

Strukturalna raznolikost kompleksnih spojeva vanadija(V) s hidrazonskim ligandima

Hajduković, Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:734269>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-08**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Josipa Hajduković

**STRUKTURNA RAZNOLIKOST
KOMPLEKSNIH SPOJEVA VANADIJA(V) S
HIDRAZONSKIM LIGANDIMA**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2020.

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

Višnje Vrdoljak i neposrednim voditeljstvom Edija Topića, mag.chem.

Zahvale

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Višnji Vrdoljak na ukazanom povjerenju, trudu, strpljenju i izdvojenom vremenu za pomoć oko izrade ovog diplomskog rada. Hvala što ste uvijek imali vremena za saslušati i dati savjet, iako ste svakodnevno u svojim brojnim obvezama. Hvala!

Hvala neposrednom voditelju Ediju koji je nesebično pomagao svaki put kad je zaškripilo, izdvajao svoje vrijeme i prenosio znanje. Tvoja pomoć je često bila spas!

Hvala mojim roditeljima koji su imali mnogo strpljenja tijekom mog studiranja, hvala na svim telefonskim pozivima i motivacijskim govorima prije polaganja teških ispita, koji su bili dodatni vjetar u leđa kad je bilo najteže, i što su mi govorili da nikad ne odustajem. Hvala mojim sestrama Luciji, Valentini i Antoniji i bratu Ivanu na podršci na koju uvijek mogu računati.

Hvala kolegama s faksa, uz koje je ovo studiranje bilo puno zanimljivije, a posebno hvala Antoniji, Katarini i Martini na svim skriptama, zajedničkim učenjima, podršci, zabavnim druženjima, a najviše hvala na prijateljstvu. Uz vas je sve bilo lakše.

Hvala i svim mojim cimericama i docimericama uz koje je studentski dom bio moj drugi dom, i uz koje nikad nije nedostajalo smijeha, ali i velike podrške i motivacije za učenje.

Hvala i svim dragim ljudima koji su tijekom studiranja bili dio mog života, te mi pomogli da se izgradim u osobu koja sam danas. Hvala!

Sadržaj

SAŽETAK.....	VI
ABSTRACT	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Schiffove baze	2
2.2. Hidrazoni	3
2.3. Hidrazonski spojevi vanadija(V)	5
2.3.1. <i>Mononuklearni oksovanadijevi(V) kompleksi.....</i>	<i>5</i>
2.3.2. <i>Dinuklearni oksovanadijevi(V) kompleksi</i>	<i>7</i>
2.3.3. <i>Dioksovanadijevi(V) kompleksi.....</i>	<i>9</i>
2.4. Premošćujući 4,4-bipiridinski ligand u vanadijev(V) kompleksima	11
2.5. Moguća primjena hidrazonskih oksovanadijevih(V) kompleksa	12
2.5.1. <i>Inhibicija ureaze</i>	<i>12</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Sinteza ishodnih spojeva.....	14
3.1.1. <i>Sinteza liganda H₂VIH.....</i>	<i>14</i>
3.1.2. <i>Sinteza liganda H₂4OMeSIH.....</i>	<i>14</i>
3.1.3. <i>Sinteza oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadija(IV), [VO(C₅H₇O₂)₂].....</i>	<i>14</i>
3.2. Sinteza kompleksnih spojeva	15
3.2.1. <i>Sinteza [VO₂(HVIH)]·2H₂O</i>	<i>15</i>
3.2.2. <i>Sinteza [VO₂(HVIH)]·0,5H₂O</i>	<i>15</i>
3.2.3. <i>Sinteza [VO(VIH)(MeO)]₄.....</i>	<i>15</i>
3.2.4. <i>Sinteza [VO(VIH)(EtO)]₄.....</i>	<i>15</i>
3.2.5. <i>Sinteza [VO₂(H4OMeSIH)].....</i>	<i>15</i>
3.2.6. <i>Sinteza [VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)].....</i>	<i>16</i>
3.2.7. <i>Sinteza [VO(H4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)].....</i>	<i>16</i>
3.2.8. <i>Sinteza [VO(4OMeSIH)(EtO)].....</i>	<i>16</i>
3.3. Metode identifikacije	16
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	19
4.1. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva vanadija(V).....	20
4.1.1. <i>Karakterizacija liganada i kompleksa IR-spektroskopijom</i>	<i>27</i>
4.1.2. <i>Karakterizacija kompleksa termičkom i kemijskom analizom</i>	<i>28</i>

§ 5. ZAKLJUČAK	31
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI)	32
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	33
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

STRUKTURNA RAZNOLIKOST KOMPLEKSNIH SPOJEVA VANADIJA(V) S HIDRAZONSKIM LIGANDIMA

Josipa Hajduković

Sintetizirano je osam novih vanadijevih(V) kompleksa s hidrazonskim ligandima koji sadrže *O* i *N* donorne atome. Kompleksi su dobiveni reakcijom hidrazona H₂VIH (N''-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)izonikotinhidrazon) i H₂4OMeSIH (N''-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden) - izonikotinhidrazon) s dva spoja vanadija, vanadil acetalacetonom i amonijevim vanadatom, u dva otapala, metanolu i etanolu, pri različitim reakcijskim uvjetima. Uočena je velika strukturna raznolikost dobivenih kompleksa vanadija(V), gdje su na metalni centar hidrazonski ligandi vezani preko *O,N,O* donornih atoma. U reakciji s ligandom H₂VIH dobiveni su kompleksi [VO(VIH)(MeO)]₄, [VO(VIH)(EtO)]₄, [VO₂(HVIH)]·2H₂O i [VO₂(HVIH)]·0,5H₂O, dok su s ligandom H₂4OMeSIH dobiveni kompleksi [VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)], [VO(H4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)], [VO₂(H4OMeSIH)] i [VO(4OMeSIH)(EtO)]. Molekulske i kristalne strukture svih kompleksa određene su rentgenskom strukturnom analizom na monokristalnom uzorku. Svi kompleksi dodatno su okarakterizirani termogravimetrijskom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

(57 stranica, 46 slika, 7 tablica, 19 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

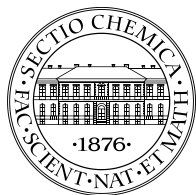
Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: hidrazonski ligandi, kompleksi vanadija(V)

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

1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
 2. prof. dr. sc. Ines Primožič
 3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: doc.dr.sc. Jana Pisk

Datum diplomskog ispita: 28. veljače 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

STRUCTURAL DIVERSITY IN VANADIUM(V) COMPLEXES WITH HYDRAZONE-BASED LIGANDS

Josipa Hajduković

Eight new vanadium(V) complexes with hydrazone-based ligands containing O and N donor atoms were synthesized. Complexes were obtained by the reaction of hydrazones H₂VIH (N''-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)isonicotinhydrazone) and H₂4OMeSIH (N''-(2-hydroxy-4-methoxybenzylidene)isonicotinhydrazone) with two vanadium compounds, vanadyl acetylacetonate and ammonium vanadate in methanol or ethanol under different reaction conditions. Structurally different vanadium(V) complexes were obtained with ligands coordinated via *O,N,O* donor atoms. In the reaction with H₂VIH ligand, complexes [VO(VIH)(MeO)]₄, [VO(VIH)(EtO)]₄, [VO₂(HVIH)]·2H₂O and [VO₂(HVIH)]·0,5H₂O were obtained, and with H₂4OMeSIH ligand [VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)], [VO(H4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)], [VO₂(H4OMeSIH)] and [VO(4OMeSIH)(EtO)]. The molecular and crystal structure of the complexes were determined by the single crystal X-ray diffraction method. All complexes were also characterized by thermogravimetric analysis and X-ray diffraction on a polycrystalline sample.

(57 pages, 46 figures, 7 tables, 19 references, original in croatian)

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

Keywords: hydrazone-based ligands, vanadium(V) complexes

Mentor: Dr. Višnja Vrdoljak, Professor

Assistant mentor: Edi Topić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Višnja Vrdoljak, Professor
 2. Dr. Ines Primožič, Professor
 3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
- Substitute: Jana Pisk, Assistant Professor
Date of exam: 28. February 2020.

§ 1. UVOD

Vanadij je biološki važan metal i pronađen je kao element u tragovima široko rasprostranjen u prirodi te postoji u mnogim oksidacijskim stanjima kao što su V(III), V(IV) i V(V). Između ta tri važna oksidacijska stanja vanadija, stanje +V je poprimilo značajnu pozornost. Velik je interes za istraživanje spojeva vanadija ovog oksidacijskog stanja zbog njegove zanimljive kemije koja je povezana sa raznolikošću struktura koje u svom sastavu sadrže okso ione vanadija VO^{3+} , $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ i VO_2^+ . Vanadij lako prelazi između oksidacijskih stanja +IV i +V i njihova relativna stabilnost ovisi o svojstvima koordiniranih liganada. Značajna primjena je u redoksima i reakcijama kataliziranim Lewisovom kiselinom.¹

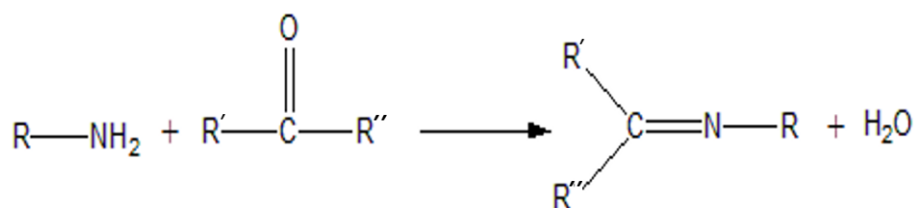
Cilj ovog rada bio je pripremiti kompleksne spojeve vanadija s hidrazonskim ligandima, odrediti im strukturu te ispitati uvjete njihove sinteze. Sintetizirana su dva hidrazonska liganda koji se koordiniraju tridentatno preko dva atoma kisika i jednog dušika na VO^{3+} ili VO_2^+ centar kompleksa. Osim liganda, na vanadij(V) se u većini kompleksa veže molekula otapala i/ili njezin deprotonirani oblik.

U sintezi kompleksnih spojeva korišteni su $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ i NH_4VO_3 , koji su dodavani u otopinu liganada u dva otapala, metanolu i etanolu, pri uvjetima sobne temperature ili uz zagrijavanje. Priređenim kompleksima određena je molekulska i kristalna struktura difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku, a dodatno su karakterizirani difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom te klasičnom kemijskom analizom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

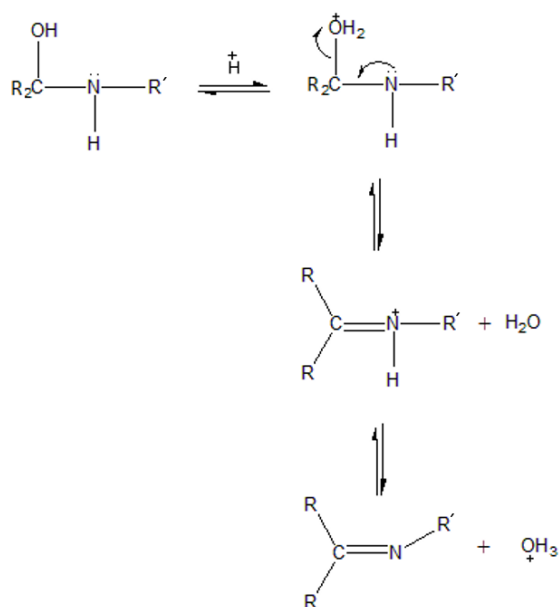
2.1. Schiffove baze

Schiffove baze su spojevi sintetizirani kondenzacijom primarnih amina i karbonilnih spojeva, aldehida ili ketona. Strukturno su također poznate i kao imini odnosno azometini zbog analogije s ketonima i aldehydima u kojima je karbonilna skupina zamjenjena iminskom ili azometinskom skupinom, kao što se može vidjeti na slici 1. Primjena Schiffovih baza je široka, osobito kada se radi o biološkim aktivnostima kao što su antitumorska, antibakterijska, antifungalna i protuupalna.²



Slika 1. Shema kondenzacijske reakcije stvaranja Schiffovih baza²

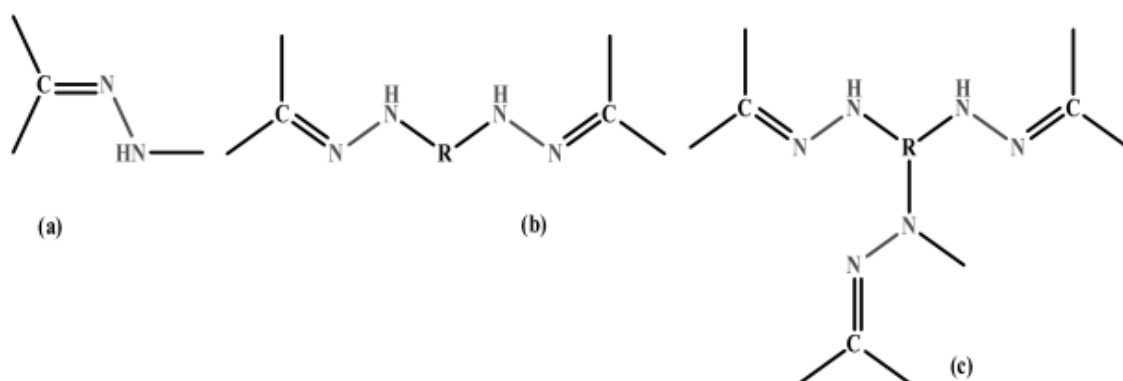
Schiffove baze su spojevi koji sadrže ugljik-dušik dvostruku vezu gdje je na dušikov atom vezana arilna ili alkilna skupina. Schiffove baze nastale iz aromatskih aldehida su stabilnije od onih nastalih iz alifatskih aldehida koje su relativno nestabilne i brzo polimeriziraju. Reakcije u kojima nastaju Schiffove baze iz aldehida ili ketona su reverzibilne i obično se radi o reakcijama koje su katalizirane kiselinom ili bazom. Sintaza Schiffovih baza slična je reakciji nukleofilne adicije. Mehanizam sinteze prikazan je na slici 2.²

Slika 2. Mehanizam sinteze Schiffovih baza²

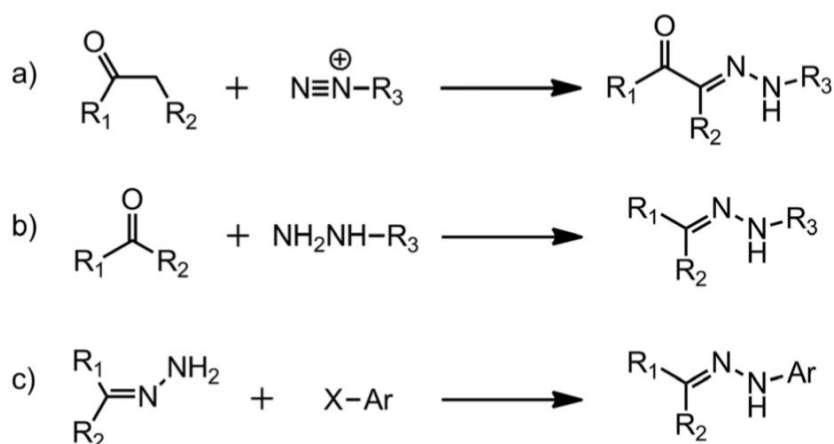
U prvom koraku amin, kao nukleofil, reagira s aldehidom ili ketonom pri čemu nastaje nestabilni adicijski spoj karbinolamin koji se potom dehidratira i to je korak koji određuje brzinu reakcije stvaranja Schiffove baze. Koncentracija kiseline ne smije biti previsoka jer su amini baze i ako dođe do protoniranja imina, neće doći do stvaranja karbinolamina. Dehidratacija karbinolamina može biti katalizirana i bazom.²

2.2. Hidrazoni

Hidrazoni su organski spojevi opće formule $R_2C=NNR_2$, koji se vrlo često koriste u sintezi kompleksnih spojeva prijelaznih metala. Kao ligandi mogu biti jednostruko ili dvostruko deprotonirani. Podložni su tautomeriji pri čemu dolazi do premještanja vodika s amino skupine na kisik karbonilne skupine, odnosno do transformacije iz keto u enolnu formu. Hidrazoni se klasificiraju prema broju hidrazonskih skupina na monohidrazone koje karakterizira prisustvo jedne hidrazonske skupine (slika 3.a), dihidrazone, koje karakterizira prisustvo dvije hidrazonske skupine (slika 3.b) i trihidrazone (slika 3.c), koje karakterizira prisustvo tri hidrazonske skupine. Hidrazonski ligandi se također mogu klasificirati prema broju funkcionalnih skupina uključenih u proces kompleksacije na didentatne, tridentate, tetradentate itd.³

Slika 3. Strukturni prikaz mono- (a), di- (b) i tri- (c) hidrazona³

Uobičajena priprema hidrazona uključuje refluksiranje stehiometrijske količine prikladnog hidrazina i aldehida ili ketona otopljenog u prikladnom otapalu. Postoje tri načina pripreme hidrazona ovisno o polaznim supstancijama, te su reakcije sinteze prikazane na slici 4.⁴

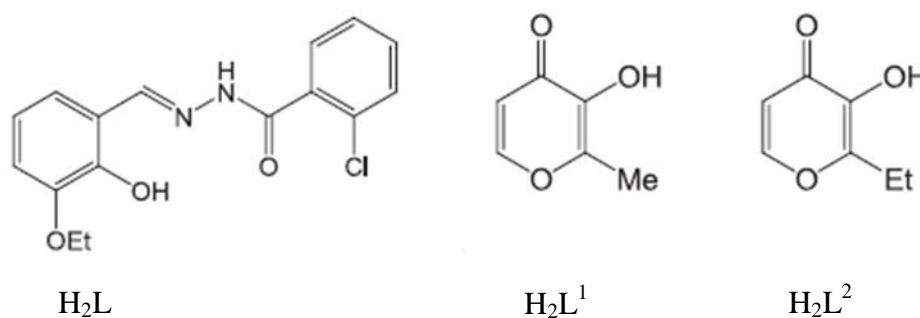
Slika 4. Reakcije dobivanja hidrazona: a) Japp-Klingemannova reakcija, b) kondenzacija hidrazina s aldehydom ili ketonom, c) reakcijom aroilhidrazida s nesupstituiranim hidrazonom⁴

2.3. Hidrazonski spojevi vanadija(V)

Anorganske vanadijeve soli već dugi niz godina imaju veliku važnost zbog biološke aktivnosti vanadija. Međutim, vanadijeve soli su pokazale relativno slabe i toksične aktivnosti. Da bi se smanjile nuspojave, počelo je istraživanje vanadijevih kompleksa koji su se pokazali učinkovitijima, osobito kada se kao ligandi koordinirani na metalni centar koriste hidrazoni.⁵ Hidrazonski ligandi najčešće se na vanadijev atom koordiniraju tridentatno, međutim moguće je i didentatno odnosno monodentatno koordiniranje.¹ U nastavku teksta opisano je nekoliko hidrazonskih liganada, međutim spektar njihove raznolikosti izrazito je velik, što je jedan od razloga velikog porasta broja hidrazonskih kompleksnih spojeva.

2.3.1. Mononuklearni oksovanadijevi(V) kompleksi

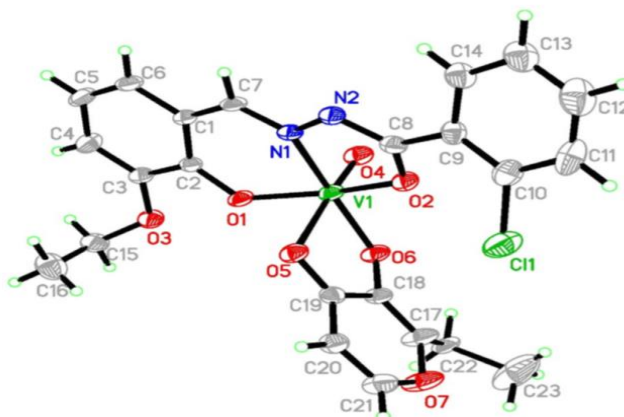
Biološka aktivnost vanadijevih kompleksa s aroilhidrazonima, osobito kada se govori o sličnosti s inzulinom, može se povećati njihovom kondenzacijom s maltolnim ligandima. Maltolni ligandi koji se koriste u ovoj sintezi dobiveni su iz maltola (HL^1) i etilmaltola (HL^2), koji su prikazani na slici 5. Koordiniraju se na vanadijev atom preko karbonilnog kisika i deprotoniranih fenolnih skupina.⁶



Slika 5. Strukturni prikaz aroilhidrazona (H_2L) i maltola (H_2L^1), odnosno etilmaltola (H_2L^2)⁶

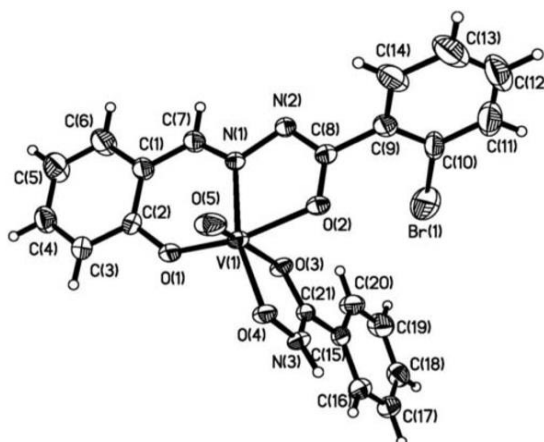
Aroilhidrazonski ligand, 2-kloro-N'-(3-etoksi-2-hidroksibenziliden)benzhidrazid (slika 5) pripremljen je kondenzacijom 3-etoksisalicilaldehida s 2-klorobenzhidrazidom u metanolu. Kompleks nastaje dodatkom $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ u otopinu aroilhidrazonskog liganda (H_2L) i maltolnih liganada, također u metanolu. Strukture dobivenih kompleksa $[\text{VOLL}^1]$ i $[\text{VOLL}^2]$ vrlo su slične. Struktura kompleksa dobivenog korištenjem etilmaltola prikazana je na slici 6. Oktaedarska koordinacija vanadija ostvarena je tridentatnim vezanjem aroilhidrazonskog liganda i didentatnim vezanjem etilmaltolnog liganda. Ligandi se koordiniraju tako da se u

ekvatorijalnoj ravnini nalaze tri donorna atoma aroilhidrazonskog liganda i kisikovi atomi iz etilmaltolnog liganda, dok su u aksijalnim položajima atom okso kisika i karbonilni kisik iz etilmaltolnog liganda.⁶

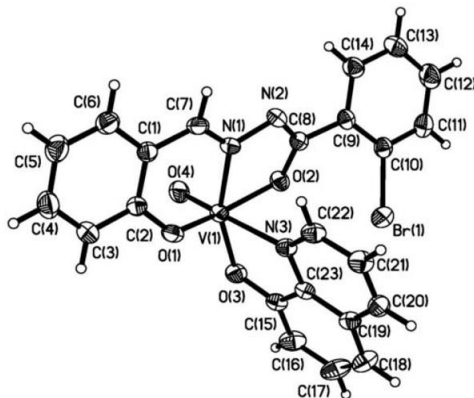


Slika 6. Struktura kompleksa $[\text{VOL}^2]^6$

Kondenzacijom salicilaldehida s 2-bromobenzhidrazidom dobiven je ligand 2-bromo- N^2 -(hidroksibenziliden)benzhidrazid (H_2L^3). Reakcijom metanolne otopine liganda s didentatnim ligandima poput benzohidroksiamidnog liganda (X), odnosno 8-oksikinolina, dobivena su dva mononuklearna oksovanadijeva kompleksa $[\text{VOL}^3\text{X}]$. Slike 7 i 8 prikazuju dobivene komplekse, pri čemu se može primjetiti da oba kompleksa imaju slične strukture, osim različitih didentatnih liganada koji se koordiniraju na metalni centar. Vanadijevi atomi imaju oktaedarsku koordinaciju. Tridentatni ligand zajedno s jednim atomom didentatnog liganda definira ekvatorijalnu ravninu. Aksijalne položaje zauzima drugi atom didentatnog liganda i okso kisik. Dvostruka veza vanadija s okso kisikom je jača, a time i kraća od one s didentatnim ligandom.⁵



Slika 7. Struktura mononuklearnog kompleksa $[\text{VOL}^3\text{X}]$, gdje je X benzohidroksiamidni ligand⁵

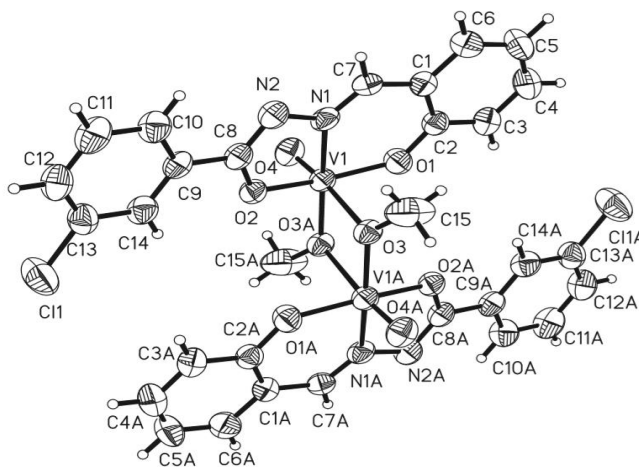


Slika 8. Struktura mononuklearnog kompleksa $[\text{VO}^3\text{X}]$, gdje je X 8-oksikinolin⁵

2.3.2. Dinuklearni oksovanadijevi(V) kompleksi

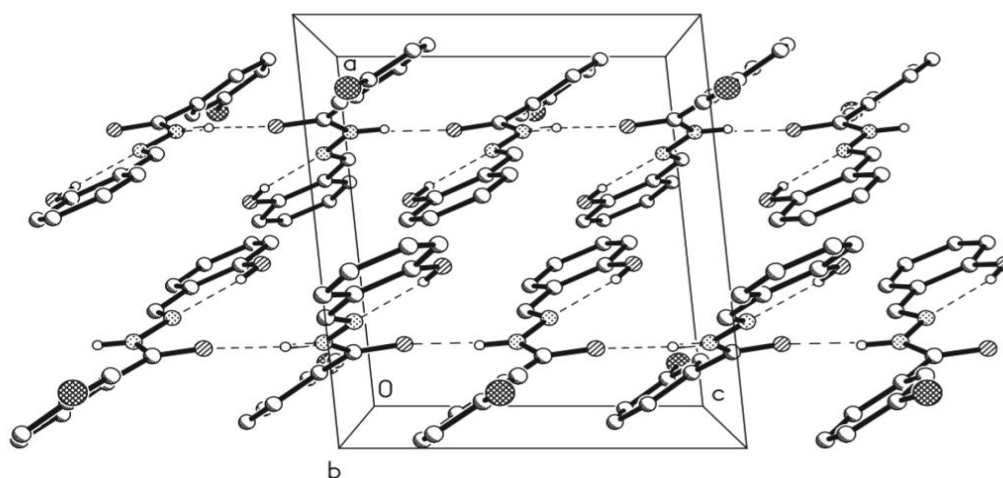
Osim mononuklearnih, postoje i dinuklearni oksovanadijevi(V) kompleksi. U nastavku teksta opisani su dinuklearni oksovanadijevi(V) kompleksi s hidrazonskim ligandima.

Reakcijom salicilaldehida i 3-klorobenzhidrazida u metanolu uz zagrijavanje sintetiziran je ligand 3-kloro-N'-(2-hidroksibenziliden)benzhidrazid (H_2BBH). Dodatkom $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ u metanolnu otopinu liganda uz refluks nastaje dinuklearni oksovanadijev(V) kompleks $[\text{VO}(\text{BBH})(\text{OCH}_3)]_2$. Struktura sintetiziranog kompleksa prikazana je na slici 9.⁷



Slika 9. Struktura dinuklearnog oksovanadijevog(V) kompleksa, $[\text{VO}(\text{BBH})(\text{OCH}_3)]_2$ ⁷

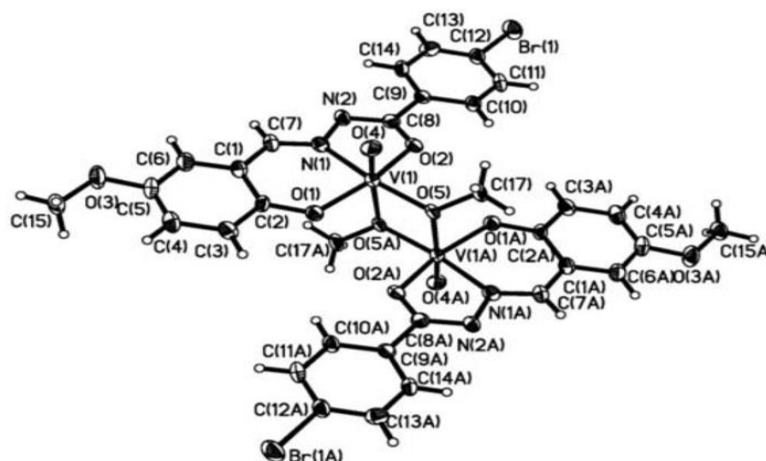
Dianionski hidrazonski ligand koordiniran je tridentatno preko fenilnog i karbonilnog kisikova atoma, te preko iminskog dušikovog atoma. Donorni atomi nalaze se u ekvatorijalnoj ravnini, uz distorziju oktaedarske geometrije. Dva vanadijeva atoma premoštena su preko kisikova atoma dvaju metokso liganada. Kisikov atom iz jednog metokso liganda nalazi se u trans aksijalnom položaju u odnosu na okso kisik, dok kisik drugog metokso liganda zauzima četvrto mjesto u ekvatorijalnoj ravnini. U kristalnoj strukturi molekule su povezane međumolekulskim N-H...O vodikovim vezama, tvoreći lance, kako je prikazano na slici 10.⁷



Slika 10. Prikaz pakiranja u kristalnoj strukturi koje sadrži lance duž c-osi, uzrokovane međumolekulskim vodikovim vezama⁷

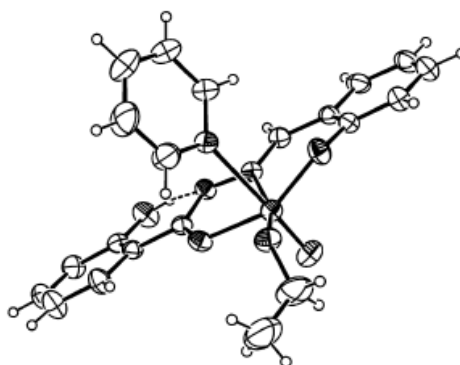
Kondenzacijom 5-metoksisalicilaldehida i 4-bromobenzhidrazida u metanolu sintetiziran je ligand 4-bromo-N'-(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)benzhidrazid (H_2L^4). Dodatkom $[VO(acac)_2]$ otopljenog u metanolu u reakcijsku smjesu liganda dolazi do kristalizacije kompleksnog spoja, koji je stabilan pri sobnoj temperaturi.

Molekulska struktura kompleksnog spoja $[VOL^4(OMe)]_2$, prikazana na slici 11, pokazuje da vanadijev atom ima oktaedarsku koordinaciju. Oba atoma vanadija koordinirana su s tridentatnim ligandom, jednim okso-kisikom te s dvije metokso skupine koje premošćuju vanadijeve atome. Metokso ligand nalazi se sa suprotne strane od dvostrukom vezom koordiniranog kisika, te duljina veza potvrđuje da je metokso ligand puno slabije koordiniran na metalni centar ($V(1)-O(4) = 1,593 \text{ \AA}$, $V(1)-O(5A) = 2,346 \text{ \AA}$).⁸

Slika 11. Struktura kompleksnog spoja $[\text{VO}_4(\text{OMe})_2]^{2-}$ ⁸

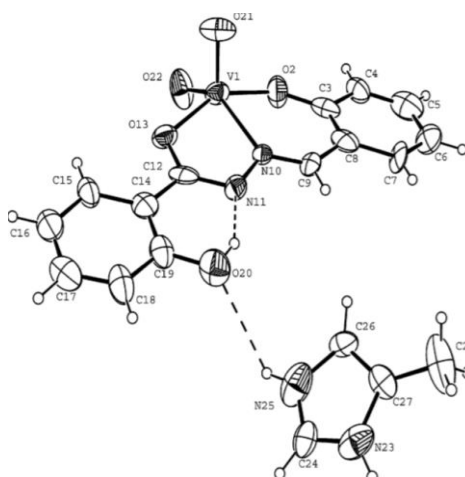
2.3.3. Dioksovanadijevi(V) kompleksi

Iako se vanadij u kompleksnim spojevima najčešće pojavljuje u obliku VO^{3+} jezgre, poznati su i kompleksi koji sadrže dioksovanadijevu jezgru VO_2^+ . Reakcijom kompleksa $[\text{VO}(\text{OEt})\text{L}^5]$ i $[\text{VO}(\text{OEt})\text{L}^5(\text{py})]$, prikazanog na slici 12, s neutralnim monodentatnih Lewisovim bazama (B) kao što su 2-pikolin, 3-pikolin, 4-pikolin, 4-amino piridin, imidazol i 4-metilimidazol, nastaju dioksovanadijevi(V) kompleksi opće formule $\text{BH}[\text{VO}_2\text{L}^5]$, gdje je L^5 2-hidroksibenzoilhidrazonski ligand. Većini ovih kompleksa je određena struktura iz čega je vidljivo da kompleksi anion $[\text{VO}_2\text{L}^5]^-$ ima distorziju kvadratno piramidalne geometrije.⁹

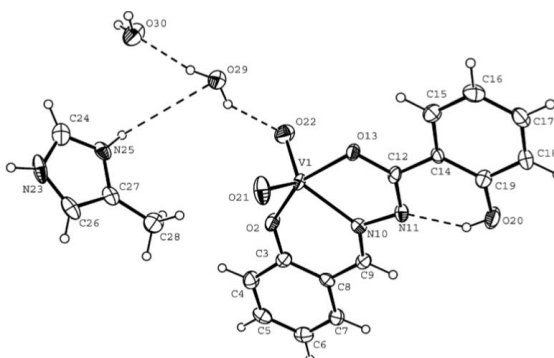
Slika 12. Struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{OEt})\text{L}^5(\text{py})]^-$ ⁹

Anionski tridentatni ligand koordiniran je u ekvatorijalnoj ravnini zajedno s jednim okso kisikom, dok se drugi okso atom kisika nalazi u aksijalnom položaju. U svim strukturama kompleksa pronađene su intramolekulske $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ vodikove veze, koje omogućuju da molekule liganda ostanu gotovo planarne geometrije. Prisutnost kationa

također omogućuje stvaranje međumolekulskih vodikovih veza između kationa i aniona, a kao primjer se može navesti vodikova veza između aniona $[\text{VO}_2\text{L}^5]^-$ i kationa $[\text{4-MeimzH}]^+$ (slika 13). U stvaranju vodikovih veza sudjeluju i molekule vode koje su prisutne u pojedinim kompleksima (slika 14).⁹



Slika 13. Struktura kompleksa $[\text{4-MeimzH}]^+[\text{VO}_2\text{L}^5]^-$, uz prikaz vodikovih veza između kationa i aniona⁹

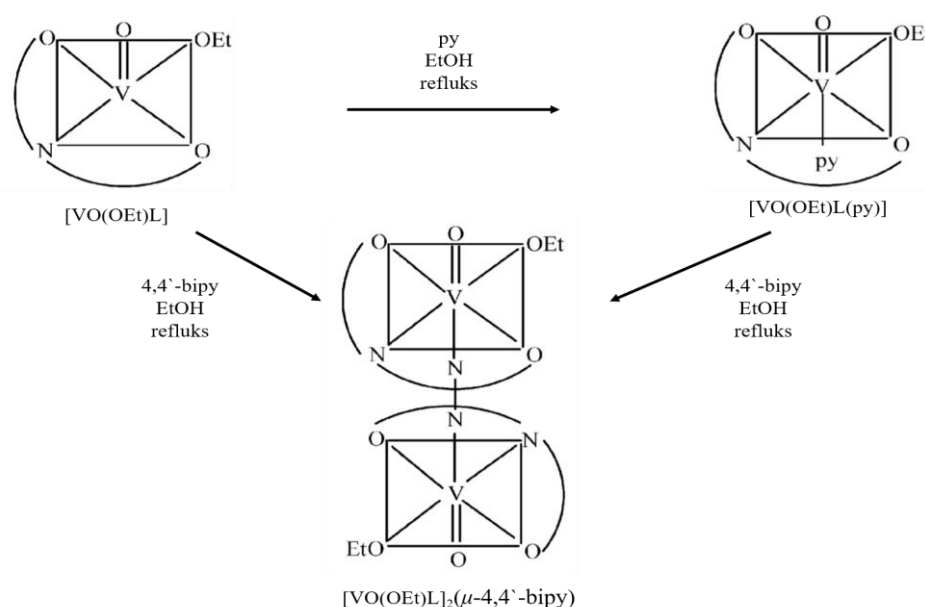


Slika 14. Struktura kompleksa $[\text{4-MeimzH}]^+[\text{VO}_2\text{L}^5]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, uz prikaz vodikovih veza u kojima sudjeluju molekule vode⁹

Kada se otopina $\text{BH}[\text{VO}_2\text{L}^5]$ kompleksa u alkoholu (ROH) tretira s klorovodičnom kiselinom, dolazi do transformacije kompleksa u monoalkoksoalkokso vrstu $[\text{VO}(\text{OR})\text{L}^5]$, gdje R potječe iz alkohola koji se koristi kao medij. Ova transformacija pokazala se korisnom kao općenita metoda za stvaranje alkokso kompleksnih vrsta iz $\text{BH}[\text{VO}_2\text{L}^5]$ kompleksa, koristeći se različitim alkoholima kao reakcijskim medijem pri sobnoj temperaturi.⁹

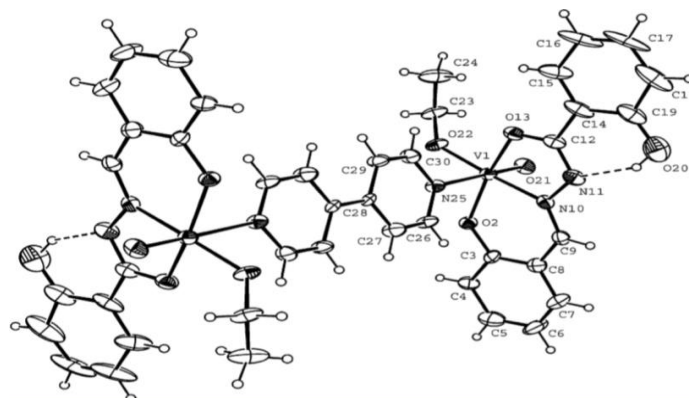
2.4. Premošćujući 4,4'-bipiridinski ligand u vanadijev(V) kompleksima

Prvi poznati primjer dinuklearnog oksovanadijeva(V) kompleksa s premoščujućim 4,4'-bipiridinskim ligandom kojem je određena struktura je kompleks $[\{VO(OEt)L^5\}_2(\mu-4,4'-bipy)]$. Kao prekursor za sintezu ovog kompleksa mogu se koristiti dva kompleksa. Prvi kompleks $[VO(OEt)L^5]$ pripremljen je kondenzacijom 2-hidroksibenzilhidrazida (H_2L^5) sa $[VO(acac)_2]$ u etanolu, čijom reakcijom s piridinom nastaje drugi kompleks $[VO(OEt)L^5(py)]$. Reakcijom oba navedena kompleksa s 4,4'-bipiridinom u molarnom omjeru 2:1, dolazi do sinteze dinuklearnog kompleksa $[\{VO(OEt)L^5\}_2(\mu-4,4'-bipy)]$. Opisane reakcije prikazane su na shemi 1.⁹



Shema 1. Prikaz reakcija sinteze monomernog i dinuklearnog kompleksa⁹

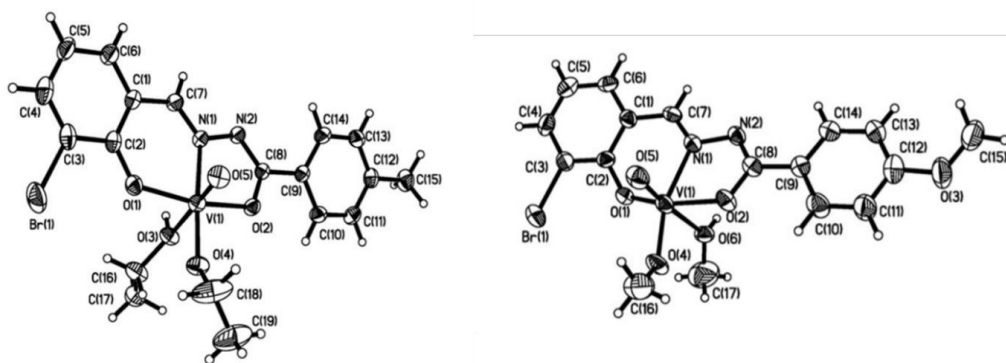
Struktura kompleksa $[\{VO(OEt)L^5\}_2(\mu-4,4'-bipy)]$ prikazana je na slici 15. Svaka podjedinica ima istu skupinu donornih atoma koordiniranih na vanadijev(V) atom. Dva piridinska prstena iz 4,4'-bipiridina nalaze se u istoj ravnini, okomito na ekvatorijalne ravnine dviju monomernih podjedinica kompleksa. Također je prisutna deformacija oktaedarske geometrije, gdje je vanadijev atom pomaknut prema dvostruko vezanom atomu kisika.⁹

Slika 15. Struktura binuklearnog kompleksa $[\{VO(OEt)L^5\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]^9$

2.5. Moguća primjena hidrazonskih oksovanadijevih(V) kompleksa

2.5.1. Inhibicija ureaze

Ureaza je enzim rasprostranjen među bakterijama, gljivicama, algama, biljkama i beskralješnjacima. Glavna uloga ureaze je hidroliza uree, gdje kao produkti nastaju amonijak i ugljikov dioksid.¹⁰ Ureaza je enzim koji može imati negativni utjecaj na čovjeka, stočarstvo i poljoprivredu. Korištenje inhibitora omogućilo bi poništiti negativni utjecaj i omogućiti kontrolu aktivnosti ureaze. Istraživanja su pronašla nekoliko vanadijevih kompleksa koji djeluju kao inhibitori ureaze. Također su pronađeni i hidrazoni koji posjeduju inhibitorску aktivnost. Da bi se dalje razvila aktivnost vanadijevih kompleksa, sintetizirani su oksovanadijevi(V) kompleksi, a dva primjera su $[VOL^6(OEt)(EtOH)]$ i $[VOL^7(OMe)(MeOH)]$, prikazani na slici 16. Kompleksi su pripremljeni reakcijom $[VO(acac)_2]$ s N'-(3-bromo-2-hidroksibenziliden)-4-metilbenzhidrazid (H_2L^6) u etanolu i N'-(3-bromo-2-hidroksibenziliden)-4-metoksibenzhidrazid (H_2L^7) u metanolu. Koordinacija VO^{3+} jezgre ostvarena je tridentatnim vezanjem hidrazonskog liganda, molekule otapala te deprotonirane molekule otapala. U kristalnoj strukturi susjedne molekule su povezane intermolekulskim vodikovim vezama između hidroksilne skupine i dušikovih atoma.¹¹



Slika 16. Strukture kompleksa $[\text{VOL}^6(\text{OEt})(\text{EtOH})]$ (lijevo) i $[\text{VOL}^7(\text{OMe})(\text{MeOH})]$ (desno)¹¹

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Vanadijev(V) oksid, o-vanilin, 4-metoksisalicilaldehid, izoniazid, acetilaceton, metanol i etanol komercijalno su dostupne kemikalije i korištene su bez prethodnog pročišćavanja.

3.1. Sinteza ishodnih spojeva

3.1.1. Sinteza liganda H_2VIH

U okrugloj tikvici pomiješaju se o-vanilin (0,9 g) i izoniazid (0,84 g) te se u smjesu doda 300 mL metanola. Otopina se zagrijava uz refluks i miješanje do otapanja reaktanata. Nakon toga, otopina se nastavi grijati još 2 sata. Kad se smjesa ohladi, uparava se do 2/3 volumena pri čemu dolazi do kristalizacije bijelog produkta. Stajanjem pri sobnoj temperaturi, nakon nekog vremena dobiveni produkt se profiltrira i osuši na zraku. Masa produkta je 1,39 g i iskorištenje 86,70%.

3.1.2. Sinteza liganda $H_24OMeSIH$

U okrugloj tikvici pomiješaju se 4-metoksisalicilaldehid (0,9 g) i izoniazid (0,84 g) te se u smjesu doda 300 mL metanola. Otopina se zagrijava uz refluks i miješanje do otapanja reaktanata. Nakon toga, otopina se nastavi grijati uz povratno hladilo još 2 sata. Kad se smjesa ohladi, uparava se 2 sata do 2/3 volumena pri čemu dolazi do kristalizacije žutog produkta. Smjesa se ostavi da stoji pri sobnoj temperaturi. Nakon nekog vremena dobiveni produkt se profiltrira i osuši na zraku. Masa produkta je 1,22 g i iskorištenje 76,17%.

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

U okrugloj tikvici pomiješaju se konc. sumporna kiselina (1 mL) i voda (1 mL), a zatim se u tikvicu doda etanol (3,5 mL) i vanadijev(V) oksid (0,5 g). Dobivena smjesa grije se u okrugloj tikvici uz refluks 2 sata, pri čemu se boja otopine promijeni iz zelene u plavu. Nakon zagrijavanja, sadržaj tikvice se hladi te se zatim profiltrira preko plave vrpce i malo ispere s etanolom. U filtrat se doda acetilaceton (1,5 mL). U reakcijsku smjesu, koja pokazuje kiselu reakciju, dodaje se 10 % otopina natrijeva karbonata uz miješanje do neutralizacije za što je potrebno oko 20 mL, te nastane produkt plave boje. Dobiveni produkt se profiltrira preko

Buchnerovog lijevka (plava vrpca) i osuši na zraku. Dobiveno je 1,072 g i iskorištenje 73,58%.

3.2. Sinteza kompleksnih spojeva

3.2.1. Sinteza $[VO_2(HVIH)] \cdot 2H_2O$

U okruglu tikvicu doda se 0,057 g liganda H_2VIH i 60 mL metanola. Ligand se otopi zagrijavanjem uz refluks, nakon čega se otopina liganda ohladi pri sobnoj temperaturi i u tikvicu se doda 0,053 g $[VO(acac)_2]$ bez miješanja te ostavi da stoji. Nastane crna supstancija koja se odfiltrira. Iz filtrata nakon nekog vremena nastanu crveni kristali. Masa dobivenih kristala je 0,046 g i iskorištenje 65,43%.

3.2.2. Sinteza $[VO_2(HVIH)] \cdot 0,5H_2O$

U okruglu tikvicu doda se 0,057 g liganda H_2VIH i 30 mL metanola. Ligand se otopi zagrijavanjem, potom se otopina ostavi pri sobnoj temperaturi da se ohladi te se u tikvicu doda 0,023 g NH_4VO_3 . Neotopljeni NH_4VO_3 se profiltrira. Stajanjem otopine nakon nekog vremena nastanu crveni kristali. Masa dobivenih kristala je 0,044 g i iskorištenje 58,20%.

3.2.3. Sinteza $[VO(VIH)(MeO)]_4$

U okruglu tikvicu doda se 0,057 g liganda H_2VIH i 30 mL metanola. Ligand se otopi zagrijavanjem uz refluks. Otopina liganda se ohladi pri sobnoj temperaturi, te se u tikvicu doda 0,053 g $[VO(acac)_2]$ bez miješanja i smjesa ostavi da stoji. Nakon mjesec dana profiltriraju se dobiveni crni kristali. Masa produkta je 0,025 g i iskorištenje 33,19%.

3.2.4. Sinteza $[VO(VIH)(EtO)]_4$

U okruglu tikvicu doda se 0,057 g liganda H_2VIH i 30 mL etanola. Ligand se otopi zagrijavanjem. Otopina liganda se ohladi na sobnu temperaturu, potom se u tikvicu doda 0,053 g $[VO(acac)_2]$ bez miješanja te se ostavi da stoji. Nakon nekog vremena dobiveni su crni kristali. Masa dobivenog produkta je 0,062 g i iskorištenje 81,74%.

3.2.5. Sinteza $[VO_2(H4OMeSIH)]$

U okruglu tikvicu doda se 0,057 g liganda $H_24OMeSIH$ i 60 mL metanola. Ligand se otopi zagrijavanjem, nakon čega se otopina liganda ohladi na sobnu temperaturu. Zatim se u tikvicu doda 0,0233 g NH_4VO_3 i propuhuje se zrak 2 sata. Nakon 5 dana, otopina se upari na 1/3

volumena. Nakon mjesec dana, dobiveni su crveni kristali. Masa dobivenog produkta je 0,046 g i iskorištenje 64,85%.

3.2.6. *Sinteza [VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)]*

U okruglu tikvicu doda se 0,057 liganda H₂4OMeSIH i 30 mL metanola. Ligand se otopi zagrijavanjem, nakon čega se doda 0,0156 g 4,4'-bipy. Otopina se ohladi na sobnu temperaturu i doda se 0,053 g [VO(acac)₂] i sve ostavi da stoji na sobnoj temperaturi. Nakon nekog vremena profiltrira se dobiveni crni produkt. Masa dobivenog produkta je 0,057 g i iskorištenje 71,41%.

3.2.7. *Sinteza [VO(H4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)]*

U okruglu tikvicu doda se 0,057 liganda H₂4OMeSIH i 30 mL metanola. Ligand se otopi zagrijavanjem, nakon čega se otopina liganda ohladi na sobnu temperaturu. Zatim se u tikvicu doda 0,053 g [VO(acac)₂] i otopina se ostavi da stoji bez miješanja na sobnoj temperaturi. Nakon nekog vremena profiltriraju se dobiveni crni kristali. Masa dobivenog produkta je 0,038 g i iskorištenje 53,43%.

3.2.8. *Sinteza [VO(4OMeSIH)(EtO)]*

U okruglu tikvicu doda se 0,057 liganda H₂4OMeSIH i 30 mL etanola. Ligand se otopi zagrijavanjem te se u otopinu doda 0,053 g [VO(acac)₂]. Otopina se zatim nastavi grijati uz refluks još 2 sata. Iz otopine nastane malo taloga tamnosmeđe boje koji se profiltrira. Iz filtrata su dobiveni crni kristali. Masa dobivenog produkta je 0,0035 g i iskorištenje 4,59%.

3.3. Metode identifikacije

Molekulske i kristalne strukture kompleksa [VO(VIH)(MeO)]₄, [VO(VIH)(EtO)]₄, [VO₂(HVIH)]·2H₂O, [VO₂(HVIH)]·0,5H₂O, [VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)], [VO(H4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)], [VO₂(H4OMeSIH)] i [VO(4OMeSIH)(EtO)], određene su difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.¹² Podaci su prikupljeni na uređaju Oxford Diffraction Xcalibur. Rješavanje i utočnjavanje strukture odrađeno je uz pomoć programskog paketa WinGX¹³, dok su prikazi struktura izrađeni u programu Mercury.¹⁴

Osnovni kristalografski podaci pojedinog kompleksa prikazani su u tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Kristalografski podaci sintetiziranih kompleksnih spojeva

Kompleksni spojevi		[VO ₂ (HVIH)]·2H ₂ O	[VO ₂ (HVIH)]·0,5H ₂ O	[VO(VIH)(MeO)] ₄	[VO(VIH)(EtO)] ₄
Formulska jedinka		C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₅ V, 2(H ₂ O)	4(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₅ V), 2(H ₂ O)	C ₁₅ H ₁₄ N ₃ O ₅ V	0,33(C ₆₄ H ₆₄ N ₁₂ O ₂₀ V ₄)
Molekulska masa		389,24	1448,85	367,23	508,21
Kristalni sustav		triklinski	monoklinski	tetragonski	tetragonski
Prostorna grupa		P -1	C1 c1	I 41/a	I 41/a
Duljina brida / Å	a	7,2882(6)	15,4904(9)	17,5925(4)	17,6665(13)
	b	10,4327(9)	30,9857(12)	17,5925(4)	17,6665(13)
	c	10,5396(8)	14,0729(10)	21,6260(9)	21,551(2)
Kut između brida / °	α	106,744(7)	90	90	90
	β	96,555(7)	107,513(7)	90	90
	γ	91,857(7)	90	90	90
Volumen jedinične ćelije		760,59(11)	6441,6(7)	6693,2(4)	6726,2(12)

Tablica 2. Kristalografski podaci sintetiziranih kompleksnih spojeva

Kompleksni spojevi		[VO ₂ (H4OMeSIH)]	[VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)]	[VO(H4OMeSIH)-O-VO(OMe)(4OMeSIH)]	[VO(4OMeSIH)(EtO)]
Formulska jedinka		1,33(C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₄ V)	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₆ V	C ₂₉ H ₂₆ N ₆ O ₁₀ V ₂	C ₁₆ H ₁₆ N ₃ O ₅ V
Molekulska masa		441,53	399,27	720,44	381,26
Kristalni sustav		monoklinski	monoklinski	monoklinski	rompski
Prostorna grupa		P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n	C 2/c	P c c n
Duljina brida / Å	a	8,2497(19)	11,5449(12)	40,715(2)	10,0905(3)
	b	9,1610(13)	7,3095(9)	9,5977(5)	15,8123(3)
	c	18,750(3)	20,9184(18)	15,6818(10)	21,6105(5)
Kut između brida / °	α	90	90	90	90
	β	90,316(18)	95,587(8)	94,759(6)	90
	γ	90	90	90	90
Volumen jedinične ćelije		1417,0(4)	1756,9(3)	6106,9(6)	3448,04(15)

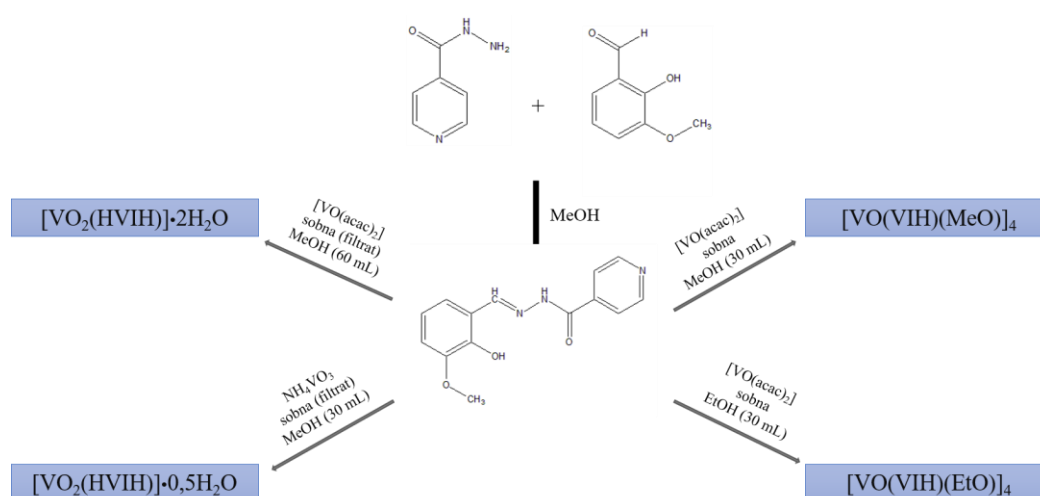
Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA851 u struji kisika u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C brzinom zagrijavanja 5 °C min⁻¹ uz korištenje aluminijskih lončića volumena 40 µL. Rezultati programa obrađeni su programom STARe Evaluation.

Infracrveni spektri snimljeni su metodom prigušene totalne refleksije (eng. *Attenuated Total Reflection*, ATR) u rasponu valnih brojeva od 4000-450 cm⁻¹ na instrumentu PerkinElmer SpectrumTwo, te su podaci prikazani pomoću programa Spekwin32-spectroscopy.¹⁵

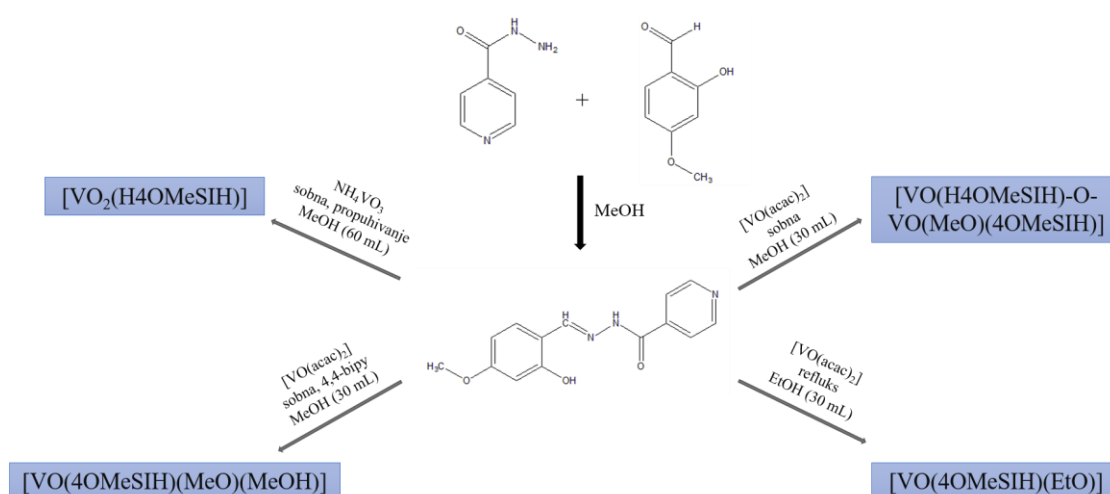
Difraktogrami polikristalnih uzoraka prikupljeni su difrakcijom rentgenskog zračenja na PANalytical X'Change difraktometru s CuK α zračenjem 2 θ kuta od 4 ° do 50 ° uz korak od 0,03 ° i ekspoziciju od 1,5 s. Uzorak je smrvljen te nanesen na pločicu silicija. Podaci su analizirani u programskom paketu X'Pert (X'Pert HighScore Plus¹⁶ i X'PertDataViewer¹⁷).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj izrade ovog rada bio je pripremiti kompleksne spojeve vanadija s hidrazonskim ligandima. U tu svrhu priređeni su hidrazoni H_2VIH i $H_24OMeSIH$ prema postupku poznatom iz literature.¹⁸ Reakcije su provedene u različitim volumenima metanola i etanola te pri sobnoj temperaturi ili uz zagrijavanje uz refluks s ciljem da se ustanovi kako će reakcijski uvjeti utjecati na nastajanje različitih kompleksnih vrsta. Dobiveni su strukturno raznoliki kompleksni spojevi vanadija(V) te su opisani u ovom poglavlju (slika 17 i slika 18).



Slika 17. Shema nastanka kompleksa iz liganda H_2VIH

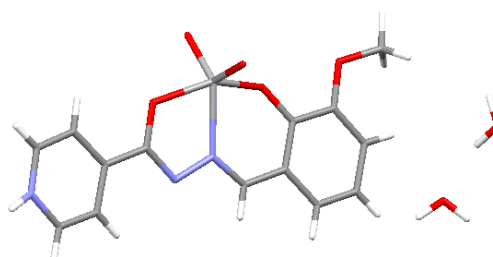


Slika 18. Shema nastanka kompleksa iz liganda $H_24OMeSIH$

4.1. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva vanadija(V)

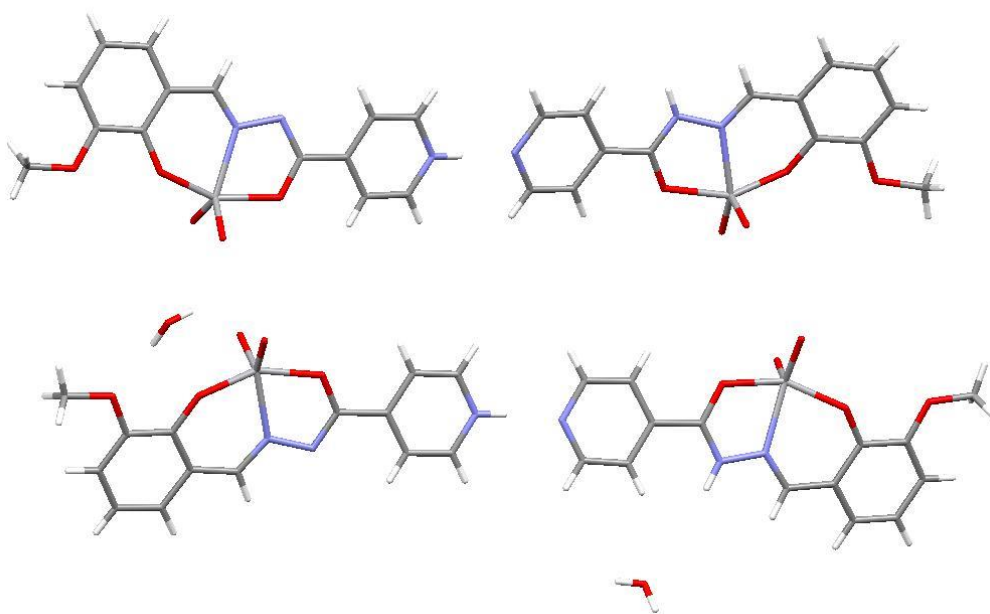
Kompleksi su priređeni reakcijom $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ili NH_4VO_3 s ligandima u metanolu i etanolu, kako bi se provjerio utjecaj otapala na nastajanje kompleksnih spojeva. S obzirom na mogućnost nastajanja kompleksnih vrsta različitih nuklearnosti, provedena je sinteza u manjem volumenu otapala kako bi se pokušale dobiti polimerne stukture. Za pripravu kompleksa manje nuklearnosti korišten je veći volumen otapala. Da bi se provjerio utjecaj temperature na nastajanje kompleksnih spojeva, reakcije su provedene pri uvjetima sobne temperature odnosno zagrijavanjem 2 sata uz refluks. Kao polazne supstancije korišteni su oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadij(IV) ili amonijev vanadat, kako bi se ispitalo nastajanje kompleksa drugačije strukture ili kompleksa u kojem vanadij ima drugačiji oksidacijski broj. U reakciju je također dodavan i 4,4'-bipy kako bi se provjerilo hoće li se vezati na šesto koordinacijsko mjesto vanadija, ili će potaknuti nastajanje kompleksnih vrsta drugačije nuklearnosti.

Reakcijom $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ i H_2VIH pri većem razrijeđenju u metanolu, prvo nastane određena količina tetranuklearnog kompleksa $[\text{VO}(\text{VIH})(\text{MeO})]_4$, a iz filtrata je dobiven crveni kristalni kompleks $[\text{VO}_2(\text{HVIH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, čija je molekulska struktura prikazana na slici 19. Dobiven je mononuklearni kompleks gdje je vanadij pentakoordiniran, te je na vanadijev atom tridentatno vezan ligand preko dva kisika i jednog dušika, a ostala dva koordinacijska mjesta vanadija zauzimaju dva atoma kisika vezana dvostrukom vezom. U strukturi se još nalaze dvije molekule vode. Budući da je reakcija provedena bez zaštite od utjecaja zraka, došlo je do oksidacije vanadija. U kristalnoj rešetci nalaze se dvije molekule vode koje potječu od vlage prisutne ili u otapalu ili atmosferi.



Slika 19. Molekulska struktura kompleksa $[\text{VO}_2(\text{HVIH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

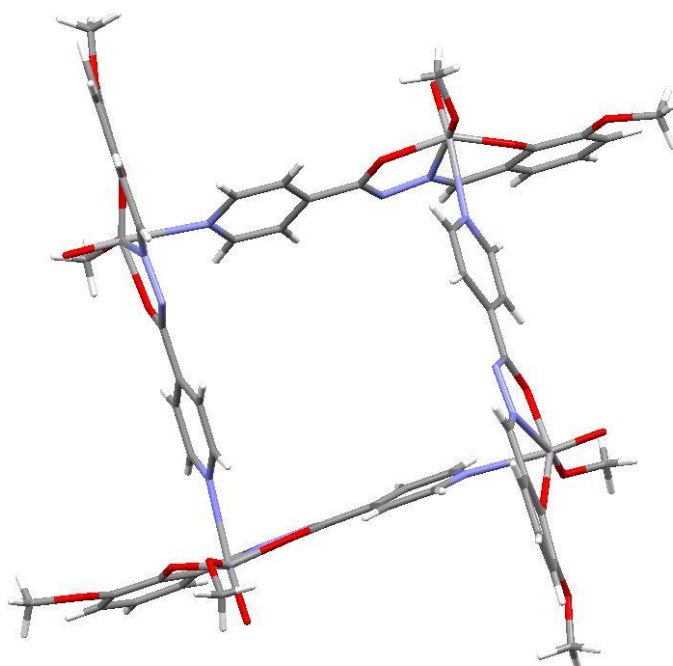
Drugi solvat $[\text{VO}_2(\text{HVIH})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ nastaje sintezom H_2VIH i NH_4VO_3 u metanolu (slika 20). Dobiveni kompleks je mononuklearna vrsta, gdje je na dvije molekule kompleksa u strukturi još jedna molekula vode. U kristalnoj strukturi u jednom kompleksu je proton vezan na dušikov atom hidrazona, a u drugoj na piridinski dušik. Isti produkt dobiven je u različitim reakcijskim uvjetima, tj. provođenjem reakcije pri sobnoj temperaturi ili u različitim volumenima otapala. Najbolje iskorištenje dobiveno je ako je reakcija provedena pri sobnoj temperaturi.



Slika 20. Molekulska struktura kompleksa $[\text{VO}_2(\text{HVIH})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

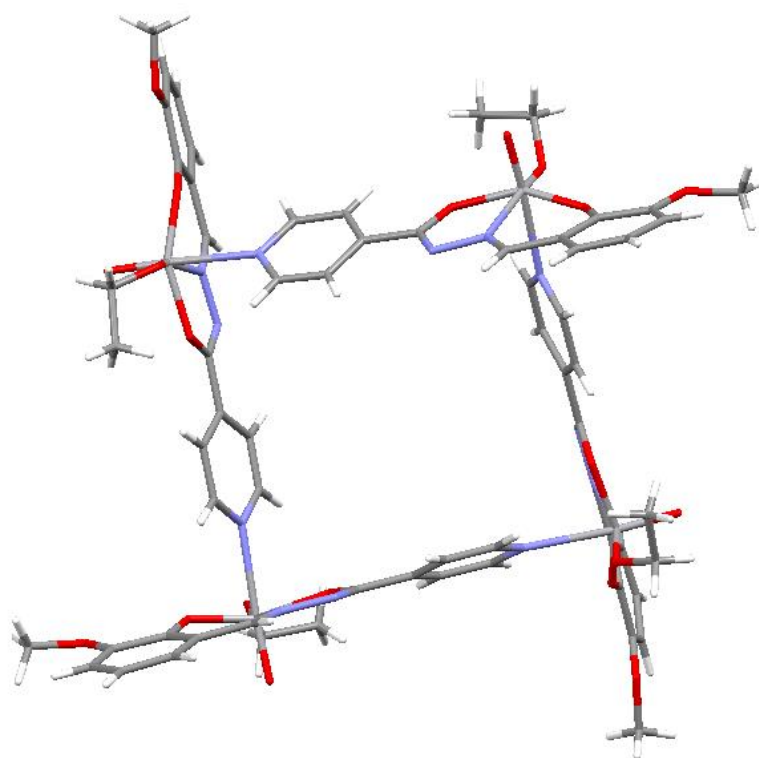
Osim mononuklearnih jedinaka reakcijom $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ i H_2VIH u metanolu dobiven je tetranuklearni kompleks $[\text{VO}(\text{VIH})(\text{MeO})]_4$ (slika 21). U kompleksu je na jedno koordinacijsko mjesto vanadija vezan atom kisika, a na drugo metokso skupina. Na ostala četiri koordinacijska mjesta vezan je hidrazonski ligand. Dva atoma vanadija međusobno su povezana preko zajedničkog liganda, tako da je ligand na jedan atom vanadija vezan monodentatno preko dušika, a na drugi atom vanadija vezan tridentatno preko dva atoma kisika i jednog atoma dušika.

Isti produkt dobiven je neovisno o volumenu otapala, i neovisno o tome provodi li se reakcija pri sobnoj temperaturi, uz refluks ili propuhivanjem zraka pri sobnoj temperaturi. Nadalje, dodatak 4,4'-bipy nije imao utjecaj na strukturu dobivenog produkta, odnosno nije se vezao na vanadij zbog toga što donorni atomi liganda imaju veći afinitet za vezanje na vanadij. Također, isti produkt nastane kada se kao izvor vanadija koristi amonijev vanadat umjesto $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ u uvjetima sobne temperature uz propuhivanje zraka 2 sata ili uz refluks 2 sata.

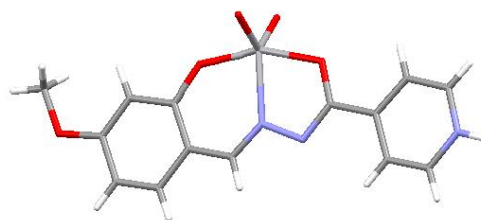


Slika 21. Molekulska struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{VIH})(\text{MeO})_4]_4$

Kompleks $[\text{VO}(\text{VIH})(\text{EtO})_4]$ (slika 22) je sintetiziran reakcijom $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ i H_2VIH u etanolu pri sobnoj temperaturi. Struktura dobivenog kompleksa analogna je strukturi kompleksa $[\text{VO}(\text{VIH})(\text{MeO})_4]$, samo što je na šesto koordinacijsko mjesto vezan etokso ligand. Isti kompleks također je dobiven provođenjem reakcije u većem volumenu otapala, ali uz manje iskorištenje, što pokazuje da neovisno o volumenu otapala nastaje tetramer, odnosno nisu dobivene monomerne strukture.

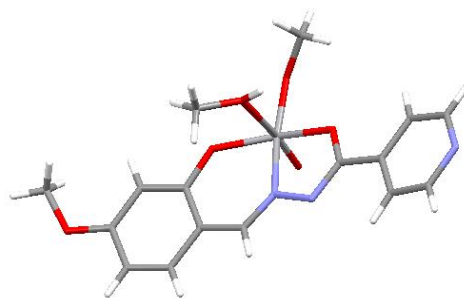
Slika 22. Molekulska struktura $[\text{VO}(\text{VIH})(\text{EtO})]_4$

Sintetiziran je kompleks $[\text{VO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})]$ iz liganda $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$ i NH_4VO_3 u metanolu uz propuhivanje zraka pri sobnoj temperaturi. U mononuklearnom kompleksu središnji atom vanadija je pentakordiniran. Dva koordinacijska mjesta zauzimaju dva atoma kisika. Kao i u prijašnjim kompleksima ligand je vezan tridentatno, što je prikazano na slici 23. Kompleks je također moguće dobiti i u manjem volumenu metanola reakcijom na sobnoj temperaturi te grijanjem uz refluks, ali uz manje iskorištenje.

Slika 23. Molekulska struktura kompleksa $[\text{VO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})]$

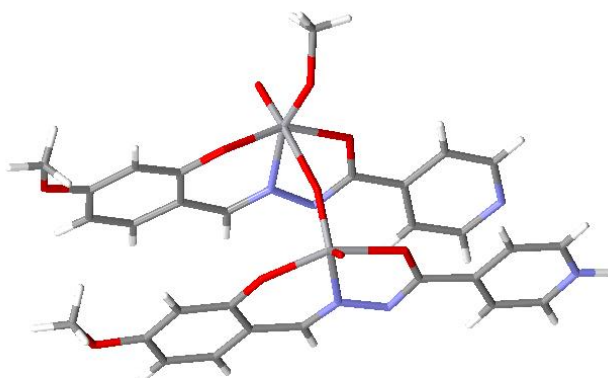
Reakcijom liganda $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$ i $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ u metanolu (30 mL) pri sobnoj temperaturi uz dodatak 4,4'-bipy dobiven je kompleks $[\text{VO}(\text{4OMeSIH})(\text{MeO})(\text{MeOH})]$. Iz strukture je vidljivo da je kompleks monomer s heksakoordiniranim vanadijem, gdje je na jedno koordinacijsko mjesto dvostrukom vezom vezan kisik, na drugo koordinacijsko mjesto vezana je metokso skupina, a na treće je koordinirana molekula metanola. Ligand 4OMeSIH^{2-} koordiniran je tridentatno (slika 24).

Isti kompleks moguće je dobiti i bez dodatka 4,4'-bipy uz smanjenje volumena na pola, te duplim povećanjem volumena uz propuhivanje zraka 2 sata, ali uz manje iskorištenje. Dodavanje 4,4'-bipy nije imalo značajan utjecaj na dobivenu strukturu, odnosno 4,4'-bipy nije se vezao na metalni centar zbog većeg afiniteta donornih atoma liganda prema vanadiju, ali je potaknuo nastajanje mononuklearnog kompleksa.



Slika 24. Molekulska struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSIH})(\text{MeO})(\text{MeOH})]$

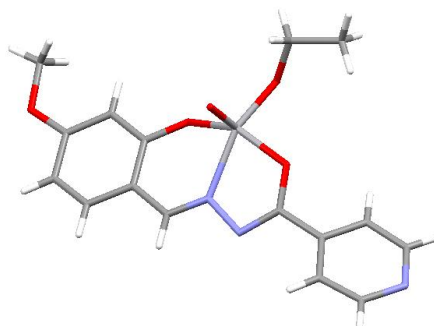
Ako se sinteza provede bez dodatka 4,4'-bipy, tada nastaje dinuklearni kompleks $[\text{VO}(\text{H4OMeSIH})-\text{O}-\text{VO}(\text{MeO})(\text{4OMeSIH})]$ (slika 25). Atomi vanadija različite su koordinacije. Na jedan atom vanadija vezan je tridentatno ligand H4OMeSIH^- , a na drugi 4OMeSIH^{2-} različitog stupnja deprotonacije. Ujedno je drugi atom vanadija koordiniran dodatno metokso monodentatnim ligandom.



Slika 25. Molekulska struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{H4OMeSIH})\text{-O-VO}(\text{OMe})(\text{4OMeSIH})]$

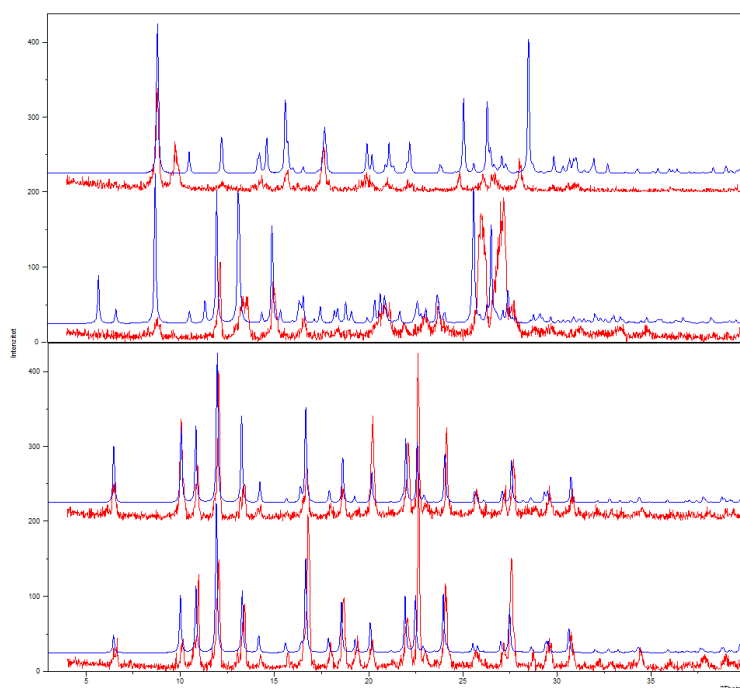
Dok na sintezu kompleksa $[\text{VO}_2(\text{H4OMeSIH})]$, koji je priređen u reakciji liganda s amonijevim vanadatom, ne utječe promjena reakcijskih uvjeta, ostala dva kompleksa, $[\text{VO}(\text{4OMeSIH})(\text{MeO})(\text{MeOH})]$ i $[\text{VO}(\text{H4OMeSIH})\text{-O-VO}(\text{OMe})(\text{4OMeSIH})]$, koji su dobiveni u reakciji s $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, dobiveni su u ovisnosti o volumenu otapala. Komplex $[\text{VO}_2(\text{H4OMeSIH})]$ priređen je jedino pri sobnoj temperaturi.

Budući da tetramerne jedinice nije moguće prirediti s $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$ u metanolu, reakcija je provedena i u etanolu. Međutim, i u ovom slučaju priređen je mononuklearni kompleks $[\text{VO}(\text{4OMeSIH})(\text{EtO})]$ (slika 26). Atom vanadija je pentakoordiniran, gdje je na jedno koordinacijsko mjesto vezan atom kisika, a na drugo etokso skupina. Ligand je vezan na vanadij tridentatno. Komplex se također može prirediti u uvjetima sobne temperature s nešto manjim iskorištenjem.

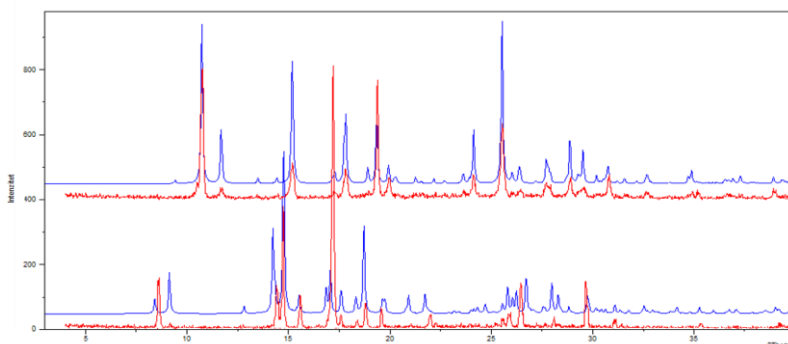


Slika 26. Molekulska struktura kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSIH})(\text{EtO})]$

Difraktogrami praha kompleksnih spojeva dobivenih u reakciji s ligandom H_2VIH u usporedbi s izračunatim difraktogramima iz kristalne strukture prikazani su na slici 27, dok su difraktogrami praha kompleksa dobivenih u reakciji s ligandom $H_24OMeSIH$ prikazani na slici 28. Usporedbom izračunatih s eksperimentalno dobivenim difraktogramima praha može se primijetiti vrlo dobro preklapanje čime je potvrđena struktura priređenih kompleksa. Mala odstupanja eksperimentalno dobivenih i izračunatih difraktograma praha najvjerojatnije su posljedica manjih promjena strukture zbog mljevenja i snimanja pri sobnoj temperaturi. Kod kompleksa $[VO(H_4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)]$ i $[VO(4OMeSIH)(EtO)]$ postoje značajnija neslaganja u preklapanju eksperimentalno dobivenih i izračunatih difraktograma praha pa se ovdje najvjerojatnije radi o strukturnim transformacijama (slika D1).



Slika 27. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praha s onim izračunatim iz kristalne strukture, za komplekse $[VO_2(HVIH)] \cdot 2H_2O$, $[VO_2(HVIH)] \cdot 0,5H_2O$, $[VO(VIH)(MeO)]_4$, $[VO(VIH)(EtO)]_4$ (redom odozgor prema dolje)



Slika 28. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praha s onim izračunatim iz kristalne strukture, za komplekse $[\text{VO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})]$ i $[\text{VO}(\text{4OMeSIH})(\text{MeO})(\text{MeOH})]$, (redom odozgor prema dolje)

4.1.1. Karakterizacija liganada i kompleksa IR-spektroskopijom

Karakteristične vrpce pri 1613 cm^{-1} kod H_2VIH liganda i pri 1601 cm^{-1} kod $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$ liganda odgovaraju istezanju $\text{C}=\text{N}$ veze što je u skladu s literaturnim podacima. Također se pojavljuju široke vrpce pri 3003 cm^{-1} i 2984 cm^{-1} koje odgovaraju istezanju $\text{N}-\text{H}$ veze te široke vrpce pri 3183 cm^{-1} i 3188 cm^{-1} koje odgovaraju istezanju $\text{O}-\text{H}$ veze. Pri 1682 cm^{-1} , odnosno 1679 cm^{-1} pojavljuje se vrpca koja odgovara istezanju $\text{C}=\text{O}$ veze (slika D2 i D3). Odabrane karakteristične vrpce prikazane su u tablici 3.^{18,19}

Tablica 3. Prikaz karakterističnih vrpca u IR spektrima liganada

	$\nu(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{N}-\text{H})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{O}-\text{H})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{N}-\text{N})/\text{cm}^{-1}$
H_2VIH	1682	1613	3003	3183	1158
$\text{H}_2\text{4OMeSIH}$	1679	1601	2984	3188	1122

U tablici 4 prikazani su spektroskopski podaci za sve sintetizirane komplekse. IR spektri svih kompleksa (slika D4 – D11) prikazuju odsustvo tri karakteristične vrpce $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$ i $\text{O}-\text{H}$ veza, u odnosu na ligande čime je potvrđeno vezanje liganda u enolatnom obliku.

U IR spektrima svakog kompleksa koji sadrži VO metalni centar nalaze se karakteristične vrpce koje odgovaraju istezanju $\text{V}=\text{O}$ veze oko 950 cm^{-1} , dok se u IR spektrima kompleksa koji sadrže VO_2 metalni centar pojavljuju dvije karakteristične vrpce u rasponu od 735 cm^{-1} do 898 cm^{-1} koje odgovaraju simetričnom i asimetričnom istezanju $\text{V}=\text{O}$ veze. Prisustvo još dvije intenzivne vrpce u području od 1206 do 1262 cm^{-1} i 1595 cm^{-1} odgovara istezanju veza $\text{C}-\text{O}$ odnosno $\text{C}=\text{N}$.^{18,19}

Tablica 4. Prikaz karakterističnih vrpca u IR spektrima dobivenih kompleksa

	$\nu(\text{V}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$
$[\text{VO}_2(\text{HVIH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	898,735	1221	1597
$[\text{VO}_2(\text{HVIH})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	893,737	1249	1599
$[\text{VO}(\text{VIH})(\text{MeO})]_4$	962	1262	1595
$[\text{VO}(\text{VIH})(\text{EtO})]_4$	962	1262	1594
$[\text{VO}_2(\text{H4OMeSIH})]$	892,833	1208	1589
$[\text{VO}(4\text{OMeSIH})(\text{MeO})(\text{MeOH})]$	953	1206	1597
$[\text{VO}(\text{H4OMeSIH})-\text{O}-\text{VO}(\text{MeO})(4\text{OMeSIH})]$	887	1221	1596
$[\text{VO}(4\text{OMeSIH})(\text{EtO})]$	954	1218	1592

4.1.2. Karakterizacija kompleksa termičkom i kemijskom analizom

Dobiveni kompleksi podvrgnuti su termogravimetrijskoj analizi koja se odvijala u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C, u struji kisika te u koracima od 5 °Cmin⁻¹. Produkt termičke razgradnje svih kompleksa je vanadijev(V) oksid, V₂O₅, iz čije mase je izračunat maseni udio vanadija u kompleksima. Rezultati kemijske i termogravimetrijske analize za dobivene komplekse prikazani su u tablicama 5 i 6.

Tablica 5. Eksperimentalno i teorijski (u zagradi) izračunati maseni udijeli ugljika, vodika i dušika u dobivenim kompleksima

	w(C)/%	w(H)/%	w(N)/%
$[\text{VO}_2(\text{HVIH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47,1 (47,61)	3,1 (3,42)	11,5 (11,90)
$[\text{VO}_2(\text{HVIH})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	44,46 (47,47)	3,20 (3,42)	11,13 (11,87)
$[\text{VO}(\text{VIH})(\text{MeO})]_4$	48,2 (48,92)	3,9 (4,11)	11,1 (11,41)
$[\text{VO}(\text{VIH})(\text{EtO})]_4$	50,52 (50,40)	5,19 (4,23)	10,98 (11,02)
$[\text{VO}_2(\text{H4OMeSIH})]$	47,2 (47,74)	2,8 (3,15)	11,2 (11,93)
$[\text{VO}(4\text{OMeSIH})(\text{MeO})(\text{MeOH})]$	48,29 (48,13)	4,59 (4,54)	10,54 (10,53)
$[\text{VO}(\text{H4OMeSIH})-\text{O}-\text{VO}(\text{MeO})(4\text{OMeSIH})]$	48,8 (48,35)	3,9 (3,64)	11,8 (11,67)
$[\text{VO}(4\text{OMeSIH})(\text{EtO})]$	50,1 (50,40)	3,8 (4,23)	10,7 (11,02)

Tablica 6. Eksperimentalno i teorijski (u zagradi) izračunati maseni udijeli vanadija i odgovarajućih otapala u dobivenim kompleksima

	w(V)/%	w(MeO)/%	w(MeOH)/%	w(EtO)/%
[VO ₂ (HVIH)]·0,5H ₂ O	16,87(14,06)	/	/	/
[VO(VIH)(MeO)] ₄	12,16 (13,87)	7,60 (8,43)	/	/
[VO(VIH)(EtO)] ₄	13,69 (13,36)	/	/	12,39 (11,82)
[VO ₂ (H4OMeSIH)]	12,85 (14,50)	/	/	/
[VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)]	12,68 (12,76)	7,55 (7,77)	8,73 (8,02)	/
[VO(H4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)]	11,06 (14,14)	7,55 (4,31)	/	/
[VO(4OMeSIH)(EtO)]	10,93 (13,36)	/	/	11,37 (11,81)

Na termogravimetrijskim krivuljama na slikama D12-D18 prikazan je raspad kompleksa. Kompleks [VO₂(H4OMeSIH)] raspada se u jednom koraku (slika D15) jer je na metalni centar vezan samo ligand H4OMeSIH⁻. Kompleksi [VO(VIH)(MeO)]₄, [VO(VIH)(EtO)]₄, [VO(H4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)] i [VO(4OMeSIH)(EtO)] raspadaju se u dva koraka (slika D13, D14, D17, D18) jer su na metalni centar vezani ligand i metokso/etokso skupina. U prvom koraku raspada se metokso, odnosno etokso skupina, a u drugom se koraku raspada ligand. Kompleksi [VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)] i [VO₂(HVIH)]·0,5H₂O raspadaju se u tri koraka (slika D16 i D12). Kompleks [VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)] raspadom prvo gubi metanol, zatim metokso skupinu i na kraju ligand. Kod kompleksa [VO₂(HVIH)]·0,5H₂O prvi gubitak na masi odgovara otpuštanju molekule vode, a nakon toga se raspada ligand. Početne i konačne temperature koraka raspada kompleksa navedene su u tablici 7.

Tablica 7. Temperaturni raspon koraka raspada kompleksa

Kompleksni spojevi	Δt (H ₂ O)/ °C	Δt (MeOH)/ °C	Δt (MeO ⁻ /EtO ⁻)/ °C	Δt (ligand)/ °C
[VO ₂ (HVIH)]·0,5H ₂ O	70-153, 153-231	/	/	231-519
[VO(VIH)(MeO)] ₄	/	/	34-193	193-544
[VO(VIH)(EtO)] ₄	/	/	121-234	234-437
[VO ₂ (H4OMeSIH)]	/	/	/	79-488
[VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)]	/	38-138	138-273	273-529
[VO(H4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)]	/	/	131-193	193-559
[VO(4OMeSIH)(EtO)]	/	/	36-299	299-620

Termogravimetrijskom analizom dokazano je da se prvo gubi molekula otapala u svim dobivenim kompleksima, nakon čega dolazi do gubitka metokso/etokso skupine, a na kraju do raspada liganda. Usporedbom temperatura raspada kompleksa [VO(VIH)(MeO)]₄ i [VO(VIH)(EtO)]₄ vidi se da etokso skupina izlazi na višoj temperaturi od metokso skupine, što ukazuje na to da je kompleks s vezanom etokso skupinom stabilniji.

§ 5. ZAKLJUČAK

U svrhu izrade ovog diplomskog rada uspješno su sintetizirani strukturno raznoliki kompleksni spojevi vanadija(V) s ligandima H₂VIH i H₂4OMeSIH u otapalima metanolu i etanolu pri različitim reakcijskim uvjetima. S ligandom H₂VIH dobiveni su kompleksi [VO₂(HVIH)]·2H₂O, [VO₂(HVIH)]·0,5H₂O, [VO(VIH)(MeO)]₄, [VO(VIH)(EtO)]₄, a s ligandom H₂4OMeSIH kompleksi [VO₂(H4OMeSIH)], [VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)], [VO(H4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)] i [VO(4OMeSIH)(EtO)].

Dobiveni kompleksi imaju raznolike strukture dobivene ovisno o različitim uvjetima reakcije. Kompleksi dobiveni s ligandom H₂VIH zbog povoljnog položaja dušika u para položaju u ligandu daju tetramere, dok kompleksi nakon dulje izloženosti atmosferskim uvjetima daju monomere. Vanadij se oksidira iz vanadija(IV) iz [VO(acac)₂] u vanadij(V) pod utjecajem kisika iz atmosfere.

Strukture ovih kompleksa određene su difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku, infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom, kemijskom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Ligand se na metalni centar veže preko *O,N,O* donornih atoma.

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

NH_4VO_3 – amonijev vanadat

EtOH – etanol

MeOH – metanol

py – piridin

4,4'-bipy – 4,4'-bipiridin

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

H_2VIH – N''-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)izonikotinhidrazon

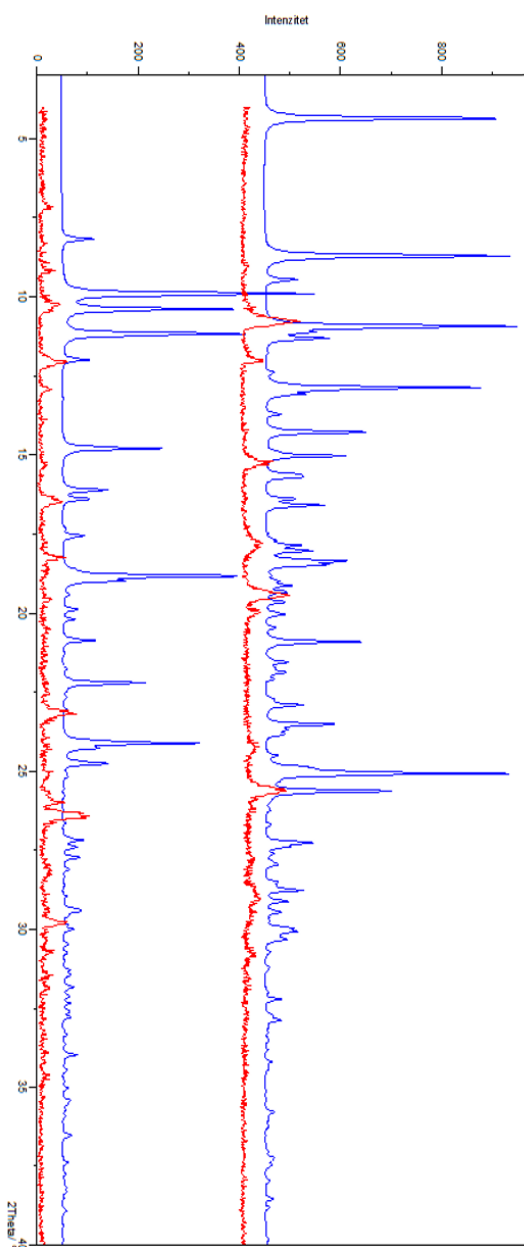
H_24OMeSIH – N''-(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)izonikotinhidrazon

§ 7. LITERATURNI IZVORI

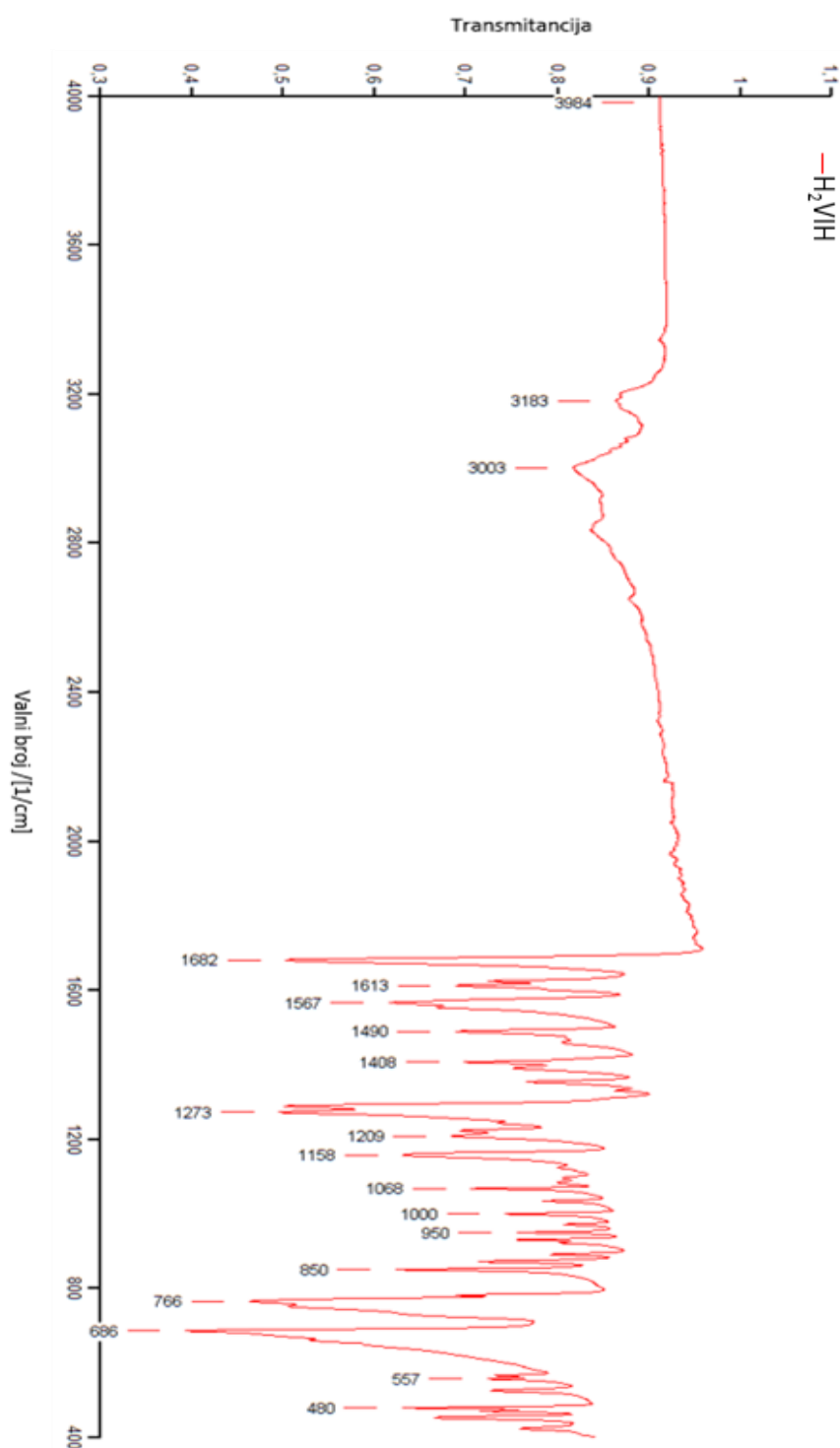
1. S. D. Kurbah, A. Kumar, I. Syiemlieb, R. A. Lol, *Inorg. Chem. Commun.* **86** (2017) 6–9
2. S. A. Dalia, F. Afsan, S. Hossain, N. Khan, CM. Zakaria, K. F. Zahan, M. Ali, *Int. J. Chem. Stud.* **6** (2018) 2859–2866
3. M. M. E. Shakdofa, M. H. Shtaiwi, N. Marsy, *Main Group Chem.* **13** (2014) 187–218
4. X. Su, I. Aprahaian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963–1981
5. Y. B. Sun, Q. Xie, W. Li, Y. Ding, Y. T. Ye, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **46** (2016) 1613–1617
6. Z. You, B. Zheng, T. Yang, F. Liu, Y. S. Cheng *J. Coord. Chem* **69** (2016) 1371–1379
7. Y. M. Cui, Y. J. Cai, W. Chen, *J. Coord. Chem.* **64** (2011) 1385–1392
8. Z. Q. Han, S. Han, Y. Wang, *Inorg. Nano-Met. Chem.* **47** (2017) 127–300
9. M. Sutradhar, G. Mukherjee, M. G. B. Drew, S. Ghosh, *Inorg. Chem* **45** (2006) 5150–5161
10. M. Burštinski, *Sinteza nanočestica cinkovih oksida korištenjem enzima ureaze kao katalizatora*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016, str. 9.
11. G. H. Sheng, X. Han, Z. You, H. H. Li, H. L. Zhu, *J. Coord. Chem* **67** (2014) 1760–1770
12. U suradnji s Zavodom za opću i anorgansku kemiju na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu
13. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* (2012), **45**, 849-854.
14. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, M. Towler, J. Van der Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466.
15. F. Menges "Spekwin32 - optical spectroscopy software", Version 1.72.0, 2000-2015, <http://www.effemm2.de/spekwin/>
16. X'Pert High Score Plus, Version 2.2a, Panalytical B. V., Almelo, The Netherlands (2006)
17. X'Pert Data Viewer, Version 1.2a, Panalytical B. V., Almelo, The Netherlands (2002-2006)

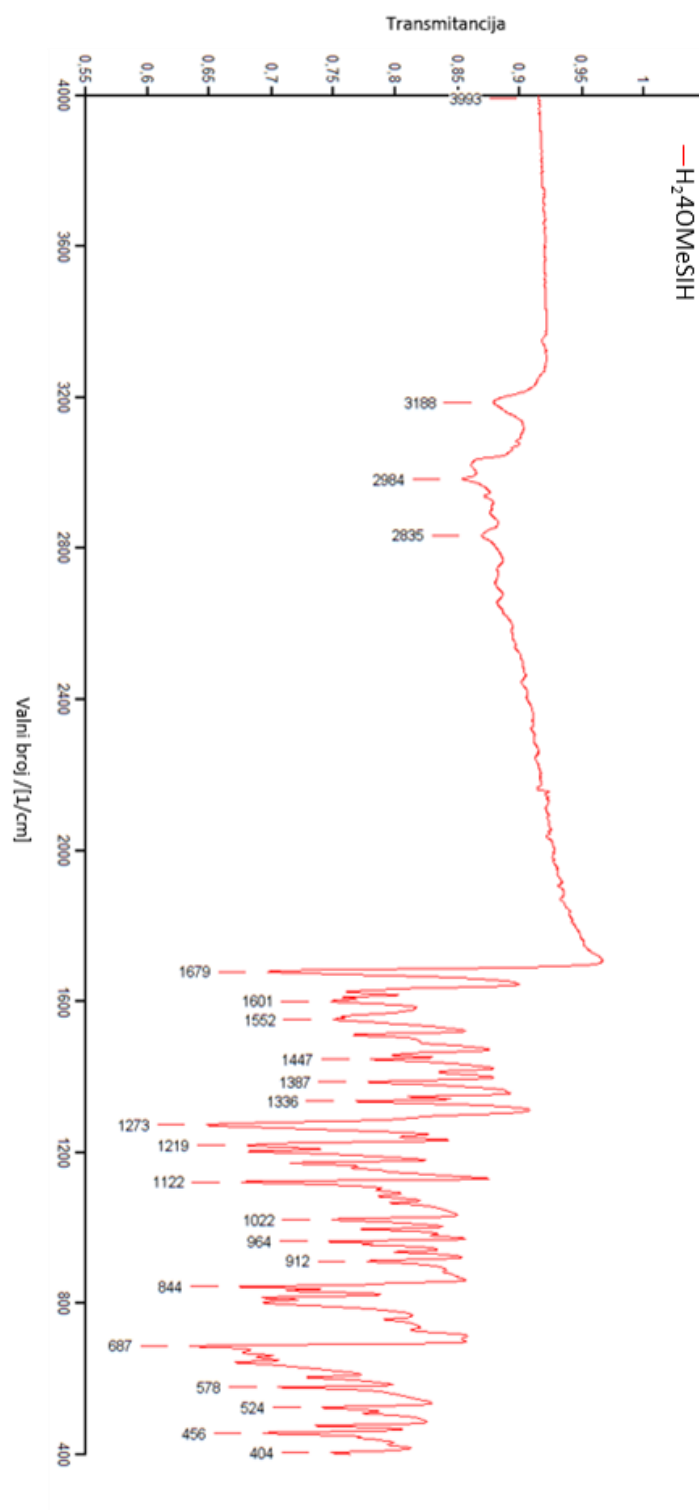
-
18. J. Pisk, T. Hrenar, M. Rubčić, G. Pavlović, V. Damjanović, J. Lovrić, M. Cindrić, V. Vrdoljak, *CrystEngComm.* **20** (2018) 1804-1817
 19. M. R. Maurya, N. Jangra, F. Avecilla, N. Ribeiro, I. Correia, *ChemistrySelect* **4** (2019) 12743–12756

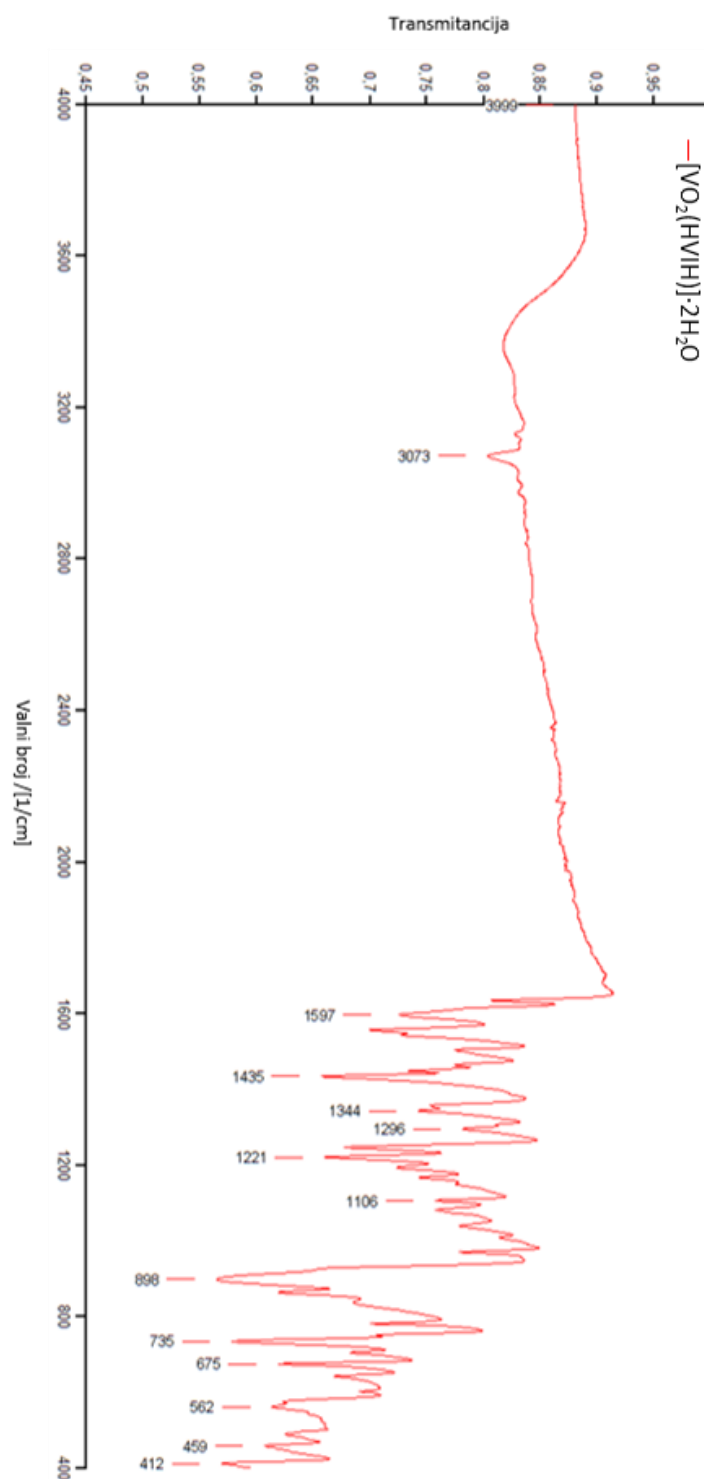
§ 8. DODATAK

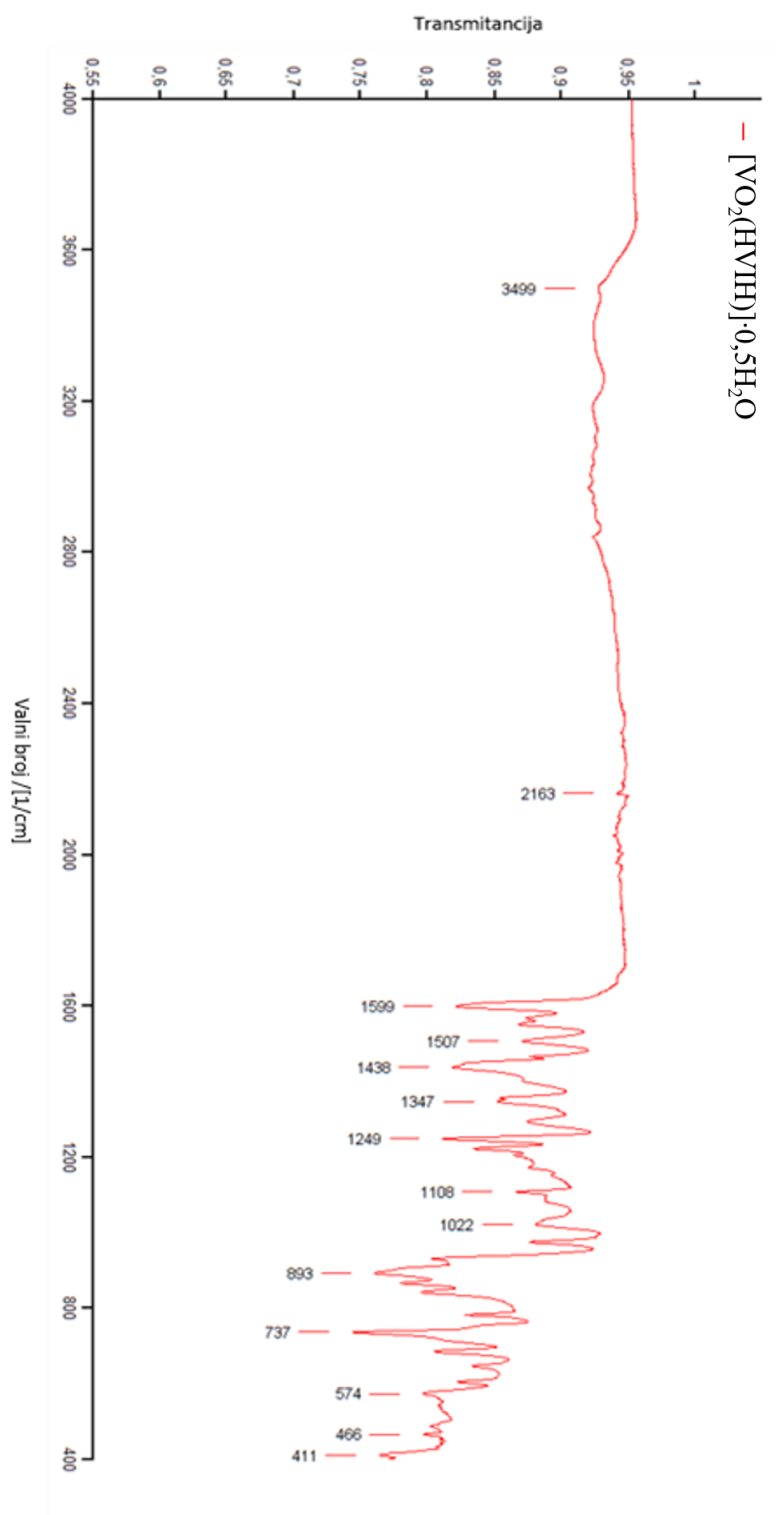


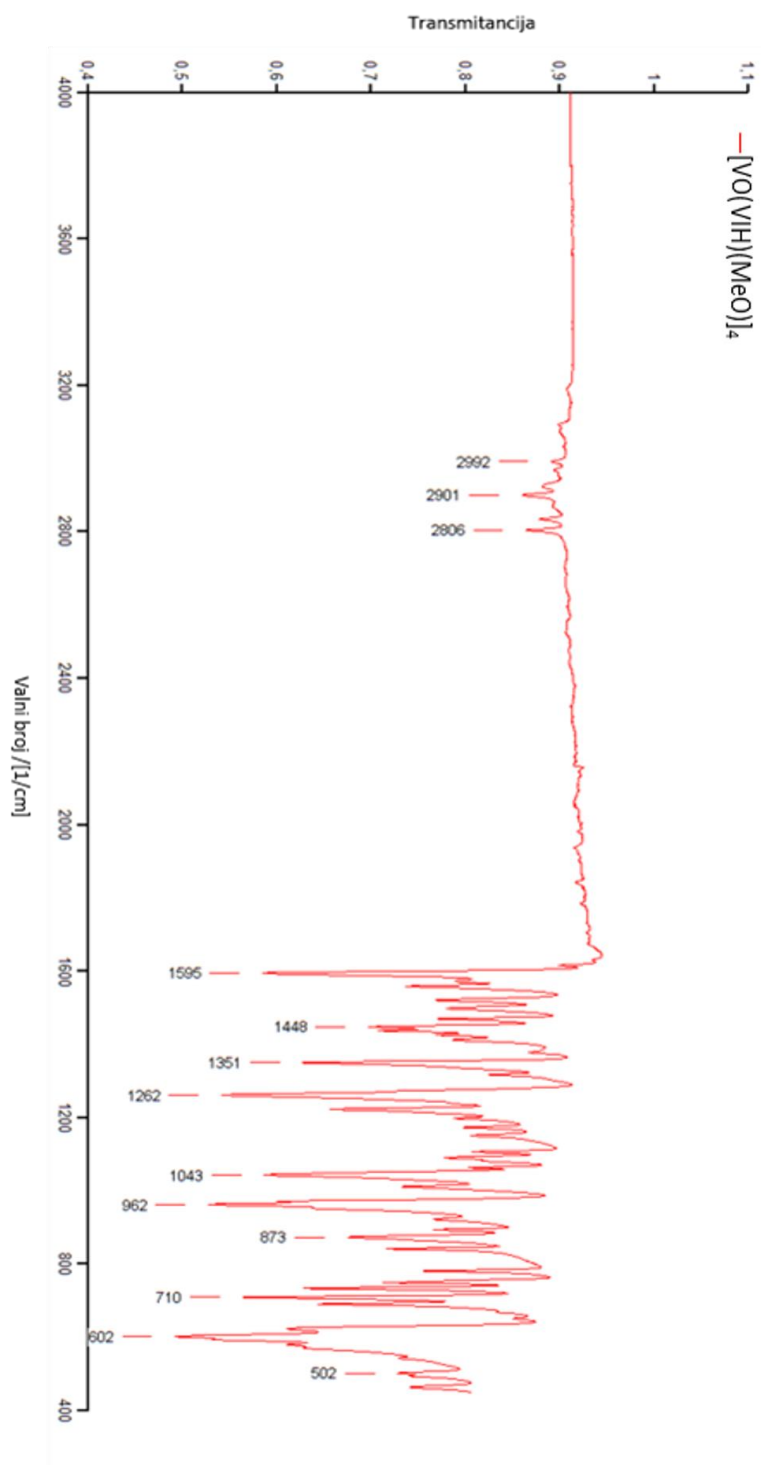
Slika D1. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praha s onim izračunatim iz kristalne strukture, za komplekse $[\text{VO}(\text{H}_4\text{OMeSIH})\text{-O-VO}(\text{MeO})(4\text{OMeSIH})]$ i $[\text{VO}(4\text{OMeSIH})(\text{EtO})]$, redom odozgor prema dolje

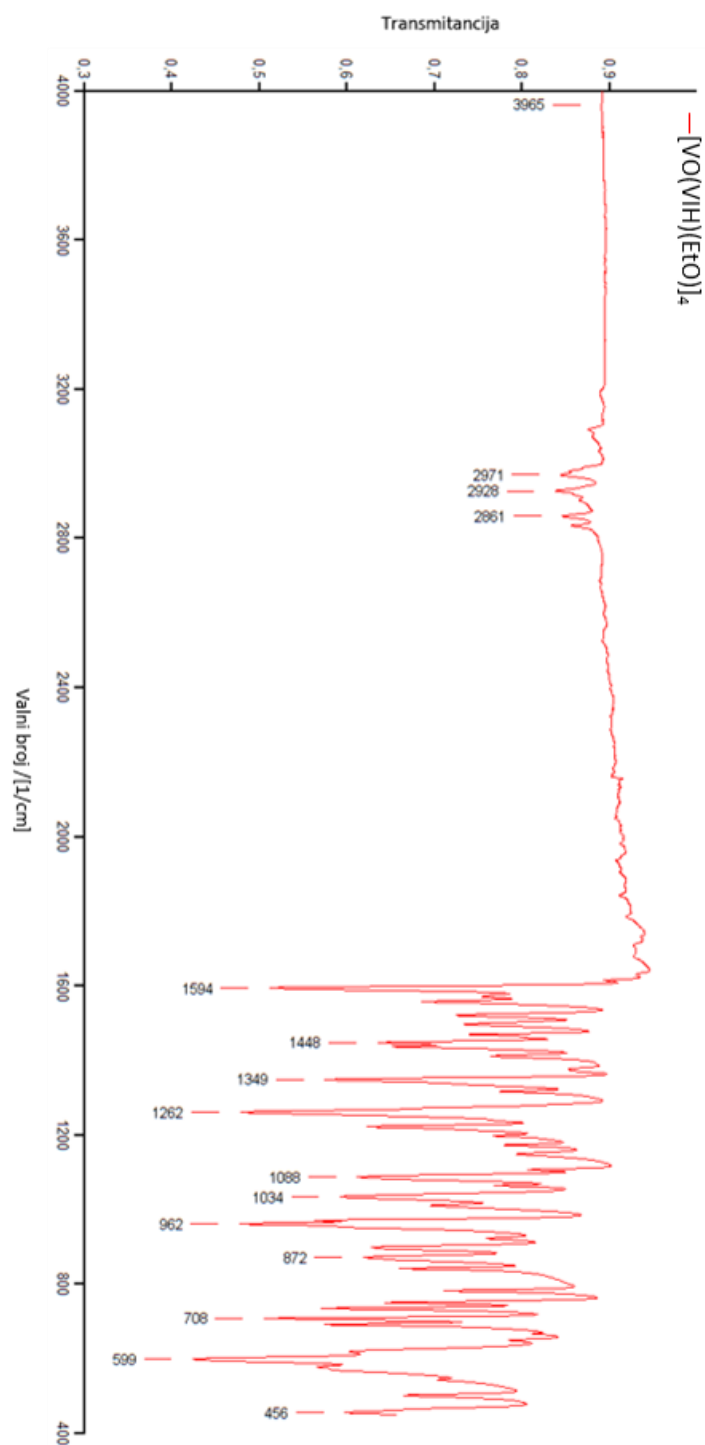
Slika D2. IR spektar liganda H₂VIH

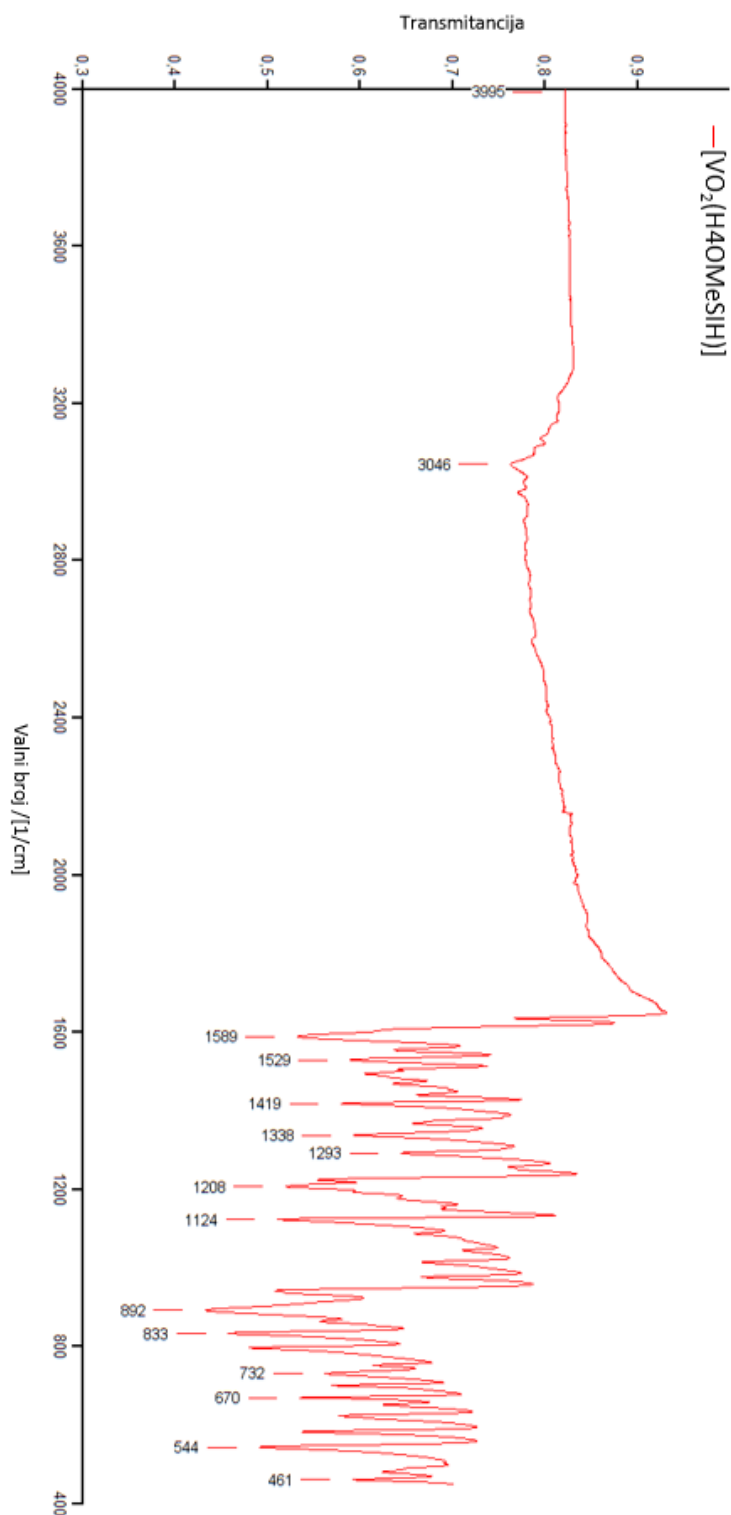
Slika D3. IR spektar liganda H₂4OMeSIH

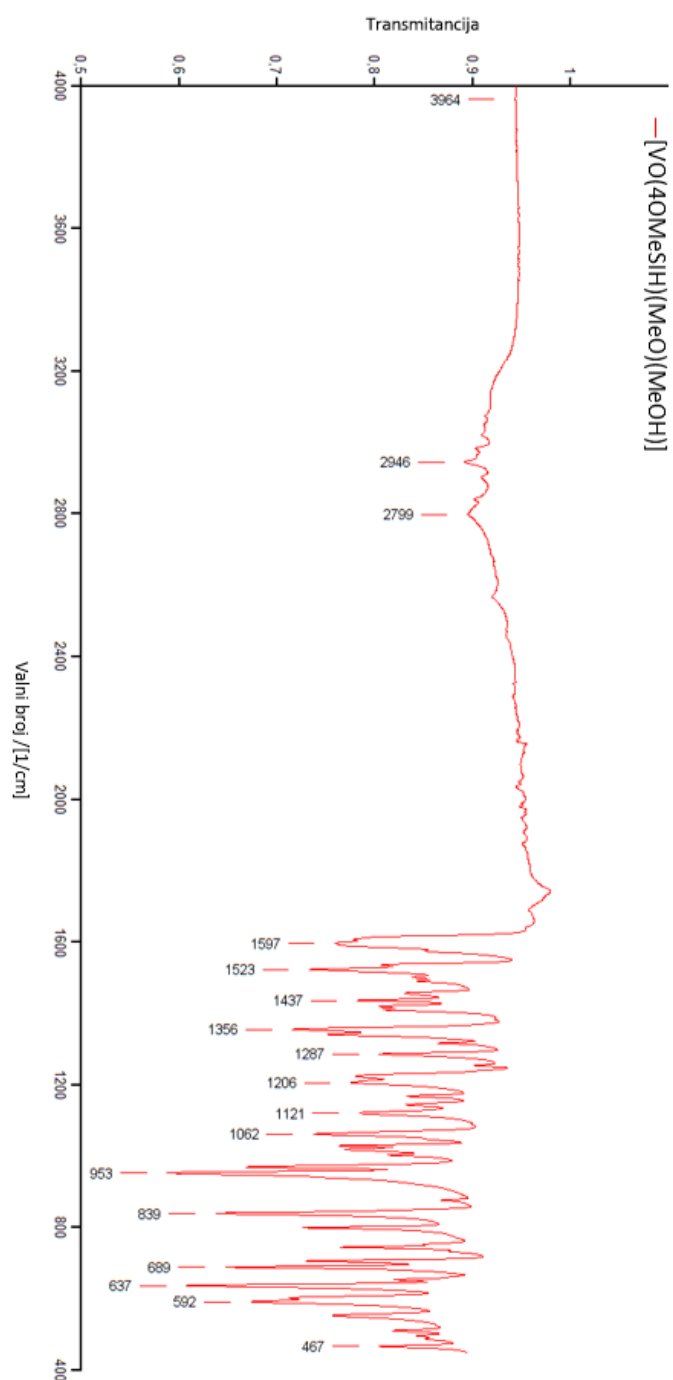
Slika D4. IR spektar kompleksa $[\text{VO}_2(\text{HVIH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

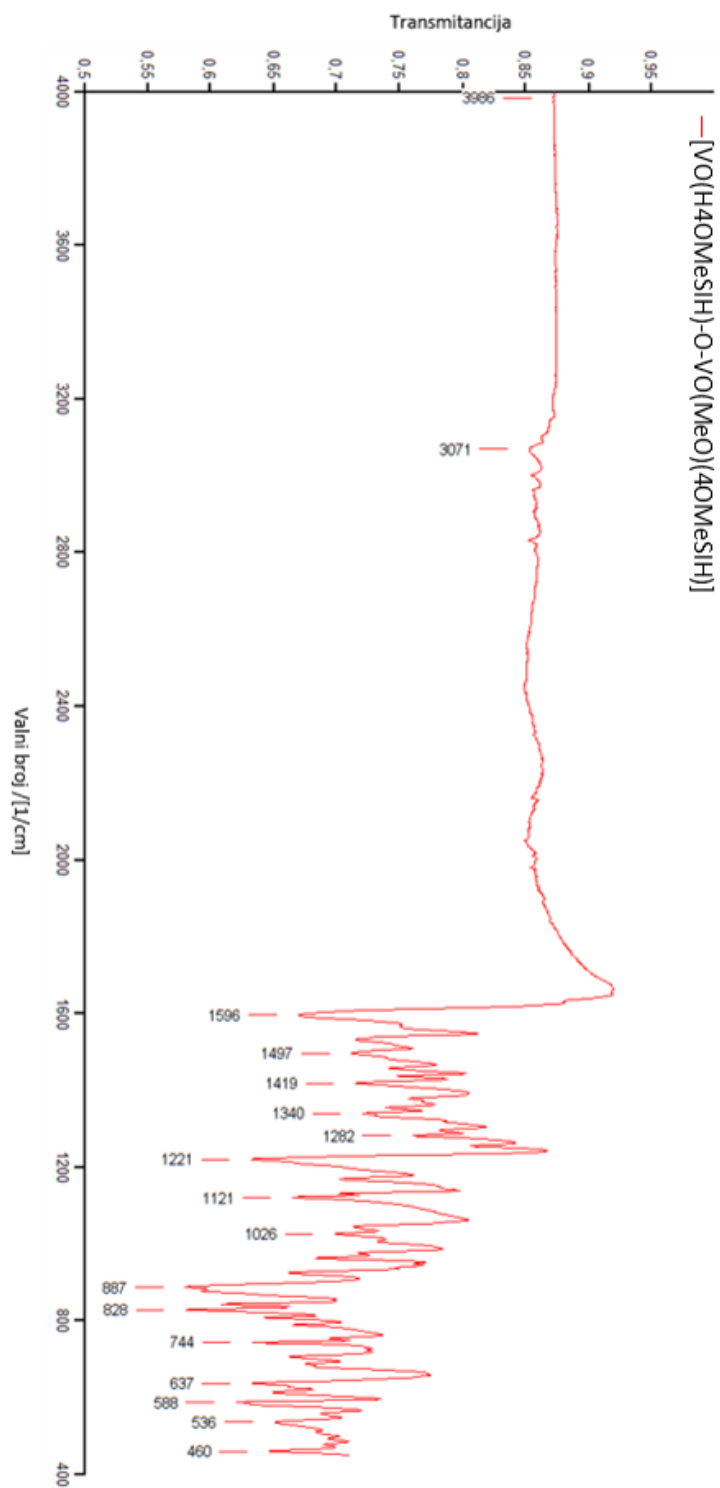
Slika D5. IR spektar kompleksa $[\text{VO}_2(\text{HVIH})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

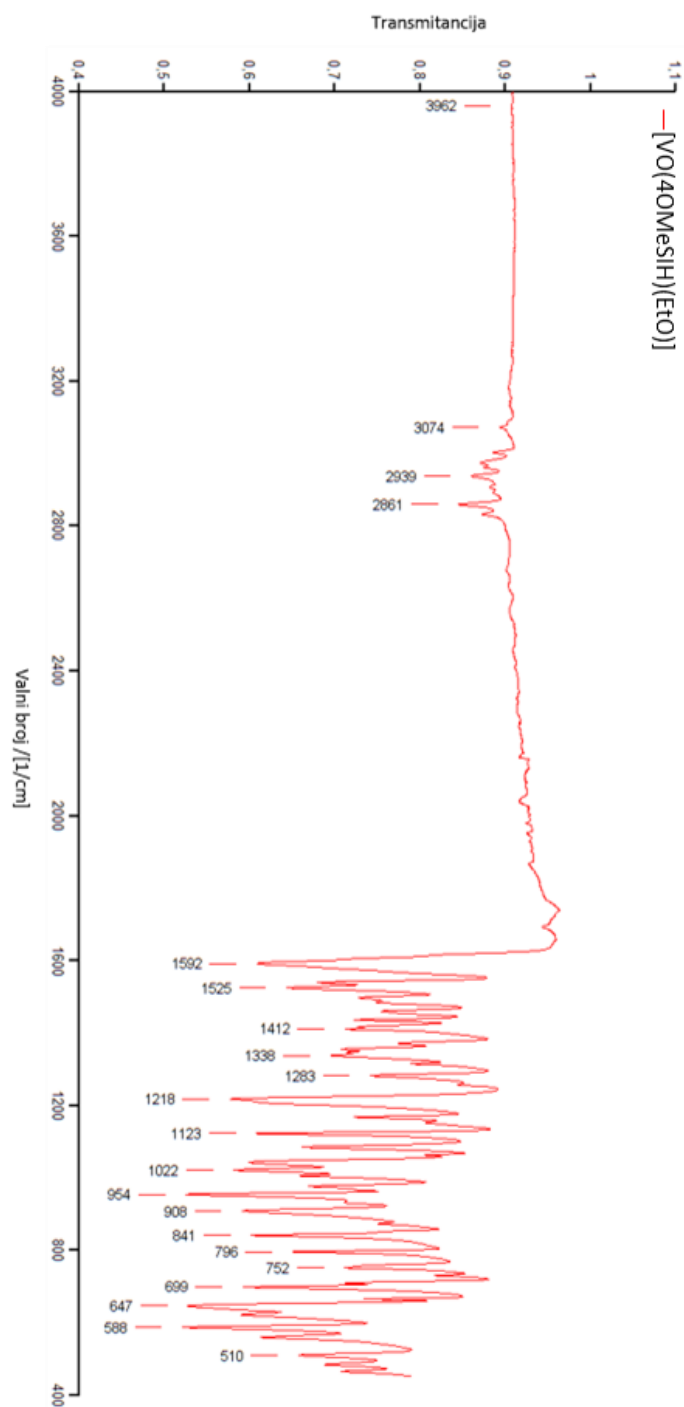
Slika D6. IR spektar kompleksa $[\text{VO}(\text{VIH})(\text{MeO})]_4$

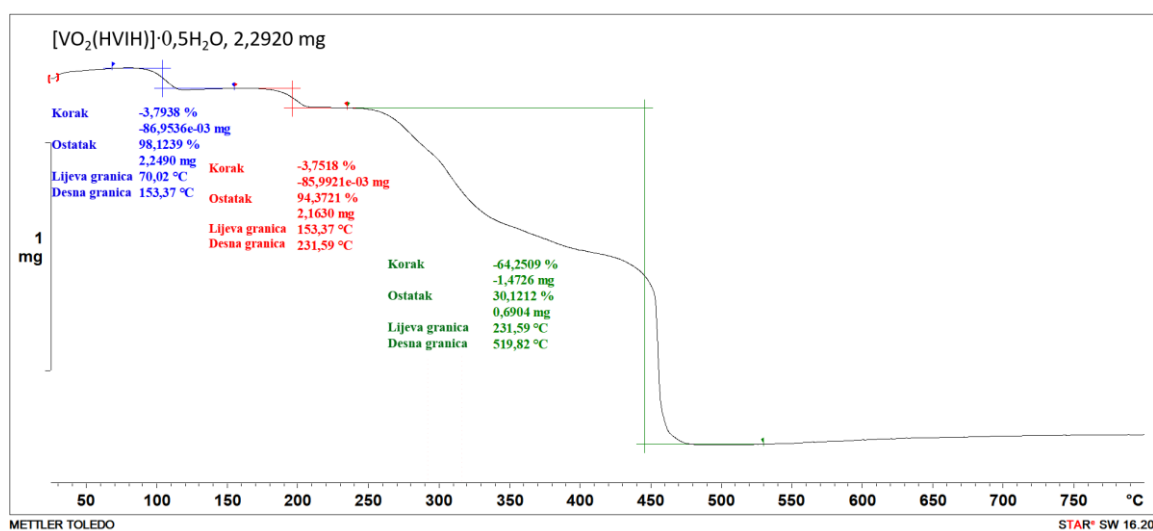
Slika D7. IR spektar kompleksa $[\text{VO}(\text{VIH})(\text{EtO})]_4$

Slika D8. IR spektar kompleksa $[\text{VO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})]$

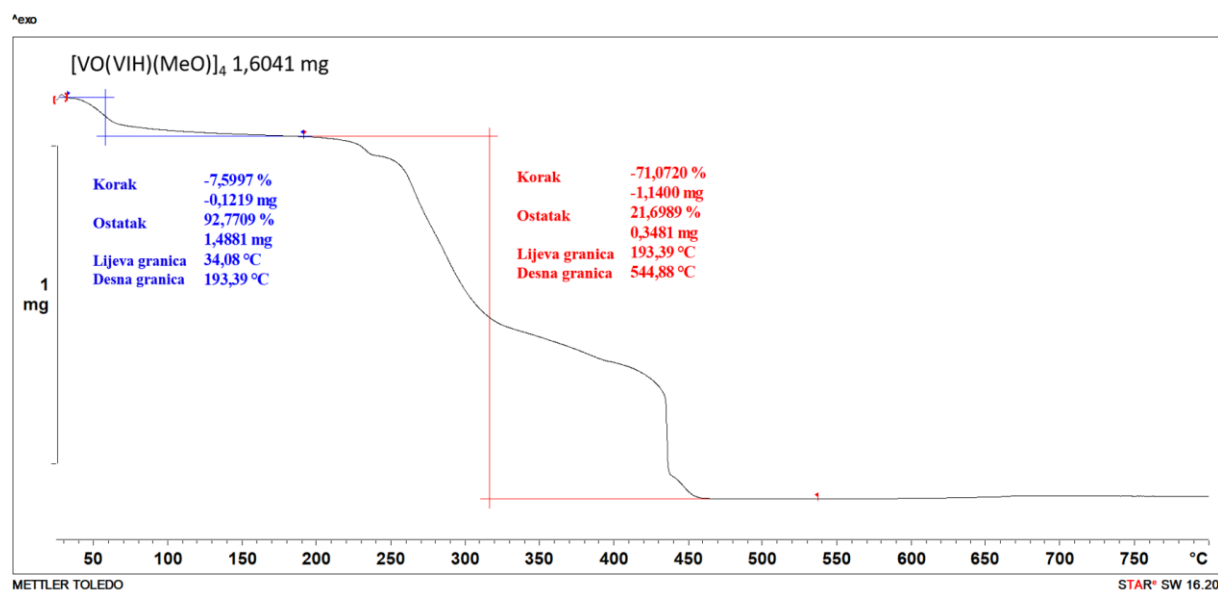
Slika D9. IR spektar kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSIH})(\text{MeO})(\text{MeOH})]$

Slika D10. IR spektar kompleksa $[\text{VO}(\text{H}_4\text{OMeSiH})-\text{O}-\text{VO}(\text{MeO})(4\text{OMeSiH})]$

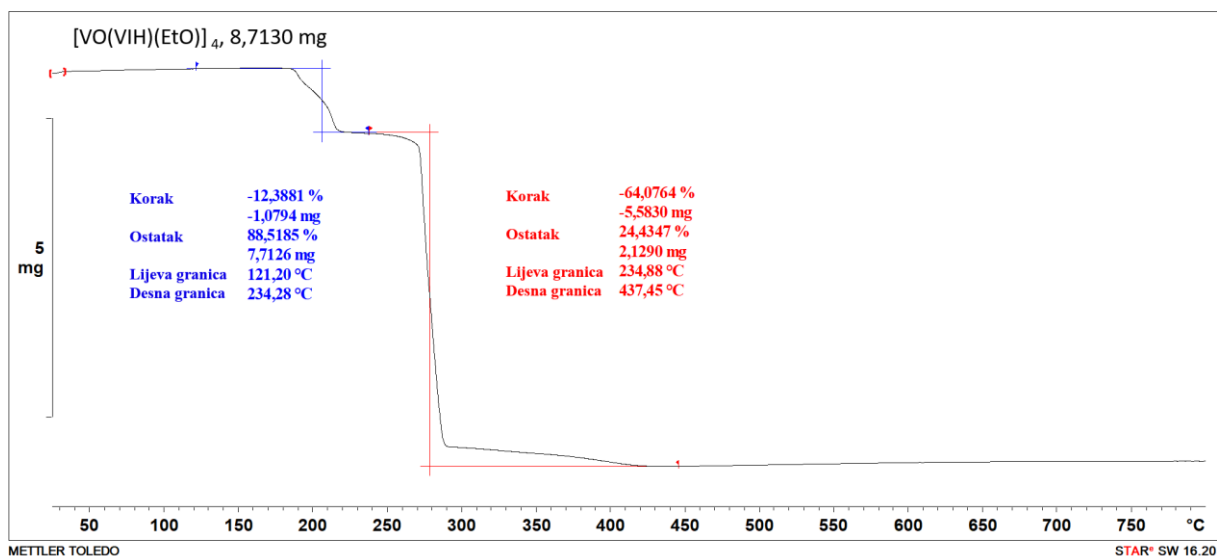
Slika D11. IR spektar kompleksa $[\text{VO}(\text{4OMeSIH})(\text{EtO})]$



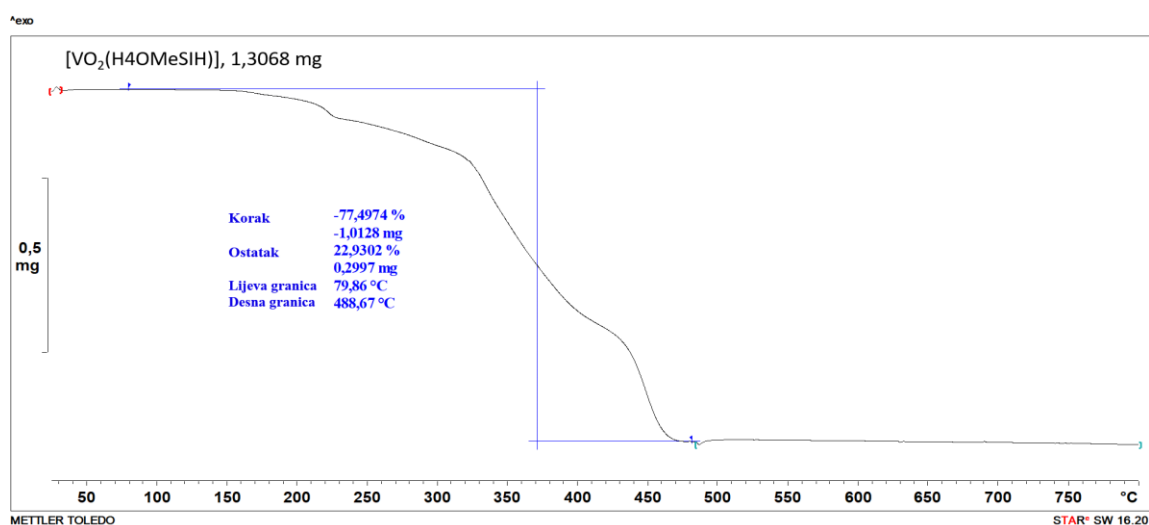
Slika D12. Termogravimetrijska krivulja kompleksa [VO₂(HVIH)]·0,5H₂O, snimana do 600 °C, u koracima od 5 °C min⁻¹, u struji kisika



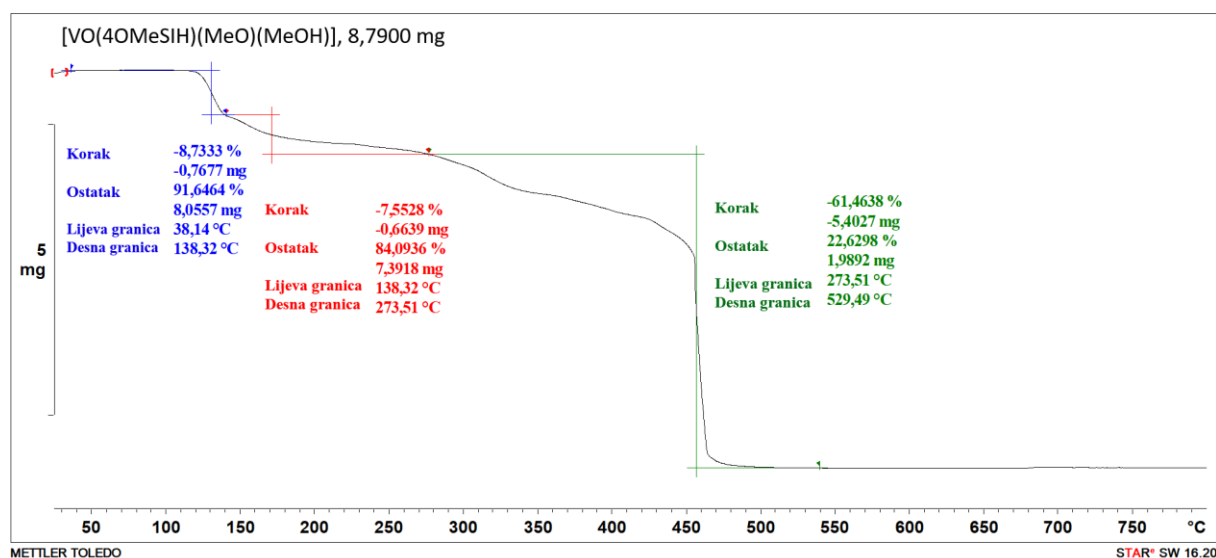
Slika D13. Termogravimetrijska krivulja kompleksa [VO(VIH)(MeO)]₄ snimana do 600 °C, u koracima od 5 °C min⁻¹, u struji kisika



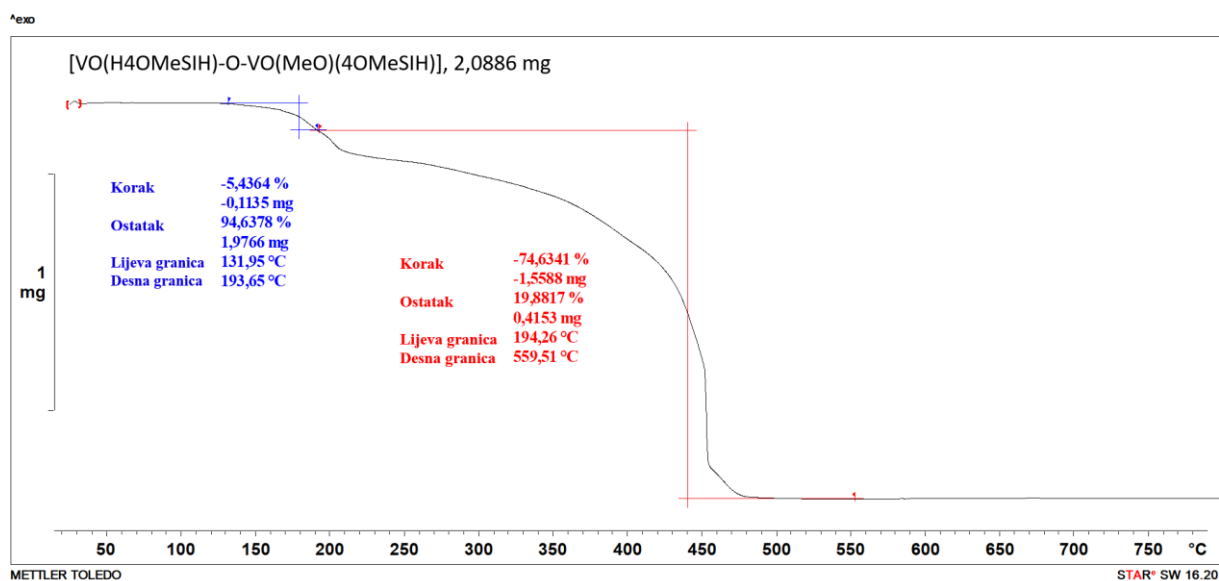
Slika D14. Termogravimetrijska krivulja kompleksa [VO(VIH)(EtO)]₄ snimana do 600 °C, u koracima od 5 °C min⁻¹, u struji kisika



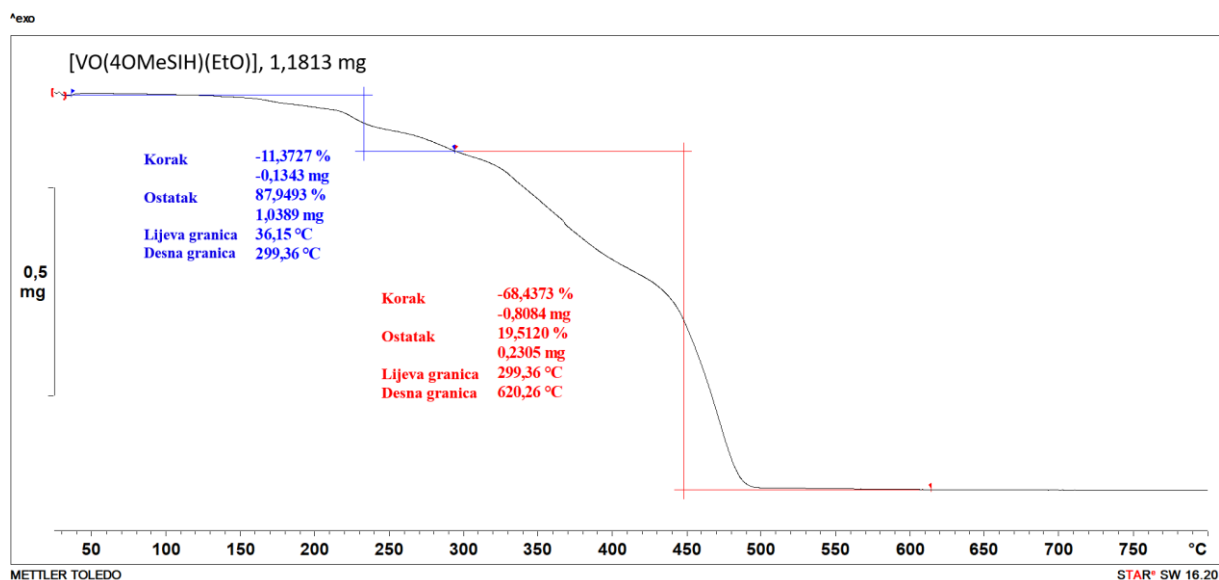
Slika D15. Termogravimetrijska krivulja kompleksa [VO₂(H4OMeSIH)] snimana do 600 °C, u koracima od 5 °C min⁻¹, u struji kisika



Slika D16. Termogravimetrijska krivulja kompleksa [VO(4OMeSIH)(MeO)(MeOH)] snimana do 600 °C, u koracima od 5 °C min⁻¹, u struji kisika



Slika D17. Termogravimetrijska krivulja kompleksa [VO(H4OMeSIH)-O-VO(MeO)(4OMeSIH)] snimana do 600 °C, u koracima od 5 °C min⁻¹, u struji kisika



Slika D18. Termogravimetrijska krivulja kompleksa [VO(4OMeSIH)(EtO)] snimana do 600 °C, u koracima od 5 °C min⁻¹, u struji kisika

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Josipa Hajduković

Datum rođenja: 21. rujna 1993.

Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje

2000.–2008. Osnovna škola Antun Nemčić Gostovinski, Koprivnica

2008.–2012. Gimazija Fran Galović, Koprivnica

2012.–2017. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu