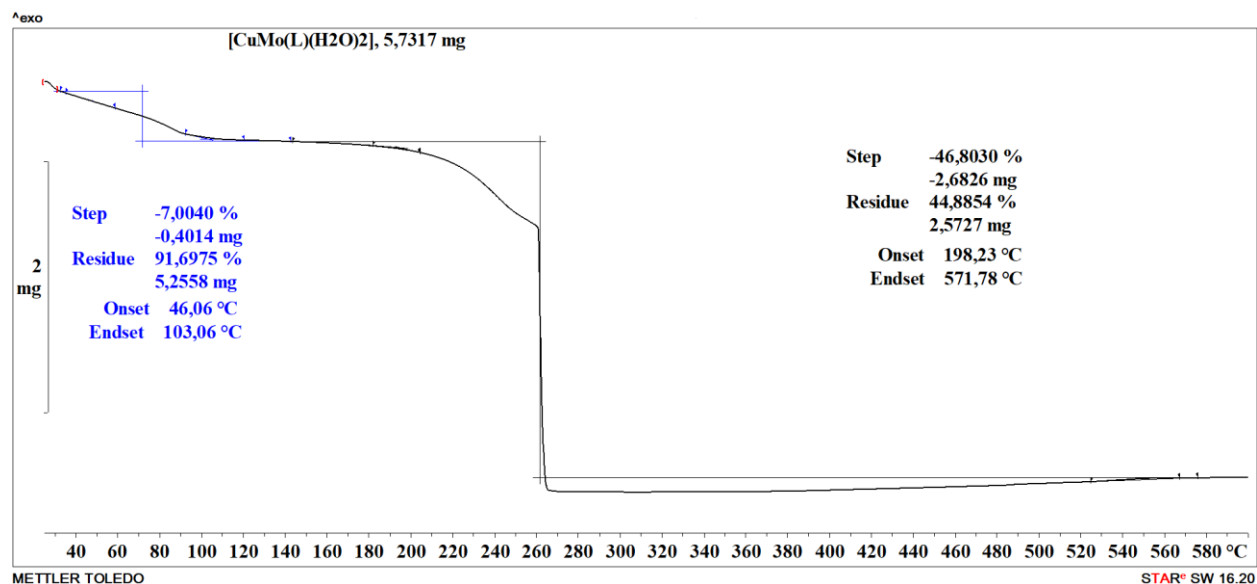
Slika D25. Usporedba IR spektara kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})]_2$  dobivenog reakcijom u acetonu (crno) i reakcijom u acetonitrilu (crveno)

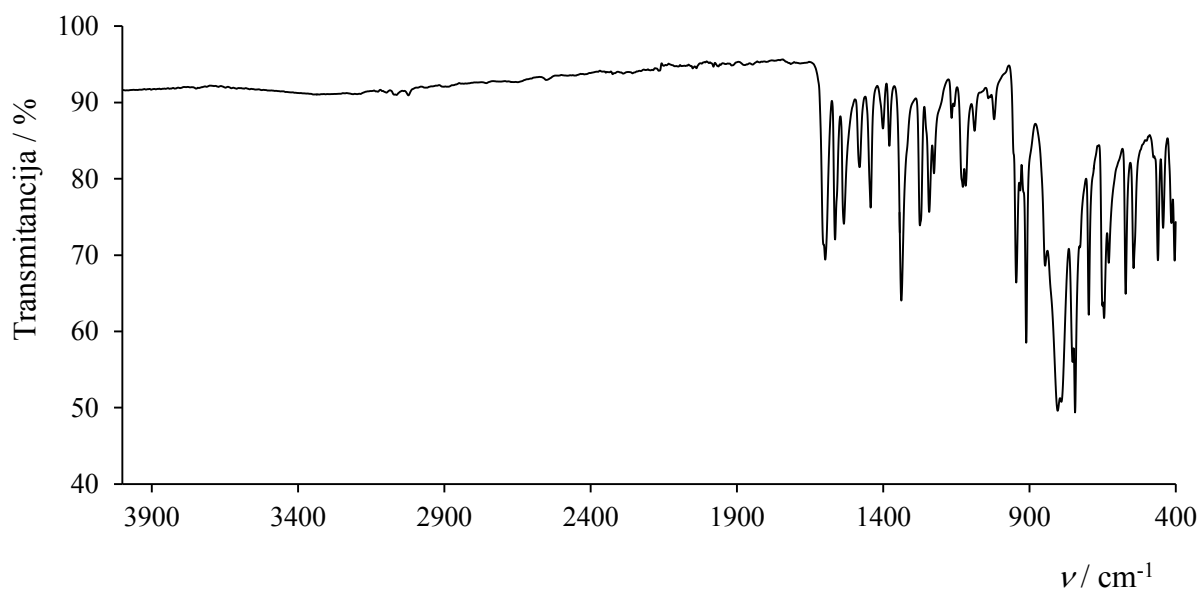
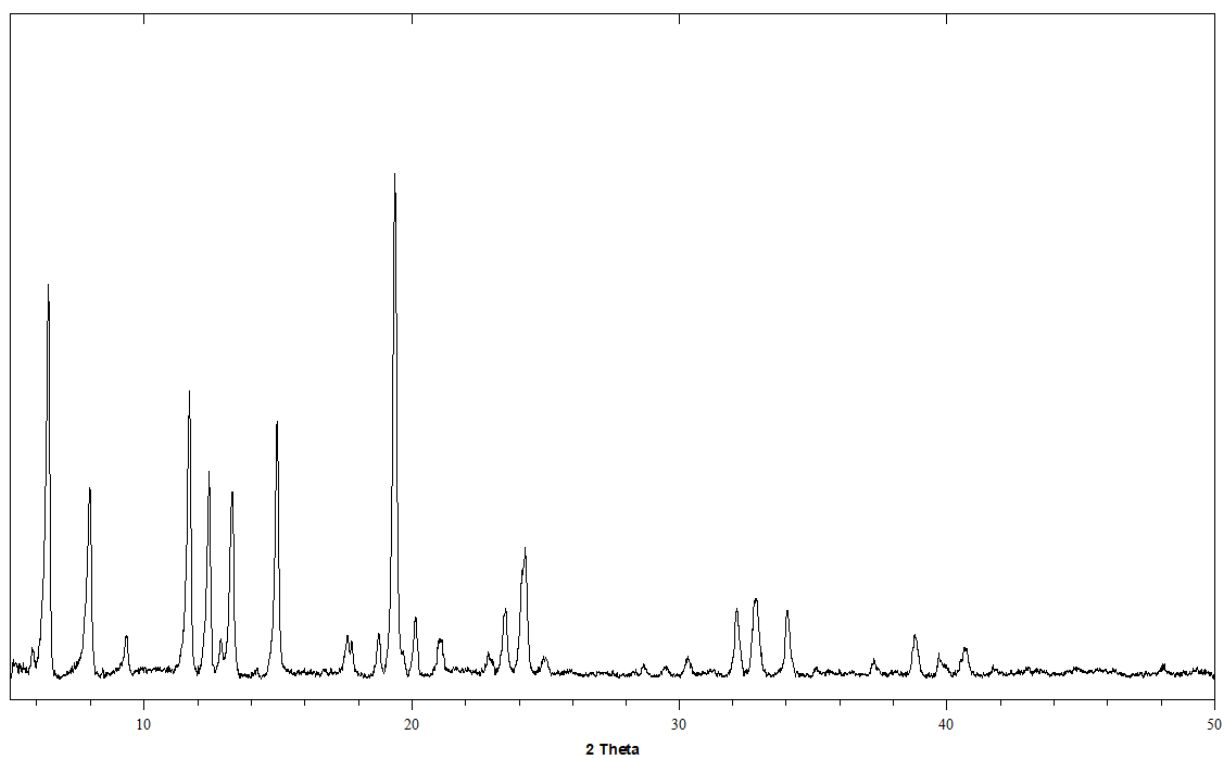
Slika D26. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^3\text{OMe})]_2$ Slika D27. Usporedba IR spektara kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^3\text{OMe})(\text{MeOH})]$  (crno) i kompleksnog spoja dobivenog dodatkom ekvimolarne količine 4,4'-bipiridina u reakcijsku smjesu (crveno)

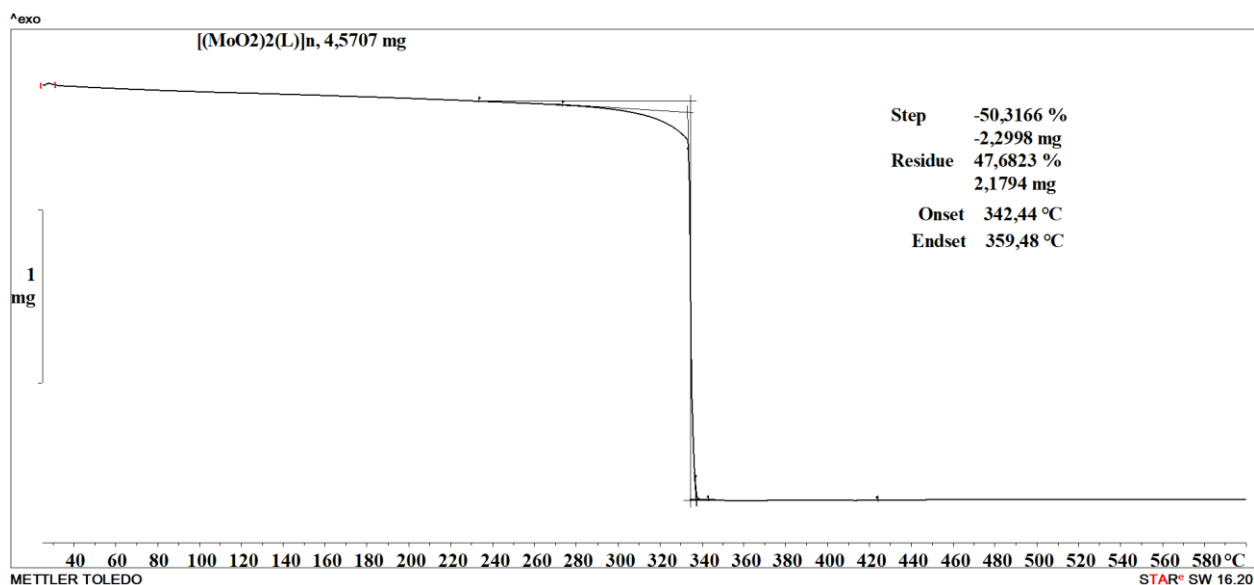
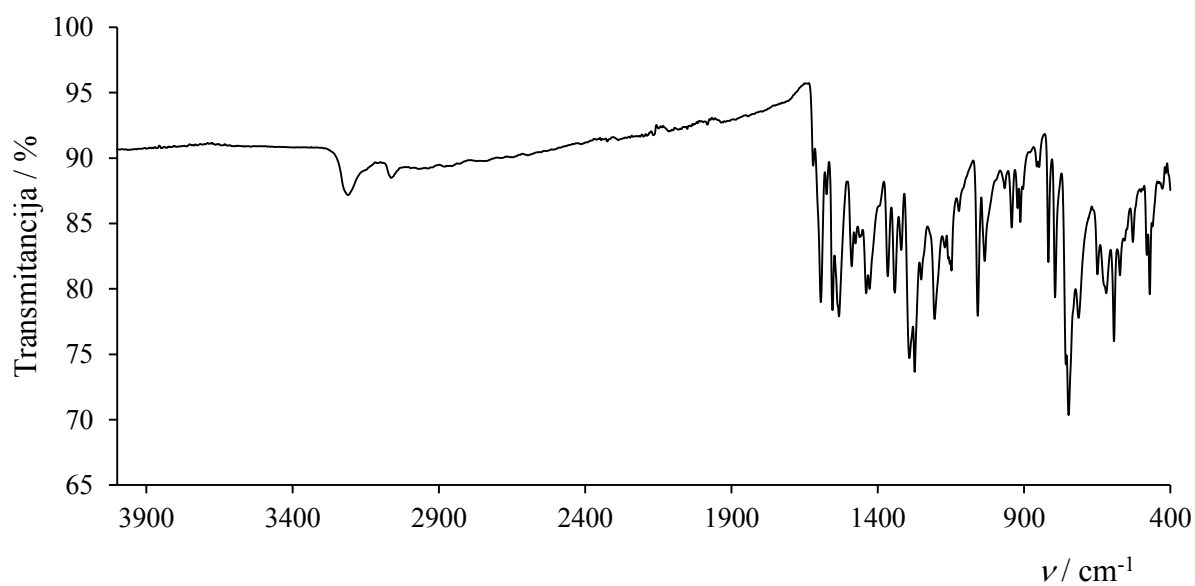
Slika D28. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^3\text{OMe})(\text{MeOH})]$ Slika D29. IR spektar kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$

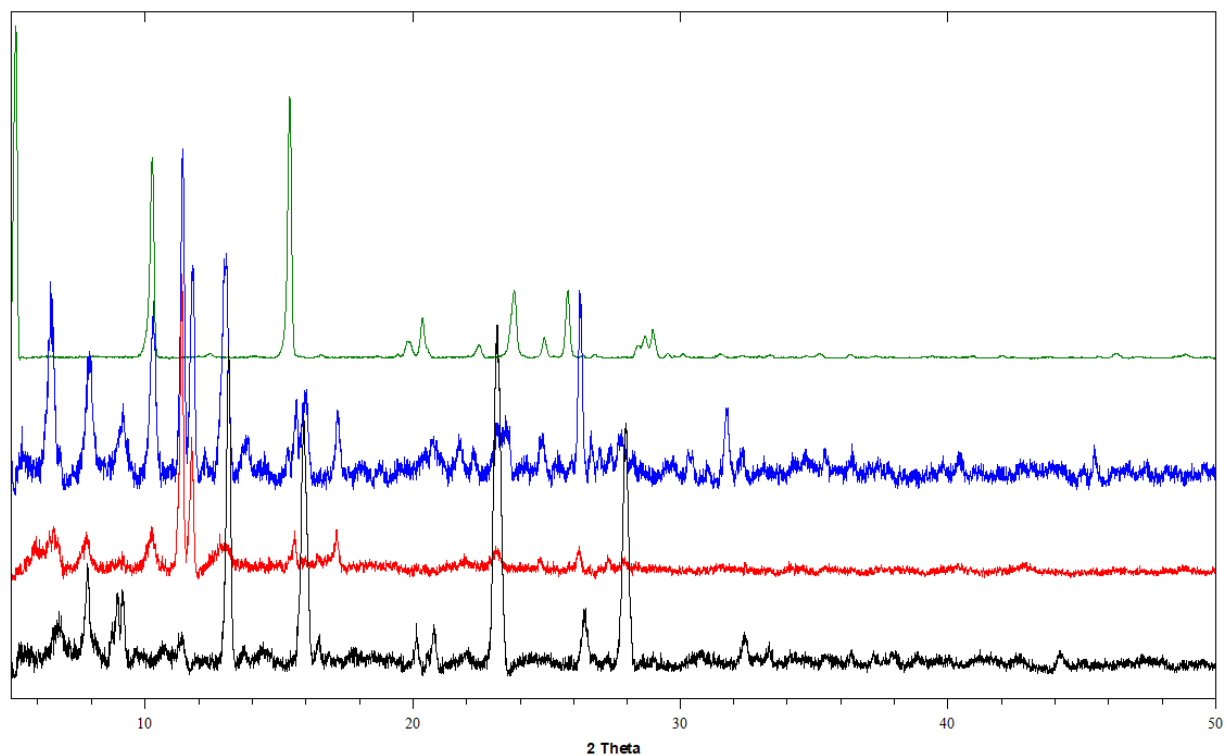


Slika D30. Termogram kompleksnog spoja [Cu<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Slika D31. IR spektar kompleksnog spoja [CuMoO<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

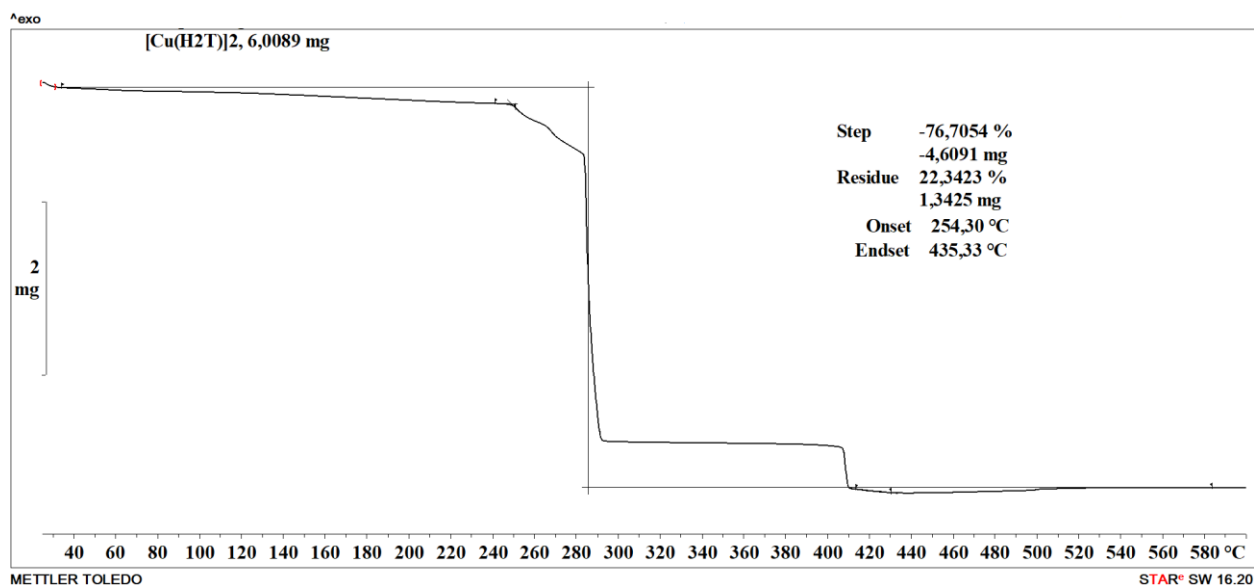
Slika D32. Difraktogram praha kompleksnog spoja  $[\text{CuMoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$ Slika D33. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{CuMoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Slika D34. IR spektar kompleksnog spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L})]_n$ Slika D35. Difraktogram praha kompleksnog spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L})]_n$

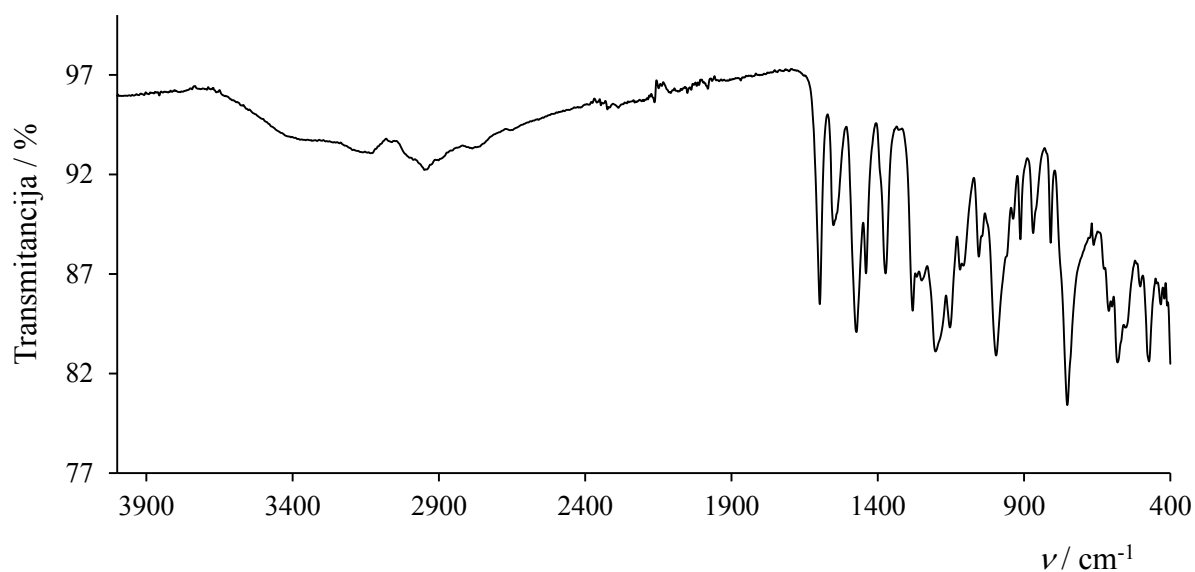
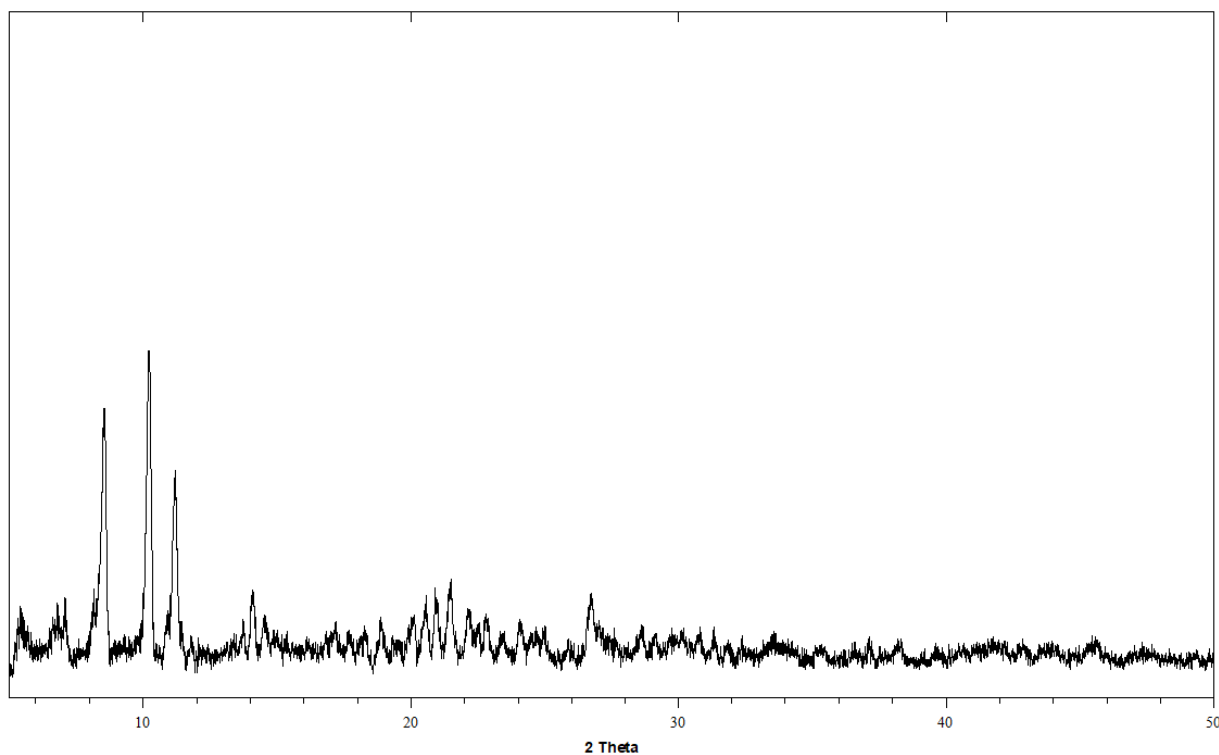
Slika D36. Termogram kompleksnog spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L})]_n$ Slika D37. IR spektar kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})]_2$

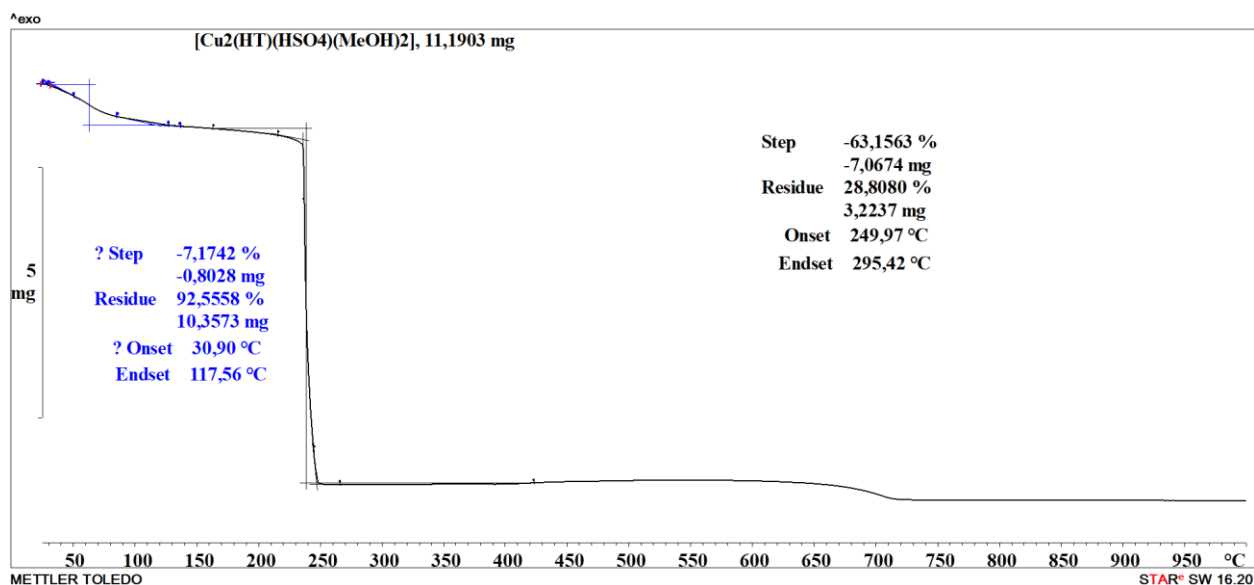
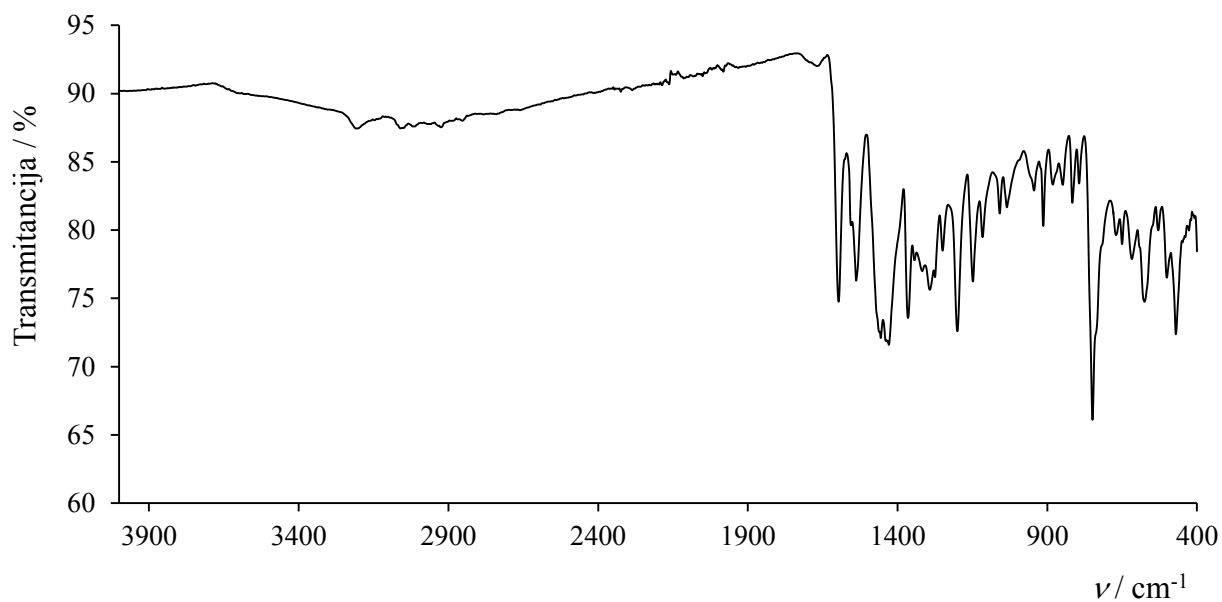


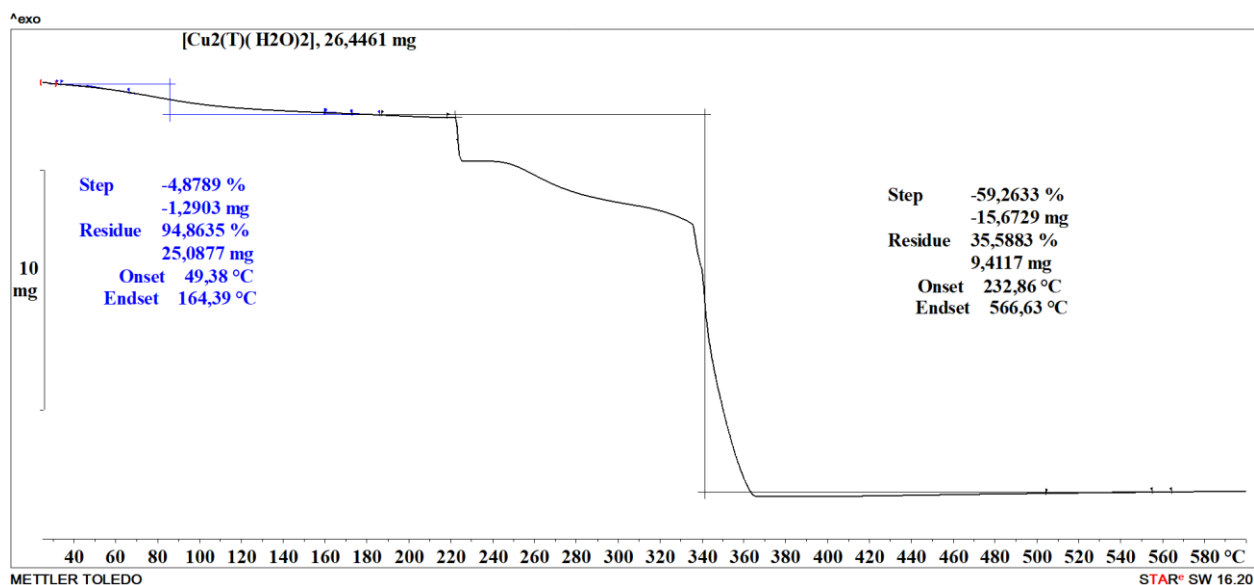
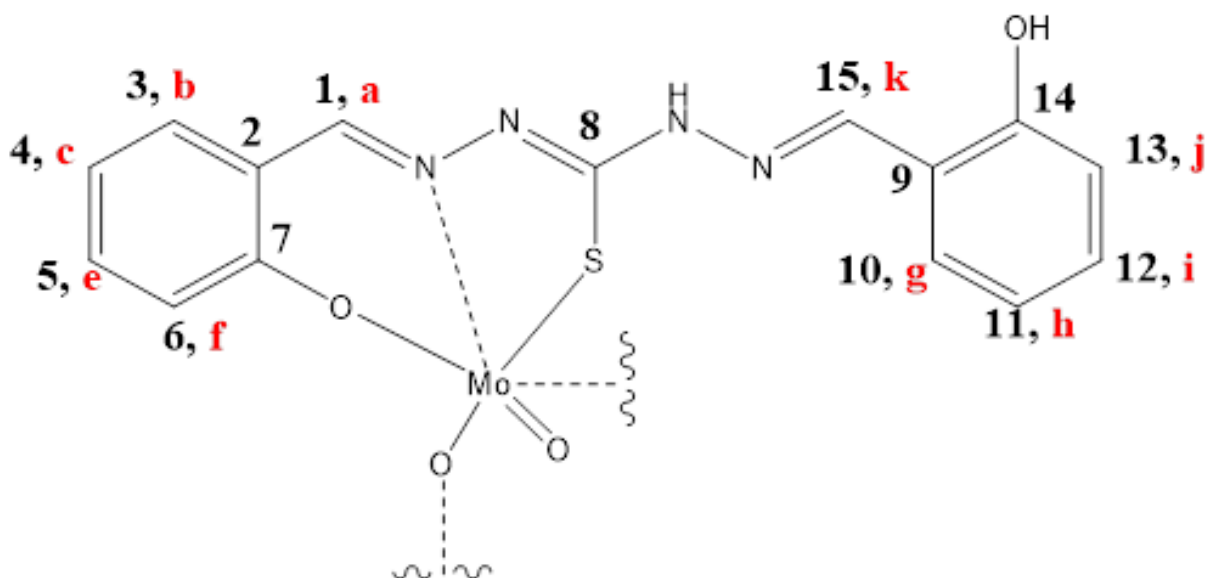
Slika D38. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})_2$  (crno) s difraktogramima praha liganda (zeleno), kompleksnog spoja dobivenog sintezom na ultrazvučnoj kupelji (crveno) i kompleksnog spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom (plavo)



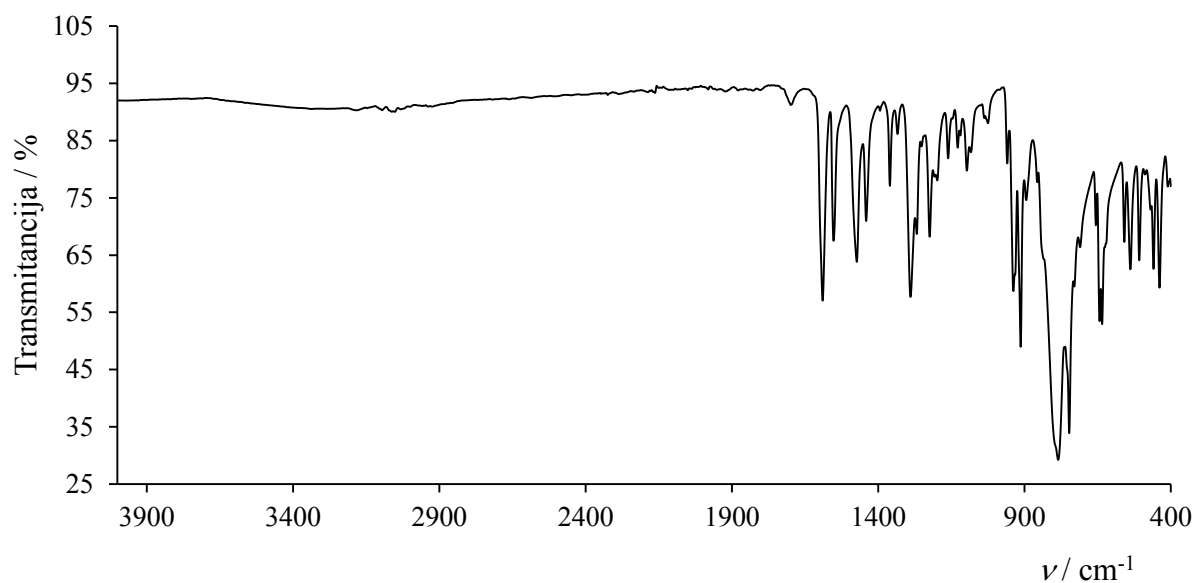
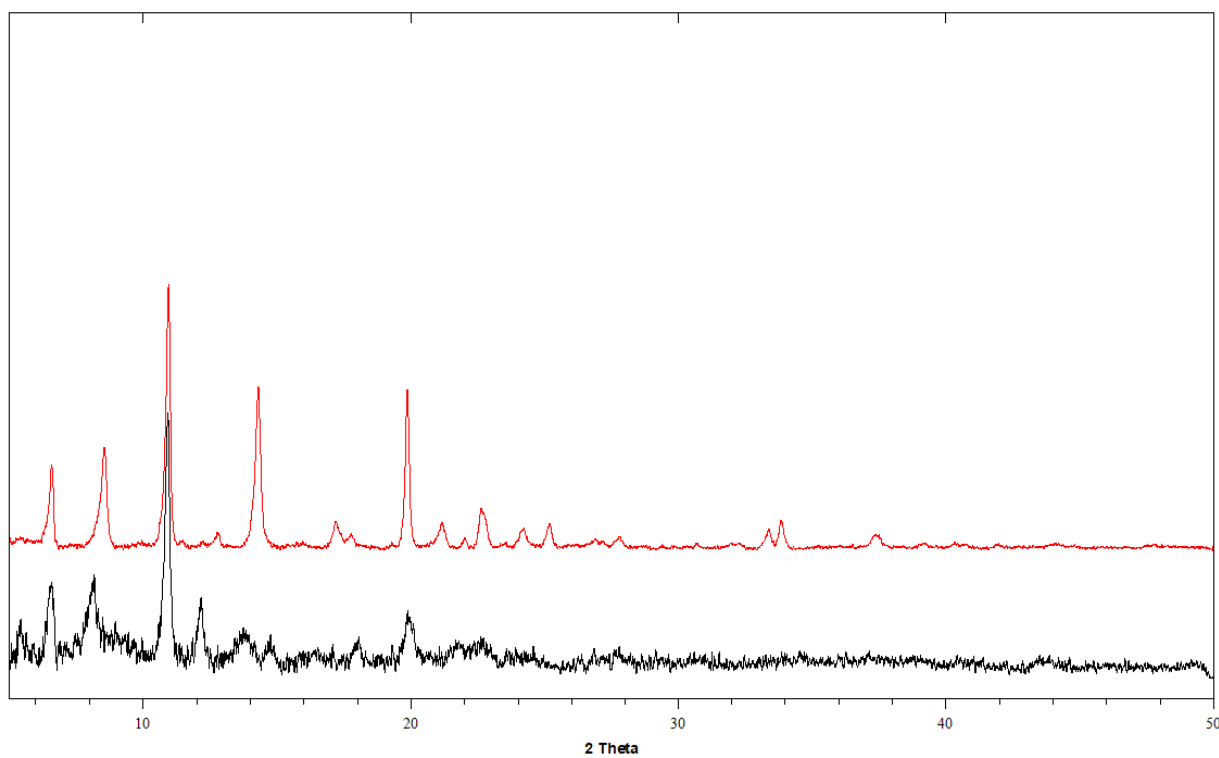
Slika D39. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{T})_2$

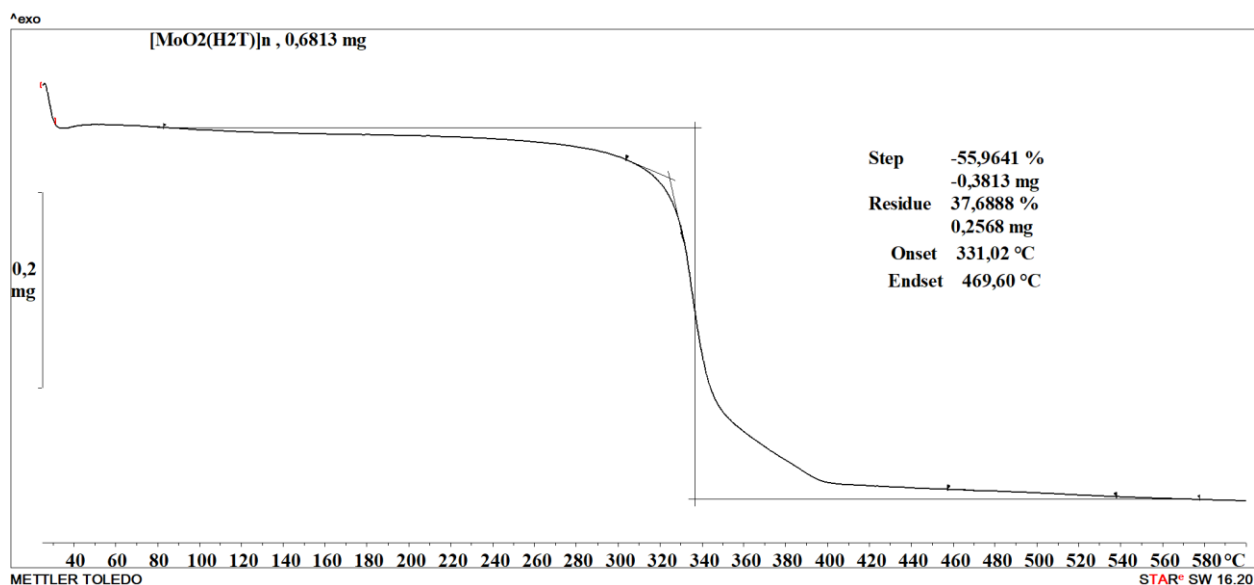
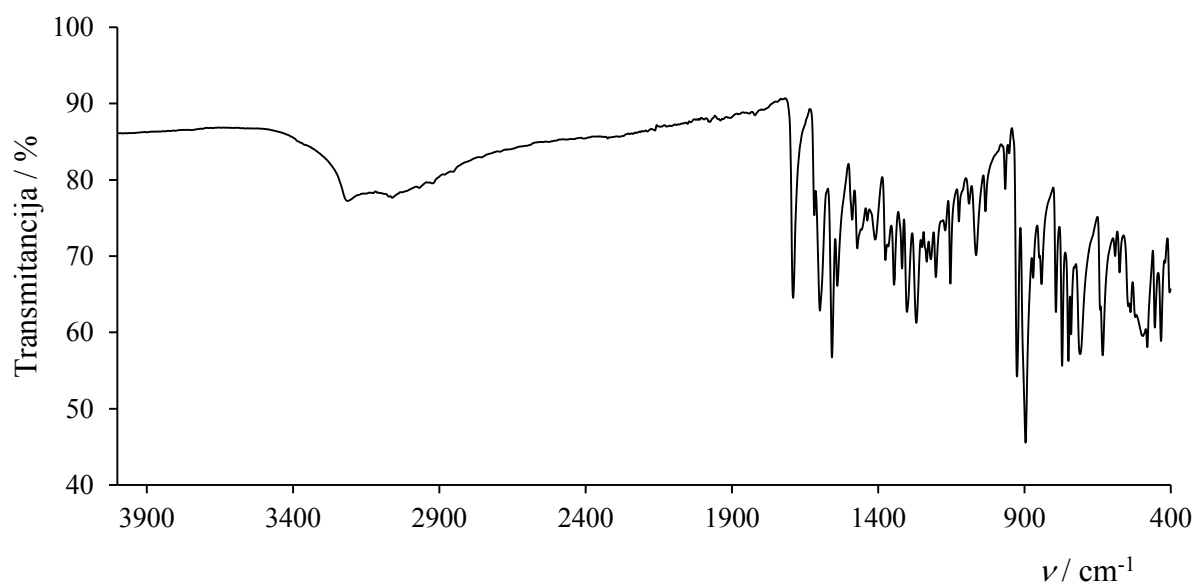
Slika D40. IR spektar kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{HT})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]$ Slika D41. Difraktogram praha kompleksnog spoja  $[\text{Cu}_2(\text{HT})(\text{HSO}_4)(\text{MeOH})_2]$

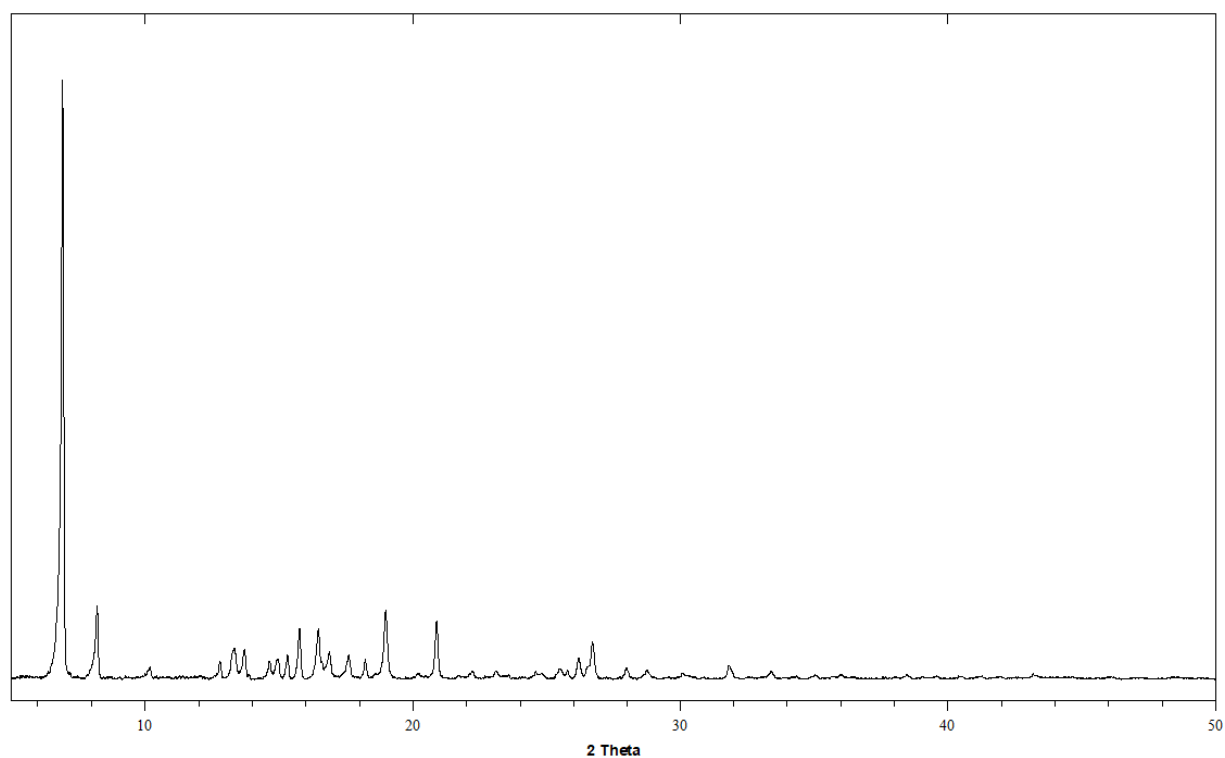
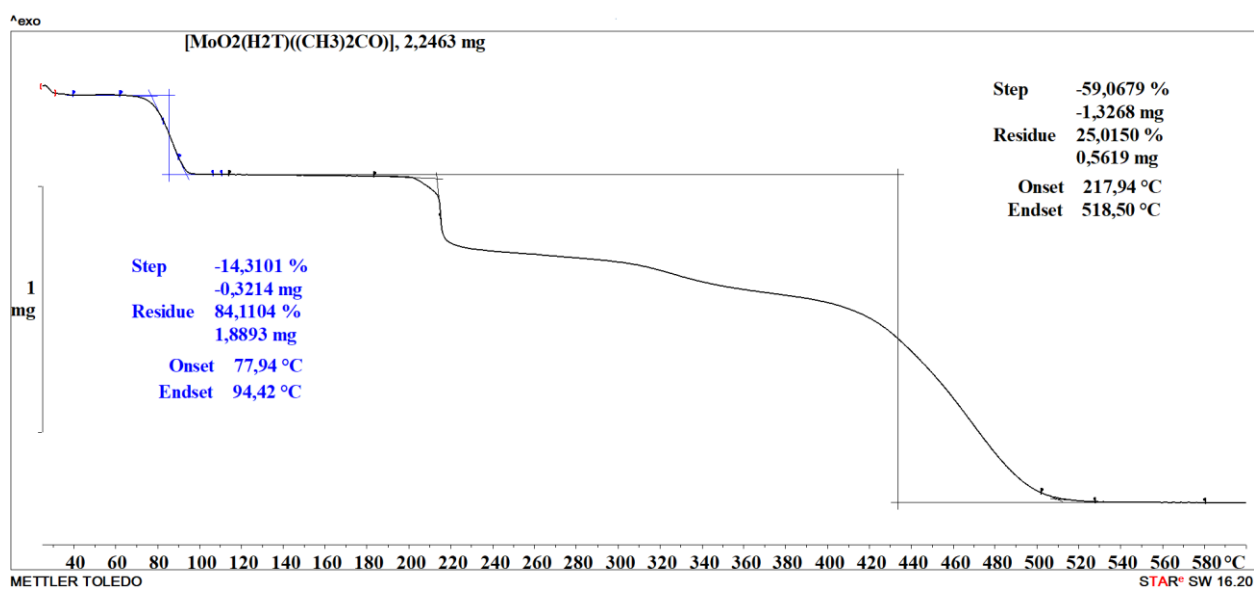
Slika D42. Termogram kompleksnog spoja [Cu<sub>2</sub>(HT)(HSO<sub>4</sub>)(MeOH)<sub>2</sub>]Slika D43. IR spektar kompleksnog spoja [Cu<sub>2</sub>(T)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

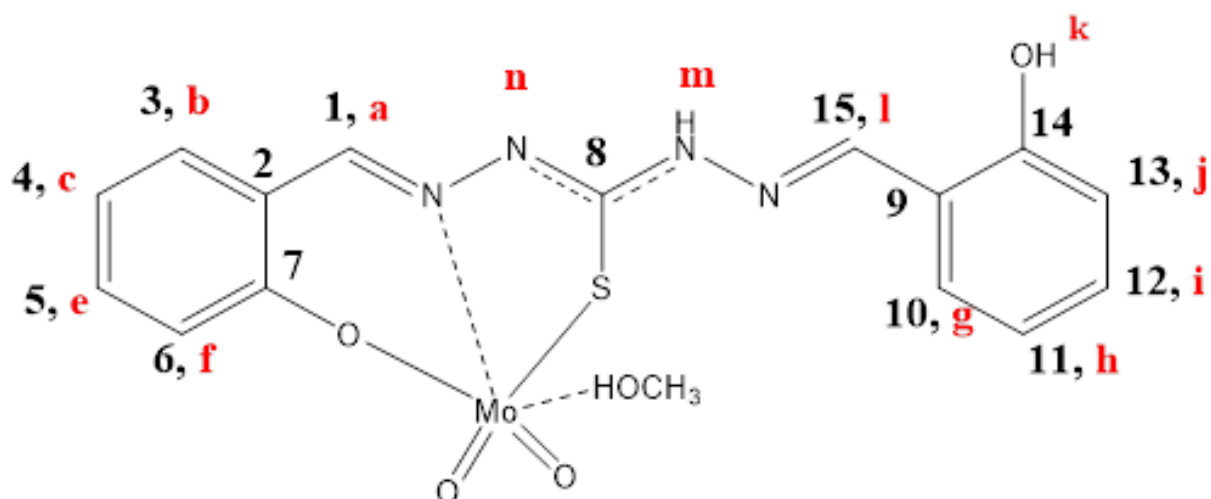
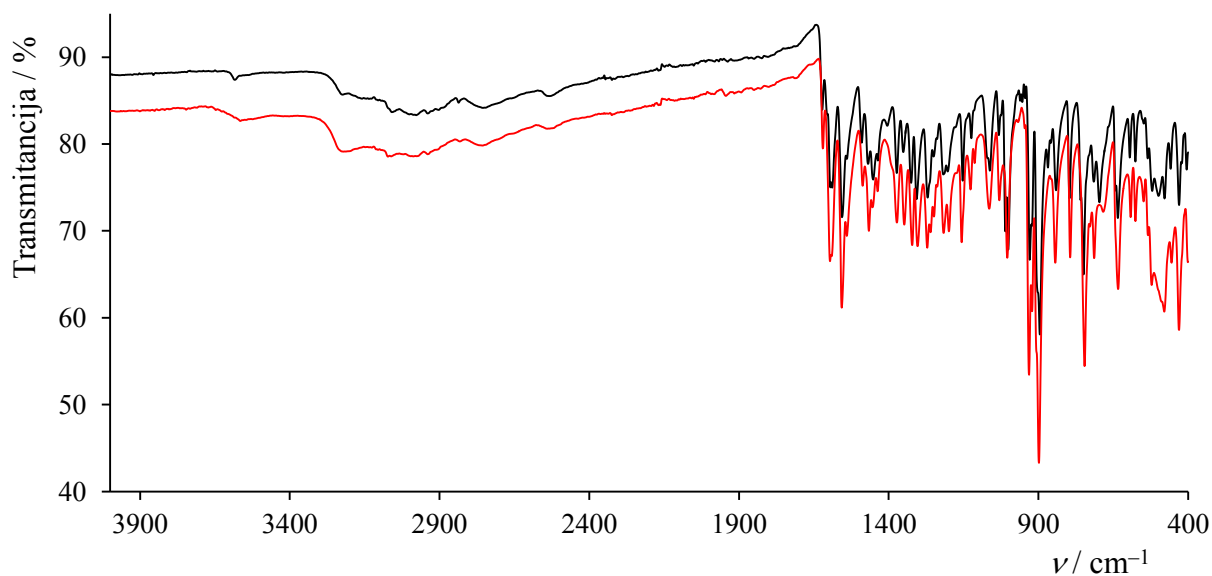
Slika D44. Termogram kompleksnog spoja [Cu<sub>2</sub>(T)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Slika D45. Strukturni prikaz monomerne jedinice kompleksnog spoja [MoO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>T)]<sub>n</sub>

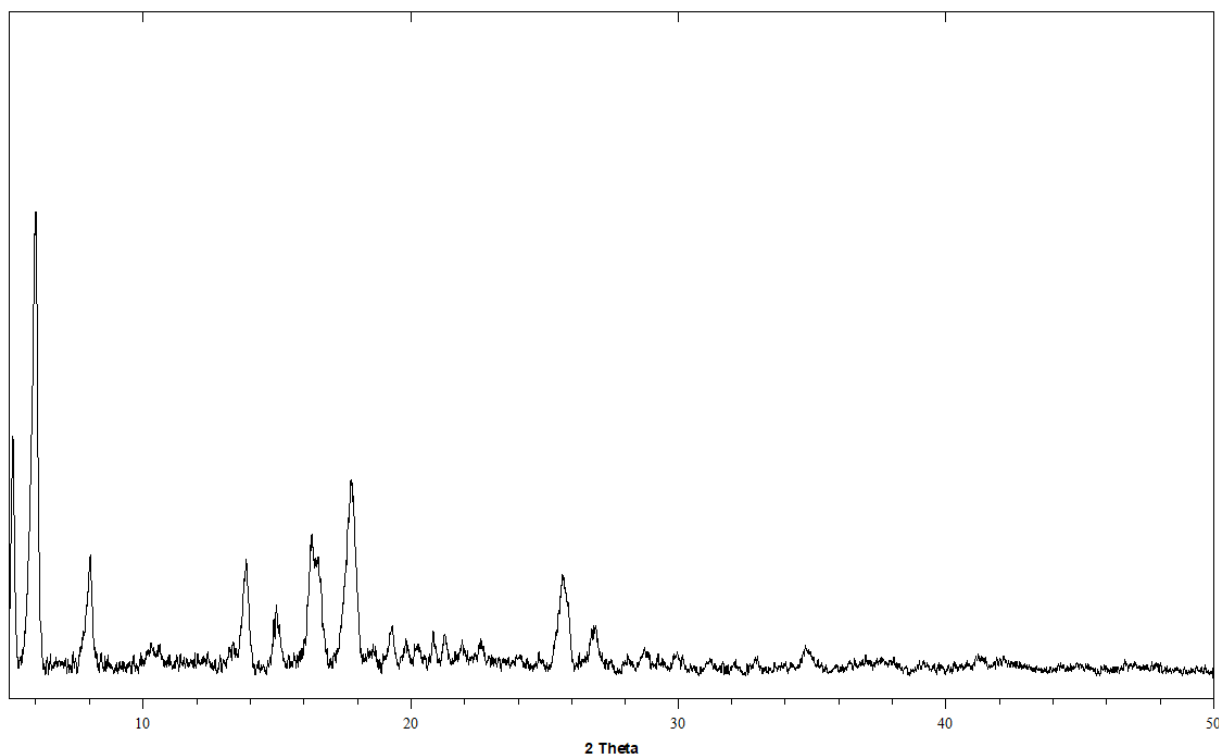
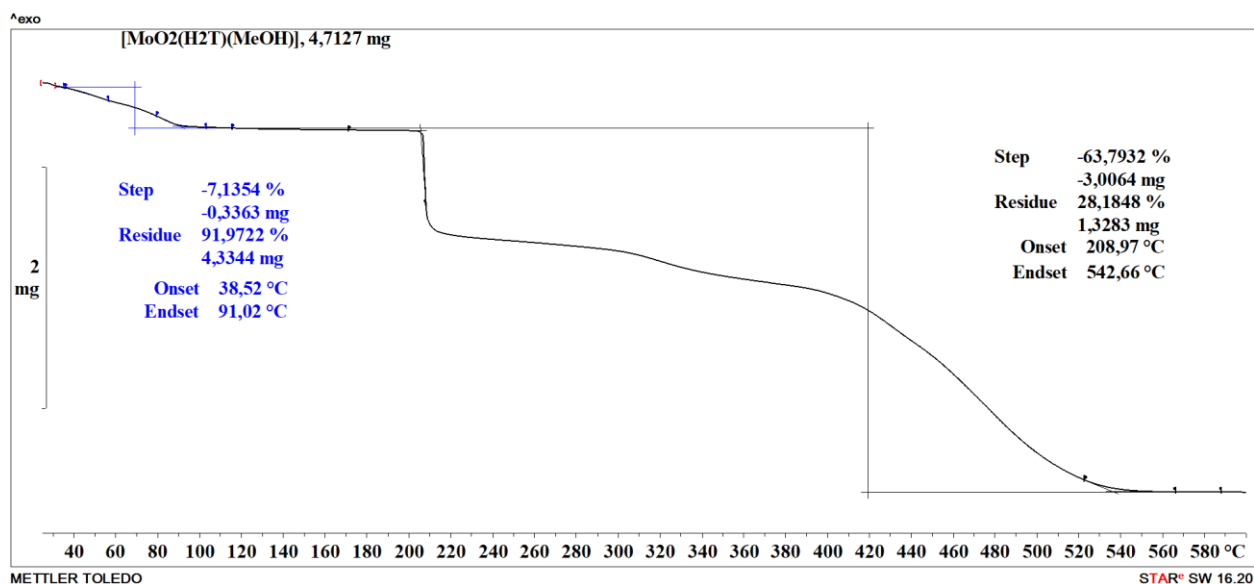


Slika D46. IR spektar kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n$ Slika D47. Usporedba difraktograma praha kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})]_n$ , dobivenog reakcijom u acetonu (crno) i acetonitrilu (crveno)

Slika D48. Termogram kompleksnog spoja [MoO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>T)]<sub>n</sub>Slika D49. IR spektar kompleksnog spoja [MoO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>T)((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO)]

Slika D50. Difraktogram praha kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]$ Slika D51. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})((\text{CH}_3)_2\text{CO})]$

Slika D52. Strukturni prikaz kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$ Slika D53. Usporedba IR spektara kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$  (crno) i kompleksnog spoja dobivenog dodatkom ekvimolarne količine 4,4'-bipiridina u reakcijsku smjesu (crveno)

Slika D54. Difraktogram praha kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$ Slika D55. Termogram kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$

Tablica 1. Osnovni kristalografski podatci za kompleksni spoj



kemijska formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{O}_{11}\text{S}_2$
relativna molekulska masa, $M_r / \text{g mol}^{-1}$	990,72
kristalni sustav	Rompski
prostorna grupa	$Pca2_1$
<u>parametri jedinične ćelije</u>	
$a$ (Å)	23,9043(6)
$b$ (Å)	7,2389(4)
$c$ (Å)	23,4547(8)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
volumen jedinične ćelije, $V(\text{Å}^3)$	4058,6(3)
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	4
izračunata gustoća, $\rho_{\text{calc}} (\text{g cm}^{-3})$	1,621
linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu \text{ mm}^{-1}$	0,788
temperatura, $T$ (K)	293(2)
valna duljina zračenja, $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ (0,71073)
raspon difrakcijskih kuteva	8.364 – 65.888
raspon vrijednosti Millerovih indexa	$-18 \leq h \leq 34,$ $-10 \leq k \leq 11,$ $-35 \leq l \leq 33$
ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	27193
broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	12426
broj opaženih difrakcijskih maksimuma [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	5688
faktor nepouzdanosti, $R$	0,0704
težinski faktor nepouzdanosti, $wR$ [za sve podatke]	0,0968
faktor slaganja, $S$	0,967
minimalna rezidualna elektronska gustoća ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	-0,45
maksimalna rezidualna elektronska gustoća ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	0,55

Tablica 2. Odabrane velične kuteva u kompleksnom spoju

$[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})] \times \text{EtOH}$  prikazanom na slici 12

Kut	Veličina kuta / °
S1–Mo1–O1	155,0(2)
S1–Mo1–O2	95,4(3)
S1–Mo1–O3	90,25(19)
S1–Mo1–O4	83,21(19)

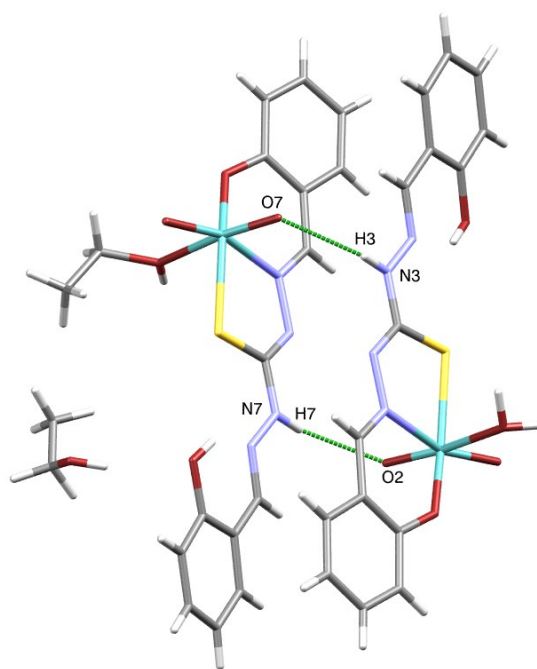
S1–Mo1–N1	76,11(16)
O1–Mo1–O2	99,0(3)
O1–Mo1–O3	105,4(3)
O1–Mo1–O4	79,2(3)
O1–Mo1–N1	83,1(3)
O2–Mo1–O3	105,2(3)
O2–Mo1–O4	170,5(3)
O2–Mo1–N1	92,0(3)
O3–Mo1–O4	84,3(3)
O3–Mo1–N1	159,1(2)
O4–Mo1–N1	78,5(3)

Tablica 3. Odabrane duljine veza u kompleksnom spoju  
 $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})] \times \text{EtOH}$  prikazanom na slici 12

Veza	Duljina veze / Å
Mo1–S1	2,450(3)
Mo1–O4	2,305(6)
Mo1–O1	1,930(7)
Mo1–O2	1,700(8)
Mo1–O3	1,689(7)
Mo1–N1	2,289(6)
S1–C8	1,742(9)
O1–C1	1,325(12)
O5–C11	1,357(12)
N1–N2	1,397(7)
N1–C7	1,281(11)
N2–C8	1,296(11)
N3–N4	1,380(10)
N3–C8	1,348(10)

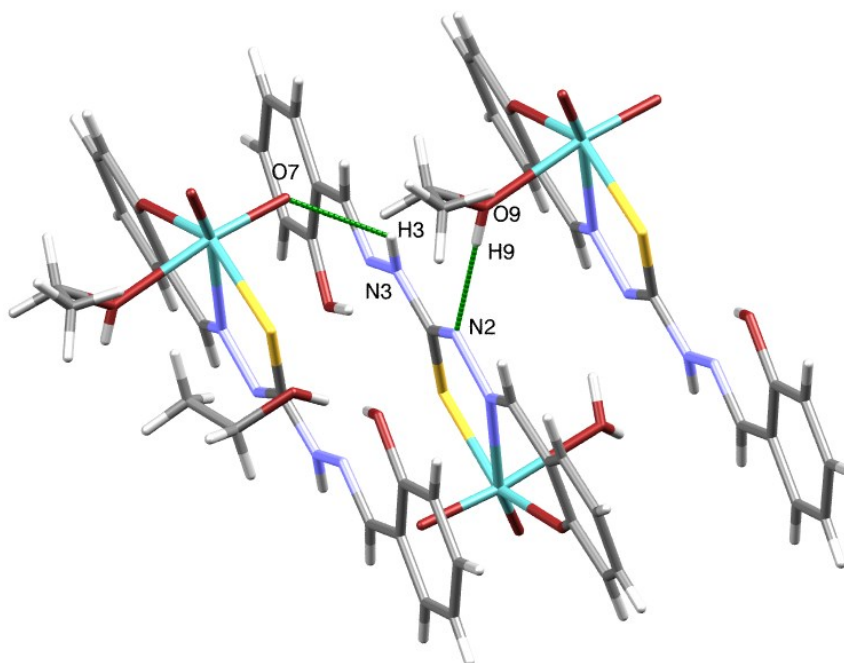
Tablica 4. Prikaz parametrara vodikovih veza za kompleksni spoj spoj  
 $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})]\times\text{EtOH}$  prikazan na slici 12

D—H $\cdots$ A	$d(\text{D—H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle(\text{D—H}\cdots\text{A})/^\circ$	Simetrijski operator
N3—H3 $\cdots$ O7	0,86	2,34	2,946(10)	128	x,y,z
O4—H4A $\cdots$ O11	0,91	1,75	2,658(14)	175	1-x,-y,1/2+z
O4—H4B $\cdots$ N6	0,91	2,15	2,822(10)	130	x,-1+y,z
O5—H5 $\cdots$ N4	0,82	1,93	2,642(10)	144	
N7—H7 $\cdots$ O2	0,86	2,29	2,931(10)	132	x,y,z
O9—H9 $\cdots$ N2	0,70	2,07	2,764(9)	168(7)	x,1+y,z
O10—H10 $\cdots$ N8	0,82	1,95	2,654(12)	144	
O11—H11 $\cdots$ O10	0,82	2,23	3,015(14)	160	x,y,z

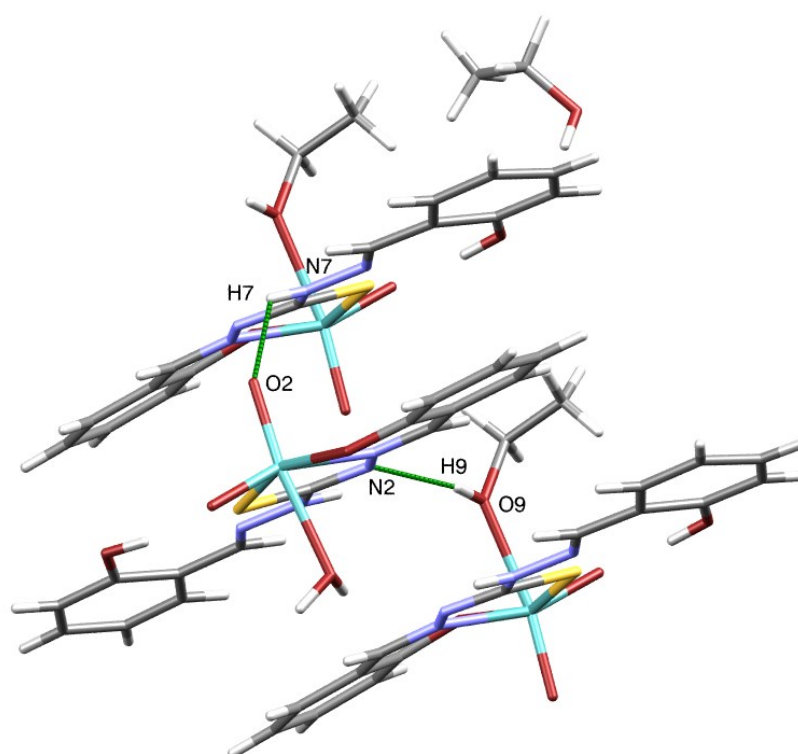


Slika D56. Prikaz graf-set motiva  $R_2^2(12)$  u kristalnoj strukturi kompleksnog spoja  
 $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})]\times\text{EtOH}$ . Vodikove veze prikazane su zelenom bojom

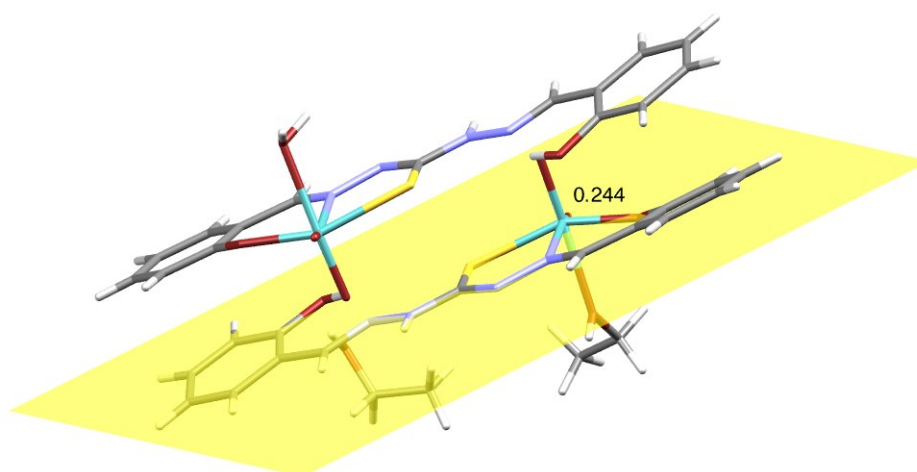




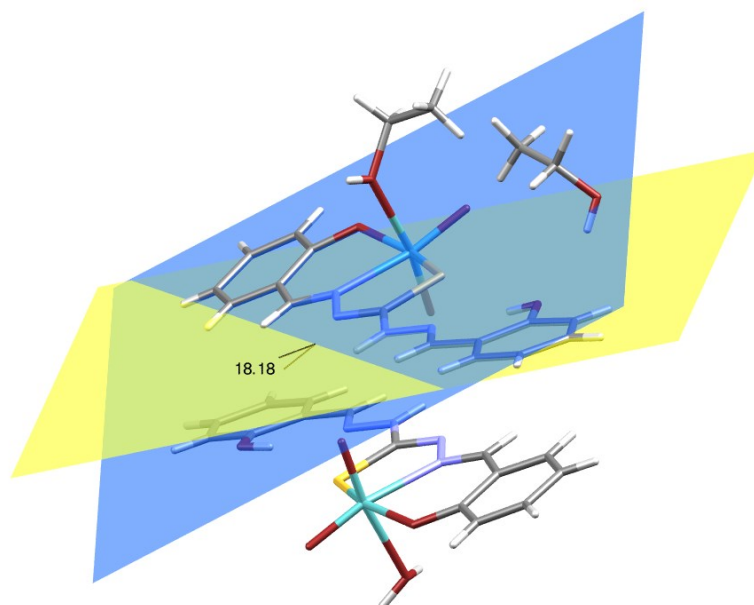
Slika D57. Prikaz graf-set motiva  $C_2^2(8)$  u kristalnoj strukturi kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})] \times \text{EtOH}$ . Vodikove veze prikazane su zelenom bojom



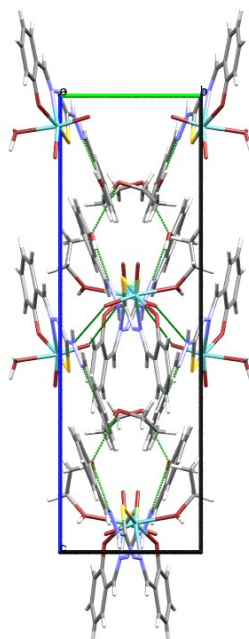
Slika D58. Prikaz graf-set motiva  $C_2^2(12)$  u kristalnoj strukturi kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})] \times \text{EtOH}$ . Vodikove veze prikazane su zelenom bojom



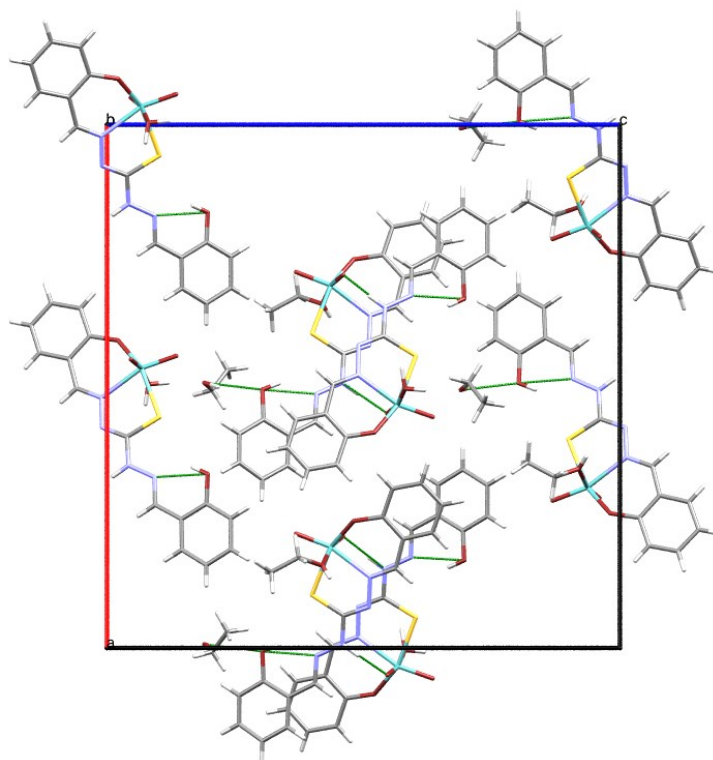
Slika D59. Prikaz udaljenosti atoma molibdena(VI) u Å od ravnine koju čine atomi S2–C23–N6 (žuto)



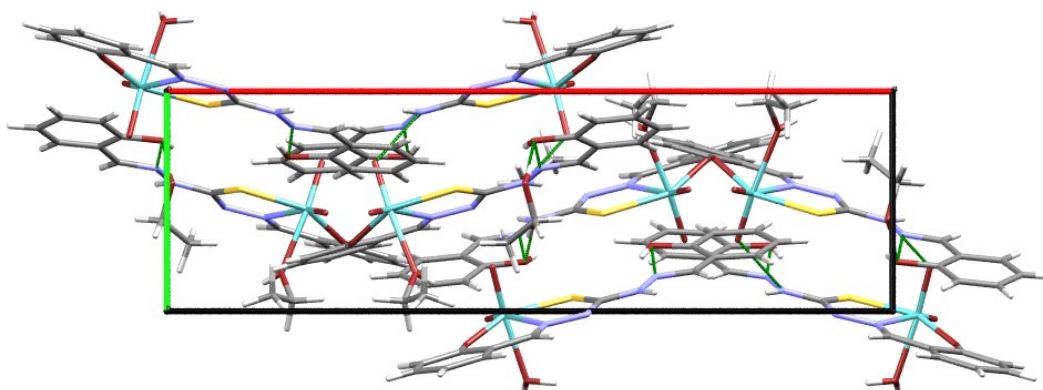
Slika D60. Prikaz kuta između ravnina provučenih kroz aromatske prstenove liganda u °



Slika D61. Prikaz pakiranja molekula kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})] \times \text{EtOH}$  duž osi a. Vodikove veze prikazane su zelenom bojom



Slika D62. Prikaz pakiranja molekula kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})] \times \text{EtOH}$  duž osi b. Vodikove veze prikazane su zelenom bojom



SlikaD63. Prikaz pakiranja molekula kompleksnog spoja  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{EtOH})][\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{H}_2\text{O})] \times \text{EtOH}$  duž osi c. Vodikove veze prikazane su zelenom bojom

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Marko Dunatov

Datum rođenja: 06. listopada 1993.

Mjesto rođenja: Zadar

### Obrazovanje

2000–2008 Osnovna škola Šime Budinića, Zadar

2008–2012 Gimnazija Vladimira Nazora, Zadar

2012–2018 Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013–2019 Otvoreni dan Kemije, Dan i noć na PMF-u