

# Kompleksni spojevi molibdena(VI) s asimetričnim karbonohidrazidima

---

Landripet, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:217:125563>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-16**



Repository / Repozitorij:

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



**IVANA LANDRIPET**

**KOMPLEKSI MOLIBDENA(VI) S ASIMETRIČNIM  
KARBONOHIDRAZIDIMA**

**Diplomski rad**

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

Zagreb,  
28. veljače 2017.

Ovaj je diplomski rad izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom dr.sc. Mirte Rubčić, izv. prof., te je predan na ocjenu Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra kemije.

*Htjela bih izraziti par riječi zahvale meni veoma dragim pojedincima koji su mi omogućili da danas budem tu gdje jesam i bez čijih raznolikih osobnosti moj život i obrazovanje ne bi bili isti.*

*Veliko hvala mojoj obitelji...*

Mojim divnim roditeljima na bezuvjetnoj ljubavi, vjeri, podršci i brizi. Mojoj mlađoj seki bez koje odrastanje nebi bilo isto. Hvala mojoj noni na doživotnoj vjeri u mene i moje sposobnosti. Hvala jer su uvijek tu, bilo teško ili lako, bila sretna ili tužna.

*Veliko hvala mojoj divnoj mentorici...*

Prof. dr. sc. Mirti Rubčić što mi je omogućila izradu ovoga diplomskoga rada. Hvala na pruženoj prilici i povjerenju. Hvala na svom uloženom trudu, svakom osmjehu, beskrajnom strpljenju i motivaciji.

*Hvala kolegicama...*

Mojoj Peri za sve, da počnem nabrajati ne bi tu sve stalo ☺  
Matei, Tonki, Luciji i Kristini što su mi uljepšale studentske dane i zbog kojih su sve studentske obaveze činile lakše.

*Hvala kolegama...*

Iz labosa 113, svima, ali posebno Kikiju s kojim su i najteži dani bili najveseliji.  
Iz diplomatskog labosa 115, posebno kolegi Martinu, bez kojeg bi izrada ovog diplomskog rada bila manje vesela.  
Hvala i Ljubici Zubici na svojoj pomoći oko opreme i izrade ovoga rada, ali ponajviše zbog svih savjeta, želje i volje koje je uložila da postanem uredan mladi znanstvenik.  
Tehničaru Marku koji je „oprao moj diplomski“.

*Hvala svim mojim prijateljima....*

Posebno Klaudiji koja kao da je oduvijek bila moj partner u ludorijama i Ani bez koje bi „praznici“ u Makarskoj bili nezamislivi.

*Hvala profesorima i osoblju fakulteta....*

Na prenijetom znanju. Posebno hvala prof. dr. sc. Marini Cindrić na vjeri, motivaciji i uvijek lijepoj riječi.

# Sadržaj

§ Temeljna dokumentacijska kartica .....	VI
§ Basic documentation card .....	VII
1. Uvod .....	1
2. Literaturni pregled .....	2
2.1. Molibden .....	2
2.2. Hidrazoni .....	3
2.2.1. Karbonohidrazidi .....	4
2.3. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s karbonohidrazidima .....	7
3. Eksperimentalni dio .....	10
3.1. Materijali i metode .....	10
3.1.1. Infracrvena spektroskopija (IR) .....	10
3.1.2. Rentgenska strukturna analiza .....	10
3.1.3. Metode termičke analize .....	10
3.2. Priprava ishodnih spojeva .....	11
3.2.1. Materijali .....	11
3.2.2. Priprava dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI), $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ .....	11
3.2.3. Priprava 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida, $\text{H}_3\text{L}^{\text{sal}}$ .....	11
3.2.4. Priprava 1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida, $\text{H}_4\text{L}^{\text{ovan-sal}}$ .....	12
3.2.5. Priprava 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida metanol solvata, $\text{H}_2\text{L}^{\text{py}} \cdot \text{MeOH}$ .....	13
3.2.6. Priprava 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida, $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$ , i njegove hidratne forme, $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	13
3.3. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s asimetričnim karbonohidrazidima .....	15
3.3.1. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s $\text{H}_4\text{L}^{\text{ovan-sal}}$ .....	15
3.3.1.1. Priprava spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$ .....	15
3.3.1.2. Priprava spojeva $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$ i $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ .....	15
3.3.1.3. Priprava spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$ .....	16
3.3.1.4. Izlaganje spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$ parama metanola .....	17
3.3.2. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$ .....	17
3.3.2.1. Priprava spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$ .....	17
3.3.2.2. Priprava spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})] \cdot 0,61\text{CH}_3\text{CN}]_n$ .....	17

3.3.2.3. Termička pretvorba $[(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})] \cdot 0,61\text{CH}_3\text{CN}]_n$ i izlaganje materijala parama otapala .....	18
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	19
4.1. Karbonohidrazidi .....	19
4.1.1. $\text{H}_3\text{L}^{\text{sal}}$ .....	19
4.1.2. $\text{H}_4\text{L}^{\text{ovan-sal}}$ .....	19
4.1.3. $\text{H}_2\text{L}^{\text{py}} \cdot \text{MeOH}$ .....	21
4.1.4. $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$ i $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	22
4.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s asimetričnim karbonohidrazidima .....	23
4.2.1. $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$ .....	23
4.2.2. $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$ i $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ .....	25
4.2.3. $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$ .....	27
4.2.4. $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$ .....	28
4.2.5. $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}}) \cdot 0,61 \text{CH}_3\text{CN}]_n$ .....	30
5. Zaključak .....	32
6. Literaturna vrela .....	34
7. Popis kratica .....	36
8. Dodatak .....	VII
9. Životopis .....	XLI

## § Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Kemijski odsjek

Diplomski rad

### Kompleksni spojevi molibdena(VI) s asimetričnim karbonohidrazidima

Ivana Landripet

Zavod za opću i anorgansku kemiju  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu  
Horvatovac 102A, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

### SAŽETAK

U okviru ovog rada pripravljena su dva monosupstituirana karbonohidrazida, 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid,  $H_3L^{sal}$  te 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvat,  $H_2L^{py} \cdot MeOH$ . Korištenjem tih spojeva kao prekursora pripravljena su dva asimetrično disupstituirana karbonohidrazida, 1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid,  $H_4L^{ovan-sal}$ , i 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid,  $H_3L^{py-sal}$ . Pripravljene asimetrično disupstituirane derivati  $H_4L^{ovan-sal}$  i  $H_3L^{py-sal}$  u reakcijama s dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdenom(VI),  $[MoO_2(acac)_2]$ , daju odgovarajuće kompleksne spojeve molibdena(VI). Reakcijom  $H_4L^{ovan-sal}$  s  $[MoO_2(acac)_2]$  u metanolu ili etanolu nastaju dinuklearni kompleksni spojevi tipa  $[(MoO_2)_2L^{ovan-sal}(ROH)_2]$ , gdje je  $L^{ovan-sal}$  deprotonirani oblik heksadenatnog liganda, dok ROH označava MeOH ili EtOH. U svim slučajevima radi se o kompleksima u kojima se oba atoma molibdena nalaze u oktaedarskom okruženju. U slučaju spoja  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2]$  izolirana su dva solvata spoja,  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot EtOH$  i  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot 2 EtOH$ . Reakcija  $H_4L^{ovan-sal}$  i  $[MoO_2(acac)_2]$  u acetonitrilu rezultirala je polimernim produktom opće formule  $[(MoO_2)_2L^{ovan-sal}]_n$ . Izlaganjem istog parama metanola nastaje kompleksni spoj  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]$ , dok u slučaju etanola nije moguće tim postupkom prirediti analogni spoj.

Reakcijom dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI) s  $H_3L^{py-sal}$  u metanolu priređen je mononuklearni kompleks,  $[MoO_2(HL^{py-sal})(MeOH)]$ , gdje je  $HL^{py-sal}$  dianionski oblik liganda  $H_3L^{py-sal}$ . Provođenje analogne sinteze u acetonitrilu rezultira nastankom višenuklearnog spoja  $[(MoO_2)(HL^{py-sal})] \cdot 0,61CH_3CN)_n$ . Zagrijavanjem spoja moguće je ukloniti acetonitril, prisutan u kristalnoj rešetki, pri čemu zaostaje  $[MoO_2(HL^{py-sal})]_n$ . Izlaganjem  $[MoO_2(HL^{py-sal})]_n$  parama metanola nastaje  $[MoO_2(HL^{py-sal})(MeOH)]$ .

Svi spojevi su identificirani i okarakterizirani na temelju podataka infracrvene spektroskopije, difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, metodama termičke analize, te u slučajevima kada je to bilo moguće difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

**Rad sadrži:** 80 stranica, 74 slike, 2 tablice, 20 literaturnih navoda, izvornik je na hrvatskom jeziku.

**Ključne riječi:** dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI), kompleksni spojevi molibdena (VI), karbonohidrazidi, otopinska sinteza, rentgenska strukturna analiza, infracrvena spektroskopija, termička analiza

**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić, PMF, Zagreb

**Ocjenjivači:** Izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić, PMF, Zagreb

Izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Josip Požar, PMF, Zagreb

**Zamjena:** Prof. dr. sc. Marina Cindrić, PMF, Zagreb.

**Rad prihvaćen:** 21.02.2017.

## § Basic documentation card

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma Thesis

### Molybdenum(VI) complexes with asymmetric carbohydrazides

Ivana Landripet

Laboratory of General and Inorganic Chemistry  
Faculty of Science, University of Zagreb  
Horvatovac 102A, 10 000 Zagreb, Croatia

#### ABSTRACT

Two monosubstituted carbohydrazides, 1-(2-hydroxybenzylidene)carbohydrazide,  $H_3L^{sal}$ , and 1-(pyridine-3-ylmethylidene)carbohydrazide methanol solvate,  $H_2L^{py} \cdot MeOH$ , were prepared. Using such monosubstituted carbohydrazides as precursors two new asymmetric disubstituted derivatives were obtained, 1-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-5-(2-hydroxybenzylidene)carbohydrazide,  $H_4L^{ovan-sal}$ , and 1-(2-hydroxybenzylidene)-5-(pyridin-3-methylidene)carbohydrazide,  $H_3L^{py-sal}$ . Disubstituted carbohydrazides  $H_4L^{ovan-sal}$  and  $H_3L^{py-sal}$  in the reactions with dioxobis(pentane-2,4-dionato)molybdenum(VI),  $[MoO_2(acac)_2]$ , yielded dinuclear or polynuclear Mo(VI) complexes. Reactions of  $H_4L^{ovan-sal}$  and  $[MoO_2(acac)_2]$  in methanol or ethanol gave dinuclear molybdenum(VI) complexes of the type  $[(MoO_2)_2L^{ovan-sal}(ROH)_2]$ , where  $L^{ovan-sal}$  denotes deprotonated form of the hexadenatate ligand used, while ROH stands for MeOH or EtOH. In such complexes both molybdenum atoms are found in distorted octahedral environment. For the complex  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2]$ , two of its solid forms were established,  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot EtOH$  and  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot 2 EtOH$ . Reaction of  $H_4L^{ovan-sal}$  and  $[MoO_2(acac)_2]$  in acetonitrile gave polymeric product  $[(MoO_2)_2L^{ovan-sal}]_n$ . By exposing this compound to methanol vapors it was possible to obtain  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]$ , whereas the same was not viable in the case of ethanol.

Reaction of  $H_3L^{py-sal}$  and  $[MoO_2(acac)_2]$  in methanol yielded mononuclear complex  $[MoO_2(HL^{py-sal})(MeOH)]$ , where  $HL^{py-sal}$  stands for dianionic form of the ligand  $H_3L^{py-sal}$ . When the reaction was conducted in acetonitrile, high-nuclearity complex  $[(MoO_2)(HL^{py-sal})] \cdot 0,61CH_3CN)_n$  was obtained. Upon heating, acetonitrile molecules can be removed from the lattice, while leaving  $[MoO_2(HL^{py-sal})]_n$ . By exposing this heating residue to methanol vapors it was possible to obtain  $[MoO_2(HL^{py-sal})(MeOH)]$ .

All compounds were identified and characterized by means of infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermal analysis and when it was possible *via* single-crystal X-ray diffraction.

**Work contain:** 80 pages, 74 figures, 2 tables, 20 references, original in Croatian.

**Key words:** dioxobis(pentane-2,4-dionato)molybdenum(VI), molybdenum(VI) complexes, carbohydrazides, solution synthesis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermal analysis

**Supervisor:** Dr. sc. Mirta Rubčić, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb.

**Reviewers:** Dr. sc. Mirta Rubčić, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb.

Dr. sc. Sanda Rončević, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb.

Dr. sc. Josip Požar, Assistant Professor, Faculty of Science, Zagreb.

**Replacement:** Dr. sc. Marina Cindrić, Full Professor, Faculty of Science, Zagreb.

**Thesis accepted:** 21.02.2017.



# 1. Uvod

Molibden je esencijalni element koji u prirodi ne dolazi u elementarnom stanju. Važan je protagonist mnogih bioloških procesa, a prisutan je u metaloenzimima bakterija, gljiva, algi i životinja. Kemija molibdena vrlo je kompleksna, jer se ovisno o „okolini“ može javljati u širokom rasponu oksidacijskih stanja, od II do VI. U kompleksnim spojevima može imati koordinacijske brojeve od 4 do 8.

Karbonohidrazid i spojevi izvedeni iz njega pripadaju skupini derivata uree. Iako su prvotno bili korišteni za sintezu raznovrsnih heterocikličkih spojeva, danas se sve više ispituju kao potencijalni farmaceutski pripravci. Priređuju se reakcijom kondenzacije karbonohidrazida s odgovarajućim aldehidom ili ketonom. Obzirom da karbonohidrazid sadrži dvije amino skupine podložne kondenzaciji, podešavanjem reakcijskih uvjeta moguće je reakcije provoditi stupnjevito. To omogućuje pripremu disupstituiranih karbonohidrazida, s prostorno odvojenim asimetričnim podjedinicama. Takvi spojevi otvaraju mogućnost pripreme ne samo mononuklearnih, već i višenuklearnih metaloorganskih spojeva. Dodatno, ovisno o svojstvima liganda i načinu na koji se koordinirana na kation(e) metala za očekivati je i nastanak različitih tipova metaloorganskih struktura.

Primjeri kompleksnih spojeva molibdena(VI) s disupstituiranim karbonohidrazidima, posebice onim asimetričnim, prilično su rijetki. To je, uz sve gore spomenute činjenice, predstavljalo poticaj za provedbu ovog istraživanja. U okviru ovog rada istraženi su načini pripreme asimetričnih karbonohidrazida izvedenih iz 2-hidroksibenzaldehida, 3-metoksi-2-hidroksibenzaldehida, piridin-3-karbaldehida i karbonohidrazida. Također, ispitani su načini pripreme kompleksnih spojeva molibdena(VI) s 1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden) karbonohidrazidom te 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden) karbonohidrazidom. Dobiveni spojevi detaljno su istraženi u čvrstom stanju odgovarajućim instrumentnim metodama kao što su termička analiza, difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, infracrvena spektroskopija te difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

## 2. Literaturni pregled

### 2.1. Molibden

Minerale molibdena poznavali su još stari Grci, no kao kemijski element molibden je otkriven tek 1779. godine, dok je u elementarnom stanju izoliran 1781. godine. Molibden se u prirodi ne pojavljuje u elementarnom stanju, već samo u različitim rudama i mineralima. Najvažnija ruda molibdena je molibdenit,  $\text{MoS}_2$ . Molibden se industrijski dobiva kao nusproizvod pri proizvodnji bakra, te zagrijavanjem molibdenita na zraku pri temperaturi od oko  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , pri čemu nastaje molibdenov(VI) oksid,  $\text{MoO}_3$ . Dobiveni  $\text{MoO}_3$  se potom reducira vodikom pri temperaturi od oko  $500\text{ }^\circ\text{C}$  do elementarnog molibdena.

Ovaj metal odlikuje se velikom tvrdoćom, visokim talištem te ima jedan od najnižih koeficijenata termičke ekspanzije. Stoga nalazi primjenu u metalurgiji kao i pri izradi različitih legura. Na zraku je veoma postojan, a također je otporan i prema kiselinama koje nemaju oksidirajuće djelovanje. Kiseline koje imaju oksidirajuće djelovanje, snažno ga nagrizaju.[1]

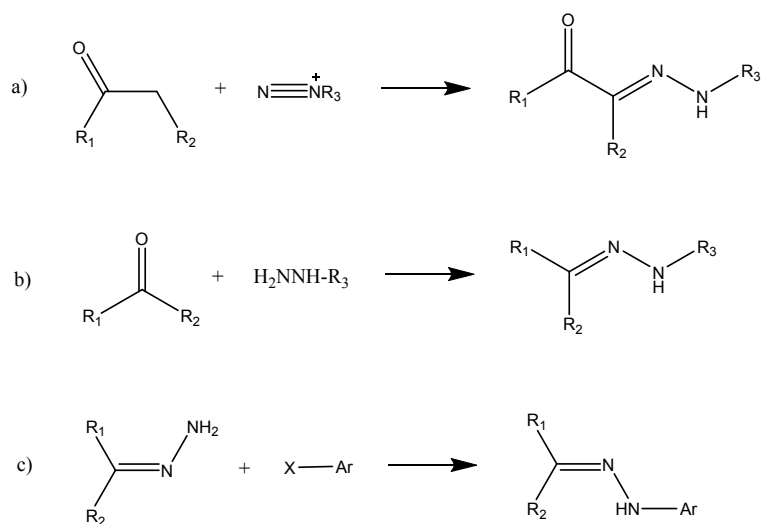
Molibden pripada 6. skupini druge serije prijelaznih elemenata. U spojevima dolazi u širokom rasponu oksidacijskih stanja, od II do VI, dok se u biološkim sustavima javlja u oksidacijskim stanjima od IV do VI. Molibden je važan element u mnogim biološkim sustavima, a prisutan je u metaloenzimima bakterija, gljiva, algi i životinja. Jedna od njegovih najvažnijih bioloških funkcija jest prijenos kisika, koji se odvija preko odvojenih jednoelektronskih sustava, te fiksacija dušika kod biljaka koju vrši enzim molibden-nitrogenaza. Stoga, nedostatak molibdena u tlu može dovesti do niza oboljenja biljaka, obzirom na njegovu ulogu u procesu vezanja dušika. Zanimljivo je spomenuti kako postoje studije koje ukazuju kako je nestašica molibdena u ranim oceanima Zemlje bila jedan od ograničavajućih faktora za daljnji razvoj eukariotskog života.[2]

Kako je već bilo spomenuto, molibden se u svojim spojevima može javljati u nizu oksidacijskih stanja, od II do VI, te može ostvarivati koordinacijske brojeve od četiri do osam. Najstabilnije oksidacijsko stanje molibdena je VI, dok u spojevima najčešće dolazi u obliku jedinki  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  te  $\{\text{MoO}\}^{4+}$ . [3] Od kompleksnih spojeva najviše je onih molibdena(VI), a poznati su mononuklearni, dinuklearni i polinuklearni spojevi. Najčešće koordinacijski broj molibdena u mononuklearnim kompleksima je šest, pri čemu se uobičajeno nalazi u deformiranom oktaedarskom okruženju definiranim donorskim skupinama liganda, dok znatno rjeđe, ovisno o veličini liganda koji može uzrokovati steričke smetnje, molibden može ostvarivati i koordinacijski broj 5. Kako je već bilo spomenuto, mononuklearni kompleksi molibdena(VI) najčešće sadrže  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jedinku u kojoj su dva atoma kisika u *cis*-položaju te ostvaruju kratke veze sa molibdenom. Infracrvene (IR) spektre takvih spojeva karakterizira oštri „dublet“ u području  $950\text{ cm}^{-1} - 900\text{ cm}^{-1}$ , koji se povezuje s asimetričnom i simetričnom vibracijom istezanja  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  skupine. Dvije veze koje se nalaze

nasuprot Mo=O vezama, odnosno u *trans*- položaju prema njima, znatno su dulje od preostalih što dovodi do deformacije oktaedarske građe takvih kompleksa. Dinuklearni kompleksi molibdena(VI) uglavnom nastaju udruživanjem mononuklearnih jedinki putem kisikovog atoma, ali postoje i oni u kojima dodatni didentatni ligand preuzima ulogu mosta. U IR spektru karakterističnom za spojeve koji su premošteni kisikom javlja se oštra apsorpcijska vrpca pri  $950\text{ cm}^{-1}$  –  $900\text{ cm}^{-1}$ , te široka u području  $800\text{ cm}^{-1}$  –  $700\text{ cm}^{-1}$ , koja odgovara vibracijama Mo–O–Mo mosta. Polinuklearni kompleksni spojevi uglavnom nastaju udruživanjem susjednih jedinki putem Mo=O...Mo(=O) interakcija.

## 2.2. Hidrazoni

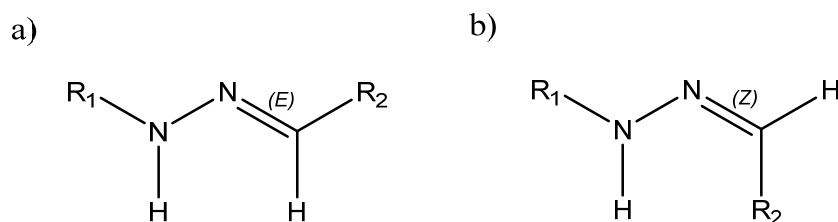
Spojeve opće formule  $R_1R_2C=NNR_3R_4$ , gdje su R alkilne ili arilne skupine ( $R_2$ ,  $R_3$  i  $R_4$  mogu biti vodikovi atomi, dok  $R_4$  može biti i acilna skupina). Nekoliko je mogućih načina pripreme hidrazona. Jedan od njih uključuje Japp-Klingemannovu reakciju (slika 1a)). Također, hidrazone je moguće pripremiti i reakcijom kondenzacije aldehida ili ketona sa supstituiranim hidrazinom, kao i reakcijom aril-halogenida s nesupstituiranim hidrazonima (slika 1).<sup>[4]</sup>



Slika 1. Metode sinteze hidrazona: a) Japp-Klingenmann-ova reakcija, b) kondenzacija aldehida/ketona sa supstituiranim hidrazinom i c) reakcija nesupstituiranog hidrazona i aril-halogenida

Obzirom na njihov jednostavan način pripreme, mogućnost funkcionalizacije C=N–N fragmenta, kao i otpornost prema hidrolizi, ovi sustavi nalaze primjenu u nizu područja od medicinske kemije pa sve do organske sinteze i supramolekulske kemije. Dodatno, valja istaknuti i njihovu ulogu kao liganada u sintezi metaloorganskih materijala.

Zbog mogućnosti rotacije oko C=N veze, ova vrsta spojeva može postojati u obliku dva stereoizomera, *E* i *Z* (slika 2). [5]

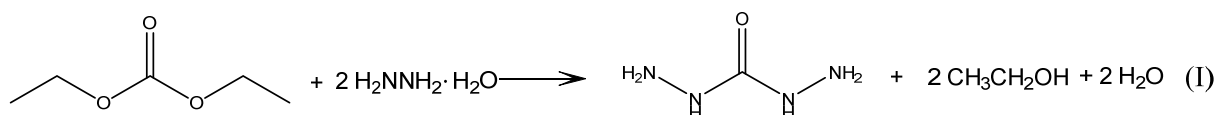


Slika 2. Dijastereoizomeri hidrazona

Iako stabilnost pojedinog izomera ovisi o strukturi samog hidrazona, istraživanja ukazuju kako je u većini slučajeva *E* izomer stabilniji. Međutim, ukoliko struktura hidrazona, točnije njegovog *Z* izomera, omogućuje uspostavljanje povoljnih unutarmolekulskih interakcija poput unutarmolekulske vodikove veze, tada može doći do znatne energijske stabilizacije *Z* izomera u odnosu na *E* izomer.

### 2.2.1. Karbonhidrazidi

Kemija karbonhidrazida ( $\text{NH}_2\text{-NH-C(O)-NH-NH}_2$ ) kao i tiokarbonhidrazida počela se značajnije razvijati krajem 19. stoljeća, nakon otkrića hidrazina. Sinteza karbonhidrazida prvi je put opisana 1894. godine, a radilo se zapravo o hidrazinolizi dietil-karbonata.[5] Ukupna reakcija prikazana je jednadžbom (I).

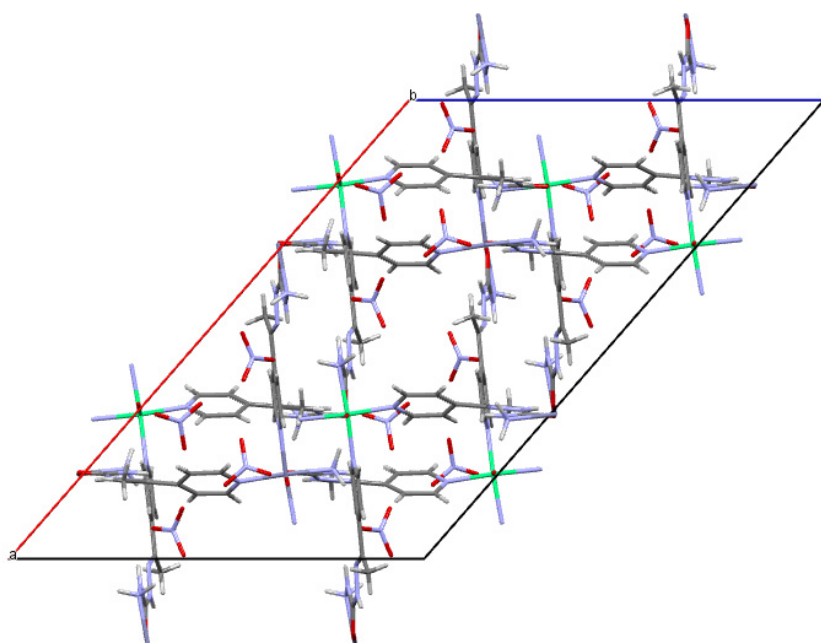


Kemijska svojstva karbonhidrazida i tiokarbonhidrazida prilično su slična, za što su djelomično zaslužne i njihove strukturne karakteristike. Ipak, kemija tiokarbonhidrazida znatno je raznovrsnija, što se može pripisati prisutnosti atoma sumpora u strukturi. Karbonhidrazid je nestabilan u lužnatim i kiselim otopinama te

se duljim stajanjem u istima raspada na ugljikov(IV) oksid i hidrazin.[6] Obzirom da se pri određenim uvjetima može ponašati kao baza, poznat je niz soli u kojima je karbonohidrazid prisutan kao kation. Karbonohidrazid, kao takav, može denaturirati albumin goveđeg seruma kao i DNA.

Karbonohidrazid i njegovi derivati prvenstveno su se koristili pri sintezi različitih heterocikličkih spojeva s dušikom, a tek su kasnije prepoznata i njihova biološka svojstva. Također, važno je istaknuti da ova skupina spojeva ima i značajnu industrijsku primjenu.[7] Moguće ih je dobiti reakcijama kondenzacije karbonohidrazida s odgovarajućim karbonilnim spojem, a literaturno su opisane i reakcije bez korištenja otapala.[8]

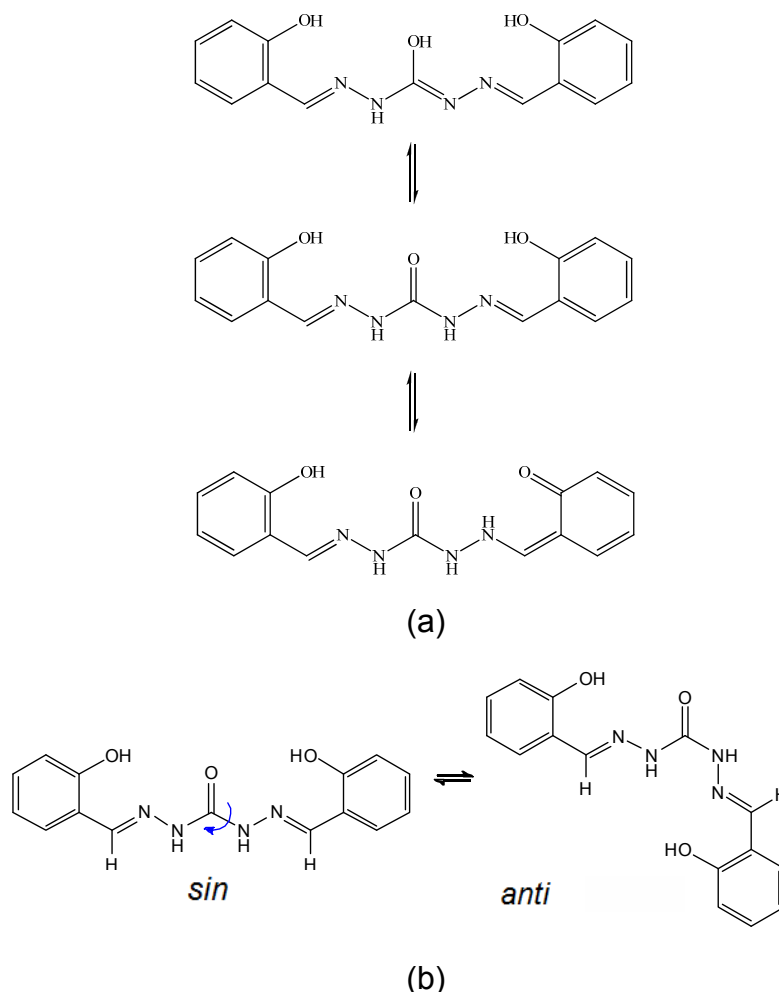
Karbonohidrazid i njegovi derivati mogu tvoriti koordinacijske polimere te biti gradivni elementi metaloorganskih mreža. Tako primjerica  $[(E)-N'-[1-(\text{piridin-4-il})\text{etiliden}]\text{hidrazin karbonohidrazid}]$  s ionima cinka(II) tvori takozvanu meku poroznu mrežu, koju karakterizira visoki stupanj uređenosti, a istovremeno je i veoma fleksibilna (slika 3).[9] Takva struktura posjeduju šupljine u koje se mogu smjestiti manje molekule ili ioni. Zanimljivo je kako prilikom izmjene molekula/iona gosta dolazi do značajnih promjena u svojstvima metalorganske mreže te stoga ovakvi sustavi imaju potencijalnu primjenu kao „pametni“ kemijski senzori.



Slika 3. Kristalna struktura metaloorganske mreže  $[\{\text{Zn}(\text{L})_2\}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{G}]_n$ , gdje L označava  $[(E)-N'-[1-(\text{piridin-4-il})\text{etiliden}]\text{hidrazin karbonohidrazid}]$ , a G molekule gosta, koje se uz nitratne ione nalaze u šupljinama. Shema boja: Zn - zeleno, N - plavo, C - tamno sivo, O - crveno i H - svijetlo sivo.[9]

Strukturne karakteristike karbonohidrazida kao i povoljan raspored funkcionalnih skupina, posebice onih asimetričnih čine ih pogodnim ligandima za pripravu višenuklearnih metaloorganskih spojeva.[10],[11] Ovakve molekule mogu

postojati u keto i u enolnom obliku, a također imaju i značajnu konformacijsku fleksibilnost (slika 4).[12]



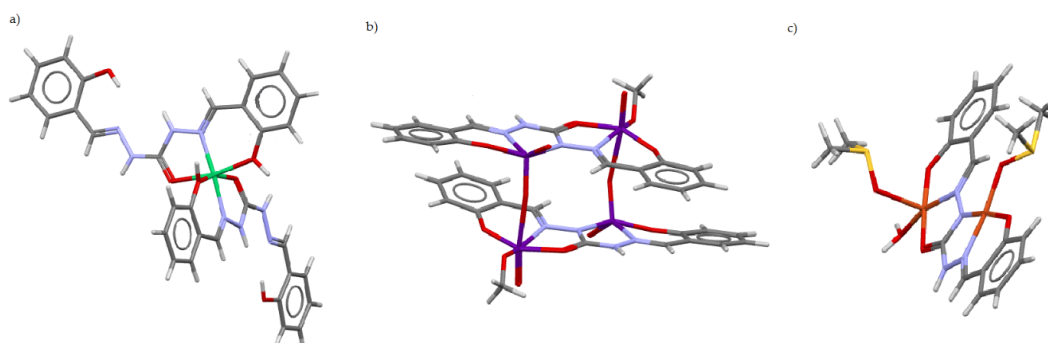
Slika 4. (a) Tautomerni oblici 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida; (b) konformacijski izomeri 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida.[7]

Jedna od prvih opisanih reakcija pripreve asimetričnih karbonohidrazida jest ona koja se odnosi na sintezu 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden) karbonohidrazida stupnjevitom kondenzacijom. Naime, priprava spomenutog spoja provedena je u dva koraka, pri čemu je u prvom pripravljen 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid reakcijom karbonohidrazida i 2-hidroksibenzaldehda.[13] U drugom je koraku piridin-2-karbaldehid u reakciji s 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazidom dao konačni asimetrično disupstituirani derivat, 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-2-ilmetiliden)karbonohidrazid.[14] Važno je naglasiti kako je sintezu asimetričnih spojeva ove vrste potrebno provoditi stupnjevito jer *in situ* reakcije mogu rezultirati nastankom smjese simetričnih i asimetričnih karbonohidrazida.

### 2.3. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s karbonohidrazidima

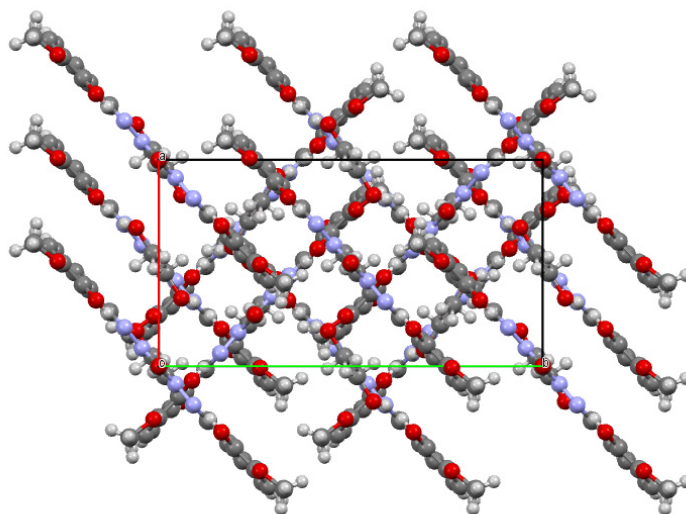
Ovaj će pregled biti ograničen na disupstituirane karbonohidrazide izvedene iz 2-hidroksibenzaldehida te 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida, obzirom da pretraga baze podataka CSD (eng. *Cambridge Structural Database*) nije rezultirala niti jednim kompleksnim spojem piridin-3-karbaldehida i karbonohidrida, već samo odgovarajućim solima. Pri razmatranju načina vezanja spomenutih spojeva valja uzeti u obzir njihove tautomerne, kao i izomerne oblike, u kojima mogu postojati. Tako primjerice 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrid obzirom na karbamidni dio može postojati u dva tautomerna oblika, dok njegove aldehidne podjedinice nude još dodatna dva tautomerna oblika (slika 4(a)). S druge pak strane, uzevši u obzir mogućnost rotacije oko amidne veze karbamidnog fragmenta, 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrid može dati dva konformacijska izomera, *sin* i *anti* (slika 4(b)).

Reakcijski uvjeti, kao i naboj kationa utjecat će i na stupanj deprotonacije karbonohidrida. Ovisno o prirodi i naboju kationa metala karbonohidridi se na njega mogu vezati u mono-, di-, tri- ili tetraanionskom obliku. Pretraga baze podataka dala je svega nekoliko metaloorganskih kompleksa u kojima je kao ligand vezan 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrid. Poznat je kompleks nikla(II) u kojem su dva liganda vezana tridentatno, preko dušikovog atoma imino skupine, karbonilnog kisika i hidroksilne skupine salicilidenskog dijela molekule (slika 5(a)). Također, poznat je tetranuklearni kompleks vanadija(V) gdje su dvije molekule liganda vezane na dvije  $[\text{VO}]^{3+}$  jedinice te na dvije  $[\text{VO}_2]^+$  jedinice tvoreći tako strukturu nalik kvadratu. U spomenutoj je strukturi ligand vezan u trianionskom obliku preko O,N,O, odnosno N,N,O donornih atoma. Koordinacijska geometrija oko dva iona vanadija je kvadratno-piramidalna, a oko druga dva je oktaedarska. 1,5-Bis(2-hidroksi-benziliden)karbonohidrid tvori i dinuklearni kompleks s ionima bakra(II), pri čemu se na dva iona Cu(II) veže na sličan način kao u prethodno opisanom kompleksu vanadija(V). Zanimljivo je uočiti kako je koordinacijska geometrija oko jednog iona bakra(II) kvadratno-bipiramidalna, dok se drugi Cu(II) ion nalazi u kvadratno-planarnom okruženju (slika 5c). [15],[16],[17]



Slika 5. Neki od poznatih primjera metaloorganskih spojeva s 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidridom: a) kompleks Ni(II), b) kompleks V(V), c) kompleks Cu(II). Shema boja: Ni - zeleno, O - crveno, N - plavo, C - tamno sivo, H - svijetlo sivo, V - ljubičasto, Cu - narančasto i S - žuto.

Osim gore spomenutog 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida, u literaturi je opisan i 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazid, čija je kristalna struktura prikazana je na slici 6.

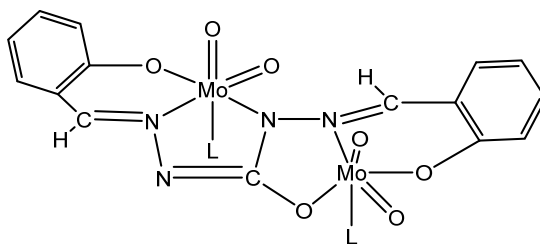


Slika 6. Trodimenzijska supramolekulska mreža nastala udruživanjem jedinki 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazida (pogled duž kristalografske *c*-osi). Shema boja: O - crveno, N - plavo, C - tamnosivo i H - svijetlosivo.

Kako je već bilo spomenuto, kompleksi molibdena(VI) koji sadrže *cis*-[MoO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> jedinku, ovisno o broju i rasporedu donorskih atoma liganda mogu postojati kao mononuklearni, dinuklearni ili pak kao spojevi polimerne strukture. U takvim je kompleksima atom molibdena najčešće u oktaedarskom okruženju. Kada je riječ o kompleksima Mo(VI) s tridentatnim ligandima koji sadrže *cis*-[MoO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> jedinku, kako bi se upotpunila koordinacijska sfera atoma molibdena potreban je dodatni ligand. Taj se dodatni ligand smješta nasuprot jednom od terminalnih kisikovih atoma *cis*-[MoO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> vrste, te ostvaruje labilnu vezu s atomom molibdena. Stoga je takav ligand, pogotovo ako se radi o molekuli otapala, moguće ukloniti termičkim ili mehanokemijskim putem, pri čemu u načelu mogu nastati dva tipa spoja, pentakoordinirani spoj [MoO<sub>2</sub>(L)], ili polimerni produkt [MoO<sub>2</sub>(L)]<sub>n</sub>, gdje L predstavlja tridentatni ligand. [18]

Konačno, valja navesti i primjere kompleksa molibdena(VI) s disupstituiranim karbonohidrazidima. Pretraga dostupne literature otkrila je svega dva kompleksa *cis*-diokskomolibdena(VI) s 1,5-bis(saliciliden)karbonohidrazidom (slika 7). Spomenuti se kompleksi razlikuju jedino u dodatnom ligandu, točnije molekulama otapala vezanim na šesto koordinacijsko mjesto svakog atoma molibdena (slika 7). Kompleksi su dinuklearni te sadrže po dvije *cis*-[MoO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> jedinice. Molekula liganda se na jedan Mo(VI) atom veže putem O,N,N donornih atoma, dok se na drugi veže putem O,N,O donornih atoma. [19]





L= MeOH

L=DMSO

Slika 7. Dinuklearni kompleks Mo(VI) s 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazidom.

Također, valja istaknuti kako s 1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazidom i 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazidom, koji su bili predmetom ovoga istraživanja nije pronađen niti jedan primjer kompleksa Mo(VI).

## 3. Eksperimentalni dio

### 3.1. Materijali i metode

#### 3.1.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

IR spektri snimljeni su na instrumentu Perkin Elmer, Spectrum Two u intervalu od  $450\text{ cm}^{-1}$  do  $4500\text{ cm}^{-1}$  pri razlučenju od  $2\text{ cm}^{-1}$  metodom prigušene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance*; ATR).

#### 3.1.2. Rentgenska strukturna analiza

Difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku prikupljeni su intenziteti refleksa. Mjerenja su provedena na instrumentu (difraktometru) Philips PW 3710 koji koristi Cu- $K\alpha$  zračenje u Bragg-Brentano geometriji. Smrvljeni uzorak nanesen je u tankom sloju na nosač načinjen od jediničnog kristala silicija. Difraktogrami su prikupljeni u kutnom području od  $2\theta = 4^\circ$  do  $2\theta = 40^\circ$ .

Podatci rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu prikupljeni su automatskim difraktometrom *Oxford Diffraction Xcalibur 3* s molibdenskom anodom, grafitnim monokromatorom [valna duljina monokromatskog Mo $K\alpha$  zračenja:  $\lambda(\text{Mo-}K\alpha) = 0,7107\text{ \AA}$ ] te uz CCD detektor *Sapphire3*. Strukturnu analizu jediničnih kristala provela je izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić.

#### 3.1.3. Metode termičke analize

Termogravimetrijska analiza provedena je pomoću instrumenta Mettler-Toledo TGA/SDTA851, pri čemu su korištene posudice načinjene od aluminijske, zapremine  $40\text{ }\mu\text{L}$ . Mjerenja su provedena u struji kisika, u slučaju kompleksnih spojeva Mo(VI), u temperaturnom području od  $25\text{ }^\circ\text{C}$  do  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Kada je riječ o derivatima karbonohidrazida, mjerenja su provedena u struji dušika u temperaturnom području od  $25\text{ }^\circ\text{C}$  do  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Razlikovna pretražna kalorimetrija (eng. *differential scanning calorimetry*; DSC) je provedena na Mettler-Toledo DSC823e kalorimetru. Mjerenja su provedena u struji dušika u temperaturnom području od  $25\text{ }^\circ\text{C}$  –  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Pri analizi su korištene posudice načinjene od aluminijske, zapremine  $40\text{ }\mu\text{L}$ .

## 3.2. Priprava ishodnih spojeva

### 3.2.1. Materijali

Za reakciju priprave spojeva opisanih u ovom radu korištene su sljedeće komercijalno dostupne kemikalije: amonijev heptamolibdat tetrahidrat,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (p.a., Kemika), 2-hidroksibenzaldehid (p.a., Merck), pentan-2,4-dion (p.a., Kemika), 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (p.a., Merck), piridin-3-karbaldehid (p.a., Kemika), metanol (p.a., Carlo Erba), etanol, apsolutni (p.a., Kemika), acetonitril (p.a., Sigma Aldrich), dušična kiselina (p.a., Carlo Erba).

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

Pripravi se vodena otopina amonijeva heptamolibdata tetrahidrata,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3 g u 15 mL vode). Dobivenoj otopini doda se 4 mL pentan-2,4-diona,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , uz snažno miješanje pri čemu otopina treba biti zaštićena od svjetlosti. Otopina se zakiseli 10 %-tnom otopinom dušične kiseline do pH vrijednosti  $\approx 3,5$ . Smjesa se ostavi pola sata u mraku u svrhu potpunijeg taloženja produkta. Nastali žutozeleni produkt se profiltrira preko Büchnerovog lijevka i ispere s 15 mL vode, a potom s nekoliko mL hladnog etanola te ostavi sušiti na zraku zaštićen od svjetlosti. Ovim je postupkom priređeno je 2,93 g ( $\eta = 53\%$ ) spoja  $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ . IR spektar spoja je prikazan na slici I.

IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ :  $\approx 2900$   $\nu(\text{CH}_3)$ ; 1583,1500  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1412  $\delta(\text{CH}_3)$ ; 1357, 1261  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1182  $\delta(\text{C}-\text{H})$ ; 1412  $\delta(\text{CH}_3)$ ; 932, 904  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ .

### 3.2.3. Priprava 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida, $\text{H}_3\text{L}^{\text{sal}}$

*Postupak I.* Karbonohidrazid (0,20 g; 2,22 mmol) se otopi u 15 mL metanola uz miješanje i zagrijavanje. Priređenoj otopini doda se 2-hidroksibenzaldehida (0,27 g; 2,22 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo te uz miješanje na magnetskoj miješalici dva sata. Već nakon nekoliko minuta počinje nastajati bijeli pahuljasti talog. Dobiveni se produkt profiltrira preko Büchnerovog lijevka i ispere s malim volumenom hladnog metanola. Ovim je postupkom priređeno 0,26 g spoja  $\text{H}_3\text{L}^{\text{sal}}$  ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ ;  $\eta = 61\%$ ). IR spektar dobivenog spoja prikazan je na slici II, a difraktogram praha na slici III. Iz matičnice je kristalizirao, u najvećem broju slučajeva, uz manju količinu spomenutog  $\text{H}_3\text{L}^{\text{sal}}$  i spoj bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid monohidrat koji je već opisan u literaturi. [2]

*Postupak II.* Karbonohidrazid (0,115 g; 1,28 mmol) se otopi u 17 mL acetonitrila uz miješanje i zagrijavanje. Priredi se otopina 2-hidroksibenzaldehida (0,156 g; 1,28 mmol) u 3 mL acetonitrila te se doda prethodno pripremljenoj otopini.

Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo te uz miješanje na magnetskoj mješalici dva sata. Po završetku reakcije dobivena je bezbojna otopina koja je ohlađena na sobnu temperaturu i ostavljena u začepjenoj tikvici pri sobnoj temperaturi. Šest dana kasnije iz otopine je nastao bijeli pahuljasti produkt koji je profiltriran. Ovim je postupkom priređeno 0,23 g spoja  $H_3L^{sal}$  ( $C_8H_{10}N_4O_2$ ;  $\eta = 93\%$ ). IR spektar dobivenog spoja prikazan je na slici IV, a difraktogram praha na slici V. Na temelju usporedbe difraktograma praha (slika VI) utvrđeno je da nastaje produkt identičan onom koji je dobiven postupkom I. DSC krivulja spoja  $H_3L^{sal}$  prikazana je na slici VII, a TG krivulja na slici VIII.

IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ :  $\approx 3400\nu(O-H)$ ; 3281, 3240  $\nu(N-H)$ ; 1678  $\nu(C=O)$ ; 1547  $\nu(C=N)$ .

### 3.2.4. Priprava 1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida, $H_4L^{ovan-sal}$

*Postupak I.* 1-(2-Hidroksibenziliden)karbonohidrazid,  $H_3L^{sal}$  (0,50 g; 2,57 mmol) otopi se uz zagrijavanje i miješanje u 70 mL apsolutnog etanola. Zasebno se pripremi otopina 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida (0,40 g; 2,57 mmol) u 4 mL apsolutnog etanola te doda priređenoj otopini  $H_3L^{sal}$ . Dobivena reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo, te uz miješanje na magnetskoj mješalici u trajanju od dva sata. Dobivena žućkasta, bistra otopina ostavi se pri sobnoj temperaturi. Nakon jednog dana iz otopine kristalizira bezbojni produkt koji se profiltrira preko Büchnerovog lijevka te osuši na zraku. Preostala matičnica se upari do polovice početnog volumena prilikom čega iz nje kristalizira dodatna količina spoja. Ovim je postupkom priređeno ukupno 0,55 g spoja  $H_4L^{ovan-sal}$  ( $C_{16}H_{16}N_4O_4$ ;  $\eta = 66\%$ ) čija je molekulska struktura prikazana na slici 8, a kristalna struktura na slici IX. IR spektar dobivenog spoja prikazan je na slici X, a njegov difraktogram praha na slici XI. DSC krivulja spoja  $H_4L^{ovan-sal}$  prikazana je na slici XII, a TG krivulja na slici XIII.

*Postupak II.* 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehid (0,32 g; 2,10 mmol) se otopi u 28 mL apsolutnog etanola uz miješanje i zagrijavanje. Priređenoj otopini doda se  $H_3L^{sal}$  (0,40 g; 2,10 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo te uz miješanje. Već tijekom nekoliko minuta počinje nastajati bijeli pahuljasti talog. Reakcijska smjesa zagrijava se još 30 minuta, te ohladi na sobnu temperaturu. Dobiveni se produkt profiltrira preko Büchnerovog lijevka i ispere s malim volumenom apsolutnog etanola, a matičnica ostavi stajati začepljena. Šest dana kasnije iz matičnice kristalizira još bijelog pahuljastog taloga. Ovim je postupkom priređeno ukupno 0,48 g spoja  $H_4L^{ovan-sal}$  ( $C_{16}H_{16}N_4O_4$ ;  $\eta = 71\%$ ). IR spektar dobivenog spoja prikazan je na slici XIV. Na temelju usporedbe difraktograma praha (slika XV) utvrđeno je da nastaje produkt identičan onom koji je dobiven postupkom I.

*Postupak III.* 1-(2-Hidroksibenziliden)karbonohidrazid,  $H_3L^{sal}$  (0,05 g; 0,26 mmol) otopi se uz zagrijavanje i miješanje u 13 mL metanola. Zasebno se pripremi otopina 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida (0,04 g; 0,26 mmol) u 1 mL metanola te doda priređenoj otopini  $H_3L^{sal}$ . Dobivena reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo, te uz povremeno miješanje dva sata. Dobivena žućkasta, bistra otopina ostavi se pri sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana iz otopine nastaje

bezbojni kristalni produkt koji se profiltrira preko Büchnerovog lijevka te osuši na zraku. Ovim je postupkom priređeno ukupno 0,01 g spoja  $H_4L^{ovan-sal}$  ( $\eta = 8,44\%$ ). IR spektar dobivenog spoja prikazan je na slici XVI. Na temelju usporedbe difraktograma praha (slika XVII) utvrđeno je da nastaje produkt identičan onom koji je dobiven postupkom I.

IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ :  $\approx 3350, 3278, 3195 \nu(O-H), \nu(N-H); 3094 \nu(C-H); 1672 \nu(C=O); 1616 \nu(C=N); 1532, 1466 \nu(C=C)_{ar}; 1250, 1079 \nu(C_{phen}-O), \nu(C-O-C)$ .

### 3.2.5. Priprava 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonhidrazida metanol solvata, $H_2L^{py} \cdot MeOH$

Karbonhidrazid (0,40 g; 4,44 mmol) otopi se u 25 mL metanola uz povremeno miješanje i zagrijavanje. Priredi se otopina piridin-3-karbaldehida (0,48 g; 4,44 mmol) u 3 mL metanola te se doda otopini karbonhidrazida. Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo dva sata. Po završetku reakcije dobivena je bezbojna otopina koja je ostavljena pri sobnoj temperaturi. Bezbojni kristalni produkt je sljedeći dan profiltriran preko Büchnerovog lijevka te osušen na zraku, dok je matičnica ostavljena u frižideru. Nakon nekoliko dana iz matičnice je izolirano još kristalnog produkta. Na ovaj način dobiveno je ukupno 0,54 g spoja  $H_2L^{py} \cdot MeOH$  ( $C_8H_{13}N_5O_2$ ;  $\eta = 58\%$ ). IR spektar dobivenog spoja prikazan je na slici XVIII, a njegov difraktogram praha na slici XIX. DSC krivulja spoja  $H_2L^{py} \cdot MeOH$  prikazana je na slici XX, a TG krivulja na slici XXI. Za potrebe rendgenske strukturne analize, kristali su neposredno prije mjerenja izvađeni iz otopine, a podatci su prikupljeni pri 150 K. Molekulska struktura spoja prikazana je na slici 9, dok mu je kristalna struktura prikazana slici XXII.

IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ :  $\approx 3400 \nu(O-H); 3267 \nu(N-H); 3061 \nu(C-H); 1683 \nu(C=O); 1606 \nu(C=N); 1520, 1482 \nu(C=N), \nu(C=C)_{ar}; 1025 \nu(C-O)_{MeOH}$ .

$w(MeOH, H_2L^{py} \cdot MeOH)_{teorijski} = 15,17\%$ ;

$w(MeOH, H_2L^{py} \cdot MeOH)_{eksperimentalno} = 13,99\%$

### 3.2.6. Priprava 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonhidrazida, $H_3L^{py-sal}$ , i njegove hidratne forme, $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$

*Postupak I.* U okrugloj tikvici priredi se otopina  $H_2L^{py} \cdot MeOH$  (0,12 g; 0,57 mmol) u 5 mL metanola uz zagrijavanje. Dobivenoj otopini doda se otopina pripravljena miješanjem 2-hidroksibenzaldehida (0,07 g; 0,57 mmol) i 3 mL metanola. Priređena reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo dva sata. Po završetku reakcije dobivena je bezbojna otopina, koja je nakon dva dana stajanja pri sobnim uvjetima dala bezbojne kristaliće. Dobiveni materijal je odvojen filtracijom preko Büchnerovog lijevka te osušen na zraku. Na temelju analitičkih podataka (slike XXIII–XXVI) te podataka rentgenske strukturne analize (slika 10a) i

slika XXVII) utvrđeno je da je produkt sastava  $C_{14}H_{13}N_5O_2$  ( $H_3L^{py-sal}$ ), te da ga je dobiveno 0,074 g ( $\eta = 46 \%$ ). Iz matičnice preostale nakon izolacije  $H_3L^{py-sal}$ , dobiveno je još kristalnog materijala za koji je utvrđeno da je fizička smjesa  $H_3L^{py-sal}$  i njegove hidratne forme,  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$ , čiji su kristalići mehanički izdvojeni iz uzorka materijala. IR spektar  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$  prikazan je na slici XXVIII, DSC krivulja spoja  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$  prikazana je na slici XXIX, a TG krivulja na slici XXX. Među kristalićima  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$  pronađeni su oni zadovoljavajuće kvalitete za provedbu rentgenske strukturne analize (slika 10b) i slika XXVII).

*Postupak II.* U okrugloj tikvici priredi se otopina  $H_2L^{py} \cdot MeOH$  (0,12 g; 0,57 mmol) u 10 mL etanola uz zagrijavanje. Dobivenoj otopini doda se otopina pripravljena miješanjem 2-hidroksibenzaldehida (0,07 g; 0,57 mmol) i 3 mL etanola. Priređena reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo dva sata. Po završetku reakcije dobivena je bezbojna otopina, koja je nakon dva dana stajanja pri sobnim uvjetima dala bezbojne kristaliće. Dobiveni materijal je odvojen filtracijom preko Büchnerovog lijevka te osušen na zraku. Na temelju analitičkih podataka (slike XXXI–XXXII) utvrđeno je da se radi o čistom spoju  $H_3L^{py-sal}$  (0,037 g;  $\eta = 23 \%$ ). Iz matičnice preostale nakon izolacije  $H_3L^{py-sal}$ , kristalizirala je kao i slučaju postupka I, fizička smjesa  $H_3L^{py-sal}$  i njegove hidratne forme,  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$  što se može zaključiti usporedbom difraktograma praha dobivene smjese sa difraktogramom čistih formi  $H_3L^{py-sal}$  te  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$  (slika XXXIII).

*Postupak III.* U okrugloj tikvici priredi se otopina piridin-3-karbaldehida (0,15 g; 1,40 mmol) u 20 mL metanola uz zagrijavanje. Dobivenoj otopini doda se  $H_3L^{sal}$  (0,27 g; 1,39 mmol) koji se veoma brzo otopi te nastaje bezbojna prozirna otopina. Priređena reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo dva sata. Po završetku reakcije dobivena je bezbojna otopina, koja je ohlađena na sobnu temperaturu i potom uparena do polovine početnog volumena. Dobiveni kristalni materijal je odvojen filtracijom preko Büchnerovog lijevka te osušen na zraku, a matičnica je ostavljena stajati. Već sljedeći dan iz matičnice nastaje još produkta koji je odvojen filtracijom preko Büchnerovog lijevka te osušen na zraku. Ovim postupkom ukupno je dobiveno 0,08 g produkta. IR spektar spoja prikazan je na slici XXXIV. Na temelju usporedbe difraktograma praha (slika XXXV) utvrđeno je da se radi o fizičkoj smjesi  $H_3L^{py-sal}$  i njegove hidratne forme  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$ .

IR ( $H_3L^{py-sal}$ )  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3450–3100  $\nu(O-H)$ ,  $\nu(N-H)$ ; 3046  $\nu(C_{ar}-H)$ ; 1683  $\nu(C=O)$ ; 1612  $\nu(C=N)$ ; 1532, 1466  $\nu(C \equiv N)$ ,  $\nu(C \equiv C)_{ar}$ ; 1270  $\nu(C_{ph}-O)$ .

IR ( $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$ )  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3459  $\nu(O-H)_{H_2O}$ ; 3350–3100  $\nu(O-H)$ ,  $\nu(N-H)$ ; 3046  $\nu(C_{ar}-H)$ ; 1683  $\nu(C=O)$ ; 1612  $\nu(C=N)$ ; 1532, 1466  $\nu(C \equiv N)$ ,  $\nu(C \equiv C)_{ar}$ ; 1270  $\nu(C_{ph}-O)$ .

$w(H_2O, H_3L^{py} \cdot H_2O)_{računato} = 5,98 \%$ ;

$w(H_2O, H_3L^{py} \cdot H_2O)_{eksperimentalno} = 4,80 \%$

### 3.3. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s asimetričnim karbonohidrazidima

#### 3.3.1. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s $H_4L^{ovan-sal}$

##### 3.3.1.1. Priprava spoja $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]$

Priredi se otopina  $H_4L^{ovan-sal}$  (0,10 g; 0,31 mmol) u 10 mL metanola, koja se zagrijava uz povratno hladilo 45 minuta. Priređenoj otopini doda se  $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$  (0,20 g; 0,62 mmol), pri čemu se reakcijska smjesa unutar nekoliko minuta razbistri te promijeni boju u crvenu. Dobivena se otopina nastavi zagrijavati 2 sata uz povratno hladilo. Hlađenjem, iz otopine kristalizira crvenkasti kristalni produkt, koji je je odvojen filtracijom preko Büchnerovog lijevka te osušen na zraku. Na temelju analitičkih podataka (slike XXXVI–XXXVIII) te podataka rentgenske strukturne analize (slika 11 i slika XXXIX) utvrđeno je kako je riječ o spoju sastava  $C_{18}H_{20}Mo_2N_4O_{10}$  ( $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]$ ), a ovim ga je postupkom priređeno ukupno 0,12 g ( $\eta = 61\%$ ).

IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ :  $\approx 1595 \nu(C=N)$ ; 1221, 1256, 1150,  $\nu(C_{phen}-O)$ ,  $\nu(C-O-C)$ ; 1025  $\nu(C-O)_{MeOH}$ ; 938, 892  $\nu(MoO_2^{2+})_{sim}$ ,  $\nu(MoO_2^{2+})_{asim}$ .

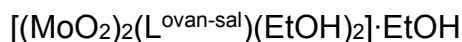
$w(Mo, [(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]_{teorijski} = 29,79\%$ ;  
 $w(Mo, [(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]_{eksperimentalno} = 30,09\%$   
 $w(MeOH, [(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]_{teorijski} = 9,94\%$ ;  
 $w(MeOH, [(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]_{eksperimentalno} = 9,65\%$ .

##### 3.3.1.2. Priprava spojeva $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot EtOH$ i $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot 2EtOH$

U dvogrllu okruglu tikvicu ulije se 15 mL suhog etanola te se kroz sustav propuhuje struja argona oko 10 minuta. Potom se doda  $H_4L^{ovan-sal}$  (0,08 g; 0,24 mmol) te se dobivena suspenzija zagrijava pola sata uz povratno hladilo. Priređenoj suspenziji doda se  $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$  (0,16 g; 0,49 mmol), pri čemu se reakcijska smjesa nakon nekoliko minuta razbistri te promijeni boju u crvenu. Dobivena se otopina nastavi zagrijavati 2 sata uz povratno hladilo, u struji argona. Već tijekom zagrijavanja nataje narančasti kristalni produkt. Manja količina spoja izolirana je iz smjese te ostavljena pri sobnim uvjetima približno sat vremena, nakon čega je uočeno kako kristalići gube prozirnost. Stoga je za potrebe analize materijal izoliran iz reakcijske smjese neposredno prije mjerenja. Na temelju dobivenih analitičkih podataka (slike XL – XLII) te podataka rendgenske strukturne analize (slika 12a) i slika XLIIIa)) utvrđeno je kako je riječ o spoju sastava  $C_{22}H_{30}Mo_2N_4O_{11}$  ( $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot EtOH$ ). Opisanim je postupkom priređeno je 0,06 g spoja ( $\eta = 34\%$ ).

Konačno, valja istaknuti kako su vrlo rijetko, pri opisanim uvjetima kristalizacije, u uzorcima uočeni kristali koji su se morfologijom razlikovali od onih spoja

$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$ . Na temelju podataka difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu utvrđeno je kako se radi o spoju sastava  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$ , odnosno o  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$  (slika 12b) i slika XLIIIb)). Također, valja napomenuti kako usprkos svim naporima, tijekom ovog rada prethodno opisani spoj nije pripremljen u količini koja bi bila dostatna za provedbu dodatnih analitičkih mjerenja.



IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ :  $\approx 3400\text{--}3100$   $\nu(\text{O-H})$ ; 2059, 2971  $\nu(\text{C-H})$ ; 1598  $\nu(\text{C=N})$ ; 1255, 1221  $\nu(\text{C}_{\text{ph-O}})$ ; 1033  $\nu(\text{C-O})_{\text{EtOH}}$ ; 921, 893  $\nu(\text{MoO}_2^{2+})_{\text{sim}}$ ,  $\nu(\text{MoO}_2^{2+})_{\text{asim}}$ .

$w(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH})_{\text{teorijski}} = 26,71 \%$ ;

$w(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH})_{\text{eksperimentalno}} = 27,58 \%$ ;

$w(\text{EtOH}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH})_{\text{teorijski}} = 19,25 \%$ ;

$w(\text{EtOH}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH})_{\text{eksperimentalno}} = 18,95 \%$ .

### 3.3.1.3. Priprava spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$

U okrugloj tikvici pripremi se otopina  $\text{H}_4\text{L}^{\text{ovan-sal}}$  (0,10 g; 0,31 mmol) u 15 mL acetonitrila, uz zagrijavanje, te joj se doda kruti  $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  (0,20 g; 0,61 mmol). Vrlo brzo po dodatku  $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  otopina promijeni boju u žućkastu te odmah počinje nastajati gotovo crni talog. Reakcijska smjesa zagrijava se uz povratno hladilo i povremeno miješanje dva sata. Nastali se talog profiltrira preko Büchnerovog lijevka te osuši na zraku. Ovim postupkom dobiveno je 0,14 g produkta ( $\eta = 78 \%$ ) čija je pretpostavljena molekulska struktura prikazana na slici 12. IR spektar dobivenog spoja prikazan je na slici XLIV, njegov difraktogram praha na slici XLV, TG krivulja na slici XLVI, dok je shematski njegova struktura prikazana na slici 13.

IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 1595  $\nu(\text{C=N})$ ; 1263  $\nu(\text{C}_{\text{ph-O}})$ ; 1091  $\nu(\text{C-O-C})$ ; 911  $\nu(\text{Mo=O})$ ; 793  $\nu(\text{Mo=O} \cdots \text{Mo})$ .

$w(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n)_{\text{teorijski}} = 33,08 \%$ ;

$w(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n)_{\text{eksperimentalno}} = 32,19 \%$ ;



### 3.3.1.4. Izlaganje spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$ parama metanola

Mala količina uzoraka  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$  ( $\approx 2$  mg) stavi se u staklenu epruveticu i smjesti u bočicu koja sadrži oko 1 mL metanola. Bočica se čvrsto zatvori i ostavi pri sobnoj temperaturi. Ovim postupkom dobiven je spoj  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$ . IR spektar dobivenog spoja prikazan je na slici XLVII. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka prikazana je na slici XLVIII.

### 3.3.2. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$

#### 3.3.2.1. Priprava spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$

U okrugloj se tikvici pripravi otopina  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$  (0,10 g; 0,34 mmol) u 10 mL metanola, uz zagrijavanje. Pripravljenoj se otopini doda  $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  (0,11 g; 0,11 g; 0,34 mmol) koji se odmah otopi, a otopina postaje narančasta. Reakcijska smjesa zagrijava se 2 sata uz povratno hladilo i povremeno miješanje. Hlađenjem kristalizira narančasti produkt koji se profiltrira preko Büchnerovog lijevka te osuši na zraku. IR spektar dobivenog spoja prikazan je na slici XLIX, njegov difraktogram praha na slici L, a TG krivulja na slici LI. Ovim je postupkom priređeno 0,0863 g ( $\eta = 58\%$ ) spoja  $[(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$ , čija je molekulska struktura prikazana na slici 14. Kristalna struktura spoja prikazana je na slici LII.

IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3400–2700  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{N-H})$ ; 1605  $\nu(\text{C=N})$ ; 1532, 1466  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{ar}}$ ; 1097  $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$ ; 1023  $\nu(\text{C-O})_{\text{MeOH}}$ ; 940, 914  $\nu(\text{MoO}_2^{2+})_{\text{sim}}$ ,  $\nu(\text{MoO}_2^{2+})_{\text{asim}}$ .

$w(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})])_{\text{rač}} = 21,75\%$ ;

$w(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})])_{\text{exp}} = 22,68\%$ ;

#### 3.3.2.2. Priprava spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})] \cdot 0,61\text{CH}_3\text{CN}]_n$

U okrugloj se tikvici pripravi otopina  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$  (0,10 g; 0,34 mol) u 10 mL acetonitrila, uz zagrijavanje. Pripravljenoj se otopini doda  $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  (0,11 g; 0,34 mmol) koji se odmah otopi, a otopina postaje narančasta. Reakcijska smjesa zagrijava se 2 sata uz povratno hladilo i povremeno miješanje. Ovim postupkom

dobiveno je 0,12 g ( $\eta = 84\%$ ) sitnog tamno crvenog taloga koji se profiltrira. IR spektar spoja prikazan je na slici LIII, a TG krivulja na slici LIV. Analize upućuju da se radi o koordinacijskom polimeru  $[(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})] \cdot 0,61\text{CH}_3\text{CN}]_n$  (slika 15).

IR ( $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$ )  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ :  $\approx 3250 \nu(\text{O-H})$ ; 3064, 3046  $\nu(\text{C-H})$ ; 2209  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ; 1611  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1238  $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$ ; 932, 906  $\nu(\text{MoO}_2^{2+})_{\text{sim}}$ ,  $\nu(\text{MoO}_2^{2+})_{\text{asim}}$ .

$w(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})] \cdot 0,61\text{CH}_3\text{CN}]_n)_{\text{teorijski}} = 21,75\%$ ;

$w(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})] \cdot 0,61\text{CH}_3\text{CN}]_n)_{\text{eksperimentalno}} = 22,68\%$ ;

$w(\text{CH}_3\text{CN}, [(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})] \cdot 0,61\text{CH}_3\text{CN}]_n)_{\text{teorijski}} = 5,77\%$ ;

$w(\text{CH}_3\text{CN}, [(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})] \cdot 0,61\text{CH}_3\text{CN}]_n)_{\text{kspperimentalno}} = 6,51\%$ .

### 3.3.2.3. Termička pretvorba $[(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})] \cdot 0,61\text{CH}_3\text{CN}]_n$ i izlaganje materijala parama otapala

Zagrijavanjem spoja  $[(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})] \cdot 0,61\text{CH}_3\text{CN}]_n$  do 215 °C u kontroliranim uvjetima moguće je ukloniti molekule acetonitrila, koje su prisutne u strukturi. Mala količina tako priređenog materijala ( $\approx 2$  mg) stavi se u staklenu epruvetu i smjesti u bočicu koja sadrži oko 2 mL metanola. Bočica se čvrsto zatvori i ostavi stajati pri sobnoj temperaturi. Nakon sedam dana dobiven je spoj  $[(\text{MoO}_2)(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$ . IR spektar produkta dobivenog zagrijavanjem prikazan je na slici LV, usporedba difraktogram praškastih uzoraka materijala dobivenog zagrijavanjem i izlaganjem parama metanola na slikama LVI – LVIII.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Karbonohidrazidi

U okviru ovoga rada pripremljeni su asimetrični, monosupstituirani derivati karbonohidrazida izvedeni iz 2-hidroksibenzaldehida te piridin-3-karbaldehida. Pripremljeni spojevi korišteni su potom kao prekursori u sintezi disupstituiranih derivata karbonohidrazida, koji su potom ispitani kao ligandi u pripravi kompleksnih spojeva molibdena(VI).

#### 4.1.1. $H_3L^{sal}$

1-(2-Hidroksibenziliden)karbonohidrazid uspješno je pripremljen reakcijom karbonohidrazida i 2-hidroksibenzaldehida u množinskom omjeru 1:1, otopinskom sintezom u metanolu, odnosno u acetonitrilu. Spoj  $H_3L^{sal}$  i njegova sinteza u metanolu prethodno su opisani u literaturi [20], kao i sinteza u acetonitrilu.[7] Iako je produkt pripremljen u znatno boljem iskorištenju reakcijom u acetonitrilu, pri istim je uvjetima ponekad uz  $H_3L^{sal}$  kristalizirao i 1,5-bis(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid monohidrat [20]. Stoga je za potrebe sinteze asimetričnog derivata karbonohidrazida  $H_4L^{ovan-sal}$ , spoj  $H_3L^{sal}$  pripremljen reakcijom u metanolu. Spoj je identificiran na temelju IR spektroskopije, difrakcije rendgenskog zračenja na praškastom uzorku te usporedbe s odgovarajućim literaturnim podacima. U odnosu na IR spektar karbonohidrazida, kojeg karakterizira niz intenzivnih vrpca u području između  $2800\text{ cm}^{-1}$  i  $3400\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju  $\nu(N-H)$ , u spektru  $H_3L^{sal}$  monosupstituiranog hidrazida u spomenutom području prisutno je tek nekoliko apsorpcijskih maksimuma pri  $3281\text{ cm}^{-1}$ ,  $3240\text{ cm}^{-1}$ ,  $2918\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju  $\nu(O-H)$ ,  $\nu(N-H)$  te  $\nu(C-H)$ . Također, u IR spektru  $H_3L^{sal}$  opaža se intenzivna oštra vrpca pri  $1547\text{ cm}^{-1}$  koja nije prisutna u IR spektrima reaktanata, a odgovara  $\nu(C=N)$ .

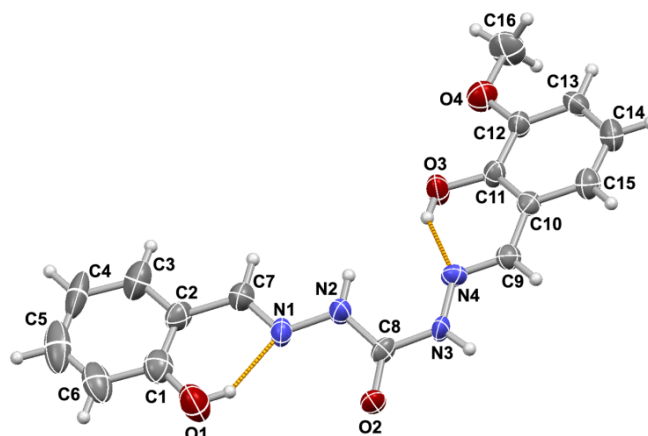
Termičko ponašanje pripremljenog spoja ispitano je razlikovnom pretražnom kalorimetrijom te termogravimetrijskom analizom. Rezultati analiza ukazuju kako je spoj stabilan i ne podliježe termičkoj transformaciji do  $\approx 185\text{ }^\circ\text{C}$  nakon čega nastupa endotermni proces, koji se sudeći prema TG krivulji može povezati s razlaganjem spoja .

#### 4.1.2. $H_4L^{ovan-sal}$

1-(2-Hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid,  $H_4L^{ovan-sal}$ , pripremljen je reakcijom 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida i 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida u množinskom omjeru 1:1 otopinskom sintezom u metanolu uz iskorištenje reakcije od svega 9 %. Mijenjajući redoslijed dodavanja

reaktanata te koristeći etanol kao otapalo, moguće je prirediti produkt identičan onome iz metanola, ali u znatno boljem iskorištenju.

Kristalizacijom iz metanolne otopine pripremljeni su jedinični kristali spoja  $H_4L^{ovan-sal}$ , koji su bili zadovoljavajuće kvalitete za provedbu rendgenske strukturne analize (slika 8). Detaljna analiza duljina veza otkriva kako su obje aldehidne podjedinice molekule prisutne u enol-imino tautomernom obliku, dok se središnji karbamidni dio molekule nalazi u keto obliku. Zanimljivo je uočiti kako  $H_4L^{ovan-sal}$  u čvrstom stanju poprima *anti* konformaciju.



Slika 8. Molekulska struktura spoja  $H_4L^{ovan-sal}$ . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Unutarmolekulske O–H $\cdots$ N vodikove veze istaknute su žutim isprekidanim linijama.

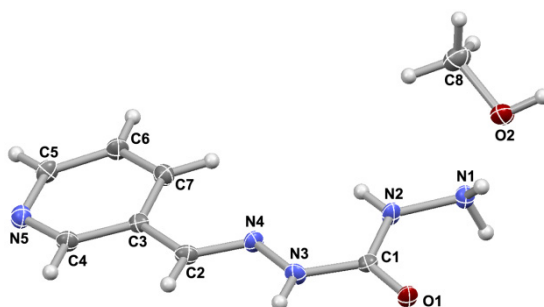
Takva konformacija molekule odražava se na prostorni razmještaj donora i akceptora vodikovih veza. Posljedično, molekule  $H_4L^{ovan-sal}$  se u čvrstom stanju udružuju putem N–H $\cdots$ O vodikove veze u dimere s karakterističnim  $R_2^2(8)$  graf-set motivom. Takvi se dimeri potom povezuju N–H $\cdots$ O vodikovim vezama u beskonačne supramolekulske lance duž kristalografske *a*-osi (slika IX).

U odnosu na IR spektar  $H_3L^{sal}$ , u IR spektru  $H_4L^{ovan-sal}$  opaža se široka vrpca u području  $3500\text{ cm}^{-1} - 2800\text{ cm}^{-1}$ , dok se kod  $H_3L^{sal}$  u ovom području nalazi tek nekoliko apsorpcijskih maksimuma pripisanih  $\nu(O-H)$ ,  $\nu(N-H)$  te  $\nu(C-H)$ . Glavna razlika u spektrima monosupstituiranog karbonohidrazida i disupstituiranog je pojavljivanje vrpce u IR spektru  $H_4L^{ovan-sal}$  pri  $1250\text{ cm}^{-1}$  i  $1079\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju  $\nu(C-O-C)$ , a nisu prisutne u spektru  $H_3L^{sal}$ .

Termičko ponašanje spoja  $H_4L^{ovan-sal}$  ispitano je razlikovnom pretražnom kalorimetrijom u struji dušika te termogravimetrijskom analizom. Rezultati analize ukazuju kako je spoj stabilan do  $\approx 204\text{ }^\circ\text{C}$  nakon čega slijedi endotermni proces koji se može pripisati taljenju spoja ( $207\text{ }^\circ\text{C}$ ), dok daljnjim zagrijavanjem dolazi do razlaganja spoja.

### 4.1.3. $H_2L^{py} \cdot MeOH$

1-(Piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid metanol solvat,  $H_2L^{py} \cdot MeOH$ , priređen je reakcijom kondenzacije karbonohidrazida i piridin-3-karbaldehida u množinskom omjeru 1:1 „klasičnom“ otopinskom sintezom u metanolu. Dobiveni su krhki i bezbojni pločasti kristali, koji su duljim stajanjem na zraku gubili prozirnost. Stoga je rendgenska strukturna analiza provedena pri niskoj temperaturi, kako bi se osigurala stabilnost kristala tijekom prikupljanja podataka. Provedena je analiza pokazala kako se radi o monosupstituiranom karbonohidrazidu u čijoj se kristalnoj strukturi nalazi još i molekula metanola (slika 9). Razmatrajući molekulsku strukturu spoja može se uočiti kako je i ovdje, kao i u slučaju  $H_4L^{ovan-sal}$  centralni karbamidni dio molekule prisutan u keto obliku, dok molekula također poprima *anti* konformaciju.



Slika 9. Molekulska struktura spoja  $H_2L^{py} \cdot MeOH$ . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

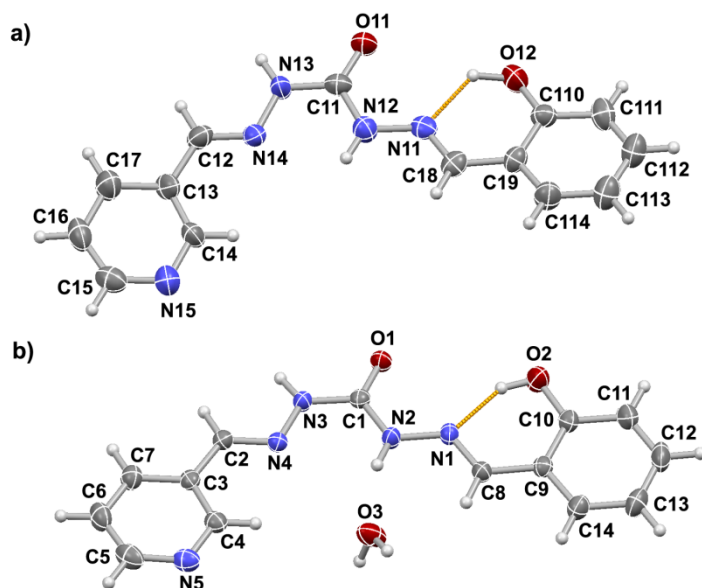
Molekule  $H_2L^{py}$  u čvrstom stanju udružuju se putem  $N-H \cdots N$  te  $N-H \cdots O$  vodikovih veza duž kristalografske *b*-osi u beskonačne supramolekulske lance, koji se potom povezuju vodikovim vezama  $N-H \cdots O$  i  $O-H \cdots N$  tipa u kompleksnu kristalnu strukturu (slika XXII).

U odnosu na IR spektar karbohidrazida, kojeg karakterizira niz intenzivnih vrpca u području između  $2800\text{ cm}^{-1}$  i  $3400\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju  $\nu(N-H)$ , u spektru  $H_2L^{py} \cdot MeOH$ , monosupstituiranog hidrazida, u spomenutom području prisutan je široki apsorpcijski maksimum srednjeg do slabog inteziteta koji odgovara  $\nu(O-H)$ ,  $\nu(N-H)$  te  $\nu(C-H)$ . Također, u IR spektru  $H_2L^{py} \cdot MeOH$  opaža se intezivna oštra vrpca pri  $1606\text{ cm}^{-1}$  koja nije prisutna u IR spektrima reaktanata, a odgovara  $\nu(C=N)$ .

Temorgravimetrijska analiza u kombinaciji s razlikovnom pretražnom kalorimetrijom ukazuje kako je  $H_2L^{py} \cdot MeOH$  stabilan do  $\approx 75\text{ }^\circ\text{C}$ , nakon čega slijedi endotermni proces s gubitkom mase od 13,99 %, koji se povezuje s gubitkom molekula metanola iz strukture. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do taljenja te razlaganja spoja.

#### 4.1.4. $H_3L^{py-sal}$ i $H_3L^{py-sal}\cdot H_2O$

Reakcijom 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrida metanol solvata,  $H_2L^{py}\cdot MeOH$  i 2-hidroksibenzaldehida u metanolu kao i u etanolu nastaje spoj 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrid,  $H_3L^{py-sal}$ . Iz metanolne kao i iz etanolne otopine prvo kristalizira *anhidro* forma, odnosno  $H_3L^{py-sal}$ , dok su matičnice u oba slučaja davale smjese  $H_3L^{py-sal}$  i  $H_3L^{py-sal}\cdot H_2O$ . Reakcijom piridin-3-karbaldehida i  $H_3L^{sal}$  u etanolu nastaje smjesa  $H_3L^{py-sal}$  i njegove hidratne forme. Molekulske strukture obje forme prikazane su na slici 10.



Slika 10. Molekulske strukture: a)  $H_3L^{py-sal}$ , i b)  $H_3L^{py-sal}\cdot H_2O$ . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Radi preglednosti, u prikazu pod a) prikazana je samo jedna od dviju molekula koje čine asimetričnu jedinku. Unutarmolekulske O–H...N vodikove veze istaknute su žutim isprekidanim linijama.

Usporebom kristalnih struktura  $H_3L^{py-sal}$  i  $H_3L^{py-sal}\cdot H_2O$ , može se zaključiti kako prisutnost molekula vode u strukturi  $H_3L^{py-sal}\cdot H_2O$  znatno utječe na motive vodikovih veza. U  $H_3L^{py-sal}$ , molekule se putem N–H...O vodikovih veza udružuju u dimere, koji se potom povezuju N–H...N(py) vodikovim vezama u beskonačne supramolekulske lance duž kristalografske *a*-osi (slika XXVII a) i b)). I u strukturi  $H_3L^{py-sal}\cdot H_2O$ , opažaju se dimeri ostvareni putem N–H...O vodikovih veza. No za razliku od kristalne strukture  $H_3L^{py-sal}$ , u strukturi  $H_3L^{py-sal}\cdot H_2O$  molekule vode imaju ulogu svojevrsnih prenosnica te putem O–H...N i O–H...O vodikovih veza povezuju molekule  $H_3L^{py-sal}$  tvoreći beskonačne supramolekulske lance (slika XXVII c)).

Iz smjese kristala dobivenih iz metanolne matičnice uspješno su odvojeni kristalići čiste hidratne forme,  $H_3L^{py-sal}\cdot H_2O$ , koji su analizirani IR spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom. Proučavanjem TG krivulje  $H_3L^{py-sal}\cdot H_2O$  (slika XXVI)

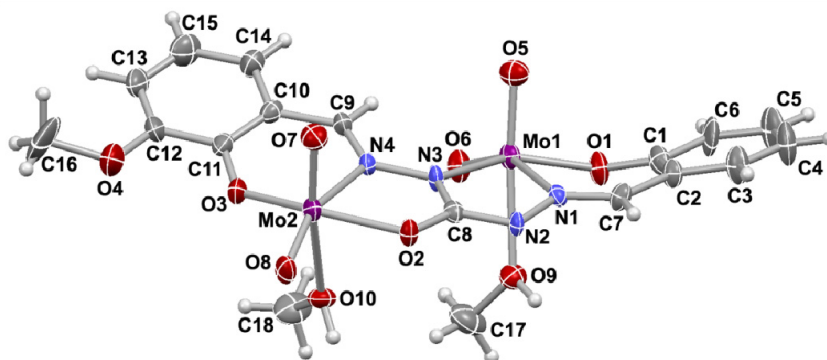
može se zaključiti kako se prvi korak termičkog raspada, popraćen gubitkom mase od 4,80 %, zbiva u temperaturnom području od  $\approx 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $\approx 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nakon čega zaostaje stabilna faza koja tek pri  $\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  podliježe daljnjim transformacijama. Na temelju usporedbe SDTA krivulje  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (slika XXX) te DSC krivulje  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$  (slika XXV), moglo bi se zaključiti kako prvi korak razlaganja  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}\cdot\text{H}_2\text{O}$  odgovara gubitku jedne molekule vode po jedinki spoja ( $w(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}\cdot\text{H}_2\text{O})_{\text{teor}} = 5,98\%$ ). Kako bi se ispitala mogućnost dobivanja *anhidro* forme,  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$ , zagrijavanjem  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , isti je zagrijan do  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a dobivenom ostatku je prikupljen difraktogram praha. Usporedbom difraktogramâ praha,  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$  i vrste dobivene nakon zagrijavanja do  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (slika LIX), može se zaključiti da zagrijavanjem  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}\cdot\text{H}_2\text{O}$  većinski nastaje  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$ , ali ne sasvim čist. Obzirom da DSC krivulja  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$  ne otkriva ikakve transformacije u navedenom temperaturnom području, spomenuti bi rezultati mogli ukazivati na postojanje dodatne *anhidro* forme spoja  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$ , koja pri istraženim sintetskim, odnosno kristalizacijskim uvjetima, nije uočena.

IR spektri spojeva  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$  i  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}\cdot\text{H}_2\text{O}$  gotovo u potpunosti je isti. Razlika se opaža pri  $\approx 3500\text{ cm}^{-1}$  što je posljedica prisutnosti kristalne molekule vode u strukturi  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Naime u spektru  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dolazi do pojave dodatne vrpce pri  $3459\text{ cm}^{-1}$  što se pripisuje vibraciji O–H skupina molekule vode, koje se nalaze u kristalnoj rešetki spomenutog spoja.

## 4.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s asimetričnim karbonohidrazidima

### 4.2.1. $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$

Spoj  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$  pripremljen je reakcijom 1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida,  $\text{H}_4\text{L}^{\text{ovan-sal}}$ , i dioksobis-(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI),  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , u množinskom omjeru 1:2 otopinskom sintezom u metanolu. Pripremljen je u obliku narančastih, štapićastih kristala, zadovoljavajuće kvalitete za provedbu rentgenske strukturne analize, koja je pokazala kako je riječ o asimetričnom dinuklearnom kompleksu molibdena(VI) (slika 11).



Slika 11. Molekulska struktura spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$ . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

U prikazanoj kompleksnoj jedinici dva atoma molibdena nalaze se u različitom koordinacijskom okruženju, uzimajući u obzir donorske skupine samog liganda. 2-Hidroksibenzilidenska (salicidenska) podjedinica liganda, koji je u kompleksu vezan u tetraanionskom obliku enolne forme obzirom na centralni karbamidni dio, veže atom molibdena (Mo1, slika 11) preko N, N, O donornih atoma. Suprotno tome, 2-hidroksi-3-metoksibenzilidenska (*o*-vanilinska) podjedinica liganda ponaša se kao O, N, O ligand (Mo2, slika 11). Dodatno, valja istaknuti kako je salicidenski dio liganda prisutan u anionskom obliku enol-imino forme, slično kao i njegov *o*-vanilinski dio. Koordinacijska sfera atoma molibdena u oba je slučaja upotpunjena terminalnim *okso* ligandima i dvjema molekulama metanola smještenim u međusobnom *cis* položaju, definirajući tako deformirano oktaedarsko okruženje oko svakog atoma molibdena. Molekulska struktura kompleksa  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$ , točnije raspored potencijalnih donora i akceptora vodikovih veza, odražava se na način udruživanja kompleksnih jedinica u čvrstom stanju. Opaženi *cis* raspored molekula metanola, vezanih na šesto koordinacijsko mjesto svakog od dva atoma molibdena, uvjetuje povezivanje jedinica u čvrstom stanju putem O–H $\cdots$ O i O–H $\cdots$ N vodikovih veza u dimere, koji se potom u kristalnoj strukturi povezuju preko C–H $\cdots$ O interakcija (slika XXXIX).

U IR spektru kompleksnog spoja (slika XXXVI), u usporedbi sa spektrom slobodnog liganda (slika X), opaža se vrpca pri  $\approx 3500 \text{ cm}^{-1}$  (vibracije istežanja koordiniranog metanola), dok izostaju vrpce  $\nu(\text{O–H})$ ,  $\nu(\text{N–H})$  karakteristične za spektar liganda  $\text{H}_4\text{L}^{\text{ovan-sal}}$ . Također, vrpca koja odgovara istežanju C=O veze, a koja se u spektru  $\text{H}_4\text{L}^{\text{ovan-sal}}$  nalazi pri  $1672 \text{ cm}^{-1}$ , u spektru kompleksa u potpunosti izostaje dok se pojavljuje intenzivna vrpca pri  $1595 \text{ cm}^{-1}$ , koja odgovaraju istežanju C=N veze koordiniranog liganda. Dodatno, valja istaknuti kako se u IR spektru kompleksa opažaju vrpce pri  $938 \text{ cm}^{-1}$  te  $892 \text{ cm}^{-1}$ , a koje odgovaraju  $\nu_{\text{sim}}(\text{MoO}_2^{2+})$  te  $\nu_{\text{asim}}(\text{MoO}_2^{2+})$ . Vrpce koje odgovaraju  $\nu(\text{C–O–C})$  te  $\nu(\text{C}_{\text{phen}}\text{–O})$  gotovo se u potpunosti preklapaju.

Termičko ponašanje spoja ispitano je termogravimetrijskom analizom (slika XXXVIII). Iz TG krivulje vidljivo je kako je kompleks stabilan do  $\approx 120 \text{ }^\circ\text{C}$ , gdje

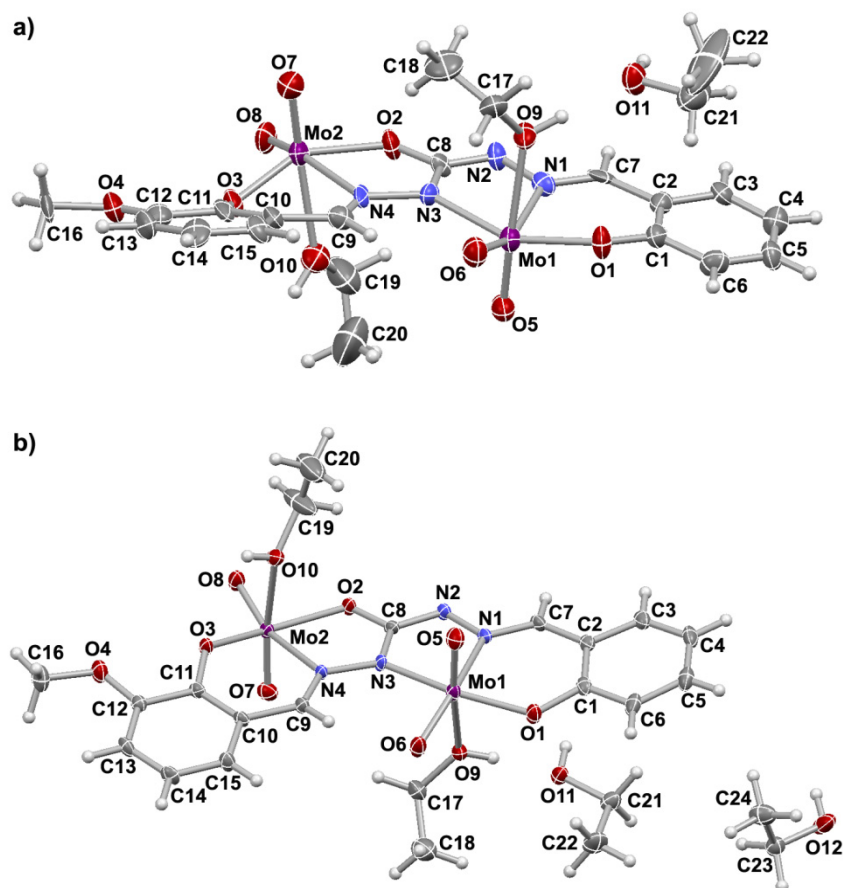


započinje endoterman proces povezan sa gubitkom mase od 9,65 %. Obzirom na strukturne karakteristike spoja i slaganje s teorijski računatom vrijednosti za maseni udio metanola u spoju, koji iznosi 9,94 %, ovaj termički događaj može se pripisati gubitku dviju koordiniranih molekula metanola. Preostala tri koraka razlaganja kompleksa, od kojih su dva veoma bliska, a sva tri egzotermna, procesi su postupnog razlaganja liganda, dok kao konačni produkt razlaganja zaostaje molibdenov(VI) oksid.

#### 4.2.2. $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2]\cdot\text{EtOH}$ i $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2]\cdot 2\text{EtOH}$

Kompleksni spojevi  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2]\cdot\text{EtOH}$  i  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2]\cdot 2\text{EtOH}$  pripremljeni su reakcijom  $\text{H}_4\text{L}^{\text{ovan-sal}}$  i  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  u množinskom omjeru 1:2 otopinskom sintezom u etanolu. Pri tome treba naglasiti kako je reakcija provedena u struji argona, a kao otapalo je korišten suhi etanol. Naime, preliminarne sinteze su pokazale kako provođenje sinteze pri sobnim uvjetima ne pogoduje nastanku gore navedenih spojeva, već polimernog produkta  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$ , čije su karakteristike kao i postupak pripreme detaljno opisani u poglavljima 3.3.1.3. i 4.2.3.

Pri gore opisanim uvjetima najčešće je isključivo kristalizirao spoj  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2]\cdot\text{EtOH}$ , u obliku krhkih, narančastih štapićastih kristala. Međutim, vrlo rijetko, pri opisanim uvjetima kristalizacije, u uzorcima su uočeni narančasti, pločasti kristali koji su izlaganjem sobnim uvjetima vrlo brzo gubili prozirnost. Na temelju podataka difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu za oba uzorka utvrđeno je kako se radi o različitim solvatima spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2]$ , točnije  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2]\cdot\text{EtOH}$  i  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2]\cdot 2\text{EtOH}$ . Njihove molekulske strukture prikazane su na slici 12.



Slika 12. Molekulske strukture spojeva: a)  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$ , te b)  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

U oba slučaja riječ je o asimetričnim dinuklearnim kompleksima molibdena(VI), u kojima je  $\text{H}_4\text{L}^{\text{ovan-sal}}$  vezan kao tetraanionski, heksadentatni ligand čiji se centralni karbamidni dio nalazi u enolnoj formi, dok su salicilidenska kao i *o*-vanilinska podjedinica prisutne u deprotoniranom obliku enol-imino tautomerne forme. Slično kao i slučaju  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$ , *o*-vanilinska podjedinica liganda veže se putem O, N, O donornih atoma, dok se salicilidenska podjedinica veže preko N, N, O atoma. Koordinacijska sfera atoma molibdena upotpunjena je terminalnim okso ligandima i dvjema molekulama etanola (po jedna na svakom metalnom centru), koje se u oba slučaja nalaze u međusobnom *trans* položaju, uzimajući u obzir ravninu liganda. Razmještaj koordiniranih molekula etanola, kao i različiti udio kristalizacijskog etanola u kristalnoj rešetci odražava se na kristalnu strukturu spojeva, gdje se kompleksne jedinice i molekule etanola udružuju O–H $\cdots$ O i O–H $\cdots$ N vodikovim vezama u beskonačne supramolekulske lance (slika XLIII).

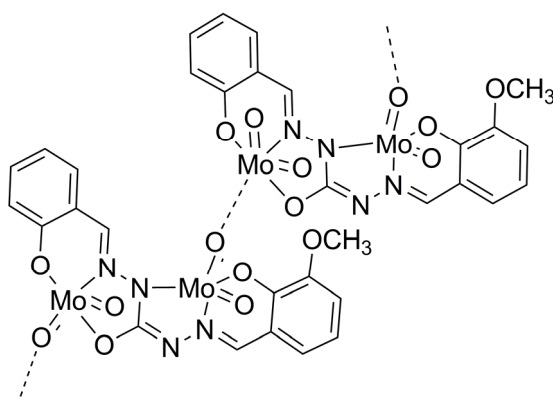
Usporedbom IR spektra kompleksa  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$  (slika XL) i slobodnog liganda (slika X) razlika je vidljiva pri  $3449 \text{ cm}^{-1}$ , gdje se u IR spektru kompleksa javlja uska vrpca koja odgovara  $\nu(\text{O–H})$  molekule kristalnog etanola, a

nije prisutna u spektru slobodnog liganda. Također, vrpca koja odgovara istezanju C=O veze, a koja se u spektru H<sub>4</sub>L<sup>ovan-sal</sup> nalazi pri 1672 cm<sup>-1</sup>, u spektru kompleksa u potpunosti izostaje. Valja istaknuti kako se u IR spektru kompleksa opažaju vrpce pri 921 cm<sup>-1</sup> te 893 cm<sup>-1</sup> koje odgovaraju  $\nu_{\text{sim}}(\text{MoO}_2^{2+})$  te  $\nu_{\text{asim}}(\text{MoO}_2^{2+})$ . Usporedbom IR spektra metanolnog kompleksa, [(MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L<sup>ovan-sal</sup>)(MeOH)<sub>2</sub>], i etanolnog, [(MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L<sup>ovan-sal</sup>)(EtOH)<sub>2</sub>]·EtOH vidljivo je da su spomenuti dosta slični. Od značajnih razlika može se izdvojiti vrpca u spektru [(MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L<sup>ovan-sal</sup>)(EtOH)<sub>2</sub>]·EtOH koja u spektru metanolnog kompleksa izostaje, a javlja se pri 3449 cm<sup>-1</sup> te odgovara vibraciji O–H veze molekule kristalnog etanola.

Obzirom da spoj [(MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L<sup>ovan-sal</sup>)(EtOH)<sub>2</sub>]·2EtOH, kako je već bilo spomenuto, nije pripremljen u dostatnim količinama za analize, termogravimetrijska analiza provedena je samo na spoju [(MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L<sup>ovan-sal</sup>)(EtOH)<sub>2</sub>]·EtOH. Iz TG krivulje (slika XLII) vidljivo je kako je kompleks stabilan do ≈ 46 °C gdje počinje endoterman proces povezan sa gubitkom mase od 18,95 %, koji se može pripisati gubitku i kristalizacijskog i kordiniranog etanola. Preostala dva egzotermna koraka povezana su sa razlaganjem liganda, dok kao konačni produkt raspada kompleksa zaostaje molibdenov(VI) oksid.

#### 4.2.3. [(MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L<sup>ovan-sal</sup>)<sub>n</sub>]

Reakcijom H<sub>4</sub>L<sup>ovan-sal</sup> i [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] u stehiometrijskom omjeru 1:2 u acetonitrilu, dobiven je tamni, gotovo crni, sitnokristalni produkt. Iako kristalići priređenog spoja nisu bili zadovoljavajuće kvalitete za rentgensku strukturnu analizu, na temelju termogravimetrijske analize kao i IR spektroskopije utvrđeno je kako se radi o produktu polimerne strukture, koja je shematski prikazana na slici 13.



Slika 13. Pretpostpostavljena struktura polimernog produkta [(MoO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L<sup>ovan-sal</sup>)<sub>n</sub>]

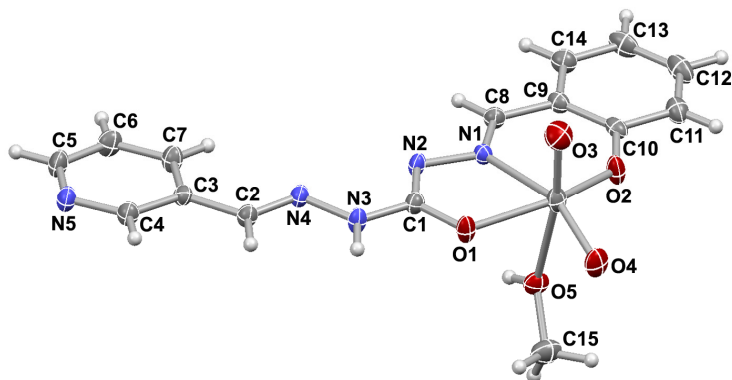
Kada je riječ o kompleksima molibdena(VI) koji sadrže {MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> jedinku, uobičajeno je da u odsustvu odgovarajućeg donora za šesto koordinacijsko mjesto dolazi do udruživanja pentakoordiniranih jedinki u dimerne ili u polimerne vrste.

Polimerna struktura nastaje udruživanjem susjednih (monomernih) jedinki putem  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}(=\text{O})$  interakcija. Polimerne se jedinice od monomernih jasno mogu razlikovati prema njihovom IR spektru. Naime, dok spektar monomernih jedinki karakterizira oštri dublet u području oko  $900\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ , koji se pripisuje simetričnom i asimetričnom istezanju  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jedinice, u IR spektru polimera on izostaje. Točnije, IR spektar polimera karakterizira samo jedna oštra vrpca u području oko  $900\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  te se dodatno javlja široka vrpca između  $700$  i  $800\text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje vibraciji istezanja  $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}$ . U IR spektru pripremljenog spoja (slika XLIV) uočavaju se dvije vrpce u području između  $900$  i  $950\text{ cm}^{-1}$  te se opaža široka vrpca pri  $793\text{ cm}^{-1}$ . Navedene spektralne karakteristike u skladu su s predloženom strukturom sa slike 13. Naime, svaki od dva vezana atoma molibdena nalazi se u različitom koordinacijskom okruženju te je i očekivana pojava dvije vrpce u području između  $900$  i  $950\text{ cm}^{-1}$ , dok vrpca pri  $\approx 800\text{ cm}^{-1}$  upućuje na polimernu strukturu spoja.

Termičko ponašanje spoja ispitano je termogravimetrijskom analizom koja ukazuje kako je  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$  stabilan do  $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$ , nakon čega slijede dva egzotermna koraka povezana s razlaganjem liganda (slika XLVII), dok kao konačni produkt raspada kompleksa zaostaje molibdenov(VI) oksid. U usporedbi s metanolnim,  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$  (slika XXXVIII), i etanolnim kompleksom,  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2]\cdot\text{EtOH}$  (slika XLII), vidljivo je kako se spomenuti kompleksi termički razlažu u tri koraka, dok se kompleks  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$  termički razlaže u dva koraka, te su stabilni do bitno nižih temperatura. Prvi termički događaj pri razlaganju metanolnog i etanolnog spoja je endoterman, te je povezan sa gubitkom molekula alkohola prisutnih u strukturi. Obzirom da kompleks  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$  u svojoj strukturi nema molekula otapala, svi gubitci mase pri termogravimetrijskoj analizi posljedica su raspada organskog liganda.

#### 4.2.4. $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$

Reakcijom 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida,  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$ , i dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI),  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , u množinskom omjeru 1:1 u metanolu priređen je spoj  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$  u iskorištenju od 58 %. Ovim načinom dobiven je narančasti kristalni produkt, čiji su jedinični kristali bili zadovoljavajuće kvalitete za provedbu rentgenske strukturne analize. Ista je pokazala kako je riječ o mononuklearnom kompleksnom spoju u kojem je asimetrični ligand vezan u svom dianionskom obliku,  $(\text{HL}^{\text{py-sal}})^{2-}$  na atom molibdena. Točnije, ligand je vezan putem svojih O,N,O donornih atoma (slika 14) na molibdenov atom  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jedinice, pri čemu šesto koordinacijsko mjesto atoma molibdena upotpunjuje kisikov atom molekule metanola. Važno je istaknuti, kako u ovom slučaju, za razliku od kompleksa s  $\text{H}_4\text{L}^{\text{ovan-sal}}$  kao ligandom, samo jedna podjedinica liganda je „aktivna“ za vezanje. Naime, kao što je vidljivo sa slike 14, samo 2-hidroksibenzilidenska podjedinica liganda sudjeluje u vezanju na atom molibdena, dok njegova piridin-3-ilmetilidenska podjedinica ostaje u neutralnom obliku.



Slika 14. Molekulska struktura spoja  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$ . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Obzirom na broj mogućih donora i akceptora vodikove veze, u kristalnoj se strukturi spoja  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$  opaža bogatstvo uzoraka vodikovih veza. Moglo bi se reći kako se jedinke putem  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  vodikovih veza, ostvarenih između koordiniranih molekula metanola i dušikovog atoma središnjeg karbamidnog dijela, udružuju u dimere koji se potom povezuju u supramolekulske slojeve preko  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  vodikovih veza (slika LII).

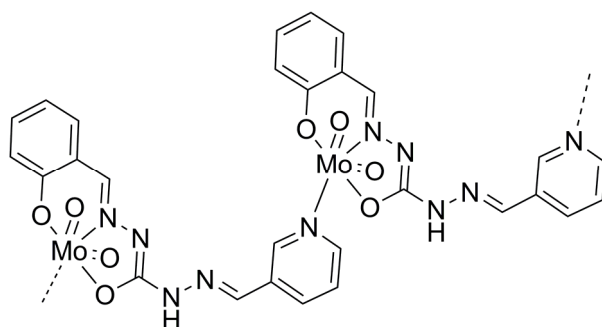
IR spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$  (slika L) značajno se razlikuje od spektra slobodnog liganda,  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$  (slika XXIII). U području od  $\approx 3500\text{ cm}^{-1}$  do  $\approx 3000\text{ cm}^{-1}$  u IR spektru liganda javlja se nekoliko apsorpcijskih maksimuma koji odgovaraju  $\nu(\text{O}-\text{H})$  i  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , dok se u IR spektru kompleksnog spoja opažaju samo one koje odgovaraju  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , obzirom da se ligand upravo preko hidroksilnog kisika koordinira na molibdenov atom. Vrpca koja odgovara istežanju  $\text{C}=\text{O}$  veze, a koja se u IR spektru  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}}$  nalazi pri  $1683\text{ cm}^{-1}$ , u spektru kompleksnog spoja u potpunosti izostaje. Valja istaknuti kako se u IR spektru kompleksa opažaju vrpce pri  $940\text{ cm}^{-1}$  te  $914\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju  $\nu_{\text{sim}}(\text{MoO}_2^{2+})$  te  $\nu_{\text{asim}}(\text{MoO}_2^{2+})$ .

Konačno, valja se i osvrnuti na termičko ponašanje spoja  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$ . Odgovarajuće TG, SDTA i DTG krivulje (slika LI) ukazuju kako je ispitivani spoj stabilan do  $\approx 170\text{ }^\circ\text{C}$ , nakon čega slijedi endotermni proces popraćen gubitkom mase od 7,7 %. Taj je proces moguće povezati s gubitkom molekula metanola, a odmah nakon njega slijedi egzotermni proces, koji se može pripisati jednom od koraka razlaganju liganda. Nakon toga slijedi još nekoliko koraka povezanih s razlaganjem liganda, dok kao konačni produkt raspada zaostaje molibdenov(VI) oksid,  $\text{MoO}_3$ .

#### 4.2.5. $[MoO_2(HL^{py-sal}) \cdot 0,61 CH_3CN]_n$

Reakcijom  $H_3L^{py-sal}$  i  $[MoO_2(acac)_2]$  u množinskom omjeru 1:1 u acetonitrilu dobiven je sitni crvenkastosmeđi produkt čiji kristali nisu bili dovoljno kvalitetni da bi se na njima provela rendgenska strukturalna analiza. Stoga je produkt analiziran te identificiran kombinacijom IR spektroskopije, termogravimetrijske analize i difrakcije rendgenskog zračenja na praškastom uzorku. IR spektar priređenog produkta (slika LIII) karakteriziraju vrpce pri  $\approx 3000\text{ cm}^{-1}$  koje se pripisuju vibracijama istezanja N–H skupine. Nadalje, vrpca vrlo slabog intenziteta koja se opaža pri  $2209\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji istezanja  $C\equiv N$  skupine. Konačno, vrpce pri  $932\text{ cm}^{-1}$  te  $906\text{ cm}^{-1}$  ukazuju na postojanje  $\{MoO_2\}^{2+}$ , te na činjenicu da ista ne sudjeluje u polimerizaciji. Naime, kada bi  $\{MoO_2\}^{2+}$  skupina, točnije, jedan od njenih kisikovih atoma, bila uključena u polimerizaciju očekivana bi bila vrpca između  $700$  i  $800\text{ cm}^{-1}$  uzrokovana istezanjem  $Mo=O\cdots Mo$ , kako je detaljno opisano u poglavlju 4.2.3.

Obzirom na strukturu spoja  $[MoO_2(HL^{py-sal})(MeOH)]$ , prikazanog na slici 14, moguće je pretpostaviti kako je i u ovom spoju  $H_3L^{py-sal}$  vezan u svom dianionskom obliku enolne forme. Obzirom na karakteristične vrpce opažene u IR spektru spoja (slika LIII), dvije su strukture bile moguće za pretpostaviti. Jedna od njih jest ona u kojoj je na šesto koordinacijsko mjesto molibdena vezana molekula acetonitrila, dok je druga ona u kojoj je na to mjesto vezan dušikov atom piridinskog supstituenta samog liganda. Kako bi se zaključilo o kojem je strukturnom tipu uistinu riječ, priređeni je spoj podvrgnut termogravimetrijskoj analizi. TG krivulja spoja (slika LIV) upućuje kako se prvi termički proces zbiva u temperaturnom rasponu od približno  $65\text{ }^\circ\text{C}$  do  $200\text{ }^\circ\text{C}$  te je popraćen gubitkom mase od  $6,52\%$ . Ovaj se termički događaj povezuje s gubitkom acetonitrila koji se nalazi u strukturi dobivenog polimera, a račun ukazuje da se po formulskoj jedinki kompleksa nalazi  $0,61$  molekula acetonitrila. Ovaj je zaključak potvrđen i IR spektroskopijom koja je otkrila kako „izlaskom“ molekule acetonitrila ne dolazi do značajnih strukturnih promjena na molekularnoj razini (slika LV). Kako bi se ispitalo dolazi li do promjena u kristalnoj strukturi spoja uslijed gubitka acetonitrila, uzorak je spoja zagrijan kontrolirano do  $215\text{ }^\circ\text{C}$ . Usporedbom difraktogramama praha ishodnog spoja i onog kojem je uklonjen acetonitril zagrijavanjem (slika LVI), vidljivo je da struktura tvorevine ostaje gotovo ista, što upućuje da je acetonitril prisutan kao kristalizacijsko otapalo u kristalnoj rešetki. Uzevši u obzir navedene analitičke podatke moguće je zaključiti kako struktura produkta najvjerojatnije odgovara onoj prikazanoj na slici 15. Međutim, potrebno je naglasiti kako na temelju prikupljenih podataka ipak nije moguće sa sigurnošću tvrditi radi li se o diskretnoj (oligomernoj) ili polimernoj tvorevini.



Slika 15. Pretpostavljena struktura polimernog produkta  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})]_n$ .

Kako bi se ispitala mogućnost transformacije pripremljenih produkata, spoj  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$  je izložen parama metanola te zasebno parama etanola tijekom 48 sati. Po isteku spomenutog vremena uzorci su analizirani difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalu. Prikupljeni analitički podatci ukazuju kako je izlaganjem spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$  parama metanola moguće pripremiti spoj  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$  (slika XLVIII), dok analogni postupak u slučaju etanola nije rezultirao odgovarajućim kompleksnim spojem. Sličan je postupak primijenjen i u slučaju spoja  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})]_n$ . Njegovim izlaganjem parama metanola tijekom 48 sati nije bilo moguće prirediti  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$  (slika LVII), već tek dužim izlaganjem, nakon sedam dana (slika LVIII). Navedeni podatak upućuje na zaključak kako su interakcije  $\text{N}(\text{py}) \cdots \text{Mo}=\text{O}$  znatno jače u odnosu na one  $\text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}(\text{=O})$ , koje se uspostavljaju u slučaju spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$ .

## 5. Zaključak

U okviru ovog rada uspješno su sintetizirana četiri asimetrična derivata karbonohidrazida: 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid,  $H_2L^{py}$ , 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid,  $H_3L^{sal}$ , 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid,  $H_3L^{py-sal}$ , te , 1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid,  $H_4L^{ovan-sal}$ .  $H_3L^{sal}$ , koji je prethodno opisan u literaturi,[20] te  $H_2L^{py}$  pripravljeni su reakcijom 2-hidroksibenzaldehida, odnosno piridin-3-karbaldehida, te karbonohidrazida u množinskom omjeru 1:1. Time je pokazano kako je kondenzaciju odgovarajućeg aldehida i karbonohidrazida moguće zaustaviti na njenom prvom stupnju, što otvara put ka pripravi asimetričnih disupstituiranih karbonohidrazida. Reakcijom  $H_2L^{py}$  s 2-hidroksibenzaldehidom, kao i reakcijom  $H_3L^{sal}$  s piridin-3-karbaldehidom pripravljen je prethodno spomenuti  $H_3L^{py-sal}$ . Sličnim je postupkom, točnije reakcijom  $H_3L^{sal}$  i 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida pripravljen drugi disupstituirani asimetrični karbonohidrazid,  $H_4L^{ovan-sal}$ . Također, valja istaknuti kako su u slučaju 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida izolirane dvije čvrste forme spoja, odnosno  $H_3L^{py-sal}$ , te njegova monohidratna forma,  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$ . U svim je slučajevima središnji karbamidni dio molekule prisutan u keto tautomernom obliku, dok je u slučajevima derivata s 2-hidroksibenzilidenskom te 2-hidroksi-3-metoksibenzilidenskom podjedinicom utvrđeno kako se one nalaze u enol-imino tautomernom obliku.

Reakcijom  $H_4L^{ovan-sal}$  i  $[MoO_2(acac)_2]$  u množinskom omjeru 1:2 u metanolu, kao i u inertnoj atmosferi argona u etanolu, pripravljeni su dinuklearni kompleksni spojevi  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]$ ,  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot EtOH$  te  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot 2 EtOH$ . Razmatrajući kompleksne jedinice spojeva, u svim se slučajevima dva atoma molibdena nalaze u različitom koordinacijskom okruženju, uzimajući u obzir donorske skupine samog liganda. Ligand je u kompleksima vezan u tetraanionskom obliku enolne forme, obzirom na centralni karbamidni dio, dok mu je salicidenska podjedinica vezana u svim slučajevima na jedan od dva atoma molibdena preko N,N,O donornih atoma. Suprotno tome, njegova o-vanilinska podjedinica u svim je slučajevima vezana na drugi atom molibdena putem O,N,O donornih atoma. Dodatno, treba istaknuti kako je koordinacijska sfera svakog atoma molibdena upotpunjena terminalnim okso ligandima i dvjema molekulama alkohola, koje se u slučaju kompleksnog spoja  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]$  smještaju u međusobni *cis* položaj. Suprotno tome, kod kompleksnih spojeva  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot EtOH$  te  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot 2 EtOH$ , koordinirane se molekule etanola nalaze u međusobnom *trans* položaju, uzimajući u obzir ravninu liganda. Konačno, reakcijom  $H_4L^{ovan-sal}$  i  $[MoO_2(acac)_2]$  u množinskom omjeru 1:2 u acetontrilu, kao i reakcijom u etanolu uz pristup zraka, nastaje polimerni produkt  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})]_n$ . Na temelju podataka termogravimetrijske analize i infracrvene spektroskopije može se zaključiti kako je riječ o spoju polimerne strukture, koja nastaje udruživanjem susjednih monomernih jedinki putem  $Mo=O \cdots Mo(=O)$  interakcija.

Spoj  $[MoO_2(HL^{py-sal})(MeOH)]$  priređen je reakcijom  $H_3L^{py-sal}$  i  $[MoO_2(acac)_2]$  u množinskom omjeru 1:1 u metanolu. Riječ je o mononuklearnom kompleksnom spoju u kojem je asimetrični ligand,  $H_3L^{py-sal}$ , vezan u svom dianionskom obliku preko O,N,O donornih atoma na  $\{MoO_2\}^{2+}$  jedinku. Šesto koordinacijsko mjesto atoma molibdena upotpunjuje kisikov atom molekule metanola. Zanimljivo je istaknuti kako u



slučaju  $H_3L^{py-sal}$  liganda, isključivo njegova salicilidenska podjedinica sudjeluje u vezanju na atom molibdena, dok njegova piridin-3-karbaldehidna podjedinica ne sudjeluje, te ostaje u neutralnom obliku. Sličnim je postupkom, reakcijom  $H_3L^{py-sal}$  i  $[MoO_2(acac)_2]$  u acetonitrilu, priređen spoj  $[MoO_2(HL^{py-sal}) \cdot 0,61 CH_3CN]_n$ . Temeljem podataka termogravimetrijske analize, IR spektroskopije te difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, zaključeno je kako se ne radi o diskretnom kompleksu, iako na temelju dostupnih podataka nije moguće sa sigurnošću ustvrditi je li riječ o oligomernoj ili polimernoj strukturi. U kompleksnoj jedinki spoja, na  $\{MoO_2\}^{2+}$  jedinku vezan je ligand u istome obliku kao i u slučaju  $[MoO_2(HL^{py-sal})(MeOH)]$  kompleksa, dok piridin-3-karbaldehidna podjedinica liganda omogućuje udruživanje sa susjednim kompleksnim jedinkama putem  $N(py) \cdots Mo=O$  interakcija. U sastav opisanog spoja, ulazi i acetonitril, čije se molekule, sudeći prema podacima termogravimetrijske analize i difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, smještaju unutar kristalne rešetke analiziranog materijala.

Konačno, zanimljivo je istaknuti kako je osim „klasičnom“ otopinskom sintezom, komplekse  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]$  i  $[MoO_2(HL^{py-sal})(MeOH)]$  moguće prirediti izlaganjem spojeva  $[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})]_n$  i  $[MoO_2(HL^{py-sal})]_n$  parama metanola.

## 6. Literaturna vrela

- [1] E. Wiberg, *Anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, **1967**.
- [2] C. Scott, T. W. Lyons, A. Bekker, Y. Shen, S. W. Poulton, X. Chu i A. D. Anbar, *Nature* **452** (2008) 456–459.
- [3] R. H. Holm, *Coord. Chem. Rev.* **100** (1990) 183–221.
- [4] M. B. Smith, J. March., *March's Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2007**.
- [5] A. Basilio Lopes, E. Miguez, A. E. Kümmerle, V. M. Rumjanek, C. A. Manssour Fraga i E. J. Barreiro, *Molecules* **18** (2013) 11683–11704.
- [6] F. Kurzer, M. Wilkinson., *Chem. Rev.* **70** (1970) 111–149.
- [7] M. Rubčić, N. Galić, I. Halasz, T. Jednačak, N. Judaš i J. Plavec, *Cryst. Growth. Des.* **14** (2014) 2900–2912.
- [8] Y. Qiao, X. Ju, Z. Gao L. Kong, *Acta Cryst.* **E66** (2010) o2691.
- [9] A. Karmakar, B. Manna, A. V. Desai, B. Joarder i S. K. Ghosh, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 12225–12227.
- [10] A.-M. Stadler i J. Harrowfield, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 4298–4314.
- [11] S. S. Tandon, M. Dul, J. L. Lee, L. N. Dawe, M. U. Anwarb i L. K. Thompson, *Dalton Trans.* **40** (2011) 3466–3475.
- [12] M. Sutradhar, T. R. Barman i E. Rentschler, *Inorg. Chem. Commun.* **39** (2014) 140–143.
- [13] A. C. Brown, E. C. Pickering i F. J. Wilson, *J. Chem. Soc.* (1927) 107–112.
- [14] D. Rosales, G. Gonzalez i J. L. GomezAriza, *Talanta* **32** (1985) 467–474.
- [15] T. R. Manas Sutradhar, *Inorg. Chem. Commun.* **39** (2014) 140–143.
- [16] D. Dragancea, S. Shovab, É. A. Enyedyc, M. Brezad, P. Raptad, L. M. Carrellae, E. Rentschlere, A.e Dobrovf i V. B. Arionf, *Polyhedron* **80** (2014) 180–192.
- [17] D. Dragancea, N. Talmaci, S. Shova , G. Novitchi , D. Darvasiová, P. Rapta, M. Breza , M. Galanski, J. Kožíšek, N. M. Martins, L. M. Martins, A. J. Pombeiro i V. B. Arion, *Inorg. Chem.* **55** (2016) 9187–9203.
- [18] K. Užarević, M. Rubčić, A. Puškarić i M. Cindrić, *Cryst. Eng. Comm.* **13** (2011) 4314–4323.

- [19] C. Bustos, O. Burckhardt, R. Schrebler, D. Carrillo, A. M. Arif, A. H. Cowley i C. M. Nunn, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3996–4001.
- [20] P. Novak, J. Jednačak, M. Rubčić, J.P. Vuković, K. Zangger, N. Galić i T. Hrenar, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 451–456.

## 7. Popis kratica

$H_3L^{sal}$  = 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid

$H_4L^{ovan-sal}$  = 1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazid

$H_2L^{py} \cdot MeOH$  = 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida metanol solvat

$H_3L^{py-sal}$  = 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazid

$[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(MeOH)_2]$  = (1-(hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI)

$[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot EtOH$  = dietanol(1-(hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazidato)tetraoksodimolibden(VI) etanol solvat

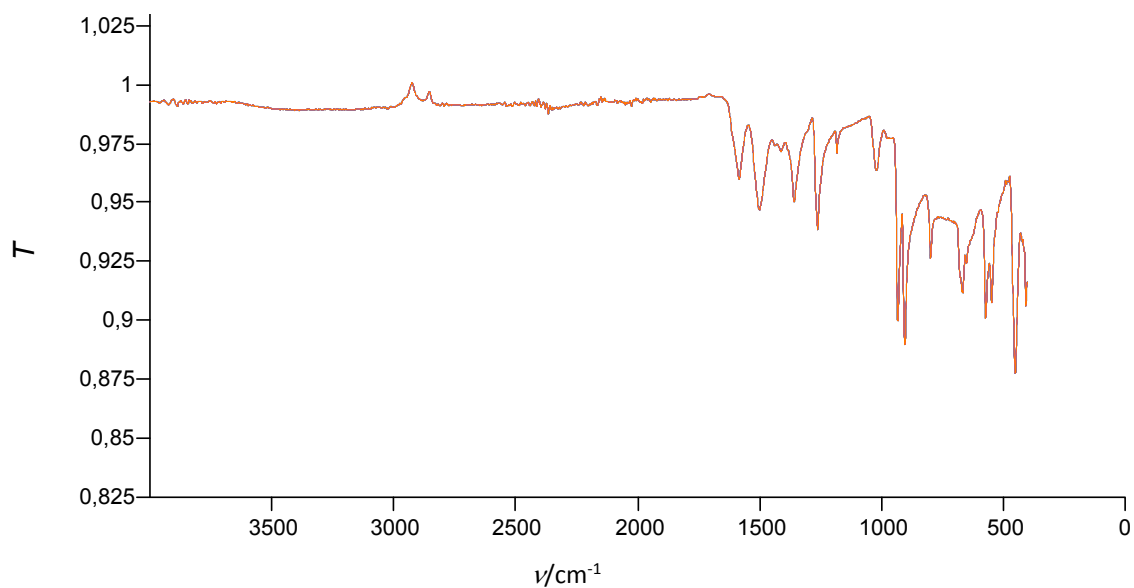
$[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})(EtOH)_2] \cdot 2 EtOH$  = dietanol(1-(hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazidato)tetraoksodimolibden(VI) dietanol solvat

$[(MoO_2)_2(L^{ovan-sal})]_n$  = (1-(hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazidato) tetraoksodimolibden(VI)

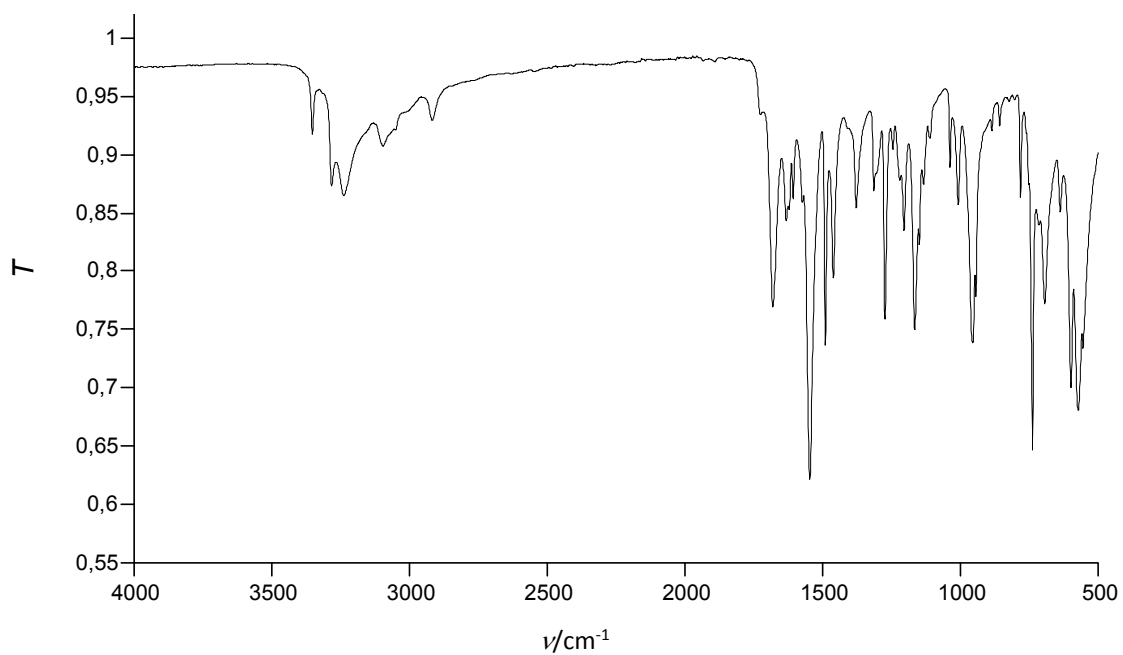
$[MoO_2(HL^{py-sal})(MeOH)]$  = (1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazidato)metanoldioksomolibden(VI)

$[MoO_2(HL^{py-sal})]$  = (1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazidato)dioksomolibden(VI)

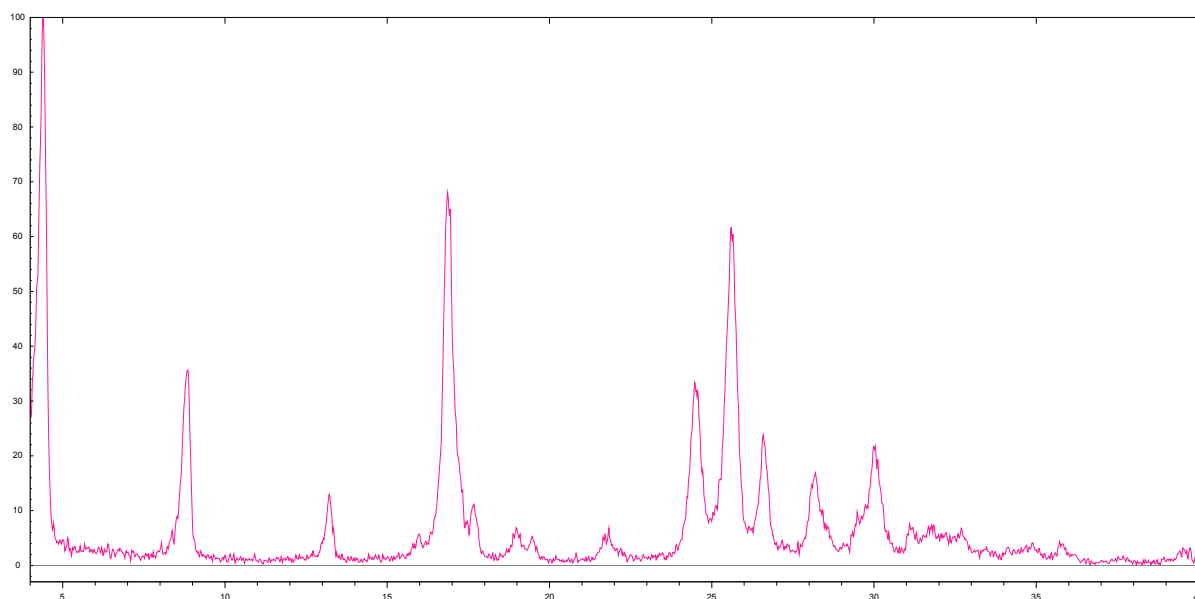
## 8. Dodatak



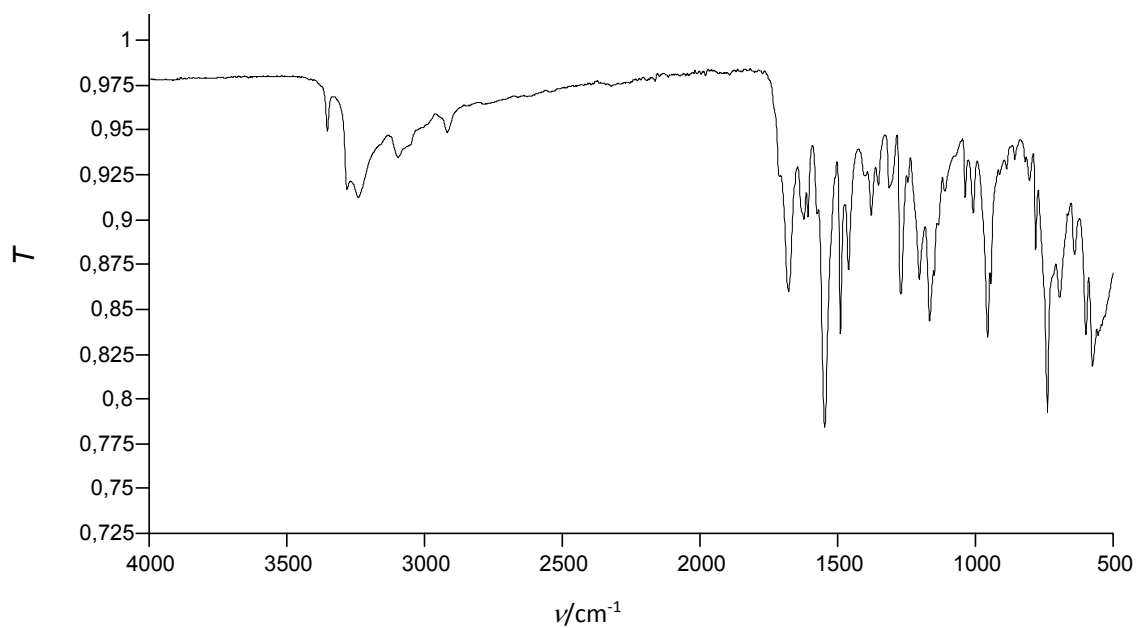
Slika I. IR spektar dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI),  $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$



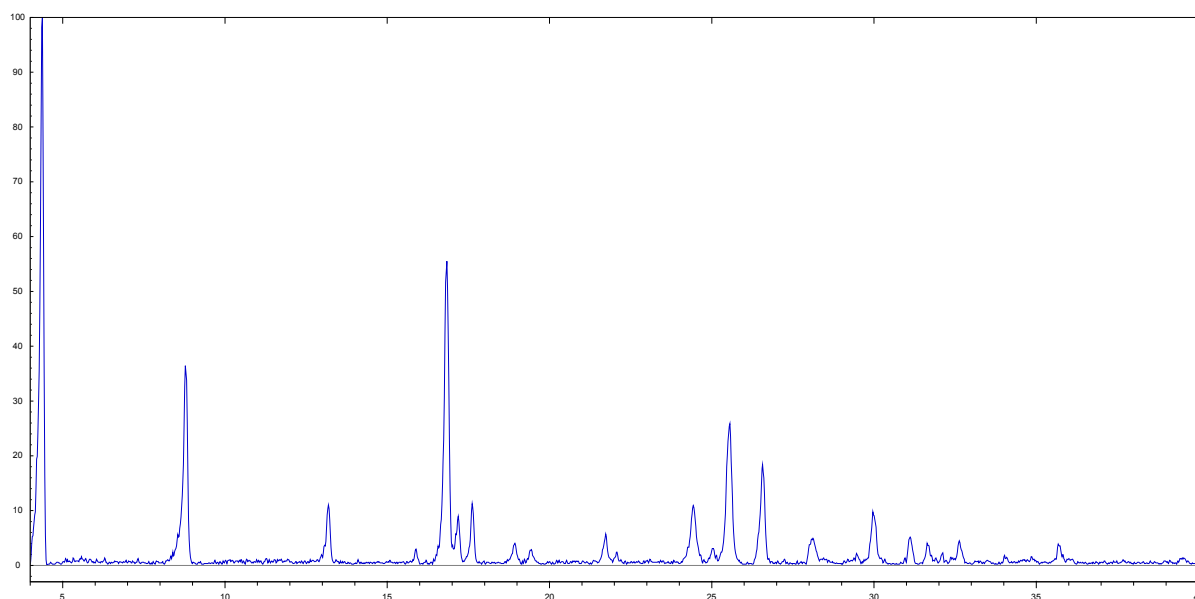
Slika II. IR spektar 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrida,  $\text{H}_3\text{L}^{\text{sal}}$  pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.2.3. *Postupak I.*



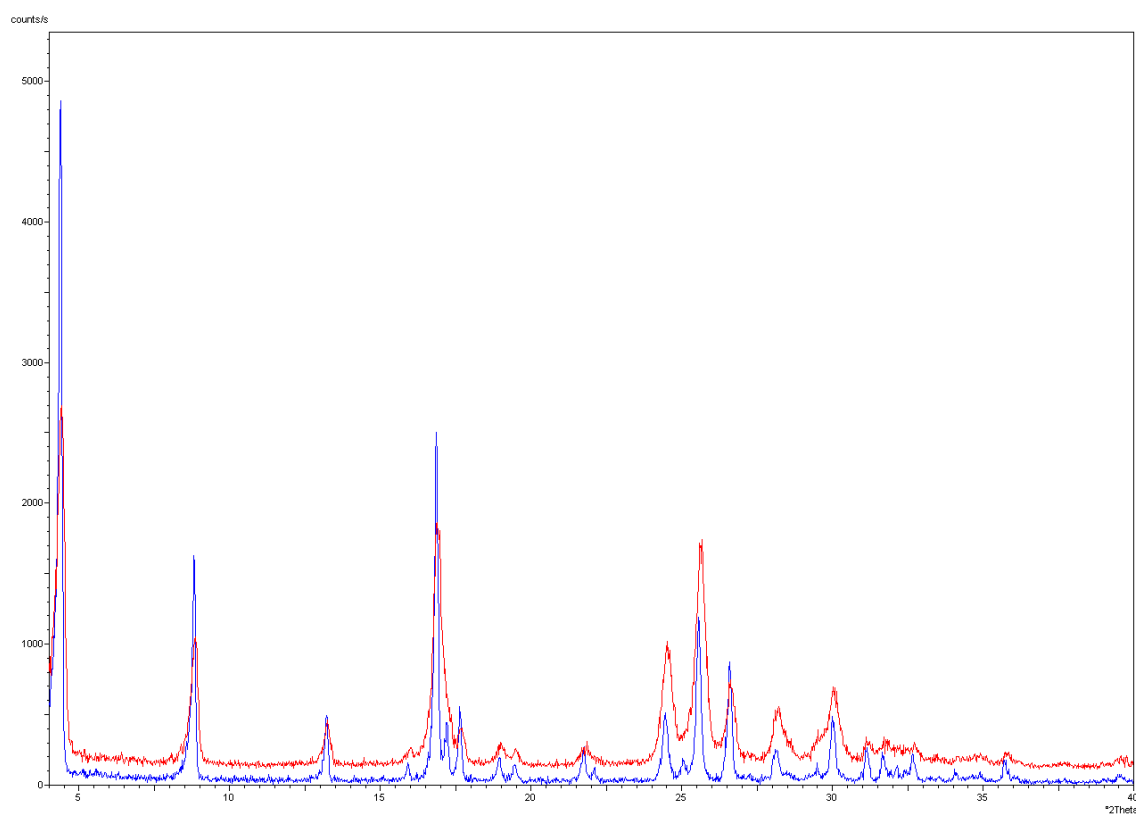
Slika III. Difraktogram praha 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida, H<sub>3</sub>L<sup>sal</sup>, postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. *Postupak I.*



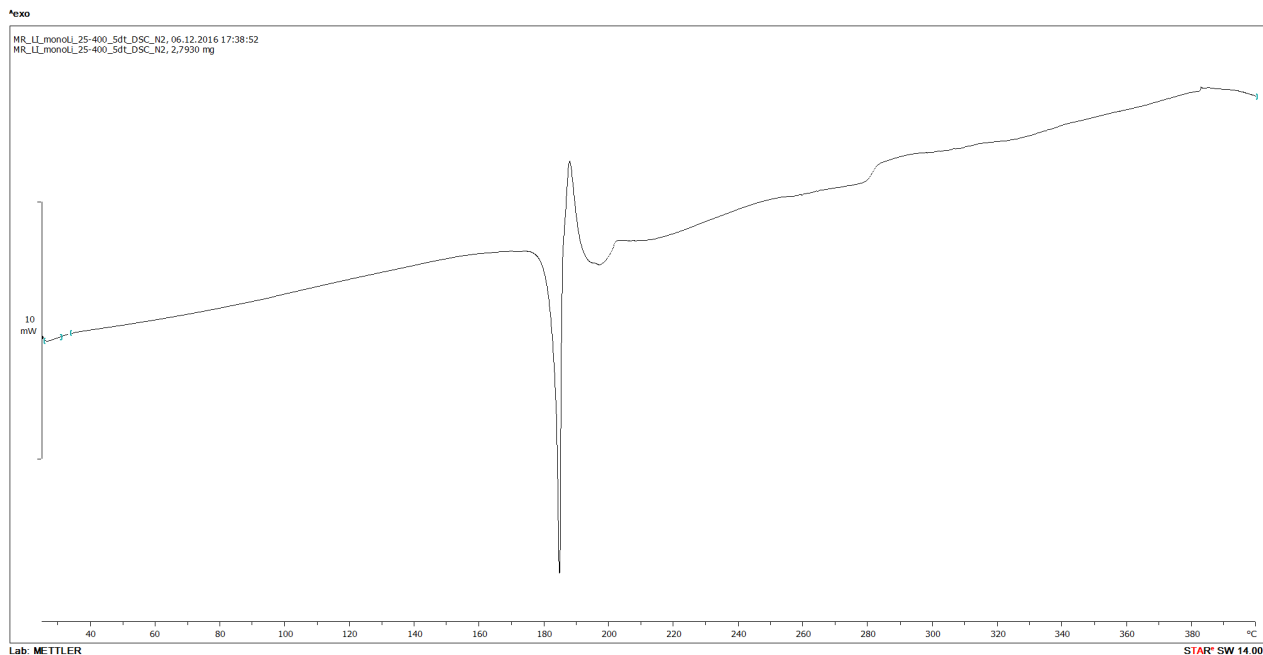
Slika IV. IR spektar 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida, H<sub>3</sub>L<sup>sal</sup> pripravljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. *Postupak II.*



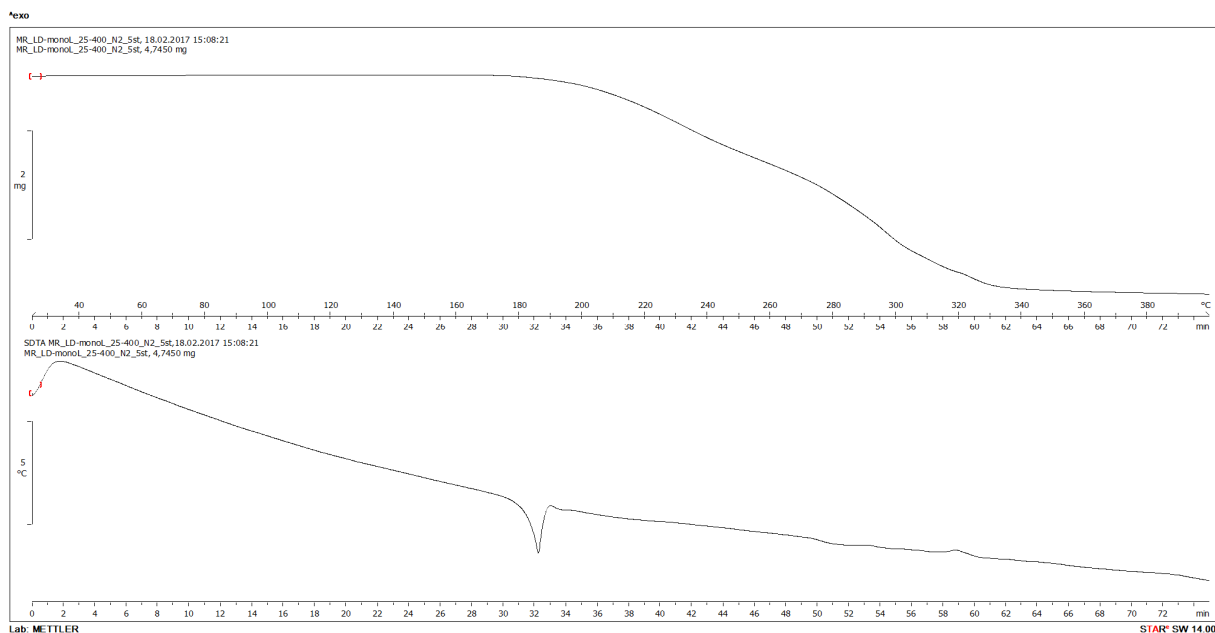
Slika V. Difraktogram praha 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida,  $H_3L^{sal}$ , pripravljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. *Postupak II.*



Slika VI. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka spoja  $H_3L^{sal}$  priređenih postupcima opisanim u poglavlju 3.2.3. *Postupak I.* (crevno) i *postupak II.* (plavo)

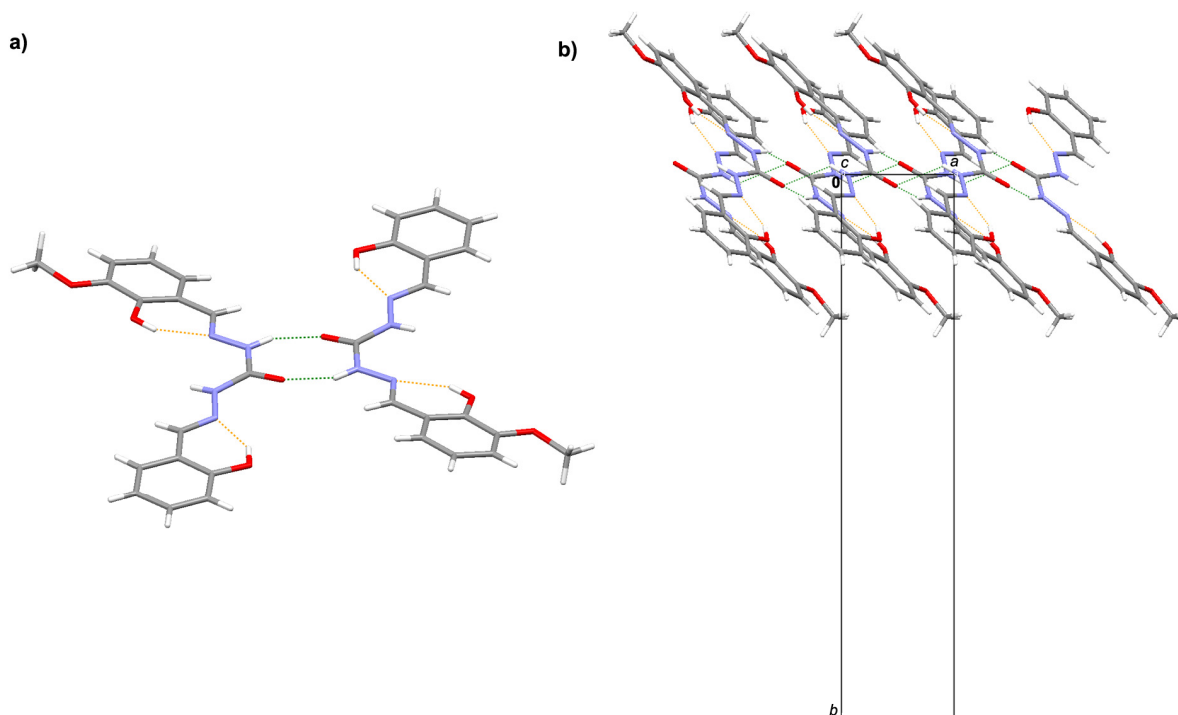


Slika VII. DSC krivulja spoja 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida,  $H_3L^{sal}$ . Analiza je izvedena u struji dušika u temperaturnom području od 25-400 °C.

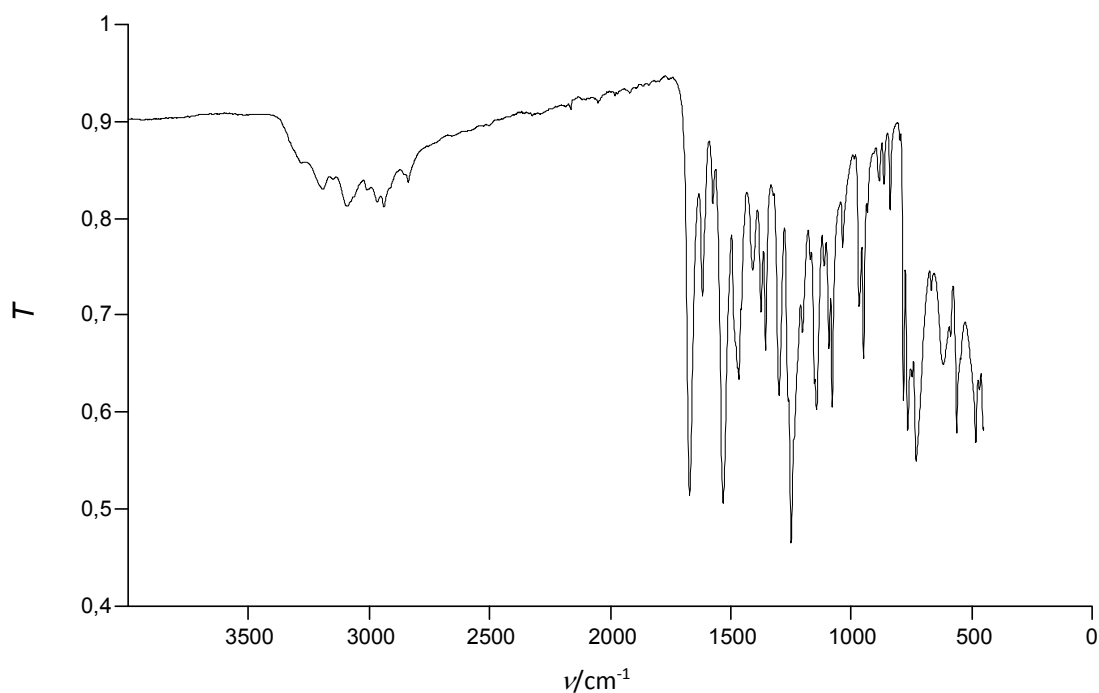


Slika VIII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) uzorka 1-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida,  $H_3L^{sal}$ . Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 °C - 600 °C.

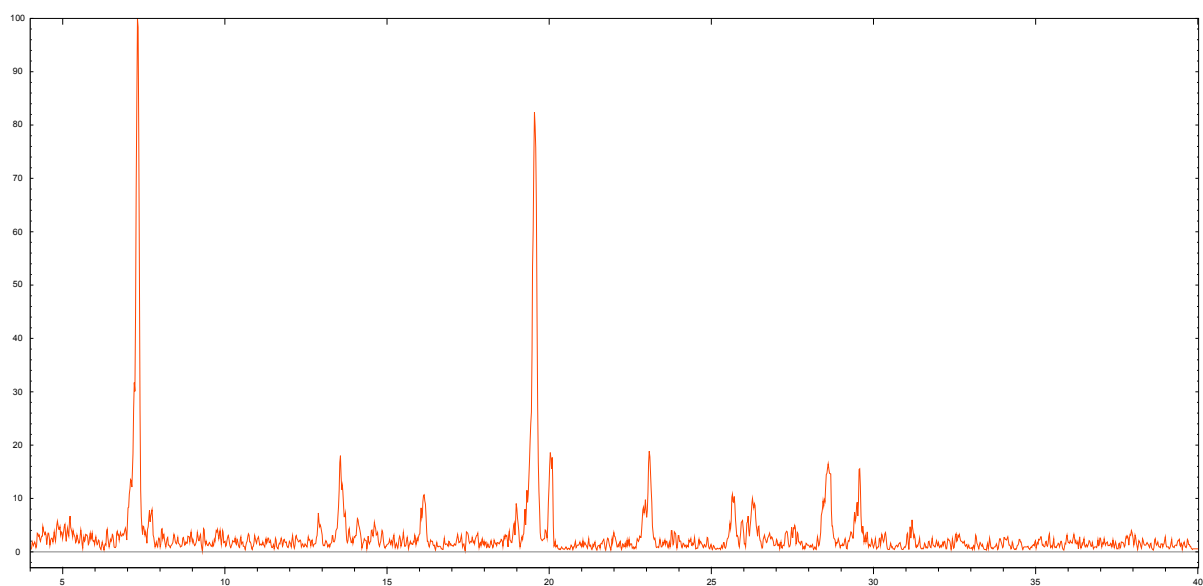




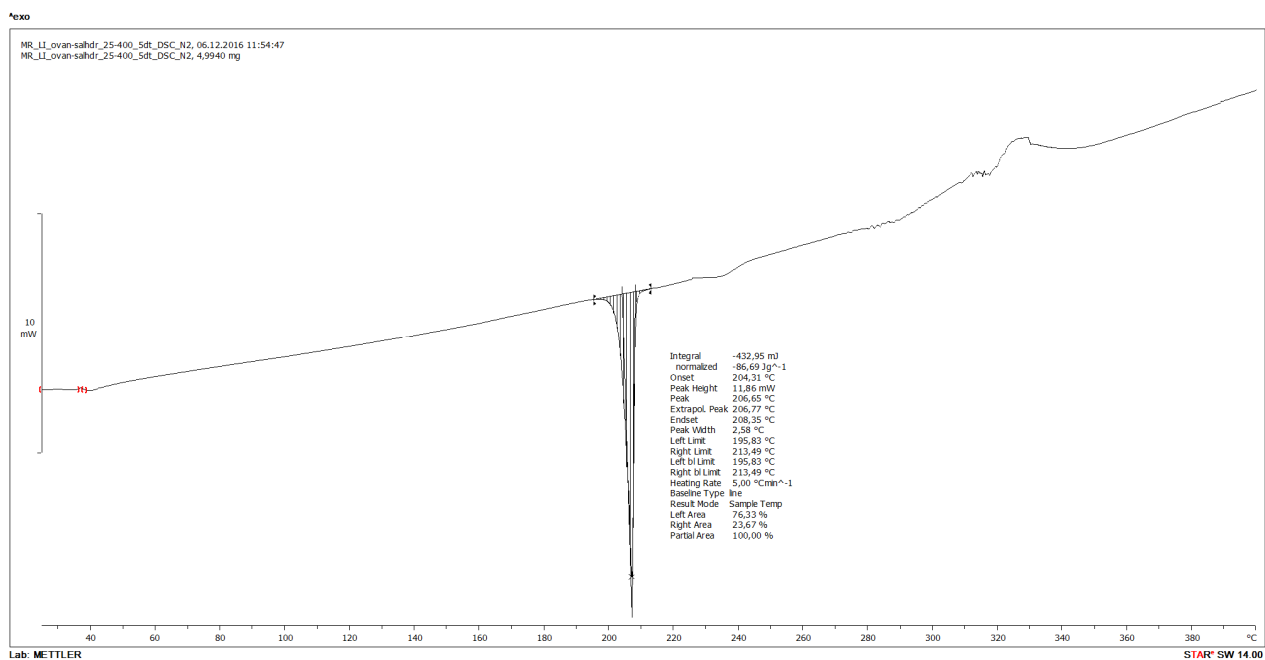
Slika IX. a) Dimeri u strukturi 1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(2-hidroksibenziliden)karbonohidrazida,  $H_4L^{ovan-sal}$  nastaju udruživanjem molekula putem  $N-H\cdots O$  vodikovih veza; b) udruživanjem dimera  $N-H\cdots O$  vodikovim vezama nastaju beskonačni supramolekulski lanci duž kristalografske  $a$ -osi. U oba su prikaza unutarmolekulske  $O-H\cdots N$  vodikove veze istaknute narančastom bojom, dok su međumolekulske  $N-H\cdots O$  vodikove prikazane zelenim isprekidanim linijama.



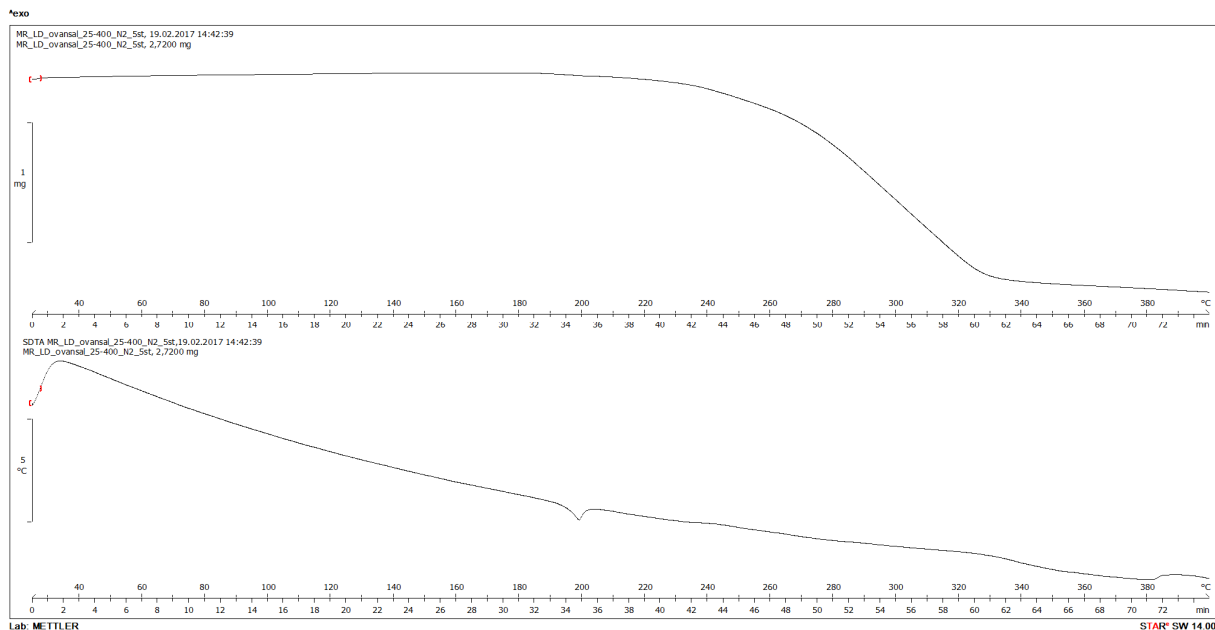
Slika X. IR spektar spoja  $H_4L^{ova-sal}$  pripremljenog klasičnom otopinskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.4. *Postupak I.*



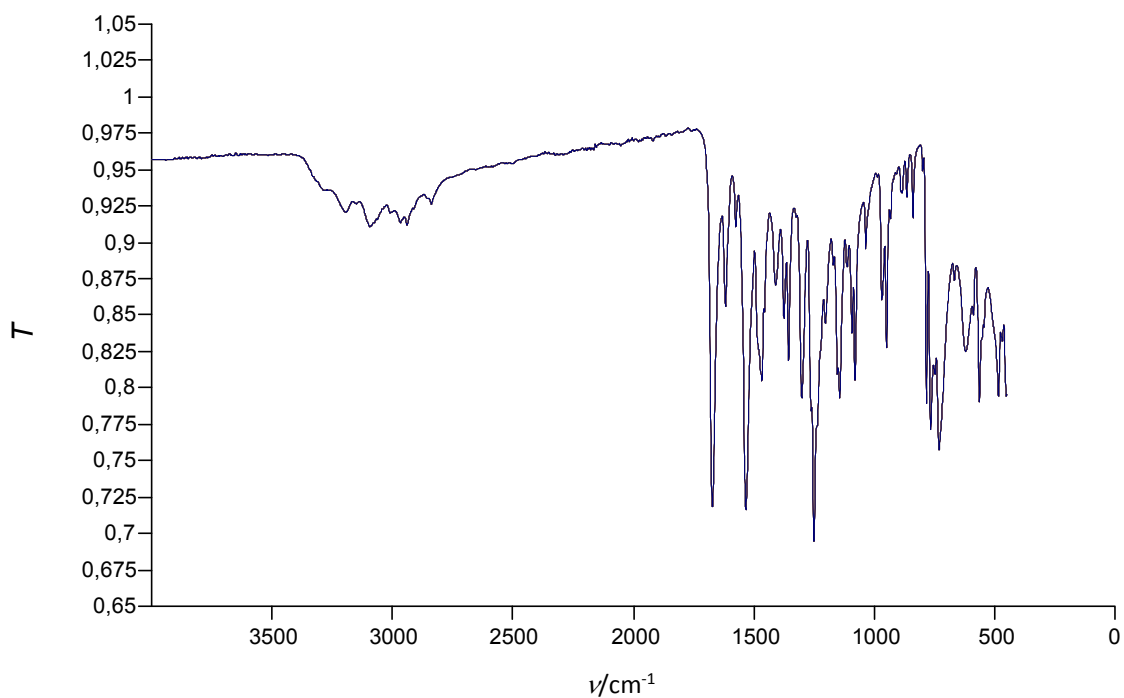
Slika XI. Difraktogram praha spoja H<sub>4</sub>L<sup>ovan-sal</sup> pripravljenog sintezom opisanom u poglavlju 3.2.4. *Postupak I.*



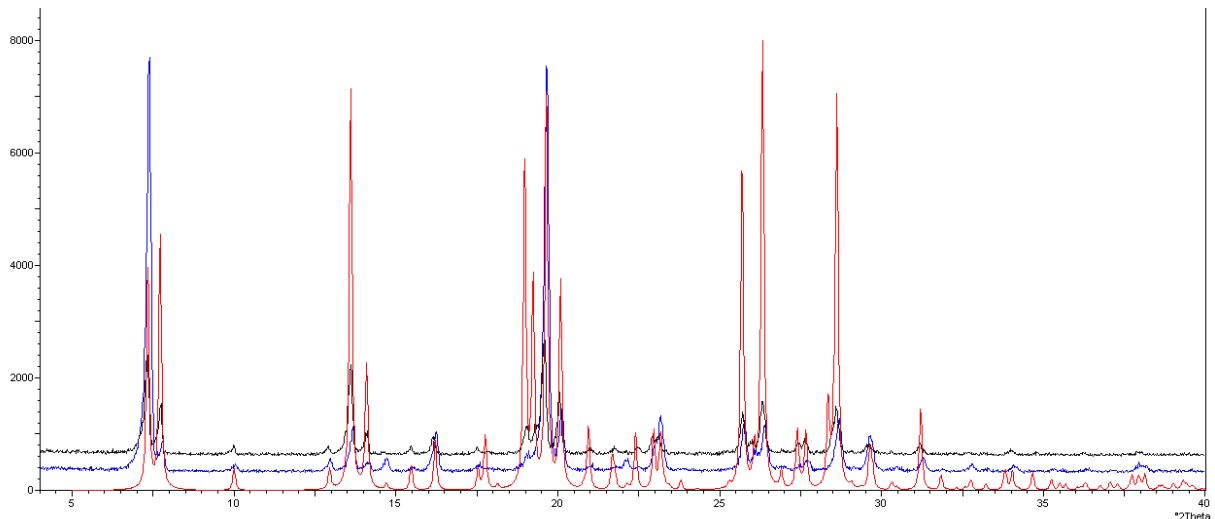
Slika XII. DSC krivulja spoja H<sub>4</sub>L<sup>ovan-sal</sup>. Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25-400 °C



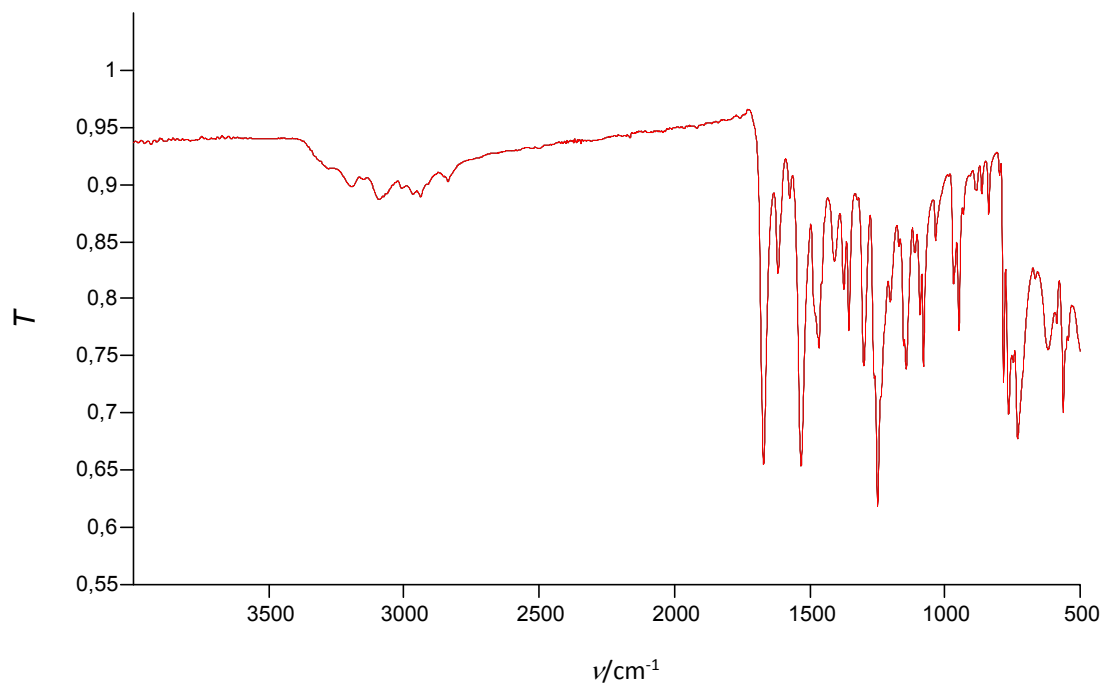
Slika XIII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja H<sub>4</sub>L<sup>ovan-sal</sup>. Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 °C - 600 °C.



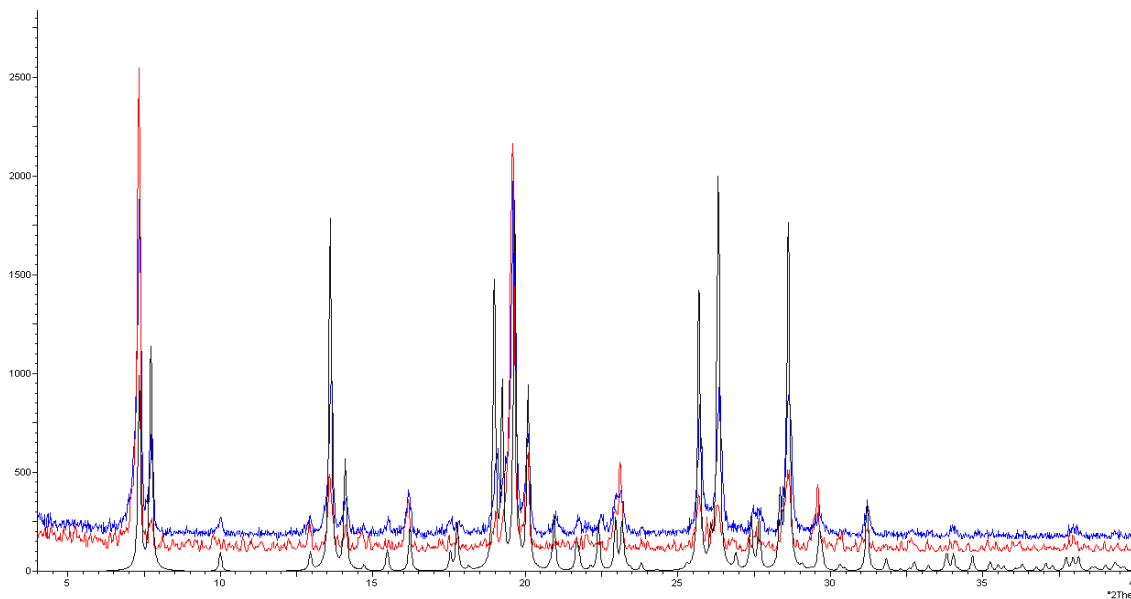
Slika XIV. IR spektar spoja H<sub>4</sub>L<sup>sal-ovan</sup> pripremljenog klasičnom otopinskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.4. *Postupak II.*



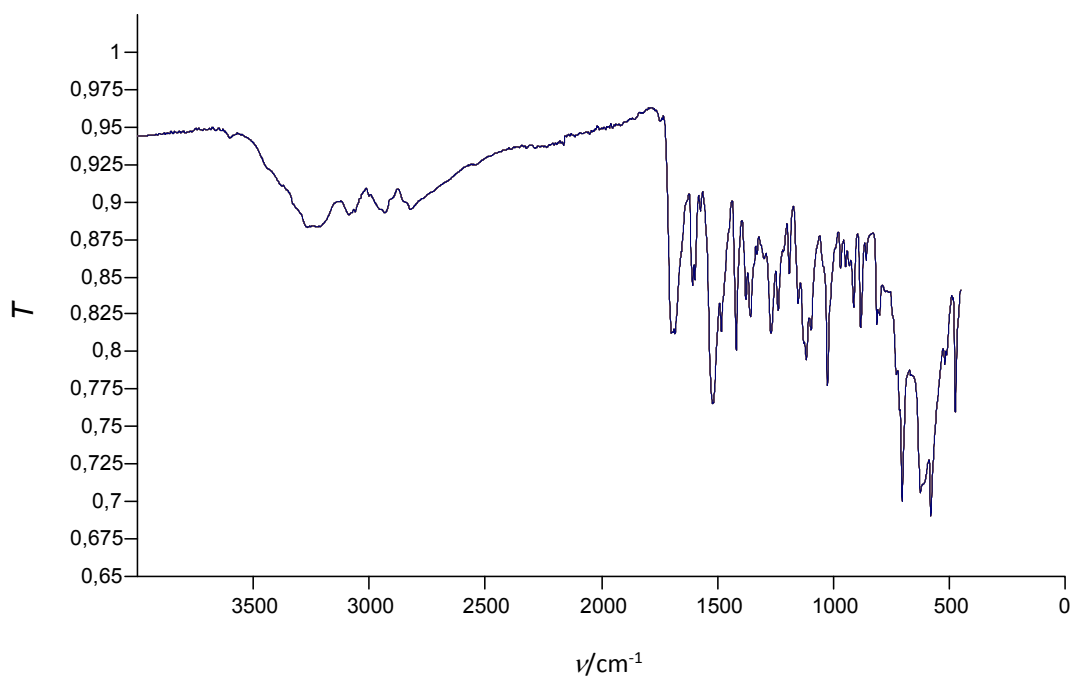
Slika XV. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka spoja  $H_4L^{ovan-sal}$  pripremljenih sintezama u etanolu opisanim u poglavlju 3.2.4. *Postupak I* (crno) i 3.2.4. *Postupak II*. (plavo), crveno označeno je simulirani difraktogram praha spoja  $H_4L^{ovan-sal}$



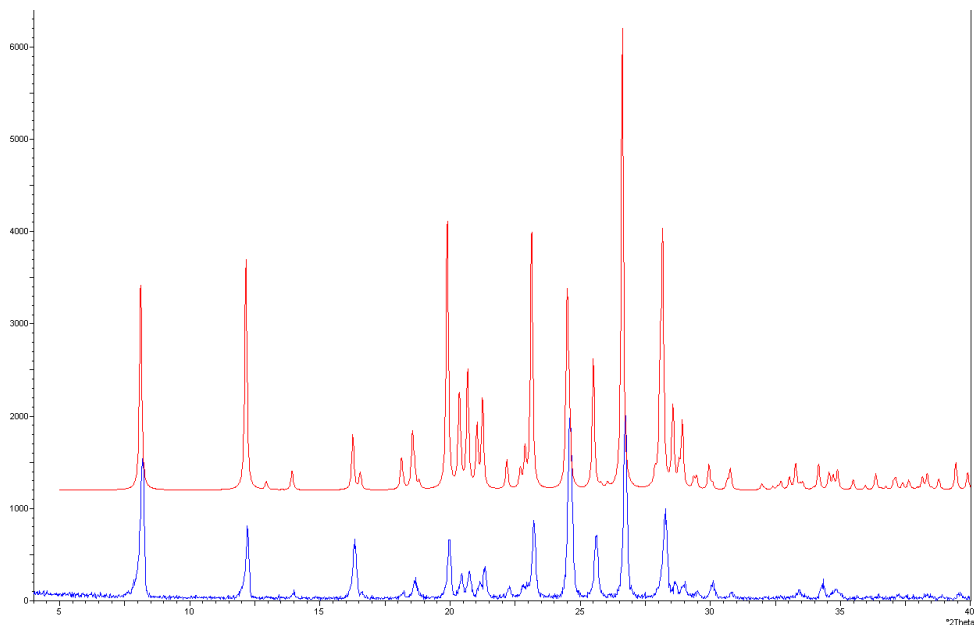
Slika XVI. IR spektar spoja  $H_4L^{sal-ovan}$  pripremljenog klasičnom otopinskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.4. *Postupak III*.



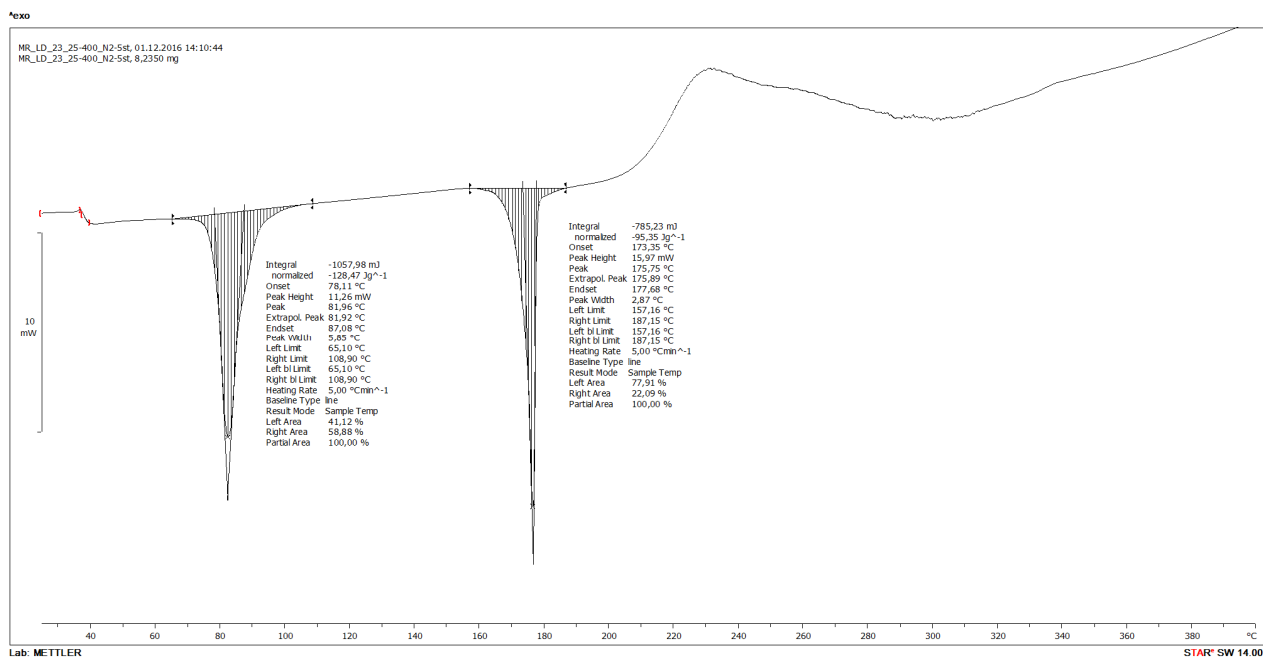
Slika XVII. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka spoja  $H_4L^{ovan-sal}$  pripremljenih sintezama opisanim pod 3.2.4. *Postupak I.* (crveno) i 3.2.4. *Postupak III.* (plavo), označeno u crno je simulirani difraktogram praha



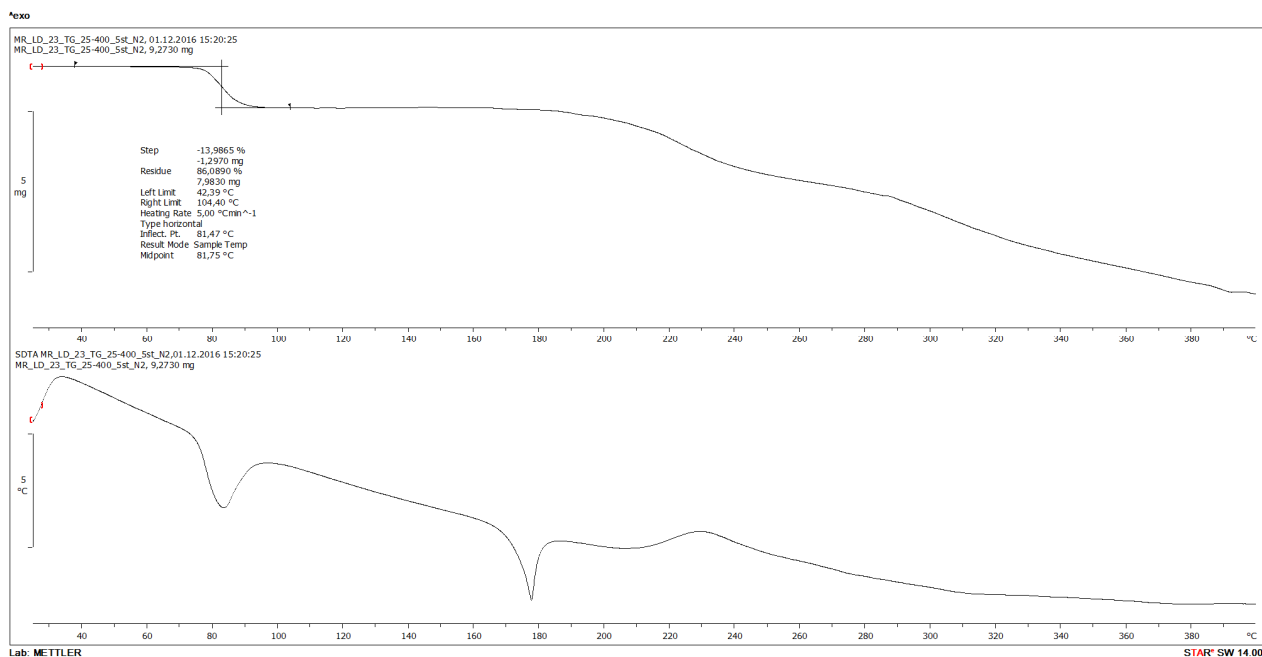
Slika XVIII. IR spektar spoja 1-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida metanol solvata,  $H_2L^{py} \cdot MeOH$ , priređenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.2.5.



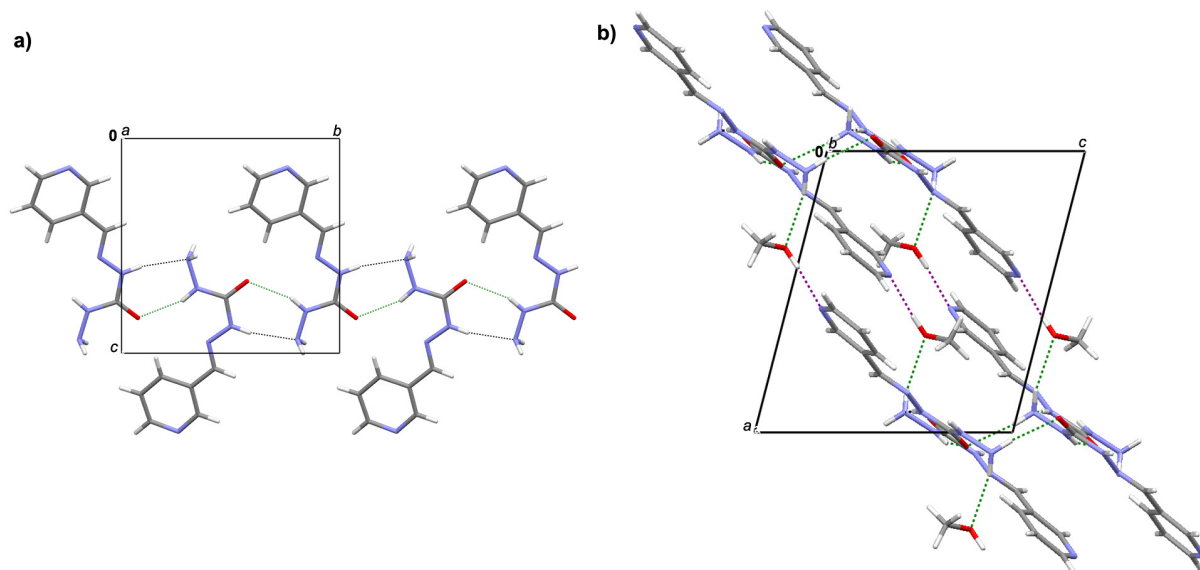
Slika XIX. Usporedba difraktograma praškastog uzorka spoja  $H_2L^{py} \cdot MeOH$  piređenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.2.5. (plavo) i simuliranog difraktograma na polikristalu (crveno)



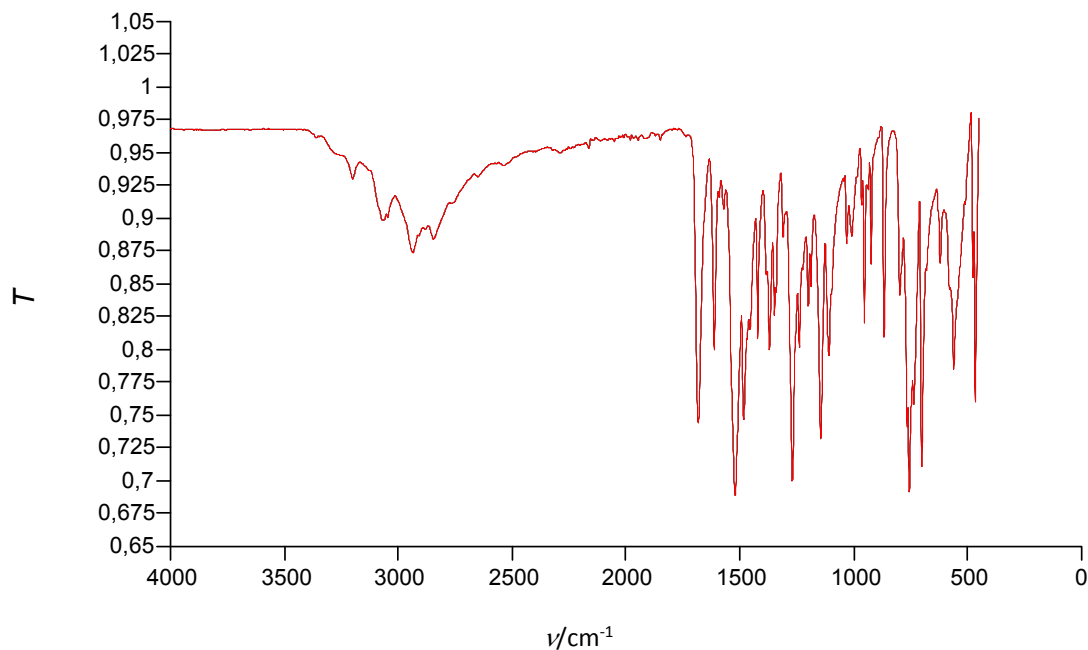
Slika XX. DSC krivulja spoja  $H_2L^{py} \cdot MeOH$ . Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 - 400 °C.



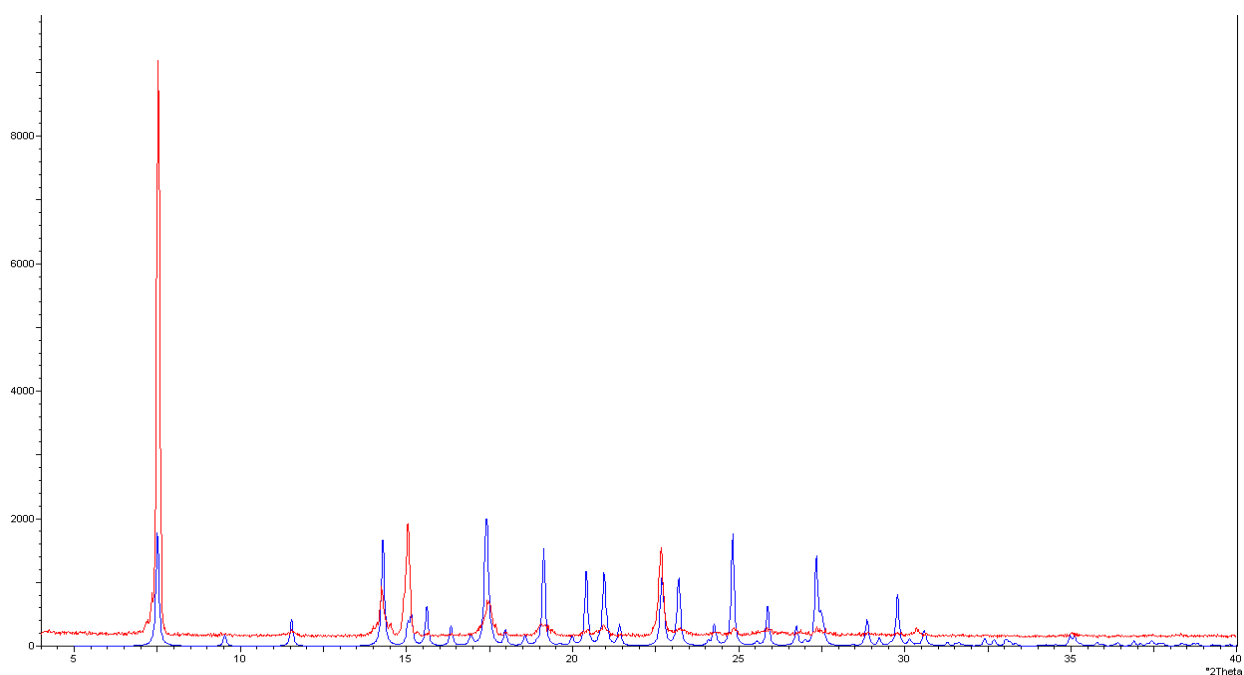
Slika XXI. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja  $\text{H}_2\text{L}^{\text{py}}\cdot\text{MeOH}$ . Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 °C - 600 °C.



Slika XXII. a) Beskonačni supramolekulski lanci duž kristalografske b-osi u strukturi  $\text{H}_2\text{L}^{\text{py}}\cdot\text{MeOH}$  nastaju udruživanjem molekula putem  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  te  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  vodikovih veza; b) povezivanjem lanaca  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  te  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  vodikovom vezom, koja uključuje molekule metanola, nastaje kompleksna trodimenzijska arhitektura. U oba su prikaza međumolekulske  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  vodikove prikazane zelenim isprekidanim linijama,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  vodikove veze crnim, a  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  vodikove veze ljubičastim isprekidanim linijama.

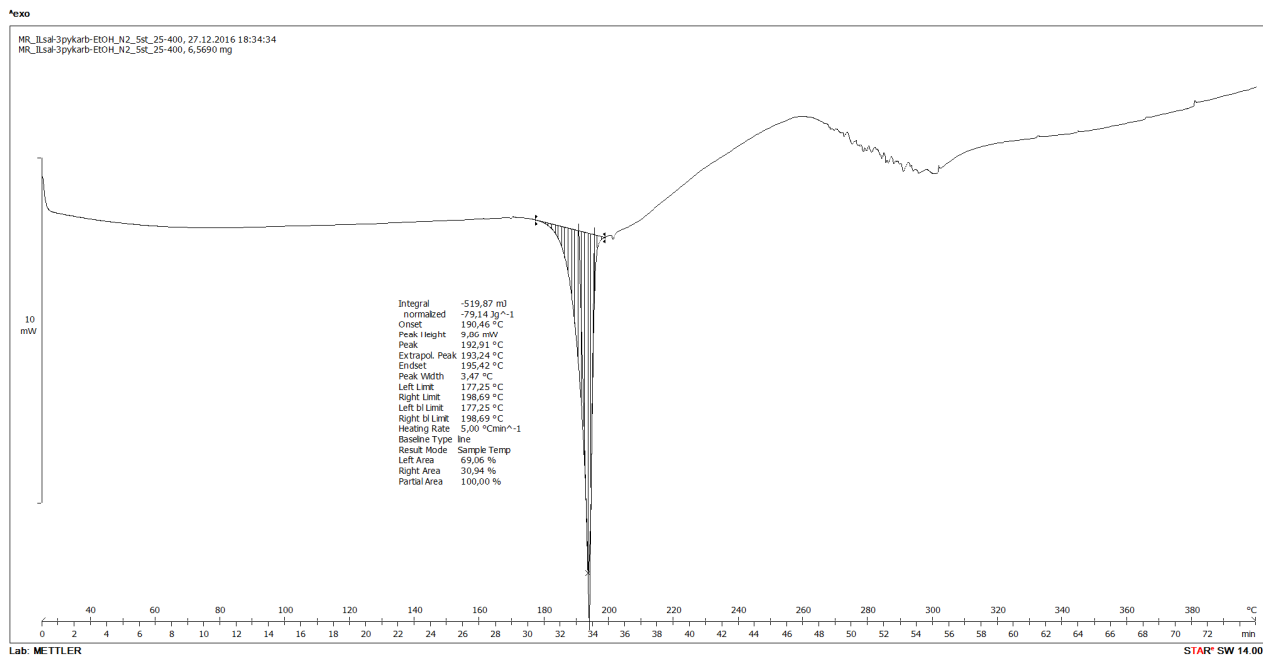


Slika XXIII. IR spektar spoja 1-(2-hidroksibenziliden)-5-(piridin-3-ilmetiliden)karbonohidrazida,  $H_3L^{py-sal}$  priređenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.6. *Postupak I.*

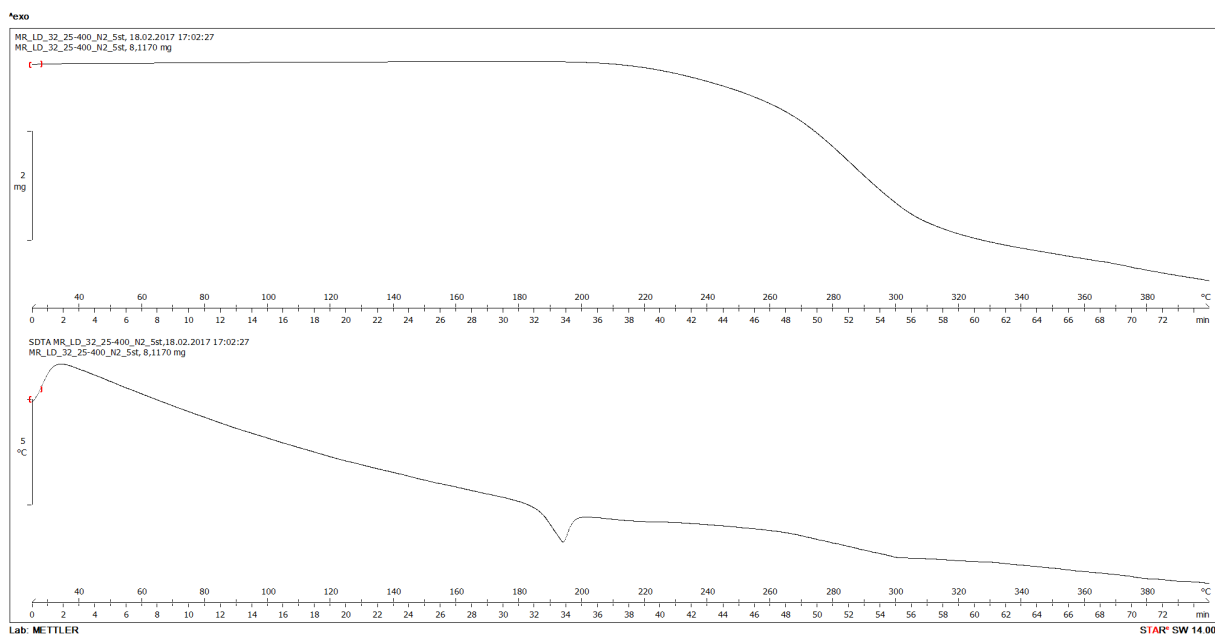


Slika XXIV. Usporedba difraktograma praha uzorka  $H_3L^{py-sal}$  priređenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.6. *Postupak I.* (crveno) sa simuliranim difraktogramom praha (plavo)

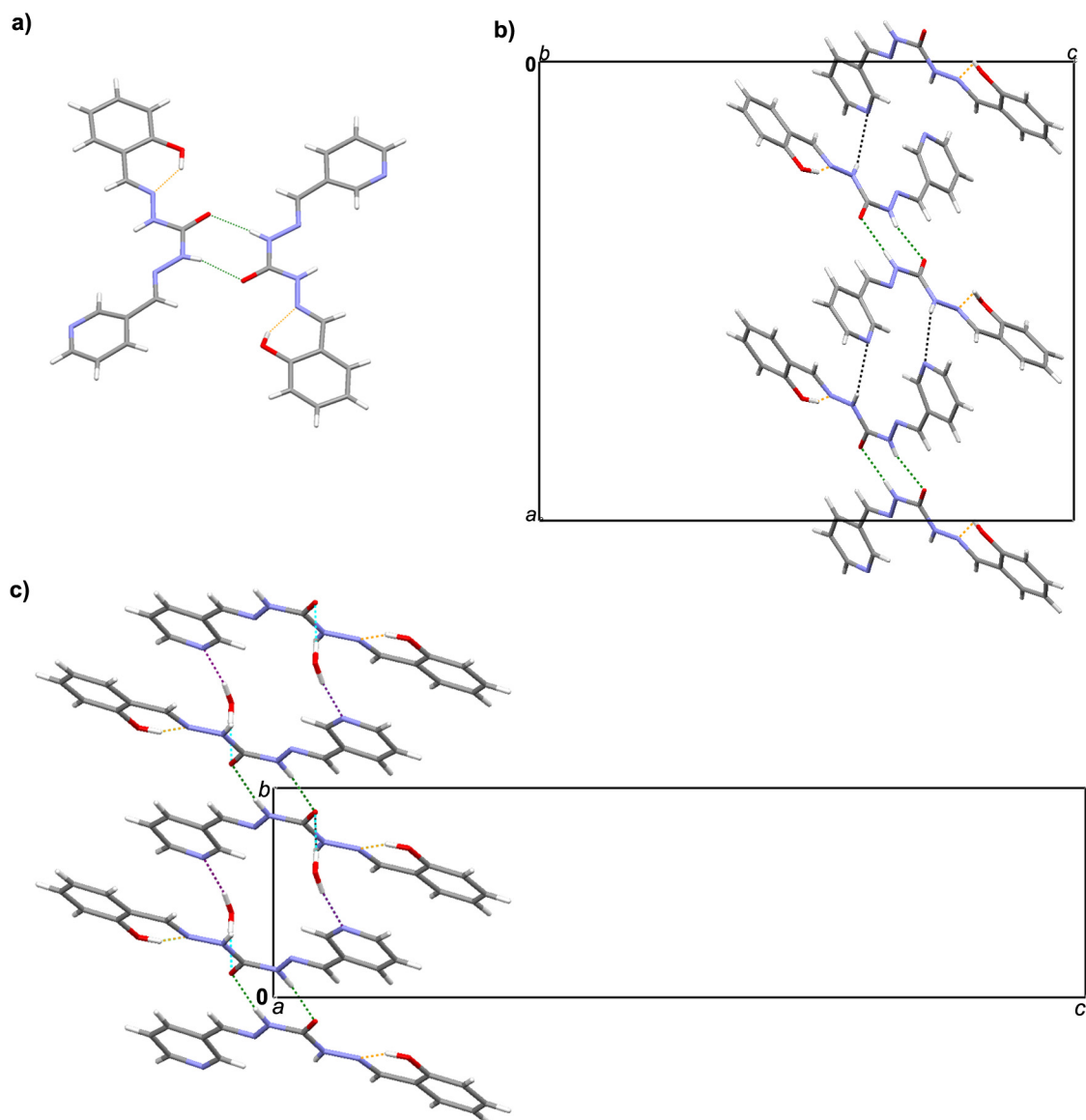




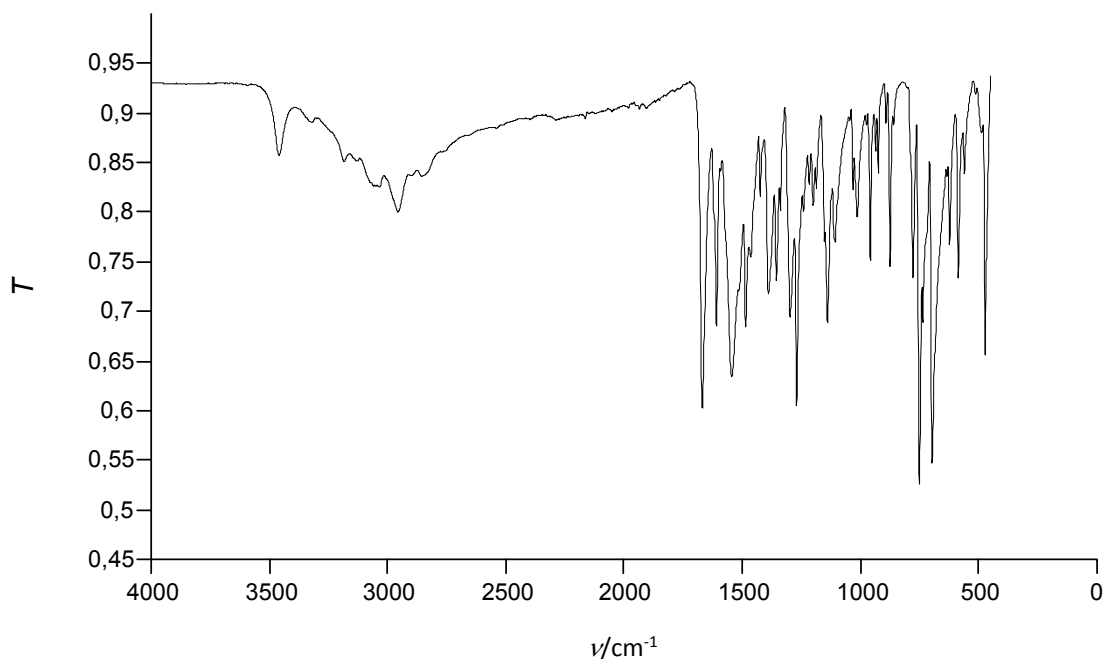
Slika XXV. DSC krivulja spoja H<sub>3</sub>L<sup>py-sal</sup>. Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25-400 °C



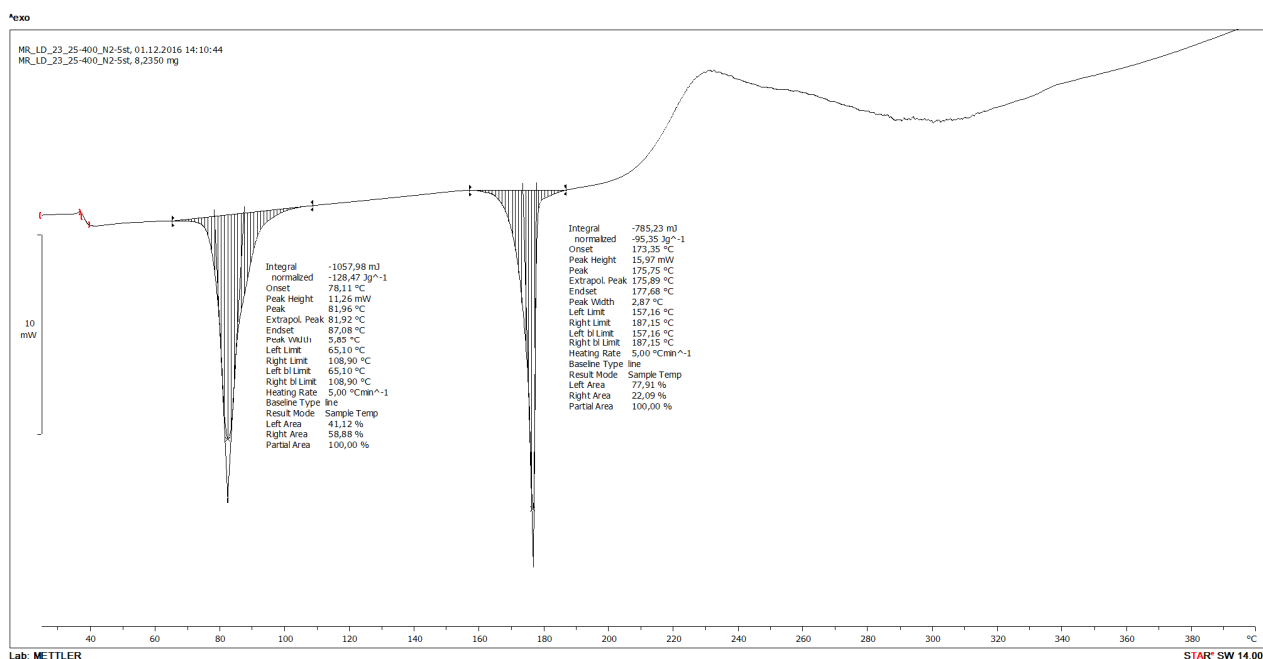
Slika XXVI. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja H<sub>3</sub>L<sup>py-sal</sup>. Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 °C - 600 °C.



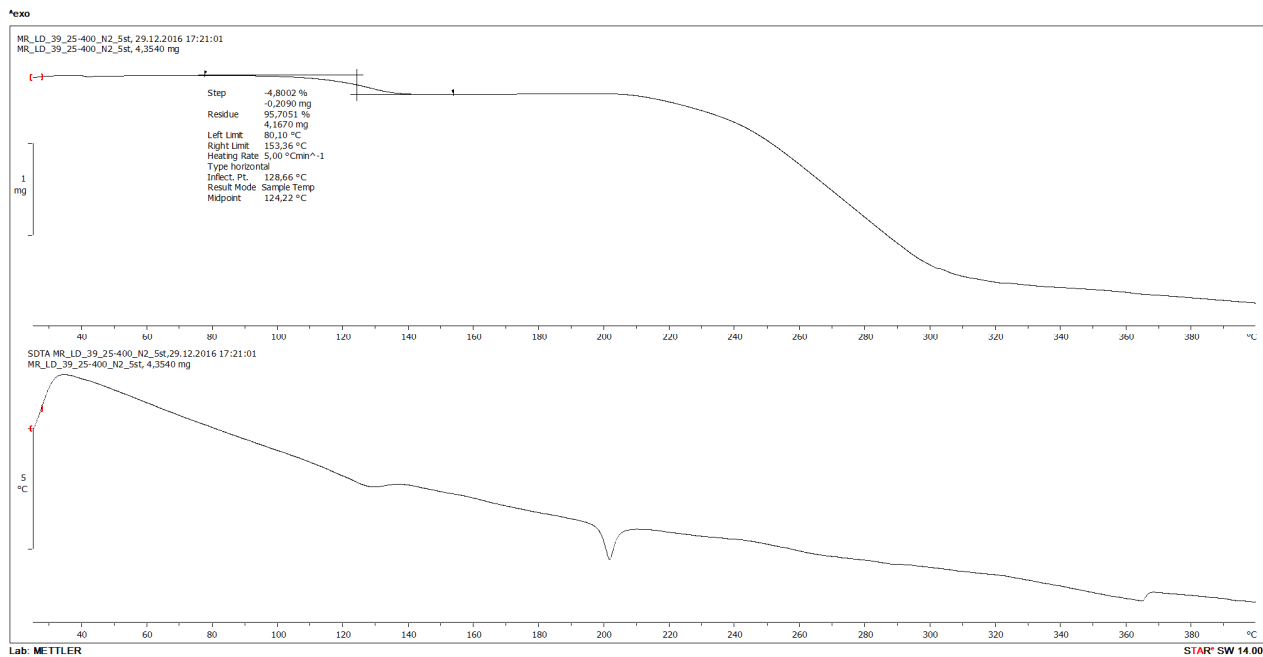
Slika XXVII. a) Dimeri opaženi u strukturi  $H_3L^{py-sal}$  nastaju udruživanjem molekula putem  $N-H\cdots O$ , odnosno  $N-H\cdots O$ , vodikovih veza; b) udruživanjem dimera  $N-H\cdots N$ , odnosno  $N-H\cdots N$ , vodikovim vezama nastaju beskonačni supramolekulski lanci duž kristalografske  $a$ -osi; c) dimeri ostvareni putem  $N-H\cdots O$  vodikovih veza u strukturi  $H_3L^{py-sal}\cdot H_2O$  povezuju se putem molekula vode te  $O-H\cdots N$  i  $O-H\cdots O$  vodikovih veza u beskonačne supramolekulske lance. U prikazim su unutarmolekulske  $O-H\cdots N$  vodikove veze istaknute narančastom bojom, dok su međumolekulske  $N-H\cdots O$  vodikove prikazane zelenim isprekidanim linijama,  $N-H\cdots N$  vodikove veze crnim,  $O-H\cdots N$  vodikove veze ljubičastim, a  $O-H\cdots O$  plavim isprekidanim linijama.



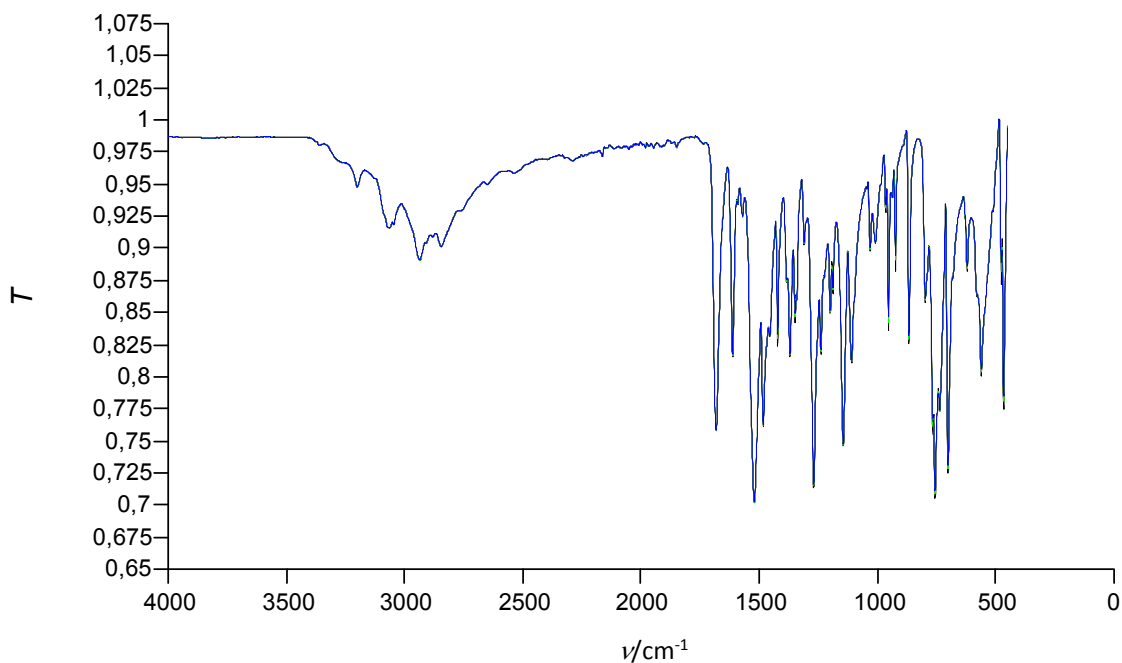
Slika XXVIII. IR spekter spoja za  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}} \cdot \text{H}_2\text{O}$  priređenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.6. *Postupak I.*



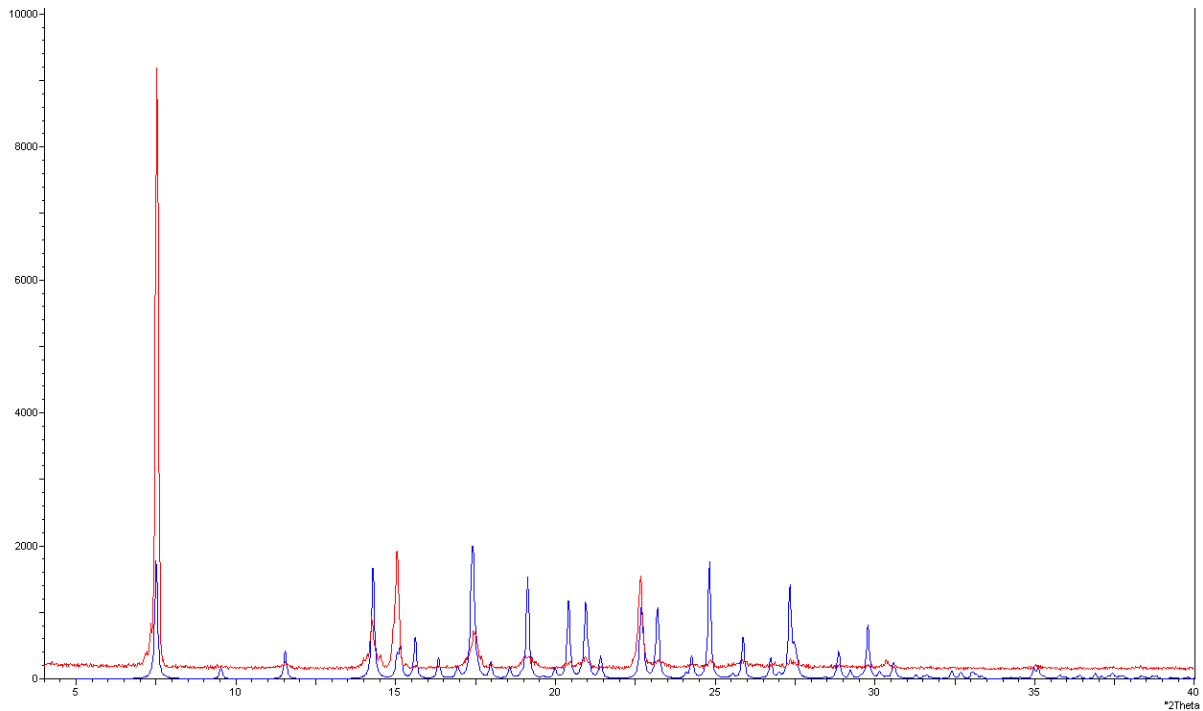
Slika XXIX. DSC krivulja spoja  $\text{H}_3\text{L}^{\text{py-sal}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25-400 °C



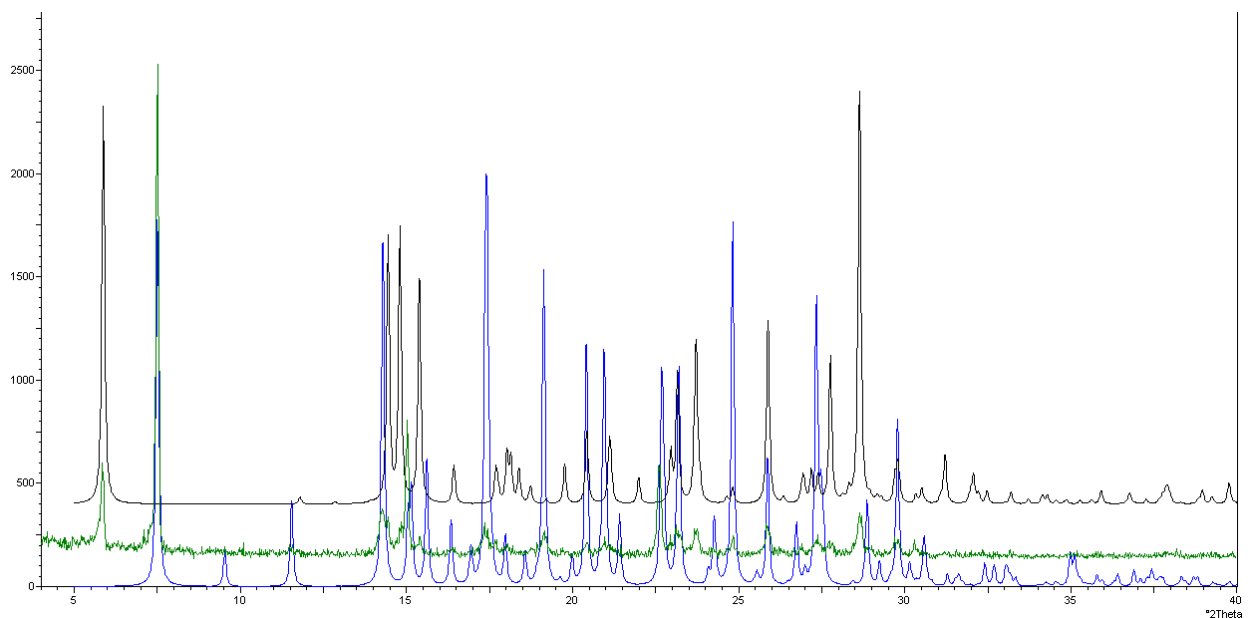
Slika XXX. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$ . Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 °C - 600 °C.



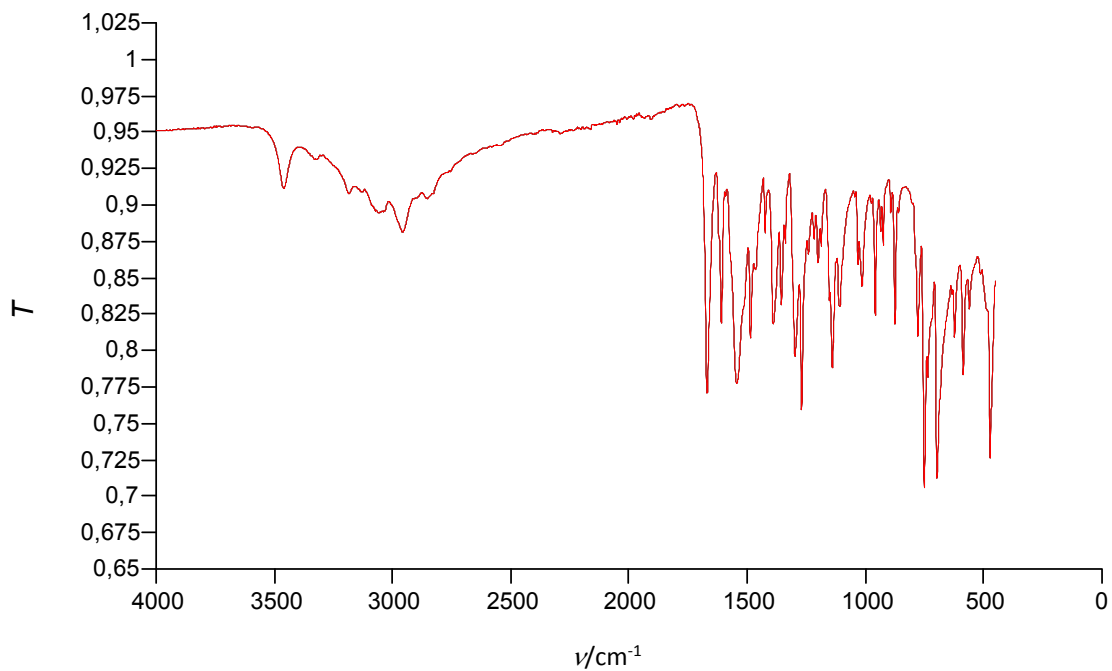
Slika XXXI. IR spektar spoja za  $H_3L^{py-sal}$  priređenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.6. Postupak II.



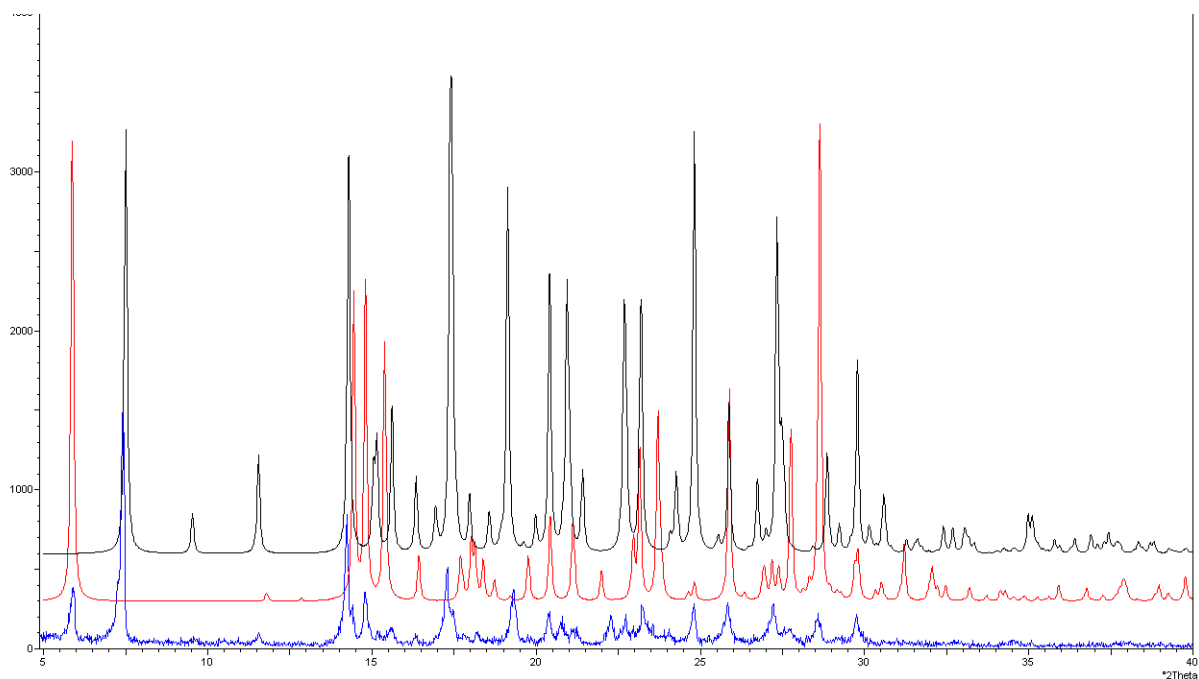
Slika XXXII. Usporedba difraktograma praškastog uzorka  $H_3L^{py-sal}$  priređenog postupkom opisanim u poglavlju 3.2.6. *Postupak II.* (crveno) i simuliranog difraktograma praha (plavo)



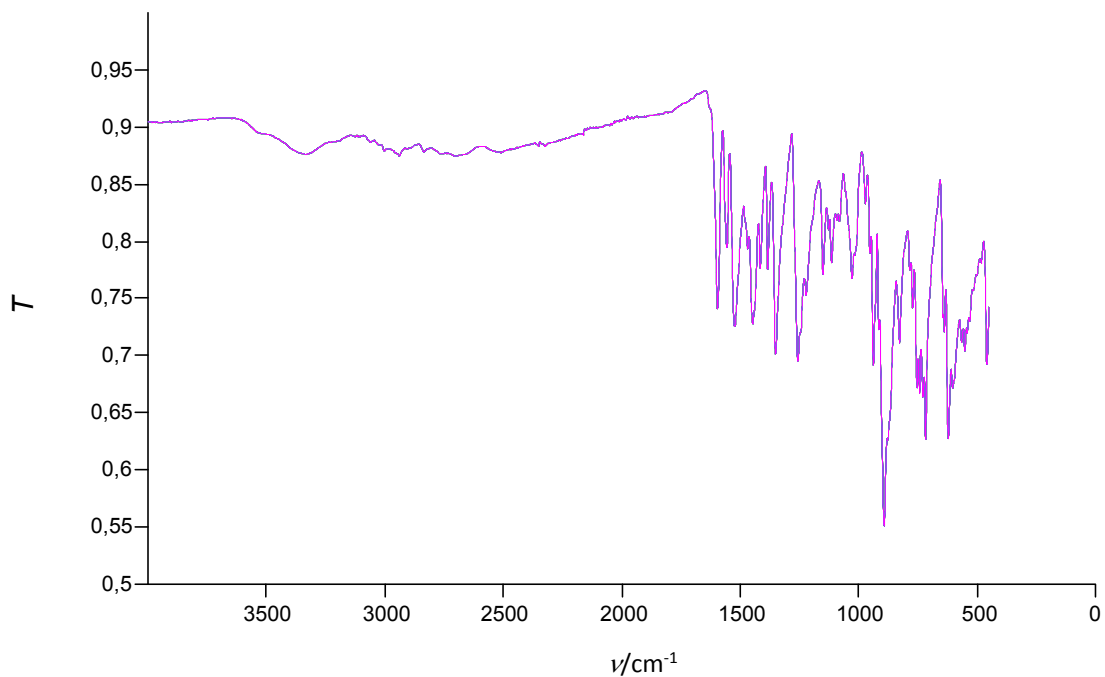
Slika XXXIII. Usporedba difraktograma praškastog uzorka produkta dobivenog iz matičnice u sintezi opisanom u poglavlju 3.2.6. *Postupak II.* (zeleno) sa simuliranim difraktogramom praha spoja  $H_3L^{py-sal}$  (plavo) i spoja  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$  (crno)



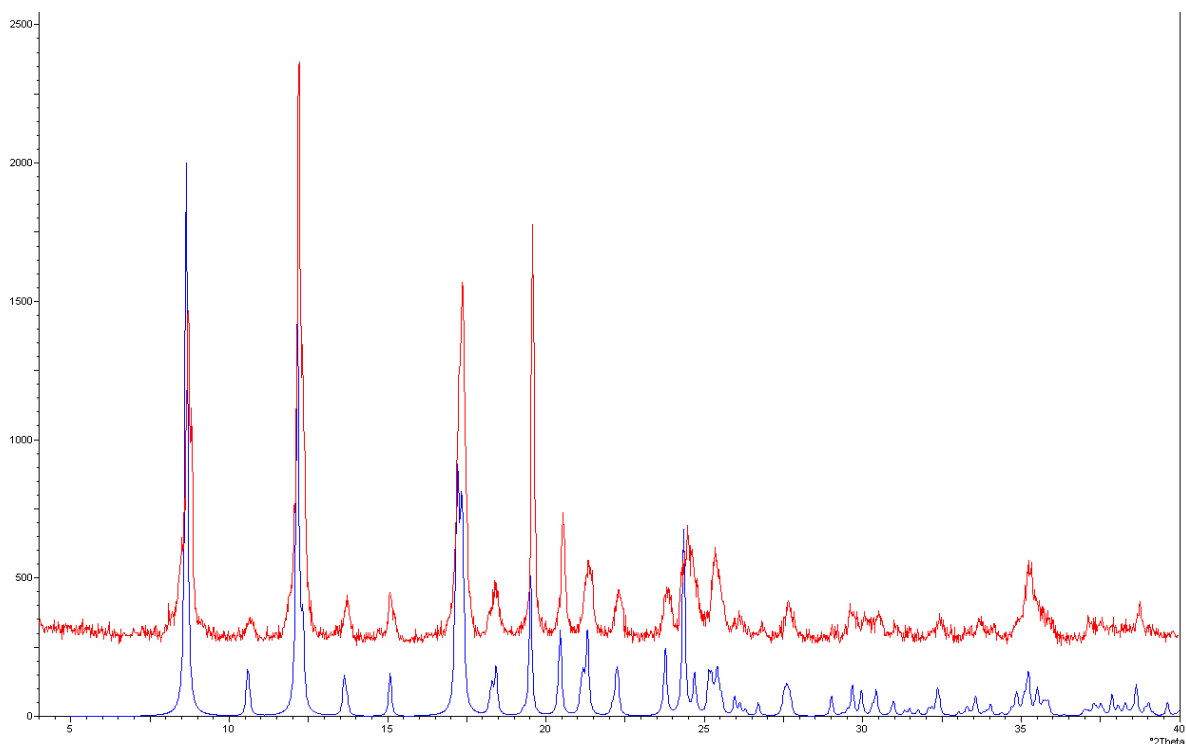
Slika XXXIV. IR spektar smjese produkata dobivenih u reakciji opisanoj u poglavlju 3.2.6. *Postupak III.*



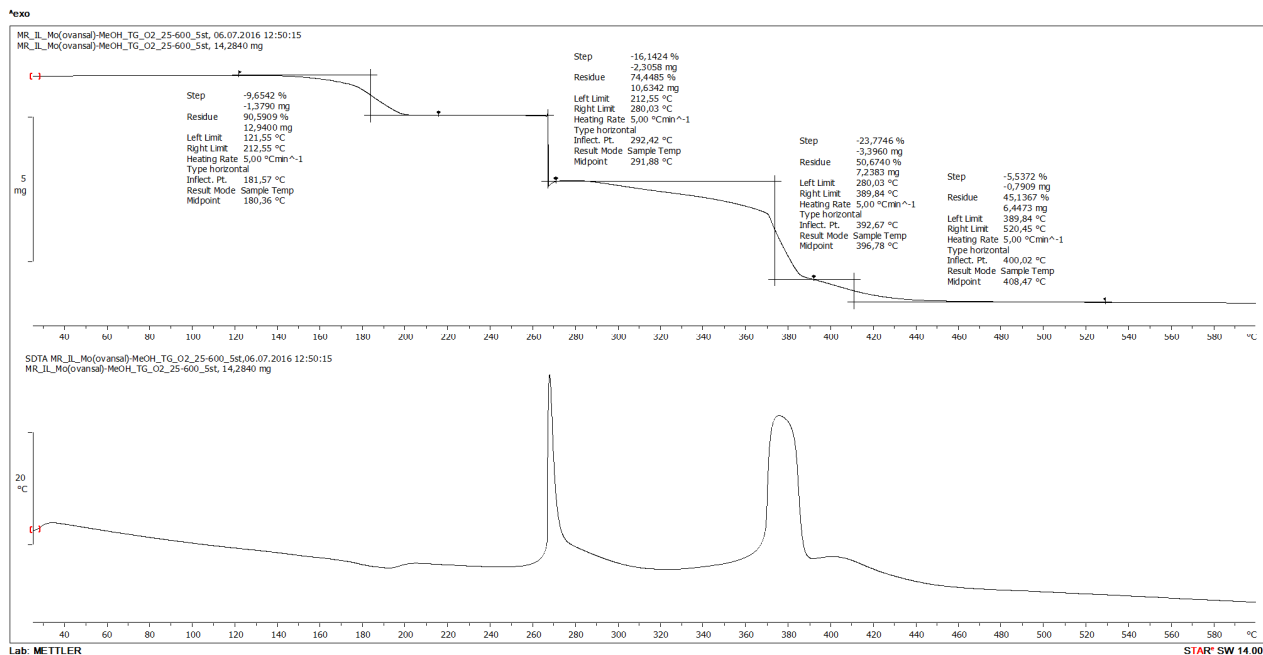
Slika XXXV. Usporedba difraktograma praškastog uzorka produkta dobivenog u sintezi opisanoj u poglavlju 3.2.6. *Postupak III.* (plavo) sa simuliranim difraktogramom spoja  $H_3L^{py-sal}$  (crno) i spoja  $H_3L^{py-sal} \cdot H_2O$  (crveno)



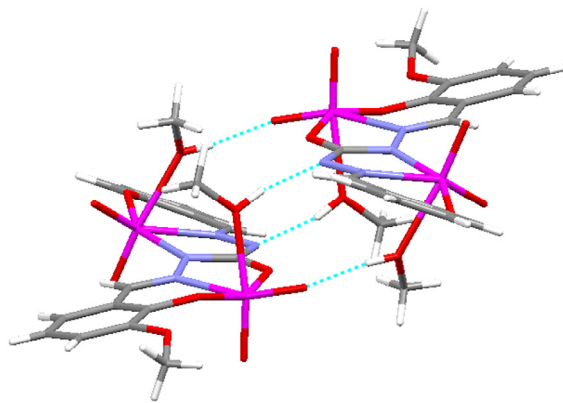
Slika XXXVI. IR spektar spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$  pripravljenog klasičnom otopinskom sintezom opisanom u poglavlju 3.3.1.1.



Slika XXXVII. Usporedba difraktograma praškastog uzorka  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$  (crveno) sa simuliranim difraktogramom praha (plavo)

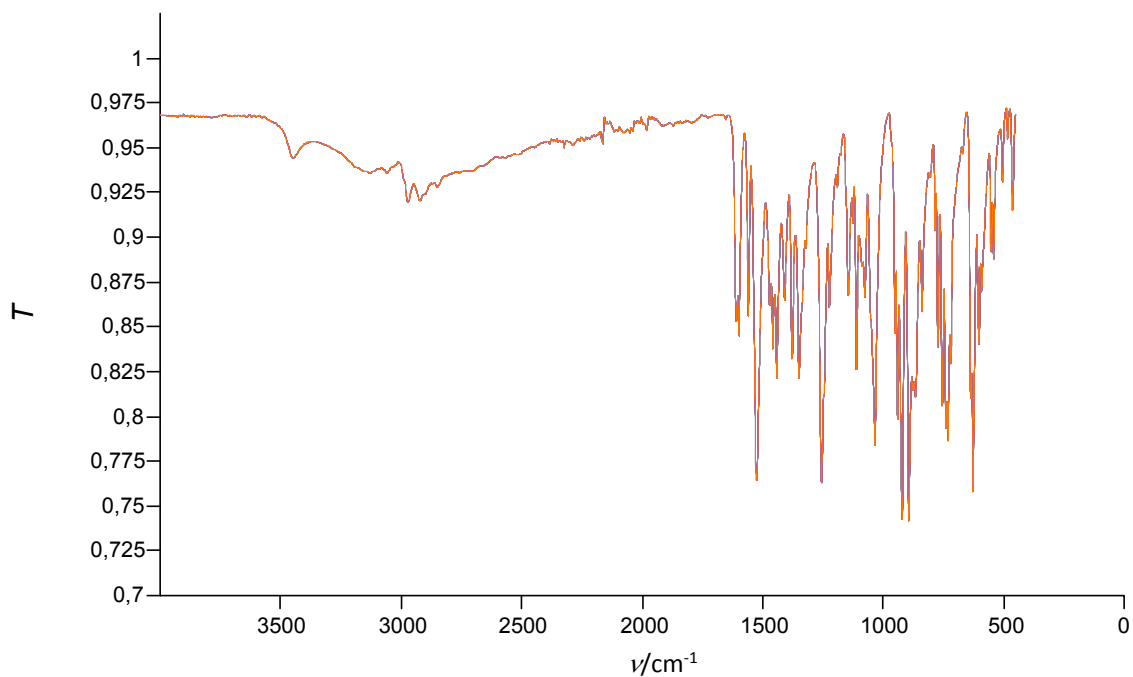


Slika XXXVIII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$ . Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od 25 °C - 600 °C.

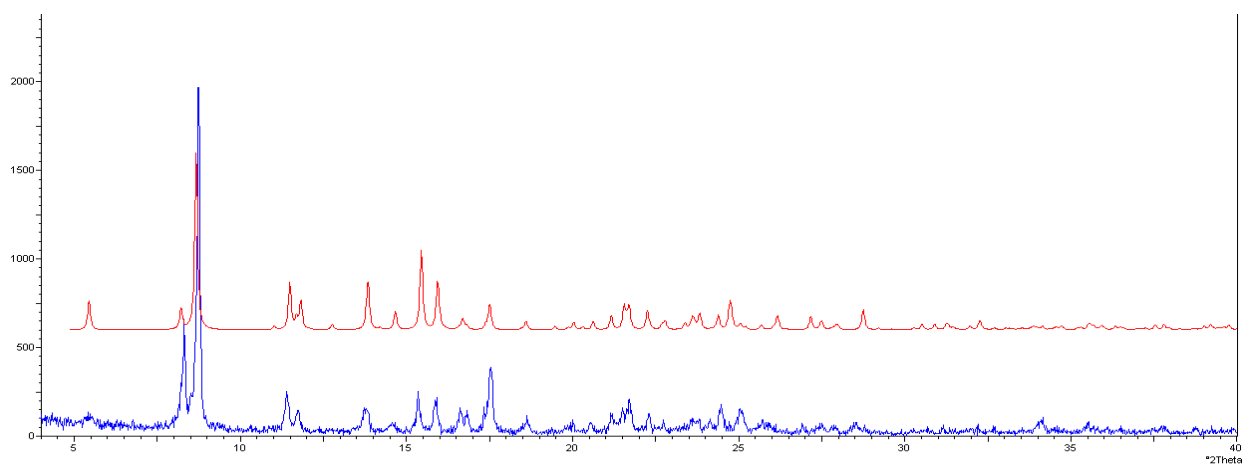


Slika XXXIX. Dimeri u strukturi  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$  nastaju povezivanjem kompleksnih jedin的角度ki putem O–H...O vodikovih veza (plave isprekidane linije).

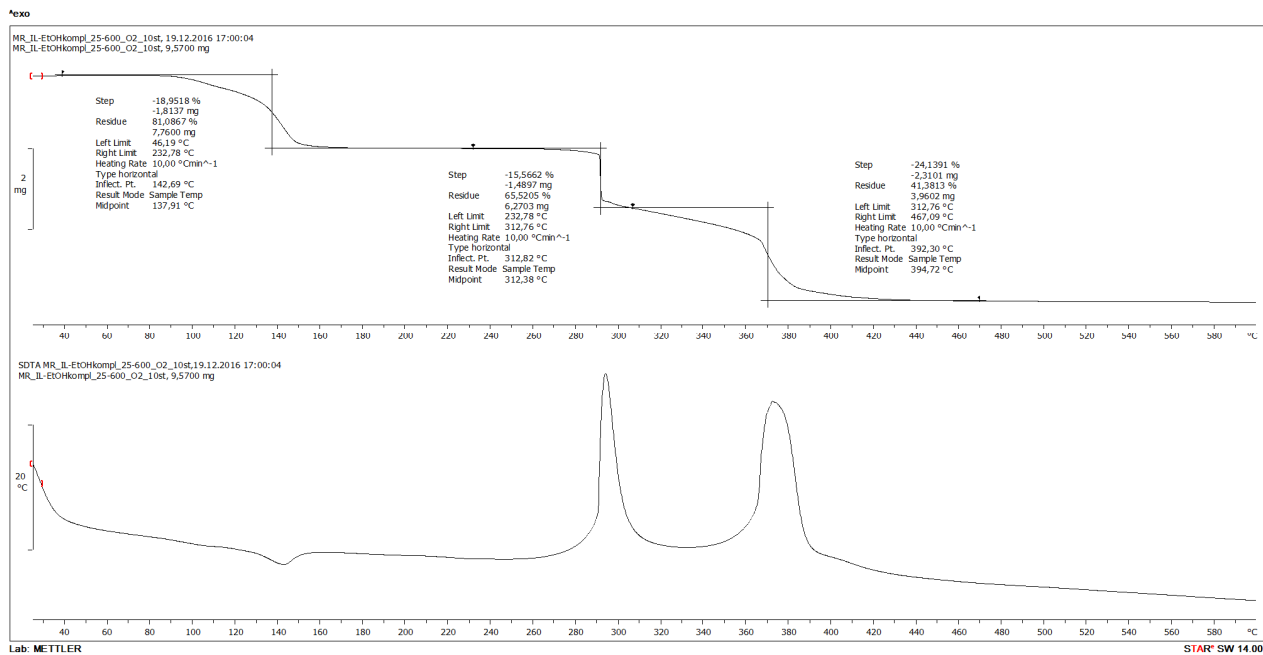




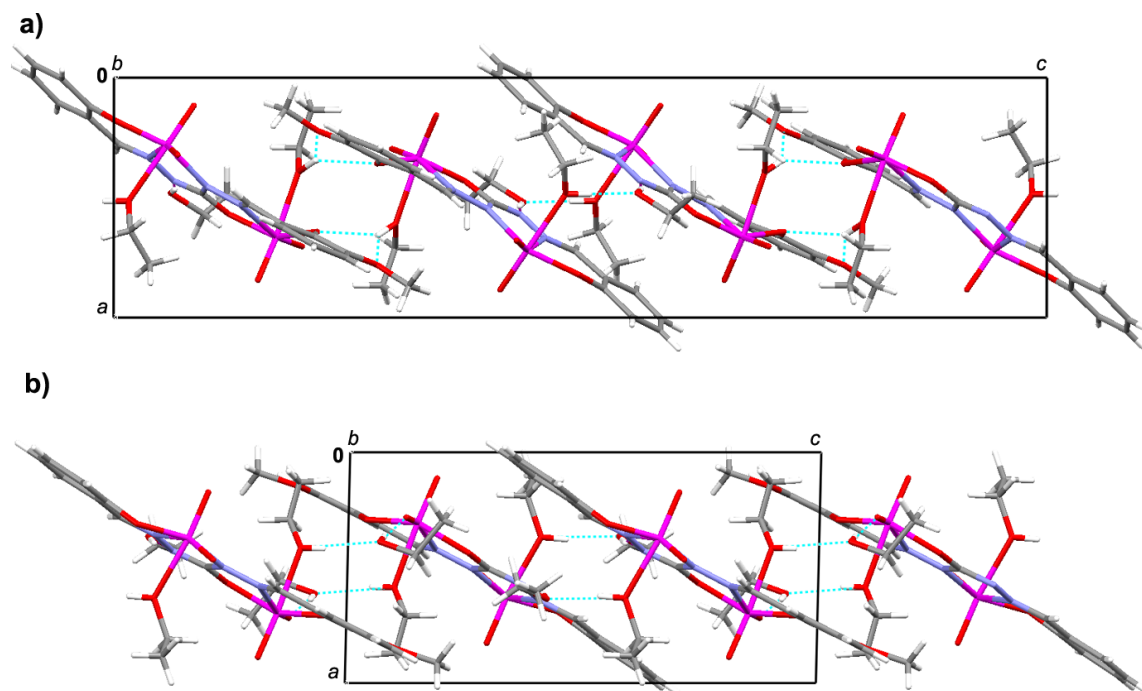
Slika XL. IR spekter spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$  priređenog prema postupku opisanim u poglavlju 3.3.1.2.



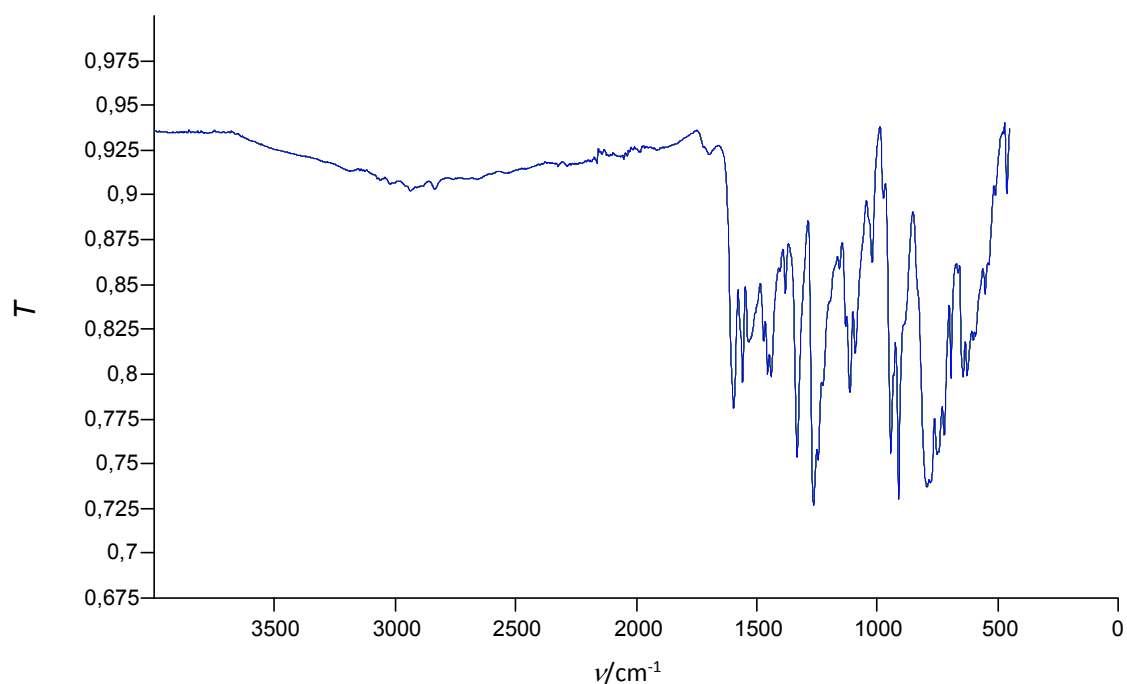
Slika XLI. Usporedba difraktograma praškastog uzorka  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$  (plavo) sa simuliranim difraktogramom praha (crveno)



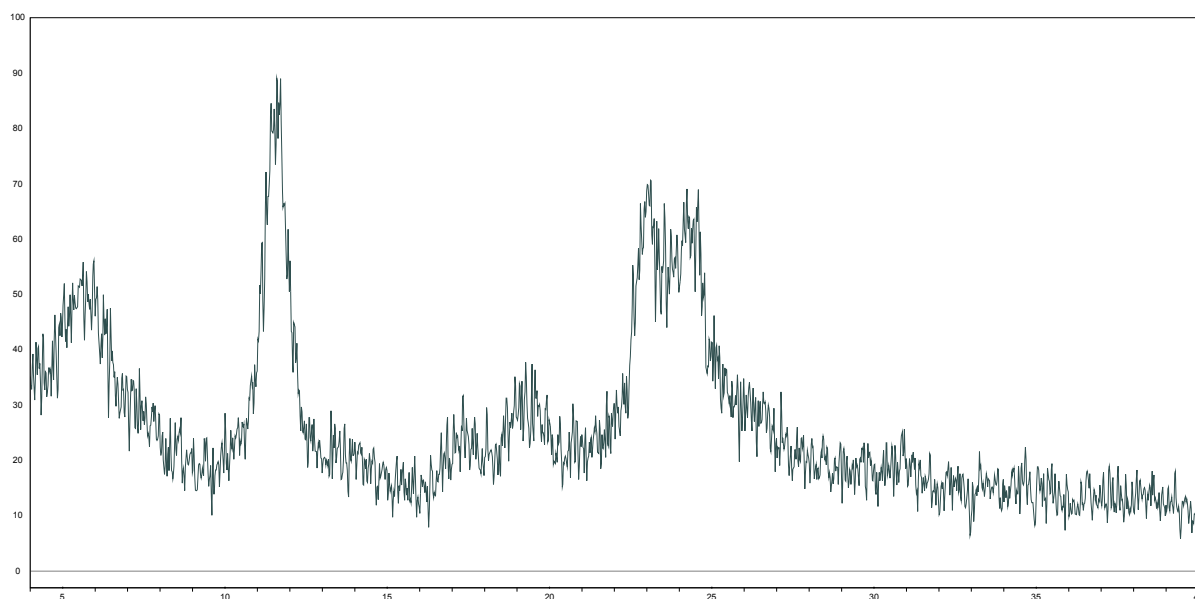
Slika XLII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$ . Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od  $25\text{ °C} - 600\text{ °C}$ .



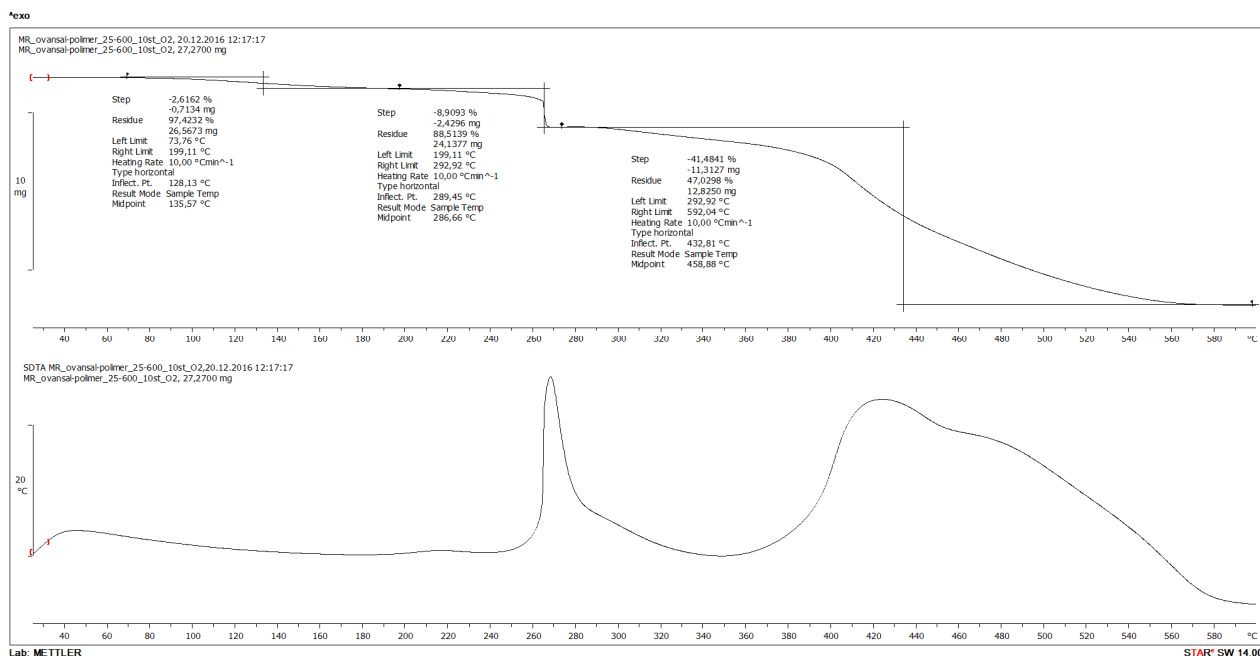
Slika XLIII. Beskonačni supramolekulski lanci u strukturama: a)  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$  i b)  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot 2 \text{EtOH}$  nastaju udruživanjem kompleksnih jedin的角度 i molekula etanola  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$  i  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  vodikovim vezama. U oba su prikaza međumolekulske  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  vodikove prikazane plavim isprekidanim linijama, a  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$  vodikove veze ljubičastim isprekidanim linijama.



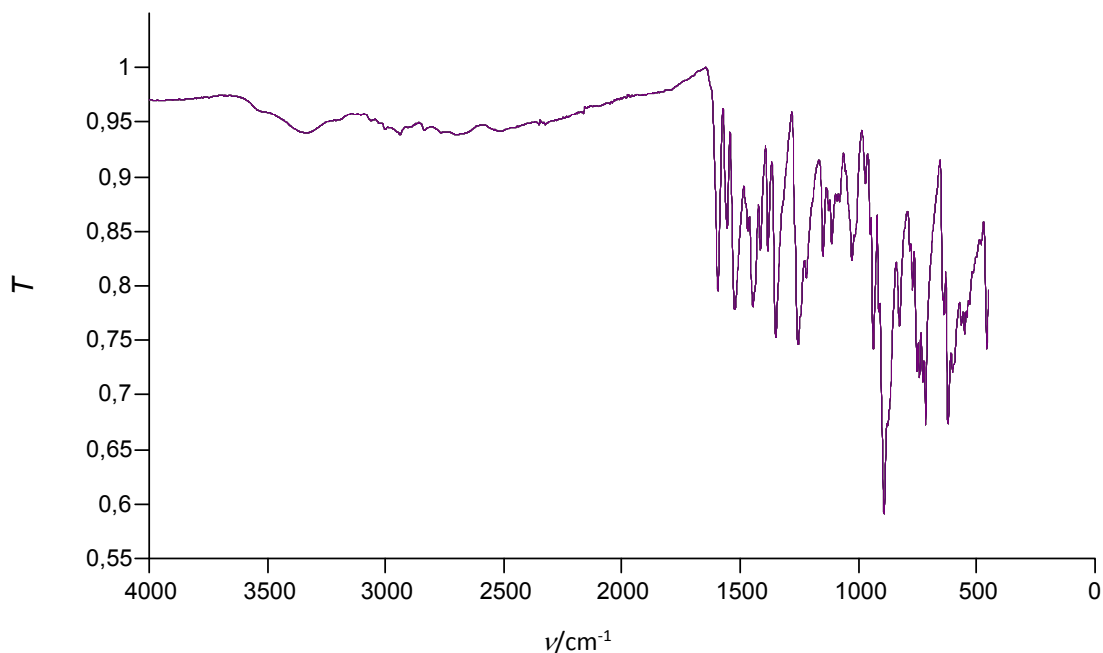
Slika XLIV. IR spektar spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$  priređenog prema postupku opisanim u poglavlju 3.3.1.3.



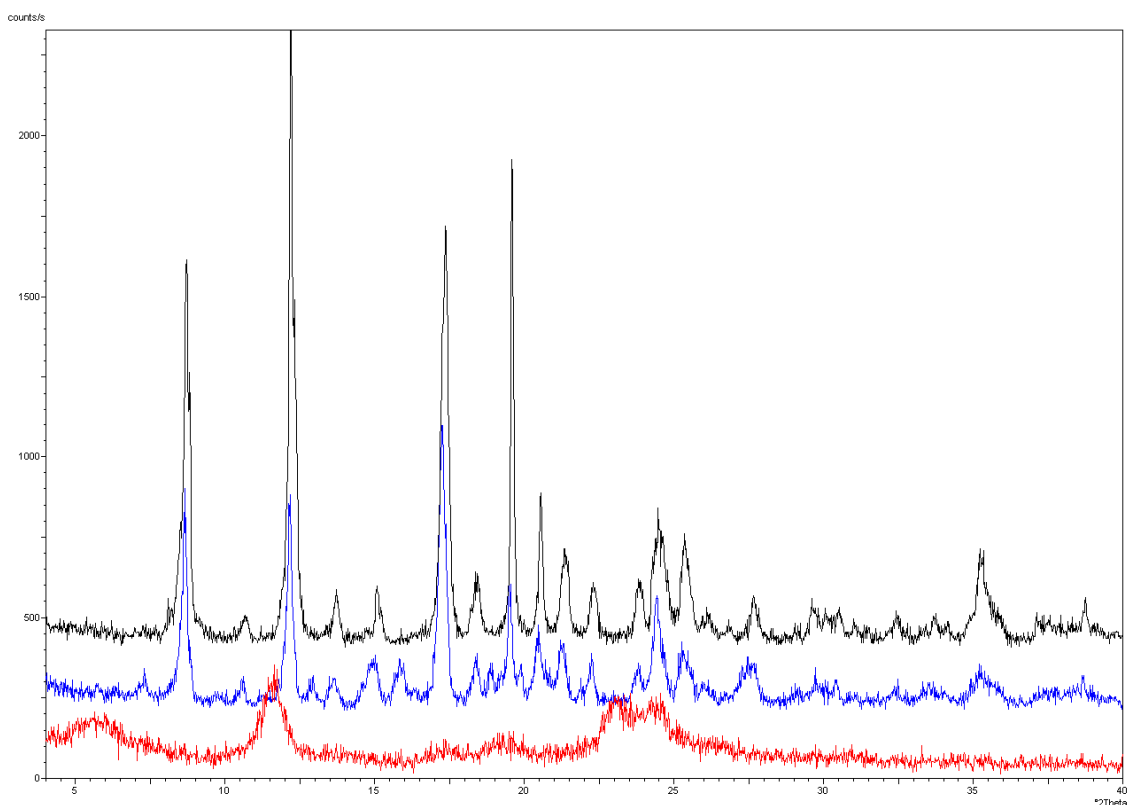
Slika XLV. Difraktogram praha spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$  priređenog prema postupku opisanim u poglavlju 3.3.1.3.



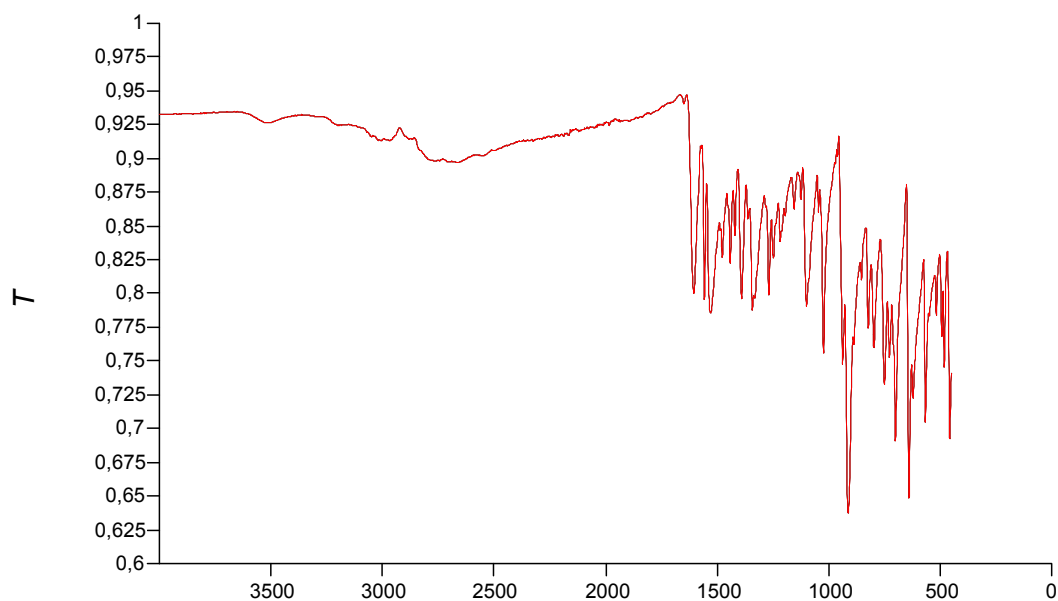
Slika XLVI. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$ . Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od 25 °C - 600 °C.



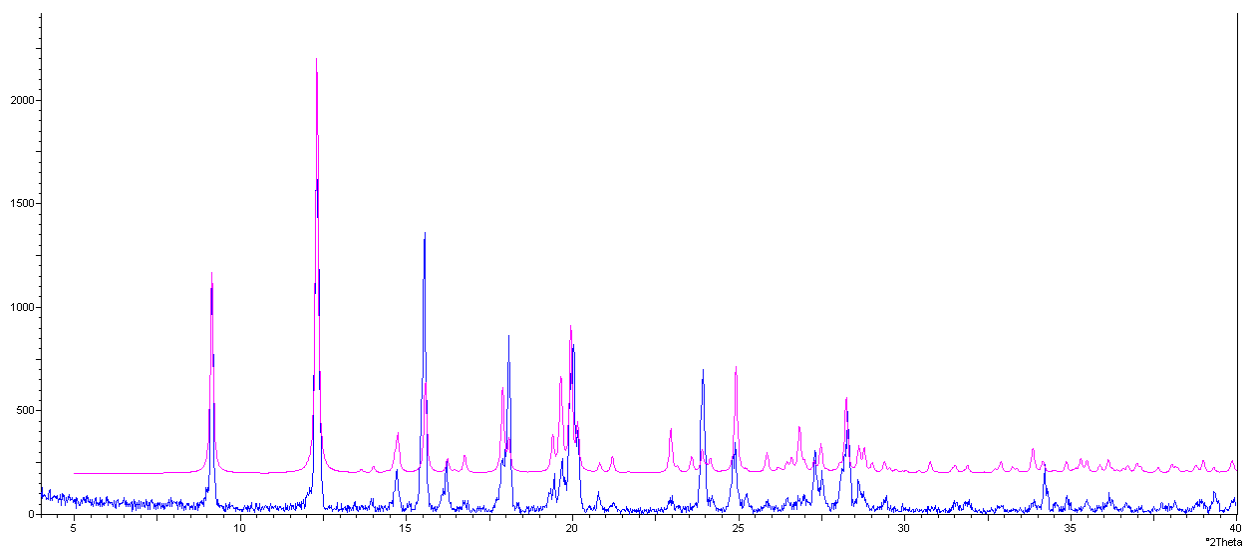
Slika XLVII. IR spektar spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$  dobivenog u postupku opisanim u poglavlju 3.3.1.4.



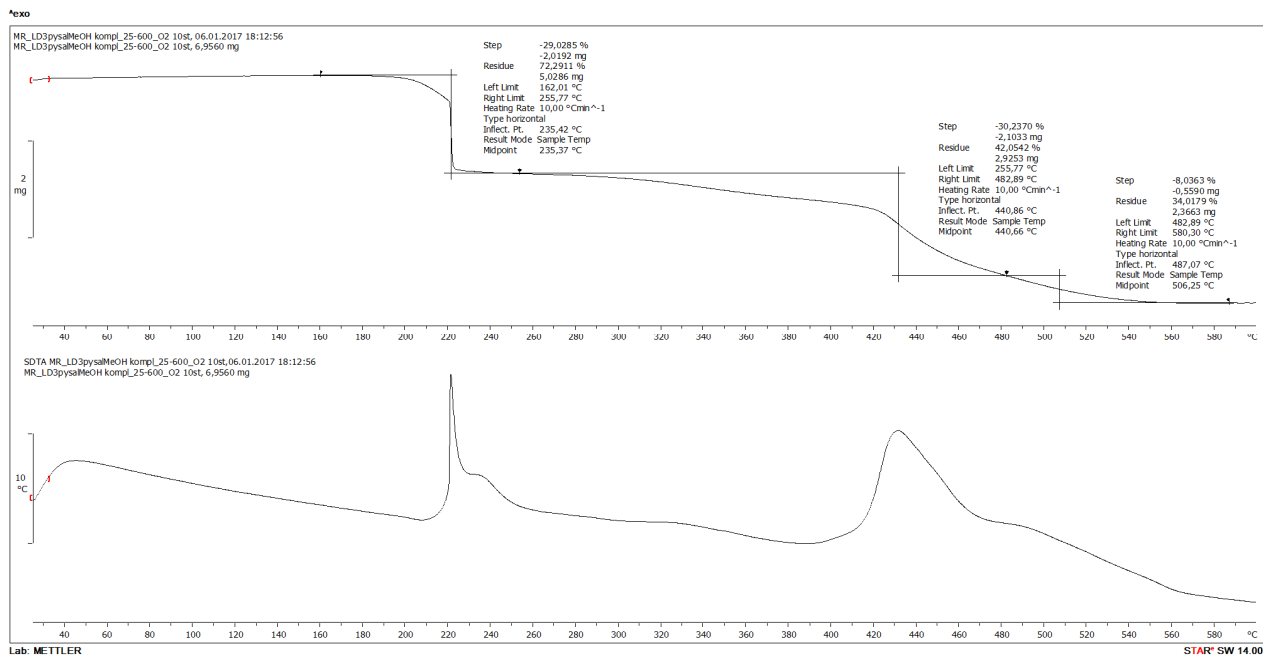
Slika XLVIII. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka: a)  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})]_n$  priređenog prema postupku opisanim u poglavlju 3.3.1.3. (crveno) ; b) materijala dobivenog izlaganjem uzorka a) parama metanola tijekom 48 sati (crveno), te c) spoja  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$  priređenog prema postupku opisanim u poglavlju 3.3.1.1.



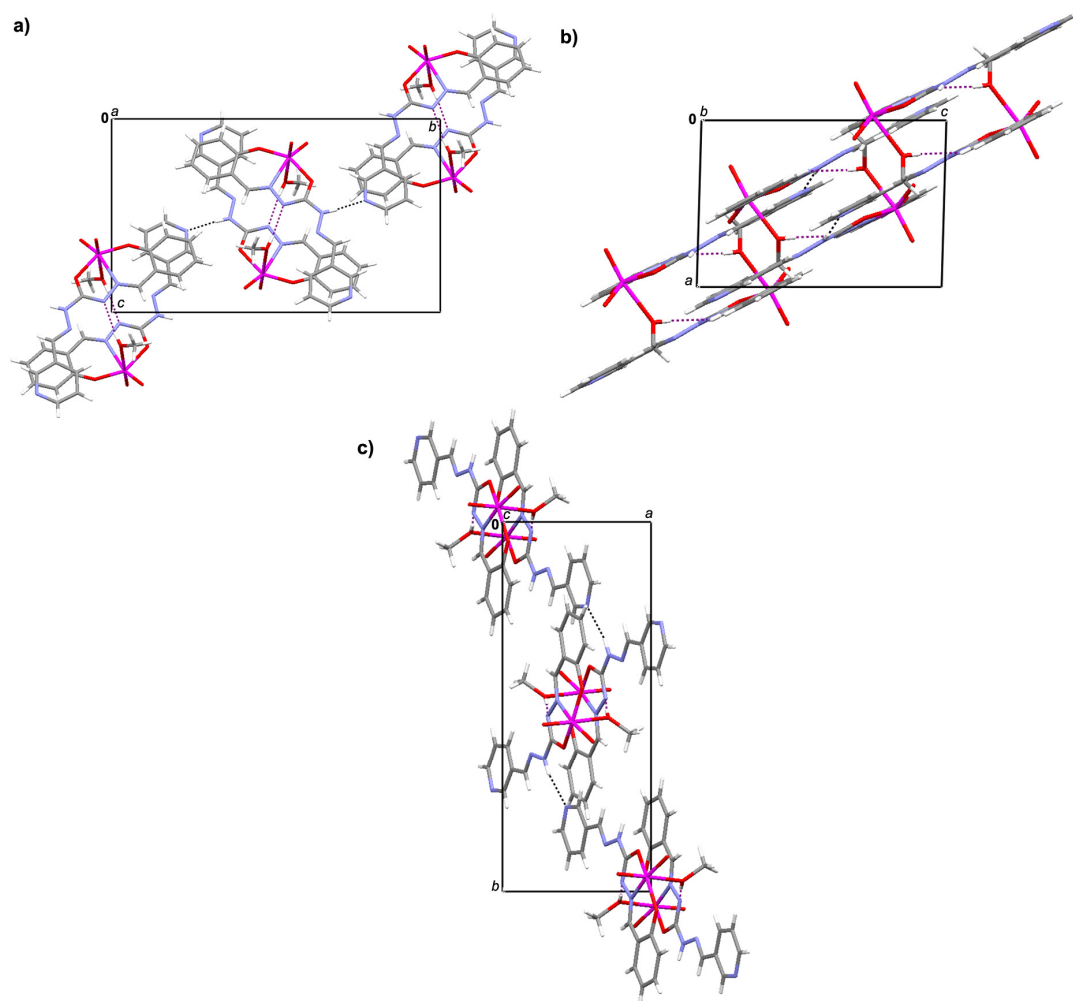
Slika XLIX. IR spektar spoja  $[(\text{MoO}_2)(\text{L}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$  priređenog prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.2.1.



Slika L. Usporedba difraktograma praškastog uzorka  $[(\text{MoO}_2)(\text{L}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$  (plavo) sa simuliranim difraktogramom spoja (ružičasto)

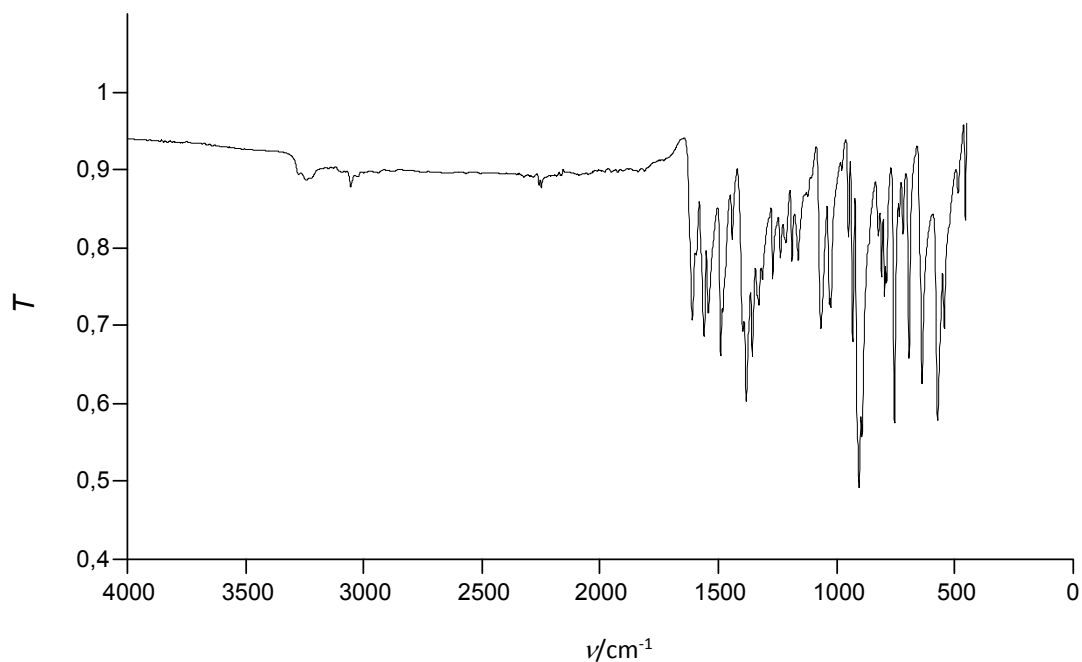


Slika LI. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja  $[(\text{MoO}_2)(\text{L}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$ . Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od 25 °C - 600 °C.

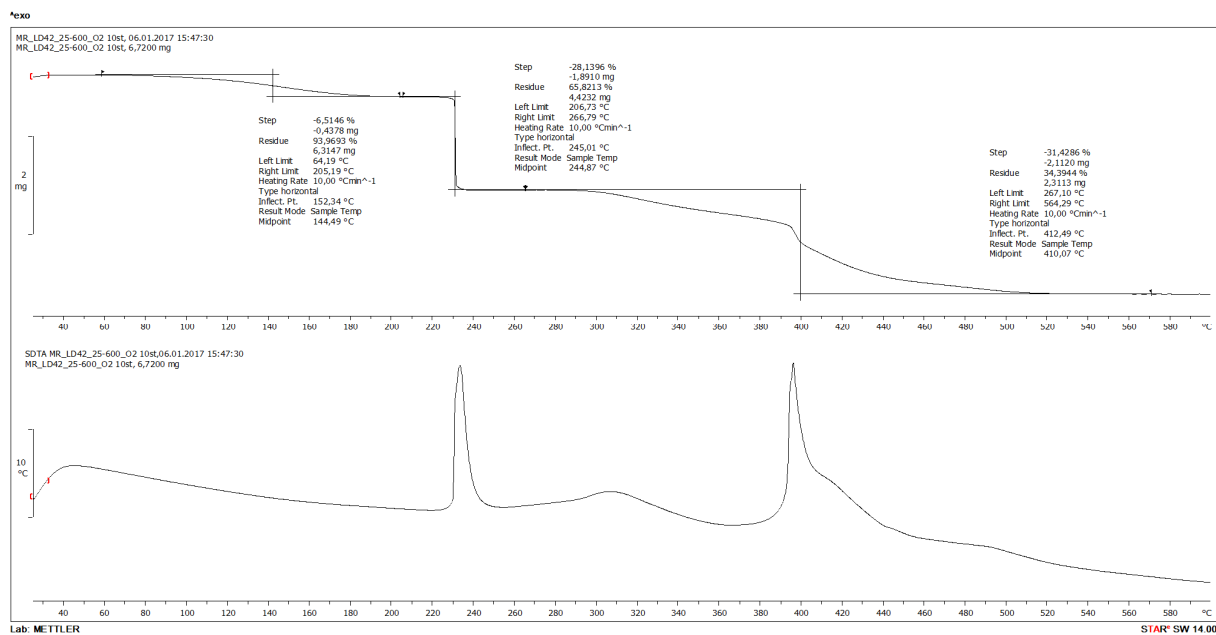


Slika LII. Prikaz kristalne strukture  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$  duž: a) osi  $a$ ; b) osi  $b$ ; te c) osi  $c$ . U svim su prikazima međumolekulske  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  vodikove veze prikazane ljubičastim isprekidanim linijama, a  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  vodikove prikazane su crnim isprekidanim linijama.

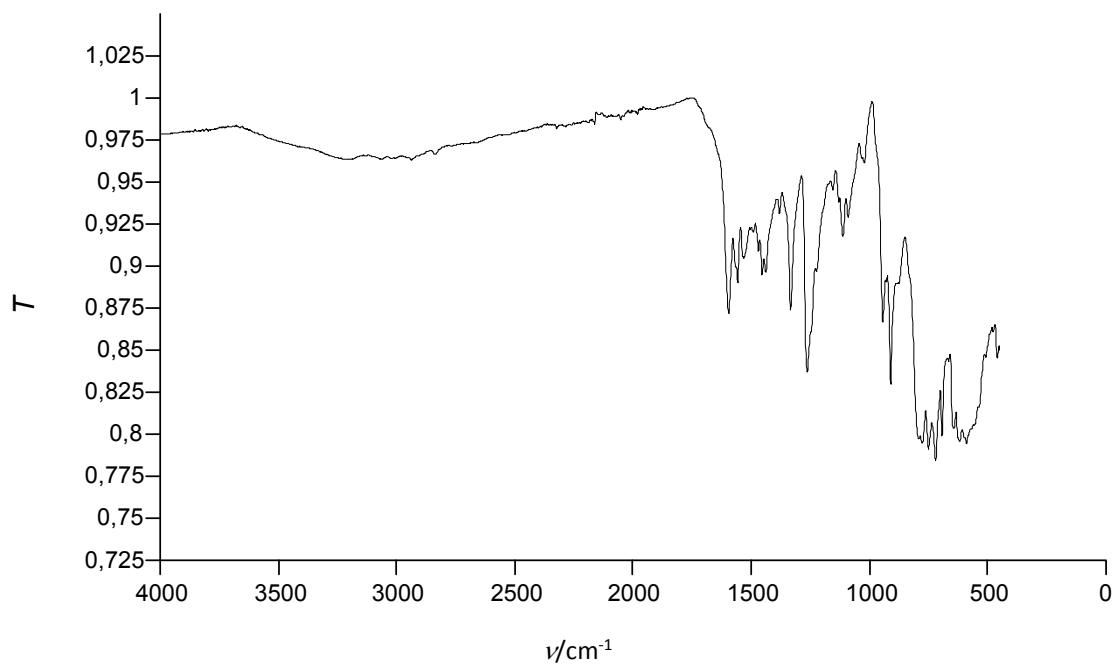




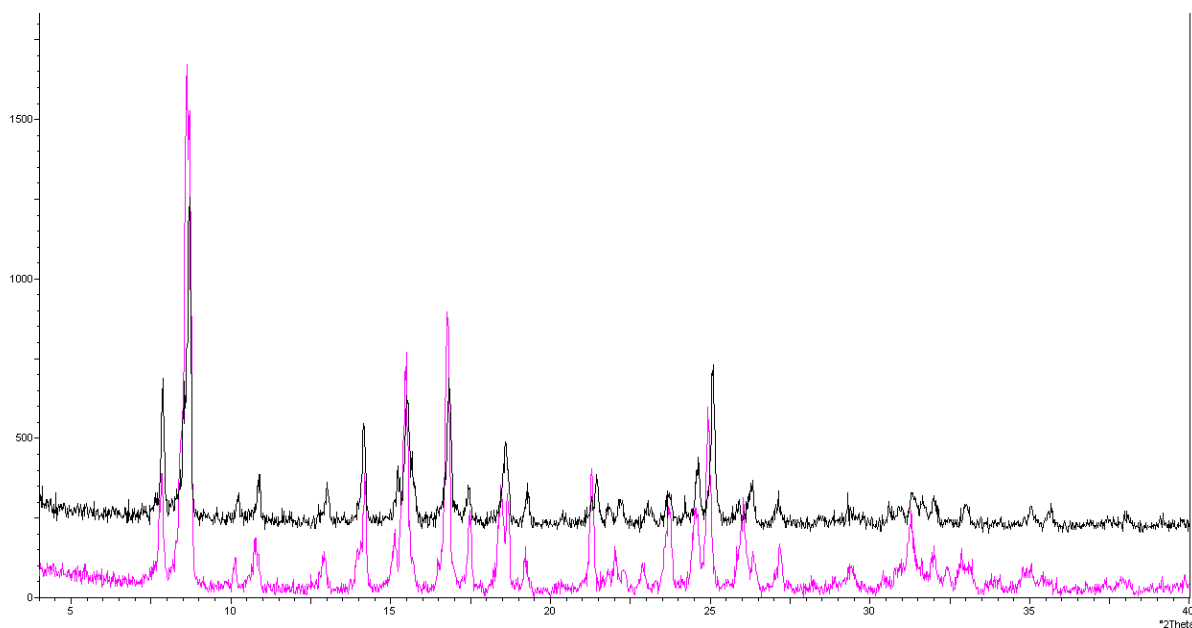
Slika LIII. IR spekter spoja  $[(\text{MoO}_2)(\text{Lpy-sal})] \cdot 0,61 \text{CH}_3\text{CN}]_n$  pripravljenog postupkom opisanim u poglavlju 3.3.2.2.



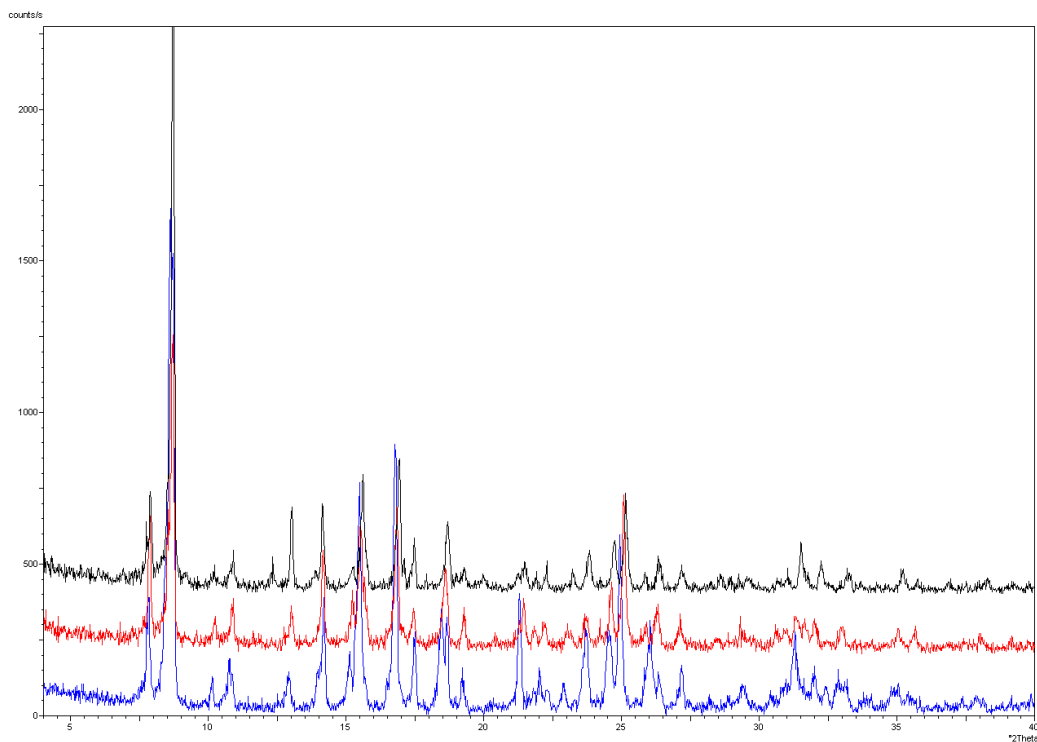
Slika LIV. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja  $[(\text{MoO}_2)(\text{Lpy-sal})] \cdot 0,61 \text{CH}_3\text{CN}]_n$ . Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od 25 °C - 600 °C.



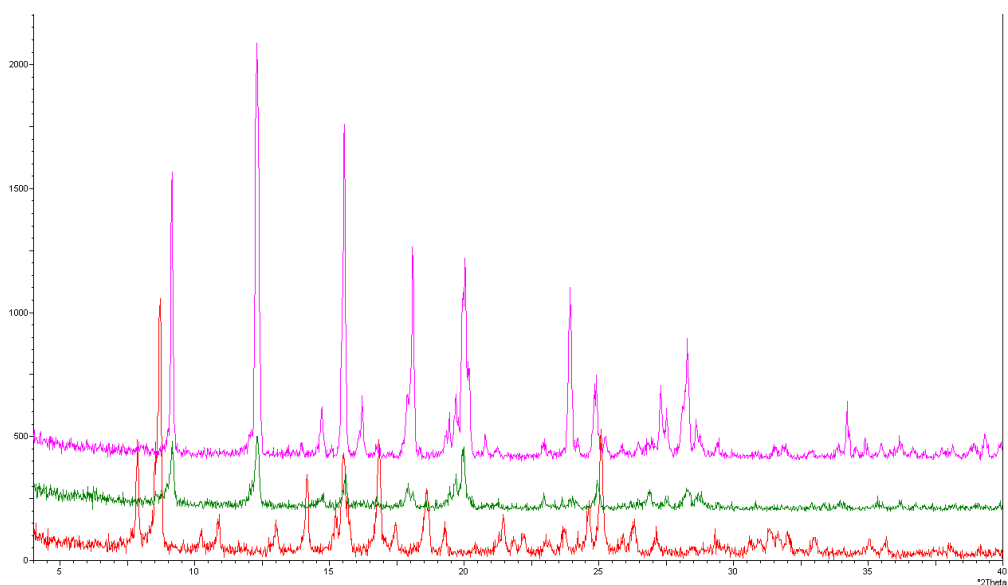
Slika LV. IR spektar materijala dobivenog zagrijavanjem spoja  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})\cdot 0,61 \text{CH}_3\text{CN}]_n$  do  $215^\circ\text{C}$  kako je to opisano u poglavlju 3.3.2.3.



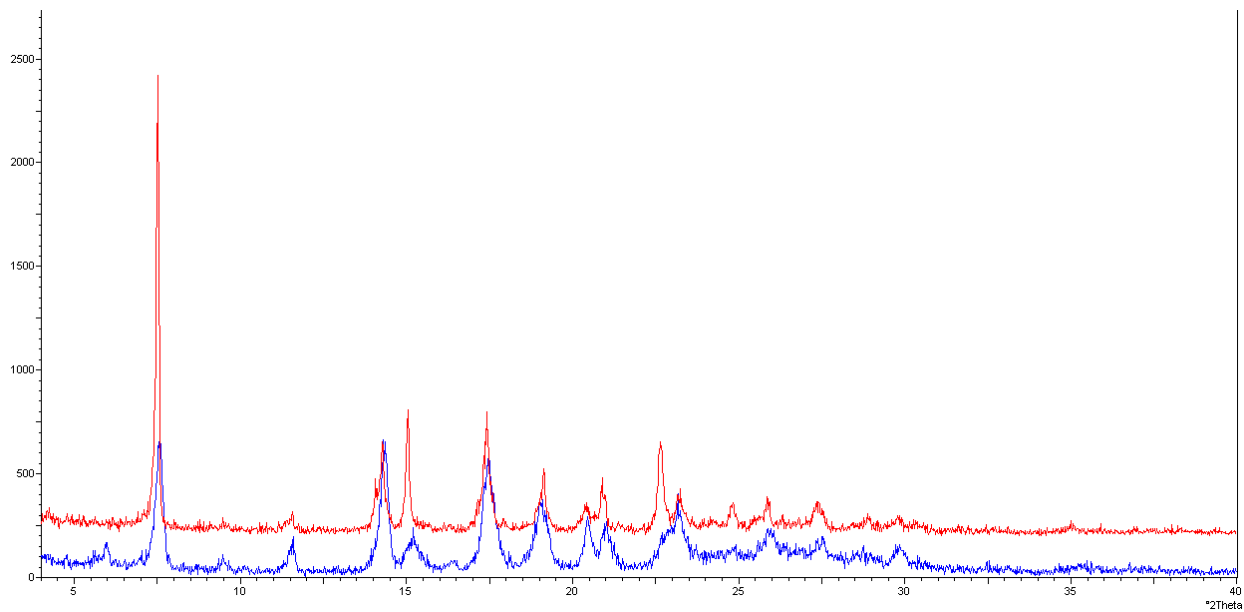
Slika LVI. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka: a)  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})\cdot 0,61 \text{CH}_3\text{CN}]_n$  priređenog prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.2.2. (rozo); b) materijala dobivenog zagrijavanjem spoja pod a) do  $215^\circ\text{C}$  (crno);



Slika LVII. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka: a)  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})\cdot 0,61 \text{CH}_3\text{CN}]_n$  priređenog prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.2.2. (plavo); b) materijala dobivenog zagrijavanjem spoja pod a) do 215 °C (crveno); te c) spoja dobivenog izlaganjem uzorka b) parama metanola tijekom 48 sati po postupku opisanom pod 3.3.2.3



Slika LVIII. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka: a) spoja dobivenog zagrijavanjem spoja  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})\cdot 0,61 \text{CH}_3\text{CN}]_n$  do 215 °C (crveno); b) materijala dobivenog izlaganjem uzorka a) parama metanola tijekom 7 dana (zeleno); c) spoja  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$  dobivenog postupkom opisanim u poglavlju 3.3.1.1. (ružičasto).



Slika LIX. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka: a) H<sub>3</sub>L<sup>py-sal</sup> priređenog prema postupku opisanom u poglavlju 3.2.6. *Postupak II* (crveno); b) materijala dobivenog zagrijavanjem spoja pod a) do 150 °C (plavo);

Tablica I. Osnovni kristalografski podatci za spojeve karbonohidrazide opisane u ovom radu

Spoj	H <sub>4</sub> L <sup>ovan-sal</sup>	H <sub>2</sub> L <sup>py</sup> ·MeOH	H <sub>3</sub> L <sup>py-sal</sup>	H <sub>3</sub> L <sup>py-sal</sup> ·H <sub>2</sub> O
Formula	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> O, C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O	2(C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O, C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
Mr	328,32	211,23	283,29	301,30
Kristalni sustav	Monoklinski	Monoklinski	Rompski	Monoklinski
Prostorna grupa	<i>P 2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P 2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P ca2<sub>1</sub></i>	<i>P 2<sub>1</sub>/c</i>
Z	4	4	4	4
Parametri jedinične ćelije				
<i>a</i> /Å	5,001(3)	11,0779(12)	20,173(2)	6,3767(6)
<i>b</i> /Å	24,073(11)	9,7199(7)	6,1051(7)	7,7407(7)
<i>c</i> /Å	13,036(7)	9,8583(8)	23,537(3)	30,099(3)
<i>α</i> / °	90	90	90	90
<i>β</i> / °	93,71(5)	104,474(10)	90	93,079(8)
<i>γ</i> / °	90	90	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1566,1	1027,81	2898,77	1483,55

Tablica II. Osnovni kristalografski podatci za kompleksne spojeve Mo(VI) s asimetričnim karbonohidrazidima opisane u ovom radu

Spoj	$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{MeOH})_2]$	$[\text{MoO}_2(\text{HL}^{\text{py-sal}})(\text{MeOH})]$
Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{MoN}_5\text{O}_5$
Mr	644,29	441,27
Kristalni sustav	Monoklinski	Monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P 2_1/n$
Z	4	4
Parametri jedinične ćelije		
$a / \text{Å}$	10,9505(10)	7,7448(3)
$b / \text{Å}$	14,3513(8)	19,3304(6)
$c / \text{Å}$	15,4948(13)	11,3769(3)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	110,029(10)	91,633(3)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	2287,8	1702,54

Spoj	$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$	$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{\text{ovan-sal}})(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$
Formula	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}, \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$	$2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}), \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$
Mr	718,41	764,48
Kristalni sustav	Rompski	Triklinski
Prostorna grupa	$P b c n$	$P - 1$
Z	8	2
Parametri jedinične ćelije		
$a / \text{Å}$	8,1697(7)	7,9293(3)
$b / \text{Å}$	21,218(2)	12,4220(6)
$c / \text{Å}$	31,776(3)	16,8197(9)
$\alpha / ^\circ$	90	69,879(5)
$\beta / ^\circ$	90	87,090(4)
$\gamma / ^\circ$	90	77,850(4)
$V / \text{Å}^3$	8,1697(7)	1520,32

## 9. Životopis

**Ivana Landripet**

*e-mail:* [ivana.landripet@gmail.com](mailto:ivana.landripet@gmail.com)

### Osobni podaci

*Datum rođenja:* 27. studeni 1992.

*Mjesto rođenja:* Makarska, Hrvatska

*Državljanstvo:* Republike Hrvatske

### Poznavanje jezika

*Materinji:* Hrvatski jezik

*Aktivno:* Engleski jezik

*Pasivno:* Njemački jezik

### Obrazovanje

*2014. – 2017.* **Diplomski sveučilišni studij Kemija**, istraživački smjer, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Republika Hrvatska

grane: Anorganska i organska kemija

---

*rujan 2014.* **Sveučilišna prvostupnica kemije sa završnim radom "Biološka uloga kompleksa kobalta(II) i kobalta(III)"**

---

---

*2011. – 2014.*                    **Preddiplomski sveučilišni studij Kemija**, istraživački smjer,  
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u  
Zagrebu; Zagreb, Republika Hrvatska

---

*2007. – 2011.*                    **Srednja škola fra Andrije Kačića Miošića**, Opća gimnazija,  
Makarska, Republika Hrvatska

---

*1999. – 2007.*                    **Osnovna škola Stjepana Ivičevića**, Makarska, Republika Hrvatska

## **Nagrade**

*lipanj 2013.*                    **Posebna Rektorova nagrada za sudjelovanje u organizaciji 6.  
Otvorenog dana kemijskog odsjeka PMF-a.**

## **Radno iskustvo**

*ožujak 2016. –*                    Rad u istraživačkom (analitičkom) laboratoriju  
PLIVA Hrvatska d.o.o., Republika Hrvatska, Istraživanje i  
razvoj

---

*veljača 2015. – listopad 2015.*                    Volonterski rad u laboratoriju za kemiju kompleksnih  
spojeva pod vodstvom prof. dr. sc. Marine Cindrić,  
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek,  
PMF Zagreb



## Radno iskustvo - Popularizacija znanosti

<i>travanj 2015.</i>	<b>8. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka</b> Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Republika Hrvatska
<i>travanj 2014.</i>	<b>7. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka</b> Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Republika Hrvatska
<i>travanj 2013.</i>	<b>6. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka</b> Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Republika Hrvatska
<i>travanj 2012.</i>	<b>5. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka</b> Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Republika Hrvatska