

Transformacije mononuklearnih, dinuklearnih i polinuklearnih kompleksa molibdena(VI) u čvrstom stanju i u otopini

Podrug, Lucija

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:217:931235>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Lucija Podrug

**TRANSFORMACIJE MONONUKLEARNIH,
DINUKLEARNIH I POLINUKLEARNIH
KOMPLEKSA MOLIBDENA(VI) U
ČVRSTOM STANJU I OTOPINI**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre 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.

Zahvale

Beskrajno hvala mojoj mentorici doc. dr. sc. Jani Pisk koja je omogućila da svaka moja greška urodi strukturom, a svaka zbunjenost završi smijehom.

Hvala Ljubici Ljubić i raspjevanoj ekipi iz 115-ice koja je omogućila svladavanje svakog dijela labosa u roku odmah.

Hvala mom bratu Roku koji je uvijek vjerovao da ne znam dobiti manje od 5 (sry bro).

Puno hvala mojim roditeljima, Nataliji i Ivici, na podršci i poticaju, ljubavi i financiranju sve ove godine bez kojih ove zahvale ne bi bile moguće.

Veliko hvala bakama i djedovima, Zorki i Mileni, Marku i Mišku, koji su bili moralna i financijska potpora društvenog života i lijepog oblačenja.

Hvala mojoj najdražoj B!

Hvala mojoj cimi 1, maloj Lusi (i seki Ivoni) koje su ponovno vratila vjeru u cimerski život.

Posebno hvala mojoj cimi 2, mom MIGU jer ti si meni sestro brat.

Hvala i mojoj gin sister Sli jer bez 'pola-pola Sprite' sve bi bilo puno teže.

Hvala Borki i Branki jer su za cijeli život. ♥

Uz to posebno hvala svim mojim curama, Josipi, Lauri, Klari, Matei, Dori, Gušterici, Radojki....na svakodnevnom smijehu do suza uz koje je studiranje bilo blagoslov.

Hvala mojoj prvoj purgerici Dorici koja je tu za sve i za uvijek!

Hvala i muškoj ekipi, psihićima Ninu i Filipu, MM i Felji, braći Galić, a posebno rođacima Čimici i ćećeru Domi koji su svakom izlasku prije ispita dali posebnu notu.

Hvala Sanjici i cijeloj ekipi iz menze koja je čuvala zadnju porciju špinata na *mliku* za : "Ako Luca dođe".

Ogromno hvala nepametnoj ekipi sa šanka i Beri koji me svaki dan i svaki sat čekao sa kavom 'L' i dozom natrena.

Hvala i svim 'studentskim roditeljima' koji su me ugostili i gostili od prvog dana kao svoje dijete.

I na kraju hvala svima koji se nisu naljutili jer ih nisam spomenula, vjerujte nije do vas, duboko ste u srcu pa niste došli do mozga u ovom pisanju 'pet do podne'.

Sadržaj

SAŽETAK.....	VIII
ABSTRACT	X
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Hidrazonski ligandi.....	2
2.1.1. Primjena hidrazona.....	6
2.1.2. Kompleksni spojevi sa hidrazonskim ligandima	6
2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI).....	10
2.3. Metode sinteze	15
2.3.2. Solvotermalna sinteza.....	16
2.3.2. Mehanokemijska sinteza.....	16
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Priprava polaznih spojeva.....	18
3.1.1. Sintaza (E)-N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-2-hidroksibenzohidrazona H_2L^1) i (E)-N'-(2,4-dihidroksibenziliden)-2-hidroksibenzohidrazona (H_2L^2).....	18
3.1.2. Sintaza dioksobis(2,4-pentadionato)molibdena(VI), $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$	19
3.2. Priprava kompleksnih spojeva.....	19
3.2.1. Sintaza mononuklearnih kompleksnih spojeva.....	20
3.2.2. Sintaza polinuklearnih kompleksnih spojeva $[MoO_2(L)]_n$	21
3.2.3. Sintaza dinuklearnih kompleksnih spojeva $[MoO_2(L)]_2$	22
3.2.2. Reakcije sa 4,4-bipiridinom	24
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. Sintaza liganada.....	26
4.1. Sintaza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI)	26
4.2.1. Karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI) sa 4,4-bipiridinom	38
§ 5. ZAKLJUČAK	42
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	44
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	45
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXXII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

TRANSFORMACIJE MONONUKLEARNIH, DINUKLEARNIH I POLINUKLEARNIH KOMPLEKSA MOLIBDENA(VI) U ČVRSTOM STANJU I OTOPINI

Lucija Podrug

U sklopu ovog diplomskog rada pripravljena su i okarakterizirana dva hidrazonska liganda, (*E*)-*N'*-(2,3-dihidroksibenziliden)-2-hidroksibenzohidrazon (H_2L^1) i (*E*)-*N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)-2-hidroksibenzohidrazon (H_2L^2). U reakcijama sa $[MoO_2(acac)_2]$ i 4,4-bipiridinom pripravljene su različiti kompleksi molibdena(VI). U metanolnim otopinama su sintetizirani mononuklearni kompleksni spojevi, $[MoO_2(L)(MeOH)]$. Reakcijom u etanolu su nastali mononuklearni, $[MoO_2(L^2)(EtOH)]$ i polinuklearni kompleksni spoj, $[MoO_2(L^1)]_n$. U acetonitrilou nastaju polinuklearni $[MoO_2(L^1)]_n$ i $[MoO_2(L^2)]_n \times CH_3CN$, dinuklearni $[MoO_2(L^2)]_2 \times (4,4-byp)$ i mononuklearni kompleksni spoj $[MoO_2(L^2)(H_2O)]$. Također, polinuklearni $[MoO_2(L^1)]_n$ i dinuklearni $[MoO_2(L^2)]_2$ kompleksni spojevi nastaju u diklormetanu. Reakcije sa 4,4-bipiridinom rezultiraju nastankom dimernih struktura sa ili bez kristalnog otapala (metanol ili acetonitril). Ligandi i kompleksni spojevi analizirani su infracrvenom spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, termogravimetrijskom analizom, diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom te nuklearnom magnetskom rezonancijom. Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura 5 kompleksnih spojeva molibdena(VI).

(75 stranica, 58 slika, 30 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: 4,4-bipiridin, dinuklearni kompleksi, hidrazoni, kompleksi molibdena(VI), mononuklearni kompleksi, polinuklearni kompleksi, transformacije

Mentor: doc. dr. sc. Jana Pisk

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Jana Pisk
2. prof. dr. sc. Nives Galić
3. doc. dr. sc. Đani Škalamera

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Datum diplomskog ispita: 23. listopada 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

TRANSFORMATIONS OF MONONUCLEAR, DINUCLEAR AND POLYNUCLEAR MOLYBDENUM(VI) COMPLEXES IN SOLID STATE AND SOLUTION

Lucija Podrug

As part of this diploma thesis, two hydrazone ligands, (*E*)-*N'*-(2,3-dihydroxybenzylidene)-2-hydroxybenzohydrazone (H_2L^1) and (*E*)-*N'*-(2,4-dihydroxybenzylidene)-2-hydroxybenzohydrazone (H_2L^2), were prepared and characterized. In reactions with $MoO_2(acac)_2$ and 4,4-bipyridine were prepared various molybdenum(VI) complexes. In methanol solutions were synthesized mononuclear complexes, $[MoO_2(L)(MeOH)]$. Reactions in ethanol gave mononuclear, $[MoO_2(L^2)(EtOH)]$ and polynuclear complex $[MoO_2(L^1)]_n$. With acetonitrile are formed polynuclear $[MoO_2(L^1)]_n$ and $[MoO_2(L^2)]_n \times CH_3CN$, dinuclear $[MoO_2(L^2)]_2 \times (4,4-byp)$ and mononuclear complex $[MoO_2(L^2)(H_2O)]$. Also, polynuclear $[MoO_2(L^1)]_n$ and dinuclear $[MoO_2(L^2)]_2$ are formed in dichloromethane. Reactions with 4,4-bipyridine result in the formation of dimeric structures with or without crystalline solvent (methanol or acetonitrile). Ligands and complexes were analyzed by infrared spectroscopy, X-ray diffraction on a polycrystalline sample, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance. Molecular and crystal structure of 5 molybdenum(VI) complexes were determined by single-crystal X-ray diffraction.

(75 pages, 58 figures, 30 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: 4,4-bipyridine, dinuclear complex, hydrazone, molybdenum(VI) complex, mononuclear complex, polynuclear complex, transformations

Mentor: doc. dr. sc. Jana Pisk

Reviewers:

1. Ph.D. Jana Pisk, Assistant Professor
 2. Prof. Nives Galić
 3. Ph. D. Đani Škalamera, Assistant Professor
- Substitute: Ph.D. Mirta Rubčić, Associate Professor

Date of exam: 23. October 2020.

§ 1. UVOD

Molibden je element druge prijelazne skupine elemenata te je jedan od metala koji je neophodan za ljudski život. Pronalazi svoju ulogu u raznim enzimima poput nitrogenaze i aldehid oksidaze. Da bi oponašali ulogu molibdena u enzimima, sintetiziraju se različiti kompleksi za koje se smatra da bi mogli katalizirati razne reakcije. Takvi kompleksi uglavnom sadrže *cis* – MoO₂²⁺ jezgru, a kao ligandi su izvrsno poslužili hidrazoni. Zbog reagiranja na promjenu pH otopine, relativno jednostavne sinteze te moguće primjene u medicini, hidrazoni se čine kao odličan spoj u kombinaciji sa molibdenom.

Tako primjerice u reakciji molibdena sa tridentatnim hidrazonskim ligandima nastaju strukture oktaedarske geometrije tvoreći pritom mononuklearne, dinuklearne ili polinuklearne komplekse. Takvi spojevi imaju labilno šesto koordinacijsko mjesto koje se lako može zamijeniti što je iskorišteno u katalitičkim reakcijama (po primjeru molekule supstrata u biološkim sustavima).

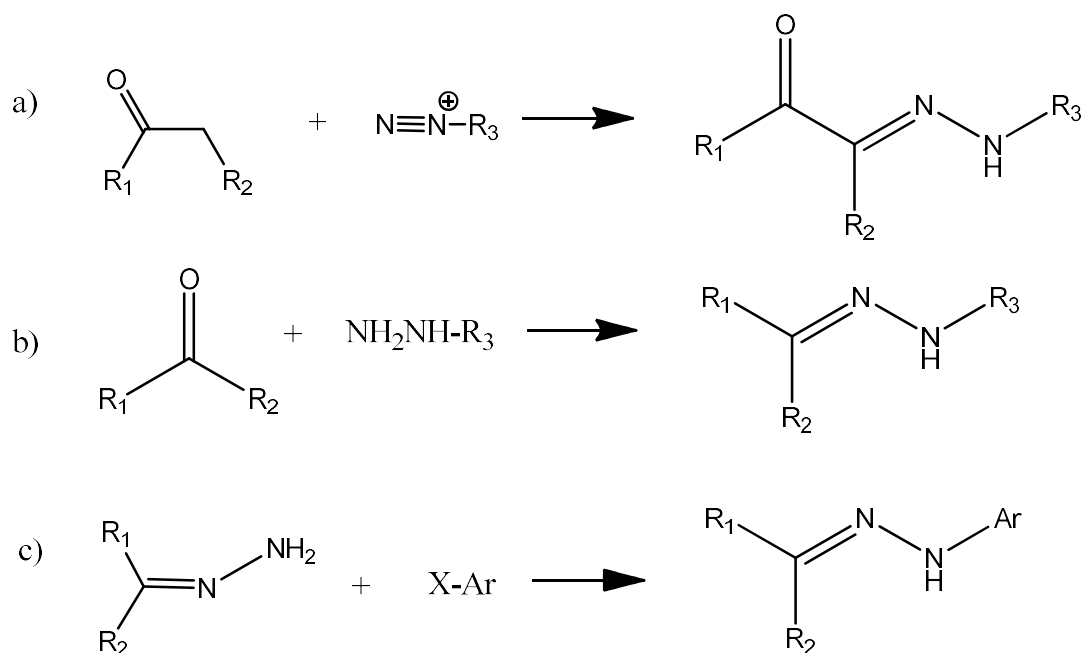
Pri svakoj sintezi u cilju je pridržavati se načela zelene kemije. To se prvenstveno odnosi na ekonomičnost samog procesa proizvodnje, smanjenje otapala i otpada, maksimalna iskorištenje reakcije i recikliranje.

U ovom radu su obrađena dva hidrazonska liganda, 2-hidroksi(2,3-dihidroksibenzildien) benzohidrazida (H₂L¹) i 2-hidroksi(2,4-dihidroksibenzildien) benzohidrazida (H₂L²), koji su kompleksirani sa molibdenom(VI) i u nekim slučajevima sa 4,4-bipiridionom. Reakcije su se provodile u metanolu, etanolu, acetonitrilu, diklormetanu i acetonu što je rezultiralo nastankom polinuklearnih, dinuklearnih i mononuklearnih kompleksnih spojeva. Svi spojevi analizirani su infracrvenom spektroskopijom koja je dala okviran uvid u prirodu samog spoja. Termogravimetrijska analiza, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, nuklearna magnetska rezonancija i difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku dali su detaljnije informacije o sintetiziranim sustavima. Monokristali koji su bili zadovoljavajuće kvalitete su snimljeni difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

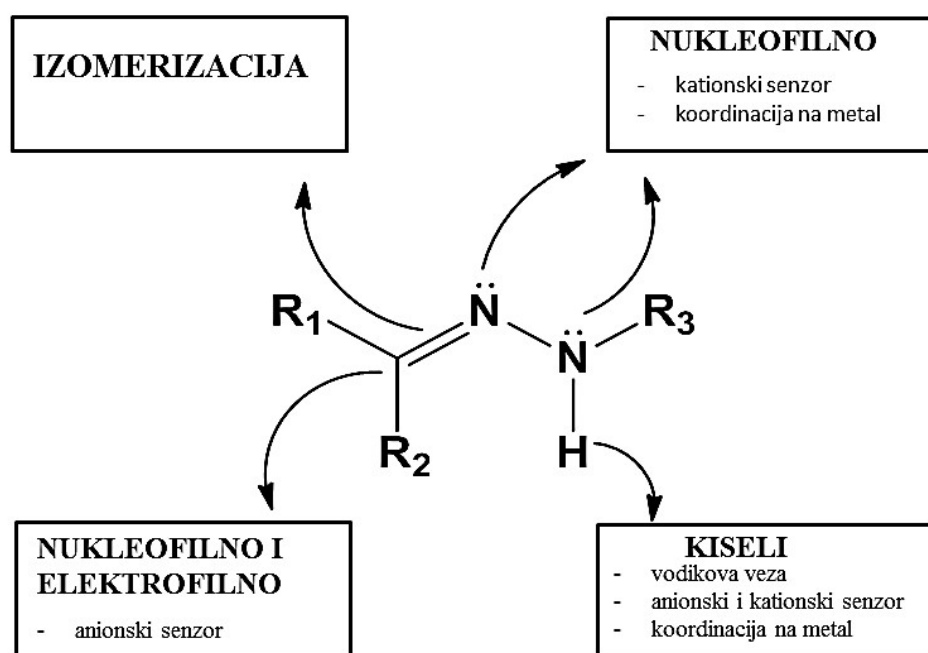
2.1. Hidrazonski ligandi

Hidrazoni su skupina organskih spojeva opće formule $R_1R_2C=NN(H)R_3$, a poznata su njihova tri glavna sintetska puta. Japp – Klingermannova reakcija podrazumijeva reakciju aril – diazonijevih soli sa β -keto esterima ili kiselinama.¹ Drugi način je reakcija aldehida ili ketona sa hidrazinima što je ujedno i prvi korak u Wolff–Kishnerovoj redukciji, reakciji pretvorbe karbonilne skupine u metilnu (kod aldehida) odnosno metilensku (kod ketona).² Treći način je reakcijom aril – halogenida i nesupstituiranih hidrazida (shema 1).¹ Ovim načinima sinteze općenito se formiraju kristalni hidrazoni koji se lako pročiste.³



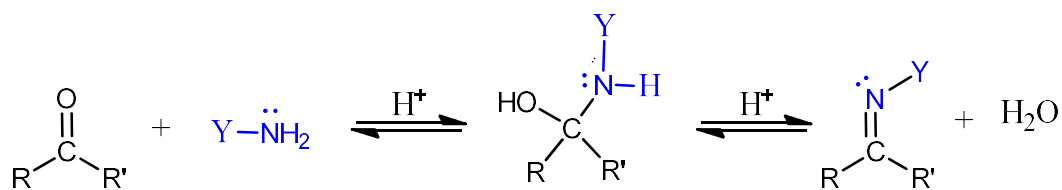
Shema 1. Priprava hidrazona: a) Japp – Klingermannova reakcija, b) reakcija aldehida ili ketona sa hidrazinima, c) reakcija aril – halogenida i nesupstituiranih hidrazona.¹

Hidrazone karakterizira troatomna struktura $C=N-N$. Ona sadrži iminski ugljik koji ima nukleofilni i elektrofilni karakter, nukleofilne dušikove atome te dvostruku vezu iz koje proizlazi sama konfiguraciona izomerija (slika 1). Također, hidrazoni većinom sadrže i vodikov atom koji utječe na kiselost.³ Iz svega navedenog proizlaze fizička i kemijska svojstva samih hidrazona. To su primjerice kemijska inertnost, termička stabilnost, visok stupanj kristalizacije kao i mogućnost mnogih nekovalentnih interakcija koje ovakve strukture pretvaraju u potencijalne senzore za anione poput acetata i fluorida.



Slika 1. Strukturna i funkcionalna raznolikost hidrazonske skupine.¹

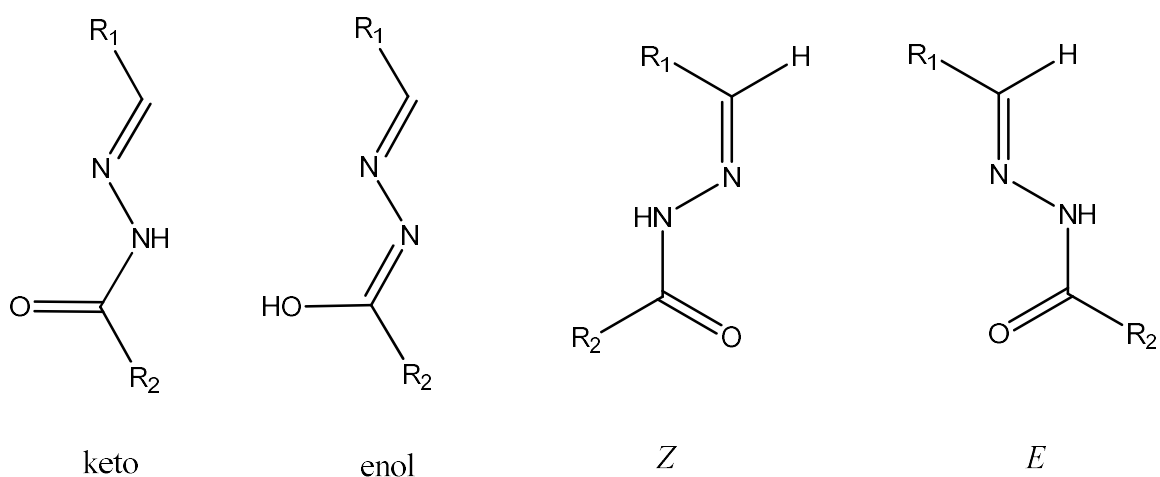
Često se hidrazone veže uz imine iako postoji nekoliko čimbenika koji ih razlikuju (slika 2). To su primjerice stabilnost hidrazonske $C=N$ veze na hidrolizu u neutralnim uvjetima zbog mezomernog učinka, potom dodatni dušikov atom koji osigurava dodatnu koordinaciju ove skupine te kiseli vodikov atom koji omogućava intramolekulske veze i dodatnu koordinaciju na metalni ion.¹



$\text{Y} = \text{H}$ ili alkil imin (Schiffova baza)
 $\text{Y} = \text{OH}$ oksim
 $\text{Y} = \text{NHR}$ hidrazid

Slika 2. Reakcije amina sa karbonilnom skupinom.²

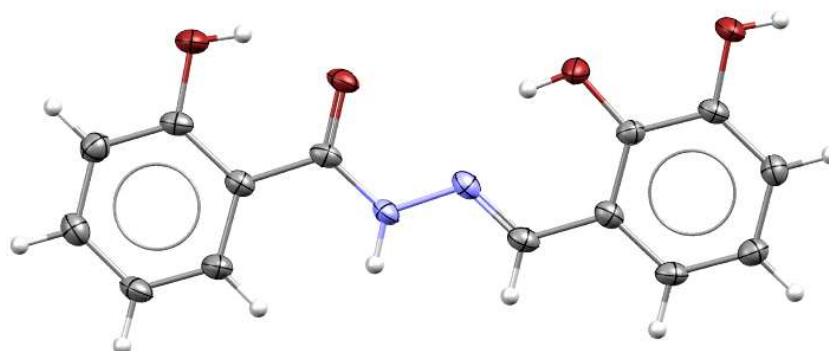
Zanimljiva C=N veza omogućava formiranje *Z* i *E* konfiguracijskog izomera (slika 3) hidrazona u vodi. Poznato je da je *Z* konfiguracija učestalija jer se može stabilizirati intramolekulskom vodikovom vezom pa je time i kinetički stabilnija. Potvrđeno je kako se uz pomoć UV svjetlosti, *E* izomer može transformirati u *Z* izomer što se može iskoristiti za upotrebu hidrazona kao fotokemijskih kontroliranih konfiguracijskih sklopki.¹



Slika 3. Shematski prikaz keto i enol forme hidrazona te *Z* i *E* konfiguracijskih izomera hidrazona.

U hidrazonima je prisutna i tautomerizacija uvjetovana intramolekulskim prijenosom protona u otopini čime se formiraju stabilni kompleksi metala sa keto (amino) ili enolnom (imino) formom hidrazona (slika 3). Postojanje ovih tautomernih formi je ovisno o pH vrijednosti medija i prirodi samog iona metala. Kisela sredina pogoduje keto formi pri čemu ligand ostaje u neutralnom obliku dok viši pH uvjetuje nastajanje deprotonirane enolne forme. Karboksilatne vrste mogu utjecati na pH otopine koja će biti povoljna za stabiliziranje oba tautomerna oblika što onda rezultira neutralnim M^{3+} kompleksima. Isto tako, u otopini dominira enolni oblik, dok su hidrazoni u čvrstom stanju uglavnom u keto obliku. Kraća M – O veza upućuje na prisutnost enolne forme koja je jače koordinirana na metalni centar.^{4,5} IR spektroskopija također daje uvid u prisutnost keto odnosno enolne forme. Keto forma ($=N-NH-C=O-$) pokazuje karakteristične vrpce pri $\nu(C=O)$ oko 1680 cm^{-1} i $\nu(N-H)$ oko 3400 cm^{-1} . Odsustvo tih vrpca, sugerira na tautomerizam $=N-N=C-OH-$, deprotonaciju i koordinaciju na metalni centar putem kisikovog atoma. To potvrđuju vrpce $\nu(C-O)$ pri 1300 cm^{-1} i $\nu(C=N_{imin})$ oko 1600 cm^{-1} .^{6,21,22}

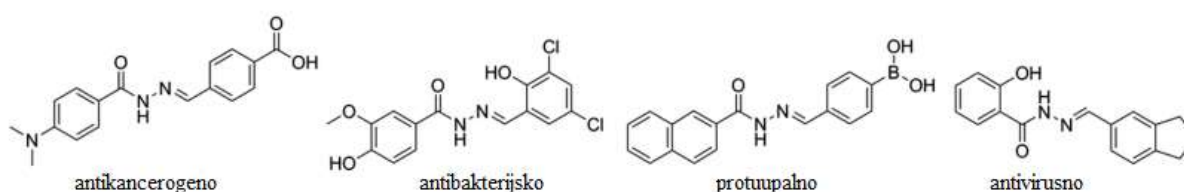
U ovom radu bit će obrađena 2 hidrazonska liganda. Jedan od njih je pripremljen reakcijom 2,3-dihidroksibenzaldehida i 2-hidroksibenzhidrazida (H_2L^1), čija je kristalna struktura već literaturno opisana (slika 4). Navedeni ligand je pripremljen u etanolu, kroz 30 minuta refluksiranja, nakon čega je ostavljen da sporo kristalizira na sobnoj temperaturi.⁷⁸



Slika 4 . Strukturni prikaz H_2L^1 liganda.

2.1.1. Primjena hidrazona

Veliki je interes za kemiju hidrazona zbog njihove naglašene biološke aktivnosti. S obzirom da reagiraju na pH okruženje ili su sintetizirani s određenim funkcionalnim skupinama igraju ključnu ulogu u programiranom otpuštanju lijekova. Primjerice, u krvi koja ima neutralan pH hidrazoni su stabilni, no kad dođu u područje nižeg pH kao što je blizu mjesta tumora, oni se cijepaju te se tako oslobađaju aktivni lijekovi. Tako su hidrazoni našli primjenu kao antikancerogena, antivirusna, protuupalna i antibakterijska sredstva čiji su predstavnici prikazani na slici 5.⁹

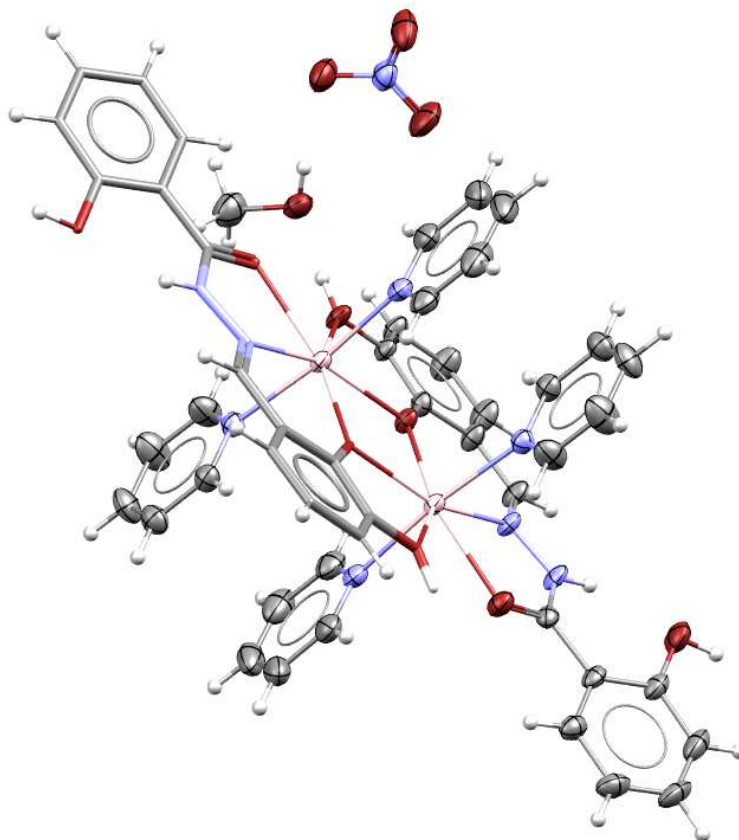


Slika 5. Derivati hidrazona sa specifičnim funkcionalnim skupinama.⁹

Posebnu primjenu našli su i u koordinacijskoj kemiji, kompleksiranjem sa prijelaznim metalima gdje imaju ulogu u sintetskim i raznim katalitičkim reakcijama.⁴ Formiraju stabilne komplekse s mnogim prijelaznim metalima (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), a pri tom se vežu kao neutralni, monoprotonirani ili diprotonirani ligandi. Mogu se koristiti kao kelatna sredstva za smanjenje toksičnosti koju uzrokuju metali poput kobalta i željeza. Naime, prekomjerna akumulacija kobalta u tijelu može rezultirati trovanjem pa se vezivanjem sa odgovarajućim hidrazonom potiče njegovo izlučivanje.⁹

2.1.2. Kompleksni spojevi sa hidrazonskim ligandima

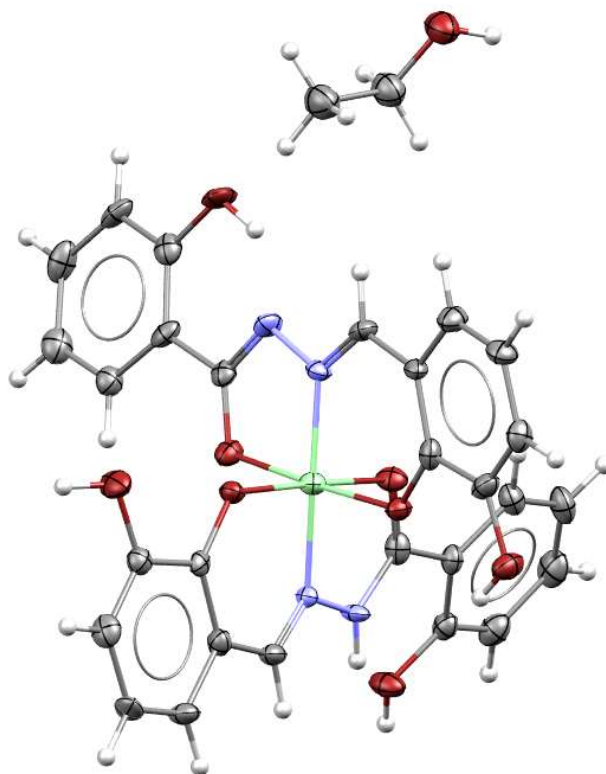
Reakcijom soli mangana(II) sa (*E*)-*N*'-(2,3-dihidroksibenziliden)-2-hidroksibenzohidrazonom (H_2L^1) i piridinom u omjeru 1:1:1, u metanolnoj otopini nastaje dinuklearni kompleksni spoj formule $[Mn(H_2L^1)(py)-(H_2O)]_2(NO_3)_2$. Ako se upotrijebi piridin u suvišku, nastaje također dinuklearni spoj sa dvije aksijalno položene molekule piridina oko svakog manganskog centra. Takav spoj poprima formulu $[Mn(H_2L^1)(py)_2]_2(NO_3)_2 \cdot 2CH_3OH$ (slika 6). Sinteza oba spoja se provodi u 15 mL metanola, pri sobnoj temperaturi uz miješanje 1 h. Ukoliko se u reakcijsku smjesu ne doda piridin, nije moguće izolirati navedeni kompleks.¹⁰



Slika 6. Dinuklearni kompleksni spoj mangana(II) sa H_2L^1 .

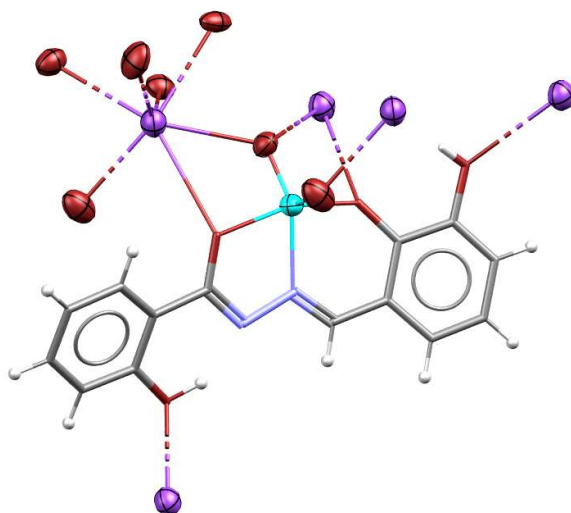
Hidrazonski ligand se ponaša kao monoanionski i tetradentatni ONOO ligand koji je vezan na jedan centar mangana preko karbonilnog kisika, hidrazonskog dušika i deprotoniranog 2-hidroksilnog kisika te na drugi centar mangana preko 3-hidroksilnog kisika. Svaki mangan je heptakoordiniran te međusobno povezan μ -O mostovima.

Još jedan primjer reakcije istog liganda sa kobaltom u omjeru $Co(MeCOO)_2 \cdot 4H_2O : H_2L^1 = 2 : 1$ rezultirao je crvenim kristalima formule $[Co(L^1)(HL^1)]$ (slika 7). Etanolne otopine liganda (30 mL) i $Co(MeCOO)_2 \cdot 4H_2O$ (10 mL) miješaju se 30 min na sobnoj temperaturi. Rješavanjem strukture utvrđeno je da se Schiffova baza očekivano vezala na metalni centar putem karbonilnog kisika, hidrazonskog dušika i 2-hidroksilnog kisika.⁷



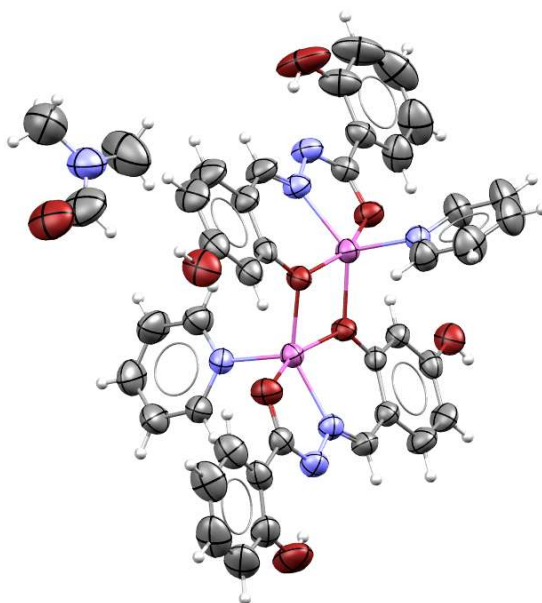
Slika 7. Prikaz mononuklearnog kompleksnog spoja kobalta(III) sa H_2L^1 .

Sljedeći kompleksni spoj daje primjer polimerizacije putem hidroksilne skupine liganda. U etanolnu otopinu (30 mL) liganda H_2L^1 dodan je $[VO(acac)_2]$ u omjeru 1:1 te je sve skupa refluksirano 1 h. Kada se otopina ohladila na sobnu temperaturu dodana je vodena otopina KOH do pH ~8 uz konstantno miješanje 1 h kako bi stabilizirala dioksovanadijev(V) centar. Schiffova baza se ponaša kao dianionski ligand koji je u enolatnom obliku vezan na vanadijev i kalijev metalni centar. Ovaj heterometalni polimer poprima formulu $[KVO_2(L^1)]_n$ (slika 8).¹¹ Zanimljivo je za primijetiti kako se polimerizacija odvija na dva načina. Jedan je putem terminalnih kisikovih atoma iz *cis*- VO_2 skupine, dok je drugi način putem hidroksilnih skupina pripadnog liganda. U oba slučaja kisikovi atomi su premošteni putem kalijevog atoma.



Slika 8. Prikaz polinuklearnog kompleksnog spoja kalija (ljubičasto) i vanadija (tirkizno) sa H_2L^1 .

U reakciji (*E*)-*N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)-2-hidroksibenzohidrazona (H_2L^2) sa $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ u miješanom otapalu piridina i *N,N*-dimetilformamida (DMF) nastaje dinuklearni kompleksni spoj $[Zn_2(C_{14}H_{10}N_2O_4)_2(C_5H_5N)_2] \cdot 2C_3H_7NO$ (slika 9). Cinkov atom ima deformiranu tetragonsko – piramidalnu geometriju. Četiri koordinacijska mjesta zauzimaju ONOO atomi liganda, dok je na petom koordinacijskom mjestu piridin. Uz to, hidroksilni kisik premošćuje dva cinkova atoma.¹²



Slika 9. Prikaz dinuklearnog kompleksnog spoja cinka sa H_2L^2 .

2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI)

Molibden je element druge prijelazne skupine elemenata i jedini je iz te skupine neophodan za ljudski život. Na Zemlji se ne javlja u elementarnom obliku već u mineralima u raznim oksidacijskim stanjima (-II do +VI). Kompleksi u najvišem oksidacijskom stanju su ujedno i najstabilniji, a veliki broj važnih kemijskih reakcija je katalizirano upravo spojevima molibdena(VI). Postiže koordinacijske brojeve od 4 do 8 što je posljedica radijusa kationa u pojedinom oksidacijskom stanju. Iako je samo u malom postotku sadržan u Zemljinoj kori, molibden je lako dostupan biološkim sustavima zbog topljivosti njegovih soli u vodi. Pronašao je svoju ulogu u aktivnim mjestima enzima kao što su nitrogenaza, aldehid oksidaza, sulfit oksidaza i mnoge druge. U bakterijskim nitrogenazama se nalazi heteronuklearni centar koji sadrži željezo i molibden, ali većina enzima koja sadrže molibden su mononuklearna. Isto tako, većina tih enzima sadrže Mo = O u svom aktivnom mjestu pa se nazivaju oksomolibden enzimi. U svrhu oponašanja bioloških sustava sintetizirani su brojni oksomolibdeni koji su našli još dodatne primjene prvenstveno kao katalizatori u industrijama.¹³

Molibdati su najznačajniji spojevi molibdena(VI). Otapanjem u lužinama nastaju $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ioni ili polioksomolibdati ovisno o pH vrijednosti same otopine. Soli istog aniona, primjerice Na_2MoO_4 često se koriste kao polazne tvari u daljnjoj sintezi kompleksnih spojeva molibdena(VI). Iste soli će u lužinama taložiti, a u kiselim uvjetima će nastati razni već spomenuti polioksomolibdati. Pri blago kiselim uvjetima tako nastaje $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ anion čije soli poput $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ su također komercijalno dostupne za sintezu kao polazne supstancije.

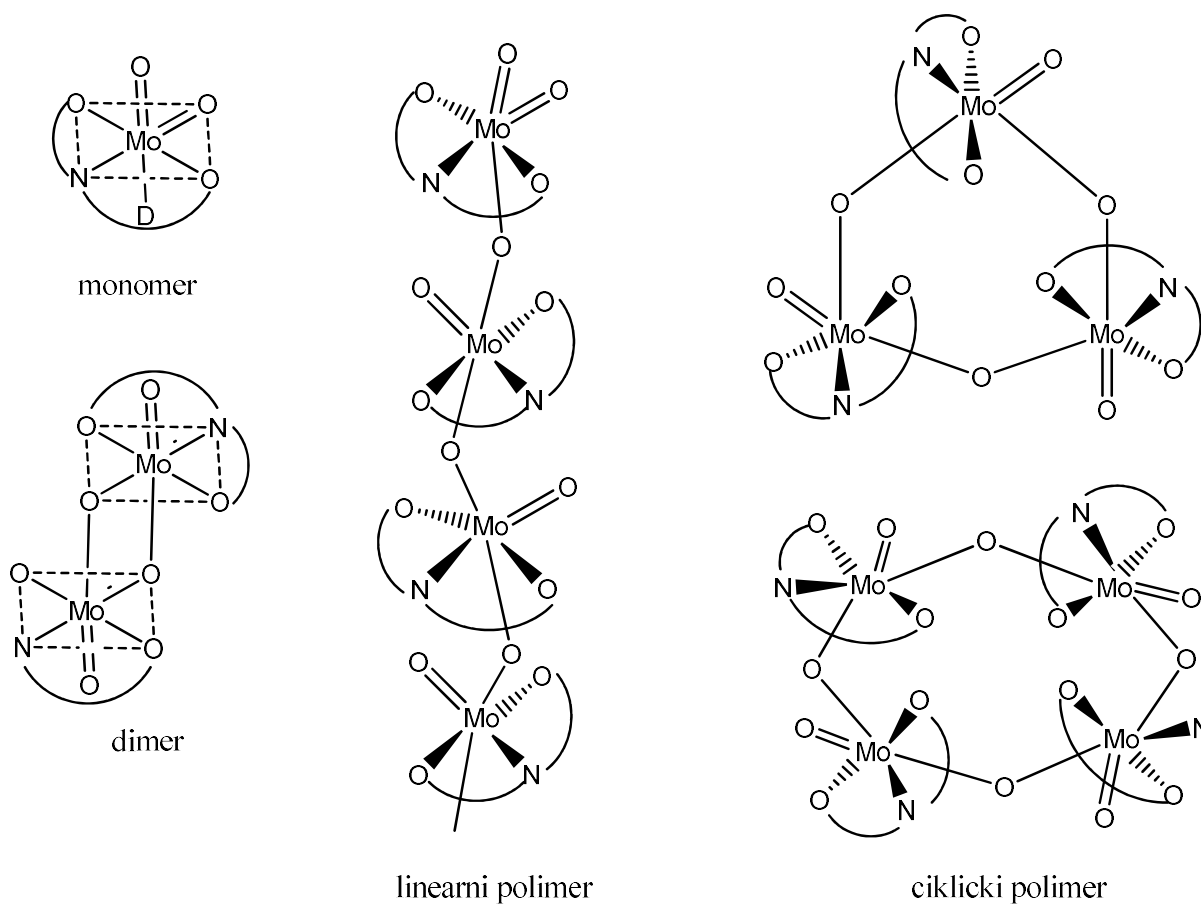
Većina jednostavnih molibdenskih(VI) koordinacijskih kompleksa su dijamagnetične oktaedarske strukture što je i očekivano za njegovu d^0 elektronsku konfiguraciju te sadrže *cis*- MoO_2^{2+} kation.^{14,15} Iz spomenutih polaznih spojeva pripremaju se prekursori za daljnju sintezu poput molibdata, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, $\text{MoO}_2(\text{sal})_2$, MoO_2X_2 (X – halogenid) koji su ujedno izvori *cis*- MoO_2^{2+} jezgre.¹³ Od posebnog su interesa molibdenski kompleksi sa Schiffovim bazama i hidrazonima, učinkovitim ligandima u oksidacijskoj katalizi. Tako primjerice molibdenski kompleksi sudjeluju u epoksidaciji olefina i alkena poput ciklooktena i cikloheksena, hidrodosulfurizaciji, izomerizaciji alilnih alkohola i brojnim drugim reakcijama.¹⁶ U tom slučaju, planarni hidrazonski ligand uglavnom zauzima tri koordinacijska mjesta u meridionalnom položaju te se veže na *cis*- MoO_2^{2+} kation koji se nalazi u *xy* – ravnini,

a jedno koordinacijsko mjesto ostaje slobodno za vezanje druge molekule (supstrat u slučaju enzima).^{17,18}

Ovisno o molibdenskom prekursoru, prirodni hidrazonskog liganda, izboru otapalu, metodi sinteze i reakcijskim uvjetima moguće je sintetizirati različite komplekse sa tridentatnim ligandima. Tako nastaju monomerne [*cis*-MoO₂(L)(D)], dimerne [MoO₂(L)]₂ ili polimerne [MoO₂(L)]_n strukture gdje L predstavlja deprotonirani hidrazonski tridentatni ligand, a D je monodentatni neutralni ligand ili molekula otapala.¹³ Najčešće se kao otapalo bira alkohol koji se veže na molibdenski centar kao neutralna molekula što ga čini izglednim kandidatom za kasniju disocijaciju, ali i za daljnju manipulaciju u čvrstom stanju.¹⁹

U ovom radu će eksperimentalno biti predstavljeni ONO tridentatni ligandi što znači da se na molibdenski centar vežu preko enolatnog kisika, iminskog dušika i hidroksilnog kisika, a D je odgovarajuća molekula otapala. Također, bit će spomenuti i NN didentatni ligand i mogućnosti njegovog vezanja na molibden.

Koordinacijska geometrija mononuklearnog kompleksa najbolje se može opisati deformiranim oktaedrom gdje ONO ligand zauzima meridionalni položaj, a molekula otapala je u trans položaju u odnosu na terminalnu diokso skupinu. Šesto koordinacijsko mjesto na koje je vezana molekula otapala je često vrlo labilno i odgovorno za dimerizaciju ili polimerizaciju mononuklearnih kompleksa (slika 10).¹³



Slika 10. Koordinacijska geometrija monomernih, dimernih i polimernih kompleksa molibdena (VI) sa ONO – hidrazonskim ligandima.¹³

Uklanjanje donorske molekule može se desiti spontano ili pak termičkim i mehanokemijskim putem pri čemu mogu nastati dva spoja, pentakoordinirani $[\text{MoO}_2(\text{L})]$ ili polimerni $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$ spoj gdje se polimerizacija ostvaruje putem $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$ interakcija (slika 10). Pentakoordinirani spoj se može koristiti kao prekursor za daljnju sintezu molibdenskih (VI) kompleksa zbog svoje koordinacijske nezasićenosti.¹⁹

Dimerne strukture mogu se ostvariti na dva načina. U jednom slučaju to se može ostvariti putem dvostrukog kisikovog mosta iz *cis*- MoO_2^{2+} jezgre, pa opća formula ima oblik $[(\text{MoO}(\mu\text{-O})(\text{L}))_2]$.¹³ U drugom slučaju, dimerna struktura nastaje uz pomoć premošćujućih liganada (X) poput 4,4-bipiridina i 1,2-di(4-piridil)etilena koji povezuju dvije koordinacijske sfere nezasićenih metalnih centara. Opća formula takvog kompleksa poprima oblik $[(\text{MoO}_2\text{L})_2\text{X}]$. Ključnu ulogu u stabilnosti takvih dimernih struktura imaju vodikove veze i π – π interakcije. Iako su poznati brojni diiminski mostovi među raznim prijelaznim metalima,

većina molibdenskih dinuklearnih kompleksa ima jednostavna premošćenja uz pomoć kisika, sumpora ili nekog halogenida.²⁰

Eksperimentalno je utvrđeno da mononuklearni kompleksi, $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{D})]$ pokazuju dvije jake vrpce u IR spektru u području od $890 - 950 \text{ cm}^{-1}$ karakteristične za MoO_2 skupinu i njezino simetrično i antisimetrično istežanje. Ako je na šestom koordinacijskom mjestu vezana molekula metanola, uočiti će se karakteristična vrpca pri 1024 cm^{-1} . Etanol će pokazivati vrpcu pri 1046 cm^{-1} , dok će acetonitril pokazati karakterističnu vrpcu pri 2252 cm^{-1} . Proučavani su razni slučajevi koordinacije molekula otapala na molibdenski (VI) kompleks zajedno sa ONO donorskim ligandima. Kao svojevrsni trend pokazalo se primjerice da će metanol biti jače koordinirajuće otapalo pri čemu nastaje mononuklearni kompleks za razliku od acetonitrila koje je slabo koordinirajuće otapalo i kompleks teži polimerizaciji.¹³

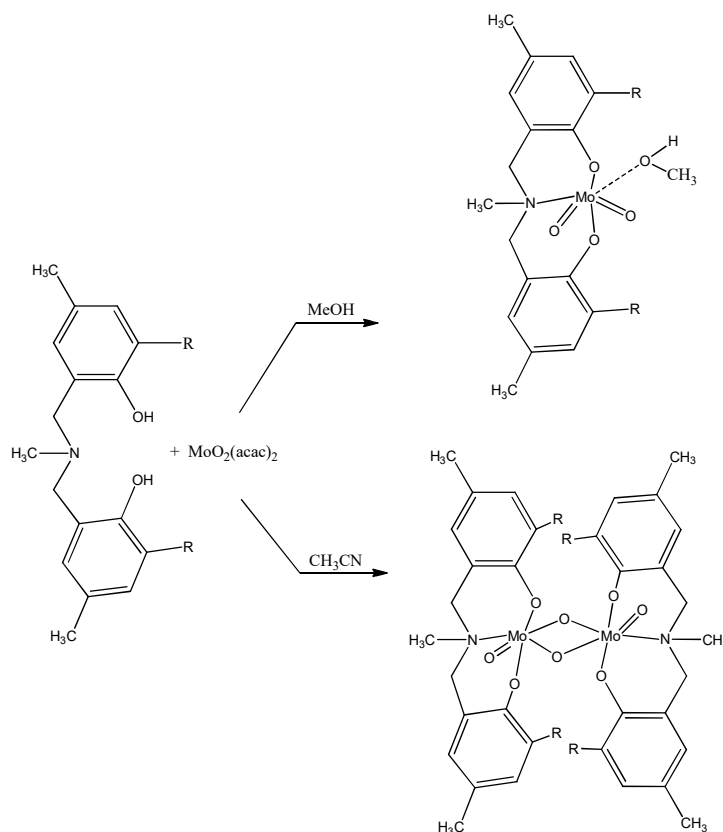
Za razliku od monomernih, polimerne strukture uglavnom pokazuju samo jednu vibraciju $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ u frekvencijskom području oko 900 cm^{-1} i jednu jaku široku vrpcu oko 780 cm^{-1} što upućuje na polimerizaciju putem $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$ interakcija.¹³ Iako možda rjeđi, postoje slučajevi gdje polimerizacija nije izvršena putem $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$ interakcija. Jedan primjer je sustav koji u ligandu sadržava izonikotinoilsku skupinu koja upotpunjuje šesto koordinacijsko mjesto na susjednom molibdenu putem dušikovog atoma. Formiranjem takve veze, u IR spektru se pojavljuje nova vibracija $\nu_{\text{asim}}(\text{O}=\text{Mo}-\text{N}_{\text{izonikotinoil}})$ pri 907 cm^{-1} , a široka vrpca pri $750-850 \text{ cm}^{-1}$ karakteristična za $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$ interakciju je odsutna. Takva struktura omogućava formiranje velikih cik – cak koordinacijskih polimera.²¹ Drugi slučaj je kompleks koji sadrži piridoksalnu skupinu, a povezivanje metalnih centara je omogućila hidroksilna skupina.²²

Jasno je da IR – spektroskopija može pomoći za ugrubo određivanje vrste kompleksa koju imamo u našem sustavu. Između ostalog, uočeno je da vrlo često polimerne strukture poprimaju tamnu boju (smeđu) što nam može biti indikator, ali nikako sigurna potvrda.

Termička analiza polimernih struktura pokazuje raspad u više koraka koje nije moguće razlučiti jer su međuprodukti termički nestabilni. Još jedna indikacija da nije nastao mononuklearni kompleks je ta što nema izlaska nikakve labilne molekule otapala pri nižim temperaturama zagrijavanja.

Mononuklearni kompleksi mogu se podvrgnuti jednostavnoj supstituciji otapala. Za to je odgovoran trans – utjecaj terminalnog kisikovog atoma zbog čega je veza $\text{Mo} = \text{O} (\text{CH}_3\text{OH})$ znatno slabija pa može doći do zamjene otapala na šestom koordinacijskom mjestu ili polimerizacije kompleksa (slika 11).^{13,23} Važno je pri tome imati suha otapala, jer se molekule

vode u nekim slučajevima lako koordiniraju na molibden čime se smanjuje katalitička aktivnost spoja zbog jačih donorskih svojstava vode u odnosu na alkohole.^{23,24}

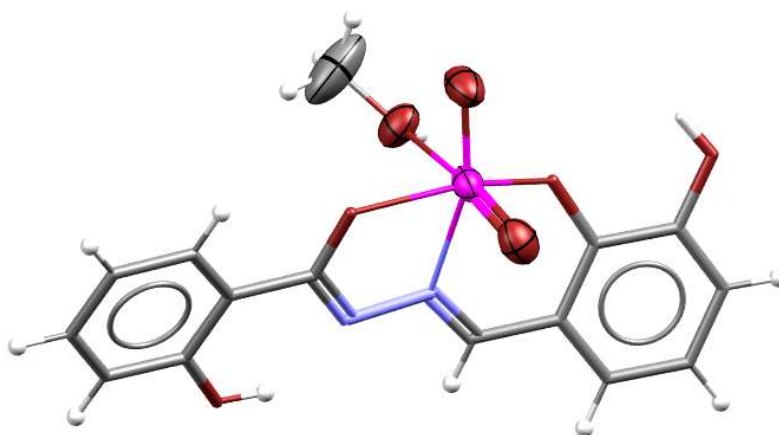


Slika 11. Formiranje monomernog i dimernog molibdenskog(VI) kompleksa zamjenom otapala.¹³

Među svim raznim sintetskim putevima, u novije vrijeme se sve više pribjegava metodama bez korištenja otapala. Tako su se mehanokemijske i termičke tehnike pokazale čak efikasnije od konvencionalnih otopinskih sinteza. To svakako ide u prilog održivoj kemiji poznatijoj kao zelena kemija kako bi se što više smanjio štetan utjecaj opasnih tvari. U nekim slučajevima, pristup bez otapala ostvaruje jedinstven put do nekih novih spojeva koje nije moguće dobiti otopinskom sintezom. Osim što je ekološki prihvatljivije, takva vrsta sinteze sprječava vezivanje molekula otapala na prazno koordinacijsko mjesto. Nastali nezasićeni kompleks je reaktivniji, a ujedno bolji prekursor za daljnje reakcije jer nema kompeticije između dolaznog i odlaznog liganda.¹⁹

U sklopu ovog diplomskog rada bit će istraženi kompleksni spojevi molibdenda sa 2-hidroksi (2,3-dihidroksibenzildien)benzohidrazidom (H_2L^1) i 2-hidroksi(2,4-dihidroksibenzildien)

benzohidrazidom (H_2L^2). Literaturno je poznata jedna riješena struktura mononuklearnog kompleksa molibdena sa H_2L^1 i metanola na šestom koordinacijskom mjestu. U metanolnu otopinu (20 mL) liganda dodan je $MoO_2(acac)_2$ u omjeru 1:1 te se reakcija provodila 30 min pri $60\text{ }^\circ\text{C}$ uz miješanje. Izolirani su žuti kristalići formule $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$ (slika 12).²⁵



Slika 12. Riješena struktura $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$

Prikazani kompleksni spoj ima 3 koordinacijska mjesta zauzeta sa hidrazonskim ligandom, 2 sa kisikovim atomima koji tvore *cis* – MoO_2^{2+} jezgru te metanol na šestom koordinacijskom mjestu.

2.3. Metode sinteze

Najčešći način sinteze u koordinacijskoj kemiji je direktna reakcija otopine liganda i soli metala u tikvici (*'one-pot solution chemistry'*) uz klasične načine zagrijavanja. Temperature zagrijavanja nisu visoke, a ograničene su najviše kapacitetima grijaće kape i nemogućnošću ravnomjernog zagrijavanja cijelog sustava. Najčešće i najsigurnije otapalo je voda, ali ako ligand nije topljiv u vodi pribjegava se drugim otapalima poput acetona, alkohola, acetonitrila, dimetilformamida i slično.²⁶

Potreba za različitim reakcijskim uvjetima vodila je razvoju drugačijih načina sinteze, a značajne su solvotermalna i mehanokemijska sinteza.

2.3.1. Solvothermalna sinteza

Ova vrsta sinteze odvija se u hermetički zatvorenim posudama, iznad temperature vrelišta otapala i tlaka od 1 bara. Reakcijski medij može biti voda (hidrotermalna sinteza) ili bilo koje drugo organsko ili anorgansko otapalo. Pojam 'hidrotermalno' pojavljuje se u geologiji još početkom 19. st. za opisivanje djelovanja vode na Zemljinu površinu uz povišeni tlaku i temperaturi pri čemu nastaju različite stijene i minerali. Visoki tlak i temperatura pospješuju topljivost i reaktivnost reagensa te samu kristalizaciju u jednom koraku.^{27,28} Pod takvim uvjetima, smanjena viskoznost otapala pojačava difuzijske procese, povećava se pokretljivost iona i miješanje reagensa što ide u korist rasta kristala. Često je moguća izolacija kinetički metastabilnih faza, a ne samo termodinamički povoljnih produkata. Ako želimo specifična svojstva otapala, ona se mogu postići pod uvjetima visoke temperature i tlaka. Naime, gustoća, toplinska vodljivost, toplinski kapacitet, ionski produkt, dielektrična konstanta jako ovise o promjeni tlaka i temperature. Tako primjerice, porastom temperature, dielektrična konstanta vode opada. To ima utjecaj na topljivost polarnih i ionskih vrsta te određene ionske vrste talože.^{26,27} Ova metoda se posebno koristi za sintezu zeolita, spojeva u neuobičajenim oksidacijskim stanjima, metastabilnih materijala i za razne kristalizacijske procese.

2.3.2. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijske reakcije se definiraju kao one reakcije koje su inducirane direktnom absorpcijom mehaničke energije.²⁹ Reakcije se provode mljevenjem, često bez upotrebe otapala zbog dobrog miješanja reaktanata i visokog unosa energije u sustav putem kugličnog mlina.³⁰ Osim suhog mljevenja (eng. *neat grinding*, NG), koristi se i mljevenje potpomognuto kapljevnom (eng. *liquid assisted grinding*, LAG) te mljevenje potpomognuto ionskom tekućinom (eng. *ion and liquid assisted grinding*, ILAG). Te metode se koriste za ubrzavanje i usmjeravanje same reakcije te da bi se postigla veća pokretljivost molekula.

Do 20. st. se zanemarivala ova metoda sinteze, a danas se izdvaja kao izuzetno korisna u sklopu zelene kemije. U usporedbi s drugim metodama, ima prednost što se tiče učinkovitosti, obnovljivosti, troškova i prinosa.²⁹ Povećanje prinosa rezultat je nekorištenja dodatnih metoda obrađivanja i pročišćavanja produkta. Također, eliminacijom skupih otapala, reducira se stvaranje otpada, a usput se izbjegavaju ograničenja otopinske sinteze poput solvolize i kompleksiranja sa molekulama otapala.²⁶

Mehanokemija je našla primjenu u sintezi brojnih nanomaterijala, metalnih oksida i kompleksa, a u industriji poprima sve veći značaj.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Polazne tvari i otapala koja su korištena za izradu ovog diplomskog rada su komercijalno dostupni te nisu prethodno pročišćavani. Korišteni su: 2-hidroksibenzhidrazid (*Sigma-Aldrich*), 2,3-dihidroksibenzaldehid (*Sigma-Aldrich*), 2,4-dihidroksibenzaldehid (*Sigma-Aldrich*), amonijev paramolibdat tetrahidrat (*Kemika*), acetilaceton (*Kemika*), dušična kiselina 65 %-tna (*Sigma-Aldrich*), 4,4-bipiridin (*Aldrich-Chemical*), metanol (*Sigma-Aldrich*), etanol (*Sigma-Aldrich*), acetonitril (*Sigma-Aldrich*), diklormetan (*Sigma-Aldrich*), aceton (*Iach:ner*).

Mehanokemijska sinteza provedena je na Retsch MM200 mlinu pri 25 Hz u različitim vremenskim intervalima od pola sata do 90 minuta. Tekućinom potpomognuto mljevenje (LAG) provedeno je u teflonskim i čeličnim posudicama sa pripadajućim kuglicama.

IR-ATR (eng. *Infrared Attenuated Total Reflection*) spektri su snimljeni uz pomoć Perkin-Elmer 502 spektrofotometra u rasponu valnih brojeva od 4000 – 400 cm^{-1} . Spektrofotometar je opremljen sa tvrdim unutarnjim refleksijskim elementom tj. sa dijamantom. Spektri su analizirani pomoću *Spectrum v10.4.2.279* i *SpectraGryph 1.2* programa.

DSC analiza (eng. *Differential Scanning Calorimetry*) provedena je na Mettler – Toledo DSC823^e kalorimetru u struji dušika, korištenjem aluminijskih posudica u temperaturnom području od 25 do 400 °C te brzinu zagrijavanja od 10 °C min^{-1} . Rezultati su obrađeni pomoću Mettler STAR^e 16.20.

TG mjerenja (eng. *Thermogravimetry*) provedena su na Mettler – Toledo TGA/DSC 3⁺ instrumentu u struji kisika, korištenjem aluminijskih posudica u temperaturnom području od 25 do 600 °C i brzinu zagrijavanja od 10 °C min^{-1} . Termogrami su obrađeni pomoću Mettler STAR^e 16.20.

Uz pomoć NMR spektroskopije analizirane su tri strukture točnije jedan ligand i dva kompleksna spoja. Na Bruker Avance III HD spektrometru pri 400 MHz/54 mm napravljena je otopinska analiza u DMSU- d_6 kao otapalu i TMS ((CH_3)₄Si) kao unutarnjem standardu pri 298 K. Sve strukture analizirane su 1D (^1H , ^{13}C – DEPTq) i 2D (COSY, HSQC, HMBC) tehnikama, a spektri su obrađeni u programu MastReNova.

Svi uzorci su analizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku uz pomoć automatskog difratograma praha, modela Aeris, u Brag – Brentano geometriji, Cu- K_α

zračenjem te silicijevom pločicom kao nosačem za uzorke. Uzorci su snimani u rasponu 2θ od 5 do 50° , sa brzinom pretraživanja od $0,15^\circ$ u sekundi, a sami brojač se zadržavao 0,04 sekunde na pojedinoj točki. Prikupljanje i obrada podataka vršila se uz pomoć *PANalytical Data Collector*. Difraktogrami su obrađeni u *DiffractWD* programu.

Molekulske i kristalne strukture svih pet struktura: $[(\text{MoO}_2\text{L}^2)_2(4,4\text{-byp})]$, $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2 \times 4,4\text{-byp}$, $[\text{MoO}_2\text{L}^1]_n$, $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]$ i $\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})$ su određene difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku na Zavodu za opću i anorgansku kemiju na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu (izv. prof. dr. sc. I. Đilović).

3.1. Priprava polaznih spojeva

3.1.1. Sinteza (E)-N'-(2,3-dihidroksibenziliden)-2-hidroksibenzohidrazona (H_2L^1) i (E)-N'-(2,4-dihidroksibenziliden)-2-hidroksibenzohidrazona (H_2L^2)

a) Otopinska sinteza

U dvogrdnoj tikvici od 100 mL otopi 0,5 g (3,3 mmol) 2-hidroksibenzhidrazida ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) u 50 mL metanola. Bezbojnoj otopini se doda 0,45 g (3,3 mmol) odgovarajućeg aldehida (2,3-dihidroksibenzaldehid odnosno 2,4-dihidroksibenzaldehid). Otopina se refluksira 3 sata, a nakon toga se ostavi da istaloži ligand koji se potom profiltrira.

b) Mehanokemijska sinteza

U teflonsku posudicu odvagane se točno 0,05 g 2-hidroksibenzhidrazida, 0,05 g odgovarajućeg aldehida i 70 μL metanola. Smjesa se melje u mlinu 1,5 h frekvencijom od 25 Hz. Dobiveni produkti se uz pomoć IR-ATR, DSC i PXRD metoda usporede sa produktima dobivenim otopinskom sintezom.

H_2L^1

Kristalinični produkt žute boje, iskorištenje: 78% (otopinska sinteza), 74% (mehanokemijska sinteza)

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1635 ($-\text{C}=\text{O}_{\text{keto}}$), 1597 ($-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$), 1483 ($-\text{C}=\text{C}$), 1218 ($-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$)

DSC termogram otopinskog liganda pokazuje endotermni minimum pri 258°C , $E = 128,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ koji odgovara taljenju samog liganda nakon čega slijedi raspad istoga.

H₂L²

Prašasti uzorak, svijetlo narančaste boje, iskorištenje: 72 % (otopinski), 92 % (mehanokemijski – vjerojatnost vlažnog uzorka).

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1660 (-C=O_{keto}), 1626 (-C=N_{imin}), 1505 (C=C), 1231(-C-O_{fenol})

DSC termogram pokazuje endotermni minimum pri 268 °C (onset), $E = 128,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ koji također odgovara taljenju liganda.

NMR pomaci: ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ / ppm : 11.89 (s, 2H, N-H **3**, H-O **17**), 11.35 (s, 1H, H-O **18**), 10.01 (s, 1H, H-O **19**), 8.55 (s, 1H, H-C= **1**), 7.89 (d, 1H, H-Ar **10**), 7.45 (t, 1H, H-Ar **8**), 7.35 (d, 1H, H-Ar **16**), 7.01 – 6.92 (m, 2H, H-Ar **7**, **9**), 6.38 (d, 1H, H-Ar **15**), 6.34 (s, 1H, H-Ar **13**). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO) δ / ppm : 164.76 (**4**), 161.44 (**14**), 160.03 (**6**), 159.66 (**12**), 150.34 (**1**), 134.40 (**8**), 131.80 (**16**), 128.78 (**10**), 119.42 (**9**), 117.74 (**7**), 115.89 (**5**), 110.93 (**11**), 108.27 (**15**), 103.12 (**13**).

3.1.2. *Sinteza dioksobis(2,4-pentadionato)molibdena(VI), [MoO₂(C₅H₇O₂)₂]*

Amonijev paramolibdat, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, otopi se u vodi (3 g u 15 mL) te se postepeno doda 4 mL acetilacetona (C₅H₈O₂) uz snažno miješanje. U takvu otopinu zaštićenu od svjetla dodaje se postepeno 10%-tna vodena otopina dušične kiseline do pH = 3,5 pri čemu nastaje žuti produkt. Nastala smjesa ostavi se stajati pola sata. Potom se profiltrira preko Büchnerovog lijevka, ispere sa 96%-tnim etanolom i vodom dok produkt nije potpuno žut. Žuti prah posuši se iznad CaCl₂ te se čuva u tamnoj posudi. Iskorištenje : 1,073 g (19,37 %). U IR spektru su bitne dvije vrpce koje odgovaraju *cis* – MoO₂²⁺ jezgri, a kod MoO₂(acac)₂ se one nalaze na valnim brojevima 930 i 902 cm⁻¹.

3.2. Priprava kompleksnih spojeva

3.2.1. *Sinteza mononuklearnih kompleksnih spojeva*

a) Sinteza kompleksnog spoja iz metanola

U jednogrlj tikvici od 100 mL se otopi 0,05 g (0,03 g) liganda H₂L¹ (H₂L²) u 30 mL (15 mL) metanola uz zagrijavanje. Potom se doda 0,059 g (0,035 g) žutog MoO₂(acac)₂ (u omjeru L : MoO₂(acac)₂ = 1:1). Otopina se refluksira 3 h i ostavi se stajati do pojave taloženja produkta.

[MoO₂(L¹)(MeOH)]: igličasti kristali žute boje, s vremenom polimeriziraju i poprimaju smeđu boju, dobiveno 0,0152 g ($\eta = 19\%$).

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1609 (-C=N_{imin}), 1453 (MeOH), 1252 (-C-O_{fenol}), 1021 (MeOH), 945, 903 (MoO₂). Stajanjem spektar dobiva dominantnu polimernu vrpcu pri 821 cm^{-1} .

TG: 7,45 % MeOH (teorijska vrijednost 7,45 %), 32,57 % MoO₃ (teorijska vrijednost 35,69 %). Kristalna struktura spoja već je poznata u literaturi.

NMR pomaci polimerne forme: ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ / ppm : 11.43 (s, 1H, H-O 17), 10.53 (s, 1H, H-O 19), 9.06 (s, 1H, H-C= 1), 7.81 (dd, 1H, H-Ar 10), 7.48 (dt, 1H, H-Ar 8), 7.16 (dd, 1H, H-Ar 15), 7.10 (dd, 1H, H-Ar 16), 7.01 (t, 1H, H-Ar 7) 6.98 – 6.92 (m, 2H, H-Ar 14, 16). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO) δ / ppm : 169.54 (4), 159.07 (6), 156.82 (1), 148.36 (13), 146.70 (12), 134.63 (8), 129.58 (10), 124.82 (15), 122.57 (14), 121.72 (16), 120.99 (11), 119.99 (9), 117.44 (7), 113.84 (5).

[MoO₂(L²)(MeOH)]: crveni praškasti produkt, dobiveno 0,0173 g ($\eta = 37\%$).

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1607 (-C=N_{imin}), 1226 (-C-O_{fenol}), 1020 (MeOH), 928, 888 (MoO₂).

TG: 7,47 % MeOH (teor. vrijednost 7,45 %), 33,35 % MoO₃ (teorijska vrijednost 35,69 %).

Ukoliko se sinteza provodi bez zagrijavanja, moguće je izolirati crvene kristale različite morfologije (poliedri i iglice) čija je struktura određena uz pomoć difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.

b) Sinteza kompleksnog spoja iz etanola

U jednogroj tikvici od 100 mL se otopi 0,135 g (0,5 mmol) liganda H₂L² u 15 mL etanola uz zagrijavanje. Potom se doda 0,163 g (0,5 mmol) MoO₂(acac)₂ (u omjeru L : MoO₂(acac)₂ = 1:1). Narančasta otopina se snažno refluxira 3 h i ostavi se stajati do pojave taloženja produkta.

[MoO₂(L²)(EtOH)]: crveni kristali, dobiveno 0,0996 g ($\eta = 45\%$)

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1623 (-C=N_{imin}), 1231(-C-O_{fenol}) 930, 903 (MoO₂), 1036 (EtOH)

TG: 10,38 % EtOH (teor. vrijednost 10,34 %), 32,10 % MoO₃ (teor. vrijednost 32,13%).

c) Sinteza kompleksnog spoja iz acetona

U okrugloj tikvici se otopi 0,0817 g (0,3 mmol) liganda H_2L^2 u 20 mL acetona uz pomoć ultrazvučne kupelji. U čaši se otopi 0,0978 g (0,3 mmol) $MoO_2(acac)_2$ u 6 mL acetona. Otopine se pomiješaju i treskaju 3 h na sobnoj temperaturi, a potom se drže u hladnjaku.

 $[MoO_2(L^2)(C_3H_6O)] \times C_3H_6O$: crveni srasli kristali

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1702 (acetone), 1622 ($-C=N_{imin}$), 1224 ($-C-O_{fenol}$), 940, 891 (MoO_2)

TG: 19,77 % C_3H_6O (teor. vrijednost 22,52%), 28,22 % MoO_3 (teor. vrijednost 27,76%)

3.2.2. Sinteza polinuklearnih kompleksa $[MoO_2(L)]_n$

a) Sinteza kompleksnog spoja iz etanola

U jednogrojoj tikvici od 100 mL otopi se 0,135 g (0,5 mmol) liganda H_2L^1 u 15 mL etanola. U otopinu se doda 0,163 g $MoO_2(acac)_2$ (0,5 mmol) te se snažno refluksira 3 h. Narančasta otopina se ostavi stajati do taloženja produkta.

 $[MoO_2(L^1)]_n$: prah crne boje, dobiveno 0,0406 g ($\eta = 21\%$)

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1618 ($-C=N_{imin}$), 1232 ($-C-O_{fenol}$), 924 ($Mo=O$), 819 ($Mo=O \cdots Mo=O$)

b) Sinteza kompleksnog spoja iz diklormetana

U jednogrojoj tikvici od 100 mL otopi se 0,05 g liganda H_2L^1 u 70 mL diklormetana. U otopinu se doda 0,059 g $MoO_2(acac)_2$ te se refluksira 9 h uz magnetsku mješalicu. Otopina se ostavi stajati do taloženja produkta.

 $[MoO_2(L^1)]_n$: smeđi prah 0,0567 g ($\eta = 78\%$)

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1622 ($-C=N_{imin}$), 1234 ($-C-O_{fenol}$), 924 ($Mo=O$), 824 ($Mo=O \cdots Mo=O$)

c) Sinteza kompleksnog spoja iz acetonitrila

U jednogrojoj tikvici od 100 mL otopi se 0,05 g (0,03 g) liganda H_2L^1 (H_2L^2 sintetiziran iz etanola) u 30 mL CH_3CN . U otopinu se doda 0,059 g $MoO_2(acac)_2$ te se refluksira 3 h. Otopine se ostave stajati do taloženja produkta.

$[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$: crni prah, dobiveno 0,0366 g ($\eta = 50 \%$)

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1618 ($-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$), 1232 ($-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$), 923 ($\text{Mo}=\text{O}$), 819 ($\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$)

TG: 35,41 % MoO_3 (teor. vrijednost 36,15 %)

$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n \times \text{CH}_3\text{CN}$: crni kristalinični produkt, dobiveno 0,013 g ($\eta = 30 \%$)

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 2257 (kristalni CH_3CN), ~ 1598 ($-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$), ~ 1227 ($-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$), 949 ($\text{Mo}=\text{O}$), 844 ($\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$) (polimerizacija preko terminalnog kisikovog atoma)

TG: 8,75 % CH_3CN (teor. vrijednost 10,30 %), 32,79 % MoO_3 (teor. vrijednost 36,15 %). Stajanjem acetonitril izlazi te se gubi IR vrpca pri 2257 cm^{-1} , a kroz vremenski period od 5 mjeseci, u IR spektru se pojavljuje nova vrpca pri 888 cm^{-1} .

d) Sinteza kompleksnih spojeva reakcijama u čvrstom stanju

U Kuglrohr cijevi se pomiješa 0,1 g $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ i 0,0847 g odgovarajućeg liganda (1:1). Smjesa se zagrijava 1 h na $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Oba produkta polimeriziraju i crne su boje. Vrelište $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ je na $\sim 184^\circ\text{C}$, a liganda na $\sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$ stoga je pogodna temperatura zagrijavanja na 200°C . Naime, raspad samog liganda nije poželjan pa temperatura mora biti ispod $260 \text{ }^\circ\text{C}$, a nužno je da acetilaceton izađe kako bi sam molibden mogao stupiti u reakciju pa temperatura mora biti iznad $184 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.3. Sinteza dinuklearnih kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})]_2$

a) Sinteza kompleksnog spoja iz acetona

U okrugloj tikvici se otopi 0,0817 g (0,3 mmol) liganda H_2L^1 u 20 mL acetona uz pomoć ultrazvučne kupelji. U čaši se otopi 0,0978 g (0,3 mmol) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ u 6 mL acetona. Otopine se pomiješaju i treskaju 3 h na sobnoj temperaturi, a potom se drže u hladnjaku.

$[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2 \times \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: narančasti produkt, dobiveno 0,0405 g ($\eta = 31,54 \%$)

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1702 (acetona), 928 ($\text{Mo}=\text{O}$), 890 ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ dimerna vrpca)

TG: 9,06 % $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (teor. vrijednost 6,78 %), 32,54 MoO_3 (teor. vrijednost 33,41 %)

b) Sinteza kompleksnog spoja iz diklormetana

U jednogroj tikvici od 100 mL otopi se 0,03 g liganda H_2L^2 u 30 mL diklormetana. U otopinu se doda 0,035 g $MoO_2(acac)_2$ te se refluksira 9 h uz magnetsku mješalicu. Otopina se ostavi stajati do taloženja produkta.

$[MoO_2(L^2)]_2$: sivo smeđi talog, dobiveno 0,0095 g ($\eta = 22\%$)

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1217 (-C-O_{fenol}), 933, 922 (MoO_2), 840 – 830 (dimerna vrpca Mo-O-Mo)

TG: 37,60 % MoO_3 (teor. vrijednost 36,15 %)

NMR pomaci: 1H NMR (400 MHz, DMSO) δ / ppm : 11.39 (s, 1H, H-O **17**), 10.68 (s, 1H, H-O **19**), 8.93 (s, 1H, H-C= **1**), 7.76 (d, 1H, H-Ar **10**), 7.53 (d, 1H, H-Ar **16**), 7.45 (t, 1H, H-Ar **8**), 7.01 – 6.92 (m, 2H, H-Ar **7, 9**), 6.55 (d, 1H, H-Ar **15**), 6.33 (s, 1H, H-Ar **13**). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO) δ / ppm : 168.12 (**4**), 165.12 (**14**), 161.64 (**12**), 158.80 (**6**), 156.32 (**1**), 136.43 (**16**), 134.20 (**8**), 129.38 (**10**), 119.93 (**9**), 117.33 (**7**), 113.91 (**5**), 112.75 (**11**), 111.13 (**15**), 105.11 (**13**)

c) Sinteza kompleksnog spoja iz acetonitrila

U jednogroj tikvici od 100 mL se otopi 0,05 liganda H_2L^2 u 30 mL CH_3CN te se doda 0,059 g $MoO_2(acac)_2$ (1:1). Otopina se refluksira 3 h nakon čega pada smeđi talog. Smeđi talog se profiltrira te nakon par dana poprima narančastu boju. Ukoliko se u reakciju ide sa duplo većom količinom liganda i $MoO_2(acac)_2$ (0,1 g H_2L^2 , 0,118 g $MoO_2(acac)_2$, 30 mL CH_3CN), taloži smeđi produkt koji s vremenom ne mijenja boju.

$[MoO_2(L^2)]_2$: smeđi produkt, dobiveno 0,0904 g ($\eta = 61,62\%$)

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1603 (-C=N_{imin}), 1220 (-C-O_{fenol}), 929, 919 (MoO_2), 829 (Mo-O-Mo dimerna vrpca)

TG: 36,32 % MoO_3 (teor. vrijednost 36,15 %)

$[MoO_2(L^2)(H_2O)]$: narančasti produkt, nastao transformacijom smeđeg produkta

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1606 (-C=N_{imin}), 1229 (-C-O_{fenol}), 928 (Mo=O), 891 (=C-OH \cdots Mo)

TG: 5,05 % H_2O (teor. vrijednost 4,32 %), 34,18 % MoO_3 (teor. vrijednost 34,29 %)

3.2.4. Reakcije sa 4,4-bipiridinom

a) Sinteza dinuklearnih kompleksa sa 4,4-bipiridinom u metanolu

U jednogrloj tikvici od 100 mL otopi se 0,05 g odgovarajućeg liganda (H_2L^1 ili H_2L^2) i 0,059 g $MoO_2(acac)_2$ u 30 mL metanola. U otopinu se doda 0,028 g 4,4 byp (1:1:1) te se refluksira 3 h. Ukoliko se reakcije provodu u omjeru 1:2 (0,014 g 4,4 byp), produkti daju iste rezultate difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i infracrvene spektroskopije.

$[(MoO_2L^1)_2(4,4-byp)] \times 2MeOH$: narančasti praškasti produkt, dobiveno 0,0276 g ($\eta = 31\%$) za omjer 1:1; narančasti kristali, dobiveno 0,0302 g ($\eta = 34\%$) za omjer 1:2
IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1620 ($-C=N_{imin}$), 1531 (4,4-byp), 936, 905 (MoO_2),
TG: 6,42 % MeOH (teor. vrijednost 6,29 %), 29,05 % MoO_3 (teor. vrijednost 27,45 %) za oba omjera

$[(MoO_2L^2)_2(4,4-byp)] \times 2MeOH$: narančasti praškasti produkt, dobiveno 0,0673 g za omjer 1:1; crveni kristali, dobiveno 0,0374 g za omjer 2:1
IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1621 ($-C=N_{imin}$), 1409 (4,4-byp), 929, 903 (MoO_2)
TG: 8,01 % MeOH (teor. vrijednost 6,29 %), 30,64 % MoO_3 (teor. vrijednost 27,45 %)

b) Sinteza dinuklearnih kompleksa sa 4,4-bipiridinom u acetonitrilu

U jednogrloj tikvici od 100 mL otopi se 0,014 g 4,4 bipiridina u 15 mL CH_3CN . U otopinu se doda 0,025 g odgovarajućeg liganda (H_2L^1 ili H_2L^2) i 0,0259 g $MoO_2(acac)_2$ (sve u omjeru 1:1:1). Otopine se refluksiraju 3 h. U reakciji sa H_2L^2 dolazi do taloženja produkta već tijekom refluksiranja. Nastala je smjesa narančastih i crnih kristala kojima je putem rendgenske difrakcije monokristalnog uzorka određena kristalna struktura. Reakcija sa H_2L^1 dala je narančasti produkt kao i ako se reakcija provodi u omjeru 2:1 ($MoO_2(acac)_2 : 4,4byp$), a pretpostavljena struktura je $[(MoO_2L^1)_2(4,4-byp)] \times CH_3CN$.

$[(MoO_2L^1)_2(4,4-byp)] \times CH_3CN$: narančasti sraslaci (omjer 1:1), dobiveno 0,033 g ($\eta = 37\%$); narančasti kristalići (omjer 1:2), dobiveno 0,0315 g ($\eta = 35\%$)
IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1625 ($-C=N_{imin}$), 921, 907 (MoO_2)
TG: 5,21 % CH_3CN (teor. vrijednost 4,12 %), 28,74 % MoO_3 (teor. vrijednost 28,92 %) za omjer 1:2

[MoO₂(L²)]₂ x 4,4-byp : crni kristalni produkt, dva molibdenska centra povezana preko terminalnih kiskikovih atoma dok se 4,4-byp nalazi u kristalnoj šupljini.

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1606(-C=N_{imin}), 1235 (-C-O_{fenol}), 1413 (4,4-byp), 929, 905 (MoO₂), 839, 825 (dimerne Mo-O-Mo vrpce)

{[MoO₂(L²)]₂(4,4-byp)} : narančasti kristalni produkt, dva molibdenska centra premoštena sa 4,4-bipiridinom

IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1606 (-C=N_{imin}), 1412 (4,4-byp), 1233 (-C-O_{fenol}), 926, 903 (MoO₂)

Ukoliko se u reakciju stupa sa 0,05 g H₂L², 0,059 g MoO₂(acac)₂ te 0,014 g 4,4 byp odnosno u omjeru 1:2 (MoO₂(acac)₂ : 4,4byp), pretpostavljeni produkt je [(MoO₂L²)₂(4,4-byp)] x CH₃CN.

[MoO₂(L²)]₂(4,4-byp) x CH₃CN : narančasti kristalići , dobiveno 0,0659 g ($\eta = 74 \%$)

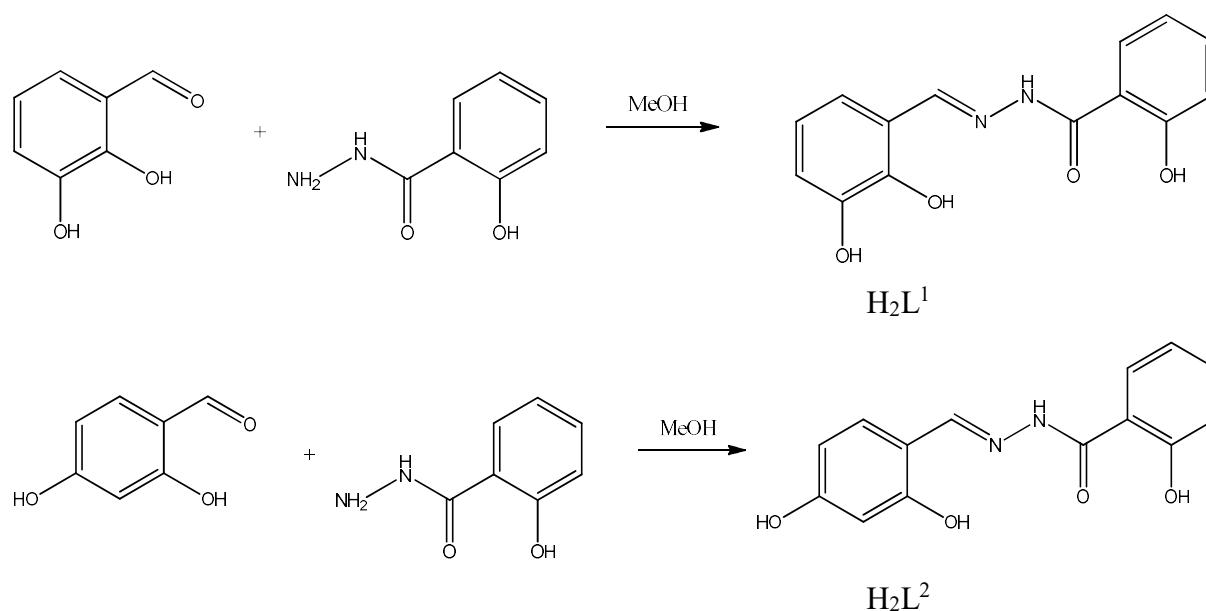
IR-ATR vrpce ν / cm^{-1} : 1622 (-C=N_{imin}), 1410 (4,4-byp), 1277 (-C-O_{fenol}), 928, 904 (MoO₂)

TG : 6,44 % CH₃CN (teor. vrijednost 4,12 %), 27,73 % MoO₃ (teor. vrijednost 28,74 %)

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza i karakterizacija liganada

Hidrazonski ligandi pripravljeni su reakcijom 2-hidroksibenzhidrazida ($C_7H_8N_2O_2$) i 2,3-dihidroksibenzaldehida odnosno 2,4-dihidroksibenzaldehida ($C_{14}H_{12}N_2O_4$) (shema 2). Sinteza je provedena u omjeru 1:1 mehanokemijskim putem kao i otopinski u metanolu. Kod oba produkta, mehanokemijska sinteza daje slično ili veće iskorištenje. Tako primjerice iskorištenje otopinske reakcije H_2L^1 iznosi 78 %, a mehanokemijske 74 %, dok kod H_2L^2 otopinska sinteza daje 72 %, a mehanokemijska čak 92 % iskorištenja. No, u slučaju H_2L^1 , PXRD difraktogram ukazuje na amorfnost uzorka pripravljenog mehanokemijskim putem za razliku od otopinskog dok je DSC analiza dala je uvid u čistoću pripravljenog liganda otopinskim putem. Naime, na termogramu se uočava samo jedan endotermni pik koji odgovara taljenju liganda. Isto tako, termogram mehanokemijski pripravljenog H_2L^2 pokazuje minimalne dodatne pikove za razliku od otopinskog liganda, što ukazuje na vjerojatnu onečišćenost produkta sa neizreagiranim početnim spojem (Slika D1, D2, D3, D4).



Shema 2. Sinteza hidrazonskih liganada.

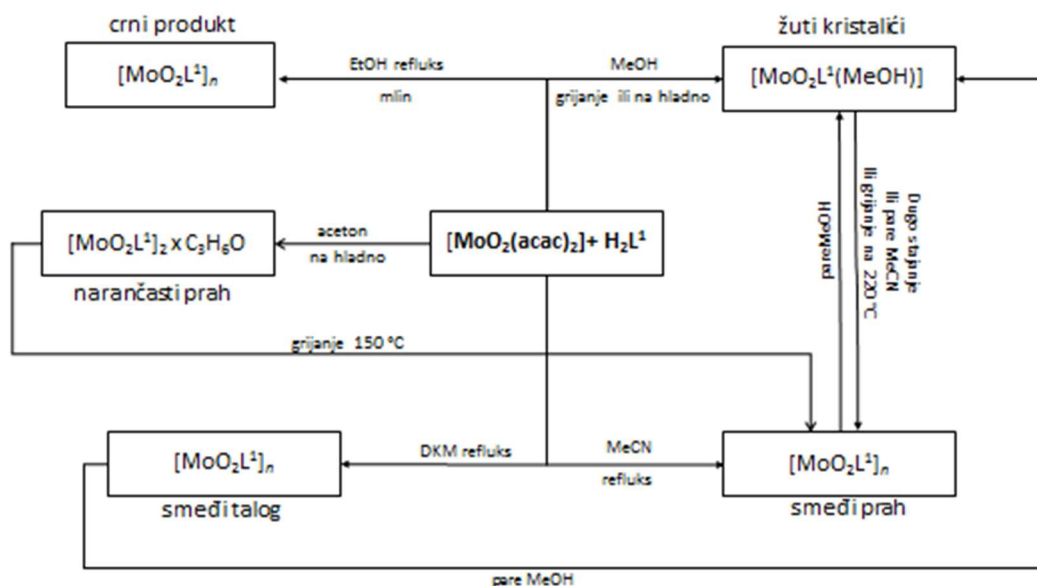
Oba liganda u IR spektrima (slika D5 i D6) pokazuju karakteristične vrpce pri 1635 cm^{-1} (H_2L^1) i 1660 cm^{-1} (H_2L^2) koje odgovaraju $-\text{C}=\text{O}$ istežanju. Nadalje, $-\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}}$ vibracije su vidljive pri 1218 cm^{-1} (H_2L^1) odnosno pri 1231 cm^{-1} (H_2L^2), a $-\text{C}=\text{C}$ pri 1483 cm^{-1} (H_2L^1) tj. 1505 cm^{-1} (H_2L^2). Za Schiffove baze karakterističan je $-\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ motiv koji pokazuje vrpce u spektrima pri 1597 cm^{-1} (H_2L^1) odnosno pri 1603 cm^{-1} (H_2L^2). Također, uočava se i $-\text{N}=\text{N}$ vibracija pri 1067 cm^{-1} (H_2L^1) tj. pri 1097 cm^{-1} (H_2L^2), dok $-\text{N}=\text{N}$ motiv, koji nije prisutan u reaktantima, pokazuje vrpce pri 1556 cm^{-1} (H_2L^1) odnosno 1551 cm^{-1} (H_2L^2). U oba spektra prisutna su istežanja $-\text{O}-\text{H}$ skupina, kod H_2L^1 vrpca se nalazi pri $\sim 3259\text{ cm}^{-1}$, dok se kod H_2L^2 istežanje očituje pri $\sim 3370\text{ cm}^{-1}$.

H_2L^2 ligand (slika D7) je okarakteriziran i NMR spektroskopijom. ^1H spektar (slika D8) prikazuje četiri odsjenjena singleta iznad 10 ppm. Oni pripadaju vodikovim atomima vezanim na elektronegativne atome kisika i dušika, točnije na tri atoma kisika iz $-\text{OH}$ skupina te jedan atom dušika iz $-\text{NH}$ skupine. U intervalu od 6 – 8 ppm vidljivi su benzenski vodikovi atomi sa različitom međusobnom spregom pa tako i multiplenošću. ^{13}C spektar pokazuje 14 signala atoma ugljika od kojih 6 ima suprotnu fazu u odnosu na ostalih 8 (slika D9). To je očekivano s obzirom da 8 ugljikovih atoma pripada $-\text{CH}$ skupinama, dok su ostali kvaterni. Također, HSQC i HMBC spektri su poslužili za točno utvrđivanje položaja određenog atoma.

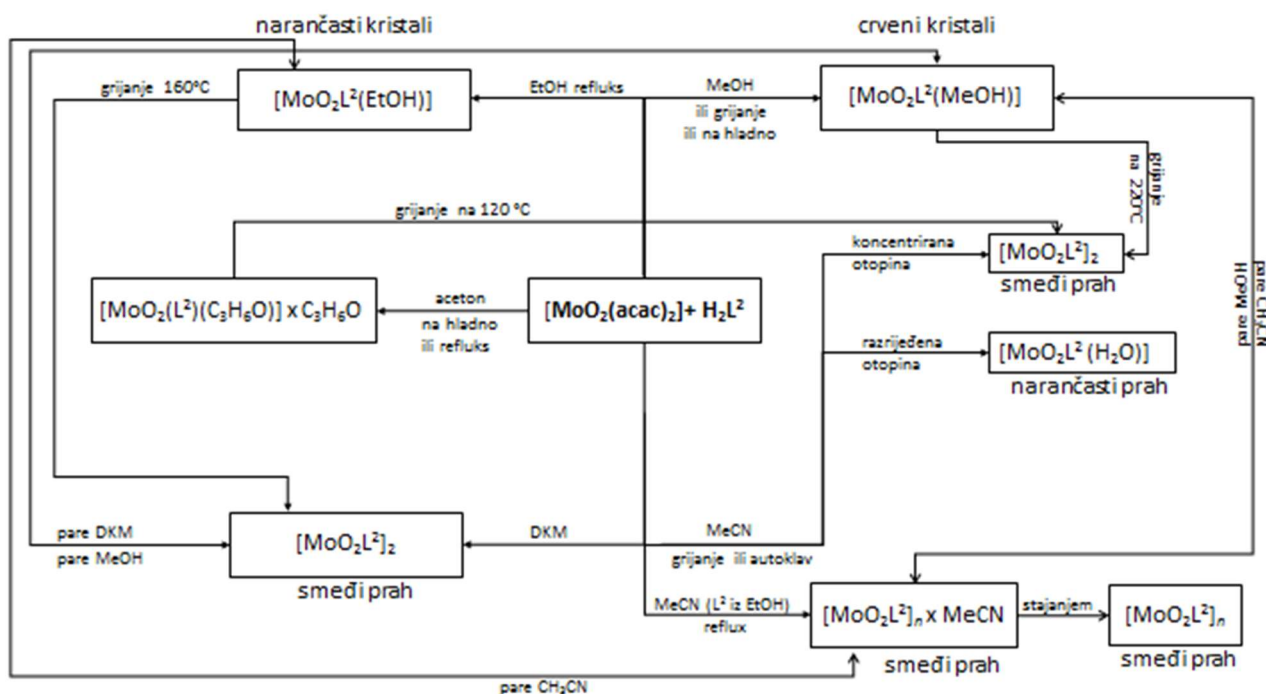
4.2. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena (VI)

Reakcije benzhidrazona i $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ u metanolu, etanolu ili pak acetonitrilu rezultirale su nastankom 5 novih struktura u sklopu ovog diplomskog rada. Reakcijom u acetonitrilu nastaju polinuklearni kompleksni spojevi jer se CH_3CN kao slabo koordinirajuće otapalo ne veže na šesto koordinacijsko mjesto molibdena. Za razliku od njega, metanol je jako koordinirajuće otapalo i reakcije rezultiraju sa mononuklearnim kompleksima, $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$, i otapalom vezanim na metalni centar. Slično ponašanje pokazuje i etanol, no u reakciji sa H_2L^1 krajnji produkt je praškasti polinuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$, dok sa H_2L^2 nastaje $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]$. Može se zaključiti kako je za spomenute sustave metanol jače koordinirajuće otapalo od etanola te ovisno o reakcijskim uvjetima i samim ligadima, etanol djeluje kao slabo ili jako koordinirajuće otapalo. Reakcijski sustav sa acetonitrilom kojemu se doda 4,4-bipiridin rezultira dvjema dimernim strukturama, $[(\text{MoO}_2\text{L}^2)_2(4,4\text{-byp})]$ i $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2 \times 4,4\text{-byp}$. Spomenuti kristali su bili zadovoljavajuće kvalitete te im je riješena

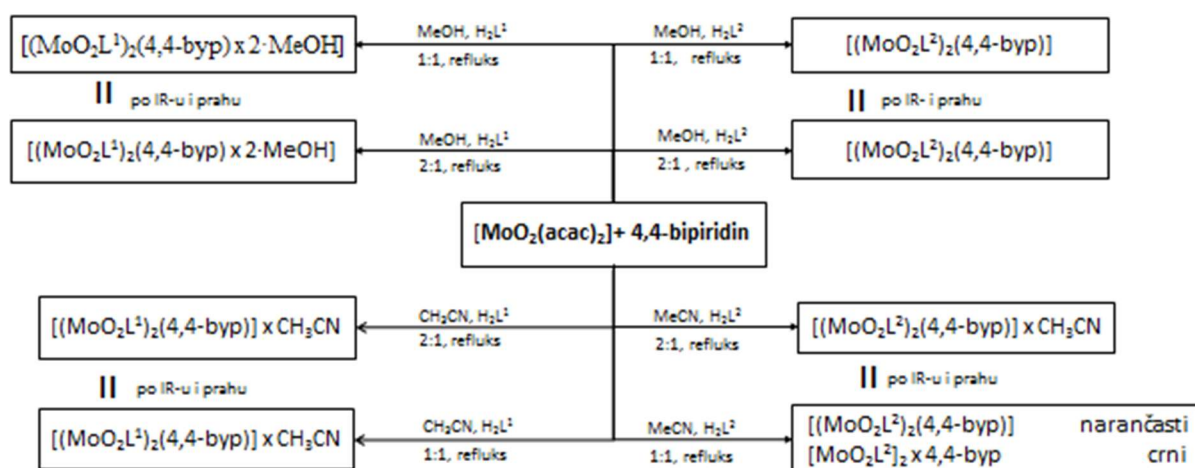
struktura difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Na sljedećim shemama su prikazane reakcije sinteze te pripadajuće transformacije koje su provedene.



Shema 3. Reakcijski putevi sinteze kompleksnih spojeva iz H_2L^1 i $[MoO_2(acac)_2]$.

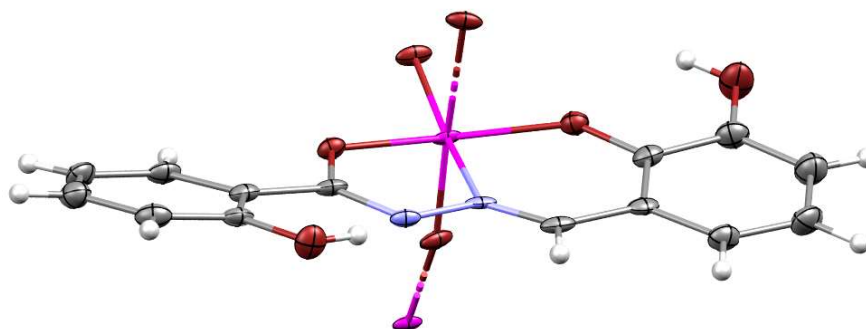


Shema 4. Reakcijski putevi sinteze kompleksnih spojeva iz H_2L^2 i $[MoO_2(acac)_2]$.



Schema 5. Reakcijski putevi sinteze kompleksnih spojeva iz $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ i 4,4-bipiridina H_2L^1 ili H_2L^2

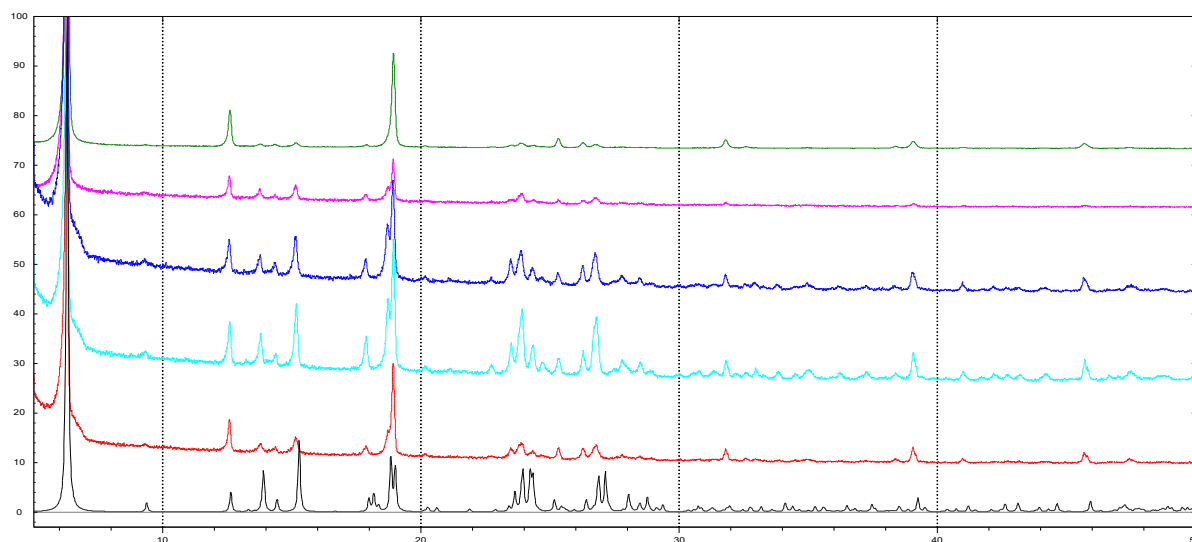
Ako se reakcija provodi u acetonitrilu može se izolirati polinuklearni spoj $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ (slika 13). Hidrazonski ligand vezan je tridentatno na metalni centar, dok se polimerizacija odvija putem terminalnog kisikovog atoma.



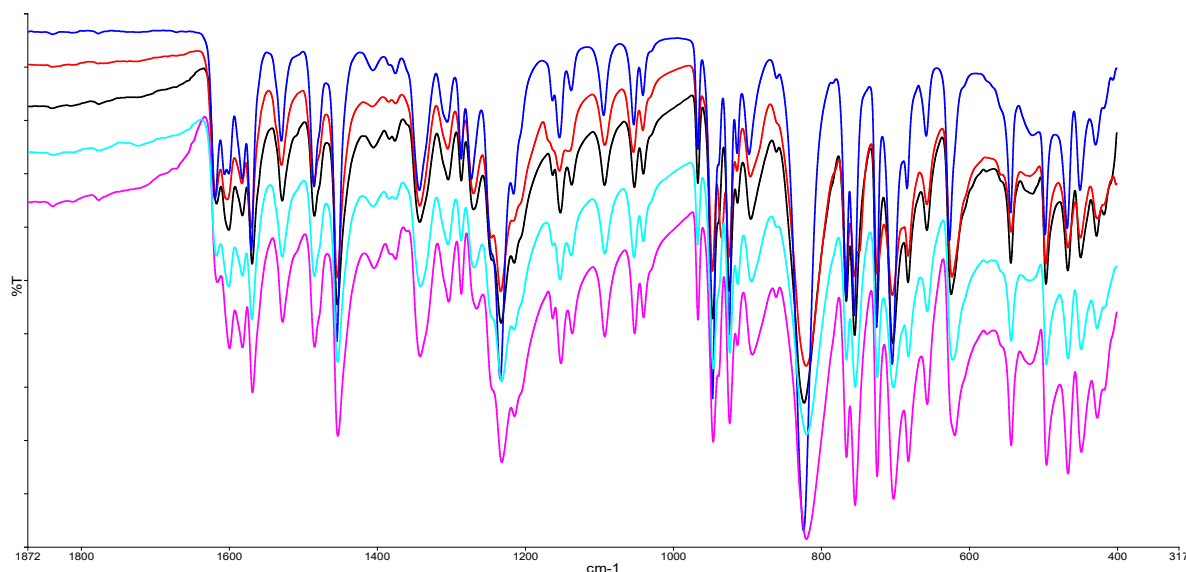
Slika 13. Strukturni prikaz kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$.

Dvije jake apsorpcijske vrpce pri 946 i 923 cm^{-1} potvrđuju nastanak spoja sa MoO_2 jezgrom, a široka polimerna vrpca pri 819 cm^{-1} odgovara polimerizaciji putem terminalnog kisikovog atoma. Izostanak $\text{-C=O}_{\text{keto}}$ istežanja te prisutnost $\text{-C=N}_{\text{imin}}$ vrpce pri 1618 cm^{-1} u IR spektru kompleksnog spoja je skroz opravdan jer prilikom nastanka spoja dolazi do tautomerizacije samog liganda ($=\text{N-NH-(C=O)-} \leftrightarrow =\text{N-N=(C-OH)-}$) i vezanja na molibdenski centar putem iminskog dušika, enolatnog kisika i hidroksilnog kisika sa aromatskog dijela molekule. Termogravimetrijska analiza ukazuje na raspad polimernog kompleksa u više nerazdvojenih koraka, a ostatak od $35,41 \%$ odgovara očekivanom MoO_3 ostatku.

Difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (slika 14) te IR spektroskopijom (slika 15) utvrđeno je da reakcijama $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i H_2L^1 u acetonitrilu, etanolu i diklormetanu nastaje isti produkt, točnije polimerni kompleksni spoj $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$. Isti spoj nastaje iz acetonskog kompleksa ako se dobiveni narančasti spoj zagrije na $150\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi izašao sami aceton. Također, polinuklearni spoj se dobije ukoliko se mononuklearni metanolni kompleks $[\text{MoO}_2\text{L}^1(\text{MeOH})]$ stavi u pare CH_3CN , grije na $220\text{ }^\circ\text{C}$ ili pak ostavi samo stajati na zraku. Zanimljivo je da ako sad taj isti polinuklearni produkt podvrgnemo parama metanola, metanol se koordinira na molibdenski centar čime nastaje mononuklearni kompleksni spoj $[\text{MoO}_2\text{L}^1(\text{MeOH})]$. No, u vremenskom intervalu od 1 h, ako se direktno sintetizirani polinuklearni spoj iz CH_3CN izloži parama MeOH, promjena boje i transformacija u mononuklearni spoj nije zabilježena. Za razliku od toga, direktno sintetizirani $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz DKM bilježi brzu promjenu boje u narančastu i vezanje metanola u strukturu. Spomenut je također i narančasti acetonski produkt za koji se pretpostavlja da ima strukturu $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2 \times \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ zbog položaja vrpce u IR spektru pri 890 cm^{-1} i njezine rascjepkanosti karakteristične za dimerne strukture. No zbog nedovoljno podataka ostaje samo na pretpostavci.



Slika 14. Usporedba difraktograma praha teorijski izračunatog $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ (crno), $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz CH_3CN (crveno), $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz EtOH (tirkizno), $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz DKM (plavo), $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz MeOH u parama CH_3CN (rozo), $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz MeOH stajanjem na zraku (zeleno).



Slika 15. Usporedba IR spektara polinuklearnih spojeva: $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz DKM (plavo), $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz acetona, grijano na 150 °C (crveno), $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz EtOH (crno), $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz CH₃CN (tirkizno), $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ iz MeOH u parama CH₃CN (rozo).

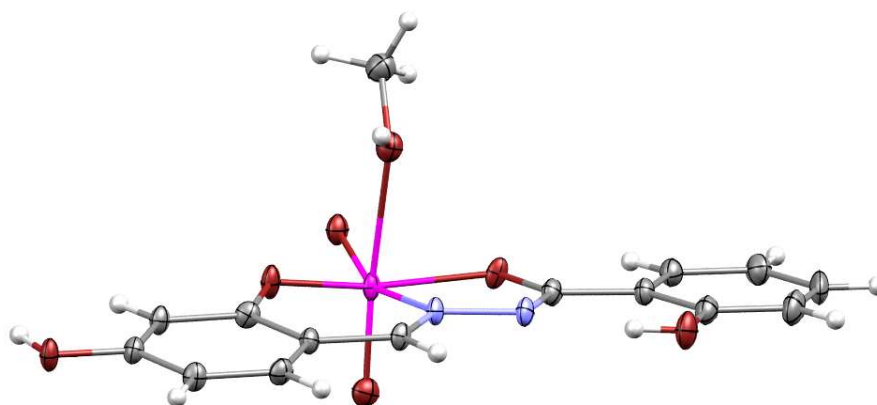
Uz navedene reakcije, sintetiziran je i mononuklearni kompleksni spoj $[\text{MoO}_2\text{L}^1(\text{MeOH})]$ (slika 12), prethodno poznat iz literature. Uočena je vrlo zanimljiva stvar, nakon sinteze izolirani su žuti kristali koji stajanjem poprimaju smeđu boju, a uz pomoć IR spektroskopije i PXRD analize utvrđeno je da navedeni spoj podliježe polimerizaciji putem $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$ interakcija, $[\text{MoO}_2\text{L}^1]_n$. Na slici 16, prvi red prikazuje kristale navedenog spoja, dok donji red prikazuje prah istih. Prvi kvadrat lijevo predstavlja netom sintetiziran spoj, u središnjem kvadratu je već vidljiv početak polimerizacije promjenom boje u smeđu, dok desni kvadrat pokazuje potpuno polimeriziran spoj nakon približno 30 dana od same sinteze.

Nastanak novog spoja potvrđuje pojavljivanje karakteristične polimerne vrpce u IR spektru pri 820 cm^{-1} (Slika D10), kao i PXRD analiza (Slika D11). Polimerni spoj (slika D12) okarakteriziran je također uz pomoć NMR spektroskopije. Prisutna su tri odsjenjenija singletna vodikova atoma koji pripadaju dvjema O-H skupinama i jednoj H-C= skupini te pripadni aromatski vodikovi atomi u rasponu od 6 – 8 ppm (Slika D13). Općenito, nisu analizirani mononuklearni kompleksi jer bi otapanjem kompleksa došlo do zamjene otapala te bi se DMSO vezao na šesto koordinacijsko mjesto, a otapalo (metanol/ etanol) bi bili slobodni.



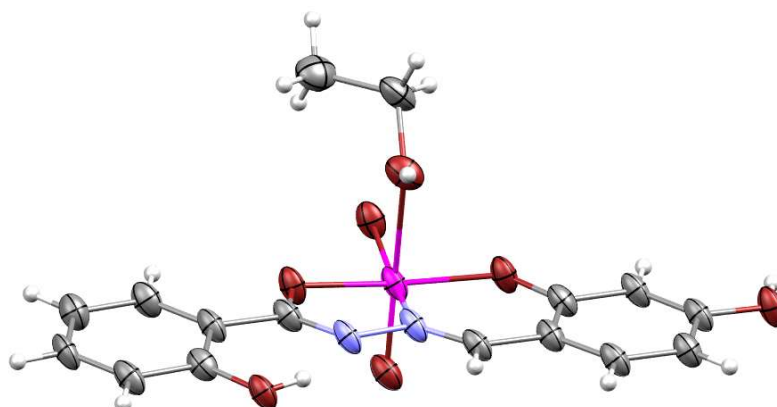
Slika 16. Prikaz promjene boje i transformacije $[\text{MoO}_2\text{L}^1(\text{MeOH})]$ u $[\text{MoO}_2\text{L}^1]_n$ stajanjem na zraku (prvi stupac – neto sintetizirani mononuklearni spoj; drugi stupac – početak polimerizacije; zadnji stupac – polimerizirani spoj).

Reakcije sa $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i H_2L^2 su raznolikije te daju više različitih rezultata. Ukoliko se reakcija provodi u metanolu kao otapalu, nastaje crveni mononuklearni kompleksni spoj formule $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})]$ (slika 17). Ligand se kao u svim slučajevima nalazi u ekvatorijalnoj ravnini te je vezan tridentatno, a šesto koordinacijsko mjesto zauzima molekula metanola u aksijalnom položaju.



Slika 17. Strukturni prikaz kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})]$.

Nadalje, sintezom iz etanola su pripremljeni također crveni kristalići, u ovom slučaju sa etanolom na šestom koordinacijskom mjestu pa formula poprima oblik $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]$ (slika 17).



Slika 17. Strukturni prikaz kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]$.

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da u prvom koraku dolazi do izlaska vezane molekule etanola sa 10,34 % u temperaturnom rasponu od 132 do 155 °C. Daljnjim zagrijavanjem od 290 do 560 °C dolazi do raspada kompleksa i ostanka MoO_3 kao krajnjeg produkta (slika D15). Mehanokemijska reakcija daje isti produkt što je potvrđeno IR spektroskopijom i PXRD analizom (slika D16 i D17).

Reakcija $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ i H_2L^2 u acetonu rezultirala je nakupinom sraslih crvenih kristala u malom volumenu acetona. Pretpostavljena struktura ima formulu $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})]_x\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Naime, analizom termograma (slika D18), u prvom koraku između 84 i 108 °C izlaze dvije molekule acetona, gdje je jedna molekula koordinirana na molibdenski centar, a druga se vjerojatno nalazi u kristalnoj šupljini (19,77 %). Prisutnost acetona vidljiva je i u IR spektru pri 1702 cm^{-1} (slika D19). IR spektar pokazuje dvije intenzivne vrpce pri 940 i 891 cm^{-1} karakteristične za $\text{M}=\text{O}$ istezanja. Usporedbom sa poznatim strukturama $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]$ i $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})]$ vidljivo je da dolazi do preklapanja spomenutih vrpca pri $\sim 855\text{ cm}^{-1}$ pa se nameće pretpostavka da nastaje mononuklearni spoj. Zagrijavanjem uzorka na 120 °C kako bi izašao aceton, dolazi do transformacije, nestanka vrpce na 891 cm^{-1} te pojavljivanja nove dimerne vrpce između 840 i 830 cm^{-1} . Tako IR spektar postaje identičan spektru kompleksnog spoja sintetiziranog iz diklormetana, dalje u tekstu opisanog.

Što se tiče iste reakcije u diklormetanu, pretpostavljena je također dimerna struktura $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$. IR spektar pokazuje jasnu široku vrpcu između 840 i 830 cm^{-1} koja zbog rascjepa pri dnu također indicira na prisutnost dimerne strukture. TG analiza ukazuje na

raspad u nerazdvojn timer koracima između 220 i 550 °C uz MoO₃ kao ostatak. Spoj je analiziran NMR spektroskopijom, gdje su snimljeni 1D (¹H i ¹³C – DEPTq) i 2D (COSY, HSQC i HMBC) spektri. Vezanjem na molibdenski centar dolazi do deprotonacije dušika i kisika te se u spektru vide preostala tri odsjenjena protona, kao i sedam aromatskih vodikovih atoma u području od 6 – 8 ppm. Također, 6 kvaternih ugljikovih atoma pokazuje pozitivnu fazu (prema gore) u ¹³C – DEPTq spektru, u odnosu na preostale monoprotonirane ugljikove atome koji pokazuju negativnu fazu (prema dolje), što je olakšalo samu analizu. (slika D20, D21 i D22). Protoni na hidroksilnim skupinama kao i ugljikovi atomi na koje su te hidroksilne skupine vezane su ujedno i najodsjenjeniji u oba spektra. HSQC spektar je dao informacije o protonima koji su direktno vezani na pojedini ugljikov atom, dok je HMBC dao uvid u sprege najčešće kroz tri veze (nerijetko kroz dvije i četiri veze – posebno u benzenskom prstenu).

Ukoliko se navedeni smeđi spoj izloži parama metanola, boja kroz pola sata prelazi u žarko narančastu (slika 18). Došlo je do vezanja metanola što je potvrđeno IR spektroskopijom (slika D23), a novonastali spoj ima identičan spektar kao mononuklearni kompleks [MoO₂L²(MeOH)]. Reakcija ide i u suprotnom smjeru, točnije ako se novonastali narančasti spoj ponovno izloži parama DKM ili CH₃CN, boja se vraća u smeđu te se ponovno formira dimerna struktura (Slika D24). Ukoliko se ostavi duže u parama CH₃CN, u IR spektrima se pojavljuje nova vrpca pri 891 cm⁻¹ koja se nalazi u svim do sada spomenutim mononuklearnim kompleksima. Postoji mogućnost vezanja vode iz zraka na šesto koordinacijsko mjesto i formiranje mononuklearnog spoja [MoO₂L²(H₂O)]. Sposobnost vezanja i otpuštanja molekule metanola daje mogućnost primjene dimernog spoja kao potencijalnog senzora za metanol.



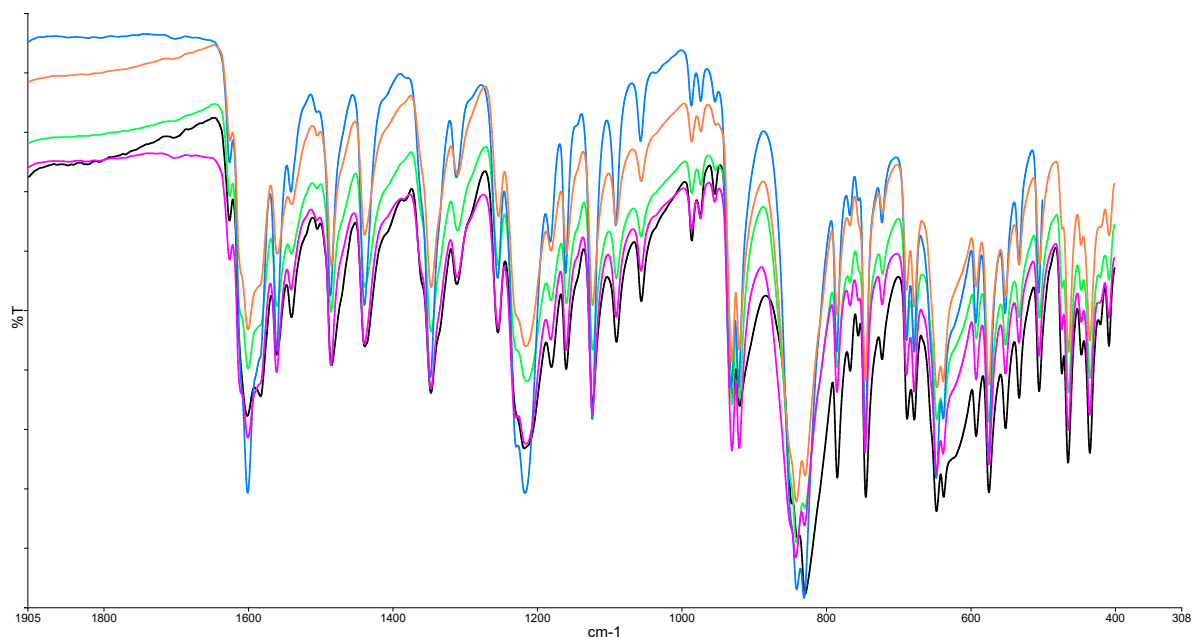
Slika 18. Promjena boje smeđeg kompleksnog spoja [MoO₂(L²)₂] iz DKM izlaganjem parama metanola.

Acetonitril kao otapalo daje različite produkte ovisno o koncentraciji reakcijske smjese. Razrijeđena otopina (0,03 g ili 0,05 g H_2L^2 u 30 mL CH_3CN) prvotno daje smeđi produkt koji pokazuje široku vrpca u IR spektru pri 827 cm^{-1} . S vremenom, smeđi produkt prelazi u narančasti. Pretpostavka je da se dimerni spoj, $[MoO_2(L^2)]_2$, transformira u mononuklearni spoj, $[MoO_2(L^2)(H_2O)]$. Na to upućuje vrpca u IR spektru koja se pojavila pri 890 cm^{-1} , dok je spomenuta vrpca pri 827 cm^{-1} puno manja (slika D25). S obzirom da su i dalje prisutne obje vrpce, vjerojatno je narančasti spoj smjesa dimera i monomera. Termička analiza narančastog spoja otkriva da kristalizira sa jednom molekulom vode ($w(H_2O) = 5,05\%$) koja izlazi između 71 i $123\text{ }^\circ\text{C}$. U konačnici ostane MoO_3 kao krajnji produkt ($w(MoO_3) = 34,18\%$) (slika D26).

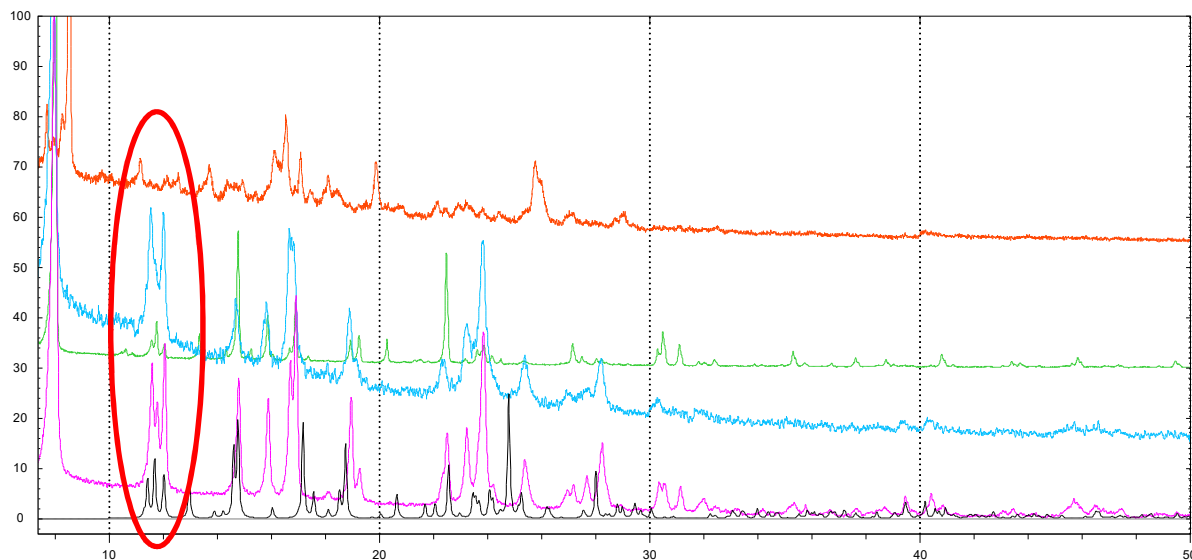
Koncentriranija otopina (0,1 g H_2L^2 u 30 mL CH_3CN) rezultira smeđim produktom bez naknadne transformacije i promjene boje. Pretpostavljeni dimerni spoj, $[MoO_2(L^2)]_2$, stabilan je na zraku, a u IR spektru pokazuje vrpca karakterističnu za dimerne vrste pri 829 cm^{-1} .

Usporedbom IR spektara (slika 19) vidljivo je da dolazi do potpunog preklapanja vrpce kod spomenutih dimernih kompleksnih spojeva. Točnije, grijanjem $[MoO_2L^2(MeOH)]$ na $220\text{ }^\circ\text{C}$, $[MoO_2L^2(EtOH)]$ na $160\text{ }^\circ\text{C}$ i $[MoO_2(L^2)(C_3H_6O)] \cdot xC_3H_6O$ na $120\text{ }^\circ\text{C}$ dobije se isti produkt kao reakcijom H_2L^2 i $MoO_2(acac)_2$ u DKM ili koncentriranoj otopini CH_3CN .

Na difraktogramu praha (slika 20) je označen segment koji je prisutan kod dimernih struktura, što dodatno upućuje da vjerojatnost nastanka takve strukture kod gore navedenih spojeva. Za usporednu je stavljen i difraktogram praha (crveno) dolje opisanog spoja $[MoO_2(L^2)]_n$, čija pretpostavljena struktura je polimerna pa ne pokazuje karakteristične vrpce kao dimerne strukture pri 2θ kutu od 12° .



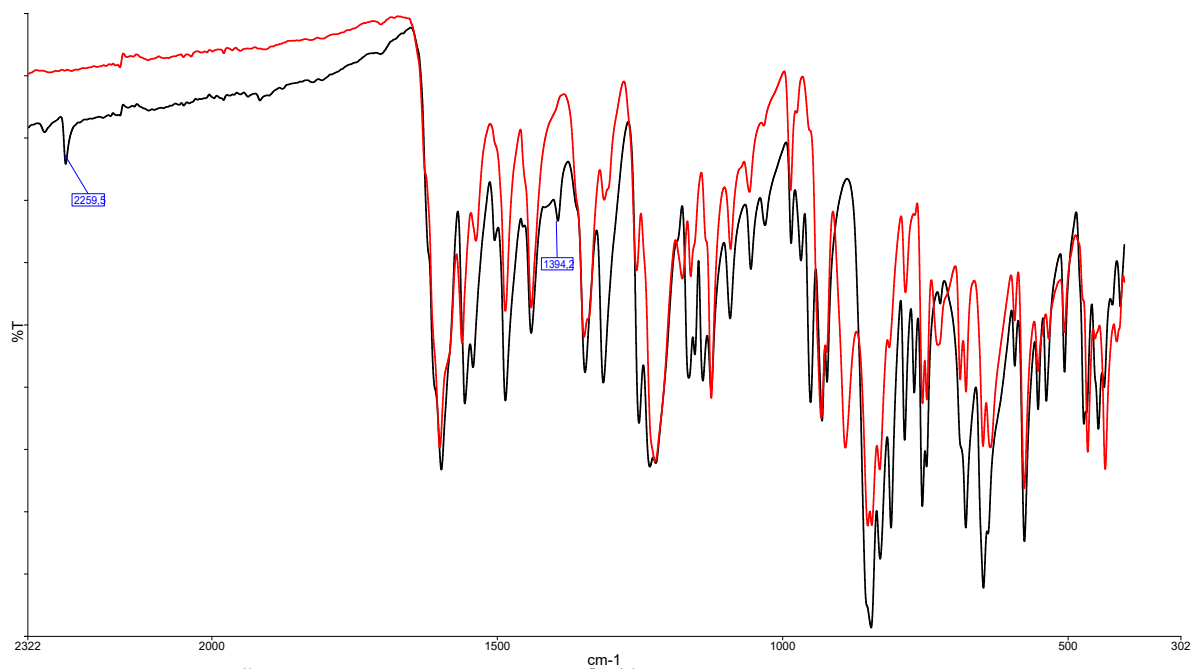
Slika 19. Usporedba IR spektara smeđih dimernih kompleksnih spojeva $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$ iz DKM (plavo), $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]$ grijano na 160 °C (narančasto), $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})]$ grijano na 220 °C (zeleno), $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$ iz CH_3CN (crno), $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})] \times \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ grijano na 120 °C (ljubičasto).



Slika 20. Difraktogram praha riješene strukture $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2 \times 4,4\text{-bipiridin}$ (crno), $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})] \times \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ na 120 °C (ljubičasto), $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$ iz koncentrirane otopine CH_3CN (zeleno), $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})]$ na 220 °C (plavo), $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ (crveno).

Ukoliko se početni H_2L^2 ligand sintetizira iz etanola umjesto iz metanola te se s njim krene u reakciju sa $MoO_2(acac)_2$ u CH_3CN , taloži smeđi kristaliničan produkt. Pretpostavljena struktura na temelju IR spektroskopije i PXRD analize je $[MoO_2(L^2)]_n \cdot xCH_3CN$. Polimerizacija se odvija putem terminalnog kisikovog atoma iz MoO_2 jezgre. Prvotno sintetiziran spoj sadrži kristalni CH_3CN ($w = 8,75\%$) koji stajanjem izlazi iz strukture (slika D27). Zanimljivo je vrijeme izlaska CH_3CN iz strukture. Naime, IR spektroskopijom utvrđeno je da četiri mjeseca nakon sinteze, spoj još uvijek sadrži CH_3CN u svojoj strukturi (vrpca na 2257 cm^{-1}), a pet mjeseci nakon sinteze vrpca više nije prisutna. Također, u jednom i drugom intervalu dolazi do pojavljivanja nove vrpce pri 888 cm^{-1} što upućuje na faznu transformaciju spoja u čvrstom stanju. Usporedbom sa narančastim produktom sintetiziranim u CH_3CN , $[MoO_2(L^2)(H_2O)]$, te sa već određenom strukturom $[MoO_2L^2(MeOH)]$ pretpostavlja se da novonastala vrpca pri 888 cm^{-1} ukazuje na nastanak mononuklearnog spoja. To se objašnjava stajanjem uzorka na zraku i vezanjem vode na šesto koordinacijsko mjesto. Također, smeđi produkt poprima narančastu boju poput gore spomenutog spoja iz razrijeđene otopine CH_3CN što je dodatna potvrda same pretpostavke.

Zanimljiva je transformacija $[MoO_2L^2(MeOH)]$ kada se izloži parama CH_3CN . Ulaskom acetonitrila u strukturu, pojavljuje se karakteristična vrpca pri 2257 cm^{-1} , a crveni spoj poprima smeđu boju. Po IR spektru, novonastali spoj je identičan prethodno opisanom spoju iz CH_3CN (slika D28). Identičan spektar nastaje ako se $[MoO_2L^2(EtOH)]$ izloži parama CH_3CN , a oba produkta mijenjaju boju u smeđu. Iz toga se može zaključiti da $[MoO_2L^2(MeOH)]$ i $[MoO_2L^2(EtOH)]$ mogu poslužiti kao senzori za CH_3CN . Ako se bilo koji od navedena dva smeđa produkta izloži parama $MeOH$, dolazi do vraćanja $MeOH$ u strukturu (slika 21), a boja je ponovno crvena.



Slika 21. Usporedba IR spektara $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})]$ izloženog parama CH_3CN (crno) i novonastalog spoja naknadno izloženog parama MeOH (crveno).

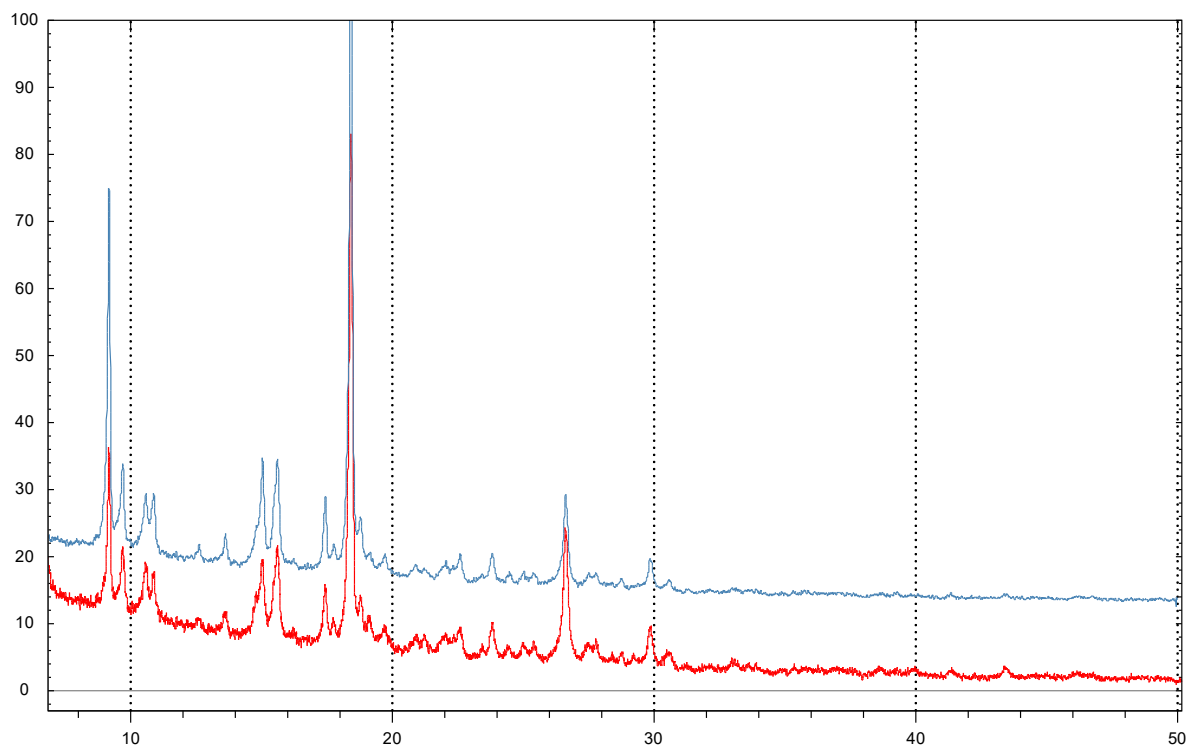
4.2.1. Karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena (VI) sa 4,4-bipiridinom

Ako se reakciji $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ sa H_2L^1 u metanolu doda dušikova baza poput 4,4 – bipiridina u omjeru $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 : 4,4 - \text{byp} = 1 : 1$ kao produkt se dobije narančasti prah. Analizom IR spektara, difraktograma praha (slika D29) i termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da se isti produkt dobije i ako se reakcija provodi u omjeru $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 : 4,4 - \text{byp} = 2 : 1$. Veći omjer predstavlja bolje uvjete za sami proces kristalizacije s obzirom da su iskristalizirali žuti kristalići. To je očekivano jer je pretpostavka da se 4,4 – bipiridin vezao između dva molibdenska centra na šesto koordinacijsko mjesto pa je omjer 2:1 u skladu sa pretpostavljenom stehimetricom. Termogravimetrijska analiza ukazuje na endotermni pik i izlazak dviju molekula metanola između 112 i 120 °C (slika D30). Pretpostavljena struktura nastalog spoja u oba slučaja je $[(\text{MoO}_2\text{L}^1)_2(4,4-\text{byp}) \times 2 \cdot \text{MeOH}]$ što znači da je 4,4-bipiridin premošćujući ligand između dvije *cis*- MoO_2 jezgre. IR spektar stoga pokazuje dvije jake vrpce pri 936 i 905 cm^{-1} koje su posljedica simetričnog i antisimetričnog istezanja MoO_2 skupine (slika D31). Mehanokemijska sinteza u omjeru 2:1 dala je isti rezultat po IR spektru.

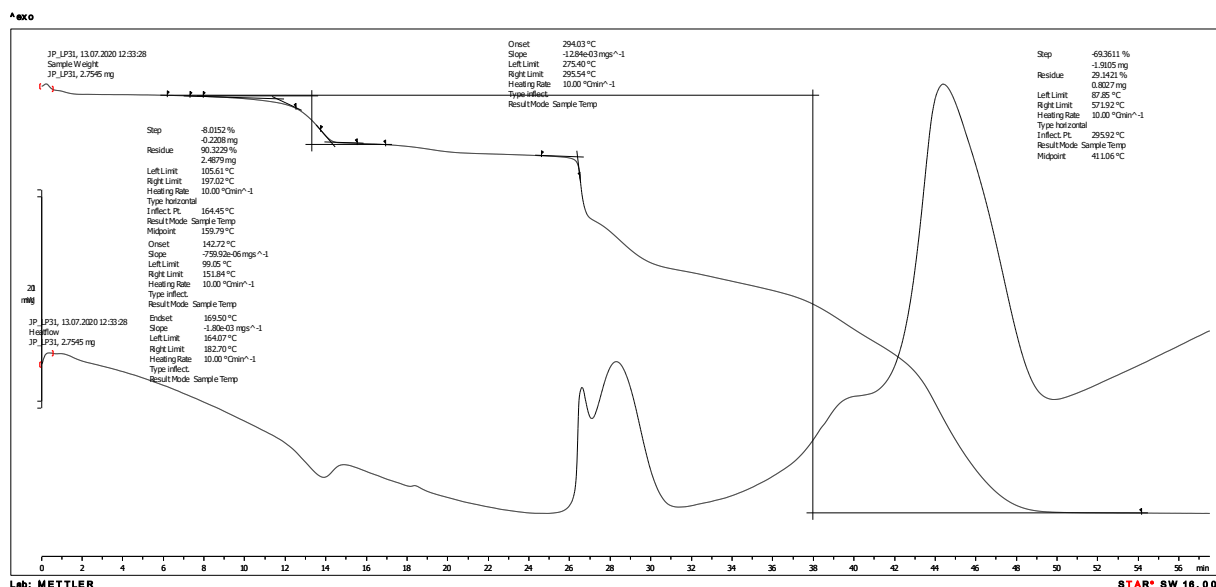
Ukoliko se iste reakcije provode u CH_3CN umjesto u MeOH , dobiju se isti produkti u omjeru $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 : 4,4 - \text{byp} = 1:1$ i 2:1. Također, reakcija u autoklavu, koja se provodila

5 h pri 110 °C u omjeru 1:1 dala je narančasti produkt kao i navedena otopinska sinteza. Razlika je vidljiva samo u morfologiji sintetiziranih kristala, gdje reakcije u omjeru 1:1 rezultiraju sraslim kristalima, dok u omjeru 2:1 nastaju monokristali. Mehanokemijska sinteza u omjeru 2:1 daje očekivano isti rezultat. Potvrda je svakako IR analiza (slika D32), kao i difraktogram praha (slika D33). Termogravimetrijska analiza ukazuje na prisutnost molekule otapala u strukturi koja izlazi između 180 i 192 °C (5,21 %), a ostatak od 28,74 % koji preostaje nakon konačnog raspada odgovara MoO₃. Tako pretpostavljena struktura, [(MoO₂L¹)₂(4,4-byp) x CH₃CN], ima dimernu formu sa premoštenim 4,4-bipiridinom između dva molibdenska centra, dok je CH₃CN kristalno vezan u strukturi.

H₂L² u reakciji sa MoO₂(acac)₂ i 4,4-bipiridinom te metanolom kao otapalom rezultira istim produktom u omjeru 1:1 i 2:1. To je potvrđen prvenstveno IR spektroskopijom (slika D34) i PXRD analizom (slika 22). Po postotku u termogramu (8,02%), za pretpostaviti je da se u kristalnoj rešetki spoja nalaze dvije molekule metanola koje izlaze u temperaturnom rasponu od 142 do 170 °C (slika 23). Najvjerojatnija je dimerna struktura kompleksa sa 4,4-bipiridinom kao premošćujućim ligandom te metanolom u kristalnoj šupljini, pa formula poprima oblik [(MoO₂L²)₂(4,4-byp) x 2·MeOH].

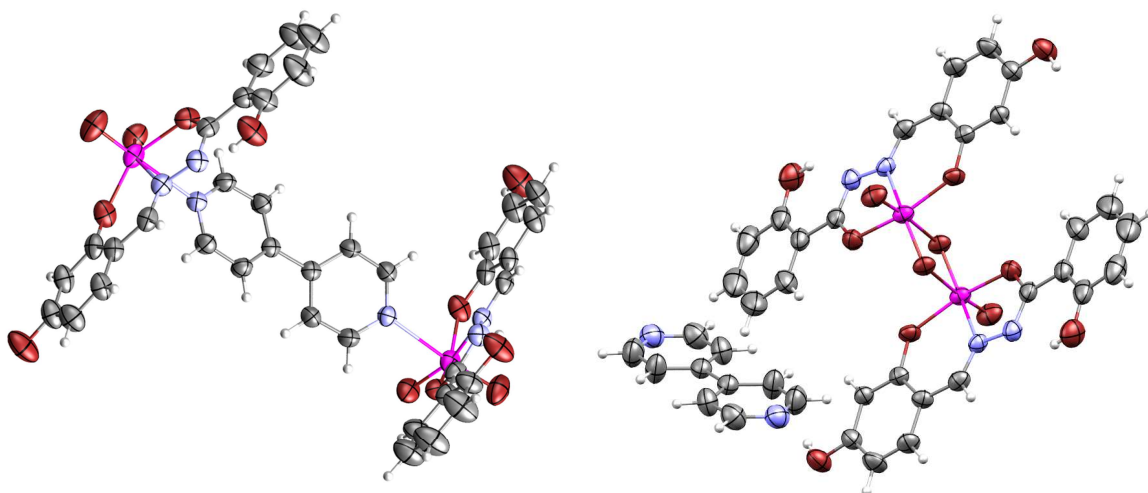


Slika 22. Difraktogram praha produkta nastalog reakcijom H₂L², MoO₂(acac)₂ i 4,4-byp u MeOH u omjeru 1:1 (crveno), 2:1 (plavo).



Slika 23. Termogram produkta nastalog reakcijom H_2L^2 , $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ i 4,4-byp u MeOH u omjeru 2:1.

Otopinska sinteza u CH_3CN , gdje su se početni reaktanti $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, H_2L^2 i 4,4-bipiridin dodali u omjeru 1:1:1 dala je smjesu kristala kojima je određena i kristalna struktura. Naime, još za vrijeme zagrijavanja, talože narančasti i u manjoj mjeri smeđi kristali. Narančasti, čija je formula $[(\text{MoO}_2\text{L}^2)_2(4,4\text{-byp})]$, imaju 4,4-bipiridin premošten između dva molibdenska centra te se formira dinuklearni kompleksni spoj (slika 24, lijevo). S obzirom da struktura kao takva sadrži dvije „slobodne“ $\text{Mo}=\text{O}$ skupine, u IR-u se jasno uočavaju dvije vrpce pri 926 i 903 cm^{-1} . Na slici 20 priložen je izračunati difraktogram dobivene strukture (crno) koji je potom uspoređen sa pretpostavljenim dimernim strukturama. Vidljivo je da sve pretpostavljene dimerne strukture sadrže slične difrakcijske maksimume pri 2θ kutu od 12° . Nasuprot tome, izolirani crni kristali imaju također dimernu strukturu, ali molibdenski centri su povezni $\mu\text{-O}$ mostovima. Dimer kristalizira zajedno sa jednom molekulom 4,4-bipiridina pa tako formula poprima oblik $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2 \times 4,4\text{-byp}$ (slika 24, desno). Struktura je potvrđena IR spektroskopijom gdje se mogu vidjeti jasno definirane dimerne vrpce pri 839, 825 cm^{-1} koje potječu od simetričnog i antisimetričnog istezanja Mo-O-Mo fragmenta. Također, prisutne su i dvije MoO_2 vrpce na 926 i 903 cm^{-1} . S obzirom da je reakcijom nastala smjesa kristala, nije napravljena termogravimetrijska analiza.



Slika 24. Strukturni prikaz dimernog kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2\text{L}^2)_2(4,4\text{-byp})]$ (lijevo) i $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2 \times 4,4\text{-byp}$ (desno).

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada sintetizirani su i okarakterizirani kompleksni spojevi molibdena(VI). Prvotno su pripremljena dva hidrazonska liganda, (*E*)-*N'*-(2,3-dihidroksibenziliden)-2-hidroksibenzohidrazid (H_2L^1) i (*E*)-*N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)-2-hidroksibenzohidrazid (H_2L^2), koji se razlikuju u položaju hidroksilne skupine. U reakciji sa $[MoO_2(acac)_2]$ daju različite mononuklearne, dinuklearne i polinuklearne komplekse. Analizom IR spektara, utvrđena je prisutnost $-C=N$ vrpce (pri $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) i izostanak karbonilne $-C=O$ vrpce (pri $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$) što upućuje na to da se hidrazonski ligand kompleksira na molibden putem svoje enolne forme. Nadalje, svaki mononuklearni kompleks pokazuje dvije vrpce istezanja $Mo=O$ veze koje potječu iz *cis* – MoO_2^{2+} jezgre. Također, termogravimetrijska analiza pokazuje minimalno dva koraka od kojih prvi, pri nižim temperaturama, predstavlja izlazak labilne molekule otapala. Mononuklearni kompleksi, $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$, $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$ i $[MoO_2(L^2)(EtOH)]$ su dobiveni sintezom u jako koordinirajućem otapalu poput metanola odnosno etanola. Ako se reakcijska sredina zamjeni slabo koordinirajućim otapalom poput diklormetana i acetonitrila, nastaju dimerne i polimerne strukture. Kod polinuklearnih sustava nisu prisutne dvije $Mo=O$ veze pa u IR-u izostaju dvije karakteristične vrpce pri 920 cm^{-1} . Dimerne strukture mogu biti premoštene putem O mostova kao u slučaju dobivenog kompleksnog spoja $[MoO_2(L^2)]_2 \times (4,4\text{-byp})$. $[(MoO_2(L^2))_2(4,4\text{-byp})]$ je sintetizirana dimerna struktura koja za razliku od prethodno spomenute premoštena 4,4-bipiridinom te su četiri $Mo=O$ veze 'slobodne' i prisutne u IR spektru kao u slučaju mononuklearnih kompleksa. Termogrami takvih sustava pokazuju uglavnom raspad u više nerazdvojenih koraka, osim ako u strukturi nije prisuta kristalna molekula otapala koja izlazi pri nižim temperaturama. Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu riješena je i polimerna struktura $[MoO_2(L^2)]_n$.

Labilnost šestog koordinacijskog mjesta potvrđena je i transformacijama u krutom stanju tako što su kompleksi izloženi parama drugog otapala, bez ikakvog zagrijavanja ili poticanja reakcije. Tako primjerice ako se $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$, $[MoO_2(L^2)(MeOH)]$ i $[MoO_2(L^2)(EtOH)]$ izlože parama CH_3CN , formiraju se polimerne strukture $[MoO_2(L^2)]_n$ i $[MoO_2(L^2)]_n \times CH_3CN$ pa kompleksi mijenjaju boju iz žute odnosno crvene u tamno smeđu.

Ponovnim izlaganjem parama metanola, strukture se vraćaju u prvobitnu mononukleanu formu. Takvi sustavi mogu poslužiti kao svojevrsni senzori za acetonitril odnosno metanol.

Neki sustavi podliježu transformaciji samim stajanjem na zraku. Prvotno je to uočeno kod literaturno poznatog mononuklearnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ čija oker boja poprima sve tamniju nijansu do gotovo crnog spoja. Analizom je utvrđeno da s vremenom metanol izlazi iz strukture i dolazi do polimerizacije putem Mo-O-Mo veza.

Drugi primjer je sinteza dimernog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ iz acetonitrila čija promjena boje iz smeđe u žarko narančastu je prva indikacije transformacije. Analiza IR spektara i termograma upućuje na nastanak mononuklearnog spoja na čijem šestom koordinacijskom mjestu se nalazi voda (vlaga iz zraka).

Svi navedeni sustavi u sklopu ovog diplomskog rada kriju sigurno još mnoge transformacijske zanimljivosti koje se mogu istražiti, te je potrebno ispitati katalitička svojstva pripremljenih struktura.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Acac – acetilaceton

Byp – bpiridin

COSY – homonuklearna sprega između vodikovih atoma (*Correlation Spectroscopy*)

DEPTq – pojačavanje signala ^{13}C jezgri prijenosom polarizacije sa ^1H jezgri; sadrži informacije i o kvaternim ^{13}C atomima (*Distortionless enhancement by polarisation transfer*)

DKM – diklormetan

DMSO – dimetil sulfoksid

DSC – diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

EtOH – etanol

HMBC – heteronuklearna sprega kroz više veza (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*)

HSQC – heteronuklearna sprega kroz jednu vezu (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*)

IR – infracrvena (spektroskopija)

MeCN – acetonitril

MeOH – metanol

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

OAc – acetat

PXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Py – piridin

Sal – salicilaldehid

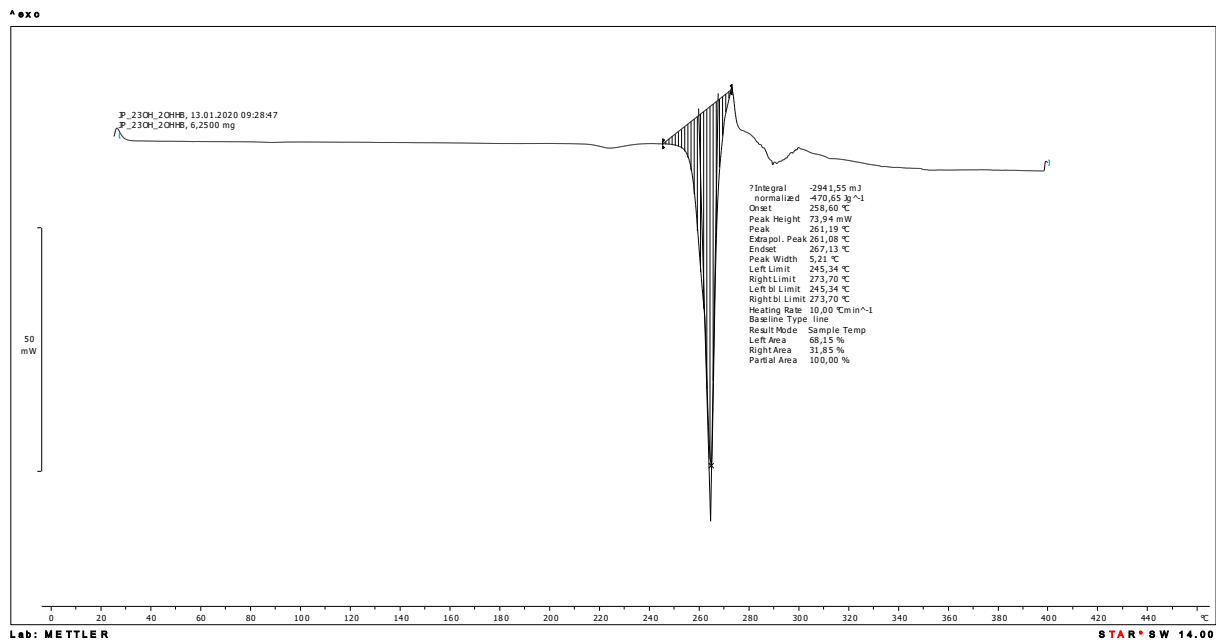
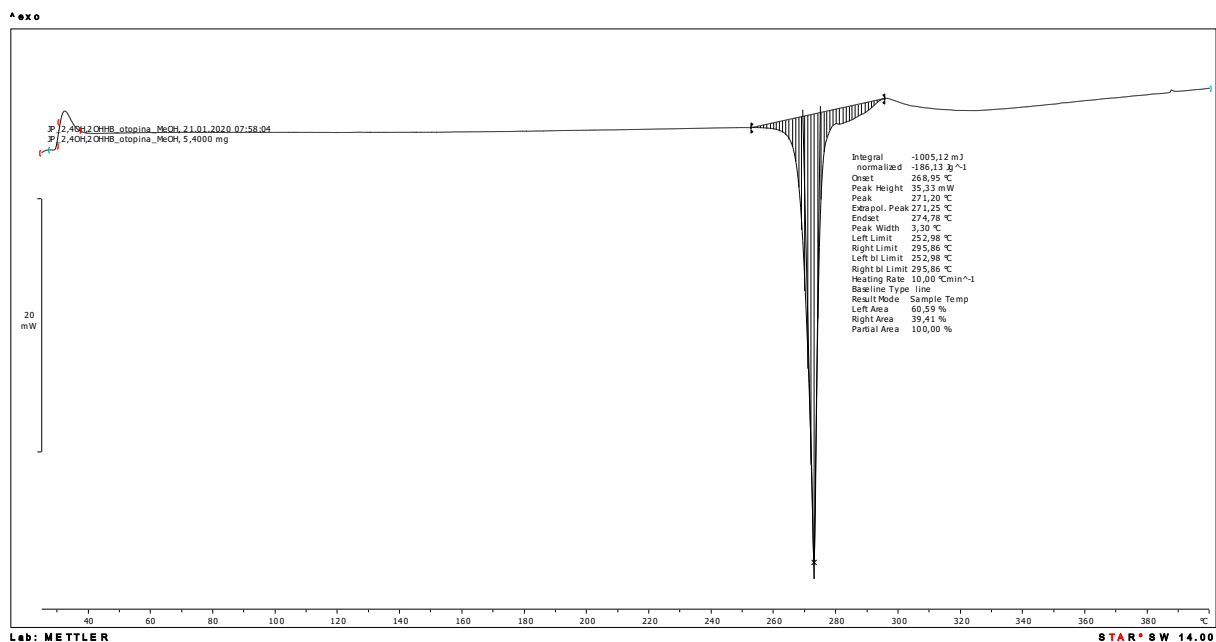
TG – termogravimetrija

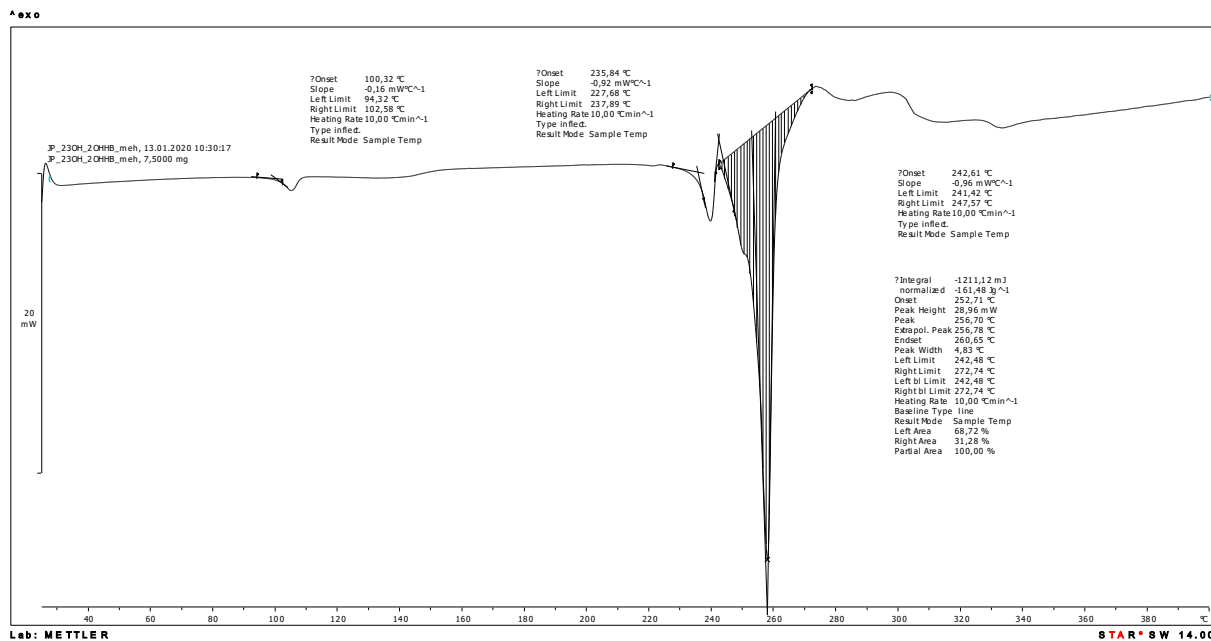
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963–1981.
2. L. G. Wade Jr., *Organic Chemistry*, 6.ed. str. 843–1120.
3. S. J. Sonawane, R. S. Kalhapure, T. Govender, *Eur. J. Pharm. Sci.* **99** (2017) 45–65.
4. N. A. Mangalam, *Synthesis and characterization of transition metal complexes of hydrazones and their biological studies*, istraživački projekt, University Grants Commission (2014)
5. M. Sutradhar, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. Guedes da Silva, *Dalton Trans.* **43** (2014) 3966–3977.
6. S. Y. Ebrahimipour, H. Khabazadeh, J. Castro, I. Sheikhshoae, A. Crochet, K. M. Fromm, *Inorg. Chim. Acta* **427** (2015) 52–61.
7. A. A. Abdel Aziz, A. N. M. Salem, M. A. Sayed, M. M. Aboaly, *J. Mol. Struct.* **1010** (2012) 130–138.
8. M. Sutradhar, E. C. B. A. Alegria, K. T. Mahmudov, A. J. L. Pombeiro, *RSC Adv.*, **6** (2016) 8079–8088.
9. J. Wahbeh, S. Milkowski, *The Use of Hydrazones for Biomedical Applications*, **24** (2019) 161–168.
10. M. Sutradhar, L. M. D. R. S. Martins, M. Fatima C. Guedas da Silva, E. C. B. A. Alegria, C-M Liu, A. J. L. Pombeiro, *RSC* **43** (10) (2014) 3966.
11. M. Sutradhar, A. R. Fernandes, J. Silva, K. T. Mahmudov, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Journal of Inorganic Biochemistry* **155** (2016) 17–25.
12. Jin-Shang Huang, Ming-Tian Li, *Acta Cryst.* **63** (2007) 2170–2171.
13. R. D. Chakravarthy, D. K. Chand, *Chem. Sci.* **123** (2011) 187–199.
14. H. S. Chabanur, V. K. Revenkar, V. B. Mahale, *Transition Met. Chem.* **23** (1998) 625–627.
15. J. Topich, J. T. Lyon, *Polyhedron* **3** (1984) 55–60.
16. M. E. Judmaier, C. Holzer, M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **51**, 18 (2012) 9956–9966.

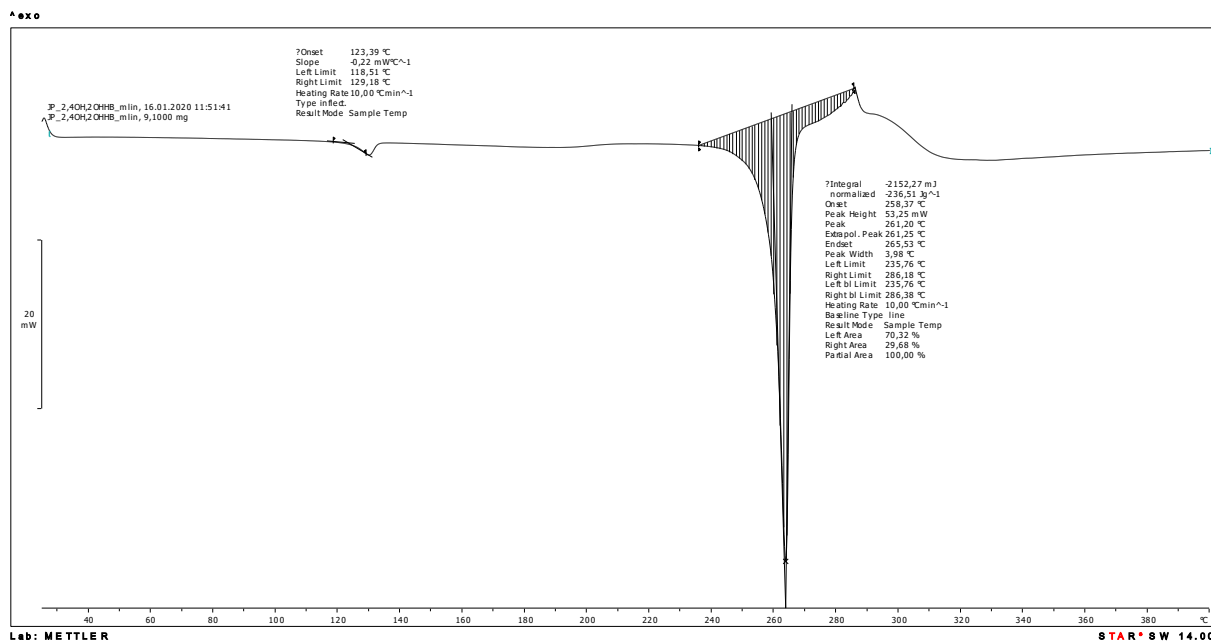
17. J. Liimatainen, A. Lehtonen, R. Sillanpaa, *Polyhedron* **19** (2000) 1133–1138.
18. O. A. Rajan, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 660–664.
19. K. Užarević, M. Rubčić, M. Radić, A. Puškarić, M. Cindrić, *CrystEngComm*, **13** (2011) 4314.
20. N. R. Pramanik, M. Chakraborty, D. Biswal, S. S. Mandal, S. Ghosh, S. Chakrabarti, W. S. Sheldrick, M. G. B. Drew, T. K. Mondal, D. Sarkar, *Polyhedron* **85** (2015) 196–207.
21. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, I. Pulić, M. Cigler, D. Sviben, J. Parlov Vuković, P. Novak, D. Matković – Čalogović, M. Cindrić, *New J. Chem.*, **39** (2015) 7322–7332.
22. J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković – Čalogović, T. Jednačak, P. Novak, D. Agustin, V. Vrdoljak, *RSC Adv.* **4** (2014) 39000.
23. A. Bjelopetrović, *Mononuklearni kompleksi molibdena (VI) : trans – utjecaj kisikovih atoma*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
24. A. Bafti, *Priprava i katalitička primjena kompleksnih spojeva molibdena(VI) s derivatima 2,4-dihidroksibenzaldehida*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
25. M. Sutradhar, A. P. C. Ribeiro, M. Fatima C. Guedes da Silva, A. M. F. Palavra, A. J. L. Pombeiro, *Mol. Catal.* (2017)
26. M. L. Tong, X. M. Chen, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, (2017) 189–217.
27. D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, R. Martins, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, *Metal Oxide Nanostructures*, 2019, str. 21–57.
28. W. Ouyang, A. R. Puente, S. Kenneth, C. Gomez, R. Luque, *Photoactive Inorganic Nanoparticles*, 2019, str. 109–138.
29. T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 1018–1029.
30. J. L. Howard, Q. Cao, D. L. Browne, *Chem. Sci.* **9** (2018) 3080–3094.

§ 8. DODATAK

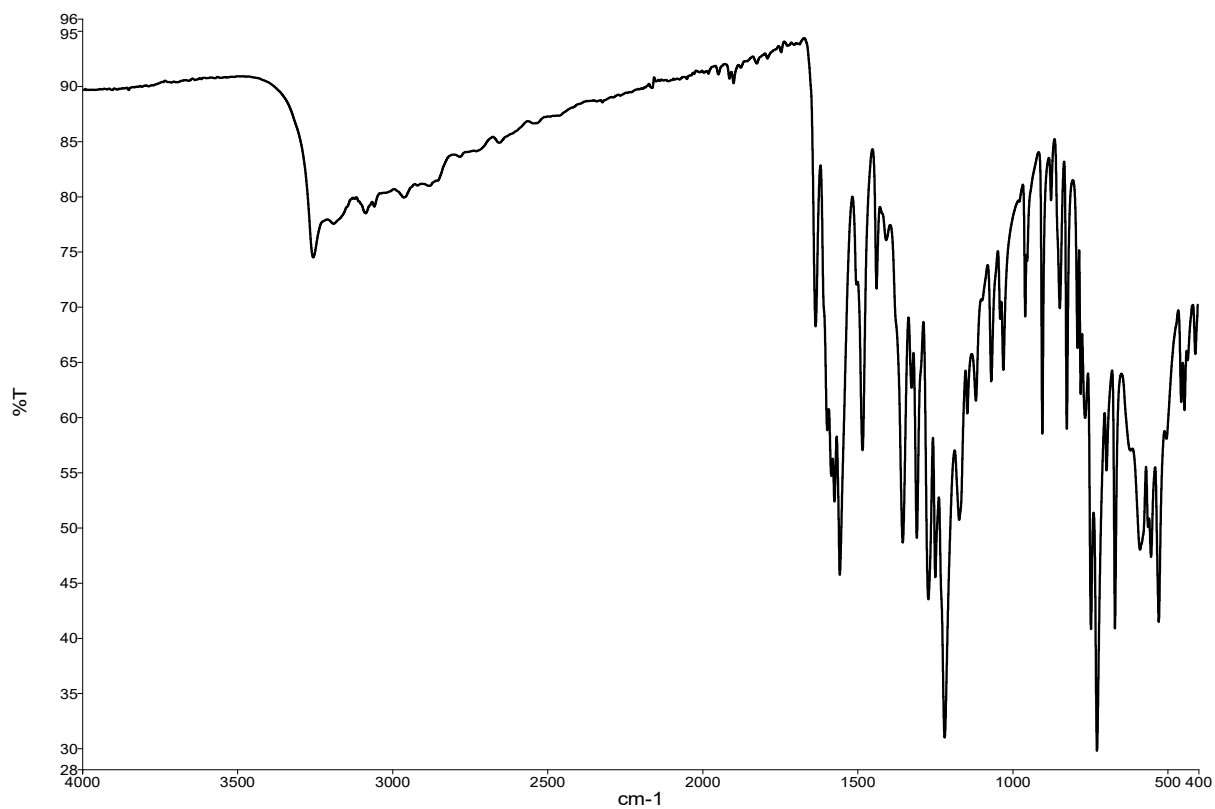
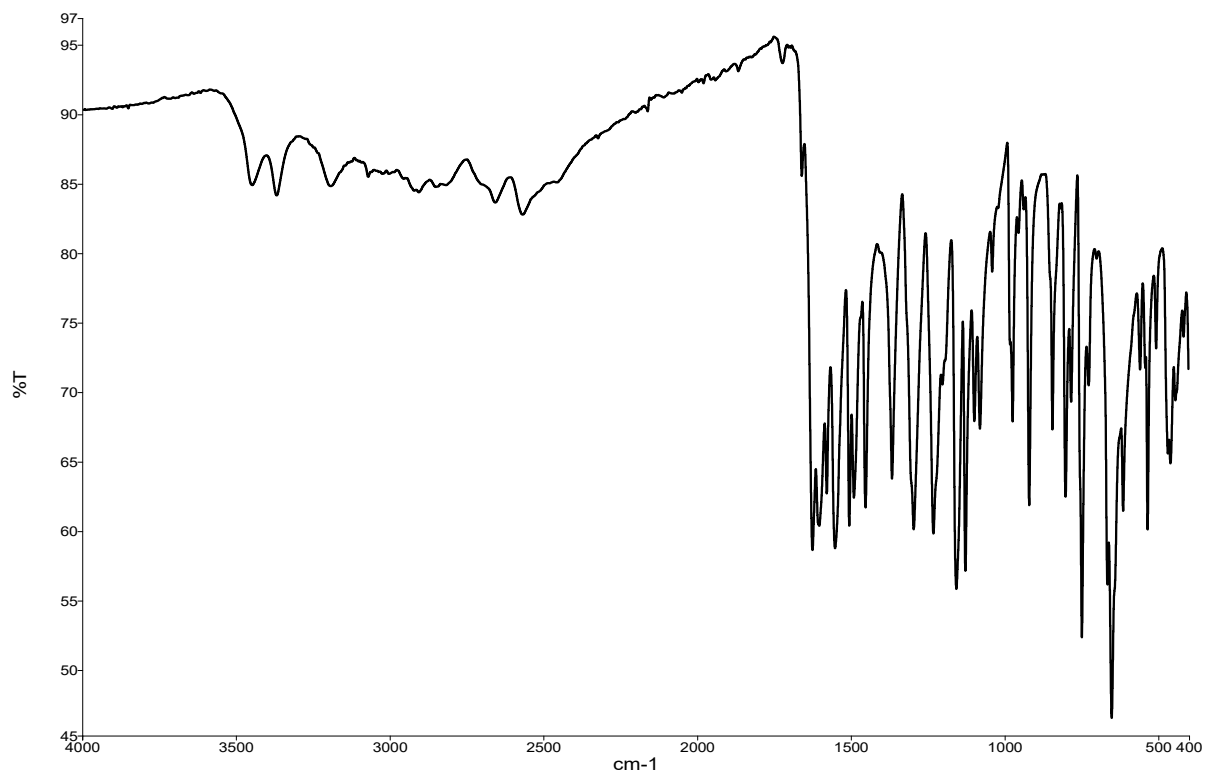
Slika D1. DSC termogram otopinski sintetiziranog liganda H₂L¹.Slika D2. DSC termogram otopinski sintetiziranog liganda H₂L².

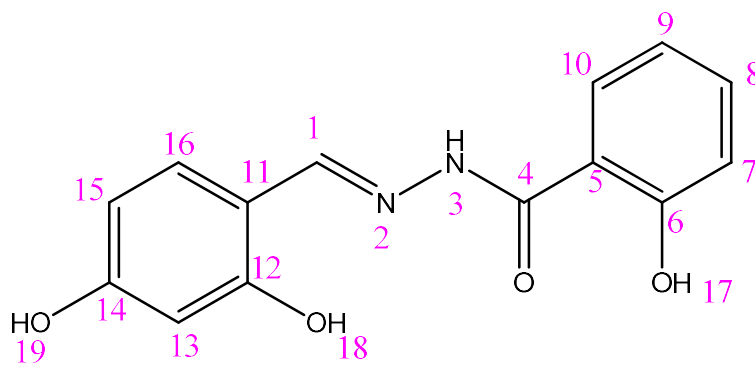
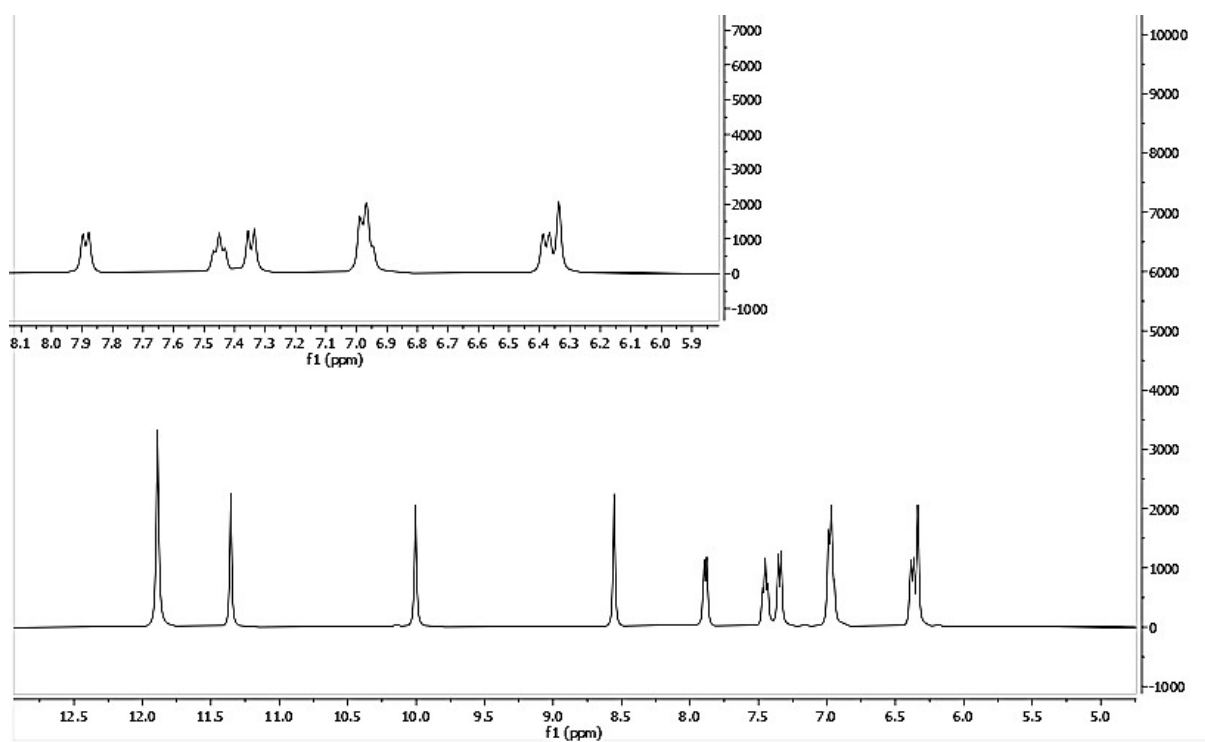


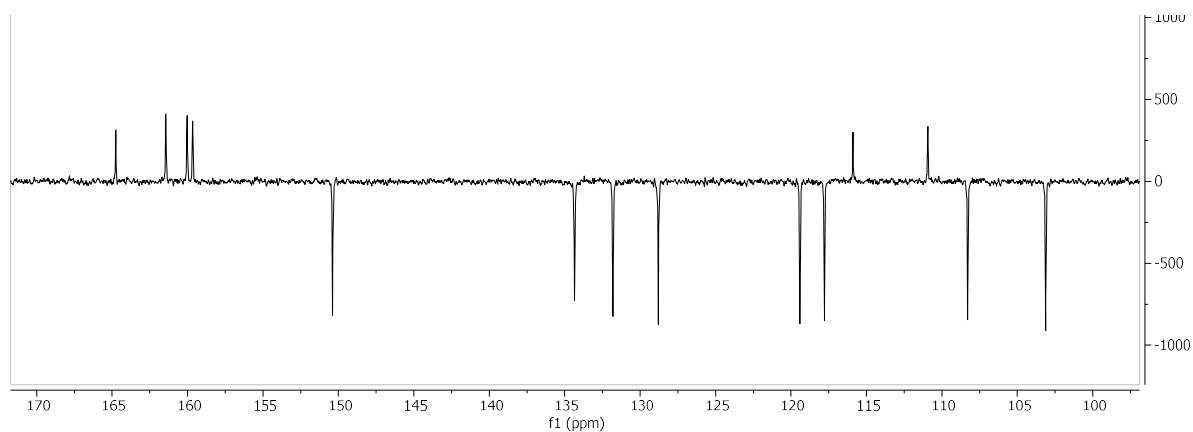
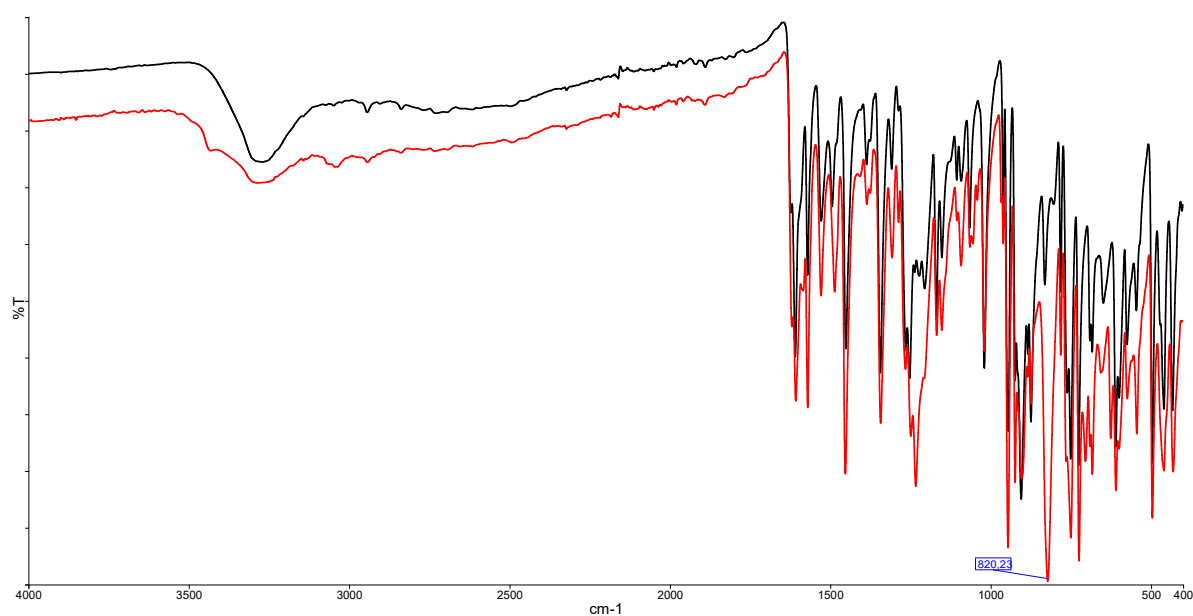
Slika D3. DSC termogram mehanokemijski sintetiziranog liganda H₂L¹.

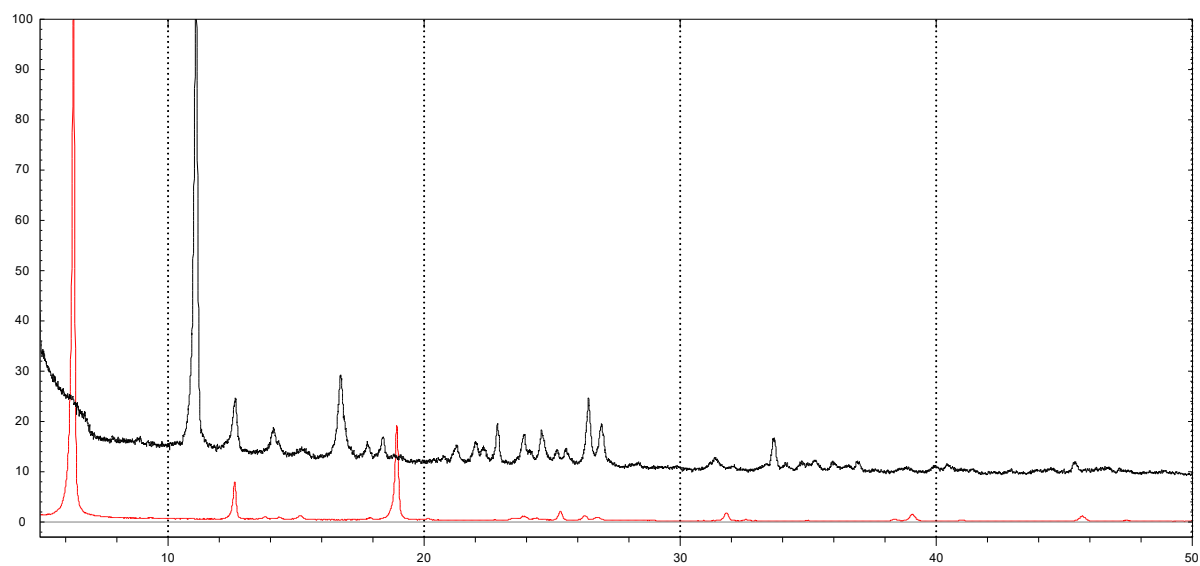


Slika D4. DSC termogram mehanokemijski sintetiziranog liganda H₂L².

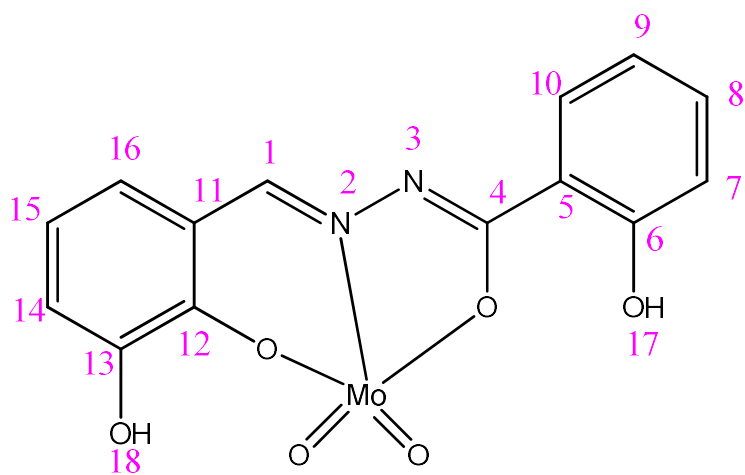
Slika D5. IR spektar H_2L^1 liganda.Slika D6. IR spektar H_2L^2 liganda.

Slika D7. Strukturni prikaz H_2L^2 liganda.Slika D8. 1H NMR spektar H_2L^2 liganda s uvećanim prikazom signala koji odgovaraju benzenskom prstenu.

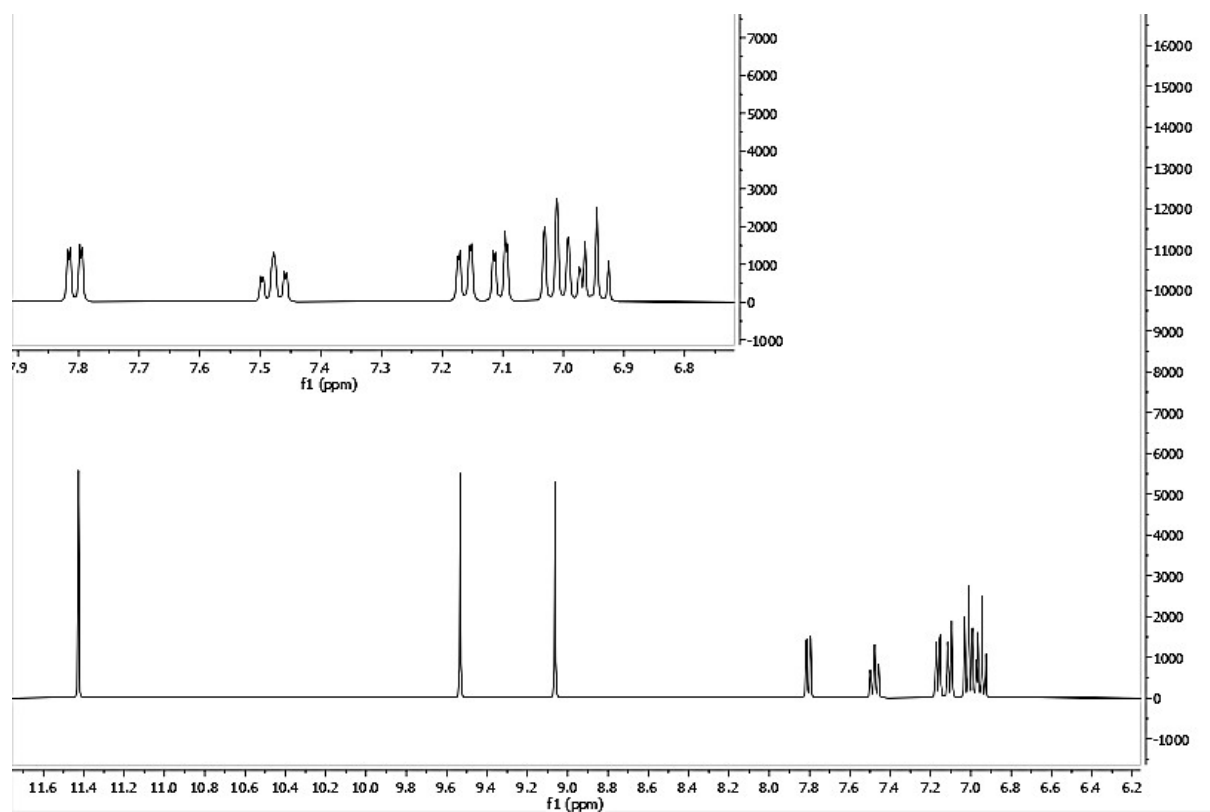
Slika D9. ^{13}C NMR spektar H_2L^2 liganda.Slika D10. IR spektar $[\text{MoO}_2\text{L}^1(\text{MeOH})]$ (crno) netom nakon sinteze te IR spektar polimeriziranog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ (crveno).



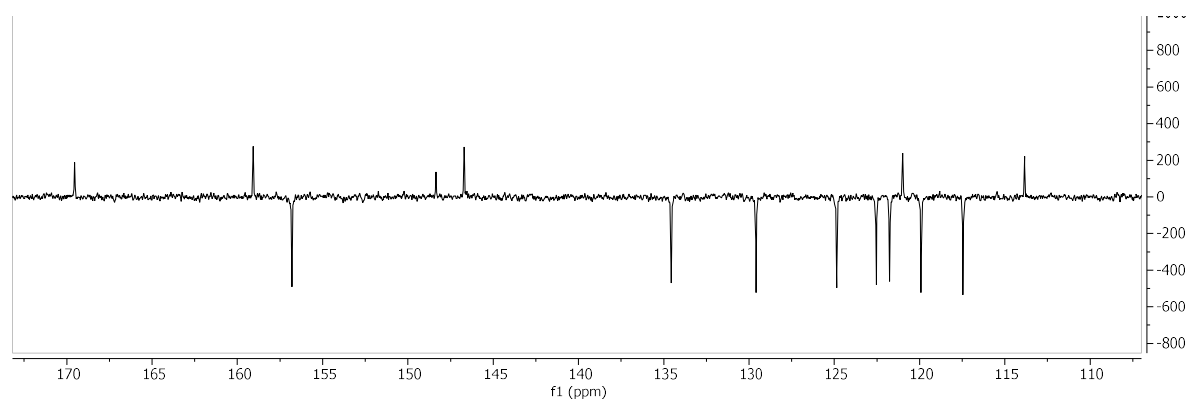
Slika D11. Usporedba difraktograma praha kompleksnih spojeva [MoO₂L¹(MeOH)] (crno) i [MoO₂(L¹)_n] (crveno).



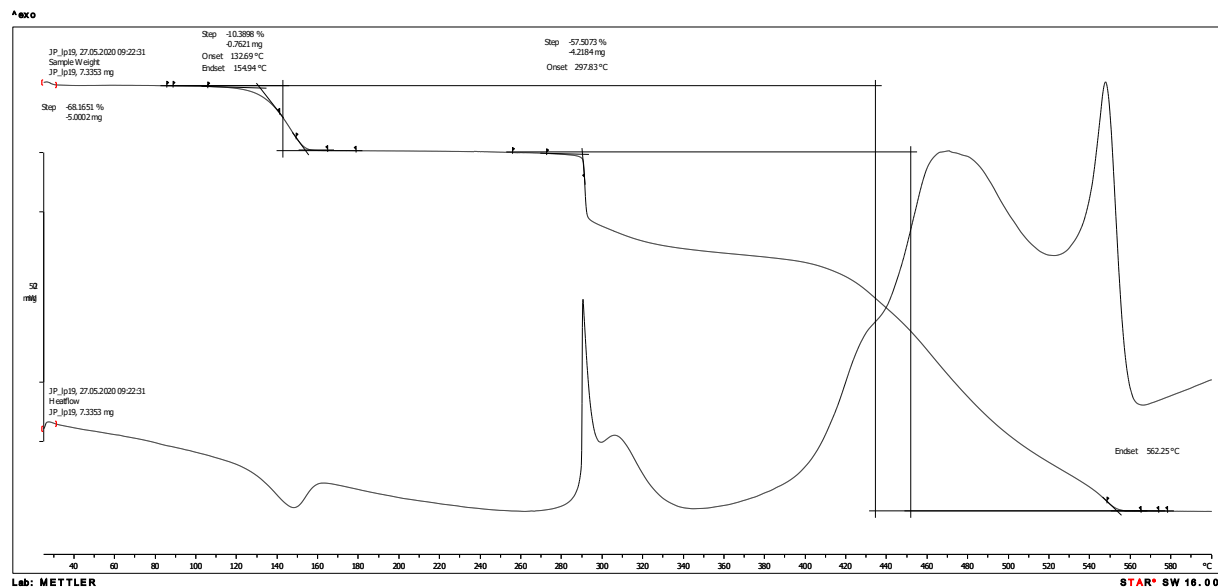
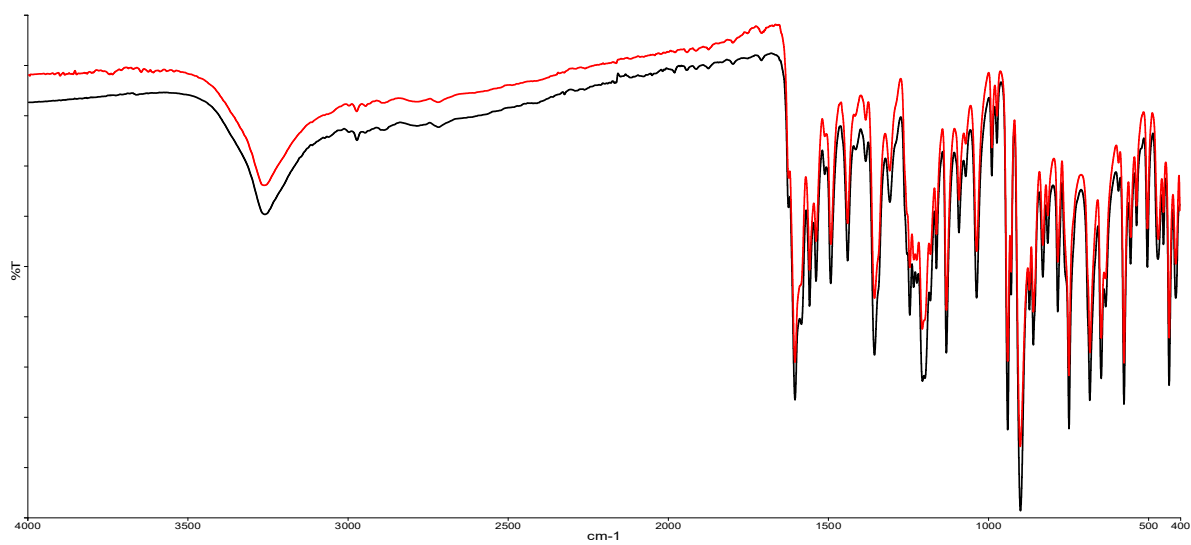
Slika D12. Strukturni prikaz polimerne jedinice kompleksnog spoja [MoO₂(L¹)_n].

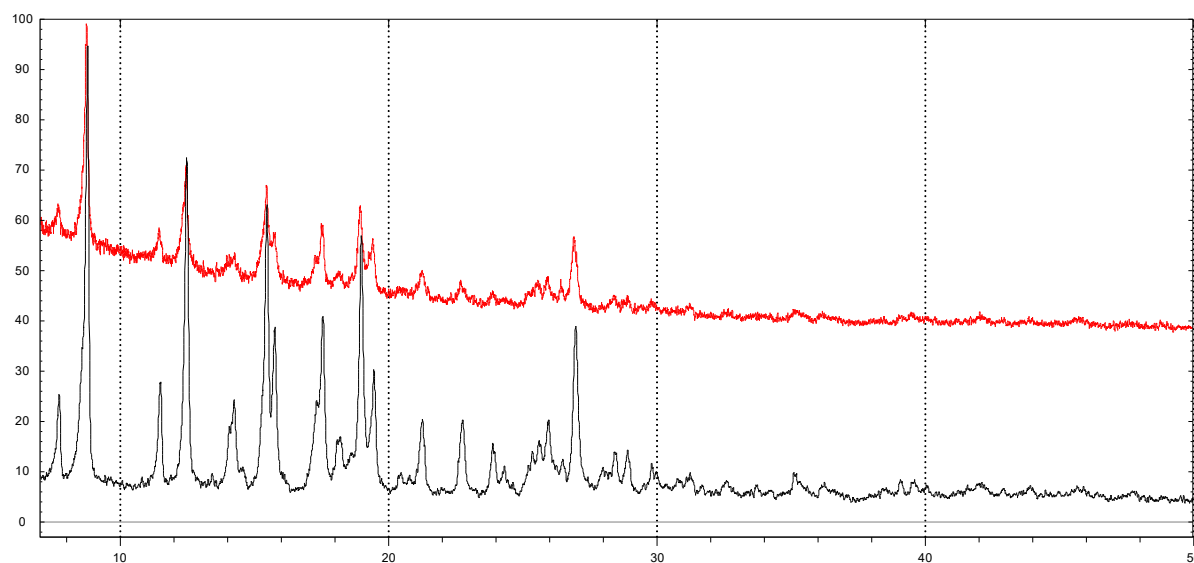


Slika D13. ^1H NMR spektar kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ s uvećanim prikazom signala koji odgovaraju benzenskom prstenu.

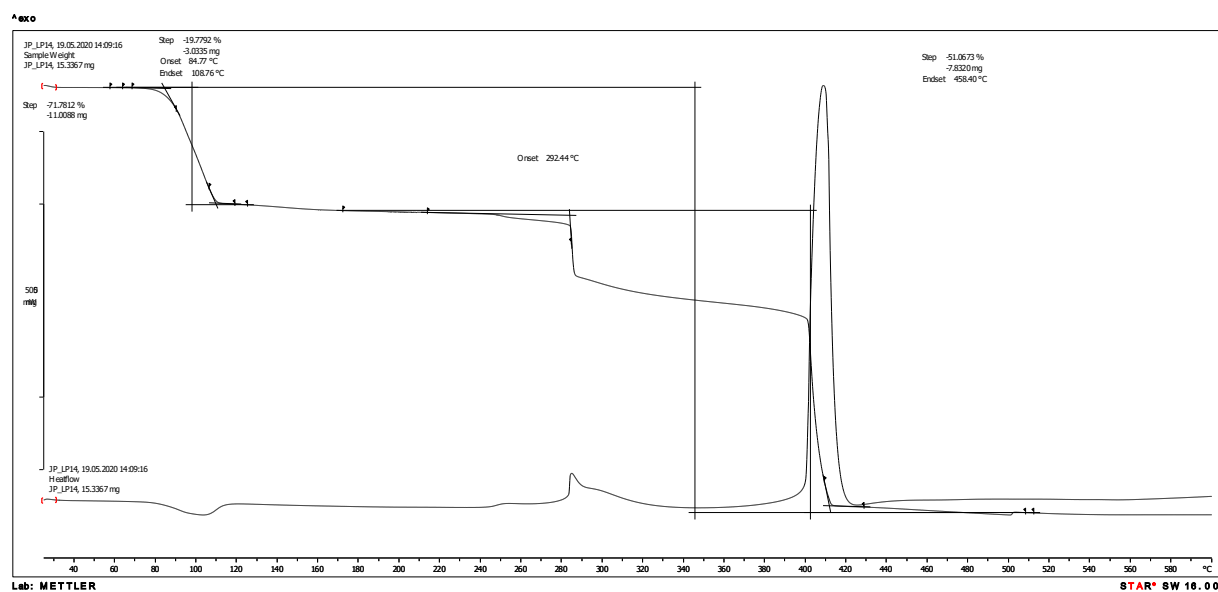


Slika D14. ^{13}C NMR spektar kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$.

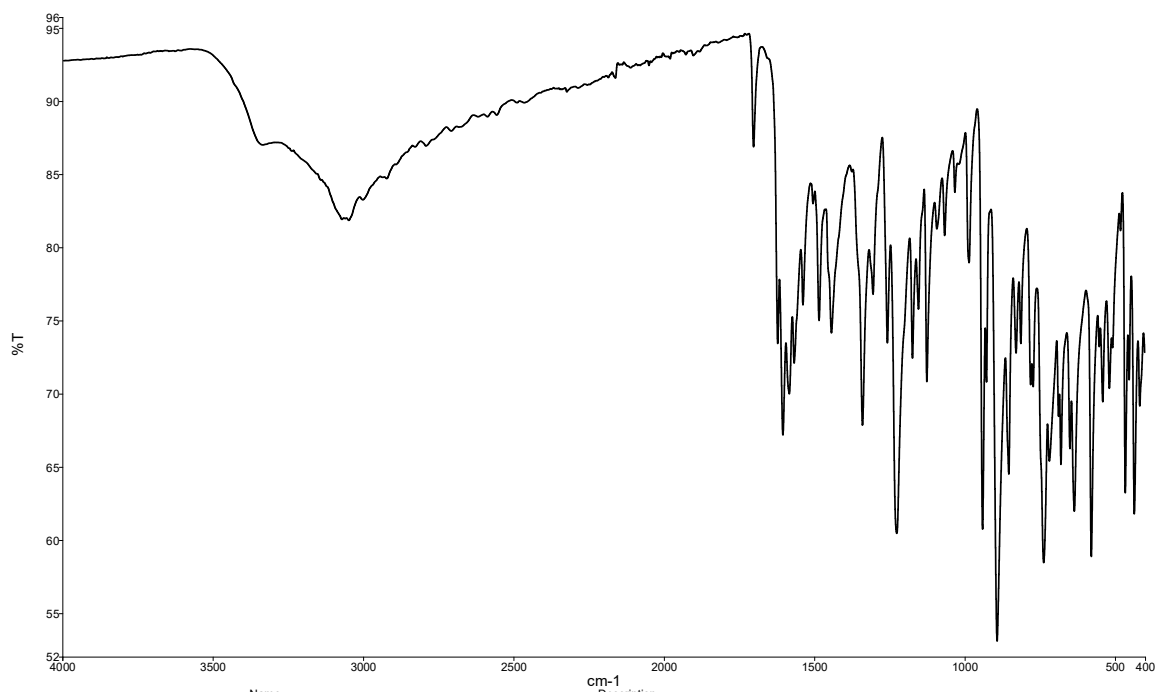
Slika D15. Termogram kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]$.Slika D16. IR spektar kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]$ sintetiziran mehanokemijskim putem (crno) i otopinski uz zagrijavanje (crveno).



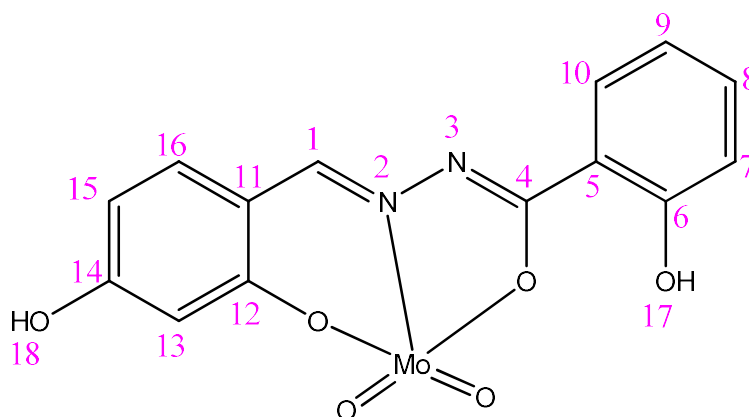
Slika D17. Difraktogram praha kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]$ sintetiziran mehanokemijskim putem (crno) i otopinski uz zagrijavanje (crveno).



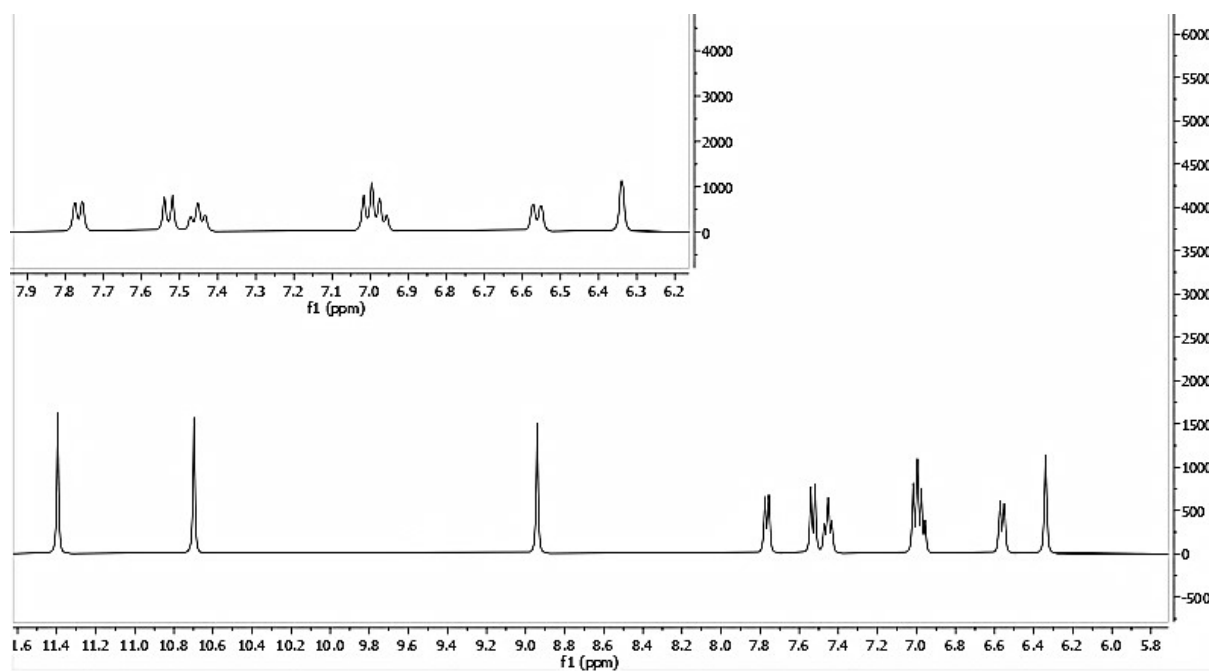
Slika D18. Termogram pretpostavljene strukture $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})] \times \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.



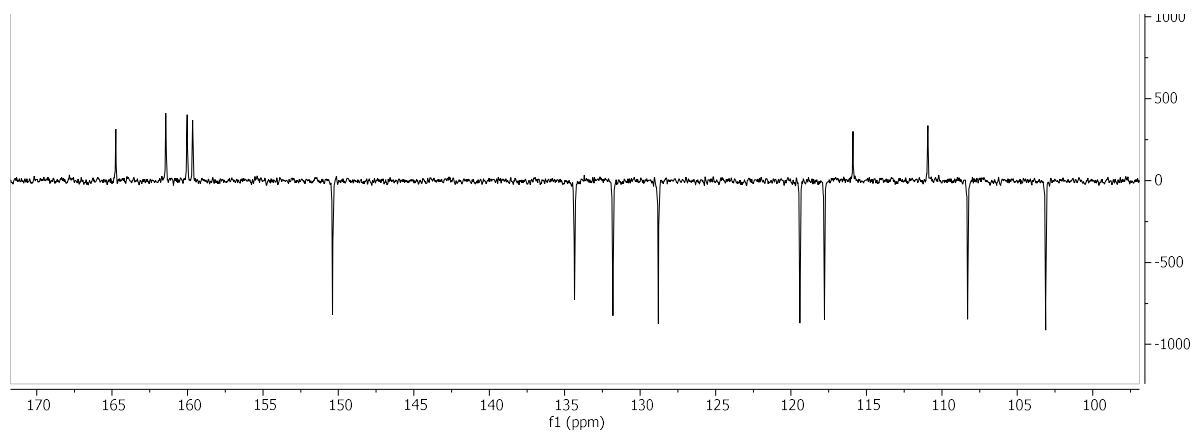
Slika D19. IR spektar pretpostavljene strukture $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})] \times \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.



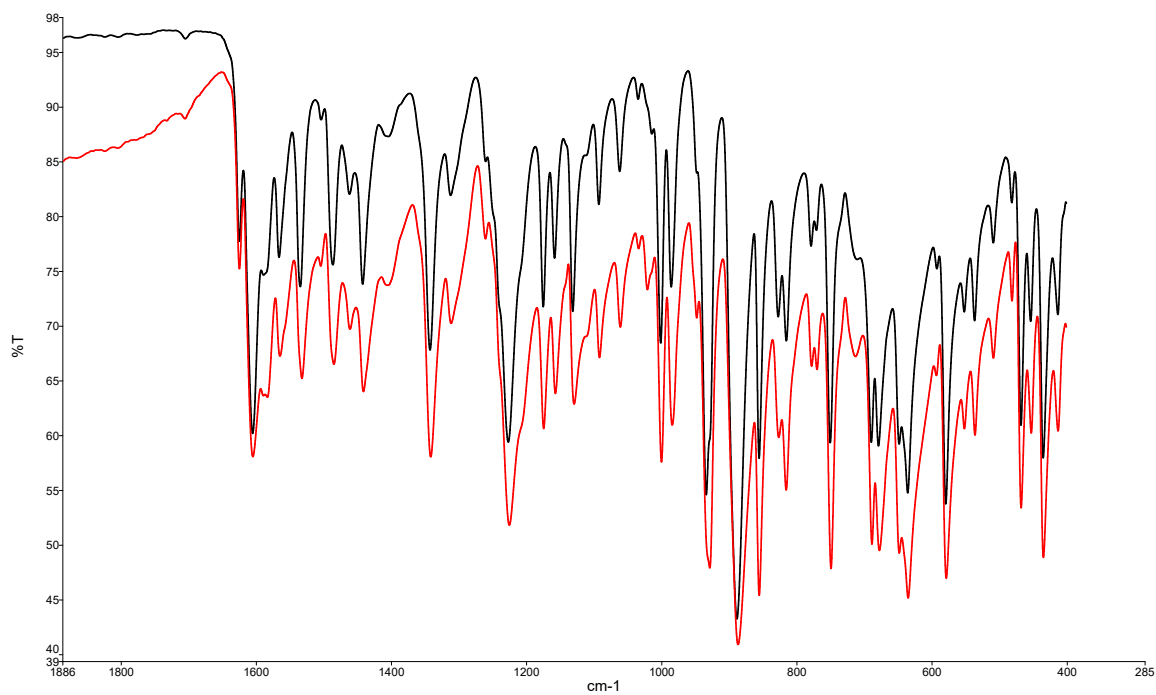
Slika D20. Strukturni prikaz dimerne podjedinice kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$ sintetiziranog u DKM.



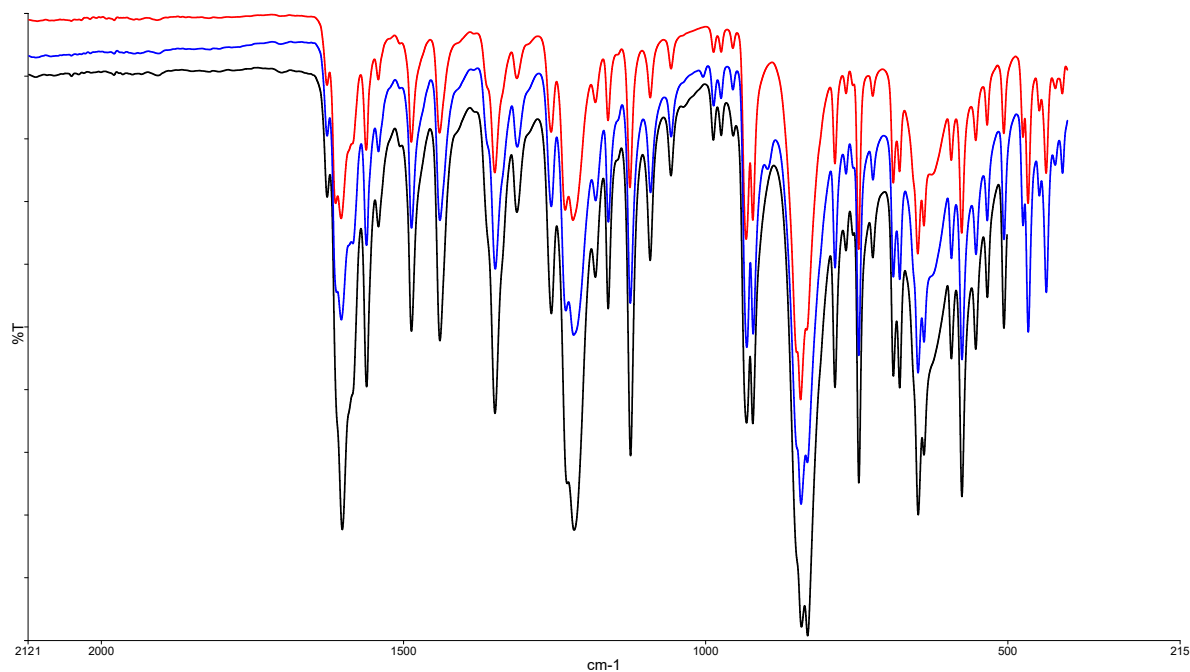
Slika D21. ^1H NMR spektar dimernog kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2$ s uvećanim prikazom signala koji odgovaraju benzenskom prstenu.



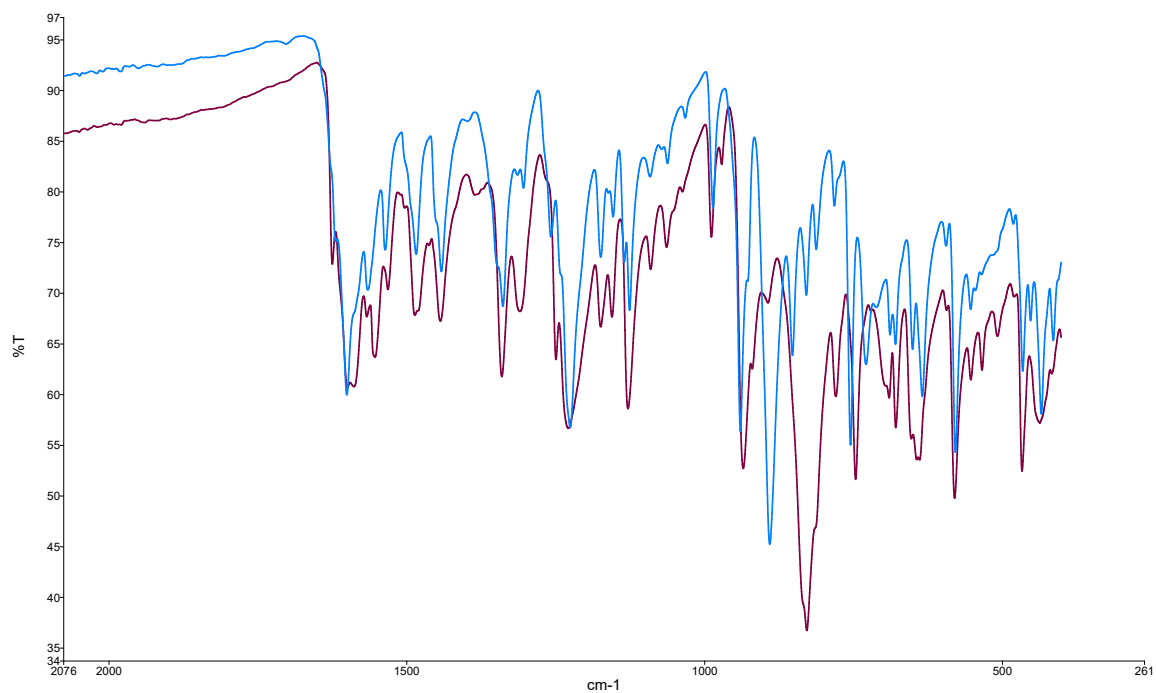
Slika D22. ^{13}C NMR spektar dimernog kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2$.



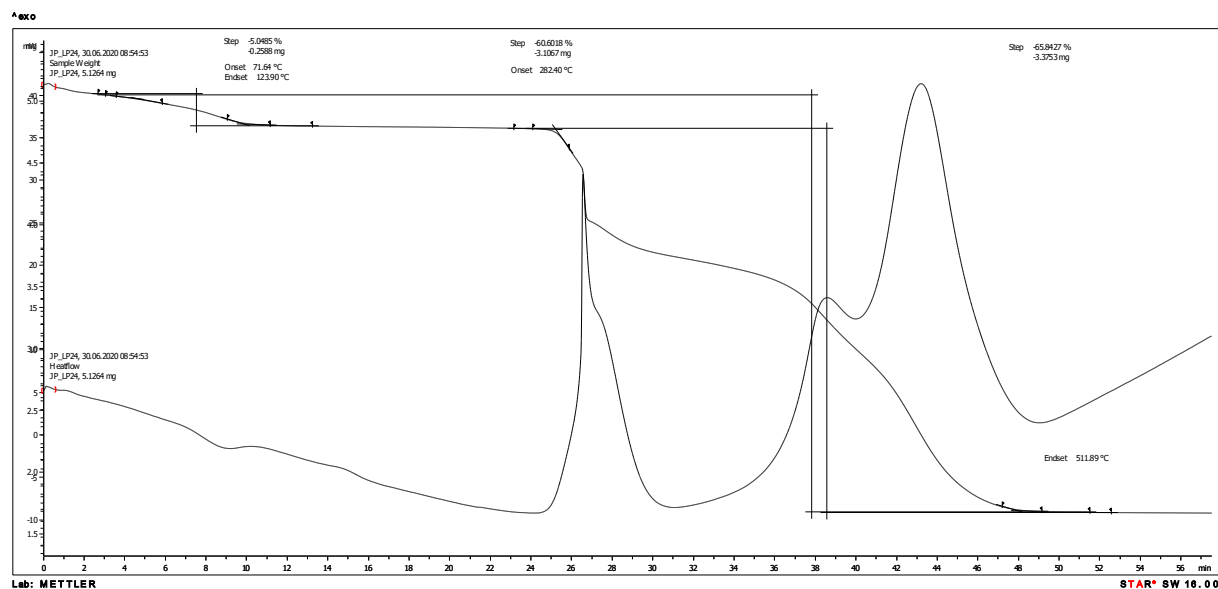
Slika D23. Usporedba IR spektra kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$ iz DKM izloženog parama metanola (crno) i kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})]$ (crveno).



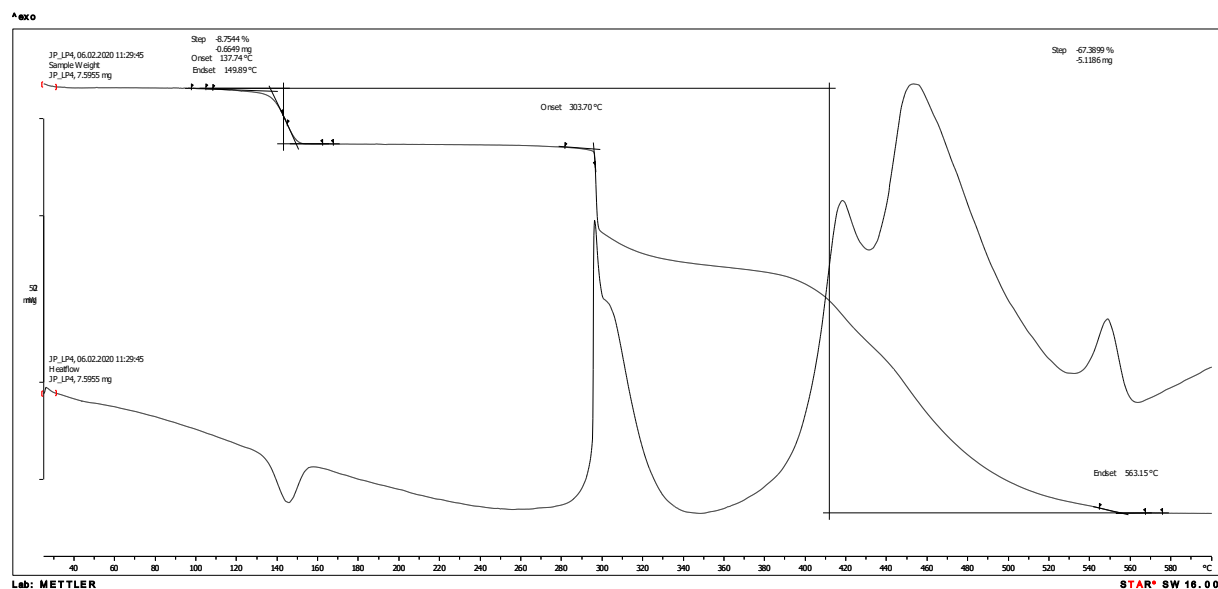
Slika D24. Usporedba IR spektara dimernog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$ iz DKM (crno) koji je potom izložen parama MeOH, a zatim parama CH_3CN (crveno) odnosno DKM (plavo).

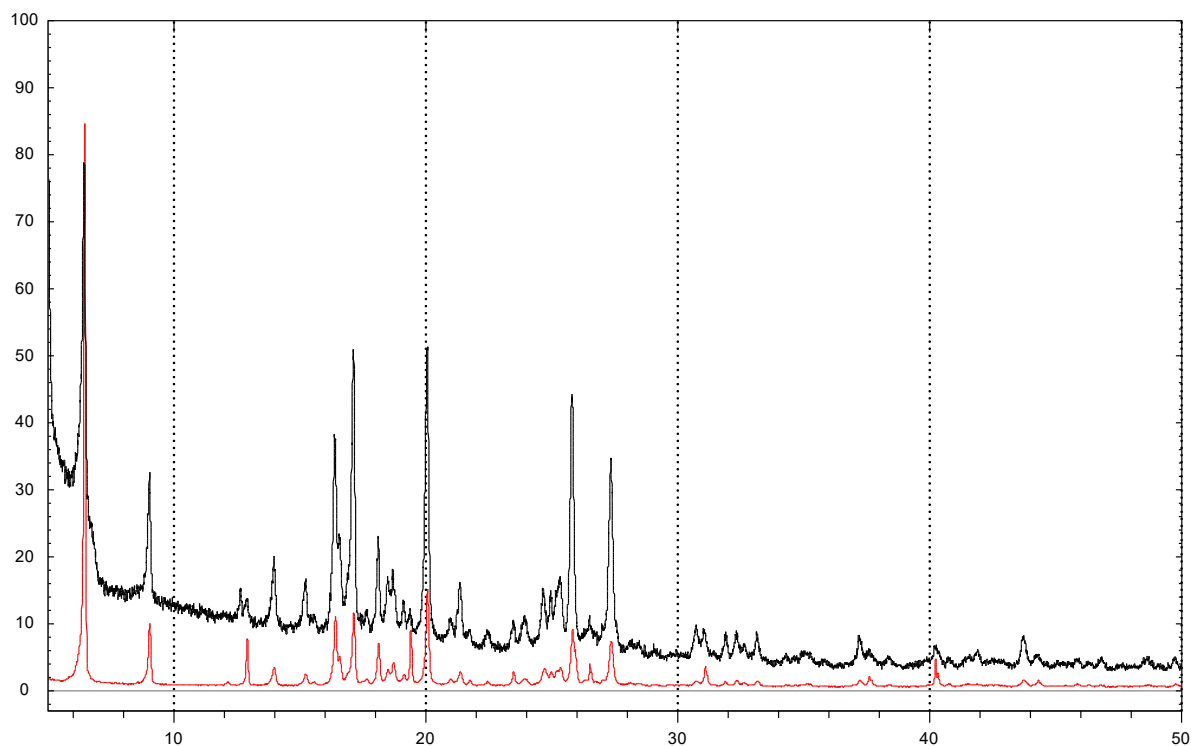


Slika D25. Usporedba IR spektra prvotno sintetiziranog smeđeg spoja H_2L^2 u acetonitrilu (smeđe) i transformiranog spoja (plavo).

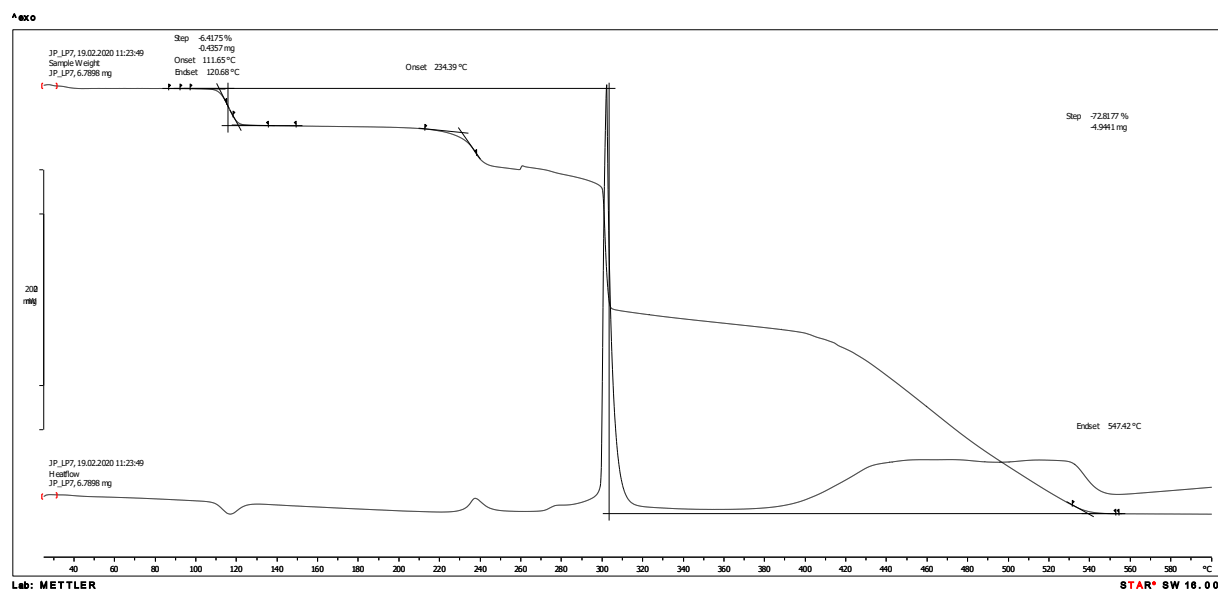


Slika D26. Termogram kompleksnog spoja $[(MoO_2L^2)(H_2O)]$.

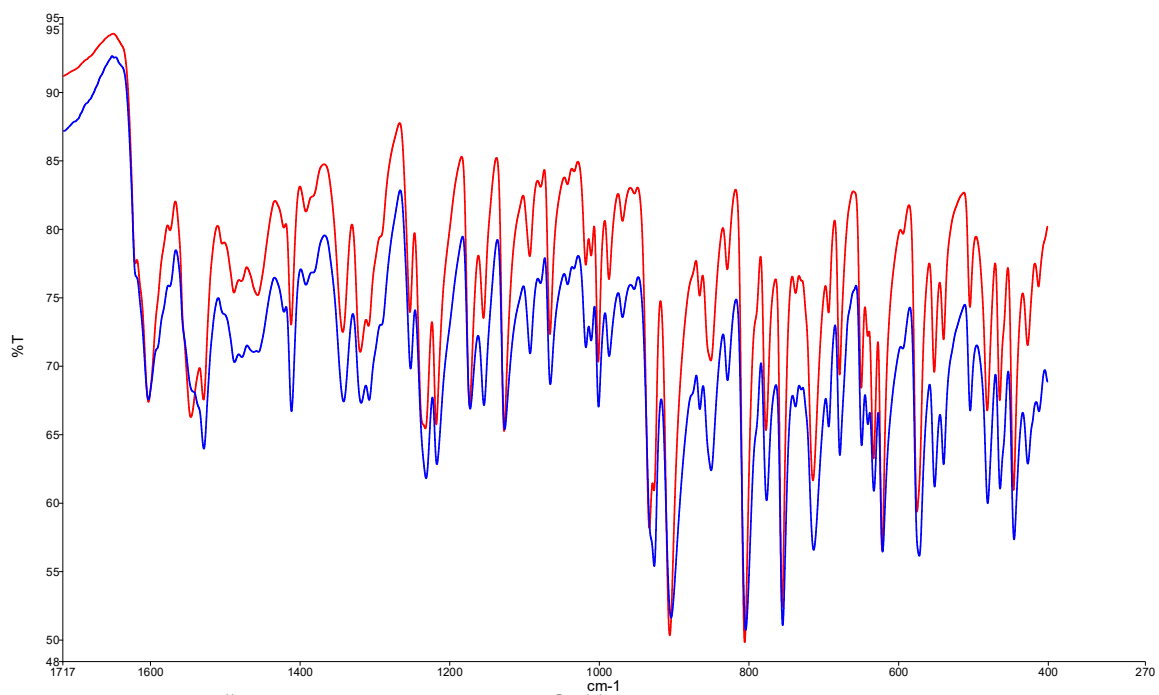
Slika D27. Termogram kompleksnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n \times \text{CH}_3\text{CN}$.Slika D28. Usporedba IR spektara $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})]$ izloženog parama CH_3CN (zeleno) i $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n \times \text{CH}_3\text{CN}; \text{H}_2\text{L}^2$ iz EtOH (ljubičasto).



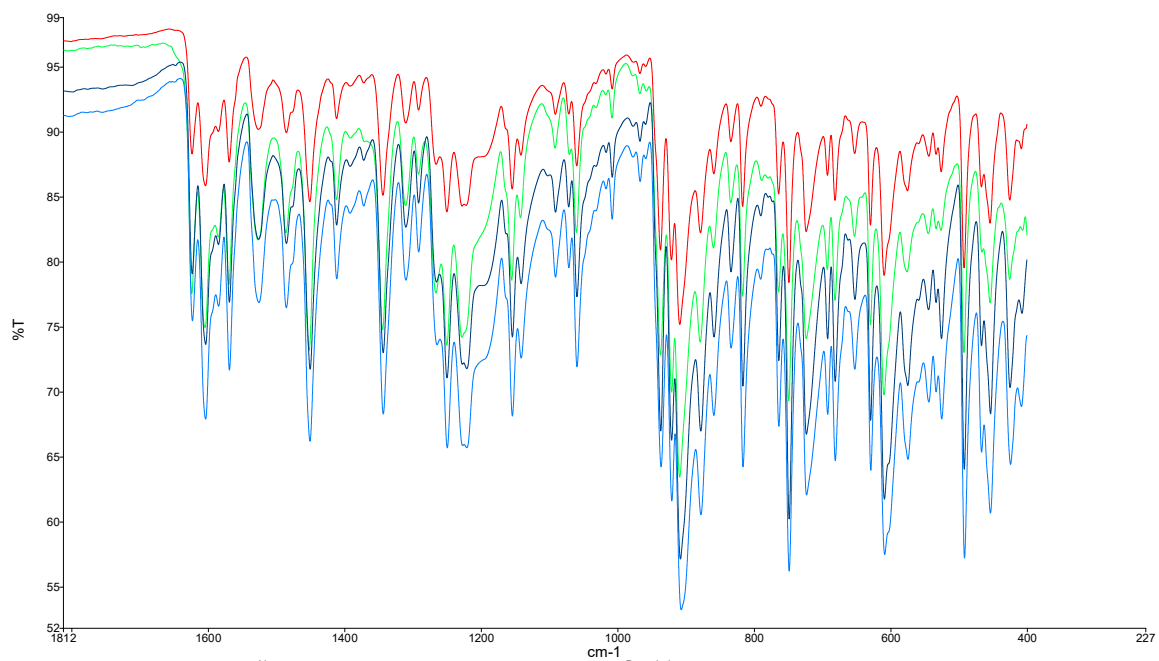
Slika D29. Usporedba difraktograma praha produkata nastalih reakcijom H_2L^1 , $MoO_2(acac)_2$ i 4,4-byp u MeOH u omjeru 1:1 (crno) i 2:1 (crveno).



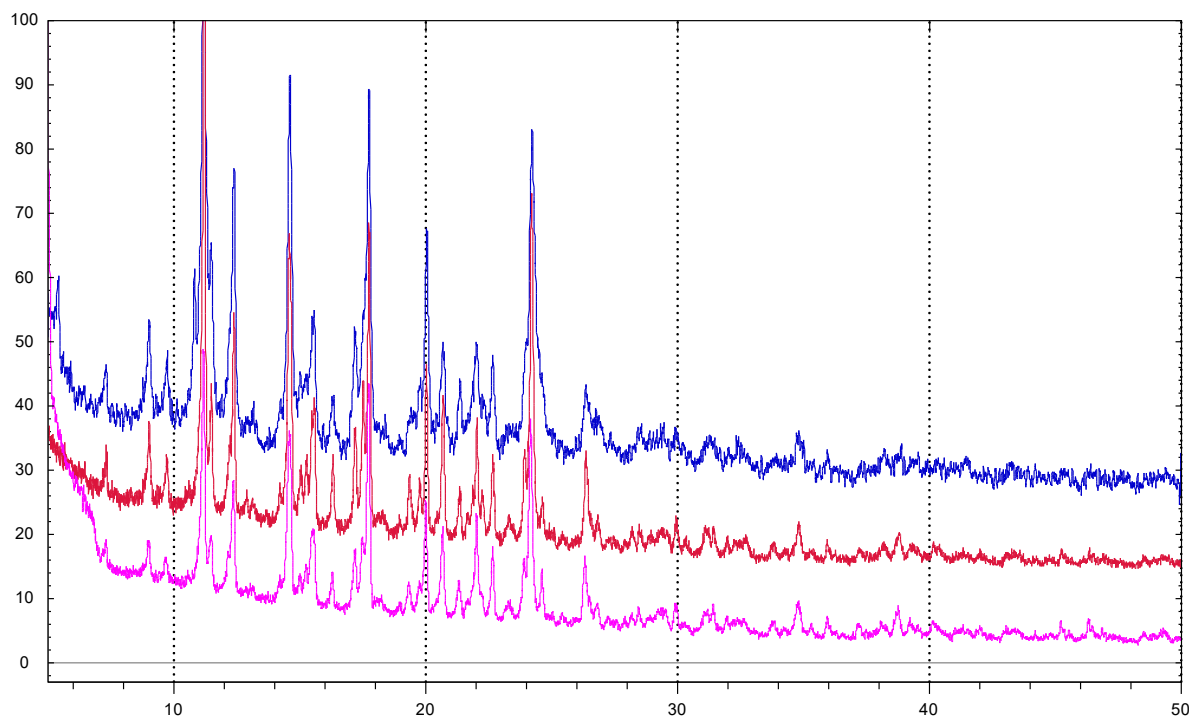
Slika D30. Termogram kompleksnog spoja $[(MoO_2L^1(4,4-byp) \times 2MeOH)]$.



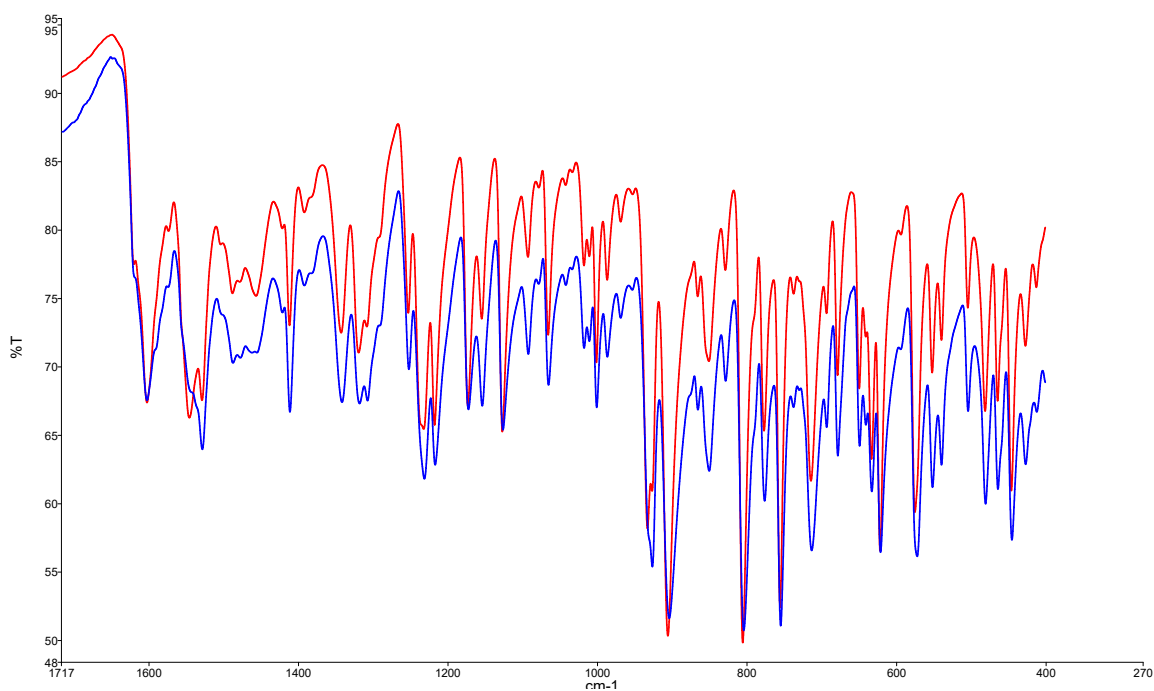
Slika D31. Usporedba IR spektara produkata nastalih reakcijom H_2L^1 , $MoO_2(acac)_2$ i 4,4-byp u MeOH u omjeru 1:1 (plavo) i 2:1 (crveno).



Slika D32. Usporedba IR spektra produkata nastalih reakcijom H_2L^1 , $MoO_2(acac)_2$ i 4,4-byp u CH_3CN otopinski u omjeru 1:1 (tamno plavo), 2:1 (svijetlo plavo), autoklav 1:1 (crveno), mehanokemijski 2:1 (zeleno).



Slika D33. Usporedba difraktograma praha produkata nastalih reakcijom H_2L^1 , $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ i 4,4-byp u CH_3CN otopinski u omjeru 1:1 (plavo), otopinski u omjeru 2:1 (crveno), mehanokemijski u omjeru 2:1 (rozo).



Slika D34. Usporedba IR spektara produkata nastalih reakcijom H_2L^2 , $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ i 4,4-byp u MeOH u omjeru 1:1 (plavo), 2:1 (crveno).

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Lucija Podrug

Datum rođenja: 10. studenog 1995.

Mjesto rođenja: Šibenik

Obrazovanje

2002–2010 Osnovna škola Vidici, Šibenik

2010–2014 Gimnazija Antuna Vrančića, Šibenik

2014–2018 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

2018–2020 Diplomski studij kemije, istraživački smjer: analitička i anorganska kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi 'Otvorenog dana Kemijskog odsjeka' i 'Dana i noći na PMF-u'. Pasivni sudionik 'Simpozija studenata kemičara'.

