

Karbonohidrazidi, tiokarbonohidrazidi i njihovi kompleksni spojevi molibdena(VI)

Jendrlin, Martin

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:663608>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Martin Jendrlin

Karbonohidrazidi, tiokarbonohidrazidi i njihovi kompleksni spojevi molibdena(VI)

Diplomski rad

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

Zagreb, 2017. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom
izv. prof. dr. sc. Mirte Rubčić i neposrednim voditeljstvom dr.sc. Jane Pisk.

Zahvale

Sadržaj

SAŽETAK.....	VIII
ABSTRACT	IX
§ 1. UVOD.....	10
1.1. Uvod	10
§ 2. LITERATURNI PREGLED	11
2.1. Molibden(Mo).....	11
2.1.1. Molibden u biološkim sustavima	12
2.2. Hidrazoni	13
2.3. Karbonohidrazidi i tiokarbonohidrazidi	15
2.3.1. 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehid (o-vanilin) i njegovi derivati	16
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Metode karakterizacije.....	20
3.1.1. Infracrvena spektroskopija (IR)	20
3.1.2. Rentgenska strukturna analiza	20
3.1.3. Termogravimetrijska analiza	20
3.1.4. Nuklearna magnetska spektroskopija (NMR)	20
3.2. Materijali	21
3.2.1. Priprava ishodnih spojeva.....	21
3.2.2. Dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI), $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$	21
3.3. Priprava karbonohidrazida i tiokarbonohidrazida	21
3.3.1. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazid metanol hemisolvat $\text{H}_4 \text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5 \text{ MeOH}$,	21
3.3.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid, $\text{H}_4 \text{T}^{3\text{OME}}$	22
3.3.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonohidrazid, $\text{H}_4 \text{L}^{4\text{OME}}$	22
3.3.4. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid, $\text{H}_4 \text{T}^{4\text{OME}}$	22
3.3.5. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)karbonohidrazid, $\text{H}_4 \text{L}^{5\text{OME}}$	23
3.3.6. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid metanol solvat, $\text{H}_4 \text{T}^{5\text{OME}} \cdot \text{MeOH}$	23
3.4. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s prethodno priređenim (tio)karbonohidrazidima	24
3.4.1. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI) metanol hemisolvat, $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ i 1,5-Bis(2-hidroksi-3-	

metoksibenziliden)karbonohidrazidato)1,3-metanol-0,7-akvatetraoksodimolibden(VI) 0,85-metanol solvat $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$	24
3.4.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato)metanoldioksomolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$	25
3.4.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$	25
3.4.4. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato)metanoldioksomolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]$	26
3.4.5. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$	26
3.4.6. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato) metanoldioksomolibden(VI) metanol solvat $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ i 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato) metanoldioksomolibden(VI) hidrat $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	27
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	29
4.1. Karbonohidrazidi	29
4.1.1. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazid metanol hemisolvat, $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5 \text{ MeOH}$	29
4.1.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonohidrazid, $\text{H}_4\text{L}^{4\text{OME}}$	30
4.1.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)karbonohidrazid, $\text{H}_4\text{L}^{5\text{OME}}$	31
4.2. Tiokarbonohidrazidi	32
4.2.1. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid, $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}}$	32
4.2.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid, $\text{H}_4\text{T}^{4\text{OME}}$	34
4.2.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid metanol solvat, $\text{H}_4\text{T}^{5\text{OME}} \cdot \text{MeOH}$	34
4.3. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s odabranim (tio)karbonohidrazidima	36
4.3.1. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s karbonohidrazidima $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}}$, $\text{H}_4\text{L}^{4\text{OME}}$ i $\text{H}_4\text{L}^{5\text{OME}}$	36
4.3.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI) metanol hemisolvat, $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ i 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)1,3-metanol-0,7-akvatetraoksodimolibden(VI) metanol solvat $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$	36
4.3.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$	38
4.3.4. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)karbonohidrazidato) dimetanoltetraoksodimolibden(VI) $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$	39
4.4. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s tiokarbonohidrazidima $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}}$, $\text{H}_4\text{T}^{4\text{OME}}$ i $\text{H}_4\text{T}^{5\text{OME}}$	40
4.4.1. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato)metanoldioksomolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$	41
4.4.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato)metanoldioksomolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]$	42

4.4.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazidato) metanoldioksomolibden(VI) metanol solvat, $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ i (1,5-bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazidato) metanoldioksomolibden(VI) hidrat, $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	43
4.4.4. 1-(2-Hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(propan-2-iliden)karbonhidrazid monohidrat, $\text{H}_3\text{L}^{5\text{OME-A}}\cdot\text{H}_2\text{O}$	45
4.4.5. (E)-4-((2-Hidroksi-3-metoksibenziliden)amino-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-tion, $\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME-CIKLO}}$	46
4.4.6. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazid acetonitril solvat $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	47
§ 5. ZAKLJUČAK	49
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	51
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	52
§ 8. DODATAK.....	II
§ 9. ŽIVOTOPIS	XLIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

Karbonohidrazidi, tiokarbonohidrazidi i njihovi kompleksni spojevi molibdena(VI)

Martin Jendrlin

Zavod za opću i anorgansku kemiju

**Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
Horvátovac 102A, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska**

SAŽETAK

U okviru ovog rada opisani su uvjeti pripreme simetričnih disupstituiranih (tio)karbonohidrazida izvedenih iz 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehida te 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehida. Također, opisani su i uvjeti pripreme kompleksnih spojeva molibdena(VI) s dobivenim disupstituiranim (tio)karbonohidrazidima kao ligandima. Svi su spojevi pripremljeni "klasičnom" otopinskom sintezom u metanolu. Ukupno je priređeno petnaest novih spojeva, od čega je sedam organskih te osam kompleksnih spojeva molibdena(VI).

Reakcijama disupstituiranih karbonohidrazida (H_4L) s $[MoO_2(acac)_2]$ u metanolu nastali su isključivo dinuklearni kompleksi opće formule $[(MoO_2)_2(L)(D)_2]$, gdje L^{4-} predstavlja tetraanionski oblik karbonohidrazidnog liganda, a D predstavlja pomoćne ligande, molekule metanola odnosno vode. Oba atoma molibdena u kompleksu karakterizira deformirana oktaedarska geometrija. U svim je slučajevima geometrija kompleksa takva da su molekule pomoćnih liganada smještene međusobno u cis položaj uzimajući u obzir ravninu karbonohidrazidnog liganda.

Reakcije disupstituiranih tiokarbonohidrazida (H_4T) u metanolu dale su bez iznimke mononuklearne kompleksne spojeve tipa $[MoO_2(H_2T)(MeOH)]$, gdje H_2T^{2-} predstavlja dianionski oblik tiokarbonohidrazidnog liganda. U odnosu na karbonohidrazidne komplekse, u ovima samo jedna podjedinica liganda sudjeluje u vezanju na $[MoO_2]^{2+}$ jedinku, dok druga ostaje slobodna.

Identifikacija i karakterizacija svih pripremljenih spojeva provedena je na temelju podataka infracrvene spektroskopije, termogravimetrijske analize, u određenim slučajevima spektroskopije nuklearne magnetne rezonancije, difrakcije rentgenskih zraka na praškastim uzorcima, te u slučajevima kada je to bilo moguće, difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. (96 stranica, 105 slika, 5 tablica, 26 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI), karbonohidrazid, kompleksni spojevi molibdena(VI), otopinska sinteza, tiokarbonohidrazid, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehid

Mentor: izv.prof. dr. sc. Mirta Rubčić, PMF, Zagreb

Neposredni voditelj: dr. sc. Jana Pisk, PMF, Zagreb

Ocjenitelji:

1. Izv.prof. dr. sc. Mirta Rubčić, PMF, Zagreb
 2. Izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković, PMF, Zagreb
 3. Doc.dr. sc. Josip Požar, PMF, Zagreb
- Zamjena: Prof. dr. sc. Marina Cindrić, PMF, Zagreb

Datum diplomskog ispita: 11. rujna 2017.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

Carbohydrazides, thiocarbohydrazides and their molybdenum(VI) complexes

Martin Jendrlin

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

ABSTRACT

Synthesis of symmetrical disubstituted (thio)carbohydrazides derived from 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde and 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde are described in this thesis. Also, reaction conditions for preparing complex compounds of molybdenum(VI) with the obtained disubstituted (thio)carbohydrazides as ligands are described. All of the compounds were prepared *via* "classical" solution synthesis in methanol. A total of fifteen new compounds were synthesized, seven of which are organic molecules and the remaining eight are molybdenum(VI) complex compounds.

The reactions of disubstituted carbohydrazides (H_4L) with dioxobis(pentane-2,4-dionato) molybdenum(VI), $[MoO_2(acac)_2]$ in methanol generated dinuclear complexes exclusively, with the general formula $[(MoO_2)_2(L)(D)_2]$, wherein L^{4-} represents a tetraanionic form of a carbohydrazide ligand and D represents auxiliary ligands, methanol or water molecules. Both molybdenum atoms in the complex are found in octahedral environment. In all cases, the auxiliary ligand molecules are positioned mutually in the *cis* position regarding the carbohydrazide ligand plane.

The reactions of disubstituted thiocarbohydrazide (H_4T) in methanol yielded solely the mononuclear complexes of the type $[MoO_2(H_2T)(MeOH)]$, where H_2T^{2-} represents a dianionic form of thiocarbohydrazide ligand. On contrary to the carbohydrazide complexes, only one subunit of ligand participates in binding to $[MoO_2]^{2+}$, while the other remains uncoordinated.

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

(96 pages, 105 figures, 4 tables, 26 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: dioxobis(pentane-2,4-dionato)molybdenum(VI), carbohydrazide, molybdenum(VI) complexes, solution synthesis, thiocarbohydrazide, 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde, 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde

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

Assistant mentor: Dr.sc. Jana Pisk, Faculty of Science, Zagreb

Reviewers:

1. Dr. sc. Mirta Rubčić, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb
 2. Dr. sc. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb
 3. Dr. sc. Josip Požar, Assistant Professor, Faculty of Science, Zagreb
- Substitute: Dr. sc. Marina Cindrić, Full Professor, Faculty of Science, Zagreb

Date of exam: 11th September 2017

§ 1. UVOD

1.1. Uvod

Molibden je kemijski element koji se u prirodi najčešće nalazi u obliku molibdenita, MoS_2 . Prvi je puta priređen u elementarnom stanju 1781. godine redukcijom molibdenita s koksom. Molibden nalazi veliku primjenu u industriji čelika za strojeve koji rade pri velikim brzinama i temperaturama zbog zadržavanja velike tvrdoće pri visokim temperaturama. Uz navedeno, jedan je od esencijalnih elemenata za živi svijet. Nalazi se u aktivnim mjestima mnogih enzima koji sudjeluju u metabolizmu ugljika, sumpora i ponajviše dušika. U nitrogenazama se nalazi u MoFe centru $[\text{7Fe-9S-Mo}]$, koji je i najkompleksniji poznati metalni centar u biološkim sustavima, dok je u svim ostalim enzimima vezan preko molibdopterinskog prstena, pa tako čini Mo-kofaktor. U spojevima se pojavljuje u širokom rasponu oksidacijskih stanja od +II do +VI, dok u kompleksnim spojevima ostvaruje koordinacijske brojeve od četiri do osam. Molibden(VI) u kompleksnim spojevima s tridentatnim ligandima najčešće ostvaruje deformiranu oktaedarsku geometriju. Od prisutnih šest koordinacijskih mjesta u takvim su kompleksima dva zauzeta kisikovim atomima iz $[\text{MoO}_2]^{2+}$ jedinice, ligand zauzima tri mjesta, dok se na posljednje šesto mjesto veže dodatni ligand, najčešće molekula otapala. Taj se dodatni ligand može ukloniti/izmijeniti s drugim ligandima pri relativno blagim uvjetima, što čini ovu klasu spojeva zanimljivima iz perspektive katalitičkih istraživanja.

Karbonohidrazid i tiokarbonohidrazid derivati su uree, odnosno tiouree i najčešće se sintetiziraju hidrazinolizom nekog od prekursorskih spojeva. U kemijskoj sintezi vrlo se često koriste u reakcijama kondenzacije s karbonilnim spojevima gdje mogu nastati monosupstituirani i/ili disupstituirani (tio)karbonohidrazidi. Obje hidrazinske podjedinice podjednako su reaktivne, pa u većini slučajeva nastaju simetrični karbonohidrazidi, odnosno tiokarbonohidrazidi. Ovi se spojevi, pogotovo posljednjih godina, sve više istražuju i rabe kao multidentatni ligandi pri „dizajnu“ višenuklearnih kompleksnih spojeva.

Primjeri poznatih karbonohidrazida i tiokarbonohidrazida izvedenih iz 2-hidroksibenzaldehida i njegovih derivata su malobrojni. Sličan je slučaj i s njihovim kompleksnim spojevima s molibdenom. Također, valja naglasiti kako nije pronađeno niti jedno sustavno istraživanje koje uključuje ovu skupinu spojeva. Sve navedene činjenice predstavljale su poticaj za provedbu ovog istraživanja. U okviru ovog rada istraženi su načini pripreme simetričnih disupstituiranih (tio)karbonohidrazida izvedenih iz 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehida, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehida kao i njihova svojstva. Uz navedeno, ispitani su načini pripreme te svojstva odgovarajućih kompleksnih spojeva molibdena(VI) s (tio)karbonohidrazidima.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

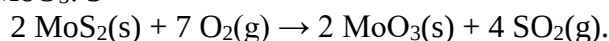
2.1. Molibden(Mo)

Molibden je element koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi u VI. skupini prijelaznih elemenata. U toj se skupini nalaze još i krom (Cr) i volfram (W). Molibden pripada drugoj prijelaznoj seriji, te pokazuje slično kemijsko ponašanje kao volfram, ali dosta različito od kroma. Naziv molibden potječe od grčke riječi *μόλυβδος* (*molybdos*) koja prevedena znači olovo, zato jer se u drvenoj Grčkoj smatralo da su rude molibdena ustvari rude olova. U zemljinoj je kori prisutan u udjelu od 1,2 ppm, ali ne može se naći u elementarnom stanju, nego u sastavu ruda. Molibdenit (MoS_2) je najčešća ruda, ali se pojavljuje i u obliku vulfenita (PbMoO_4) i povelita ($\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$). Najveće svjetske zalihe nalaze se u Coloradu u Sjedinjenim Američkim Državama, Kanadi i Čileu.¹⁻⁴

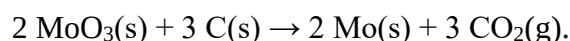
Tablica 1. Osnovna svojstva molibdena⁵

Svojstvo	Vrijednost
Atomski broj	42
Elektronska konfiguracija vanjske ljuske	$4d^5 5s^1$
Broj stabilnih izotopa	7
Maseni brojevi stabilnih izotopa	92, 94, 95, 96, 97, 98, 100
Prosječna relativna atomska masa	95,94
Gustoća pri 20 °C (g/cm^3)	10,218
Talište (°C)	2623
Vrelište (°C)	4639
Ionski radijus (pm) (K. B. = 6 u oksidacijskom stanju +VI)	59
Energija ionizacije (eV)	7,18
Tip kristalne rešetke	Volumno centrirana kubična (bcc)
Duljina brida kubične rešetke (Å)	3,1403
Elektronegativnost/Paulingova skala	2,2

Poznati švedski kemičar C. W. Scheele je 1778. godine u svom djelu „Rasprava o molibdenitu“ prvi opisao molibden kao zasebni element u mineralu molibdenitu dobivši molibdenov(VI) oksid, MoO_3 : 3

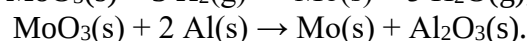
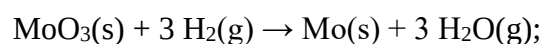


Uspio je razlikovati molibdenit od grafitu reakcijom s dušičnom kiselinom. Do tada su grafit i molibdenit bili često miješani zbog slične boje i lubrikativnih svojstava. Scheele je također pravilno pretpostavio da je molibdenit sulfidna ruda. Prvi koji je izolirao molibden u elementarnom stanju bio je P. J. Hjelm 1781. godine redukcijom molibdenovog(VI) oksida s koksom:



Molibden je bio poznat i A. Lavoisieru koji ga je uvrstio na svoj popis 33 poznata elementa iz 1789. godine.⁶

U industrijskoj proizvodnji molibden se najčešće dobiva kao sporedni produkt u proizvodnji bakra. Čisti molibden moguće je dobiti reakcijom s vodikom pri 500 °C ili s aluminijem:



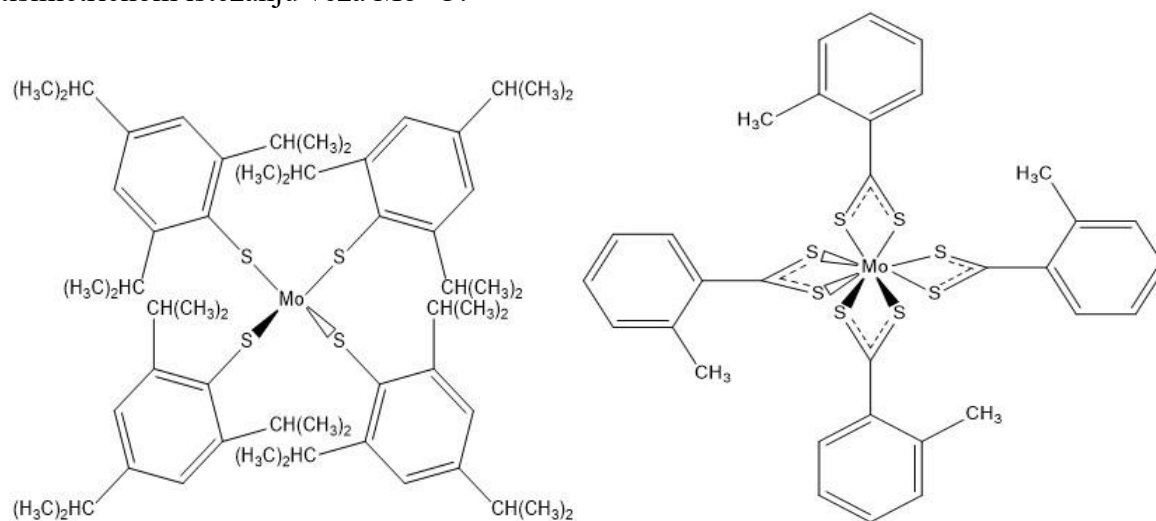
Najčešće se molibden ne prevodi u elementarno stanje nego se molibdenov(VI) oksid prevodi u feromolibdate redukcijom s elementarnim željezom i ugljikom u električnim pećima ili redukcijom mješavine molibdenovog(VI) i željezovih oksida aluminotermijski. Feromolibdati daljnju upotrebu imaju u industriji čelika gdje se molibdenski čelik uz dodatak nikla koristi za

proizvodnju tvrdih i izdržljivih čelika za izradu alata koji se koriste u uređajima koji rade pri velikim brzinama (brodski propeleri, udarne igle kod vatrenog oružja, noževi za brzo rezanje tvrdih materijala) zato jer ne gube na tvrdoći zagrijavanjem na visoke temperature. 1,3,5-trioksa-2(VI),4(VI),6(IV)-trimolibdocikloheksan 2,2,4,4,6-pentoksid, Mo_3O_8 , poznat je pod nazivom plavi molibdenov oksid zato jer se koristi kao pigment u bojanju keramike, vune i gume. Otapanjem molibdenovog(VI) oksida u vodenoj otopini amonijaka nastaje pri pH između 3 i 5,5 nastaje amonijev paramolibdat, $[\text{NH}_4]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, prema sljedećoj jednadžbi reakcije:



Amonijev paramolibdat koristi se kao prekursor pri pripravi mnogih spojeva molibdena, od kojih valja izdvojiti dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI), $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$, koji je korišten i u ovom radu. Elementarni molibden se koristi i kao katalizator u petrokemijskoj industriji, te kao elektrodni materijal.²

Molibden se u spojevima javlja u rasponu oksidacijskih stanja od +II do +VI, te koordinacijskih brojeva od 4 do 8 (slika 1). Ipak, najstabilnije mu je oksidacijsko stanje +VI. U tom oksidacijskom stanju, barem kada je riječ o koordinacijskim spojevima, najčešće ostvaruje koordinacijski broj šest i pripadnu geometriju deformiranog oktaedra. U koordinacijskim spojevima često se pojavljuje u obliku $[\text{MoO}_2]^{2+}$ ili $[\text{MoO}]^{4+}$ jedinki. Za $[\text{MoO}_2]^{2+}$ ion karakteristično je da se kisikovi atomi nalaze *cis* položaju, što je moguće detektirati infracrvenom (IR) spektroskopijom. U IR spektru takvih spojeva pojavljuju se dva maksimuma u području između približno 950 cm^{-1} i 900 cm^{-1} , koja odgovaraju simetričnom i antisimetričnom istezanju veza $\text{Mo}=\text{O}$.⁷

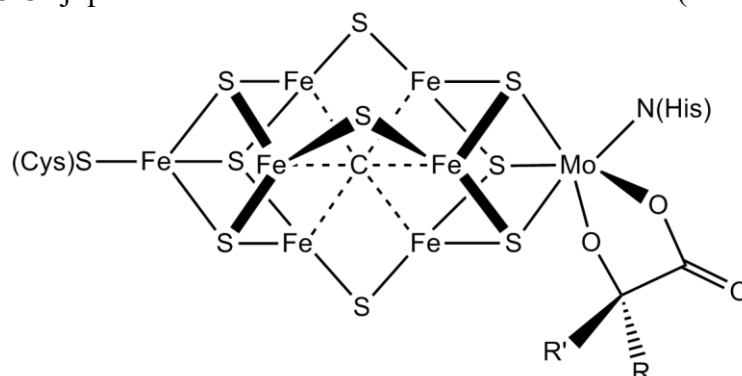


Slika 1. Prikaz struktura kompleksnih spojeva u kojima molibden ostvaruje koordinacijski broj četiri (lijevo)⁸ i osam (desno)⁹

2.1.1. Molibden u biološkim sustavima

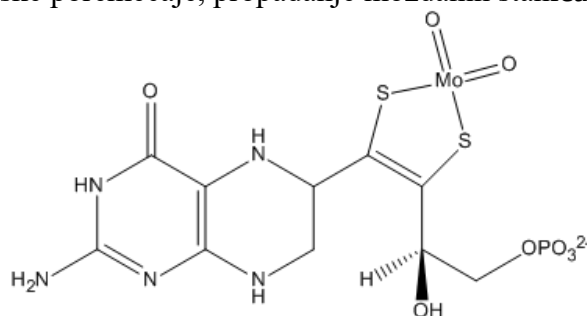
Molibden je esencijalni element koji je u tragovima potreban živim organizmima. Nalazi se u aktivnim mjestima mnogih enzima koji sudjeluju u metabolizmu ugljika, sumpora i ponajviše dušika.¹⁵ Nitrogenaze u mikroorganizmima i biljakama mahunarkama reduciraju molekulski dušik iz zraka do amonijaka. Nitrit reduktaze kod biljaka, gljiva i algi reduciraju $(\text{NO}_3)^-$ do $(\text{NO}_2)^-$ u procesu asimilacije dušika za daljnju pretvorbu, dok u nekim anaerobnim bakterijama $(\text{NO}_3)^-$ ion ima ulogu završnog elektron akceptora u procesu staničnog disanja. Procjenjuje se da godišnja količina biološki vezanog dušika dostiže čak do $1,75 \cdot 10^8$ tona dušika godišnje, što je dvostruko više od količine dušika koja se prevede u amonijak Haber-Bosch-ovim postupkom. Stoga je logično da postoji velik ekonomski interes za istraživanje mehanizma prirodne fiksacije

dušika. Molibden se u nitrogenazi nalazi u MoFe proteinu u MoFe centru $[7\text{Fe}-9\text{S}-\text{Mo}]$ koji je ujedno i najkompleksniji poznati metalni centar u biološkim sustavima (slika 2).^{1,15}



Slika 2. Prikaz strukture MoFe centra $[7\text{Fe}-9\text{S}-\text{Mo}]$ u nitrogenazi¹⁰

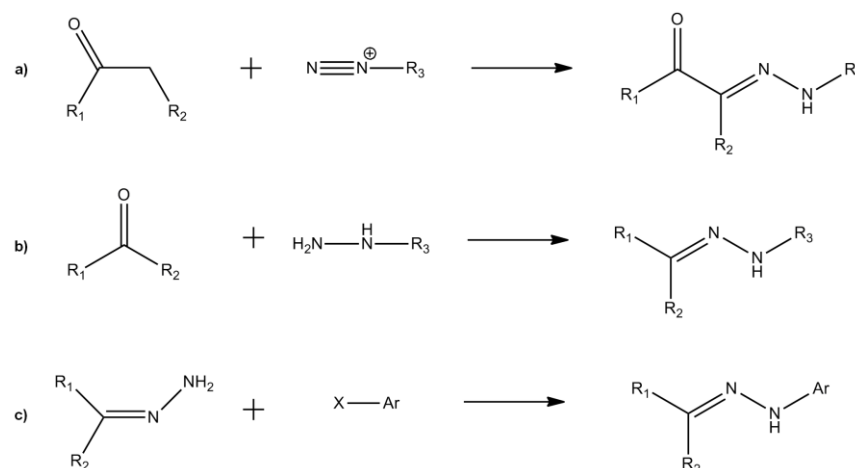
Kada je riječ o molibdenu, fiziološku važnost imaju samo oksidacijska stanja +IV, +V i +VI. Molibden je pronađen u mnogim oksidazama, hidrolazama i dehidrogenazama, te u tim enzimima ima glavnu ulogu u lancu prijenosa elektrona. U nitrogenazama se nalazi u MoFe centru $[7\text{Fe}-9\text{S}-\text{Mo}]$, dok je u svim ostalim enzimima vezan preko molibdopterinskog prstena, pa tako čini Mo-kofaktor (slika 3). Sulfat-oksigenaza je enzim koji se nalazi u mitohondrijima svih eukariota i štiti od negativnog djelovanja sulfita. Uz to sudjeluje u metabolizmu cisteina i metionina iz hrane. Molibdopterinski kofaktor u sulfat-oksigenazi ima molibden u oksidacijskom stanju +VI koji je koordiniran cisteinom i s dva terminalna kisikova atoma. Nedostatak ovog enzima uzrokuje neurološke poremećaje, propadanje moždanih stanica i smrt.¹¹⁻¹⁴



Slika 3. Prikaz strukture Mo-kofaktora¹⁵

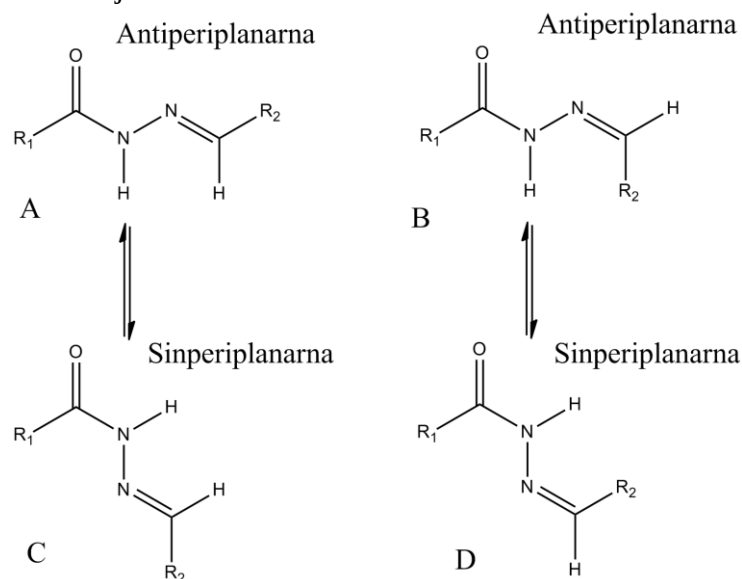
2.2. Hidrazoni

Hidrazoni su skupina organskih spojeva sa strukturnim motivom $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NNR}_3\text{R}_4$, pri čemu skupine označene s R mogu biti alkilne ili arilne (općenito R_2 , R_3 , R_4 mogu biti i vodikovi atomi, dok R_4 može predstavljati i acilnu skupinu).¹⁶ Zbog jednostavne sinteze te značajne strukturne raznolikosti primjenu nalaze u organskoj i supramolekularnoj sintezi, medicinskoj kemiji kao i u industriji boja. Hidrazonska skupina ($\text{C}=\text{N}-\text{N}$) u sebi ujedinjuje svojstva imino i amino skupine, dok ugljikov atom imino skupine pokazuje i elektrofilna i nukleofilna svojstva. Ovu funkcijsku skupinu karakterizira konfiguracyjska izomerija oko $\text{C}=\text{N}$ veze, te u slučaju da je R_3 skupina vodikov atom, mogućnost deprotonacije $\text{N}-\text{H}$ skupine. Tri su glavna načina sinteze hidrazona prikazani na shemi 1. Jedan od načina sinteze hidrazona uključuje reakciju diazonijeve soli s β -keto esterom ili karboksilnom kiselinom (shema 1). Taj je tip reakcije poznat i kao Japp-Klingemannova reakcija. Drugi sintetski put oslanja se na reakciju aldehida ili ketona s hidrazidima (shema 1). Kao posljednji način sinteze treba istaknuti reakciju aril-halogenida s nesupstituiranim hidrazonima.¹⁶



Shema 1. Načini sinteze hidrazona: a) Japp-Klingemann-ova reakcija, b) reakcija aldehida ili ketona s hidrazinima, c) reakcija aril-halogenida s nesupstituiranim hidrazonima.¹⁶

Kod *N*-acilhidrazida zbog prisutstva i amidne i iminske skupine, uz *E/Z* izomere, koji nastaju rotacijom oko C=N veze, rotacijom oko amidne C-N veze su mogući i *sin/antiperiplanarni* konformeri (slika 4). Ovi se spojevi, stoga, intenzivno istražuju kao molekularni prekidači, molekularni senzori i/ili kao mediji za pohranu informacija u molekularnoj elektronici. Acilhidrazidi mogu poprimiti *E* ili *Z* konformaciju, te iz jedne u drugu prelaziti fotokemijskim (P-tip) ili termičkim (T-tip) putem. Iako je u većini slučajeva *E* izomer termodinamički stabilniji, *Z* izomer može biti stabiliziran unutarmolekulskim vodikovim vezama. Također, *E* izomere moguće „zaključati“ vezanjem na atom metala čime je onemogućen fotokemijski *E*→*Z* prijelaz. Ovo ih svojstvo svrstava potencijalno u skupinu molekularnih prekidača, ali ih karakterizira i kao molekulske senzore za odabrane ione metala.¹⁶ Jedna od mogućih primjena hidrazona odnosi se na područje molekulske elektronike i temelji na *E/Z* izomerizaciji, gdje bi npr. *E* izomer služio kao jedinica za pohranu informacije (ekvivalent jedinice u binarnom sustavu), dok bi *Z* izomer predstavljao jedinicu bez informacije (ekvivalent nule u binarnom sustavu). Konfiguracijska izomerizacija je previđena kao kratkoročni zapis informacije, dok bi se za dugoročni zapis koristila konstitucijska izmjena, tj. zamjena R₃ i R₄ funkcijskih skupina.¹⁷ Teoretski, ako bi se pronašao bisacilhidrazid čije bi procese *E/Z* i *sin/anti* izomerizacije bilo moguće dovoljno dobro fotokemijski ili termički kontrolirati, moglo bi postojati 16 mogućih pozicija za zapis informacija, što bi uvelike smanjilo veličinu i povećalo kapacitet uređaja za digitalnu pohranu informacija.



Slika 4. Prikaz struktura stereoizomera acilhidrazida¹⁸

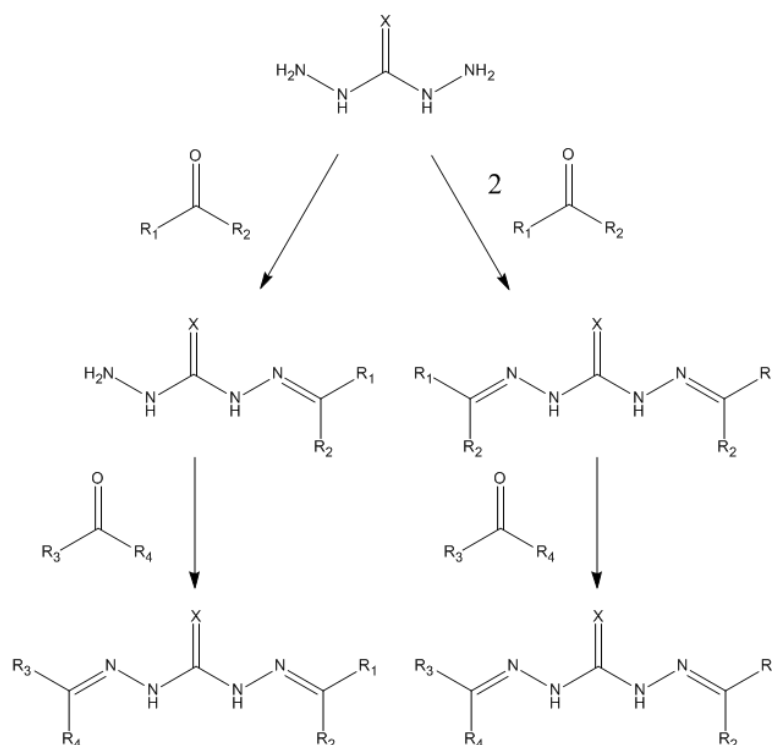
2.3. Karbonohidrazidi i tiokarbonohidrazidi

Karbonohidrazid i tiokarbonohidrazid derivati su uree, odnosno tiouree koji imaju molekulsku formulu $(\text{H}_2\text{NNH})_2\text{C}(\text{X})$, gdje X označava atom kisika ili sumpora (slika 5). Prekursor za nastanak (tio)karbonohidrazida je hidrazin (H_2NNH_2) kojeg je prvi sintetizirao T. Curtius 1887. godine. U daljnjim istraživanjima T. Curtius je proučavao hidrazinolizu ugljične kiseline i njezinih derivata i tako iz dietil-karbonata 1894. godine sintetizirao karbonohidrazid. Produkt je karakteriziran preko daljnje konverzije u odgovarajuće derivate. Tiokarbonohidrazid je sintetizirao Curtiusov asistent R. Stollé tek 1908. godine iz ugljikovog disulfida (CS_2) i hidrazina. Postoji još nekoliko alternativnih načina sinteze (tio)karbonohidrazida, ali od industrijskog značaja samo je onaj u kojem se kao reaktanti koriste fosgen ($\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$) ili njegov tio-analog u reakciji s hidrazinom.¹⁹



Slika 5. Prikaz strukture karbonohidrazida (lijevo) i tiokarbonohidrazida (desno)

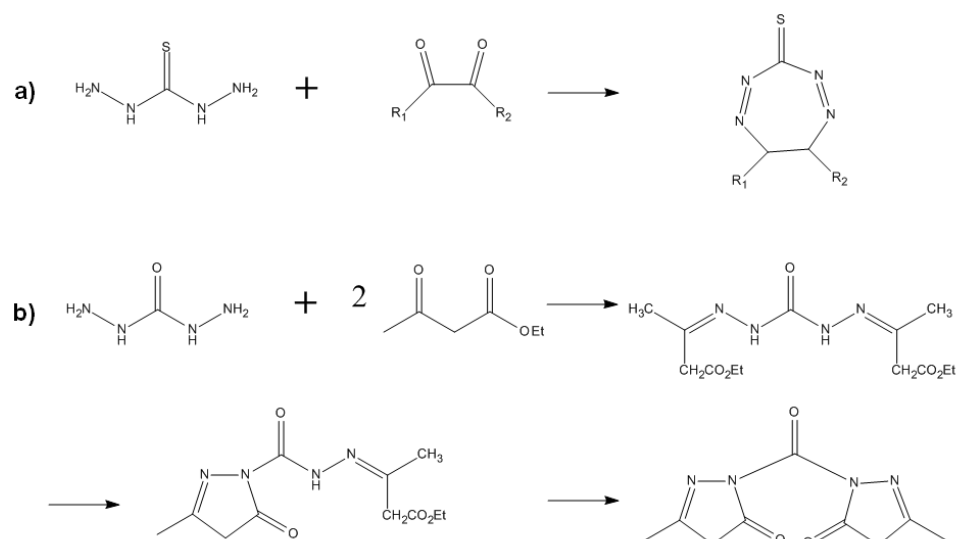
U reakcijama kondenzacije s karbonilnim spojevima općenito mogu nastati monosupstituirani i/ili disupstituirani (tio)karbonohidrazidi. S obzirom da su obje hidrazinske podjedinice podjednako reaktivne, u većini slučajeva nastaju simetrični disupstituirani karbonohidrazidi. Reakcije nastajanja monokarbonohidrazida primjećene su u reakcijama s acetonom, benzofenonom i benzaldehidom, te nekim njegovim derivatima. Asimetrične disupstituirane karbonohidrazide moguće je prirediti iz monosupstituiranih i iz simetričnih disupstituiranih karbonohidrazida. Tiokarbonohidrazidi pokazuju veću selektivnost kod nastajanja monohidrazida, pa je lakše prirediti i asimetrične disupstituirane tiokarbonohidrazide (shema 2).



Shema 2. Načini sinteze monosupstituiranih i disupstituiranih karbonohidrazida i tiokarbonohidrazida. X označava atom kisika (O) ili sumpora (S)¹⁹

Zanimljivo je osvrnuti se i na reakcije tiokarbonohidrazida s diketonima, pri kojima dolazi do ciklizacije i nastajanja sedmeročlanih heterocikličkih prstenova koji uključuju obje tiokarbonohidrazidne podjedinice (slika 6a)). Nasuprot tome, u reakciji karbonohidrazida s etilacetoacetatom nastaju derivati s jednim ili dva peteročlana heterociklička prstena koji

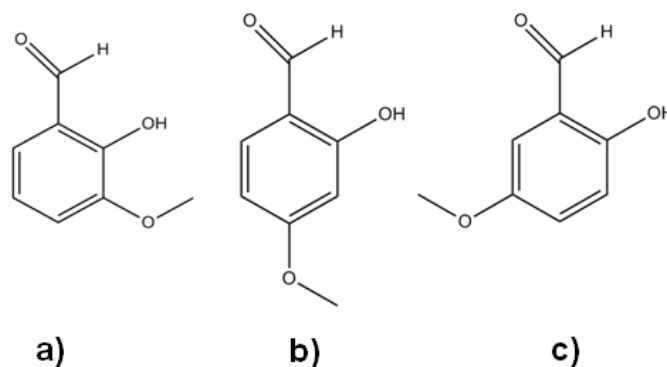
uključuju samo jednu karbonohidrazidnu podjedinicu u svakom pojedinom prstenu (slika 6b)).
19



Slika 6. Prikaz reakcija: a) tiokarbonohidrazida s nekim diketonima, b) karbonohidrazida s etilacetoacetatom.

2.3.1. 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehid (*o*-vanilin) i njegovi derivati

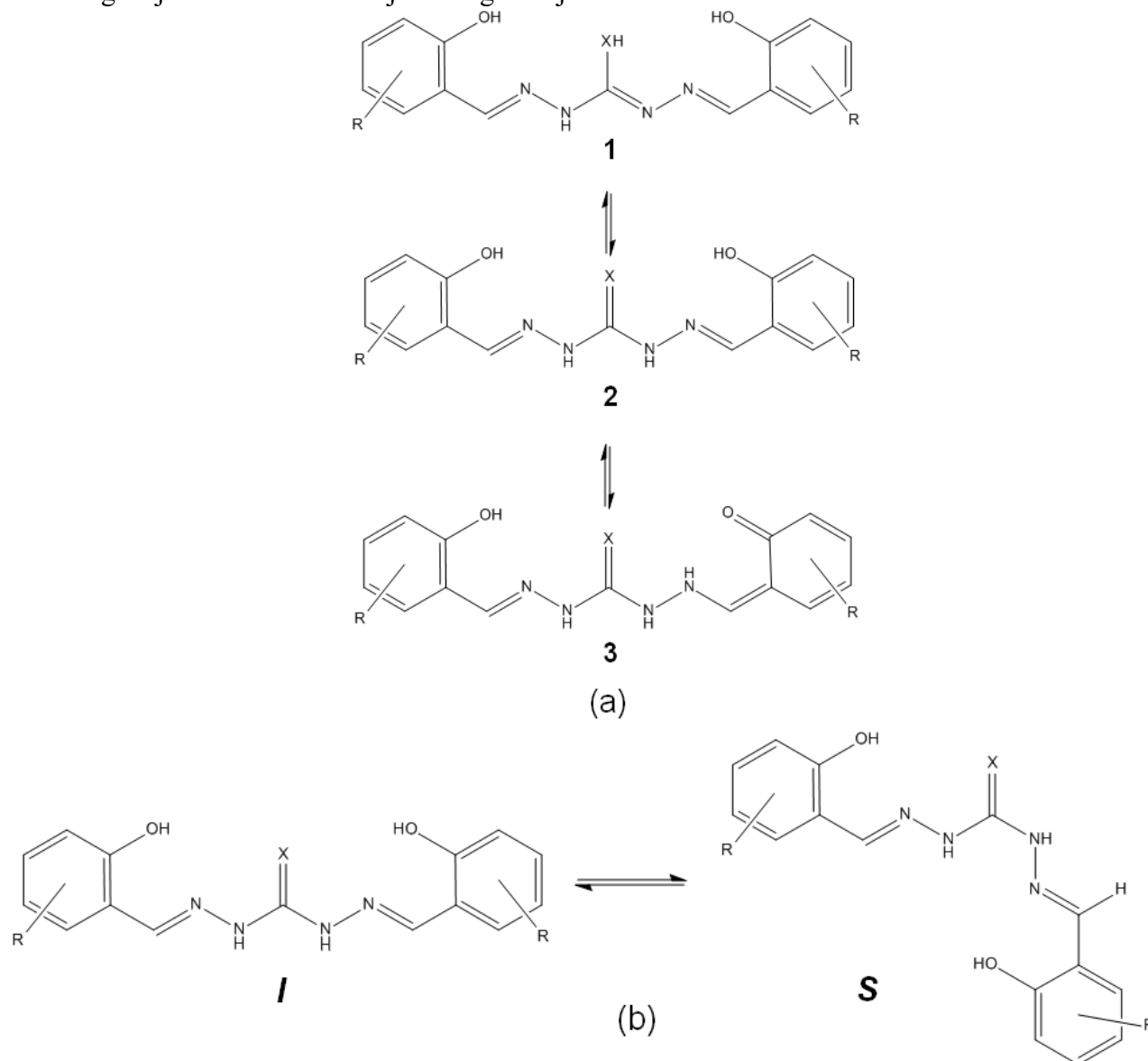
2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (*o*-vanilin) spada u skupinu vanilina kojoj još pripadaju i 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (*p*-vanilin) i 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehid (isovanilin). To su prirodni organski spojevi koji sadrže fenolnu, etersku i aldehidnu funkcijsku skupinu. Prvotno su izolirani iz biljaka, ali zbog porasta svjetske potražnje za aromom vanilije, koju poljoprivredna proizvodnja nije mogla pratiti, pronađen je sintetski put za pripravu vanilina. N.T. Goblej je prvi izolirao vanilin, dok je F. Tiemann je sa suradnicima odredio stukturu te objavio sintezu vanilina i *o*-vanilina.²⁰ U ovom su radu uz *o*-vanilin korišteni njegovi derivati: 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid i 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehid (slika 7).



Slika 7. Prikaz struktura: a) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida, b) 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehida, i c) 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehida.

U reakciji (tio)karbonohidrazida s derivatima 2-hidroksibenzaldehida korištenim u ovom radu nastaju simetrični (tio)karbonohidrazidi čije su najznačajnije tautomerne forme prikazane na slici 8.²¹ U čvrstom su stanju najčešće prisutni u formi 2 (slika 8(a)). Uz to pokazuju i veliku

konformacijsku fleksibilnost, mogu postojati u ispruženoj (*I*) i savijenoj (*S*) formi (slika 8(b))¹, što omogućuje više načina vezanja na odgovarajuće atome metala.



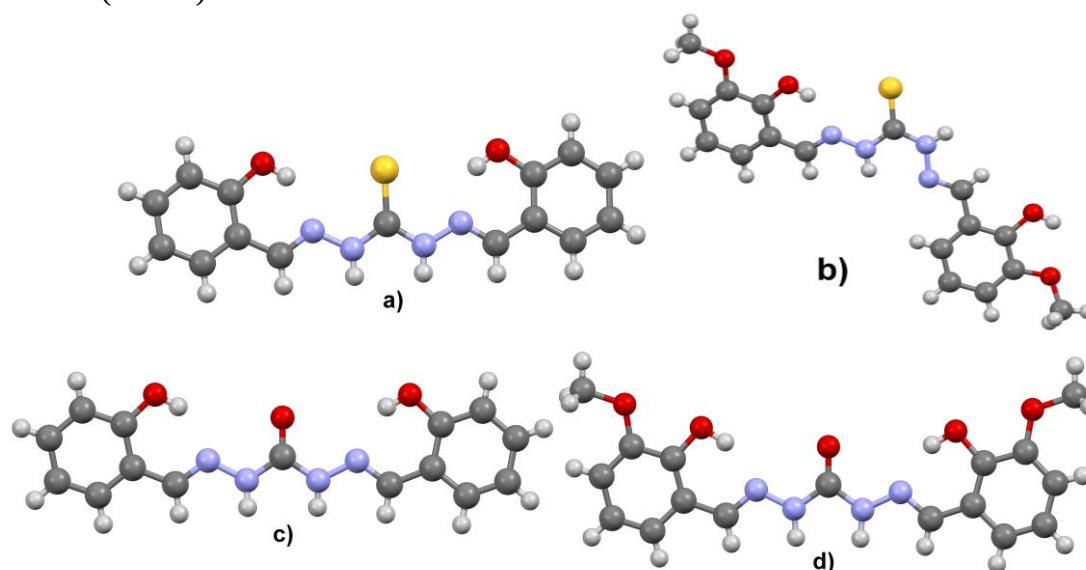
Slika 8. (a) Tautomerni oblici simetričnih disupstituiranih (tio)karbonohidrazida izvedenih iz 2-hidroksibenzilaldehida i njihovih derivata; (b) konformacijski izomeri simetričnih disupstituiranih (tio)karbonohidrazida izvedenih iz 2-hidroksibenzilaldehida i njihovih derivata.²¹

Pretraga strukturne baze podataka „*Cambridge Structural Database*“ (CSD) provedena je kako bi se ustvrdilo koliko je do danas poznatih primjera simetričnih disupstituiranih (tio)karbonohidrazida izvedenih iz 2-hidroksibenzaldehyda i njegovih metokso derivata, kao i njihovih kompleksnih spojeva s molibdenom. Također, valjalo je i provjeriti postoji li razlika u konformacijama koju poprimaju karbono- odnosno tiokarbonohidrazidi u čvrstom stanju. Pretragom baze pronađeno je svega trinaest rezultata. Radi se zapravo o sedam različitih

¹ U literaturi se ove konformacije uobičajeno nazivaju *sin* i *anti*, gdje *sin* odgovara *S* konformaciji, a *anti* *I* konformaciji. Kako ne bi došlo do zabune između *sin* i *anti* konformacija čitave molekule te onih pojedinih skupina, u ovom se radu te konformacije navode kao ispružena (*I*) i savijena (*S*).

spojeva, dok ostatak predstavljaju njihovi polimorfi. Među pronađenim zapisima, četiri se odnose na organske molekule ili njihove solvate, dok dva zapisa odgovaraju kompleksnim spojevima molibdena(VI) s odgovarajućim (tio)karbonohidrazidima (slike 9 i 10).

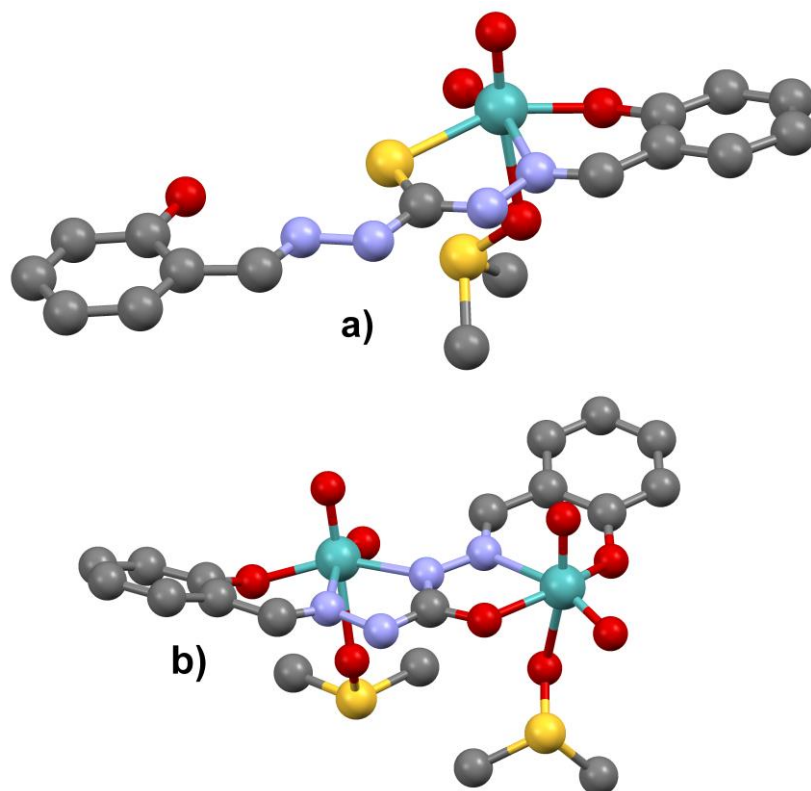
Poznati primjeri prethodno opisanih spojeva uključuju 1,5-bis(2-hidroksibeziliden)karbonohidrazid za kojeg su poznata tri polimorfa te njegova dva solvata, monohidrat i solvat s t-butanolom. 1,5-bis(2-hidroksibeziliden)tiokarbonohidrazid, koji kristalizira u 2 polimorfna oblika. Nadalje, strukturno je opisan 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibeziliden)karbonohidrazid, te njegov tio-analog, 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibeziliden)tiokarbonohidrazid. Kako je već spomenuto, simetrični disupstituirani (tio)karbonohidrazidi mogu postojati u *I* i *S* formi (slika 8(b)). Zanimljivo je uočiti kako su spomenuti derivati karbonohidrazida prisutni u *I* formi, dok se tiokarbonohidrazidi javljaju u obje forme (slika 9).



Slika 9. Prikaz struktura: a) 1,5-bis(2-hidroksibeziliden)tiokarbonohidrazida²²,
 b) 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibeziliden)tiokarbonohidrazida²³,
 c) 1,5-bis(2-hidroksibeziliden)karbonohidrazida²⁴,
 d) 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibeziliden)karbonohidrazida.²⁵ Zbog preglednosti pod b) nije prikazana molekula acetonitrila, iako je navedeni spoj acetonitrilni solvat. Shema boja: C – tamno sivo, H – svijetlo sivo, O – crveno, N – plavo, S – žuto.

Kako je već bilo spomenuto, poznata su svega dva primjera kompleksnih spojeva Mo(VI) s (tio)karbonohidrazidima izvedenima iz 2-hidroksibenzaldehida, odnosno iz njegovih metokso derivata (slika 10). U slučaju tiokarbonohidrazida radi o mononuklearnom kompleksu u kojem se ligand nalazi u *I* konformaciji (slika 10a)). Suprotno tome, u slučaju karbonohidrazida radi se o dinuklearnom kompleksu, u kojem se ligand nalazi u *S* konformaciji te ima ulogu prenosnice između dva iona metala (slika 10b)). U oba opisana kompleksa, ion molibdena vezan je u obliku $[\text{MoO}_2]^{2+}$ jedinice te se nalazi u deformiranom oktaedarskom okruženju, kojeg opisuju donorni atomi (tio)karbonohidrazidnog liganda te kisikov atom molekula *N,N'*-dimetilsulfoksida kao pomoćnog liganda.

Činjenica da je strukturno opisanih primjera ove skupine spojeva malo te da ne postoji nikakvo sustavno istraživanje koje se odnosi na (tio)karbonohidrazide i njihove kompleksne spojeve molibdena(VI) predstavljalo je poticaj za provedbu ovog istraživanja. Cilj je, stoga, ovoga rada bio istražiti i definirati načine priprave odabranih (tio)karbonohidrazida, njihovih kompleksnih spojeva molibdena(VI) te istražiti njihove karakteristike u čvrstom stanju. Također, ovim se istraživanjem željelo ispitati je li generalna karakteristika karbonohidrazida stvaranje dinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI), odnosno mononuklearnih u slučaju njihovih tio derivata.



Slika 10. Prikaz strukture kompleksa a) cis-diokso-dimetilsulfokso-(1,5-bis(saliciliden)karbonohidrazidato-N,O,S)-molibden(VI)²⁵ i b) bis(dimetilsulfoksid-O)-(μ 2-1,5-bis(saliciliden)karbonohidrazidato)-tetraokso-dimolibden(VI) dimetilsulfoksid solvat.²⁶

Zbog preglednosti na slici nisu prikazani vodikovi atomi.

Shema boja: C - tamno sivo, O - crveno, N - plavo, S - žuto, Mo - svijetlo zeleno

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Metode karakterizacije

3.1.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

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

3.1.2. Rentgenska stukturna analiza

Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su na difraktometru Philips PW 1840 s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem u Bragg–Brentano geometriji. Smrvljeni uzorak nanesen je u tankom sloju na nosač (jedinični kristal silicija). Difraktogrami su prikupljeni u kutnom području od $2\theta = 4^\circ$ – 40° .

Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu provedena je difraktometrom Oxford Diffraction Xcalibur 3 uz monokromatsko $\text{MoK}\alpha$ zračenje te uz CCD Sapphire 3 detektor. Strukturnu analizu na jediničnim kristalima provela je izv. prof. dr.sc. Mirta Rubčić.

3.1.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je na termogravimetrijskom analizatoru Mettler–Toledo TGA/STDA851. Korištene su posudice načinjene od aluminijske, zapremnine $40\text{ }\mu\text{L}$. Uzorci kompleksnih spojeva zagrijavani su u struji kisika u temperaturnom području od $25\text{ }^\circ\text{C}$ do $600\text{ }^\circ\text{C}$. Uzorci liganada zagrijavani su u struji dušika u temperaturnom rasponu od 25 do $400\text{ }^\circ\text{C}$, odnosno 25 do $600\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.4. Nuklearna magnetska spektroskopija (NMR)

Jednodimenzijski ^1H i ^{13}C spektri nuklearne magnetske rezonancije (NMR) snimljeni su u d_6 -DMSO (dimetil-sulfoksid) na uređaju Ascend 400 MHz (Bruker). Kemijski pomaci (δ) izraženi su kao ppm u odnosu na tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard za spektre ^1H na 0 ppm, dok su spektri ^{13}C kalibrirani prema srednjem signalu otapala.

3.2. Materijali

3.2.1. Priprava ishodnih spojeva

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), pentan-2,4-dion, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, (p.a. Kemika), dušična kiselina, HNO_3 , (p.a. Carlo Erba), metanol, CH_4O , (p.a. Carlo Erba), acetonitril, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, (p.a. Sigma Aldrich), 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (3OME), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, (p.a. Sigma Aldrich), 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid (4OME), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, (p.a. Sigma Aldrich), 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehid (5OME), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, (p.a. Sigma Aldrich), karbonohidrazid $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$, (p.a. Alfa Aesar), tiokarbonohidrazid $\text{CH}_6\text{N}_4\text{S}$, (p.a. Alfa Aesar)

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

Dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI), $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$, pripravljen je prema literaturno opisanom postupku.¹⁻³ 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 i zaštitu od svjetlosti. Otopina se zakiseli 10 %-tnom otopinom dušične kiseline, HNO_3 , do pH vrijednosti 3,5. Smjesa se ostavi stajati pola sata radi potpunijeg taloženja produkta. Nastali žuti produkt se profiltrira preko Buchnerovog lijevka uz zaštitu od svjetlosti i ispere s 50 mL vode, te zatim s nekoliko mL etanola, te se ostavi sušiti na zraku zaštićen od svjetlosti. Produkt se ostavi sušiti u eksikatoru 2 dana zaštićen od svjetlosti. Priređeno je 2,95 g spoja $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ ($\eta = 53 \%$). IR spektar spoja prikazan je na slici I.

IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2915 $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$; 1582 $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{O})$; 1499 $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$; 1356 $\delta(\text{CH}_3)$; 1263 $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$; 932, 903 $\nu(\text{Mo}=\text{O})$.

3.3. Priprava karbonohidrazida i tiokarbonohidrazida

3.3.1. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazid metanol hemisolvat $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5 \text{ MeOH}$,

Karbonohidrazid se otopi uz zagrijavanje i miješanje, 0,050 g ($5,55 \cdot 10^{-4}$ mol) u 15 mL metanola. Tako pripremljenoj otopini doda se 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (3OME) kao krutina, 0,168 g ($1,10 \cdot 10^{-3}$ mol). Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 2 sata. Nakon završetka reakcije otopina se prebaci u staklenu čašu. Preko noći nastaju okrugle nakupine bezbojnih kristala nepravilnog oblika. Ovim je postupkom priređeno 0,144 g spoja $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ ($\eta = 72 \%$). IR spektar spoja prikazan je na slici II, a difraktogram praha u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici III, dok su TG/SDTA krivulje prikazane na slici IV.

IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3360–2800 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 3292 $\nu(\text{N}-\text{H})$; 3098 $\nu(\text{C}-\text{H})$; 1697 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1606 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1557 $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1252 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$.

TG: $w_t(\text{MeOH}, \text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5 \text{ MeOH}) = 4,28 \%$;

$w_{\text{eksp.}}(\text{MeOH}, \text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5 \text{ MeOH}) = 5,34 \%$.

3.3.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazid, H_4T^{3OME}

Tiokarbonhidrazid se otopi uz zagrijavanje i miješanje, 0,050 g ($4,71 \cdot 10^{-4}$ mol) u 15 mL metanola. Tako pripremljenoj otopini doda se 0,143 g ($9,42 \cdot 10^{-4}$ mol) krutog 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida (3OME). Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 2 sata. Tijekom zagrijavanja nastaju blijedo–zelenkasti kristali pločaste morfologije. Nakon završetka reakcije smjesa se filtrira. Iz matičnice taloži još sitnokristalnog produkta. Ovim je postupkom priređeno ukupno 0,093 g spoja H_4T^{3OME} ($\eta = 54\%$). IR spektar spoja prikazan je na slici V, a difraktogram praha u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici VI, dok su TG/SDTA krivulje prikazane na slici VII.

IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3550–2800 $\nu(\text{O–H})$; 3290, 3240 $\nu(\text{N–H})$; 3000 $\nu(\text{C–H})$; 1614 $\nu(\text{C=N})$; 1521, 1505 $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1464 $\delta(\text{N–H})$; 1251 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{–OH})$; 1218 $\nu(\text{C=S})$.

3.3.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonhidrazid, H_4L^{4OME}

Karbonhidrazid se otopi uz zagrijavanje i miješanje, 0,050 g ($5,55 \cdot 10^{-4}$ mol) u 20 mL metanola. Tako pripremljenoj otopini doda se kruti 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid (4OME), 0,168 g ($1,10 \cdot 10^{-3}$ mol). Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 2 sata. Nakon 25 minuta u reakcijskoj smjesi nastaju kristali nalik na pločice. Reakcijska se smjesa filtrira. Iz matičnice stajanjem nastaje još kristala iste morfologije. Ovim je postupkom priređeno je ukupno 0,154 g spoja H_4L^{4OME} ($\eta = 77\%$). IR spektar spoja prikazan je na slici VIII, a difraktogram praha uzorka u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici IX, dok su TG/SDTA krivulje prikazane na slici X.

IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3360–2800 $\nu(\text{O–H})$; 3270 $\nu(\text{N–H})$; 3000 $\nu(\text{C–H})$; 1706 $\nu(\text{C=O})$; 1634–1604 $\nu(\text{C=N})$; 1518–1489 $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1290 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{–O})$.

3.3.4. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazid, H_4T^{4OME}

Tiokarbonhidrazid se otopi uz zagrijavanje i miješanje, 0,027 g ($2,54 \cdot 10^{-4}$ mol) u 15 mL metanola. Tako pripremljenoj otopini doda se kruti 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid (4OME), 0,080 g ($5,08 \cdot 10^{-4}$ mol). Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 2 sata. Hlađenjem reakcijske smjese nastaju blijedo–zeleni kristali pločaste morfologije, koji se odmah filtriraju. Hlađenjem matičnice nastaje još produkta. Ovim je postupkom priređeno 0,065 g spoja H_4T^{4OME} ($\eta = 69\%$). IR spektar spoja prikazan je na slici XI, a difraktogram praha uzorka na slici XII, prikaz strukture sa pridruženim pomacima u ^1H NMR i ^{13}C NMR spektrima na slici XIII dok su TG/SDTA krivulje prikazane na slici XIV.

IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3410–2800 $\nu(\text{O–H})$; 3156 $\nu(\text{N–H})$; 3016 $\nu(\text{C–H})$; 1627–1611 $\nu(\text{C=N})$; 1560–1506 $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1276 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{–O})$; 1219 $\nu(\text{C=S})$;

NMR

^1H NMR (DMSO) δ / ppm: 3,77 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$); 6,48 (s, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{–H}$); 6,51 (d, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{–H}$); 7,31 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{–H}$); 7,97 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{–H}$); 8,41 (s, 1H, CH=N); 8,66 (s, 1H, CH=N); 10,10 (s, 1H, OH); 11,72

(s, 1H, OH); 11,87 (s, 2H, NH).

^{13}C NMR (DMSO) δ / ppm: 55,5 ($-\text{OCH}_3$); 101,0 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 101,5 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 106,9 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 112,1; 113,6; 128,5 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 131,9 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 141,5 (CH=N); 149,4 (CH=N); 158,4 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-OH}$); 159,5 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-OH}$); 162,3 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-OCH}_3$); 173,9 (C=S).

3.3.5. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)karbonohidrazid, $\text{H}_4\text{L}^{5\text{OME}}$

Karbonohidrazid se otopi uz zagrijavanje i miješanje, 0,025 g ($2,775 \cdot 10^{-4}$ mol) u 15 mL metanola. Tako pripremljenoj otopini doda se 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehid (5OME), 0,084 g ($5,55 \cdot 10^{-4}$ mol). Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 2 sata. Nakon zagrijavanja, hlađenjem na sobnu temperaturu, dolazi do taloženja bezbojnih igličastih kristala. Reakcijska se smjesa filtrira, a iz matičnice taloži još kristala iste morfologije. Ovim je postupkom priređeno 0,076 g spoja $\text{H}_4\text{L}^{5\text{OME}}$ ($\eta = 76\%$). IR spektar spoja prikazan je na slici XV, a difraktogram praha uzorka u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici XVI, dok su TG/SDTA krivulje prikazane na slici XVII.

IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3360–2800 $\nu(\text{O-H})$; 3220 $\nu(\text{N-H})$; 3012 $\nu(\text{C-H})$; 1643 $\nu(\text{C=O})$; 1607 $\nu(\text{C=N})$; 1551 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{ar}}$; 1266 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{-O})$.

3.3.6. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid metanol solvat, $\text{H}_4\text{T}^{5\text{OME}} \cdot \text{MeOH}$

Tiokarbonohidrazid se otopi uz zagrijavanje i miješanje, 0,050 g ($4,71 \cdot 10^{-4}$ mol) u 15 mL metanola. Tako pripremljenoj otopini doda se 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehid (5OME), 0,143 g ($9,42 \cdot 10^{-4}$ mol). Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 2 sata. Hlađenjem reakcijske smjese dolazi do taloženja blijedo zelenih kristala nalik na duguljaste pločice, koji se filtriraju. Stajanjem u matičnici nastaje još kristala iste morfologije. Ovim je postupkom priređeno 0,116 g spoja $\text{H}_4\text{T}^{5\text{OME}} \cdot \text{MeOH}$ ($\eta = 66\%$). IR spektar spoja prikazan je na slici XVIII, a difraktogram praha uzorka u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici XIX, dok su TG/SDTA krivulje prikazane na slici XX.

IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3400–2800 $\nu(\text{O-H})$; 3296 $\nu(\text{N-H})$; 3003 $\nu(\text{C-H})$; 1581 $\nu(\text{C=N})$; 1455–1430 $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1263 $\nu(\text{C=S})$; 1221 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{-O})$.

TG: $w_t(\text{MeOH}, \text{H}_4\text{T}^{5\text{OME}} \cdot \text{MeOH}) = 7,88\%$;

$w_{\text{eksp.}}(\text{MeOH}, \text{H}_4\text{T}^{5\text{OME}} \cdot \text{MeOH}) = 6,82\%$.

3.4. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s prethodno priređenim (tio)karbonohidrazidima

3.4.1. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI) metanol hemisolvat, $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ i 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)1,3-metanol-0,7-akvatetraoksodimolibden(VI) 0,85-metanol solvat $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$

Prethodno priređeni ligand $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}}$ 0,5 MeOH stavi se u okruglu tikvicu, 0,050 g ($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol) u 15 mL metanola. Nakon 30 minuta zagrijavanja uz povratno hladilo i miješanja manji dio liganda se otopi, dok većina ostaje neotopljena na dnu tikvice. U reakcijsku smjesu doda se 0,094 g ($2,78 \cdot 10^{-4}$ mol) krutog $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$. Reakcijska smjesa potom se zagrijava 2 sata. Tijekom reakcije dolazi do otapanja liganda i nastajanja crvenih kristala nalik na kvadre. Nakon završetka reakcije smjesa se profiltrira. Stajanjem u matičnici nastaje još kristala slične morfologije. Ovim je postupkom priređeno 0,031 g kompleksa $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ ($\eta = 32 \%$). Iz ponovljenih sinteza izolirano je 0,049 g smjese kompleksa $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ i $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$ te 0,026 g čistog spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$ ($\eta = 27 \%$). Iz navedenih uzoraka izabran je i kristal $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$ dovoljno dobre kvalitete za provedbu rentgenske strukturne analize. IR spektar spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ prikazan je na slici XXI, difraktogram praha $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici XXII, difraktogram praha smjese $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ i $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$ s generiranim prahovima navedenih spojeva prikazan je na slici XXIII, a TG/SDTA krivulja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ na slici XXIV. TG/SDTA krivulja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$ prikazana je na slici L.



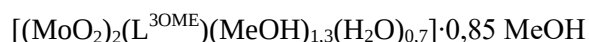
IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3530–2800 $\nu(\text{O-H})$; 2945 $\nu(\text{C-H})$; 1592 $\nu(\text{C=N})$; 1557 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{ar}}$; 1257 $\nu(\text{C-O})$; 932 $\nu_{\text{sim}}(\text{Mo=O})$; 890 $\nu_{\text{asim}}(\text{Mo=O})$.

TG: $w_t(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}) = 17,98 \%$;

$w_{\text{eksp}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}) = 21,27 \%$;

$w_t(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}) = 13,57 \%$.

$w_{\text{eksp}}(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}) = 12,76 \%$.



IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3530–2800 $\nu(\text{O-H})$; 2945 $\nu(\text{C-H})$; 1592 $\nu(\text{C=N})$; 1557 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{ar}}$; 1254 $\nu(\text{C-O})$; 932 $\nu_{\text{sim}}(\text{Mo=O})$; 890 $\nu_{\text{asim}}(\text{Mo=O})$.

TG

 $w_t(\text{MeOH}_{\text{krist}}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}) = 5,99 \%$
 $w_{\text{eksp.}}(\text{MeOH}_{\text{krist}}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}) = 5,39 \%$

3.4.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazidato)metanoldioksomolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$

Ligand $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}}$, koji je prethodno priređen postupkom opisanim u poglavlju 3.3.2 stavi se u okruglu tikvicu, 0,050 g ($1,34 \cdot 10^{-4}$ mol) u 15 mL metanola. Dobivena smjesa se zatim zagrijava 30 minuta uz povratno hladilo i miješanje. Većina liganda ostaje neotopljena na dnu tikvice. U reakcijsku smjesu doda se 0,044 g ($1,34 \cdot 10^{-4}$ mol) krutog $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$. Reakcijska smjesa potom se zagrijava 2 sata. Tijekom reakcije dolazi do otapanja liganda i nastajanja tamnocrvenih kristala nalik na heksagonske prizme. Nakon završetka reakcije smjesa se profiltrira. Stajanjem u matičnici nastaje još kristala iste morfologije. Ovim je postupkom priređeno 0,067 g kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$ ($\eta = 94 \%$). IR spektar pripravljenog spoja prikazan je na slici XXVI, difraktogram praha uzorka u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici XXVII, a TG/SDTA krivulje na slici XXVIII.

IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3550–2800 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 3184 $\nu(\text{N}-\text{H})$; 3003 $\nu(\text{C}-\text{H})$; 1592 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1566 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1263 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$; 932 $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo}=\text{O})$; 894 $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo}=\text{O})$

TG: $w_t(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]) = 17,98 \%$;

$w_{\text{eksp.}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]) = 21,27 \%$;

$w_t(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]) = 6,01 \%$.

$w_{\text{eksp.}}(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]) = 3,26 \%$.

3.4.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonhidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$

U 15 mL metanola doda se $\text{H}_4\text{L}^{4\text{OME}}$, 0,040 g ($1,11 \cdot 10^{-4}$ mol), koji je prethodno pripravljen prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.3. Nakon 30 minuta zagrijavanja pri 40 °C uz povratno hladilo i miješanja manji dio liganda se otopi, dok većina ostaje neotopljena na dnu tikvice. Zatim se u reakcijsku smjesu doda 0,073 g ($2,22 \cdot 10^{-4}$ mol) krutog $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$. Reakcijska smjesa se potom zagrijava 2 sata. Tijekom zagrijavanja nastaju crvenosmeđi kristali nalik na kvadre, ali zaostaje mnogo neizreagiranog liganda. Nakon završetka zagrijavanja stajanjem u matičnici kroz period od 5 dana dolazi do otapanja preostalog liganda i nastajanja još kristala iste morfologije. Ovim je postupkom priređeno 0,055 g kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$ ($\eta = 73 \%$). IR spektar pripravljenog spoja prikazan je na slici XXIX, difraktogram praha u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici XXX, a TG/SDTA krivulje na slici XXXI.

IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3540–2800 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 2946 $\nu(\text{C}-\text{H})$; 1595 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1544 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1244 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$; 925 $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo}=\text{O})$; 890 $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo}=\text{O})$

TG: $w_t(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]) = 28,74 \%$;

$w_{\text{eksp.}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]) = 29,01 \%$;

$w_t(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]) = 9,47 \%$.

$w_{\text{eksp.}}(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]) = 8,85 \%$.

3.4.4. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato)metanoldioksomolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]$

0,040 g ($1,07 \cdot 10^{-4}$ mol) Prethodno priređenog liganda $\text{H}_4\text{T}^{4\text{OME}}$ doda se u 15 mL metanola u okrugloj tikvici. Nakon 30 minuta zagrijavanja pri 40 °C uz povratno hladilo i miješanja većina liganda ostaje neotopljena na dnu tikvice, dok se manji dio otopi. U reakcijsku smjesu doda se 0,035 g ($1,07 \cdot 10^{-4}$ mol) krutog $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$. Reakcijska smjesa potom se zagrijava 2 sata. Tijekom zagrijavanja nastaju tamnocrveni kristali nalik na iglice. Nakon završetka zagrijavanja stajanjem u matičnici nastaje još kristala iste morfologije. Ovim je postupkom priređeno 0,046 g kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]$. IR spektar pripremljenog spoja prikazan je na slici XXXII, difraktogram praha u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici XXXIII, prikaz strukture sa pridruženim pomacima u ^1H NMR i ^{13}C NMR spektrima na slici XXXIV, a TG/SDTA krivulje na slici XXXV.

IR $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$: 3550–2800 $\nu(\text{O-H})$; 3184 $\nu(\text{N-H})$; 3016 $\nu(\text{C-H})$; 1588

$\nu(\text{C=N})$;

1558 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1288 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$; 926 $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo=O})$; 897 $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo=O})$.

NMR

^1H NMR (DMSO) δ / ppm : 3,76 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$); 3,80 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$); 6,47 (d, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 6,51 (d, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 6,50 (dd, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 6,63 (dd, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 7,34 (d, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 7,58 (d, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 8,19 (s, 1H, CH=N); 8,53 (s, 1H, CH=N); 10,99 (s, 1H, OH); 11,68 (s, 1H, NH).

^{13}C NMR (DMSO) δ / ppm : 55,4 ($-\text{OCH}_3$); 55,8 ($-\text{OCH}_3$); 101,3 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 102,6 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 106,4 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 108,9 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 112,3; 114,1; 130,5 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 135,1 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 143,8 (CH=N); 153,5 (CH=N); 158,5 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{OH}$); 160,6 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$); 161,6 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{OCH}_3$); 164,5 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{OCH}_3$); 165,4 ($\text{NH}-(\text{C}-\text{S})=\text{N}$).

TG: $w_{\text{eksp.}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]) = 17,39 \%$;

$w_t(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]) = 17,98 \%$;

$w_t(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]) = 6,01 \%$.

$w_{\text{eksp.}}(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]) = 9,77 \%$.

3.4.5. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$

U okruglu tikvicu doda se 15 mL metanola i 0,050 g ($1,39 \cdot 10^{-4}$ mol) prethodno priređenog liganda $\text{H}_4\text{L}^{5\text{OME}}$. Priređena suspenzija zagrijava se 30 minuta uz povratno hladilo i povremeno miješanje. U reakcijsku smjesu doda se 0,094 g ($2,78 \cdot 10^{-4}$ mol) krutog $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$. Reakcijska smjesa potom se zagrijava 2 sata. Tijekom reakcije dolazi do otapanja liganda i nastajanja crvenosmeđih

kristala nalik na kvadre. Nakon završetka reakcije smjesa se profiltrira. Stajanjem u matičnici nastaje još kristala iste morfologije. Ovim je postupkom priređeno 0,045 g kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$ ($\eta = 47\%$). IR spektar pripravljenog spoja prikazan je na slici XXXVI, difraktogram praha u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici XXXVII, a TG/SDTA krivulje na slici XXXVIII.

IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3600-2800 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 2945 $\nu(\text{C}-\text{H})$; 1595 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1569 $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$;

1263 $\nu(\text{C}-\text{O})$; 926 $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo}=\text{O})$; 891 $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo}=\text{O})$

TG: $w_t(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]) = 28,37\%$;

$w_{\text{eksp.}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]) = 29,01\%$;

$w_t(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]) = 9,47\%$.

$w_{\text{eksp.}}(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]) = 11,03\%$.

3.4.6. *1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazidato metanoldioksomolibden(VI) metanol solvat $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ i 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazidato metanoldioksomolibden(VI) hidrat $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$*

Prethodno priređeni ligand $\text{H}_4\text{T}^{5\text{OME}}$ stavi se u okruglu tikvicu, 0,025 g ($1,34 \cdot 10^{-4}$ mol) u 15 mL metanola (kada se doda suhi metanol nastaje $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$, dok u slučaju kad nije korišten suhi metanol nastaje $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ligand se otopi uz zagrijavanje uz povratno hladilo i povremeno miješanje. U reakcijsku smjesu doda se 0,022 g ($1,34 \cdot 10^{-4}$ mol) krutog $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$. Reakcijska smjesa potom se zagrijava 2 sata. Stajanjem u matičnici nakon duljeg vremena nastaju crvenosmeđi kristali nalik na kvadre. Ovim je postupkom priređeno 0,023 g kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ ($\eta = 60\%$). IR spektar spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ prikazan je na slici XXXIX, difraktogram praha $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ u usporedbi s generiranim difraktogramom praha na slici XL, a TG/SDTA krivulje $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ na slici XLI. Priređeno je 0,020 g ($\eta = 53\%$) kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. IR spektar spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ prikazan je na slici XLII. Difraktogram praha $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ u usporedbi s generiranim difraktogramom praha prikazan je na slici XLIII, a TG/SDTA krivulje $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ na slici XLIV.

$[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$

IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3550-2800 $\nu(\text{O}-\text{H})$; 3264 $\nu(\text{N}-\text{H})$; 2945 $\nu(\text{C}-\text{H})$; 1588 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1559 $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$; 1267 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$; 923 $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo}=\text{O})$; 900 $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo}=\text{O})$

TG: $w_t(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}) = 16,96\%$;

$w_{\text{eksp.}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}) = 18,85\%$;

$w_t(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}) = 11,34\%$.

$w_{\text{eksp.}}(\text{MeOH}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}) = 12,97\%$.



IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3340–2800 $\nu(\text{O-H})$; 3283 $\nu(\text{N-H})$; 2939 $\nu(\text{C-H})$; 1594 $\nu(\text{C=N})$;
1559 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1266 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$; 922 $\nu_{\text{sim.}}(\text{Mo=O})$; 907 $\nu_{\text{asim.}}(\text{Mo=O})$

TG: $w_t(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}) = 17,40 \%$;

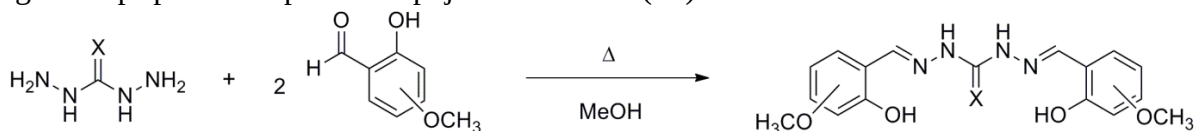
$w_{\text{eksp.}}(\text{Mo}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}) = 14,81 \%$;

$w_t(\text{MeOH}+\text{H}_2\text{O}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}) = 9,07 \%$

$w_{\text{eksp.}}(\text{MeOH}+\text{H}_2\text{O}, [(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}) = 10,19 \%$

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U okviru ovog rada pripravljeni su simetrični disupstituirani (tio)karbonohidrazidi reakcijom 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehida ili 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehida te karbonohidrazida odnosno tiokarbonohidrazida. Navedeni spojevi priređeni su otopinskom sintezom u metanolu pri čemu je množinski omjer reaktanata bio 2:1. Ovim su postupkom ligandi priređeni u zadovoljavajućem iskorištenju, prosječno 75 % za karbonohidrazide, te 63 % za tiokarbonohidrazide. Spojevi su identificirani na temelju IR spektroskopije, difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku i jediničnom kristalu, te termogravimetrijskom analizom (TG). Spomenuti spojevi zatim su korišteni kao ligandi u pripravi kompleksnih spojeva molibdena(VI).



Shema 3. Prikaz sinteze simetričnih disupstituiranih (tio)karbonohidrazida pripravljenih u ovom radu. X označava atom kisika (O) ili sumpora (S)

4.1. Karbonohidrazidi

4.1.1. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazid metanol hemisolvat, $H_4L^{3OME} \cdot 0,5 MeOH$

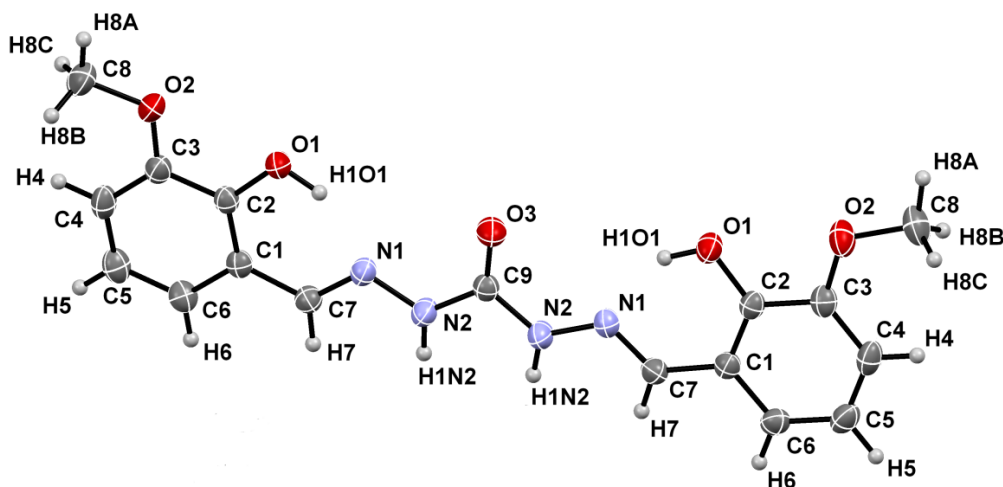
Spoj i njegova sinteza prethodno su opisani u literaturi, pa je bilo poznato da se radi o metanolnom solvatu. Međutim, difraktogrami praha uzorka pripravljenog u okviru ovog rada te onog simuliranog na temelju literaturno dostupnih podataka nisu se podudarali. S obzirom da su kristali pripravljeni u okviru ovog rada bili zadovoljavajuće kvalitete, provedena je rentgenska strukturna analiza na jediničnom kristalu (pri sobnoj temperaturi), kojom je utvrđeno da je također riječ o metanolnom solvatu 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazida, formule $H_4L^{3OME} \cdot 0,5 MeOH$. S obzirom na vrlo slične parametre jediničnih ćelija strukture opisane u literaturi i one određene u okviru ovog rada te istu prostornu grupu, moglo bi se zaključiti da su podaci za objavljenu strukturu prikupljeni pri temperaturi različitoj (iako se navodi da su prikupljeni pri 293 K), najvjerojatnije nižoj, od sobne.

Pripravljeni simetrični karbonohidrazid u čvrstom je stanju prisutan u *I* formi (slika 8(b)), slika 11). Uz to, u obje podjedinice obzirom na C=N imino vezu spoj je *E* izomer. Molekula je gotovo planarna, kut koji zatvaraju ravnine provučene kroz benzenske prstenove svake od podjedinica iznosi svega 6,57° (slika LI). U obje je podjedinice prisutna i intramolekulska O–H⋯N vodikova veza s graf-set motivom S(6) (slika LII). Kristalna struktura otkriva kako je molekula međumolekulskim vodikovim N–H⋯O vezama povezana sa četiri susjedne molekule. Taj tip vodikove veze čini supramolekulske motive beskonačnog lanca sa graf-set oznakom C(7) (N2–H1N2⋯O1) i C(8) (N2–H1N2⋯O2). Slojevi paralelnih molekula posloženi su u cik-cak motiv obzirom na *c*-os jedinične ćelije.

IR spektroskopijom može se opaziti razlika između reaktanata i nastalog produkta. Karbonohidrazid karakterizira niz intenzivnih vrpca između 3400 cm⁻¹ i 2850 cm⁻¹ koje

odgovaraju $\nu(\text{N-H})$, te $\nu(\text{C=O})$ istezanje pri 1630 cm^{-1} .²⁷ U spektru $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5\text{ MeOH}$ se pojavljuju vrpce pri $3360\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, 3292 cm^{-1} i 3098 cm^{-1} koje odgovaraju $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$, te $\nu(\text{C-H})$, te je $\nu(\text{C=O})$ istezanje pomaknuto na 1697 cm^{-1} . Dodatno se u spektru nastalog produkta opaža apsorpcijski maksimum pri 1606 cm^{-1} koji odgovara $\nu(\text{C=N})$, što ukazuje na nastanak odgovarajućeg disupstituiranog karbonohidrazida.

Termička stabilnost spoja ispitana je termogravimetrijskom analizom (TG) u struji dušika u temperaturnom području od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (slika IV). Spoj je stabilan do $\approx 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatim slijedi korak u kojem se gubi $5,34\%$ mase uzorka, što se može pripisati gubitku metanola (udio metanola računat prema formuli iznosi $4,28\%$). „Izlaskom“ metanola iz strukture spoj je stabilan do $\approx 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, te se nakon toga daljnjim zagrijavanjem postupno raspada u dva koraka.



Slika 11. Mercury-Ortep prikaz strukture $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5\text{ MeOH}$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30% , a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

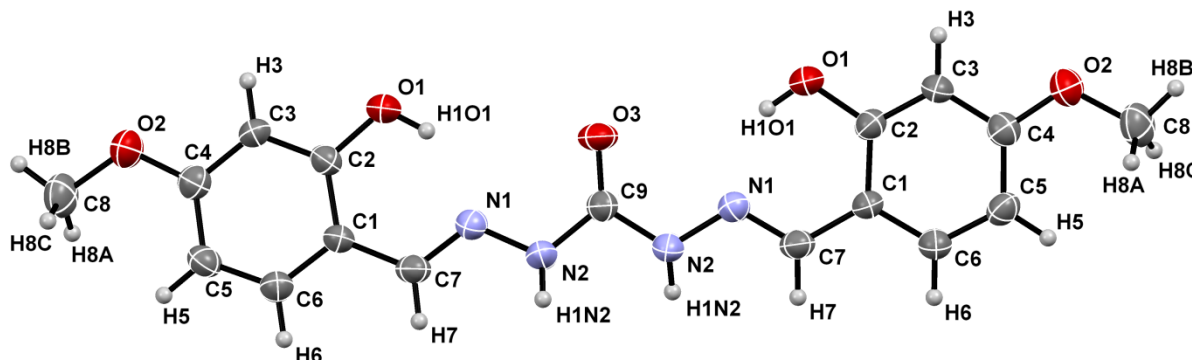
4.1.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonohidrazid, $\text{H}_4\text{L}^{4\text{OME}}$

Kako je već bilo spomenuto, reakcijom 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehida i karbonohidrazida uspješno je pripremljen 1,5-bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonohidrazid, $\text{H}_4\text{L}^{4\text{OME}}$ u obliku bezbojnih pločastih kristala. Rentgenskom strukturnom analizom na jediničnom kristalu, utvrđeno je da je sintetizirani simetrični karbonohidrazid $\text{H}_4\text{L}^{4\text{OME}}$ u čvrstom stanju prisutan u *I* formi (slika 12). Molekula je gotovo planarna, kut koji zatvaraju ravnine provučene kroz benzenske prstenove svake od podjedinica iznosi svega $10,07^{\circ}$ (slika LIII). Također, u obje je podjedinice prisutna i intramolekulska $\text{O-H}\cdots\text{N}$ vodikova veza s graf-set motivom $\text{S}(6)$ (slika LIV). Spoj je međumolekulskim $\text{N-H}\cdots\text{O}$ vodikovim vezama povezan s četiri susjedne molekule. $\text{N-H}\cdots\text{O}$ vodikova veza čini supramolekulski motiv beskonačnog lanca sa graf-set oznakom $\text{C}(7)$. To čini kisikov atom O1 istovremeno i donatorom i akceptorom vodikove veze. Slojevi paralelnih molekula posloženi su izmjenično s obzirom na os *b* jedinične ćelije.

Za razliku od spektra karbonohidrazida, u IR spektru $\text{H}_4\text{L}^{4\text{OME}}$ se pojavljuju vrpce pri $3360\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, 3270 cm^{-1} i 3000 cm^{-1} koje odgovaraju $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$ i $\nu(\text{C-H})$, dok je vrpca $\nu(\text{C=O})$ pomaknuta u odnosu na polazni karbonohidrazid i nalazi se pri 1706 cm^{-1} .

Također, u spektru nastalog produkta opažaju se i apsorpcijski maksimumi za $\nu(\text{C}=\text{N})$ pri $1634\text{--}1604\text{ cm}^{-1}$.

Termička stabilnost spoja ispitana je u struji dušika u temperaturnom području od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (slika X). Odgovarajuće TG i SDTA krivulje ukazuju kako je spoj stabilan do $\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, gdje se opaža prvi u nizu endotermnih događaja, koji se zbivaju sve do $\approx 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, a moguće ih je povezati s kompliciranim razlaganjem spoja.



Slika 12. Mercury-Ortep prikaz strukture $\text{H}_4\text{L}^{4\text{OME}}$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

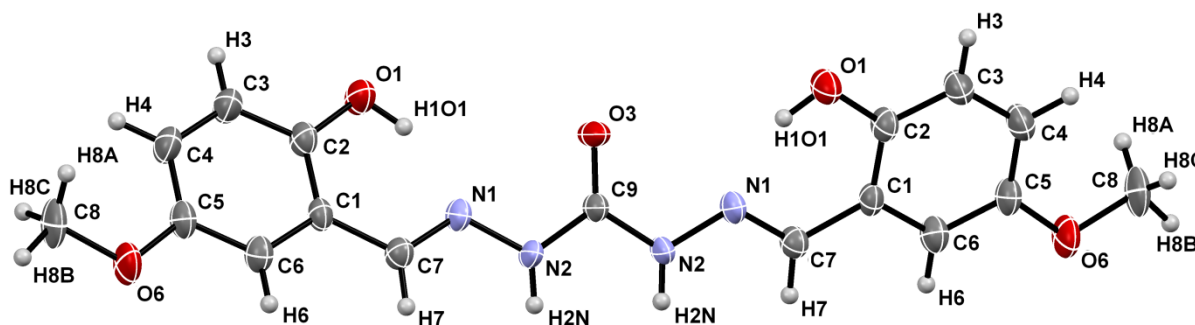
4.1.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)karbonohidrazid, $\text{H}_4\text{L}^{5\text{OME}}$

Postupkom iskazanim na shemi 3 pripremljeni su bezbojni igličasti kristali zadovoljavajuće kvalitete za provedbu rentgenske strukturne analize. Utvrđeno da je kako je sintetizirani simetrični disupstituirani karbonohidrazid u čvrstom stanju prisutan u *I* formi (slika 13). Za razliku od prethodno opisanih primjera, u ovom slučaju molekula značajno odstupa od planarnosti, odnosno kut koji zatvaraju ravnine provučene kroz benzenske prstenove svake od podjedinica sa čine ukupno $22,48^{\circ}$ (slika LV). Kao i u slučaju prethodno opisanih derivata karbonohidrazida, obje su podjedinice karakterizirane intramolekulskom $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ vodikovom vezom s graf-set motivom $\text{S}(6)$ (slika LVI). U kristalnoj strukturi svaka je molekula povezana sa susjedne dvije $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ međumolekulskim vodikovim vezama, pri čemu je kisikov atom središnje karbamidne skupine bifurkirani akceptor vodikove veze. Na takav način nastaje supramolekulski motiv beskonačnog lanca s graf-set oznakom $\text{C}(4)$. Pojedinačne molekule povezane su vodikovim vezama u beskonačne lance u kojima se izmjenjuju molekule u slojevima, tako da u projekciji duž osi *c* izgledaju ukršteno, tj. vidljiv je motiv sličan slovu „X“.

IR spektar ovog spoja ne razlikuje se značajno od prethodno opisanih spojeva. U spektru $\text{H}_4\text{L}^{5\text{OME}}$ se pojavljuju vrpce pri $3360\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ za $\nu(\text{O}-\text{H})$ istezanje, te pri 3220 cm^{-1} i 3012 cm^{-1} koje odgovaraju $\nu(\text{N}-\text{H})$ i $\nu(\text{C}-\text{H})$, dok se vrpca $\nu(\text{C}=\text{O})$ opaža pri 1643 cm^{-1} . Apsorpcijski maksimumi karakteristični za $\nu(\text{C}=\text{N})$ u IR spektru $\text{H}_4\text{L}^{5\text{OME}}$ nalaze se pri 1590 cm^{-1} .

Termička stabilnost spoja ispitana je termogravimetrijskom analizom (TG) u struji dušika u temperaturnom području od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (slika XVI). Rezultati mjerenja ukazuju

da je spoj stabilan do ≈ 215 °C, nakon čega slijedi endotermni proces, koji se najvjerojatnije može pripisati taljenju, te potom razlaganje u nekoliko koraka.



Slika 13. Mercury-Ortep prikaz strukture H_4L^{5OME} . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

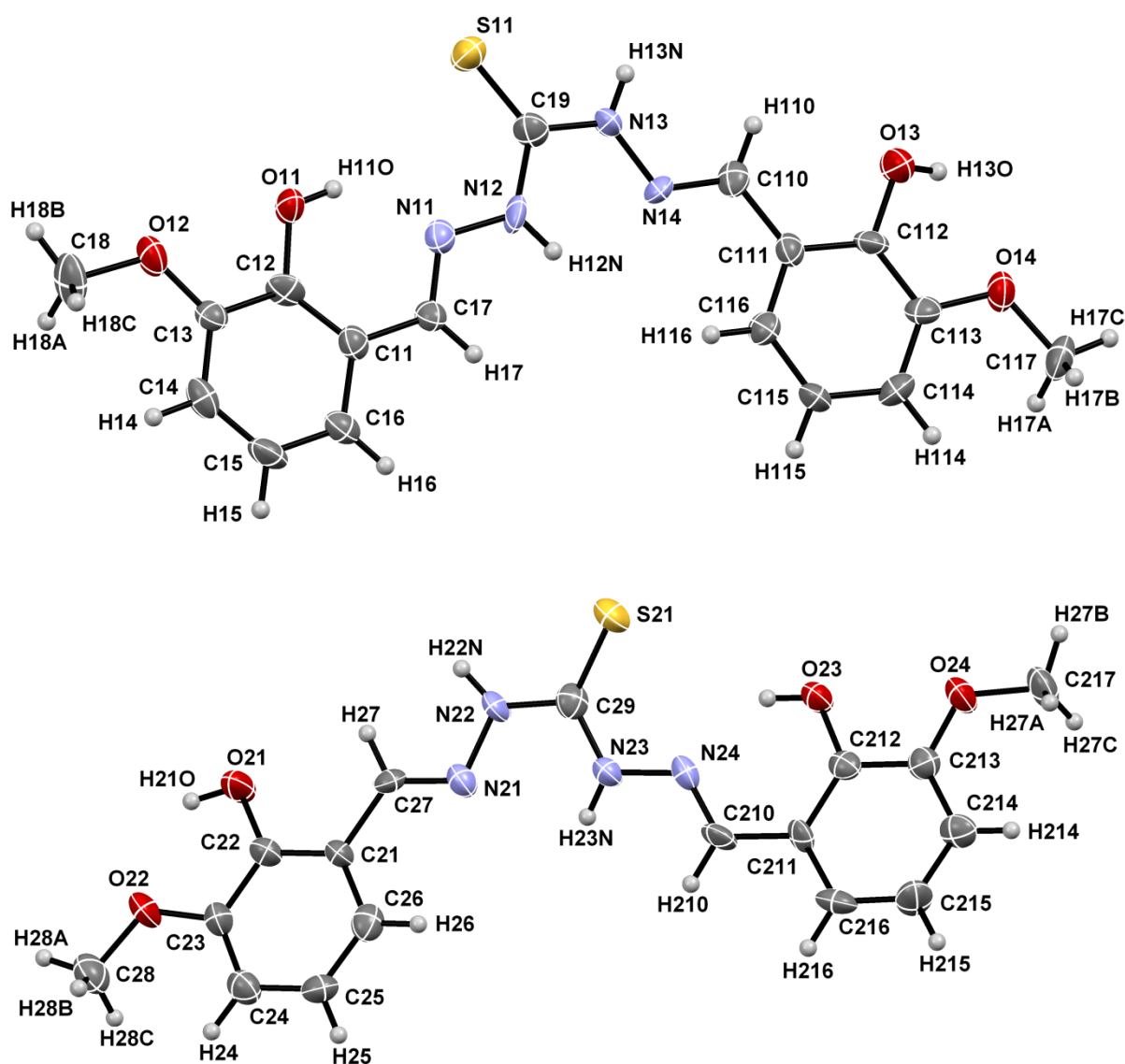
4.2. Tiokarbonohidrazidi

4.2.1. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid, H_4T^{3OME}

Kako je već bilo spomenuto, reakcijom 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida i tiokarbonohidrazida uspješno je pripravljen 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazid, H_4T^{3OME} u obliku blijedo-zelenkastih kristala. Difrakcija rentgenskih zraka na jediničnom kristalu otkrila je kako pripravljeni H_4T^{3OME} kristalizira s dvije molekule u asimetričnoj jedinki (slika 14). Obje molekule prisutne su u *S* formi, te je svaka od njih prisutna kao *E* izomer s obzirom na C=N veze. Obje molekule su gotovo planarne, kut koji zatvaraju ravnine provučene kroz njihove benzenske prstenove iznose $1,65^\circ$ u za molekulu 1 (tiokarbamidni sumporov atom nosi oznaku S11), te $4,57^\circ$ te za molekulu 2 (tiokarbamidni sumporov atom nosi oznaku S21) kako je prikazano na slici LVII. Zanimljivo je uočiti kako je molekulska struktura takva da samo jednu benzaldehidnu podjedinicu svake molekule karakterizira intramolekulska O-H $\cdots$ N vodikova veza s graf-set motivom S(6) (slika LVIII). U kristalnoj strukturi molekule su povezane s međumolekulskim N-H $\cdots$ O vodikovim vezama u dva supramolekulska motiva s graf-set oznakama D(3). Slojevi paralelnih molekula posloženi su u cik-cak motiv obzirom na *b*-os jedinične ćelije.

Detaljna analiza IR spektara otkriva jasnu razliku između reaktanata i nastalog produkta. U IR spektru tiokarbonohidrazida opaža se široka vrpca između 3350 cm^{-1} i 2750 cm^{-1} koja odgovara $\nu(\text{N-H})$, te $\nu(\text{C=S})$ vrpca pri 1263 cm^{-1} . Nasuprot tome, IR spektar H_4T^{3OME} karakteriziraju vrpce pri $3550\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, 3290 , 3240 cm^{-1} i 3000 cm^{-1} koje odgovaraju $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$ i $\nu(\text{C-H})$, dok se $\nu(\text{C=S})$ istezanje opaža pri 1218 cm^{-1} .

Termogravimetrijska analiza, koja je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 °C do 400 °C (slika VII), ukazuje da spoj ne podliježe transformacijama do ≈215 °C. Nakon toga, daljnjim zagrijavanjem, dolazi do kompliciranog raspada koji se odvija u nekoliko koraka.

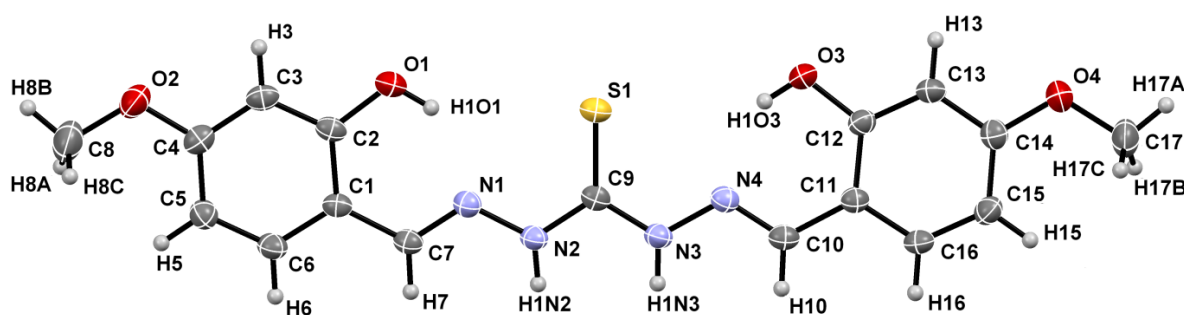


Slika 14. Mercury-Ortep prikaz strukture $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}}$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

4.2.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazid, H_4T^{4OME}

Ovaj je spoj pripravljen je u obliku blijedo-zelenkastih kristala pločaste morfologije. Kristali su bili zadovoljavajuće kvalitete za provedbu rentgenske strukturne analize, koja je pokazala kako je u čvrstom stanju molekula prisutna u *I* formi (slika 15). Zanimljivo je primjetiti kako je ovo jedini simetrični disupstituirani derivat tiokarbonhidrazida, pripravljen u okviru ovog rada, koji se u čvrstom stanju javlja u *I* obliku. Struktura molekule je takva da je ona gotovo planarna, tj. kut koji zatvaraju ravnine provučene kroz benzenske prstenove svake od podjedinica iznosi svega $10,38^\circ$ (slika LIX). U obje je podjedinice prisutna intramolekulska vodikova veza (slika LX).

IR spektar H_4T^{4OME} karakteriziraju vrpce pri $3410\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, 3156 cm^{-1} i 3016 cm^{-1} koje odgovaraju $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$ i $\nu(\text{C-H})$, te vrpca pri $1627\text{--}1611\text{ cm}^{-1}$ koja odgovara $\nu(\text{C=N})$. Vrpca karakteristična za $\nu(\text{C=S})$ istezanje opaža se pri 1219 cm^{-1} .



Slika 15. Mercury-Ortep prikaz strukture H_4T^{4OME} . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Pripravljeni spoj pokazuje slično termičko ponašanje kao i prethodno opisani H_4T^{3OME} (slika XIV). Naime, stabilan je do $\approx 200^\circ\text{C}$, nakon čega endotermni proces koji se povezuje s taljenjem odnosno razlaganjem spoja

Konačno, valja se osvrnuti i na strukturu spoja u otopini *N,N'*-dimetilsulfoksida, točnije *d*₆-DMSO, koja je određena na temelju podataka NMR spektroskopije (slika XIII). Kemijski pomaci ugljikovih atoma središnje karbamidne skupine kao i onih aldehidnih podjedinica jasno ukazuju kako je spoj u otopini prisutan u istoj tautomernoj formi u kojoj se nalazi i u čvrstom stanju, odnosno u formi 2 (slika 8). Dodatno, činjenica da se atomi dviju podjedinica razlikuju u kemijskim pomacima ukazuju da spoj u otopini nije prisutan u potpuno simetričnom *I* obliku u kojem je prisutan u čvrstom stanju.

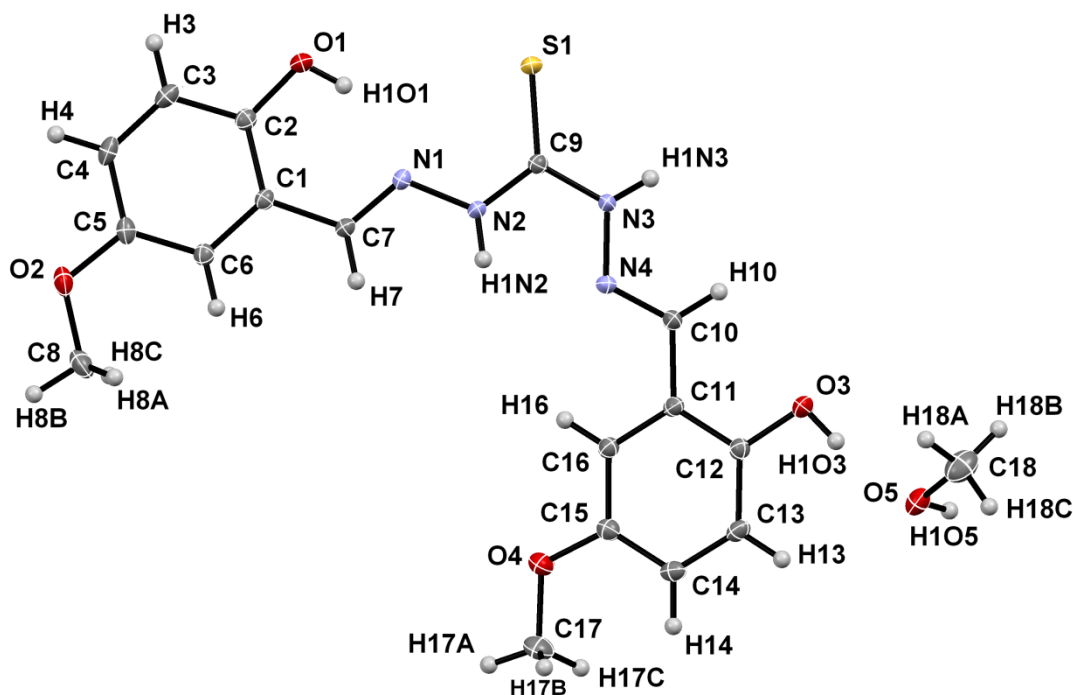
4.2.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazid metanol solvat, $H_4T^{5OME} \cdot \text{MeOH}$

Ovaj je spoj priređen reakcijom 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehida i tiokarbonhidrazida u obliku blijedo-zelenkastih pločastih kristalića. Molekulska i kristalna struktura otkrivaju da je riječ o disupstituiranom derivatu tiokarbonhidrazida koji je u čvrstom stanju prisutan u *S*

formi (slika 16). Molekula odstupa od planarnosti, kut koji zatvaraju ravnine provučene kroz benzenske prstenove svake od podjedinica iznosi $29,56^\circ$. C=S veza nalazi se u ravnini s jednom podjedinicom, što nije slučaj kod preostalih liganada (slika LXI). Slično kao i u slučaju H_4T^{3OME} čije se molekule nalaze u S konformaciji u čvrstom stanju, i ovdje se samo kod jedne podjedinice opaža unutarmolekulska O-H...N vodikova veza (slika LXII). Uzevši u obzir da se radi o solvatu ne iznenađuje vrlo bogat uzorak međumolekulskih vodikovih veza (N-H...O, O-H...O i O-H...S) kojima se jedinice povezuju u kristalnoj strukturi. N-H...O međumolekulska vodikova veza uvjetuje nastanak beskonačnih supramolekulskih C(7) lanaca, dok O-H...O i O-H...S vodikove veze stvaraju graf-set motiv D(3). Zanimljivo je uočiti kako je kisikov atom metanola (atom O5) istovremeno i donator i akceptor vodikove veze. Pojedinačne molekule slažu se naizmjenice, tako da projecirane duž osi *c* jedinične ćelije stvaraju dojam slova „X“.

IR spektar dobivenog produkta jasno ukazuje na prisutnost kristalizacijskog otapala, uzevši u obzir široku vrpce u području između $\approx 2800\text{ cm}^{-1}$ i $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$. Dodatno se mogu opaziti vrpce pri 3296 cm^{-1} i 3003 cm^{-1} koje odgovaraju $\nu(\text{N-H})$ i $\nu(\text{C-H})$. Konačno valja istaknuti i apsorpcijski maksimum pri 1581 cm^{-1} koji odgovara $\nu(\text{C=N})$.

Termogravimetrijska analiza, provedena u struji dušika u temperaturnom području od $25\text{ }^\circ\text{C}$ do $600\text{ }^\circ\text{C}$, ukazuje kako je spoj stabilan do $60\text{ }^\circ\text{C}$ nakon čega slijedi korak, u temperaturnom području od $60\text{ }^\circ\text{C}$ do $120\text{ }^\circ\text{C}$ povezan s gubitkom mase uzorka od $6,82\%$ (slika XIX). Taj se korak povezuje s gubitkom kristalizacijskog metanola ($w_t(\text{MeOH})_{\text{krist}} = 5,99\%$), nakon čega je spoj stabilan sve do $210\text{ }^\circ\text{C}$ kada nastupa razlaganje spoja koje se odvija u nekoliko koraka.

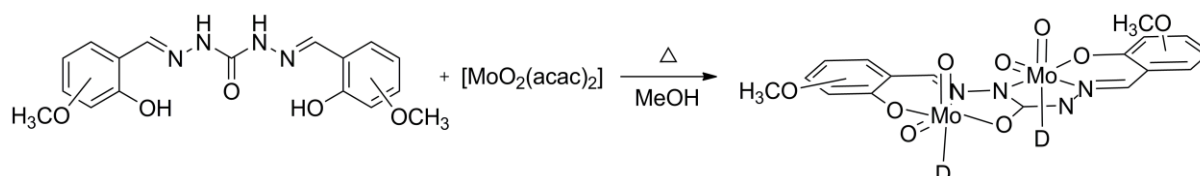


Slika 16. Mercury-Ortep prikaz strukture $H_4T^{5OME} \cdot \text{MeOH}$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30% , a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

4.3. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s odabranim (tio)karbonohidrazidima

4.3.1. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s karbonohidrazidima H_4L^{3OME} , H_4L^{4OME} i H_4L^{5OME}

Kompleksi molibdena(VI) s H_4L^{3OME} , H_4L^{4OME} i H_4L^{5OME} pripremljeni su reakcijom spomenutih karbonohidrazida i $[MoO_2(acac)_2]$ u množinskom omjeru 1:2, otopinskom sintezom u metanolu. U svim je slučajevima reakcijska smjesa zagrijavana 2 sata uz povratno hladilo (shema 4). Reakcije su provedene i u množinskom omjeru reaktanata 1:1, pri čemu su izolirani jednaki produkti kao i u slučaju reakcija provedenih u omjeru 1:2. Svi pripremljeni spojevi su identificirani i okarakterizirani na temelju IR spektroskopije, difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku i jediničnom kristalu, te termogravimetrijskom analizom (TG). Kompleksnim spojevima molibdena s karbonohidrazidnim ligandima, zajedničko je da su dinuklearni, te da je ligand vezan u tetraanionskom obliku S forme kako je prikazano na shemi 5. U kompleksnim spojevima, molibdenovi(VI) atomi imaju koordinacijski broj šest, dok se geometrija oko njih može opisati kao deformirana oktaedarska. Na svaki od dva atoma molibdena vezana su po dva kisikova atoma međusobno smještena u *cis* položaju, koji čine $[MoO_2]^{2+}$ ion. Derivati karbonohidrazida vezani su, ukupno gledajući, u svim slučajevima kao heksadentatni ligandi, dok svaka od dviju podjedinica sudjeluje s tri atoma u vezanju na atom molibdena. Tako je jedna podjedinica na atom molibdena vezana preko O,N,O donorskih atoma, dok je druga vezana putem N,N,O donorskih atoma (shema 4). Na šesto koordinacijsko mjesto svakog atoma molibdena, vezana je molekula metanola, odnosno vode u slučaju spoja $[(MoO_2)_2(L^{3OME})(MeOH)_{1,3}(H_2O)_{0,7}] \cdot 0,85 MeOH$, putem kisikovog atoma. Molekule metanola, odnosno vode, u svim se slučajevima nalaze u međusobnom *cis* položaju s obzirom na ravninu liganda.



Shema 4. Opći put sinteze kompleksnih spojeva molibdena(VI) sa simetričnim karbonohidrazidima. D predstavlja molekulu metanola ili vode.

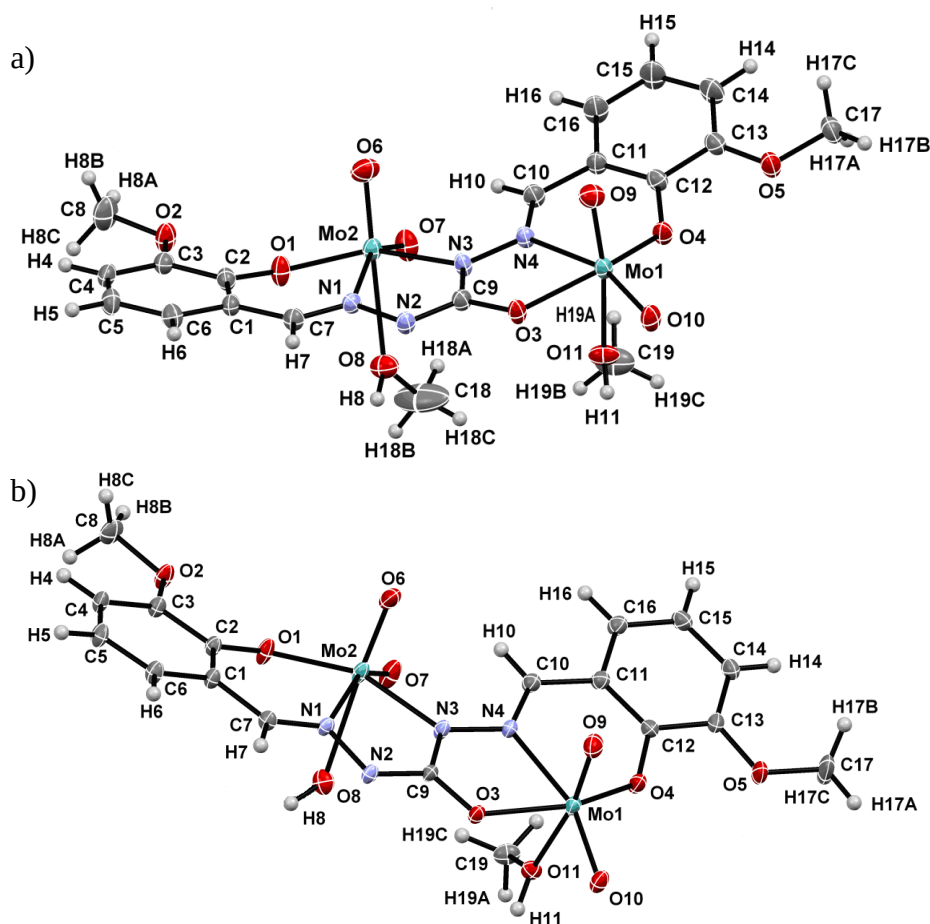
4.3.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI) metanol hemisolvat, $[(MoO_2)_2(L^{3OME})(MeOH)_2] \cdot 0,5 MeOH$ i 1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)1,3-metanol-0,7-akvatetraoksodimolibden(VI) metanol solvat $[(MoO_2)_2(L^{3OME})(MeOH)_{1,3}(H_2O)_{0,7}] \cdot 0,85 MeOH$

Reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ i H_4L^{3OME} , koje su provedene u metanolu, najčešće su davale smjesu produkata $[(MoO_2)_2(L^{3OME})(MeOH)_2] \cdot 0,5 MeOH$ i $[(MoO_2)_2(L^{3OME})(MeOH)_{1,3}(H_2O)_{0,7}] \cdot 0,85 MeOH$. Uočeno je kako tijekom zagrijavanja većinski nastaje $[(MoO_2)_2(L^{3OME})(MeOH)_2] \cdot 0,5 MeOH$, dok iz matičnice uglavnom kristalizira $[(MoO_2)_2(L^{3OME})(MeOH)_{1,3}(H_2O)_{0,7}] \cdot 0,85 MeOH$. Oba su spoja dobivena u obliku kristala zadovoljavajuće kvalitete, što je omogućilo provedbu rentgenske strukturne analize.

Molekulske strukture pripremljenih dinuklearnih kompleksnih spojeva prikazane su na slici 17. U oba slučaja priređeni kompleksni spojevi kristaliziraju kao metanolni solvati.

U kristalnoj strukturi spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$, baš kao i u strukturi spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$ kompleksne se jedinice povezuju sa susjednim u supramolekulske dimere preko četiri međumolekulske $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ i $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ vodikove veze. $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ vodikove veze stvaraju graf-set uzorak $\text{R}^2_2(12)$, dok $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ vodikove veze stvaraju uzorak $\text{R}^2_2(14)$, a kombinirano stvaraju uzorak druge razine s graf-set oznakom $\text{R}^2_2(9)$ (slike LXIII i LXIV). Takvi dimeri se potom slažu u slojeve, koji su u slučaju $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ gotovo okomiti na os a jedinične ćelije, dok su u slučaju kompleksa $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$ gotovo okomiti na os b jedinične ćelije.

U IR spektrima kompleksnih spojeva izostaju vrpce koja se pojavljuju kod slobodnog liganda $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}}$ koje odgovaraju $\nu(\text{N}-\text{H})$, dok su $\nu(\text{O}-\text{H})$, i $\nu(\text{C}-\text{H})$ pomaknute na $3600\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$, odnosno 2945 cm^{-1} . Dodatno se u spektru nastalog kompleksa opaža pomak apsorpcijskog maksimuma koji odgovara $\nu(\text{C}=\text{N})$ na 1592 cm^{-1} , te izostanak $\nu(\text{C}=\text{O})$ istezanja pri 1697 cm^{-1} , dok se u spektru pojavljuje maksimum pri 1257 cm^{-1} koji odgovara istezanju $\nu(\text{C}-\text{O})$ što znači da su kisikov atom O3 i iminski dušikovi atomi iz liganda sada vezani na atom molidbena. Uz to opažaju se apsorpcijski maksimumi koji odgovaraju simetričnom i asimetričnom istezanju $[\text{MoO}_2]^{2+}$ iona $\nu_{\text{sim}}([\text{MoO}_2]^{2+})$ i $\nu_{\text{asim}}([\text{MoO}_2]^{2+})$ pri 932 cm^{-1} , odnosno 890 cm^{-1} .



Slika 17. Mercury-Ortep prikaz molekularnih struktura: a) $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$, i b) $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$. Radi preglednosti molekule kristalnog otapala nisu prikazane. U prikazu pod b) izostavljen je metanol koji dijeli

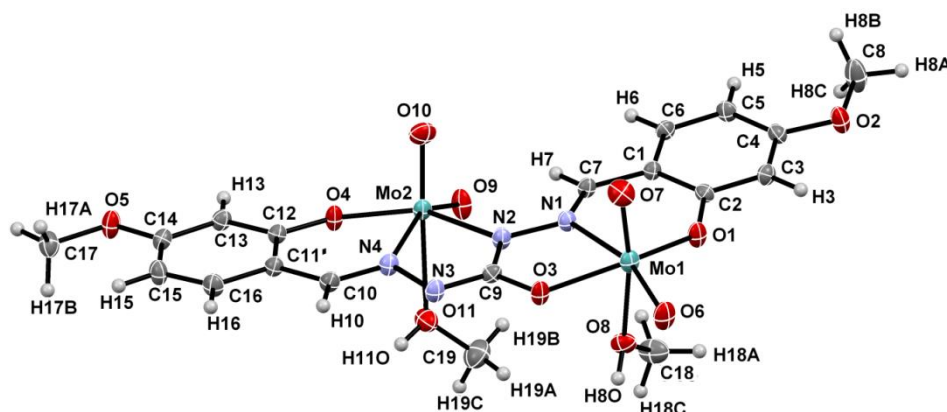
koordinacijsko mjesto s metanolom. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Iz TG krivulje na slici XXIV može se vidjeti da je spoj $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ stabilan do $\approx 120^\circ\text{C}$, nakon čega slijedi endotermni proces od $\approx 120^\circ\text{C}$ do $\approx 200^\circ\text{C}$ prilikom kojeg dolazi do gubitka mase od 12,67 %. Obzirom na određenu strukturu spoja ovaj se proces može pripisati gubitku kristalnog i koordiniranog metanola. Teoretski, maseni udio koordiniranog metanola iznosi 9,28 %, a kristalnog 2,32 %, što je ukupno 11,60 %. Daljnim zagrijavanjem kompleks se raspada u dva egzotermna koraka, te nakon $\approx 480^\circ\text{C}$ zaostaje MoO_3 , kao konačni stabilni produkt raspada.

4.3.3. *1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI),*
 $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$

Ovaj je spoj pripravljen pri znatno blažim uvjetima nego ostali kompleksni spojevi (reakcijska smjesa zagrijavana pri 40°C), zato jer je pri višim temperaturama nastajao crni produkt, različite prirode od $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$. Prema preliminarnim rezultatima analize, pretpostavlja se da je spomenuti crni produkt dimer ili viši polimer opće formule $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})]_n$. Zbog slabije topljivosti liganda pri nižoj temperaturi, nakon zagrijavanja reakcijska je smjesa ostavljena po nekoliko dana pri sobnoj temperaturi, u začepljenoj tikvici. Ovakvim su postupkom dobiveni intenzivno crveni kristali nalik na kvadre zadovoljavajuće kvalitete te je provedena rentgenska strukturna analiza na jediničnom kristalu. Molekulska struktura pripravljenog dinuklearnog kompleksa molibdena(VI) prikazana je na slici 18. U kristalnoj se strukturi molekule putem $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ i $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ međumolekulskih vodikovih veza povezuju u dimere, usporedive s onima koji su opaženi kod prethodno kompleksnih spojeva s karbonohidrazidom $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}}$ (slika LXV). Takvi se dimeri potom slažu u slojeve gotovo okomite na os a jedinične ćelije.

U usporedbi sa slobodnim ligandom, u IR spektru kompleksnog spoja izostaju oštre vrpce koje se pripisuju $\nu(\text{N}-\text{H})$, dok se one koje odgovaraju $\nu(\text{O}-\text{H})$ i $\nu(\text{C}-\text{H})$ istezanju opažaju pri $3540\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, odnosno 2946 cm^{-1} . Također, opaža se pomak vrpce koje odgovaraju $\nu(\text{C}=\text{N})$ sa $1634\text{--}1604\text{ cm}^{-1}$ na 1595 cm^{-1} , dok vrpca koja odgovara $\nu(\text{C}=\text{O})$ u potpunosti izostaje te se opaža ona koja odgovara istezanju $\nu(\text{C}-\text{O})$ pri 1244 cm^{-1} . Uz to opažaju se apsorpcijski maksimumi koji odgovaraju simetričnom i asimetričnom istezanju $[\text{MoO}_2]^{2+}$ iona, $\nu_{\text{sim}}([\text{MoO}_2]^{2+})$ i $\nu_{\text{asim}}([\text{MoO}_2]^{2+})$ pri 925 cm^{-1} , odnosno 890 cm^{-1} .

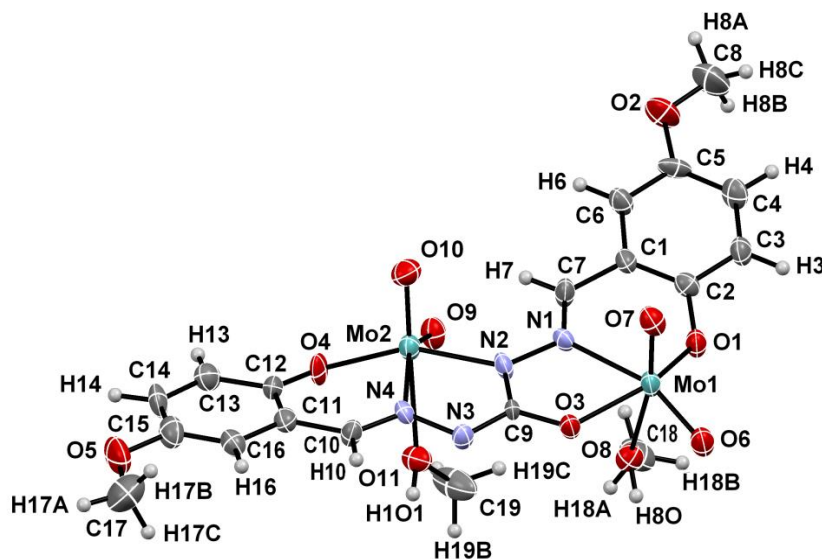


Slika 18. Mercury-Ortep prikaz strukture $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Termogravimetrijska krivulja spoja prikazana je na slici XXXI, te otkriva kako je spoj stabilan do $\approx 90^\circ\text{C}$, nakon čega slijedi endoterman proces od $\approx 90^\circ\text{C}$ do $\approx 200^\circ\text{C}$ povezan s gubitkom mase od 8,85 %. Spomenuti korak može se povezati s gubitkom dvije molekule koordiniranog metanola što odgovara masenom udjelu od 9,47 %. Daljnim zagrijavanjem kompleks se raspada egzotermno u dva koraka, te nakon $\approx 440^\circ\text{C}$ zaostaje MoO_3 .

4.3.4. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)karbonohidrazidato dimetanoltetraoksodimolibden(VI) $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$

Ovaj je spoj pripremljen u obliku crvenkastih kristalića na kojima je provedena rentgenska strukturna analiza. Molekulska struktura dinuklearnog kompleksnog spoja molibdena(VI) prikazana je na slici 19, a usporediva je onima prethodno opisanih kompleksnih spojeva. Kao i u prethodnim slučajevima, kompleksne se jedinice putem $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ i $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ međumolekulskih vodikovih u kristalnoj strukturi povezuju u dimere (slika LXVI). U IR spektru produkta opažaju se vrpce pri $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ i 2945 cm^{-1} koje odgovaraju $\nu(\text{O}-\text{H})$ i $\nu(\text{C}-\text{H})$ dok u usporedbi sa spektrom liganda izostaje ona koja odgovara $\nu(\text{N}-\text{H})$. Kao i u prethodnim slučajevima, vrpca koja se pripisuje $\nu(\text{C}=\text{N})$ pomaknuta je s 1590 cm^{-1} na 1597 cm^{-1} u spektru kompleksnog spoja. Vrpce karakteristične za simetrično i asimetrično istezanje $[\text{MoO}_2]^{2+}$ iona, nalaze se pri 926 cm^{-1} , odnosno 891 cm^{-1} .



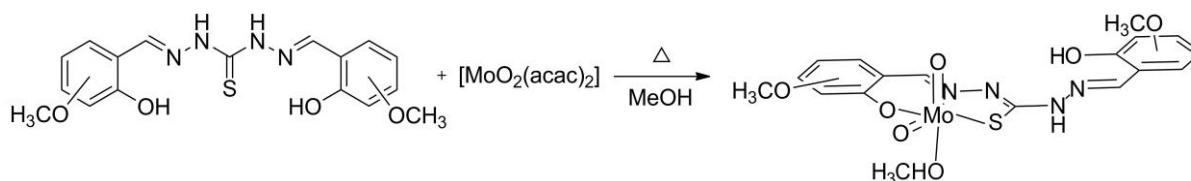
Slika 19. Mercury-Ortep prikaz strukture $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Iz TG krivulje prikazane na slici XXXVIII. može se vidjeti da je spoj stabilan do ≈ 40 °C, nakon čega slijede dva prilično razvučena koraka od ≈ 40 °C do ≈ 200 °C. Spomenuti je korak povezan s gubitkom mase od 11,03%. Taj se gubitak mase može pripisati gubitku dviju molekula koordiniranog metanola, s obzirom da maseni udio metanola računat prema formuli iznosi 9,47%. Daljnim zagrijavanjem kompleks se egzotermno razlaže u dva koraka. Prvi, nagli gubitak mase događa se pri ≈ 255 °C, te nakon njega slijedi razvučeni korak sve do ≈ 480 °C, nakon čega zaostaje MoO_3 .

4.4. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s tiokarbonhidrazidima H_4T^{3OME} , H_4T^{4OME} i H_4T^{5OME}

Kompleksi molibdena(VI) s $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}}$, $\text{H}_4\text{T}^{4\text{OME}}$ i $\text{H}_4\text{T}^{5\text{OME}}$ pripremljeni su reakcijama spomenutih liganada i $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ u množinskom omjeru 1:1, otopinskom sintezom u metanolu. U svim su slučajevima reakcijske smjese zagrijavane 2 sata uz povratno hladilo (shema 5). Sinteze su provedene i u množinskom omjeru reaktanata 1:2, pri čemu su izolirani kompleksni spojevi jednakog sastava kao i u slučaju 1:1. Kompleksni su spojevi identificirani i okarakterizirani na temelju IR spektroskopije, difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku i jediničnom kristalu, termogravimetrijskom analizom (TG) te u slučaju spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]$ NMR spektroskopijom. U svim se slučajevima radi o mononuklearnim kompleksima molibdena(VI), u kojima atom molibdena ostvaruje koordinacijski broj šest te ima deformiranu oktaedarsku geometriju. Na molibdenov atom vezana su po dva kisikova atoma, međusobno u *cis* položaju, koji čine $[\text{MoO}_2]^{2+}$ ion, dok je ligand vezan tridentatno preko O,N,S donorskih atoma. U svim je primjerima ligand vezan u dianionskom obliku forme 1. Zanimljivo je primjetiti da se konformacije koordiniranog liganda u čvrstom stanju razlikuju, pa je tako u kompleksu $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$ ligand

vezan u *S* formi, dok je u oba solvata kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]$ prisutan u *I* formi.

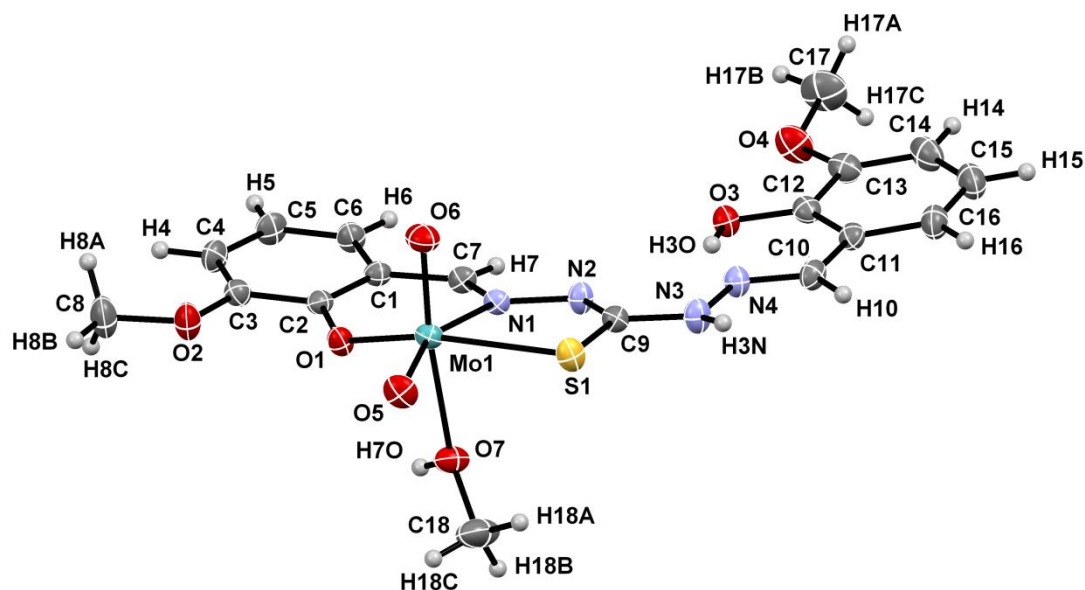


Shema 5. Opći put sinteze kompleksnih spojeva molibdena(VI) sa simetričnim tiokarbonohidrazidima. Iako je u prikazu ligand prikazan u *S* konformaciji, u čvrstom su stanju uočene obje konformacije, i *I* i *S*.

4.4.1. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato)metanoldioksomolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$

Prethodno opisanim postupkom pripravljen je kompleksni spoj molibdena(VI) u obliku crvenih kristalića. Molekulska struktura spoja prikazana je na slici 20. U kompleksnom je spoju ligand vezan u dianionskom obliku forme 1, dok konformacija odgovara onoj *S*. Obzirom da samo jedna podjedinica liganda sudjeluje u vezanju na atom molibdena, druga nalikuje onoj u slobodnom te je karakterizirana unutarmolekulskom $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ vodikovom vezom. U kristalnoj se strukturi kompleksne jedinice povezuju putem $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ međumolekulskih vodikovih veza, između koordiniranog metanola jednog kompleksa i fenilne skupine u nekoordinirane podjedinice vezanog liganda drugog kompleksa, stvarajući tako supramolekulski motiv s graf-set oznakom $\text{R}^2_2(22)$ te odgovarajuće dimere (slika LXVII). Takvi se dimeri nadalje povezuju $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ vodikovim vezama u kompleksnu supramolekulsku arhitekturu.

Uspoređujući IR spektre kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$ i slobodnog liganda opaža se različit uzorak vrpce su području između 3550 cm^{-1} i 2800 cm^{-1} , a koje odgovaraju $\nu(\text{O}-\text{H})$, $\nu(\text{N}-\text{H})$ i $\nu(\text{C}-\text{H})$. Vrpca koja se pripisuje $\nu(\text{O}-\text{H})$ se u IR spektru $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$ nalazi pri $3550\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, dok se vrpce karakteristične za $\text{N}-\text{H}$ i $\text{C}-\text{H}$ istezanje nalaze pri 3184 cm^{-1} i 3003 cm^{-1} , što podupire činjenicu da jedna od podjedinica nije vezana na atom metala. Dodatno se u spektru nastalog kompleksa opaža pomak apsorpcijskog maksimuma pri 1614 cm^{-1} koji odgovara $\nu(\text{C}=\text{N})$ na 1592 cm^{-1} , te izostanak $\nu(\text{C}=\text{S})$ istezanja. Uz navedeno opažaju se apsorpcijski maksimumi pri 932 cm^{-1} , odnosno 894 cm^{-1} koji odgovaraju simetričnom i asimetričnom istezanju $[\text{MoO}_2]^{2+}$ iona.



Slika 20. Mercury-Ortep prikaz strukture $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Iz TG krivulje na slici XXVIII. može se vidjeti da je spoj stabilan do $\approx 60^\circ\text{C}$, nakon čega slijedi endoterman proces od $\approx 60^\circ\text{C}$ do $\approx 185^\circ\text{C}$ povezan s gubitakom mase od 3,25 %. Taj se korak pripisuje gubitku koordiniranog metanola, pri čemu računati maseni udio metanola prema formuli iznosi 6,01 %. Odmah nakon ovog koraka slijedi daljnje razlaganje kompleksa, egzoterman korak od $\approx 185^\circ\text{C}$ do $\approx 205^\circ\text{C}$ u kojem dolazi do gubitka mase od 12,76 %. Ta se dva koraka zbivaju u bliskom temperaturnom području, pa ih je gotovo nemoguće razlučiti. Time se može i objasniti razlika između računatog masenog udjela i eksperimentalno određenog gubitka mase, koji se pripisuje gubitku metanola. Posljednji korak koji se zbiva u temperaturnom području od $\approx 205^\circ\text{C}$ do $\approx 600^\circ\text{C}$ također je egzoterman. U tom procesu kompleks se postupno raspada, te na kraju zaostaje MoO_3 .

4.4.2. 1,5-Bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazidato)metanoldioksomolibden(VI), $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OMe}})(\text{MeOH})]$

Kako je bilo spomenuto u uvodnom dijelu poglavlja, struktura ovog kompleksnog spoja određena je na temelju podatka NMR spektroskopije, a ne rentgenske strukturne analize kao što je to bio slučaj kod ostalih spojeva. Kemijski pomaci atoma, određeni na temelju ^1H i ^{13}C jednodimenzijskih i dvodimenzijskih NMR spektara, upućuju da kompleks sadrži dvije različite podjedinice. Na temelju usporedbe kemijskih pomaka odgovarajućih atoma za slobodni ligand i kompleksni spoj, vidljivo je kako su atomi podjedinice koja sudjeluje u vezanju na atom metala odsjenjeni u odnosu na drugu podjedinicu. Također, kemijski pomaci C atoma središnje tiokarbamidne skupine ukazuju kako je slobodni ligand prisutan u formi 2 (slika XXXIV), dok je u kompleksnom spoju vezan u obliku deprotonirane forme 1.

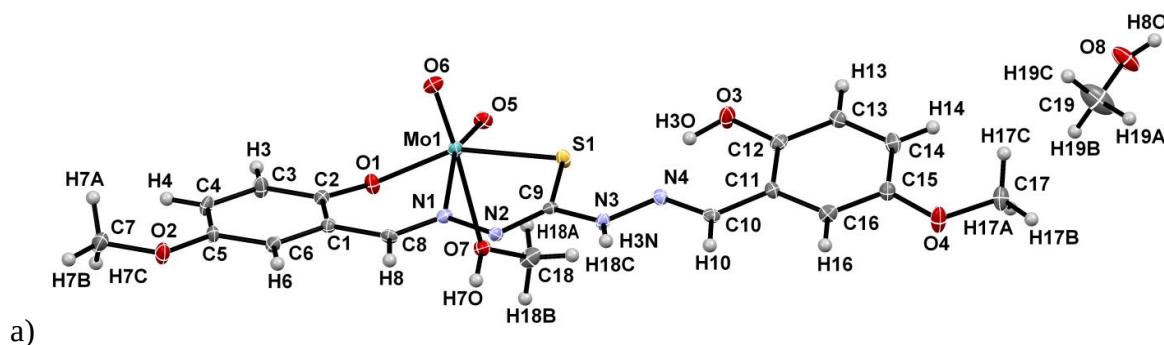
IR spektri kao i podatci termogravimetrijske analize podržavaju zaključak sa se radi o spoju formule $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OMe}})(\text{MeOH})]$. IR spektar spoja karakteriziraju vrpce u području $3550\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju $\nu(\text{O--H})$ te one pri 3184 cm^{-1} i 3016 cm^{-1} koje se pripisuju

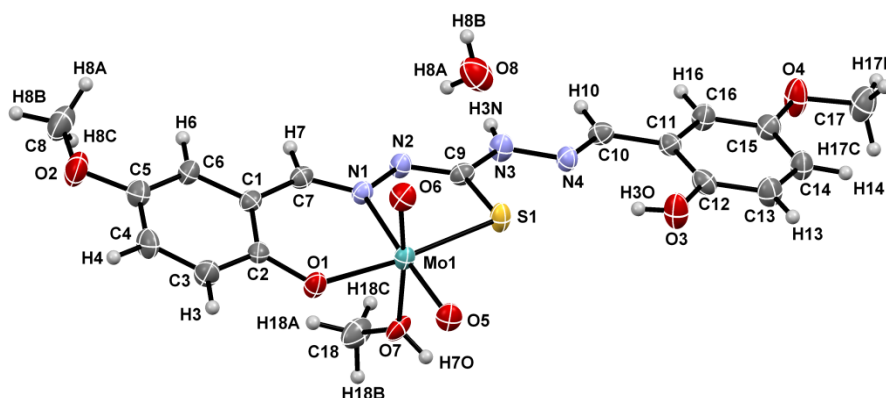
$\nu(\text{N-H})$ te $\nu(\text{C-H})$. Uz spomenuto se u spektru nastalog kompleksa uočava se apsorpcijski maksimum pri 1588 cm^{-1} koji istezanju C=N veze koordinirane podjedinice, dok vrpca za $\nu(\text{C=S})$ istezanje izostaje. Konačno, spektar karakteriziraju i dva maksimuma pri 926 cm^{-1} te 897 cm^{-1} , se apsorpcijski maksimumi koji odgovaraju $\nu_{\text{sim}}([\text{MoO}_2]^{2+})$ i $\nu_{\text{asim}}([\text{MoO}_2]^{2+})$

TG krivulja prikazana na slici XXXV, ukazuje na vrlo slično termičko ponašanje ovog spoja i prethodno opisanog $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$. Spoj je stabilan do $\approx 90\text{ }^\circ\text{C}$, nakon čega slijedi endoterman proces koji završava pri $\approx 170\text{ }^\circ\text{C}$. Gotovo odmah potom zbiva se drugi, egzotermni korak kojim se kompleks nadalje razlaže. Raspad spoja završava pri $\approx 540\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu kao konačni stabilni produkt zaostaje MoO_3 .

4.4.3. 1,5-Bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazidato)
 metanoldioksomolibden(VI) metanol solvat, $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ i
 (1,5-bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonhidrazidato)
 metanoldioksomolibden(VI) hidrat, $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Kompleksni spojevi $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]$ u čvrstom su stanju izolirani kao solvati, $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ te $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Pripravljeni su vrlo sličnim postupkom, no prilikom pripreve $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ korišten je suhi metanol, dok u slučaju spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ nije korišteno suho otapalo. Oba su spoja izolirana u obliku crvenih kristalića te je na istima provedena rentgenska strukturna analiza. U oba se slučaja radi o mononuklearnim kompleksima u kojima je ligand vezan u dvostruko deprotoniranom obliku tautomerne forme 1, dok je s obzirom na konformaciju prisutan u oba slučaja I obliku (slika 21). Slično kao i u slučaju kompleksa $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$ slobodne podjedinice liganda karakterizira unutarmolekulska $\text{O-H}\cdots\text{N}$ vodikova veza. U kristalnoj strukturi spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$, kompleksne jedinice se povezuju preko $\text{O-H}\cdots\text{N}$ vodikovih veza ($R^2_2(10)$ uzorak) u dimere koji su dodatno stabilizirani $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{O-H}\cdots\text{O}$ vodikovim vezama u kojima sudjeluju molekule kristalnog metanola (slika LXVII). Takvi se dimeri nadalje pakiraju putem $\text{C-H}\cdots\text{O}$ interakcija. U kristalnoj se strukturi $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ povezuju putem $\text{O-H}\cdots\text{N}$ međumolekulskih vodikovih veza u $\text{C}(5)$ supramolekulske lance. Takvi su lanci dodatno stabilizirani i međusobno povezani preko $\text{O-H}\cdots\text{O}$ vodikovih veza u kojima sudjeluju molekule vode (slika LXIX).





b)

Slika 21. Mercury-Ortep prikazi struktura: a) $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$,
b) $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

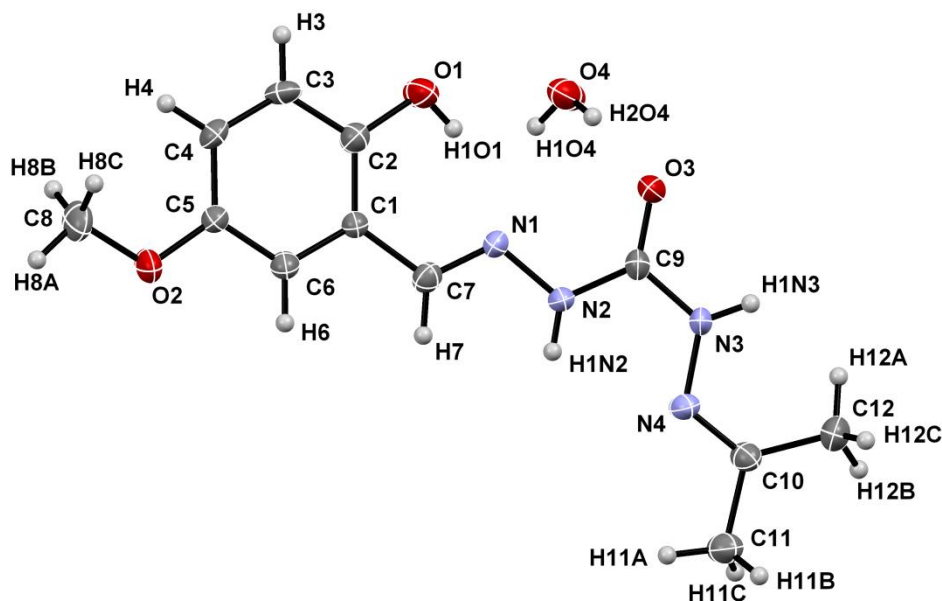
TG krivulje spojeva prikazane su na slikama XLI. i XLIV. U oba slučaju, razlaganje spojeva započinje s gubitkom molekula kristalizacijskog i koordiniranog otapala, koje završava pri $\approx 160^\circ\text{C}$ u slučaju spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$, odnosno $\approx 180^\circ\text{C}$ kod spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Daljnim zagrijavanjem kompleksi se postupno raspadaju u dva egzotermna koraka, nakon kojih u oba slučaju zaostaje MoO_3 kao finalni produkt razlaganja.

Uvidom u IR spektre spojeva $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ i $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, može se vidjeti da su apsorpcijski maksimumi karakteristični za $\nu(\text{O}-\text{H})$, $\nu(\text{N}-\text{H})$ i $\nu(\text{C}-\text{H})$ pomaknuti u odnosu na ishodni ligand. Također, kod oba spoja uočava se i pomak vrpce koja odgovara $\nu(\text{C}=\text{N})$ istezanju na 1588 cm^{-1} , odnosno 1594 cm^{-1} , dok vrpca koja se pojavljuje u području karakterističnom za $\nu(\text{C}=\text{S})$ istezanje izostaje. Apsorpcijski maksimumi koji odgovaraju simetričnom i asimetričnom istezanju dvaju kisikovih atoma u *cis*- položaju koji čine $[\text{MoO}_2]^{2+}$ ion, nalaze se pri 923 cm^{-1} , odnosno 922 cm^{-1} za $\nu_{\text{sim}}([\text{MoO}_2]^{2+})$ i 907 cm^{-1} , odnosno 900 cm^{-1} za $\nu_{\text{asim}}([\text{MoO}_2]^{2+})$.

Prilikom izrade ovog rada uz prethodno opisane produkte, dobivena su i tri „neplanirana“ spoja. Spojevi označeni kao $H_3L^{5OME-A} \cdot H_2O$ i $H_4T^{3OME} \cdot CH_3CN$ dobiveni su kao produkti prekrystalizacija odgovarajućih tiokarbonhidrazida. Spoj $H_2T^{3OME-ČIKLO}$ je uobičajeno kristalizirao iz matičnica preostalih nakon pripreve tiokarbonhidrazida H_4T^{3OME} . Svi spomenuti spojevi dobiveni su u vrlo malim količinama, pa iz tog razloga nisu karakterizirani IR spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom. U slučaju spoja $H_4T^{3OME} \cdot CH_3CN$ treba istaknuti kako je njegova struktura već opisana u literaturi, no ne sasvim točno. S obzirom da je pripravljeni jedinični kristal ovog spoja bio zadovoljavajuće kvalitete, struktura mu je ponovno određena.

4.4.4. *1-(2-Hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(propan-2-iliden)karbonhidrazid monohidrat, $H_3L^{5OME-A} \cdot H_2O$*

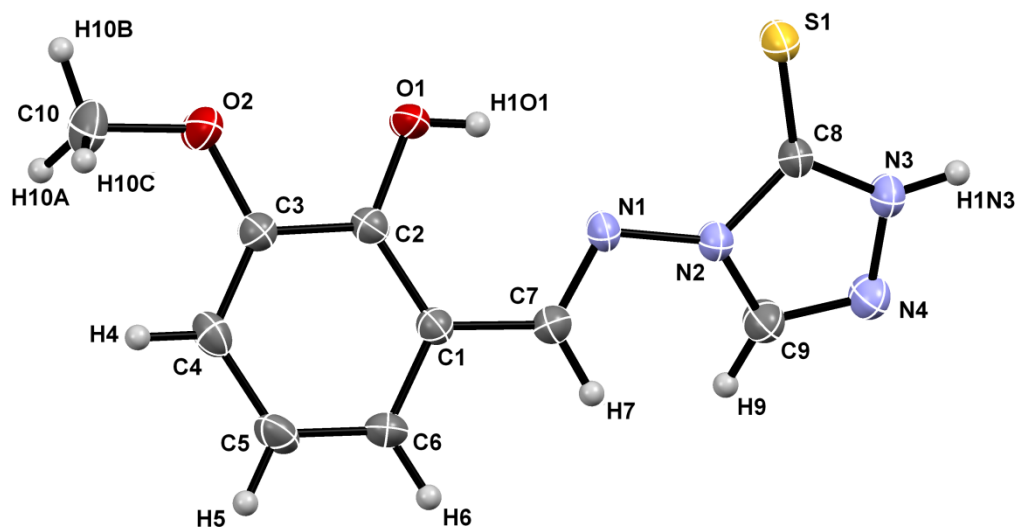
Ovaj asimetrični karbonhidrazid dobiven je prilikom prekrystalizacije H_4L^{5OME} u acetonu. Spoj je identificiran na temelju rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu kao monohidrat. Molekulska struktura spoja prikazana je na slici 22, iz koje je vidljivo da je u čvrstom stanju molekula prisutna u keto tautomernoj formi te da poprima S konformaciju. Molekula nije u potpunosti planarna, kut koji zatvaraju ravnine provučene kroz benzenski prsten i kroz atome acetonske podjedinice iznosi $14,39^\circ$ (slika LXX). Uz to o-vanilinsku podjedinicu karakterizira i unutarmolekulska $O-H \cdots N$ vodikova veza sa supramolekulskim motivom S(6) (slika LXXI). Spoj je $N-H \cdots O$ i $O-H \cdots O$ međumolekulskim vodikovim vezama povezan s jednom susjednom molekulom, te tri molekule vode. $N-H \cdots O$ vodikovim vezama molekule se povezuju u dimere, a vodikove veze tako čine supramolekulski motiv prstena sa graf-set oznakom $R^2_2(8)$, dok putem $O-H \cdots O$ vodikovih veza čine $R^4_2(24)$, te $D^4_1(5)$ supramolekulske motive. U ovim interakcijama O4 kisikov atom istovremeno je i akceptor i bifurkirani donor vodikove veze, dok je O3 kisikov atom bifurkirani akceptor vodikove veze. Pojedinačne molekule putem vodikovih veza udružene su u dimere i beskonačne lance u smjeru osi *a* jedinične ćelije.



Slika 22. Mercury-Ortep prikaz strukture H_3L^{5OME-A} . Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

4.4.5. *(E)*-4-((2-Hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-1*H*-1,2,4-triazol-5(4*H*)-tion,
 $H_2T^{3OME-ČIKLO}$

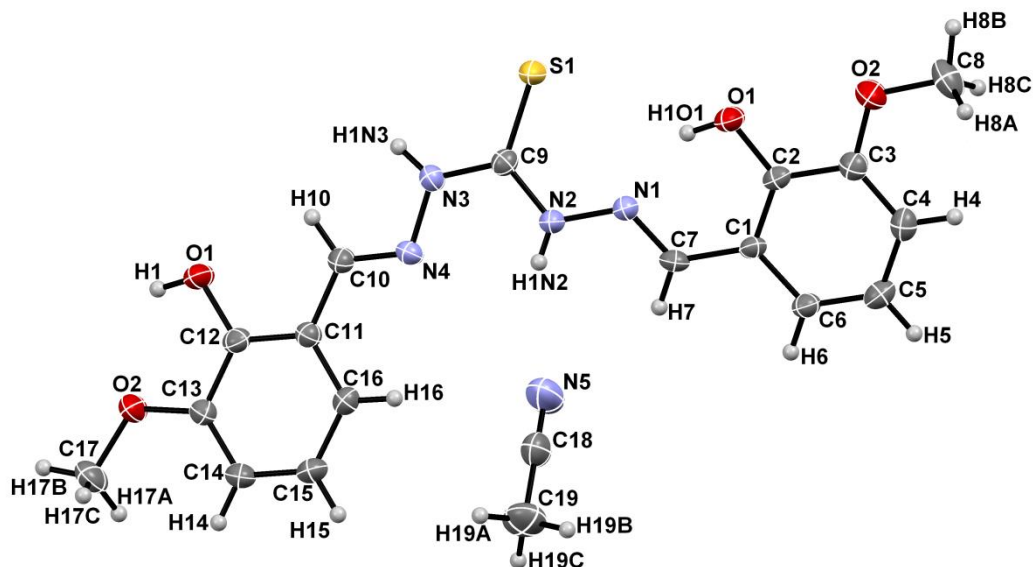
Pripravljeni asimetrični hidrazid dobiven je kao sporedni produkt prilikom sinteze H_4T^{3OME} solvotermalnim postupkom u metanolu. Također nastajao je u matičnici zaostaloj nakon priprave H_4T^{3OME} klasičnom otopinskom sintezom, ali tek nakon duljeg stajanja. Spoj je identificiran na temelju difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku i jediničnom kristalu. Utvrđeno je kako sintetizirani asimetrični hidrazid sadrži dvije podjedinice, *o*-vanilinsku i onu heterocikličku (slika 23). Molekula odstupa od planarnosti, kut koji zatvaraju ravnine provučene kroz benzenski prsten i heterociklički prsten iznosi $39,50^\circ$ (slika LXXII). Uz to u *o*-vanilinskoj podjedinici prisutna je i intramolekulska O–H $\cdots$ N sa supramolekulskim motivom S(6) (slika LXXIII). Spoj je međumolekulskim N–H $\cdots$ S vodikovim vezama povezan sa susjednom molekulom u dimer, stvarajući supramolekulski motiv prstena sa graf-set oznakom $R^2_2(8)$.



Slika 23. Mercury-Ortep prikaz strukture $H_2T^{3OME-CIKLO}$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

4.4.6. 1,5-Bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid acetonitril solvat $H_4T^{3OME} \cdot CH_3CN$

Kako je bilo spomenuto u uvodnom dijelu, ovaj je spoj dobiven kao produkt prekrystalizacije spoja H_4T^{3OME} . Molekula H_4T^{3OME} je i ovdje baš kao i u slučaju prethodno opisane anhidro forme prisutna u S formi (slika 24). Molekula odstupa od planarnosti, kut koji zatvaraju ravnine provučene kroz benzenske prstenove svake od podjedinica iznosi $24,70^\circ$ (slika LXXIV). Također, samo u jednoj podjedinici prisutna je i intramolekulska O–H $\cdots$ N vodikova veza s graf-set motivom S(6) (slika LXXV). Spoj je O–H $\cdots$ O i N–H $\cdots$ S međumolekulskim vodikovim vezama povezan s dvije susjedne molekule, N–H $\cdots$ N vodikovom vezom s molekulom acetonitrila. O–H $\cdots$ O vodikova veza čini supramolekulski motiv s graf-set oznakom $R^2_2(10)$, a N–H $\cdots$ S vodikova veza graf-set motiv $R^2_2(8)$, dok je kod N–H $\cdots$ N vodikove veze prisutan diskretan motiv D(3).



Slika 24. Mercury-Ortep prikaz strukture $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada sintetizirano je i okarakterizirano ukupno sedamnaest spojeva, od čega je petnaest novih, iz skupine (tio)karbonohidrazidnih derivata i njihovih kompleksa molibdena(VI).

Organski spojevi, točnije disupstituirani (tio)karbonohidrazidi pripremljeni su na sličan način, reakcijom karbonohidrazida ili tiokarbonohidrazida s odgovarajućim derivatom 2-hidroksibenzaldehida (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid, odnosno 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehid). U svim slučajevim reakcije su provedene u množinskom omjeru reaktanata 1:2 ((tio)karbonohidrazid:aldehid) otopinskom sintezom u metanolu, uz zagrijavanje od 2 sata. Od pripremljenih spojeva tri su solvati, $H_4L^{3OME} \cdot 0,5MeOH$, $H_4T^{5OME} \cdot MeOH$ te $H_4T^{3OME} \cdot CH_3CN$, dok preostali derivati ne kristaliziraju s otapalom u strukturi. U čvrstom su stanju u spojevima H_4T^{3OME} , $H_4T^{3OME} \cdot CH_3CN$ i $H_4T^{5OME} \cdot MeOH$ molekule disupstituiranih (tio)karbonohidrazida prisutne u *S* obliku, dok se u ostalim slučajevima nalaze u *I* obliku. Zanimljivo je istaknuti da od svih priređenih organskih spojeva, u čvrstom stanju samo H_4T^{3OME} kristalizira s dvije molekule u asimetričnoj jedinki. U čvrstom su stanju molekule svih disupstituiranih derivata (tio)karbonohidrazida prisutne u tautomernoj formi 2 (slika 8a)), dok njihove podjedinice karakteriziraju unutarmolekulska vodikova veza O–H...N tipa.

Kompleksni spojevi molibdena(VI) s karbonohidrazidnim ligandima (H_4L^{3OME} , H_4L^{4OME} i H_4L^{5OME}) pripremljeni su reakcijom $[MoO_2(acac)_2]$ i odgovarajućeg liganda u metanolu. Neovisno o množinskom omjeru reaktanata dobiveni su dinuklearni kompleksi opće formule $[(MoO_2)_2(L)(D)_2]$, gdje L^{4-} predstavlja tetraanionski oblik karbonohidrazidnog liganda, a D predstavlja pomoćne ligande, molekule metanola odnosno vode. U svim su kompleksima ligandi vezani u tetraanionskom obliku forme 1, konformaciji *S* (slika 8), pri čemu djeluju kao heksadentatni ligandi koordinirajući se na jedan ion molibdena putem O,N,O donornih atoma, a na drugi preko N,N,O atoma. Preostala koordinacijska mjesta u deformiranom oktaedarskom okruženju oko molibdenovih iona zauzimaju dva kisikova atoma iz $[MoO_2]^{2+}$ jedinice, dok posljednja, šesta koordinacijska mjesta svakog iona molibdena popunjavaju molekule metanola ili vode. Molekule pomoćnih liganada, metanola, odnosno vode nalaze se u međusobnom *cis* položaju uzimajući u obzir ravninu karbonohidrazidnog liganda.

Zanimljivo je spomenuti kako se u kristalnim strukturama spojeva molibdena(VI), kompleksne jedinice udružuju putem O–H···O i O–H···N vodikovih veza u dimere, koji se nadalje povezuju vrlo raznolikim uzorcima vodikovih veza.

Reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}}$, $\text{H}_4\text{T}^{4\text{OME}}$ i $\text{H}_4\text{T}^{5\text{OME}}$ u metanolu, neovisno o množinskom omjeru reaktanata nastaju mononuklearni kompleksni spojevi molibdena(VI) opće formule $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T})(\text{MeOH})]$, gdje H_2T^{2-} predstavlja dianionski oblik tiokarbonohidrazidnog liganda u formi 1 (slika 8a)). U odnosu na karbonohidrazidne komplekse, u ovim spojevima molibdena(VI) samo jedna podjedinica liganda sudjeluje u vezanju na $[\text{MoO}_2]^{2+}$ jedinku, dok druga ostaje slobodna. U čvrstom se stanju ovi spojevi mogu razvrstati na dvije skupine, one u kojima je ligand prisutan u *S* obliku, što je slučaj kod kompleksa $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$, te one gdje se ligand nalazi u *I* obliku, što je opaženo kod spojeva $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Za razliku od ostalih kompleksnih spojeva opisanih u ovom radu, struktura spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]$ određena je na temelju podataka IR i NMR spektroskopije kao i termogravimetrijske analize.

Konačno, valja spomenuti i dva nova derivata (tio)karbonohidrazida, $\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME-CIKLO}}$ i $\text{H}_3\text{L}^{5\text{OME-A}} \cdot \text{H}_2\text{O}$, koji su iako ne ciljano, priređeni u okviru ovog rada. Spoj $\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME-CIKLO}}$ izoliran je kao sporedni produkt tijekom priprave spoja $\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}}$, dok je $\text{H}_3\text{L}^{5\text{OME-A}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobiven u pokušaju priprave jediničnih kristala spoja $\text{H}_4\text{L}^{5\text{OME}}$. Spoj $\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME-CIKLO}}$ ukazuje na mogućnost priprave asimetričnih heterocikličkih derivata tiokarbonohidrazida, pri relativno blagim uvjetima, što nije uočeno kod karbonohidrazidnih derivata. S druge strane, spoj $\text{H}_3\text{L}^{5\text{OME-A}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ otvara mogućnost priprave asimetričnih disupstituiranih karbonohidrazida kroz zamjenu jedne od aldehidnih podjedinica polaznog simetričnog disupstituiranog derivata.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

MeOH - metanol(CH_3OH)

$\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}}$ ·0,5 MeOH –1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazid metanol hemisolvat

$\text{H}_4\text{L}^{4\text{OME}}$ –1,5-bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonohidrazid

$\text{H}_4\text{L}^{5\text{OME}}$ –1,5-bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)karbonohidrazid

$\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}}$ –1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid

$\text{H}_4\text{T}^{3\text{OME}}$ · CH_3CN –1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid acetonitril solvat

$\text{H}_4\text{T}^{4\text{OME}}$ –1,5-bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid

$\text{H}_4\text{T}^{5\text{OME}}$ ·MeOH –1,5-bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazid metanol solvat

$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ –1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)dimetanoltetraoksodimolibden(VI) metanol hemisolvat

$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3} (\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$ –1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)karbonohidrazidato)1,3-metanol-0,7-akvatetraoksodimolibden(VI) 0,85-metanol solvat

$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \text{ –1,5-bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)karbonohidrazidato) dimetanoltetraoksodimolibden(VI)}$

$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \text{ –1,5-bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)karbonohidrazidato) dimetanoltetraoksodimolibden(VI)}$

$[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})] \text{ –1,5-bis(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato) metanoldioksomolibden(VI)}$

$[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})] \text{ –1,5-bis(2-hidroksi-4-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato) metanoldioksomolibden(VI)}$

$[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ –1,5-bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato) metanoldioksomolibden(VI) metanol solvat

$[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ –1,5-bis(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)tiokarbonohidrazidato) metanoldioksomolibden(VI) hidrat

$\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME-CIKLO}}$ - (E)-4-((2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino-1*H*-1,2,4-triazol-5(4*H*)-tion)

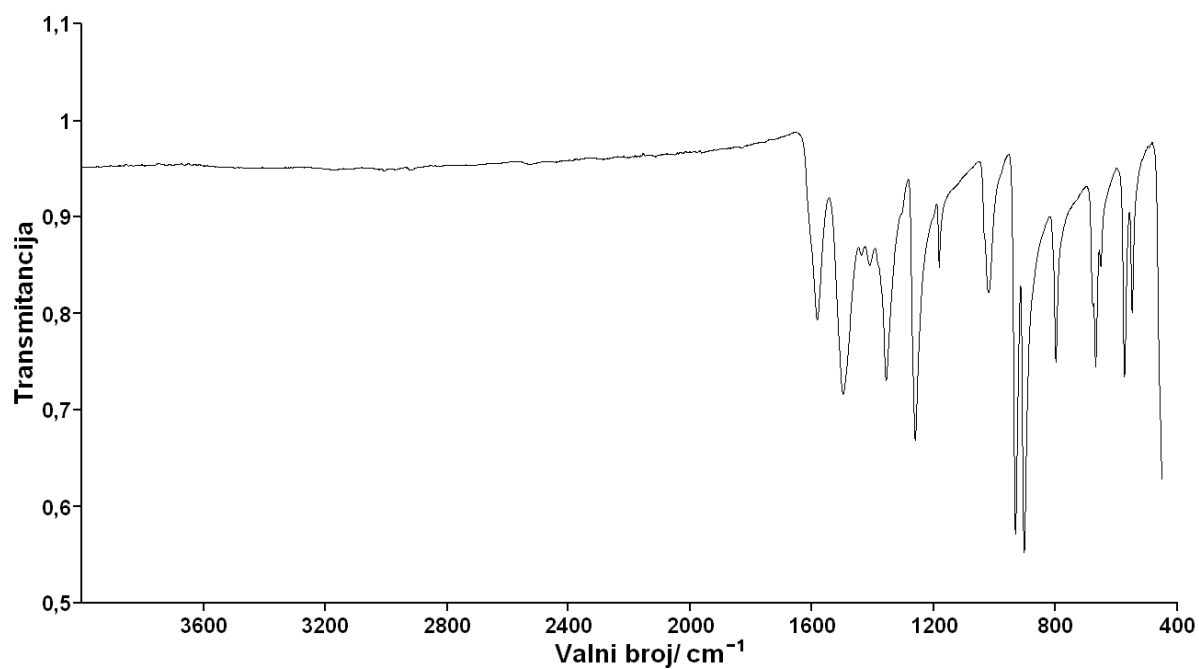
$\text{H}_3\text{L}^{5\text{OME-A}}$ · H_2O –1-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-5-(propan-2-iliden)karbonohidrazid hidrat

§ 7. LITERATURNI IZVORI

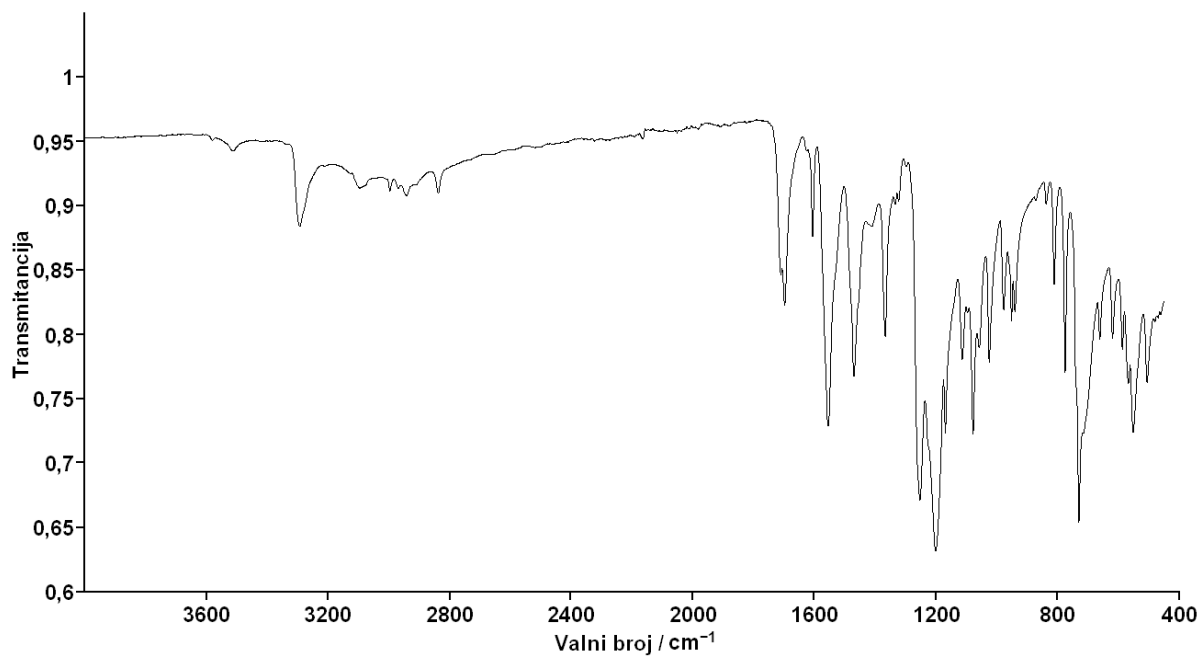
1. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1984**.
2. J. W. Mellor, G. D. Parkes, *Mellors' Modern Inorganic Chemistry 5th edition*, Longmans, Green and Co Ltd, **1961**.
3. N. V. Sidgwick, *The chemical elements and their compounds volume II*, Oxford University Press, London, **1962**.
4. M. A. Fiyland, E. J. Semanova, *Handbook of the rare elements II Refractory elements*, Boston Technical Publishers, Massachusetts, **1970**.
5. N. Sepora, *The Elements Molybdenum*, Marshal Cavendish Benchmark, New York, **2007**.
6. A. Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie*, Cuchet, Paris, **1789**.
7. A. K. Bridgson, *Inorganic Spectroscopic Methods*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
8. F. R. Fronczek, CCDC 265067: Experimental crystal structure determination, **2014**.
9. E. Roland, E. C. Walborsky, J. C. Dewan, R. R. Schrok, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(20) (1985) 5795-5797.
10. B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **96** (1996) 2983-3011
11. J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, *The biological chemistry of elements – The inorganic chemistry of life*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
12. D. E. Frenon, *Biocoordination Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2002**.
13. R. M. Roat-Malone, *Bioinorganic Chemistry – A short Course*, John Wiley and Sons, New Jersey, **2002**.
14. I. Bertini, H. B. Gray, E. I. Stiefel, J. S. Valentine, *Biological Inorganic Chemistry*, Univ. Science Books, Sausalito, **2007**.
15. R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley-Blackwell, New York 1994.
16. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014), 1963-1981.
17. M. N. Chaur, D. Collado, J-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **17** (2011) 248-258.
18. A. B. Lopes, E. Miguez, A. E. Kümmerle, V. M. Rumjanek, C. A. Manssour Fraga, E. J. Barreiro, *Molecules*, **18** (2013) 11683-11704.
19. F. Kurzer, M. Wilkinson, *Chem. Rev.* **70**(1) (1970) 111-149.
20. F. Tiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **9** (1876) 409-423.

21. M. Sutradhar, T. R. Barman, E. Rentschler, *Inorg. Chem. Commun.* **39** (2014) 140-143.
22. B.Schmit, T.Gerber, E.Hosten, R.Betz, *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* **67** (2011) 2206-2207.
23. H-P. Zhou, D-M. Li, J-Q. Bu, F. Jin, J-Z. Zhang, J. Wu, J-Y. Wu, Y-P. Tian, S. Chantrapromma, H-K. Fun, *Huaxue Shiji(Chin.)(Chemical Reagents)* **28** (2006) 94-107.
24. M.Rubčić, N.Galić, I.Halasz, T.Jednačak, N.Judaš, J.Plavec, P.Šket, P.Novak, *Cryst.Growth Des.* **14** (2014) 2900-2912.
25. M.M.Sow, O.Diouf, M.Seck, A.H.Barry, M.Gaye, *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* **70** (2014) 569.
26. C.Bustos, O.Burckhardt, R.Schrebler, D.Carrillo, A.M.Arif, A.H.Cowley, C.M.Nunn, *Inorg.Chem.* **29** (1990) 3996-4001.

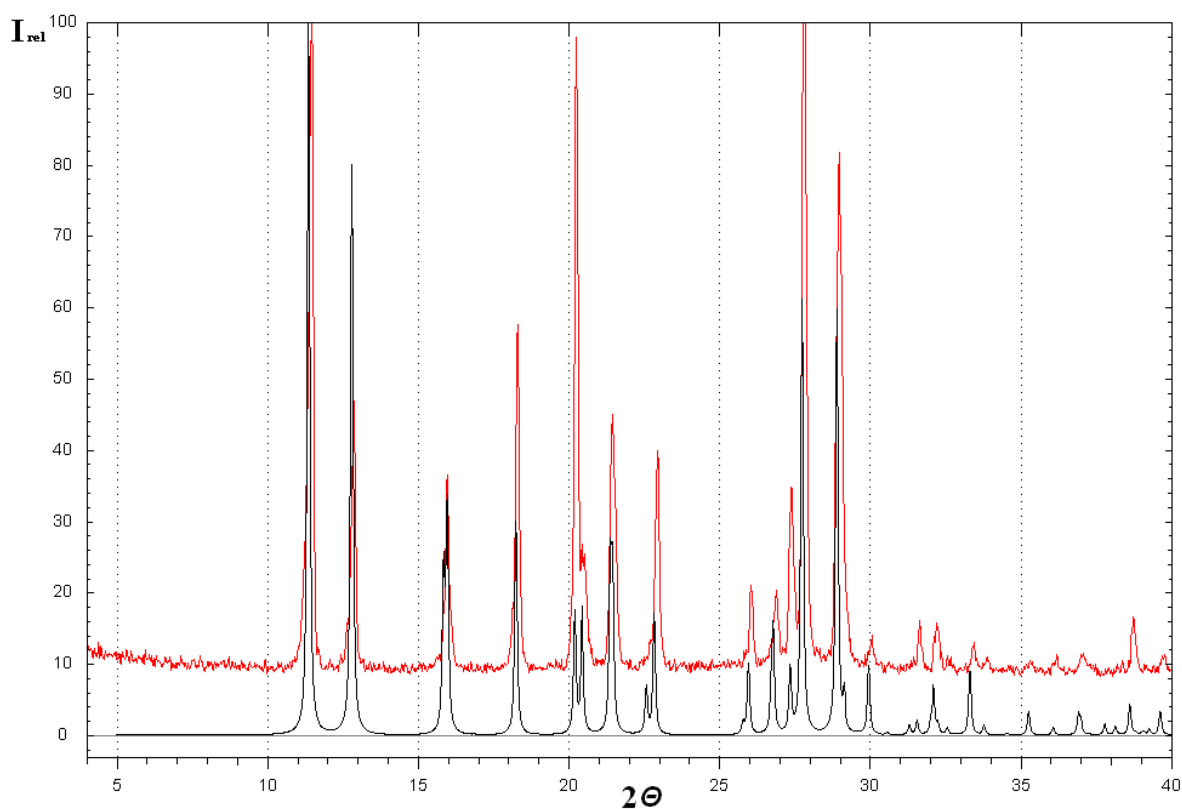
§ 8. DODATAK



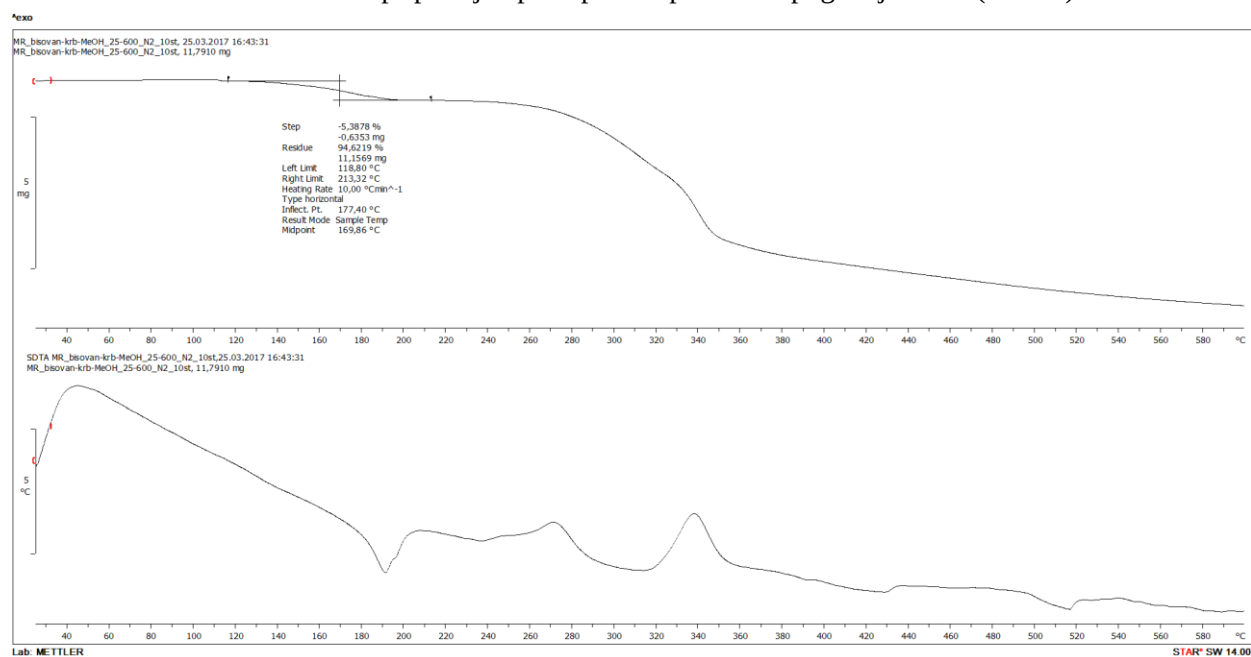
Slika I. IR spektar dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI), $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$, pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.2.2



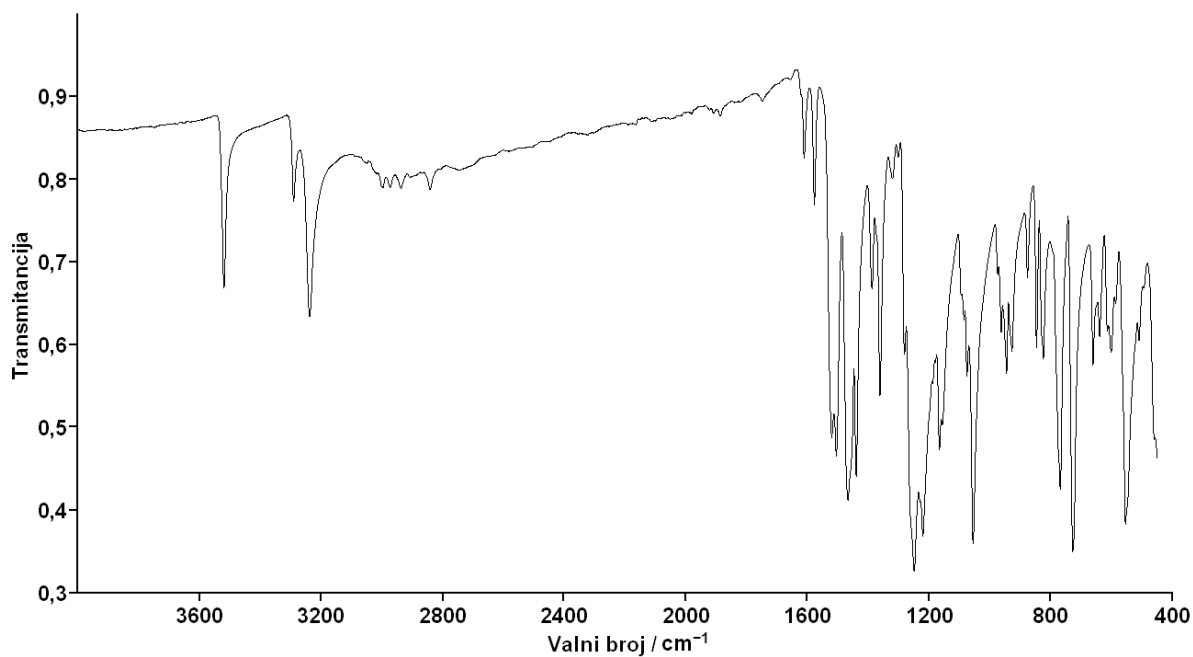
Slika II. IR spektar $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5 \text{ MeOH}$, pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.3.1



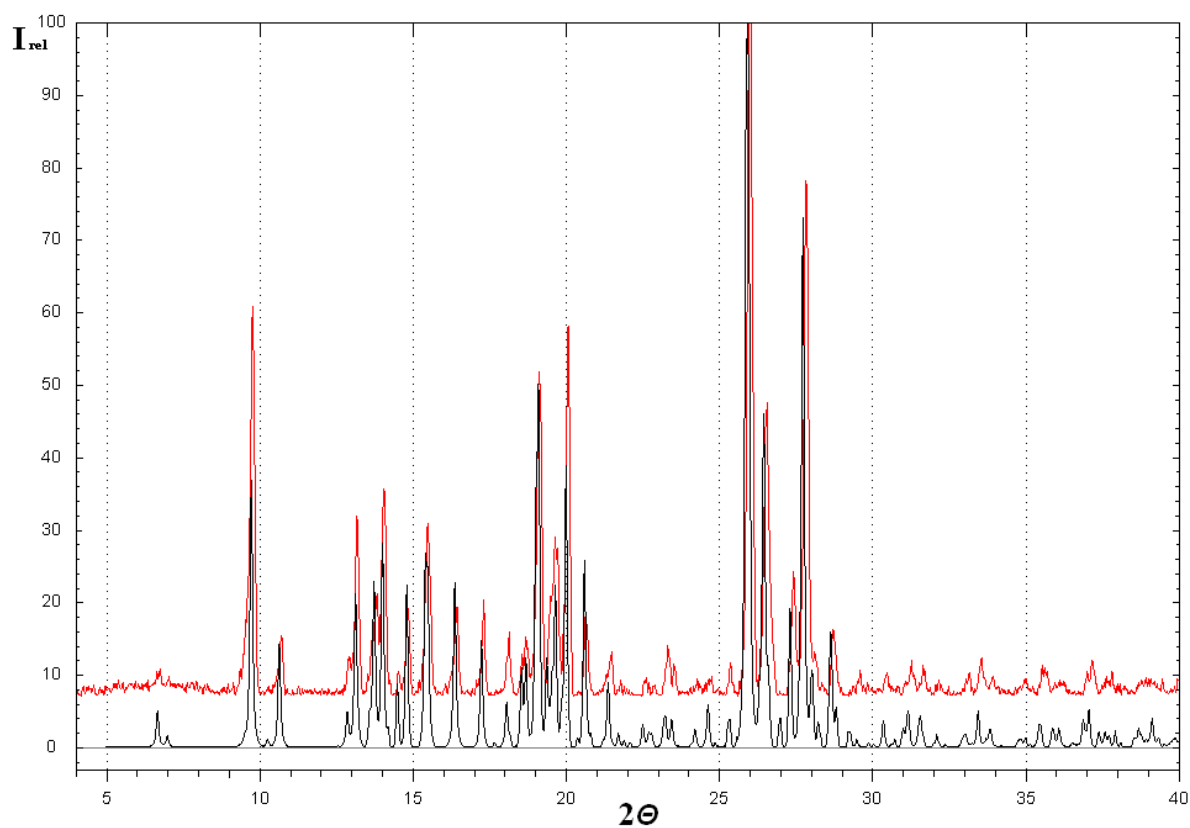
Slika III. Usporedba difraktograma praha uzorka $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5 \text{ MeOH}$; generirani (crno), pripremljen postupkom opisanim u poglavlju 3.3.1 (crveno)



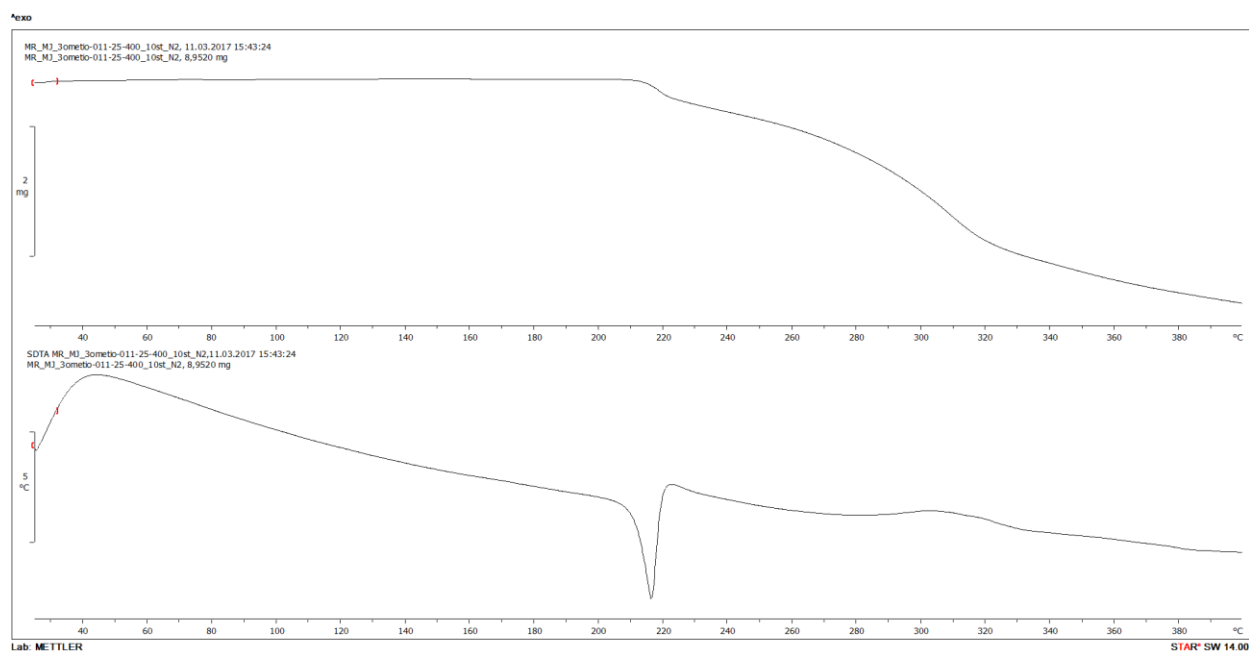
Slika IV. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME}} \cdot 0,5 \text{ MeOH}$
 Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 do 600 °C



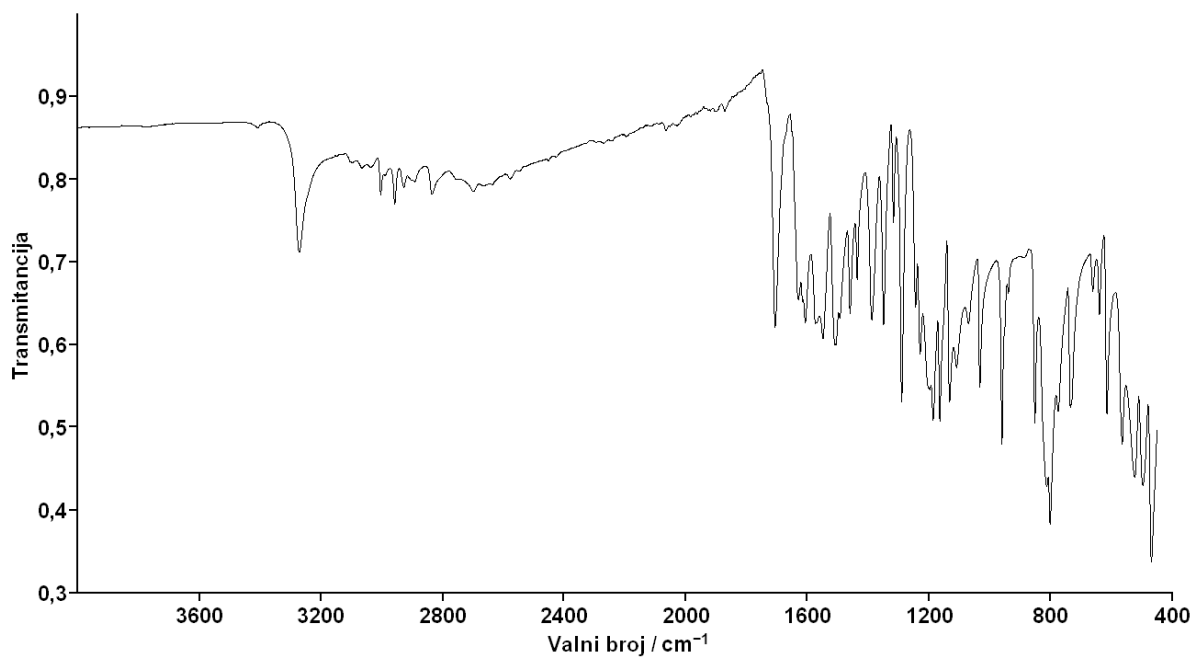
Slika V. IR spektar H_4T^{3OME} , pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.3.2



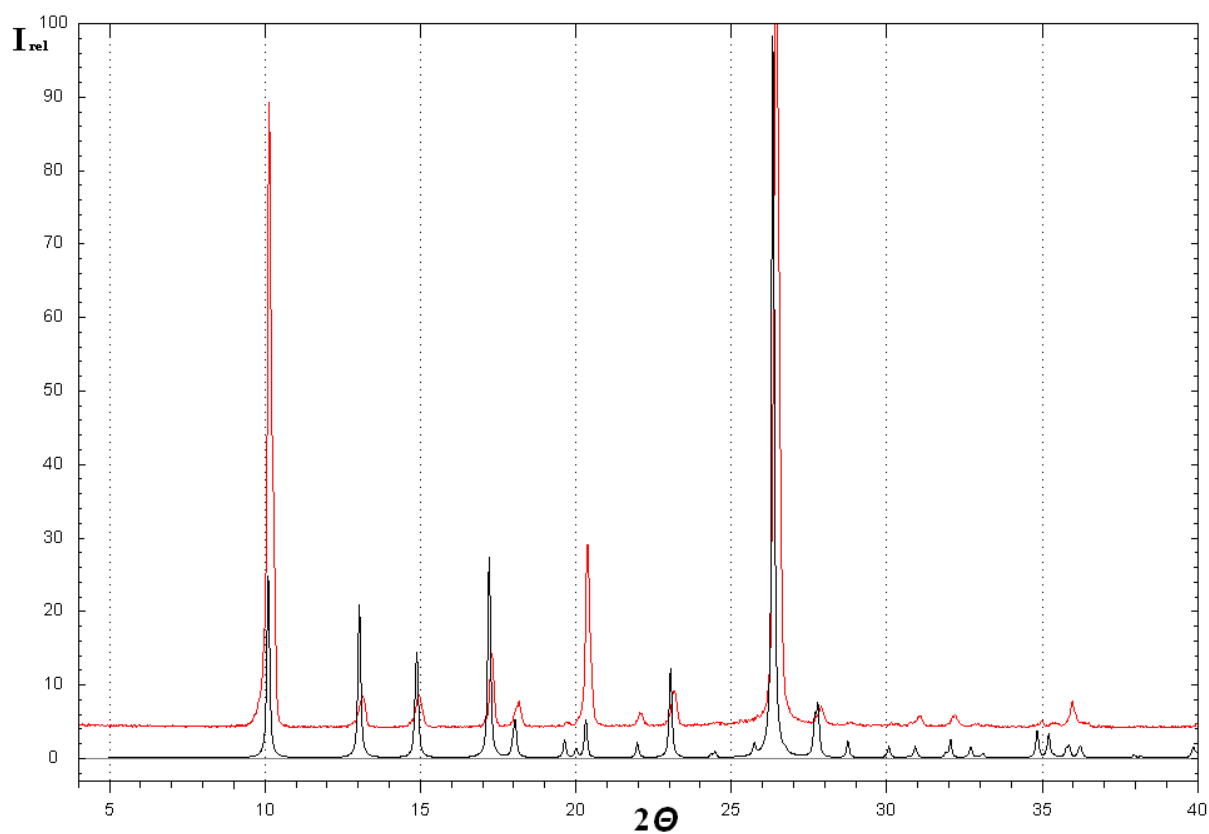
Slika VI. Usporedba difraktograma praha uzorka H_4T^{3OME} ; generirani (crno), pripravljen postupkom opisanim u poglavlju 3.3.2 (crveno)



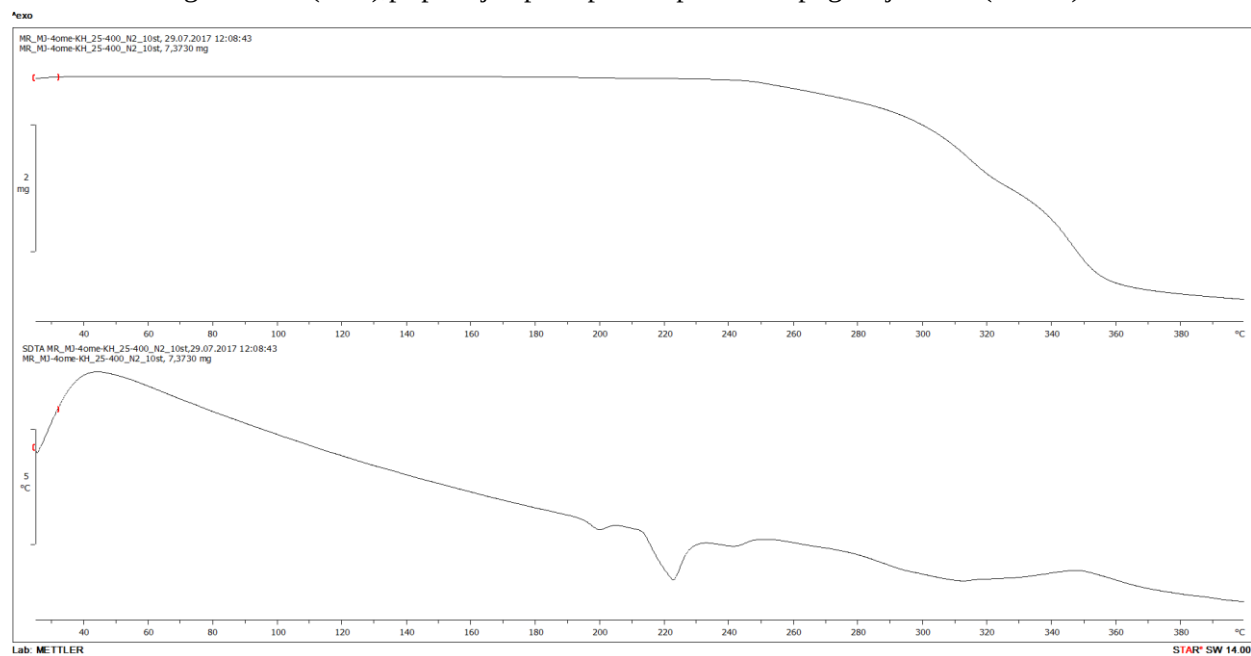
Slika VII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja H_4T^{3OME}
 Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 do 400 °C



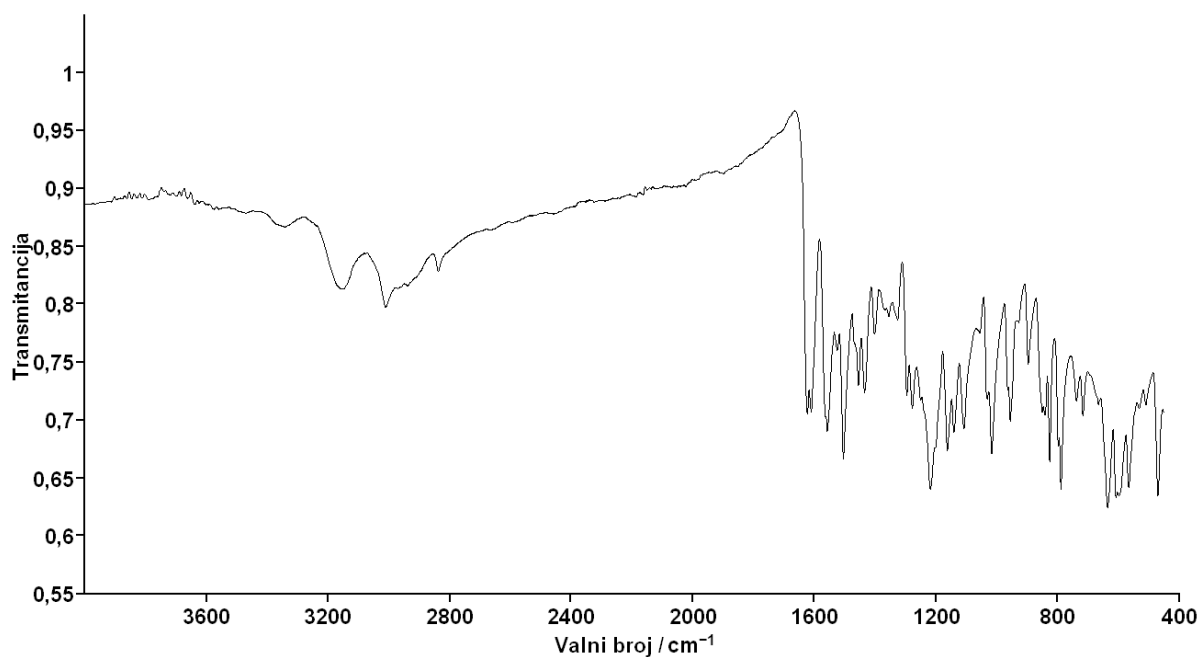
Slika VIII. IR spektar H_4L^{4OME} , pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.3.3



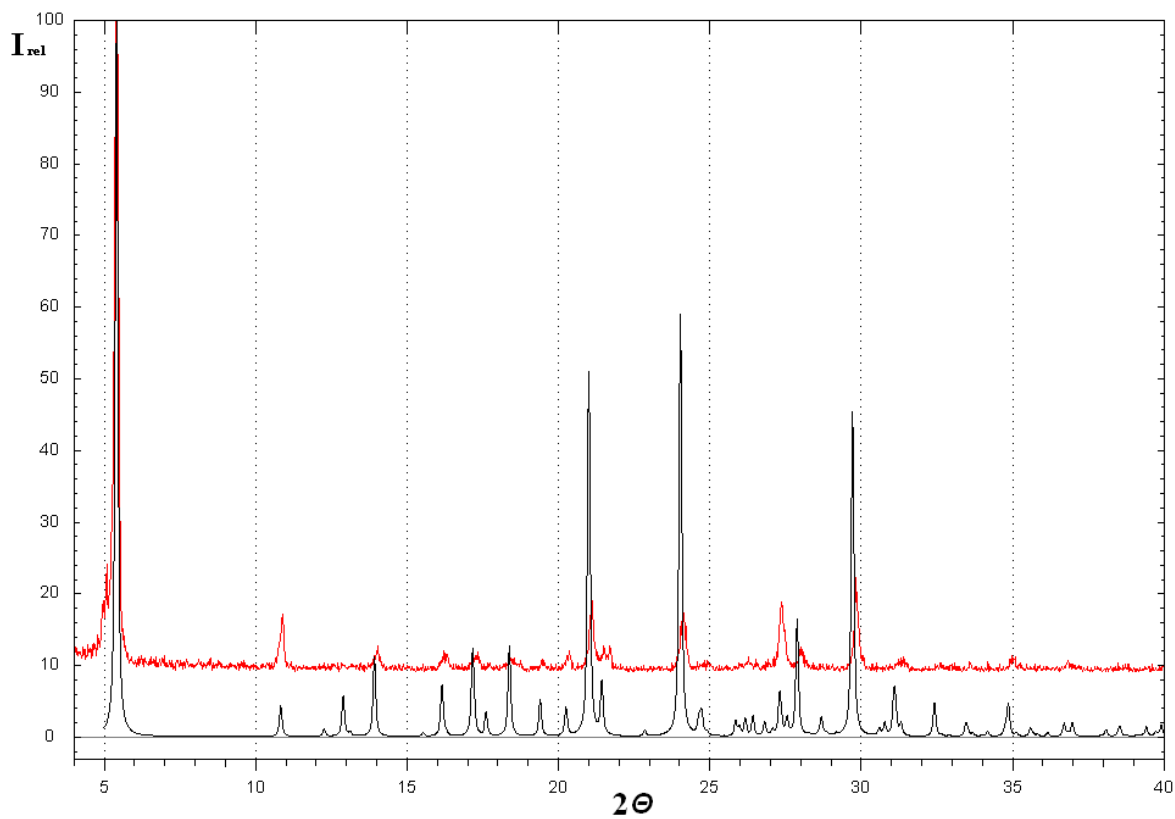
Slika IX. Usporedba difraktograma praha uzorka H_4L^{4OME} ; generirani (crno), pripravljen postupkom opisanim u poglavlju 3.3.3 (crveno)



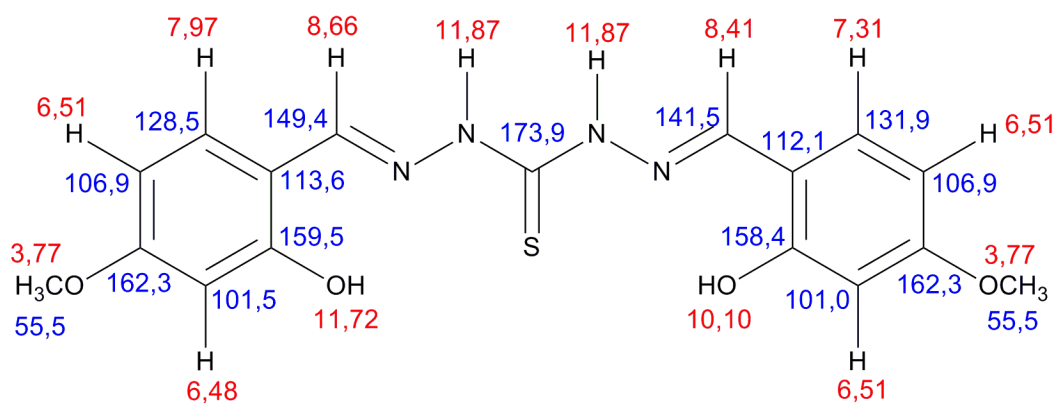
Slika X. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja H_4L^{4OME}
Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 do 400 °C



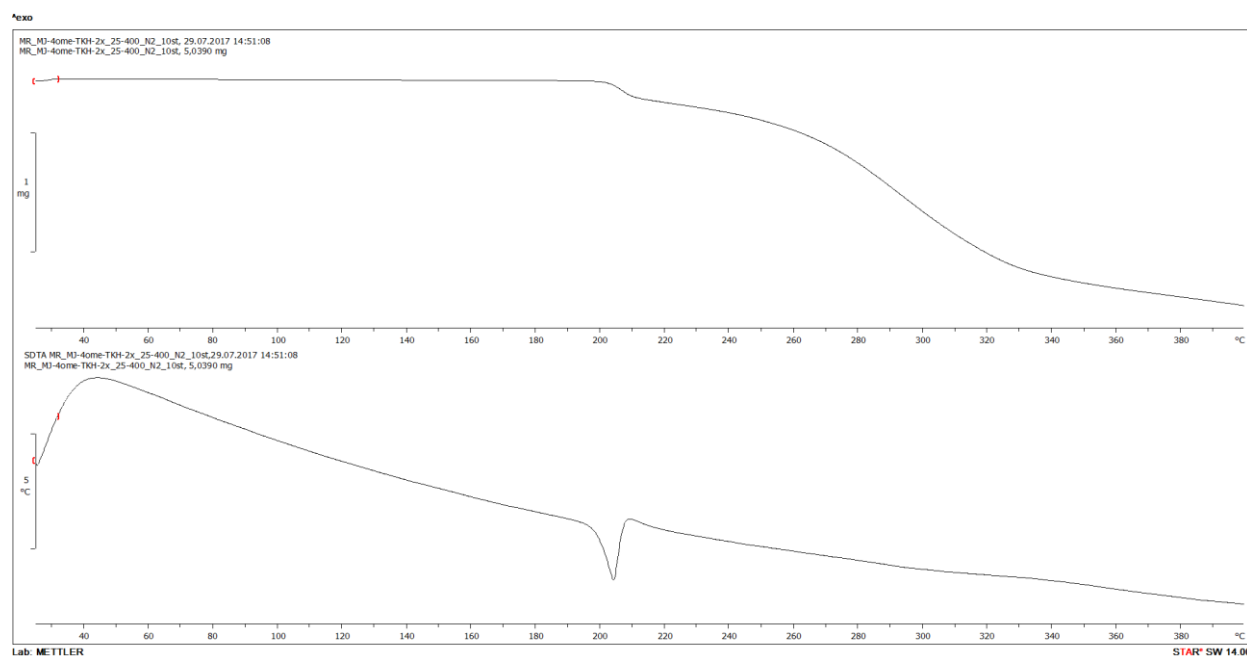
Slika XI. IR spektar H_4T^{4OME} , pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.3.4



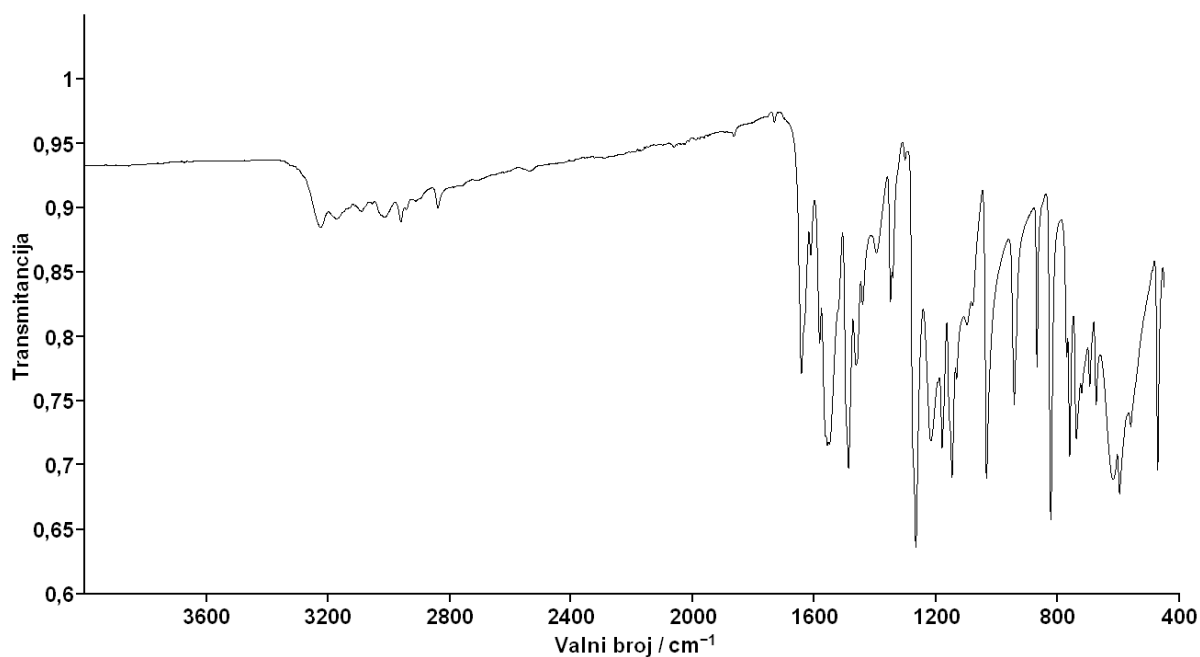
Slika XII. Usporedba difraktograma praha uzorka H_4T^{4OME} ; generirani (crno), pripravljen postupkom opisanim u poglavlju 3.3.4 (crveno)



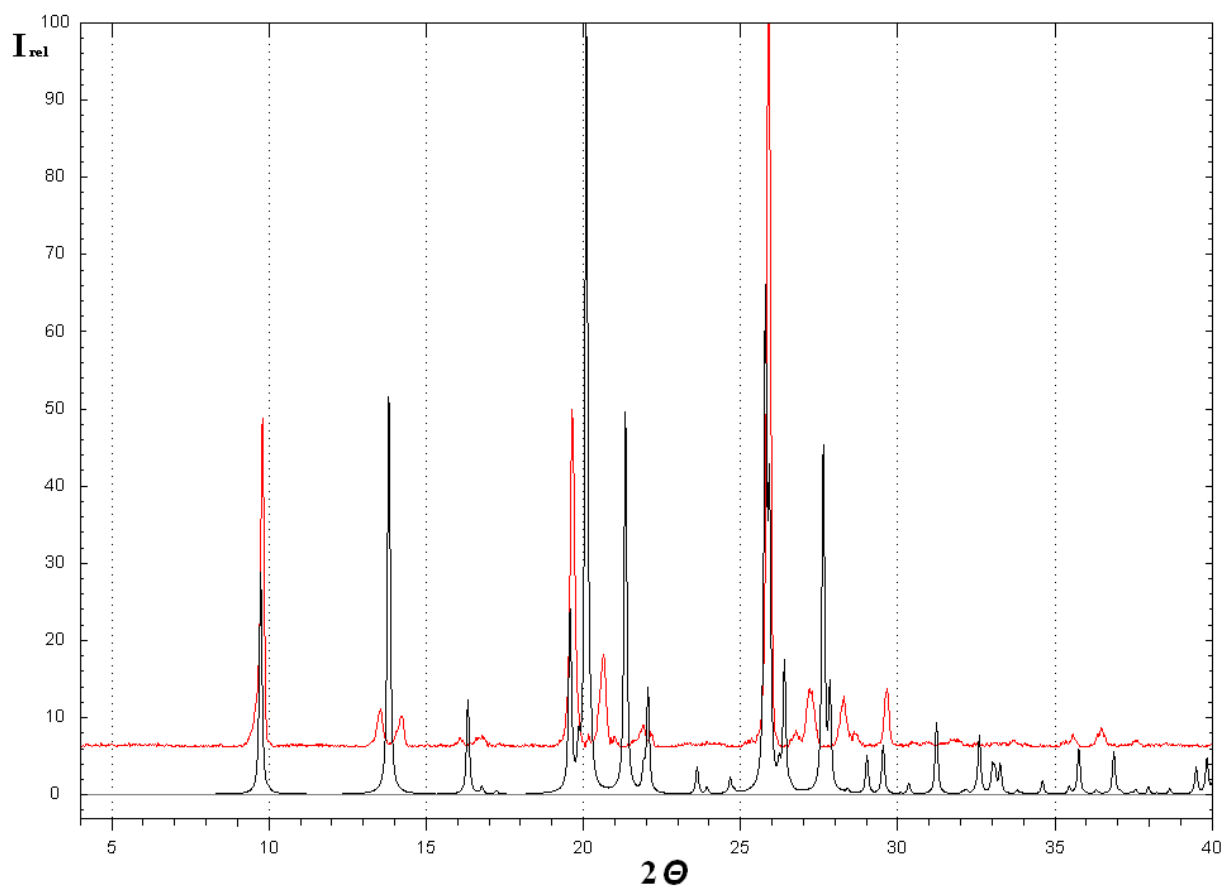
Slika XIII. Prikaz strukture sa pridruženim pomacima u ^1H NMR i ^{13}C NMR spektrima



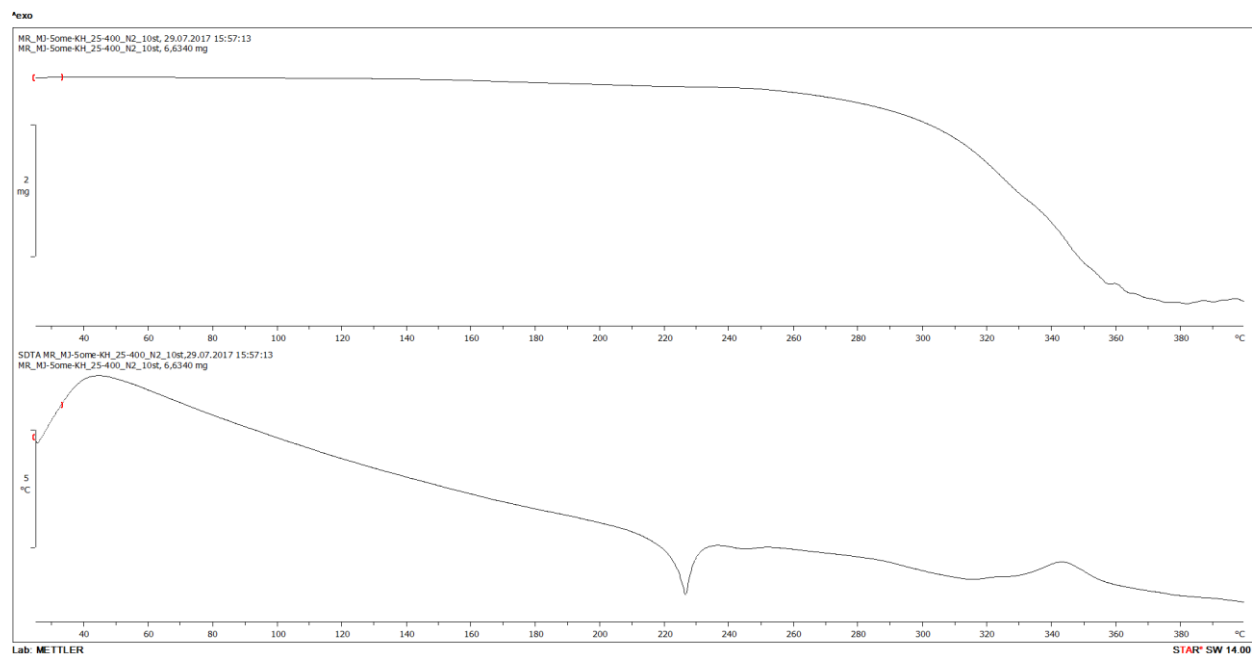
Slika XIV. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja $\text{H}_4\text{T}^{4\text{OME}}$
Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 do 400 °C



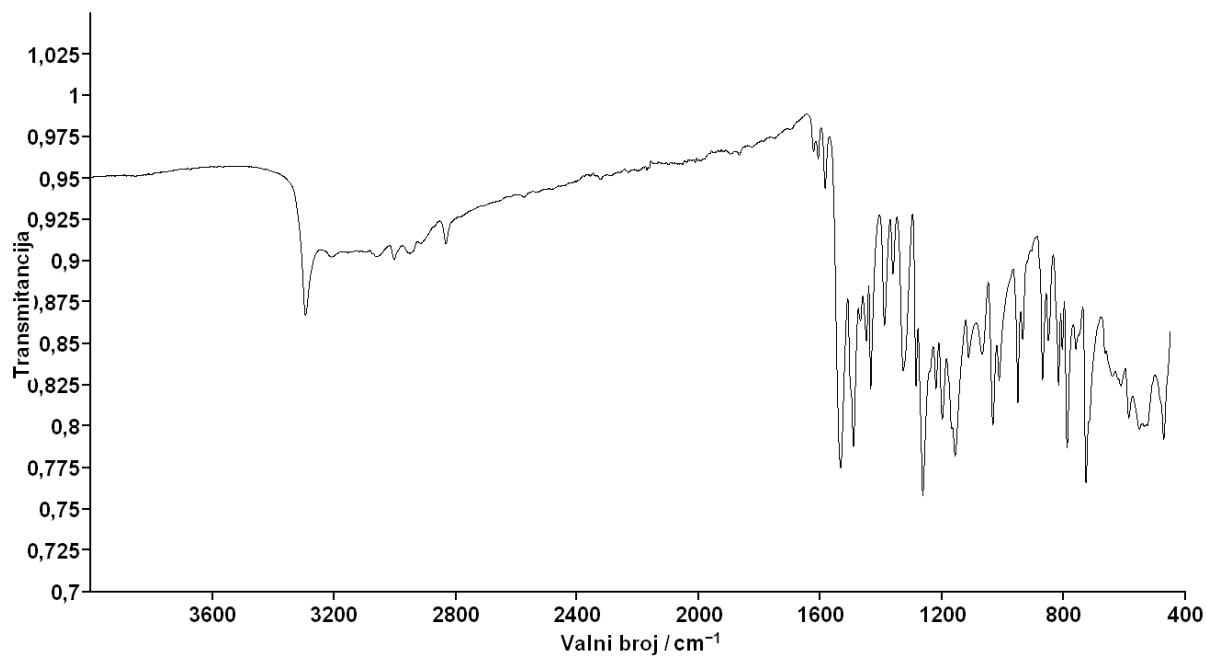
Slika XV. IR spektar H_4L^{5OME} , pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.3.5



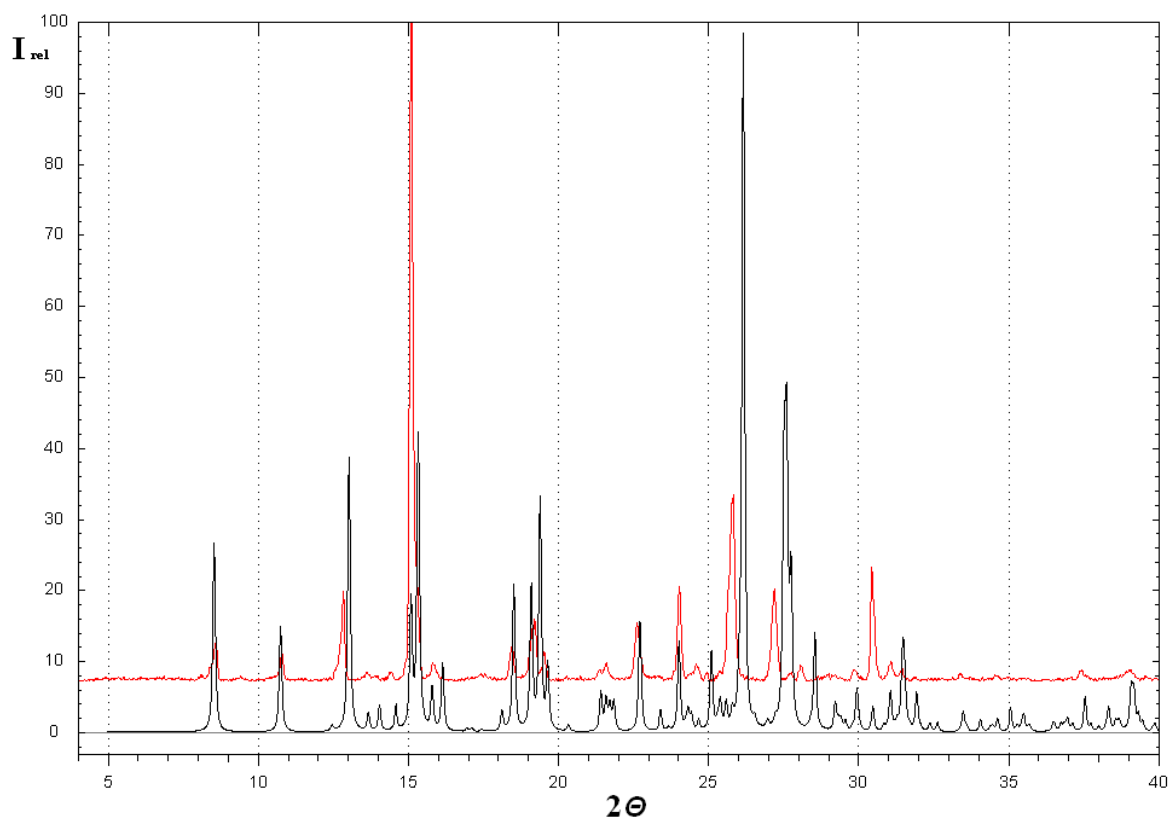
Slika XVI. Usporedba difraktograma praha uzorka H_4L^{5OME} , generirani(crno); pripravljen postupkom opisanim u poglavlju 3.3.5(crveno)



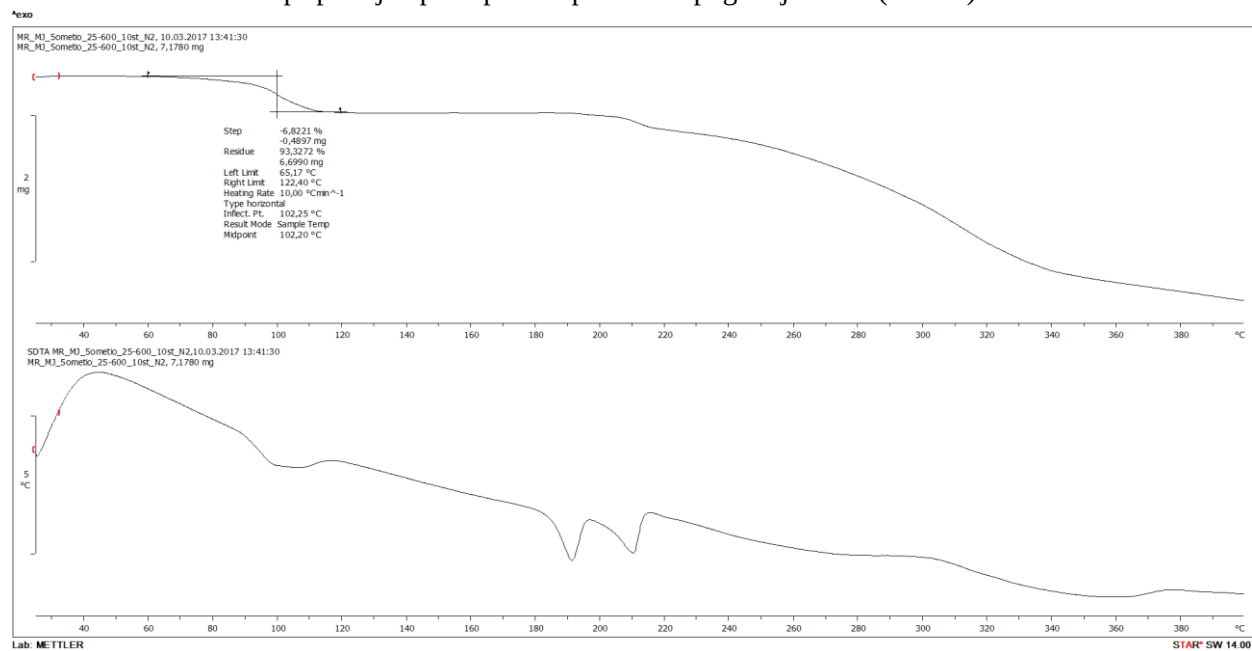
Slika XVII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja H_4L^{5OME}
 Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 do 400 °C



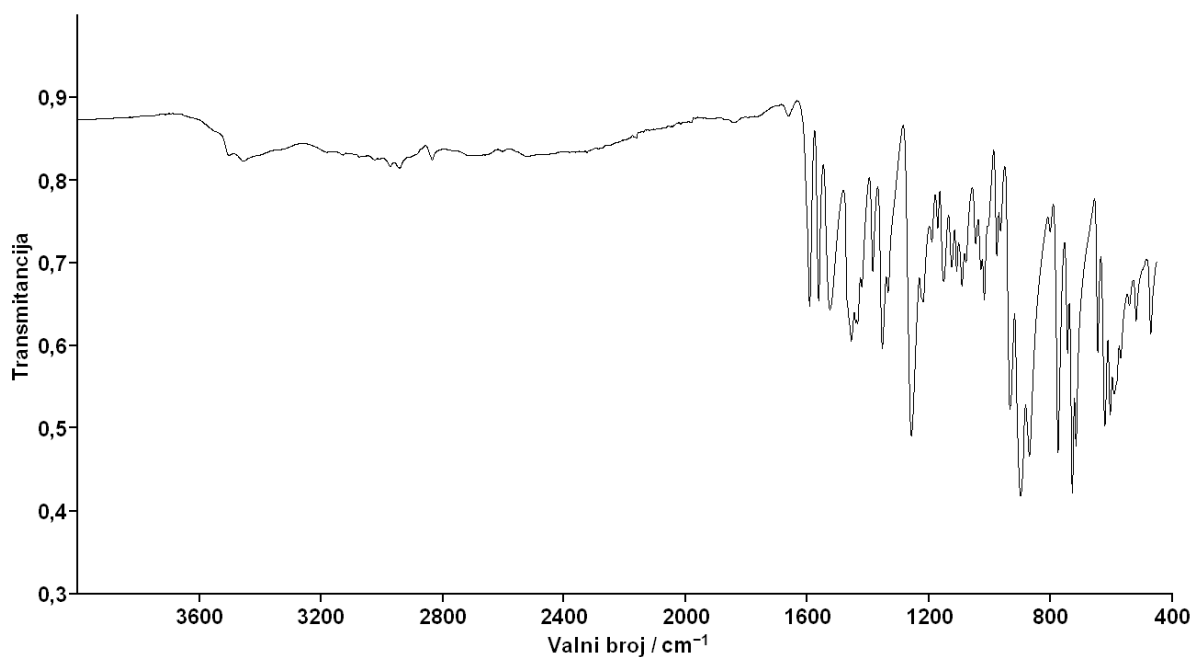
Slika XVIII. IR spektar $H_4T^{5OME} \cdot MeOH$, pripremljenog reakcijom
 opisanom u poglavlju 3.3.6



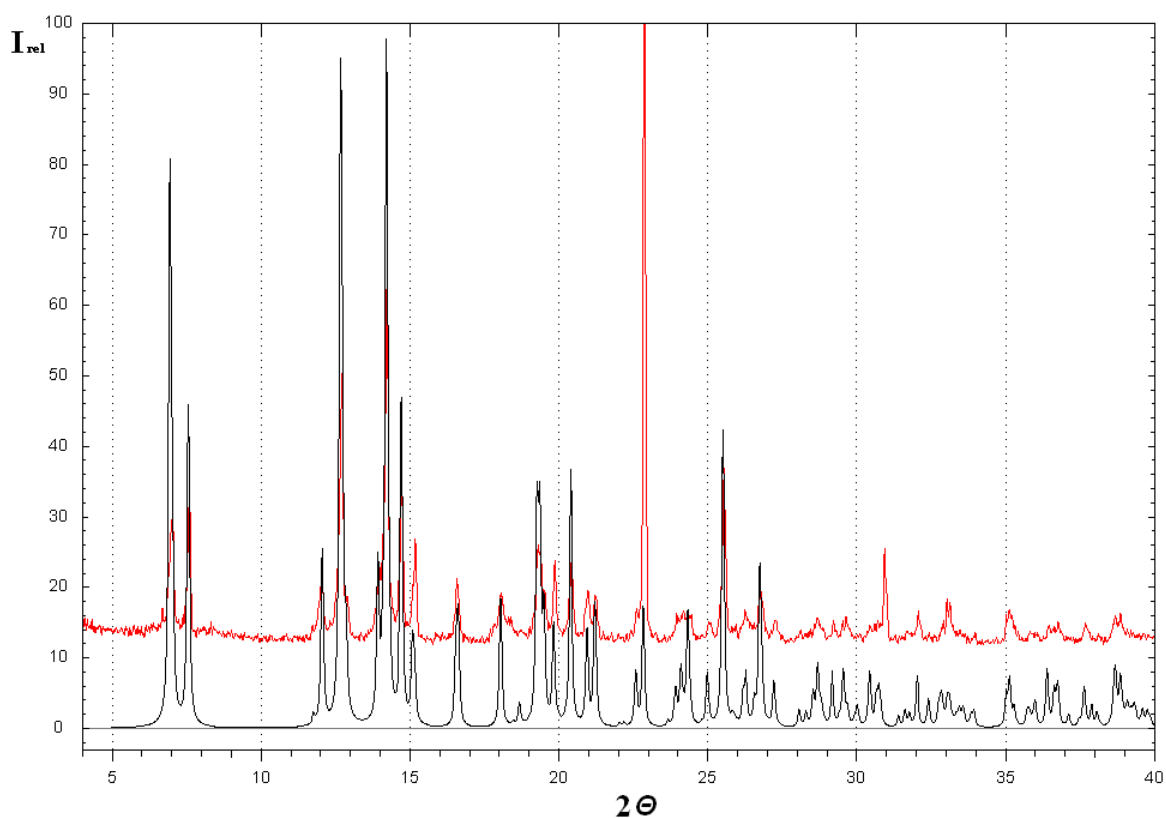
Slika XIX. Usporedba difraktograma praha uzorka $\text{H}_4\text{T}^{\text{5OME}}\cdot\text{MeOH}$; generirani (crno), pripremljen postupkom opisanim u poglavlju 3.3.6 (crveno)



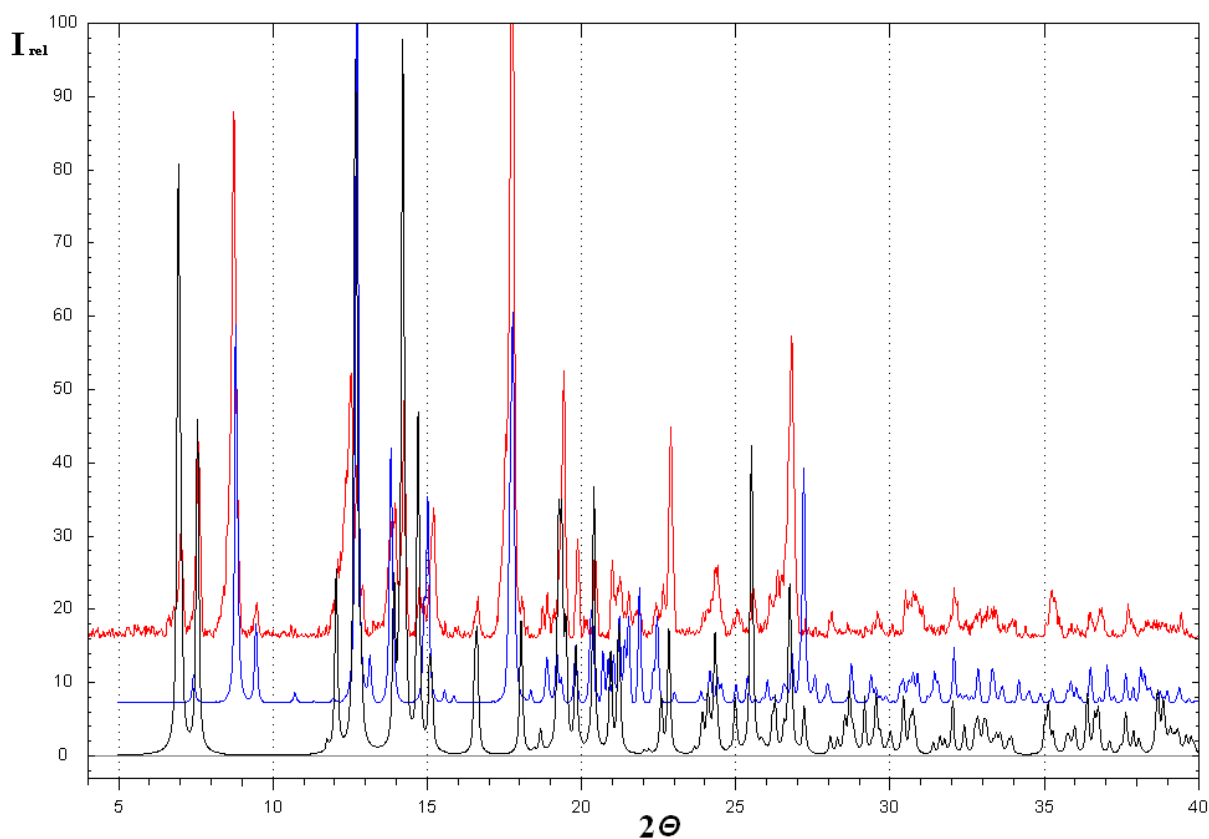
Slika XX. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja $\text{H}_4\text{T}^{\text{5OME}}$
Analiza je provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25 do 400 °C



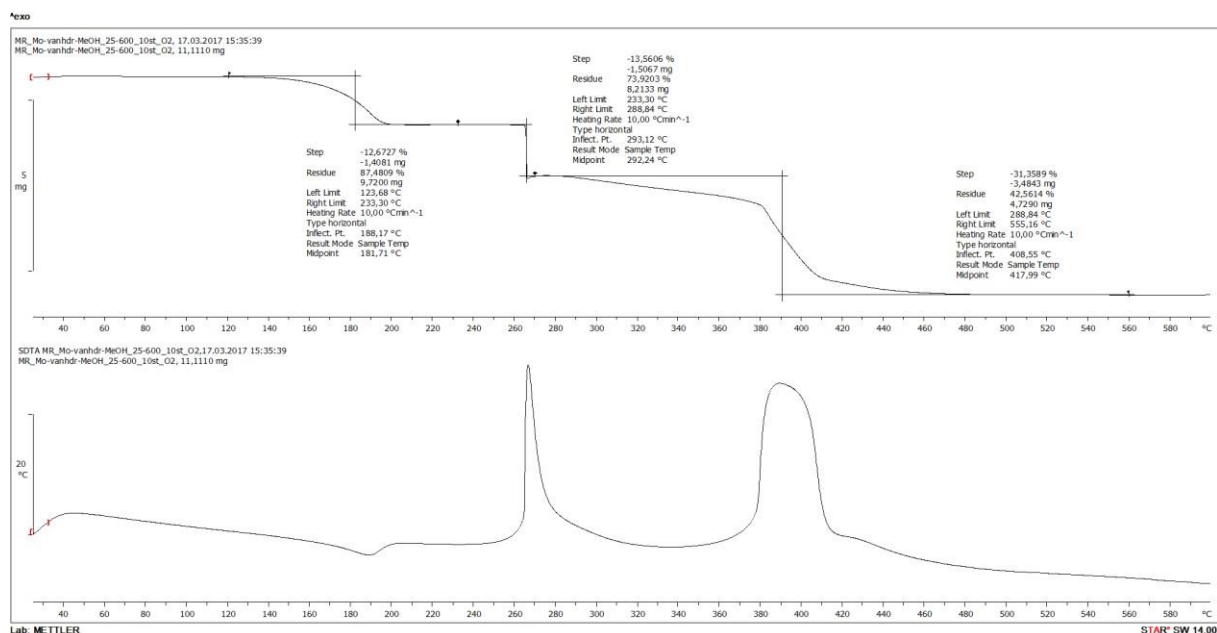
Slika XXI. IR spektar $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5\text{MeOH}$, pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.4.1



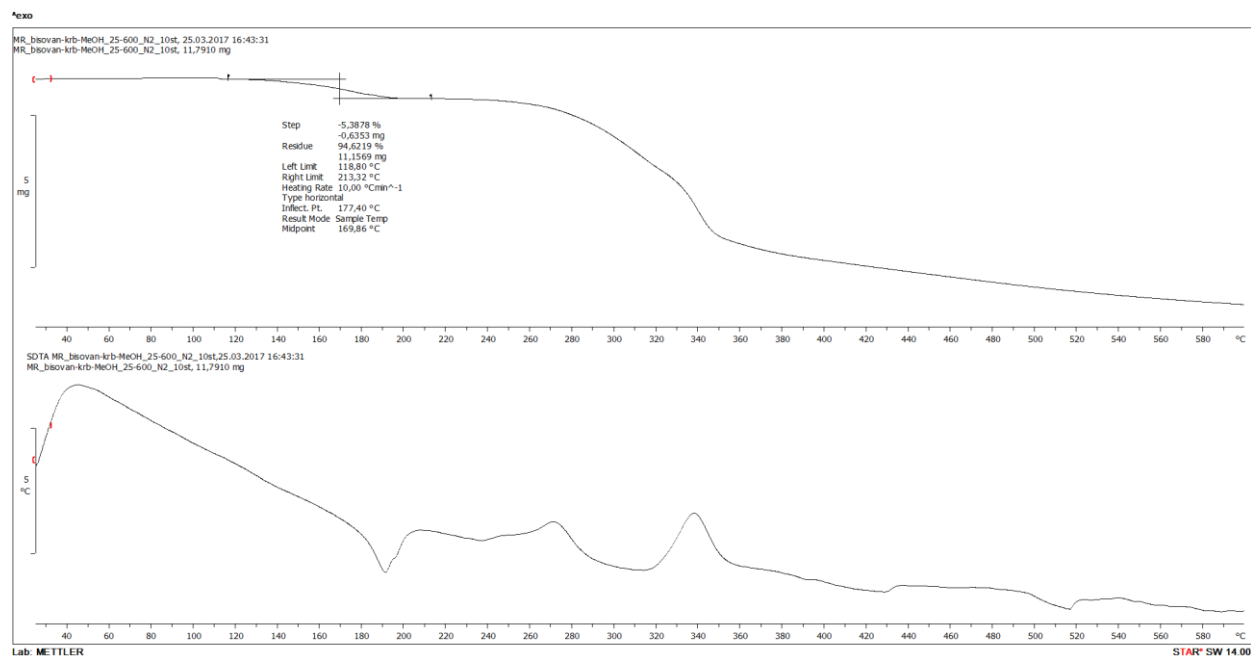
Slika XXII. Usporedba difraktograma praha uzorka $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5\text{MeOH}$; generirani (crno), pripravljen postupkom opisanim u poglavlju 3.4.1 (crveno)



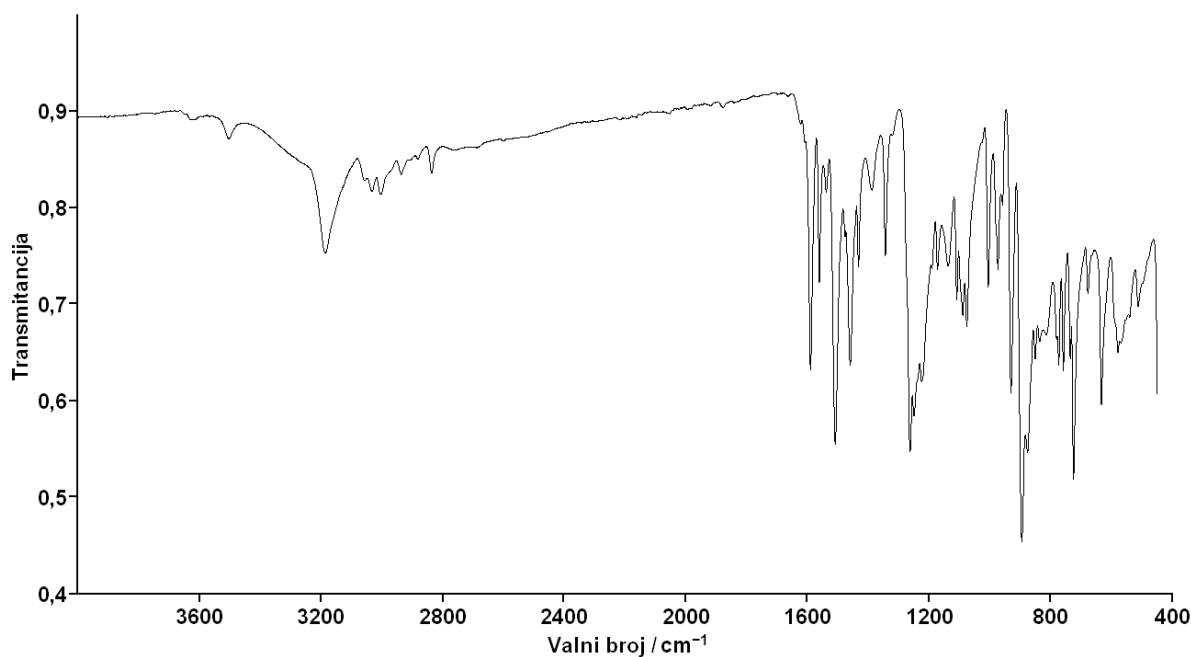
Slika XXIII. Usporedba difraktograma praha uzoraka molibdena(VI) s karbohidrazid o-van;
 generirani $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ (crno),
 generirani $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$ (plavo),
 pripravljen postupkom opisanim u poglavlju 3.4.1.(crveno)



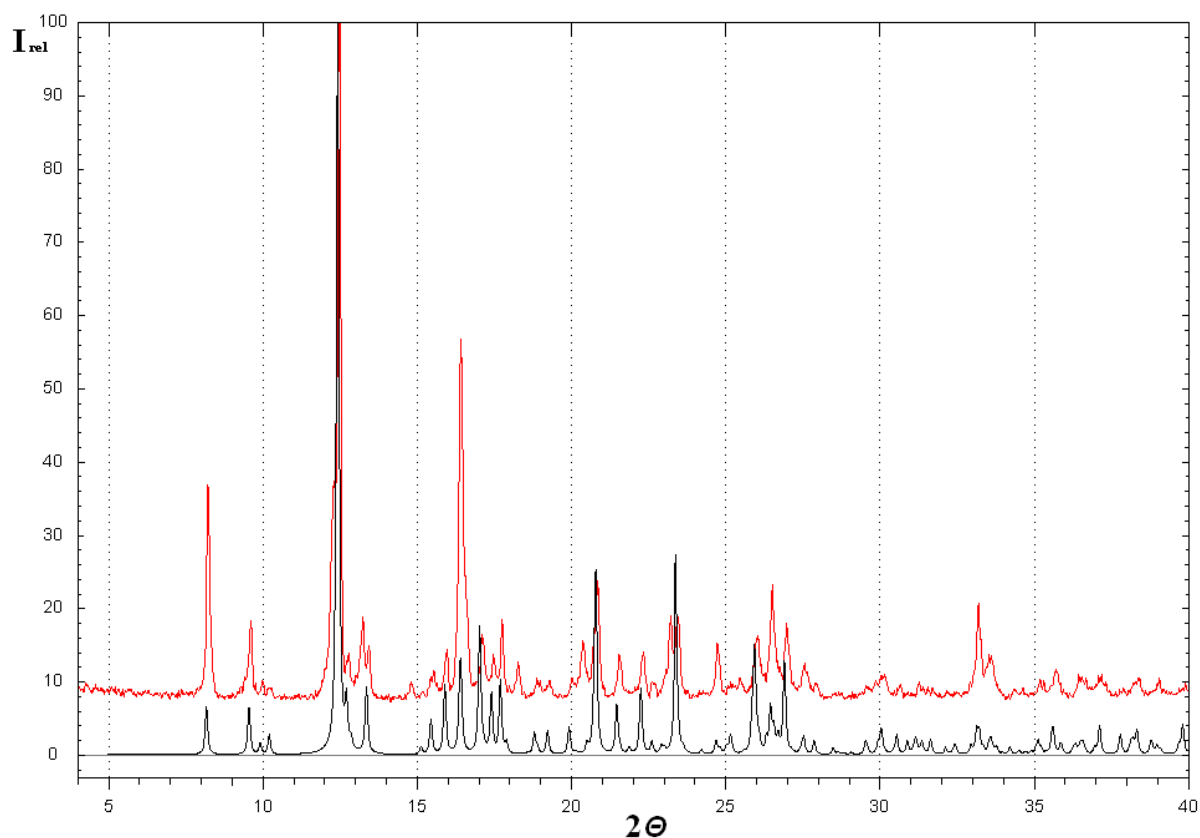
Slika XXIV. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja
 $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$.
 Analiza je provedena u temperaturnom području od 25 do 600 °C



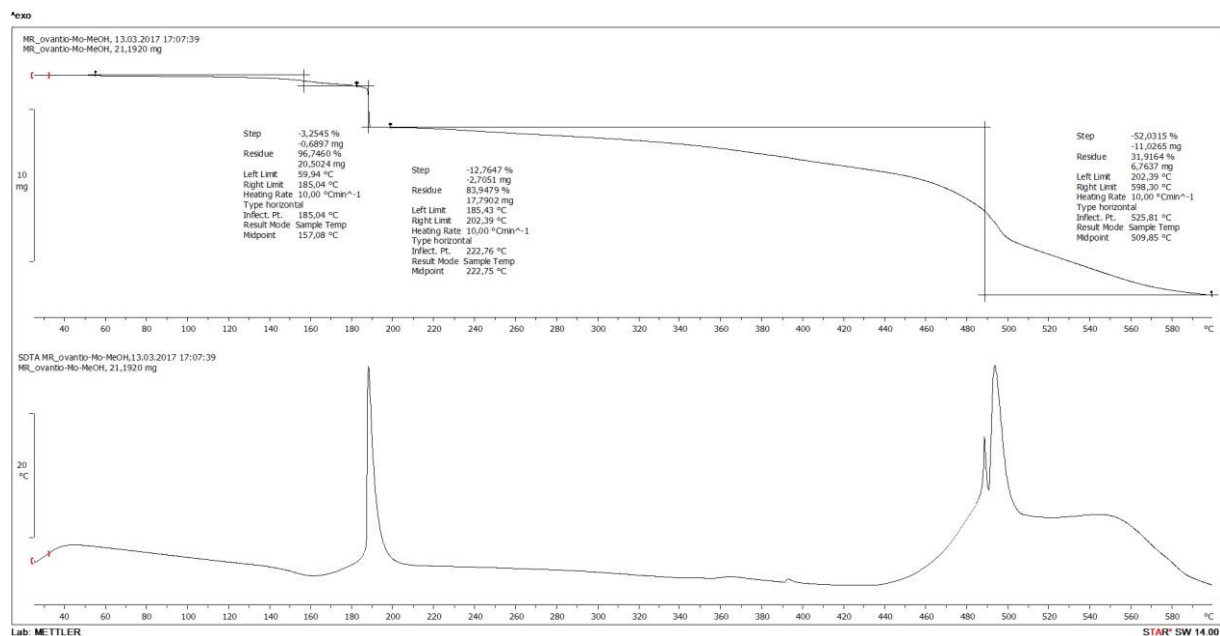
Slika XXV. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) kompleksnog spoja
 $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$
 Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od 25 do 600 °C



Slika XXVI. IR spektar $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$ pripravljenog reakcijom
 opisanom u poglavlju 3.4.2

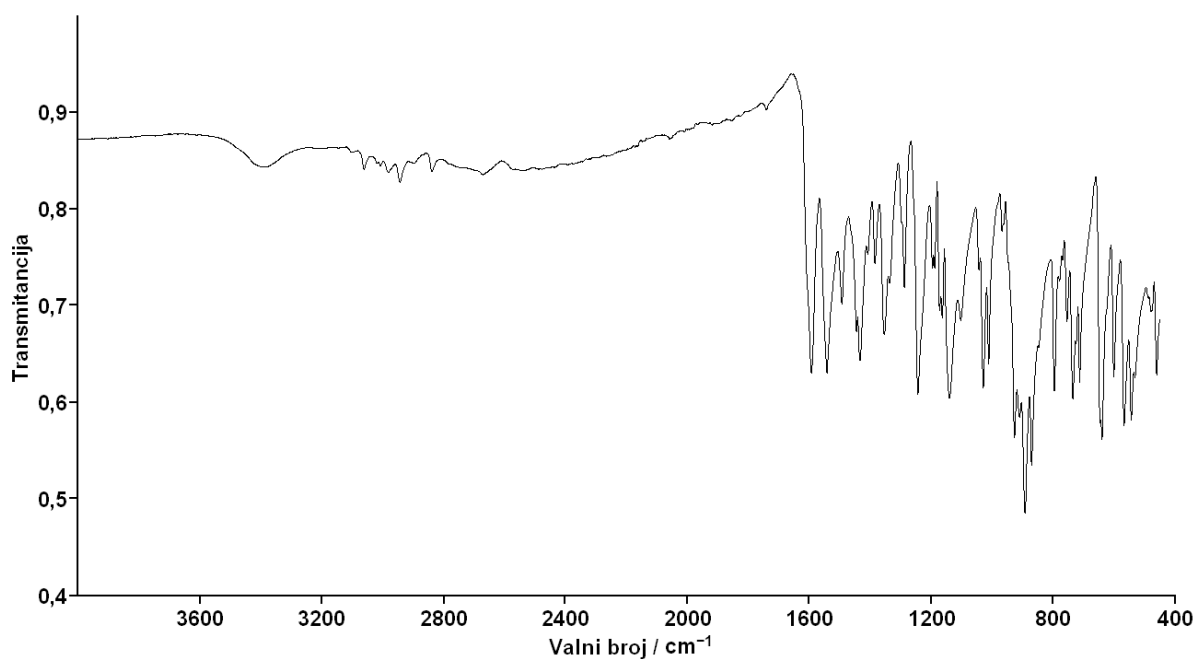


Slika XXVII. Usporedba difraktograma praha uzorka $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$; generirani (crno), pripremljen postupkom opisanim u poglavlju 3.4.2 (crveno)

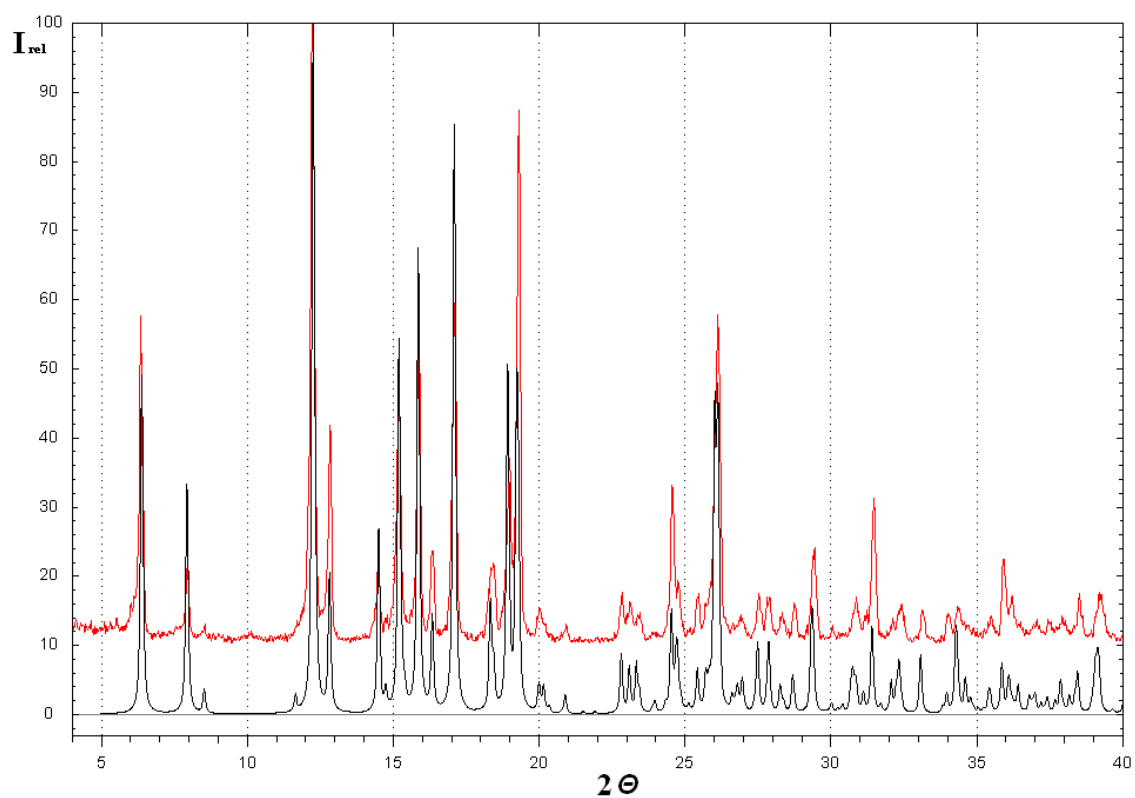


Slika XXVIII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})]$.

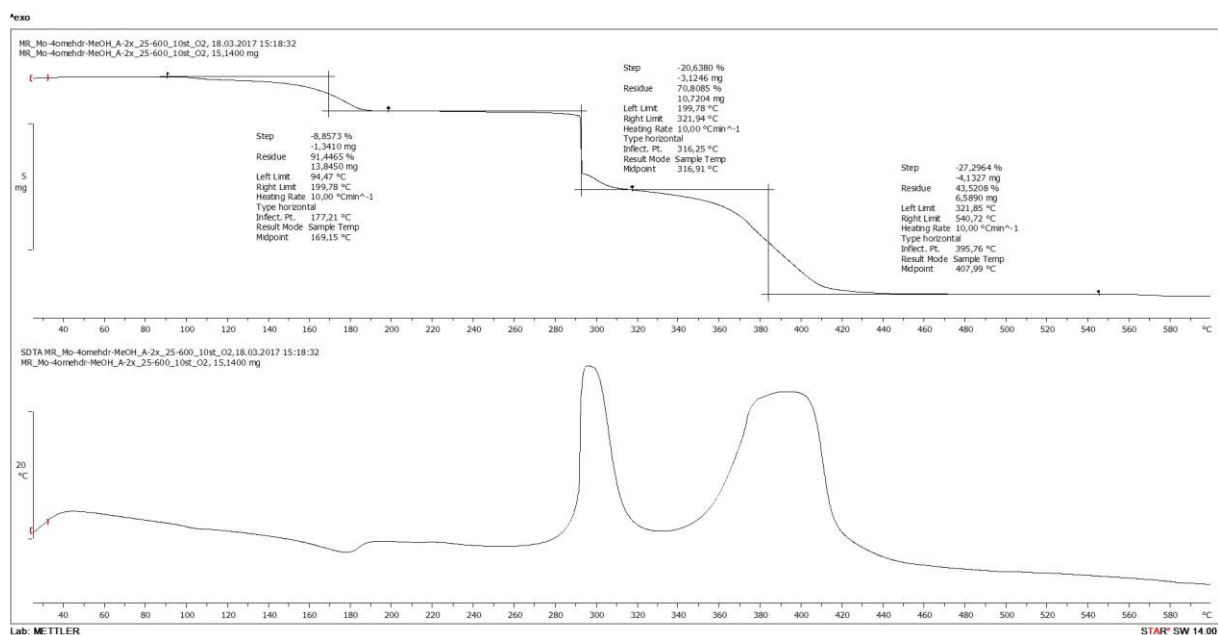
Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od 25 do 600 °C



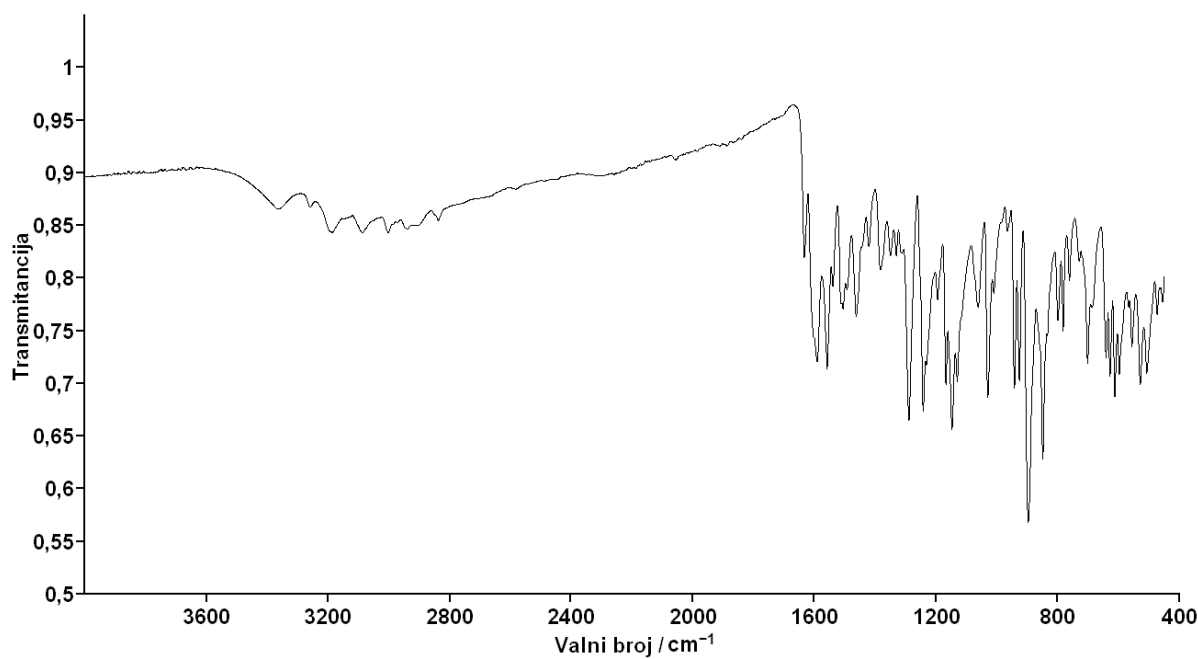
Slika XXIX. IR spektar $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$, pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.4.3



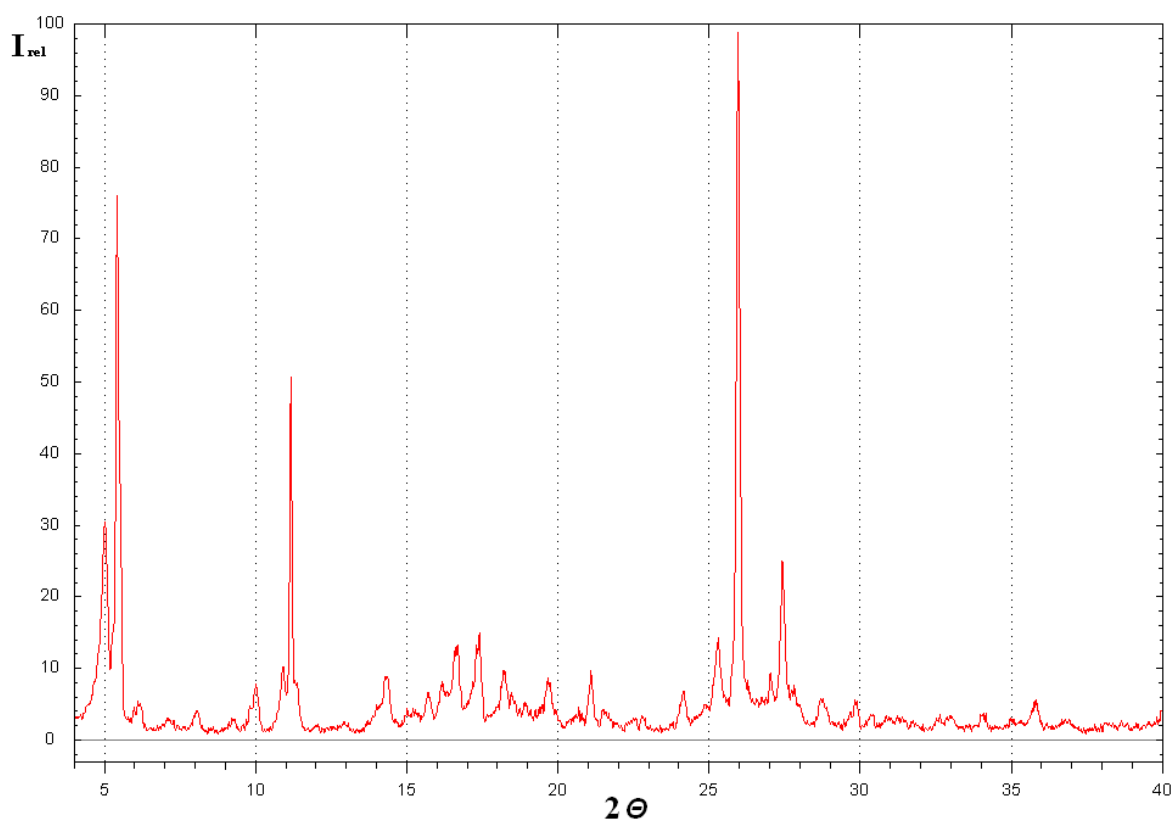
Slika XXX. Usporedba difraktograma praha uzorka $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$; generirani (crno), pripravljen postupkom opisanim u poglavlju 3.4.3 (crveno)



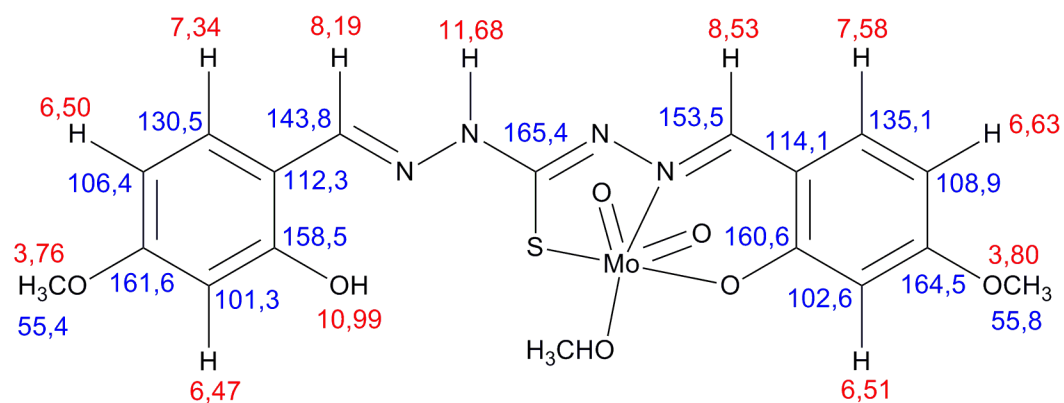
Slika XXXI. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$ Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od 25 do 600 °C



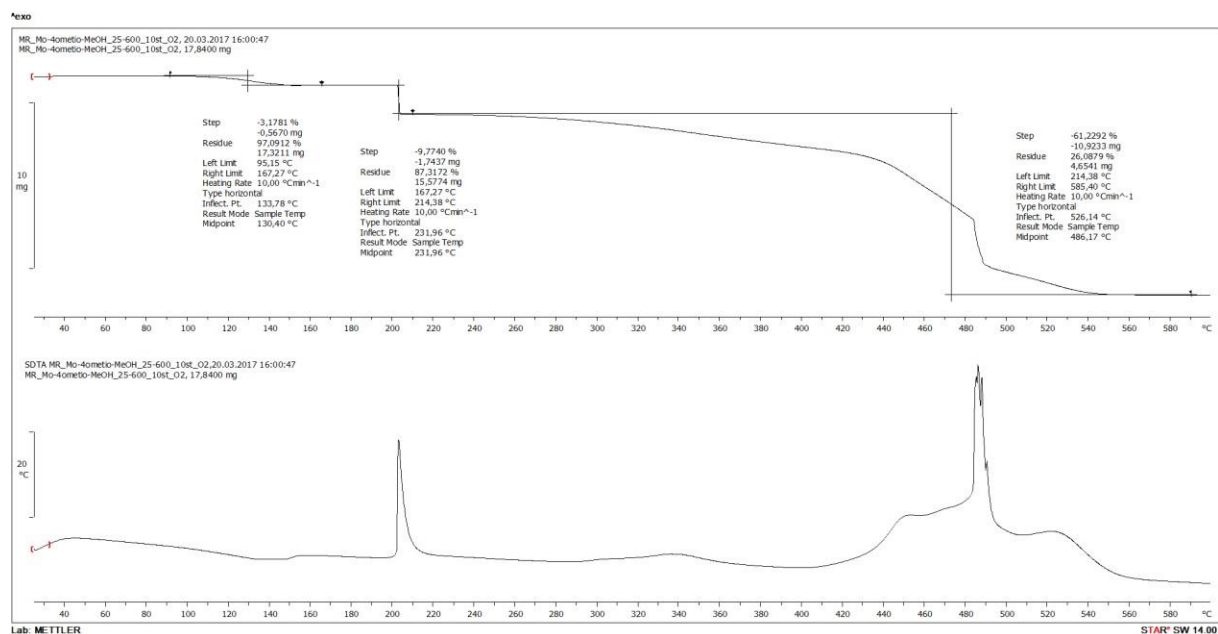
Slika XXXII. IR spektar $[(\text{MoO}_2)_2(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]$, pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.4.4



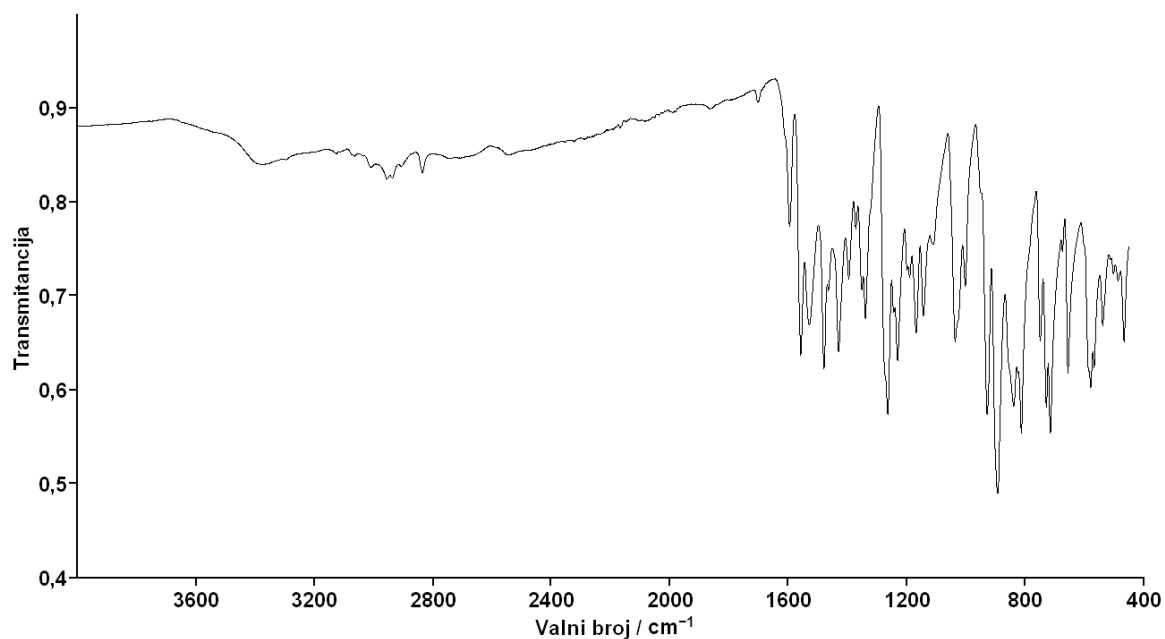
Slika XXXIII. Usporedba difraktograma praha uzorka $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]$, pripremljen postupkom opisanim u poglavlju 3.4.4



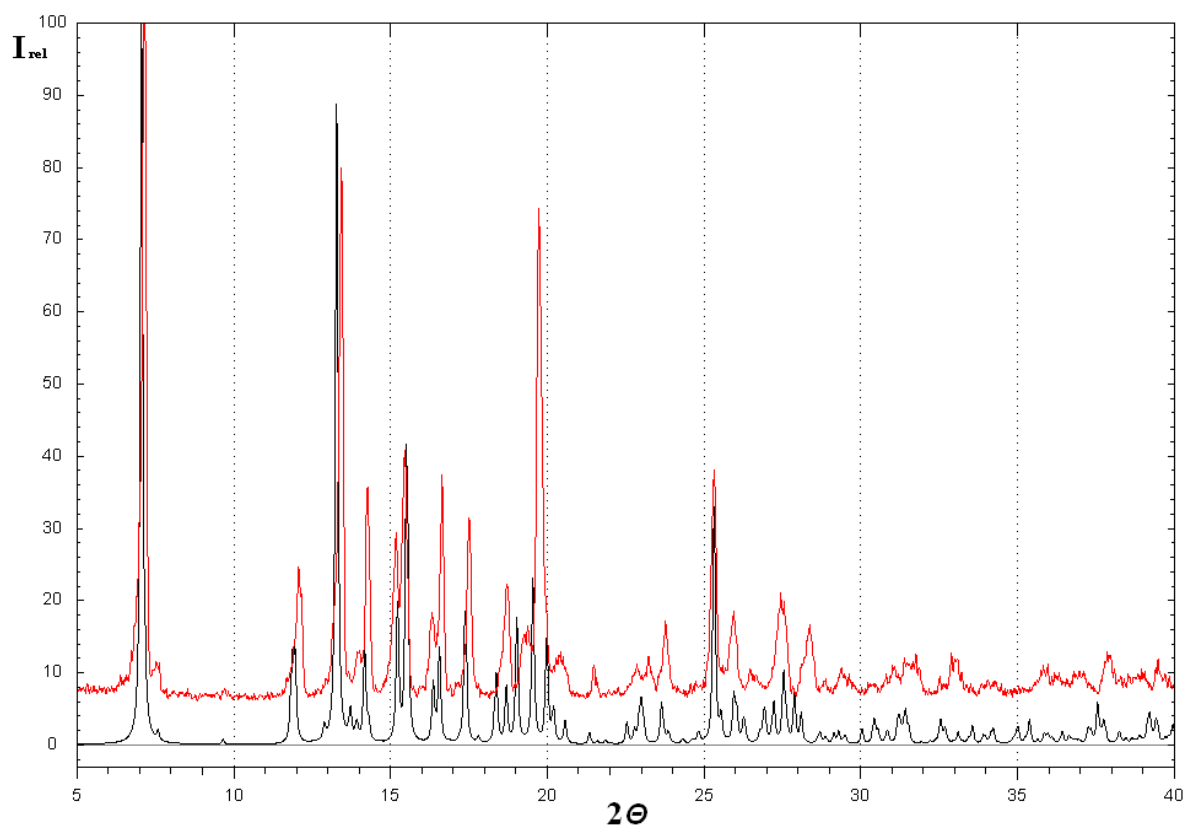
Slika XXXIV. Prikaz strukture $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]$ sa pridruženim pomacima u ^1H NMR(crveno) i ^{13}C NMR(plavo) spektrima



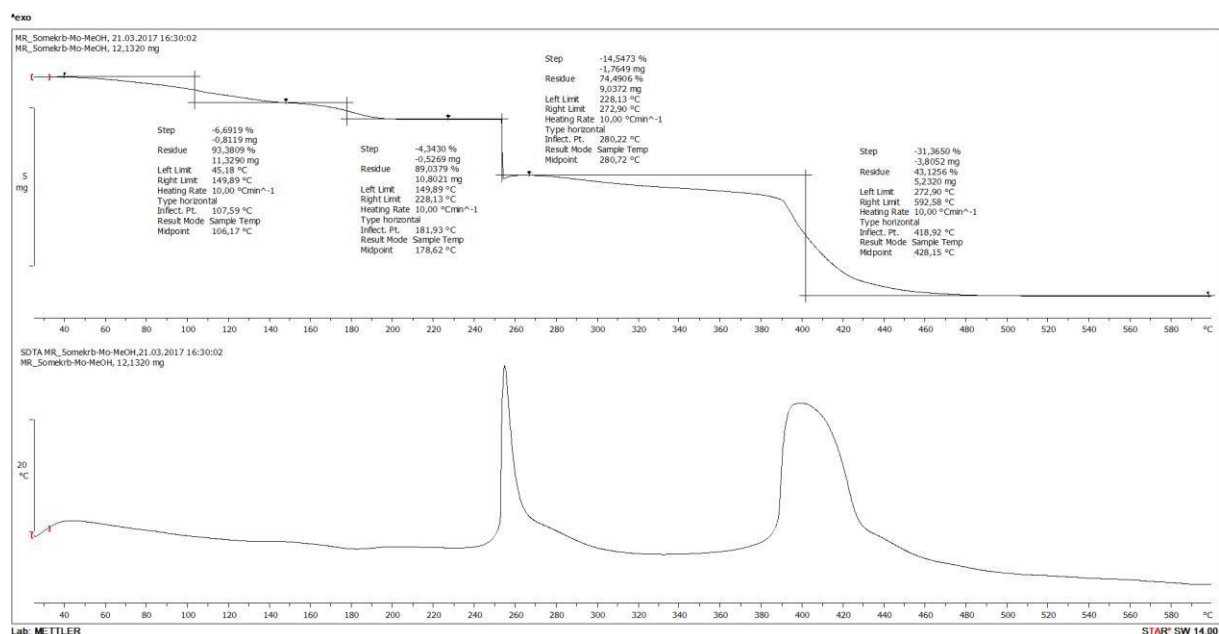
Slika XXXV. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje)
 $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})]$, Analiza je provedena u struji kisika u
 temperaturnom području od 25 do 600 °C



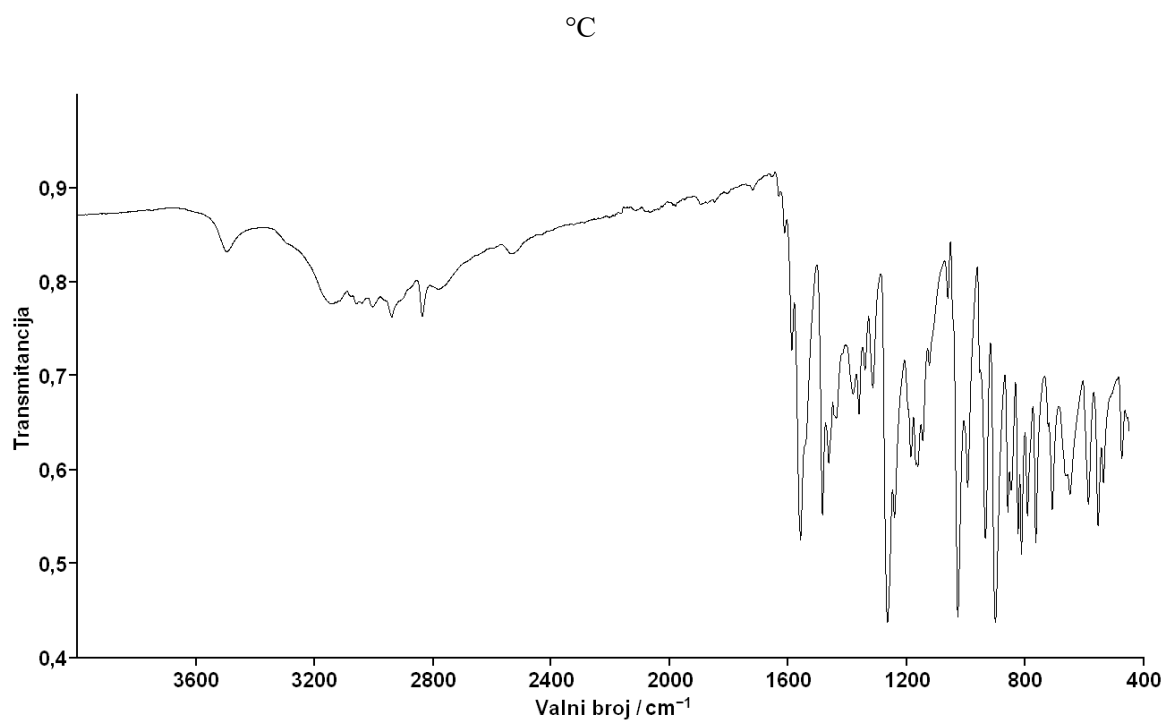
Slika XXXVI. IR spektar $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$, pripravljenog reakcijom
 opisanom u poglavlju 3.4.5



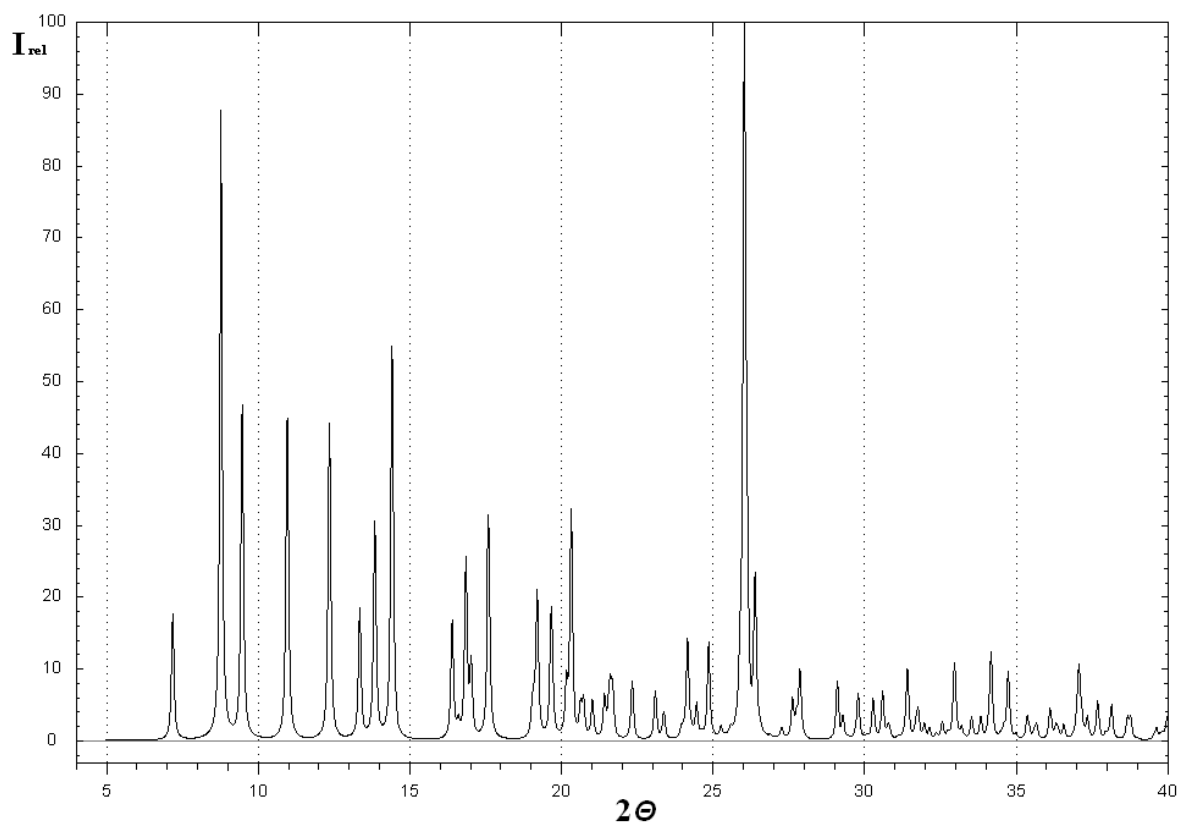
Slika XXXVII. Usporedba difraktograma praha uzorka $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$; generirani(crno), pripravljen postupkom opisanim u poglavlju 3.4.5(crveno)



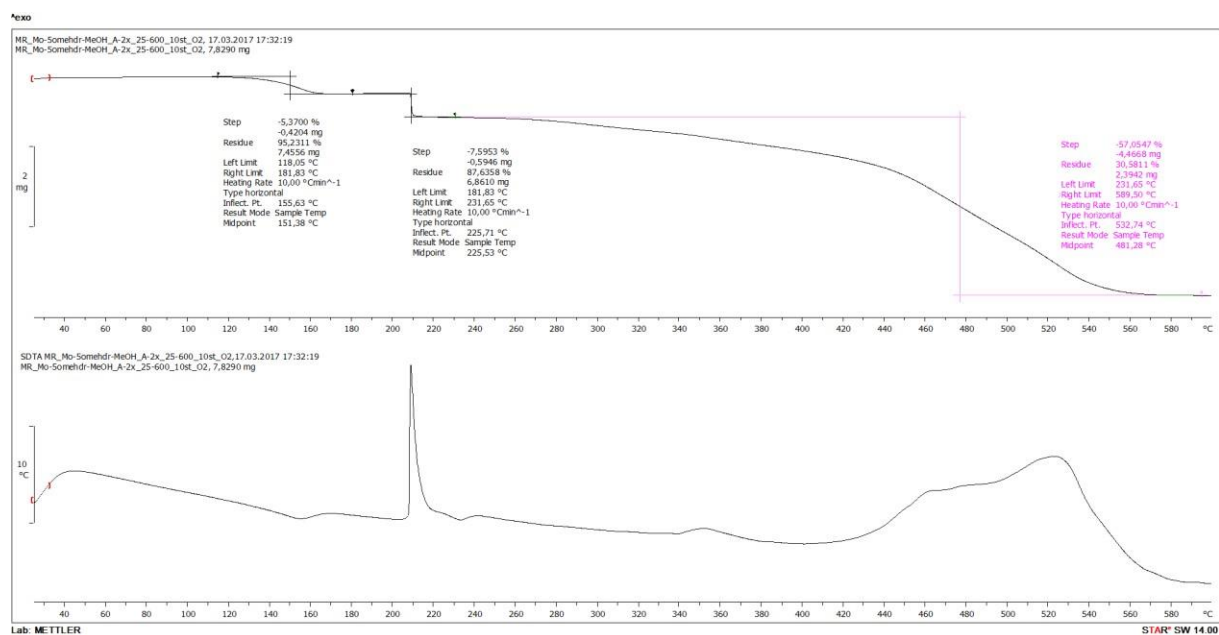
Slika XXXVIII. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$
Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od 25 do 600



Slika XXXIX. IR spektar $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OMe}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$, pripravljenog reakcijom opisanom u poglavlju 3.4.6

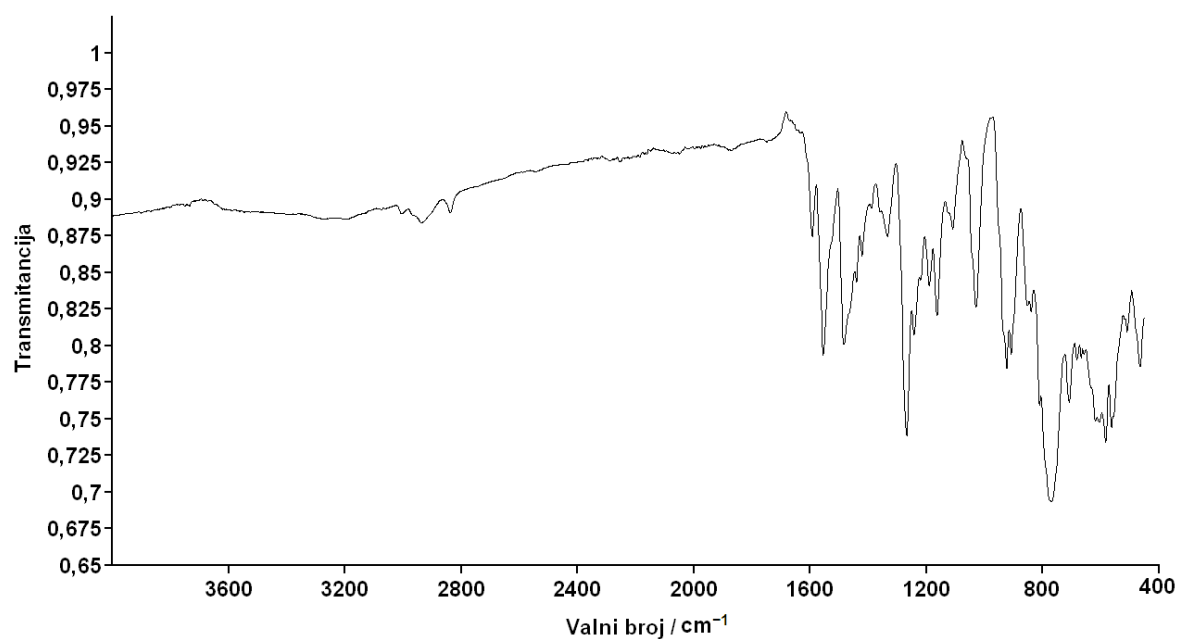


Slika XL. Usporedba difraktograma praha uzorka $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OMe}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$

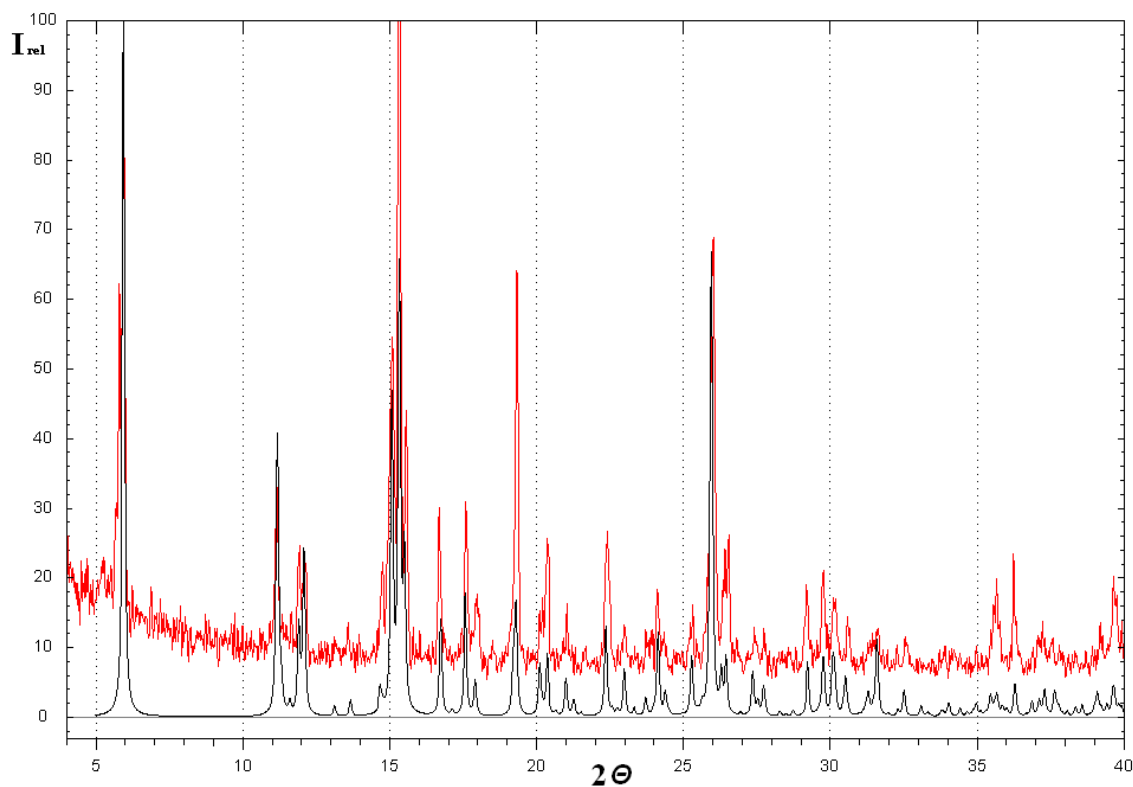


Slika XLI. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) spoja
 $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$.

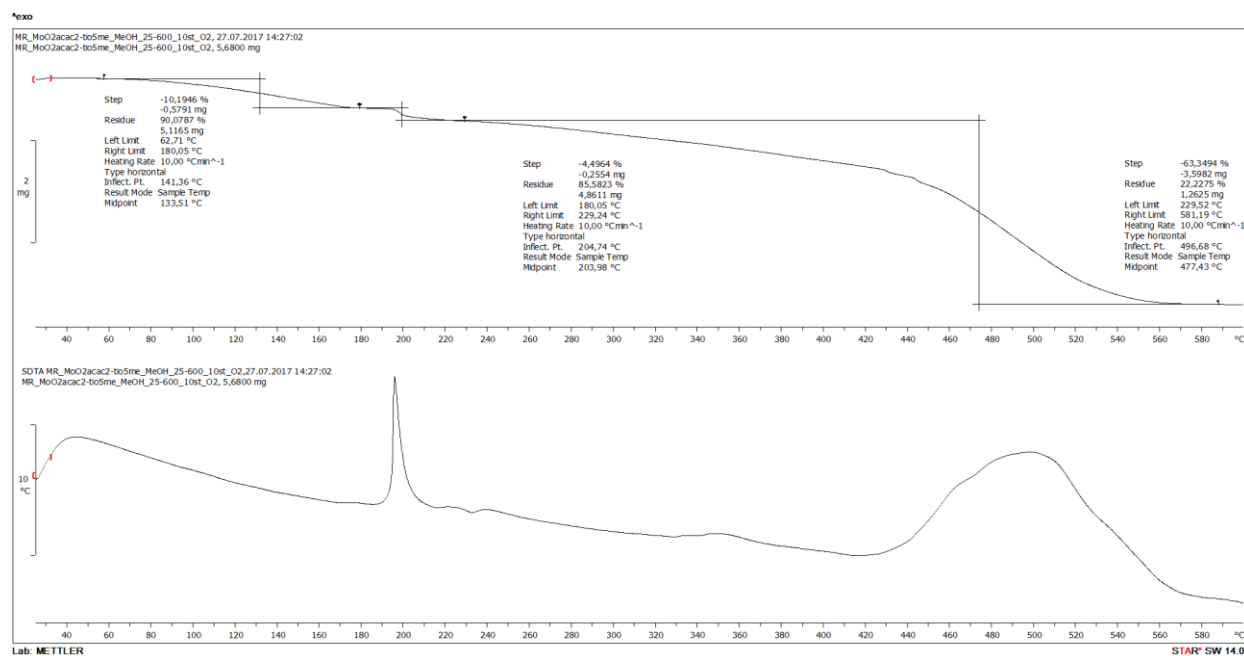
Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od 25 do 600 °C



Slika XLII. IR spektar $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

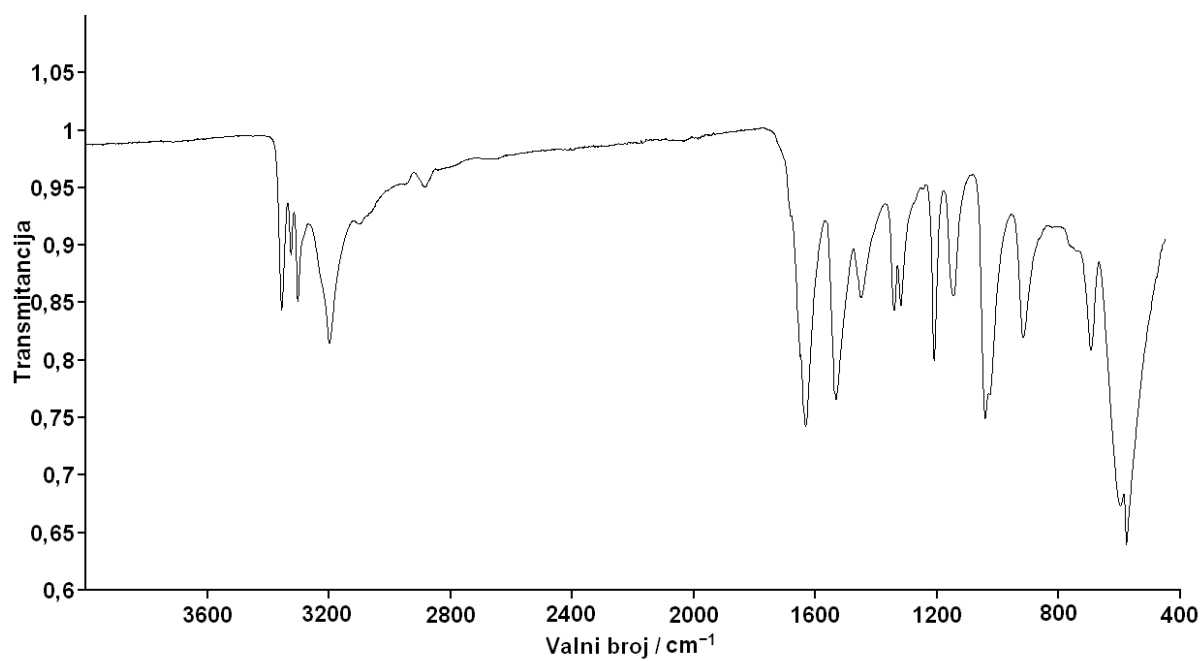


Slika XLIII. Usporedba difraktograma praha uzorka $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$; generirani (crno); pripravljeni postupkom opisanim pod 3.4.6 (crveno)

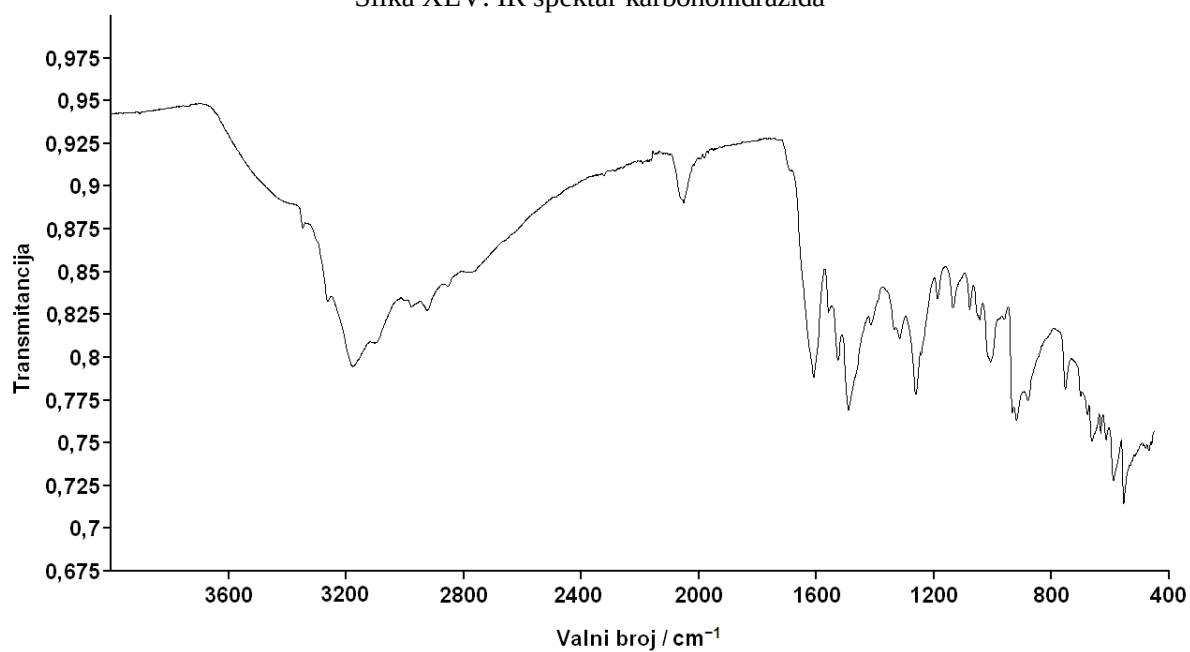


Slika XLIV. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

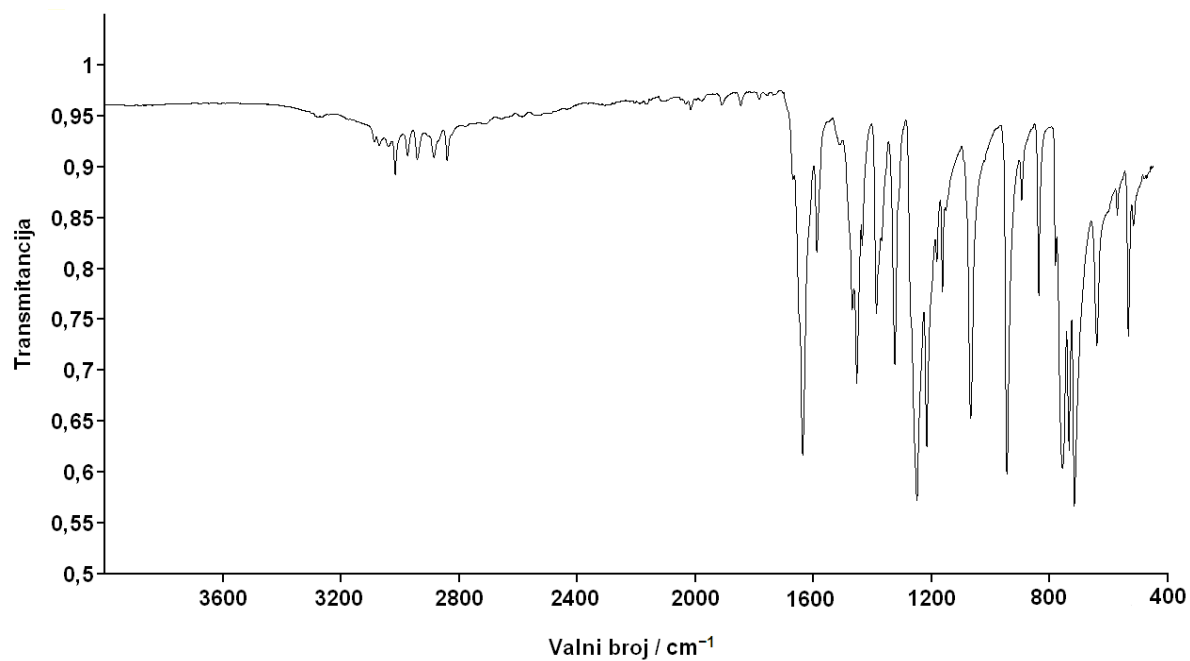
Analiza je provedena u struji kisika u temperaturnom području od 25 do 600 °C



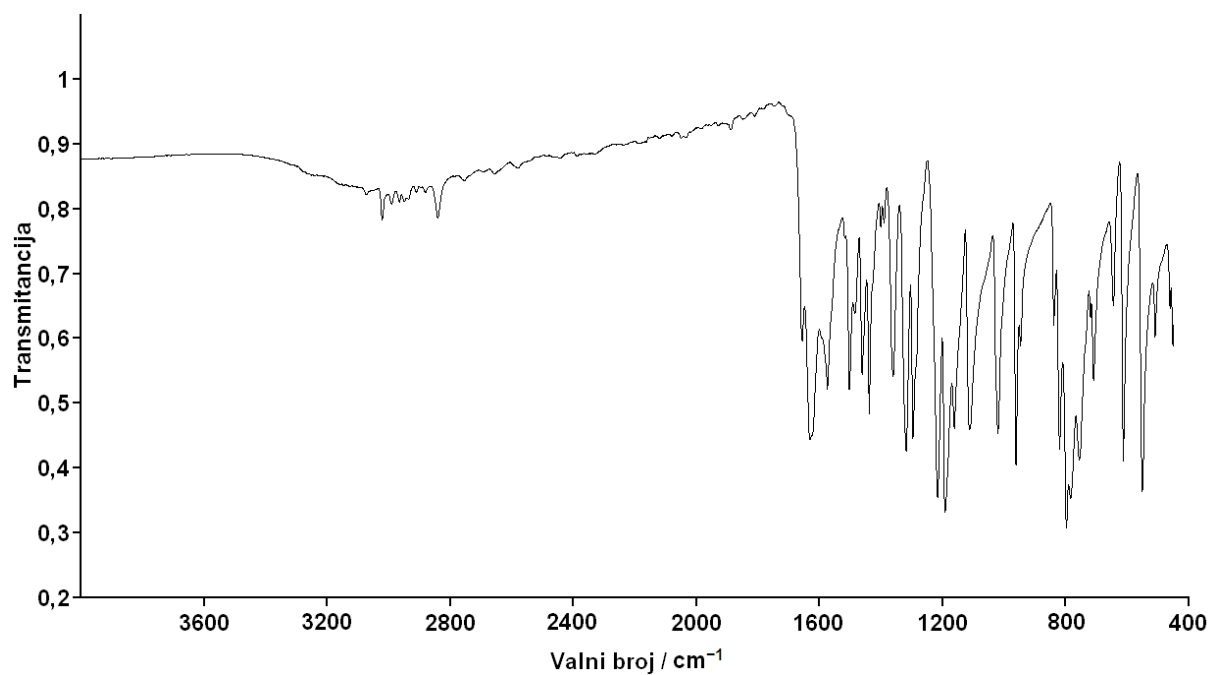
Slika XLV. IR spektar karbonohidrazida



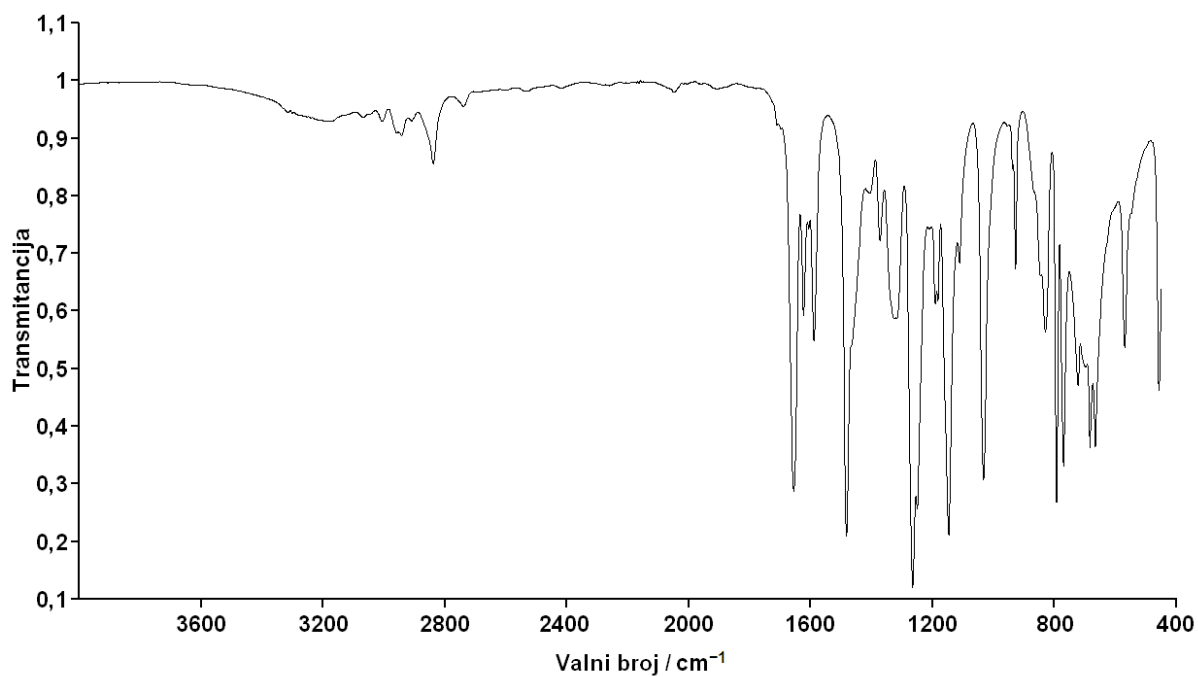
Slika XLVI. IR spektar tiokarbonohidrazida



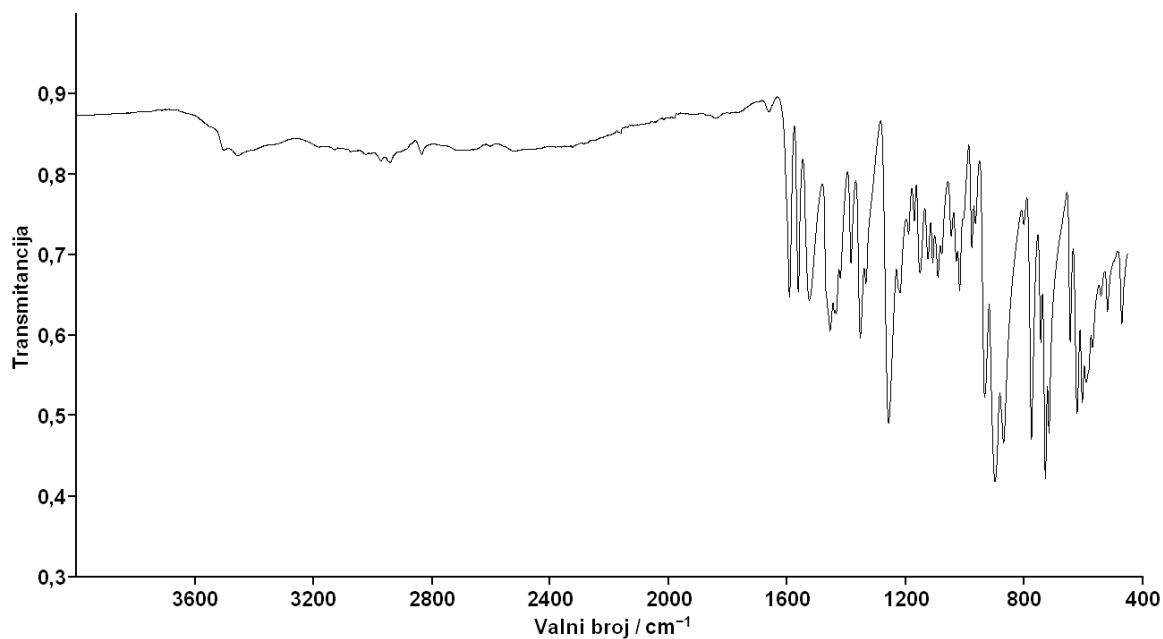
Slika XLVII. IR spektar 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida

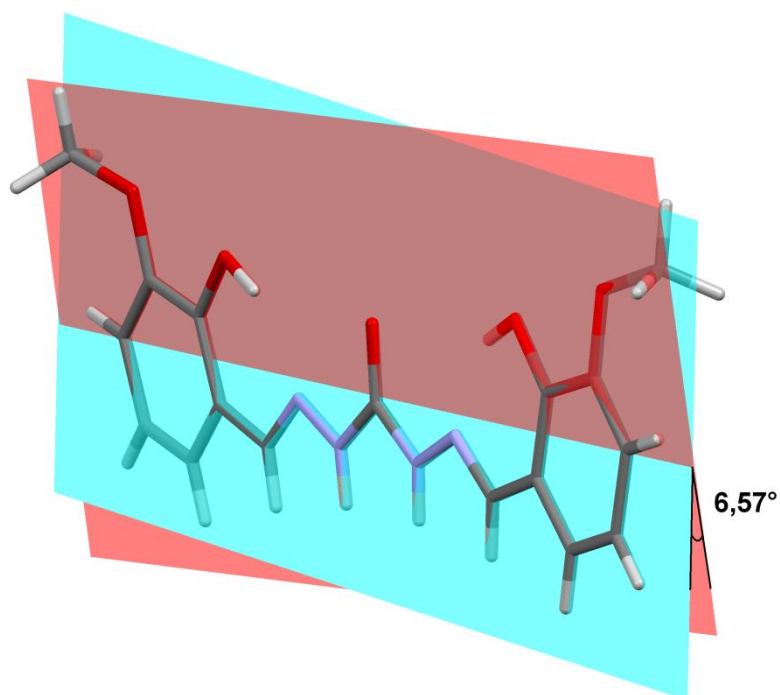


Slika XLVIII. IR spektar 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehida



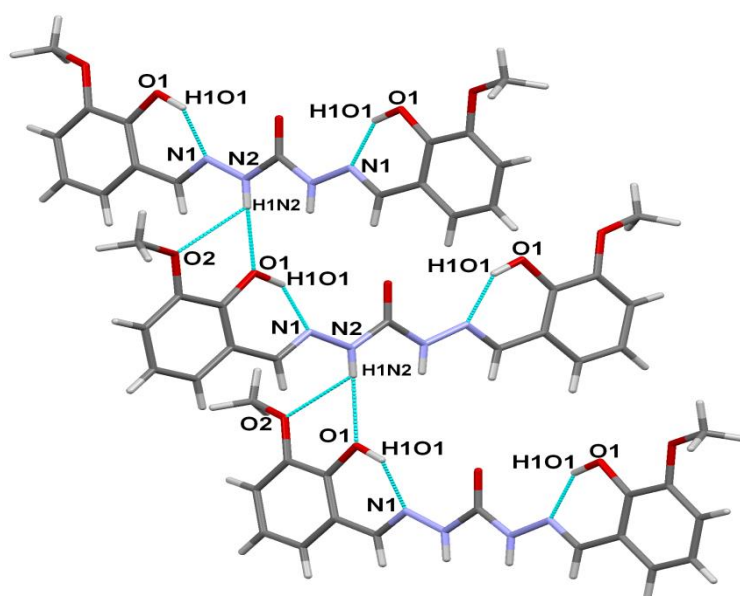
Slika XLIX. IR spektar 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehida

Slika L. IR spektar spoja $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$



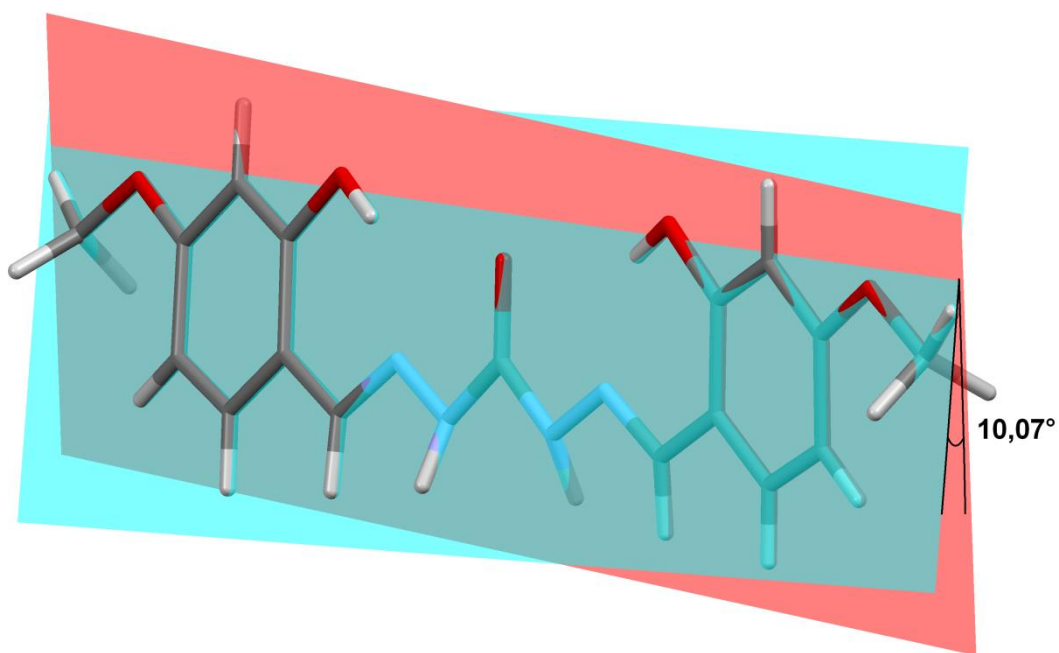
Slika LI. Prikaz ravnina provučenih kroz benzenske prstenove svake od podjedinica molekule H_4L^{3OME}

Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



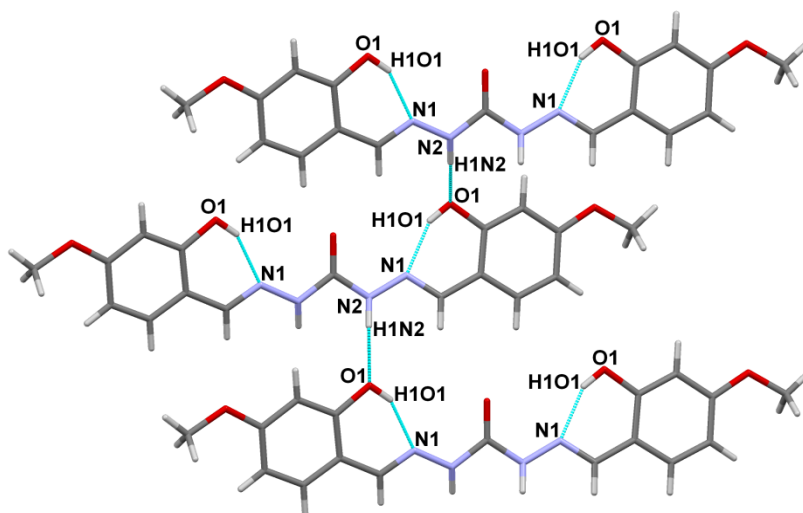
Slika LII. Prikaz udruživanja molekula H_4L^{3OME} u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



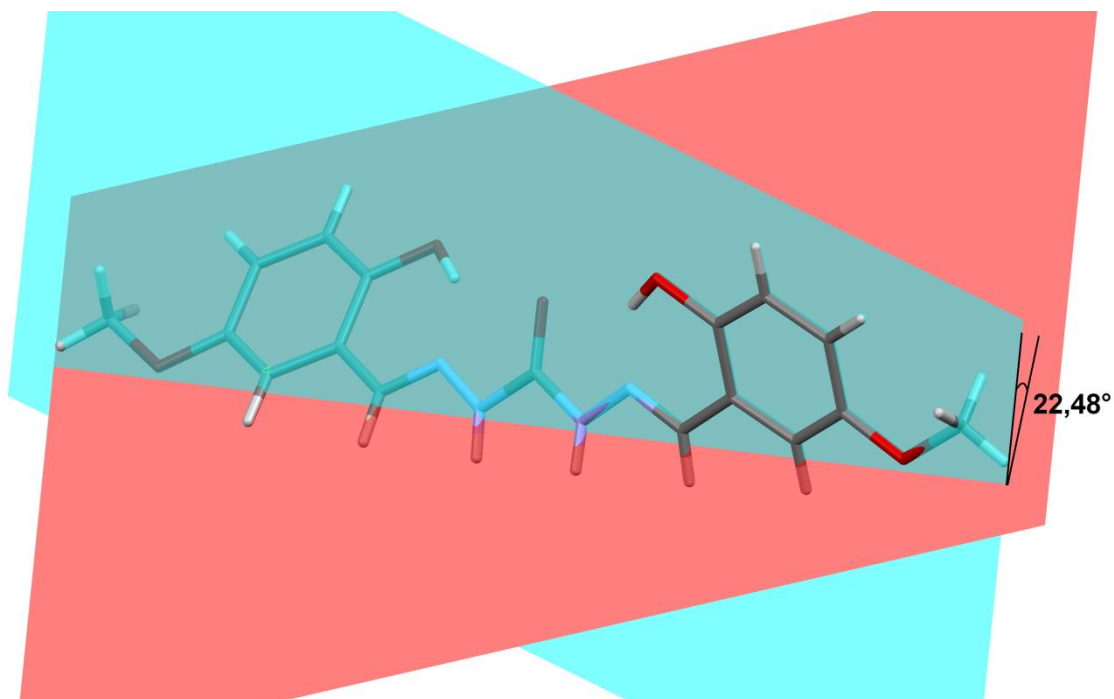
Slika LIII. Prikaz ravnina provučenih kroz benzenske prstenove svake od podjedinica molekule H_4L^{4OME}

Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



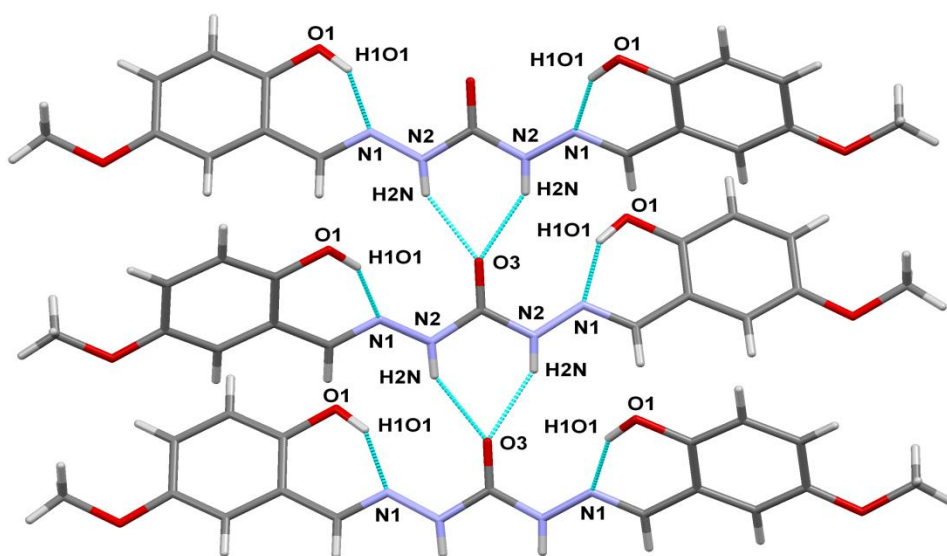
Slika LIV. Prikaz udruživanja molekula H_4L^{4OME} u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza. Jednak motiv veza prisutan je i u drugoj podjedinici, ali je zbog preglednosti izostavljen sa slike

Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



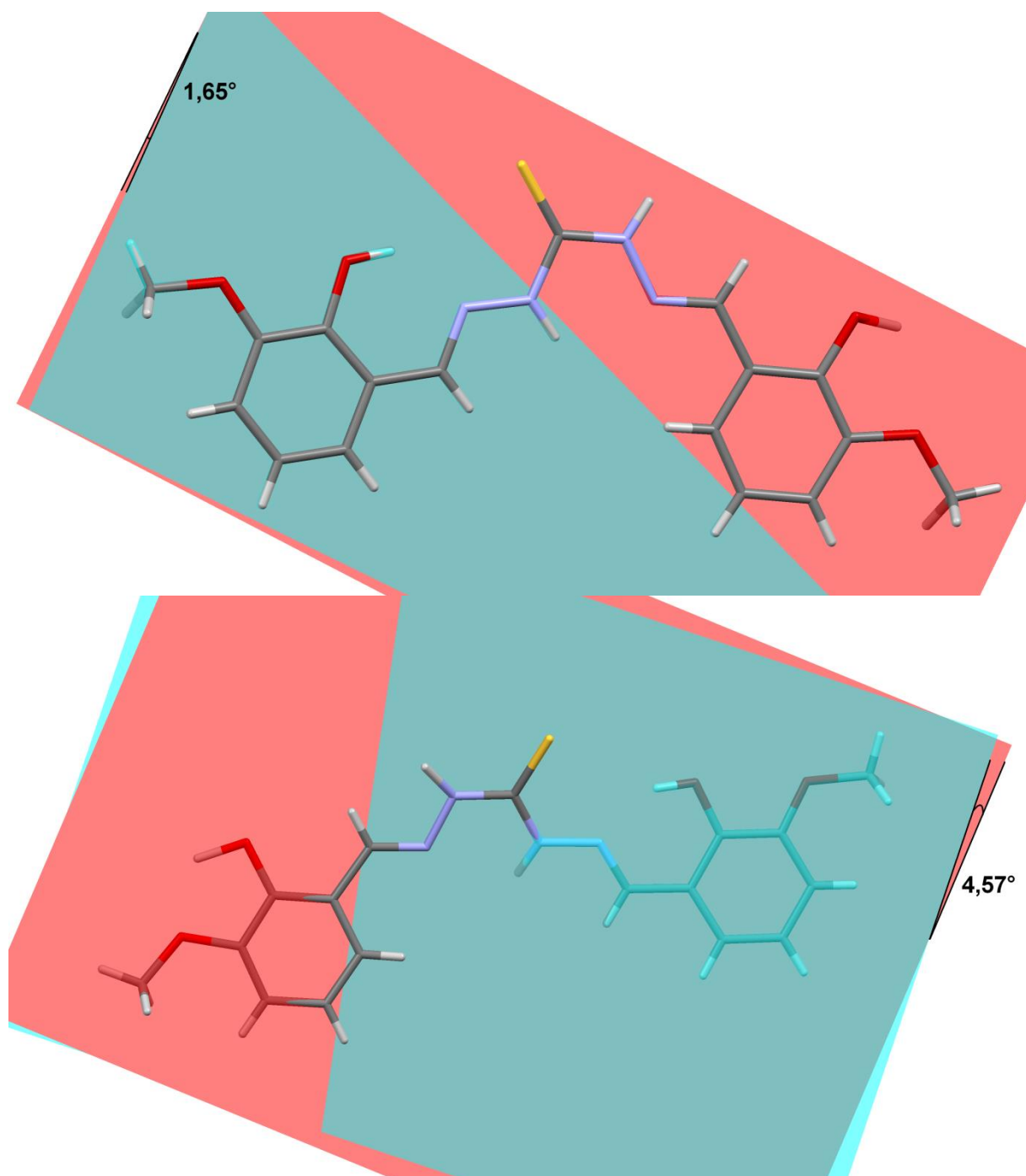
Slika LV. Prikaz ravnina provučenih kroz benzenske prstenove svake od podjedinica molekule H_4L^{5OME}

Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



Slika LVI. Prikaz udruživanja molekula H_4L^{5OME} u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

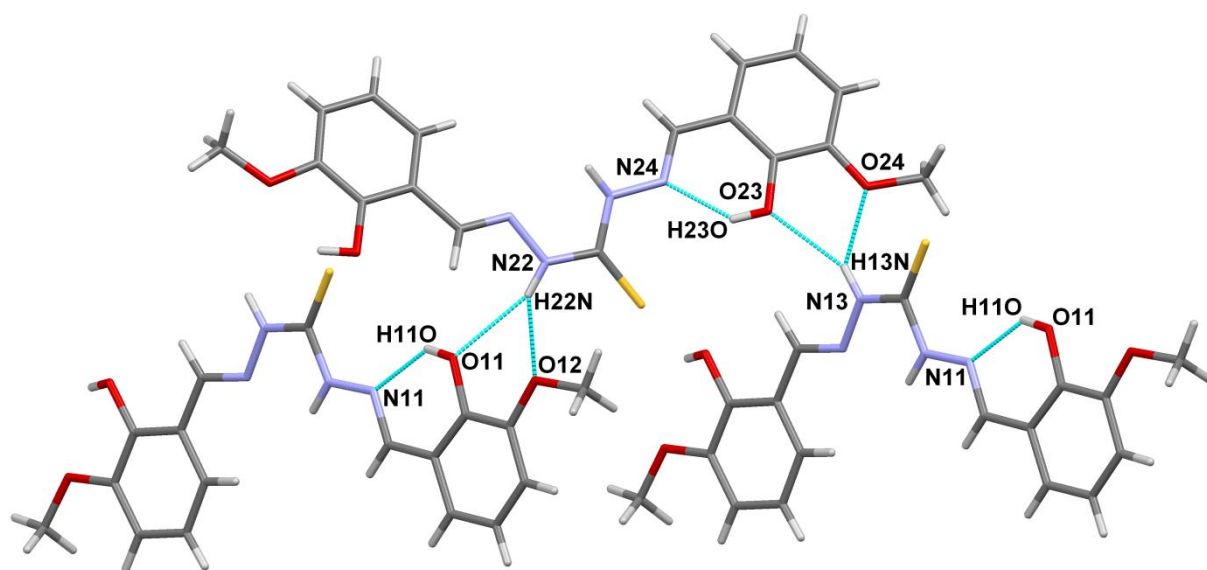
Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



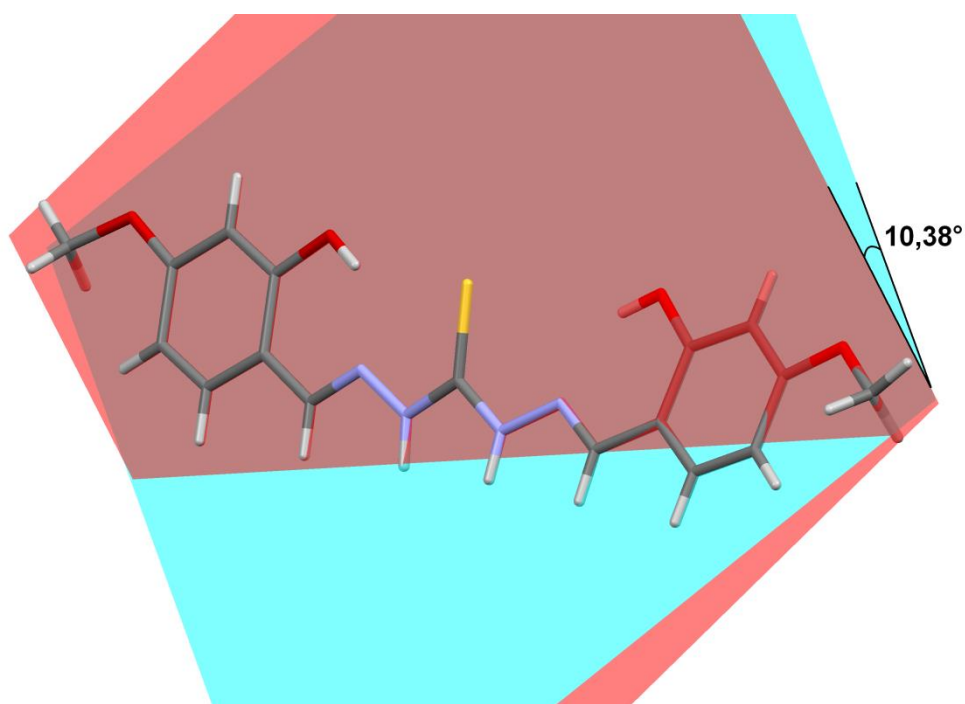
Slika LVII. Prikaz ravnina provučenih kroz benzenske prstenove svake od podjedinica molekule H_4T^{3OME}

Podjedinica sa S11 atomom(gore), podjedinica sa S21 atomom(dolje)

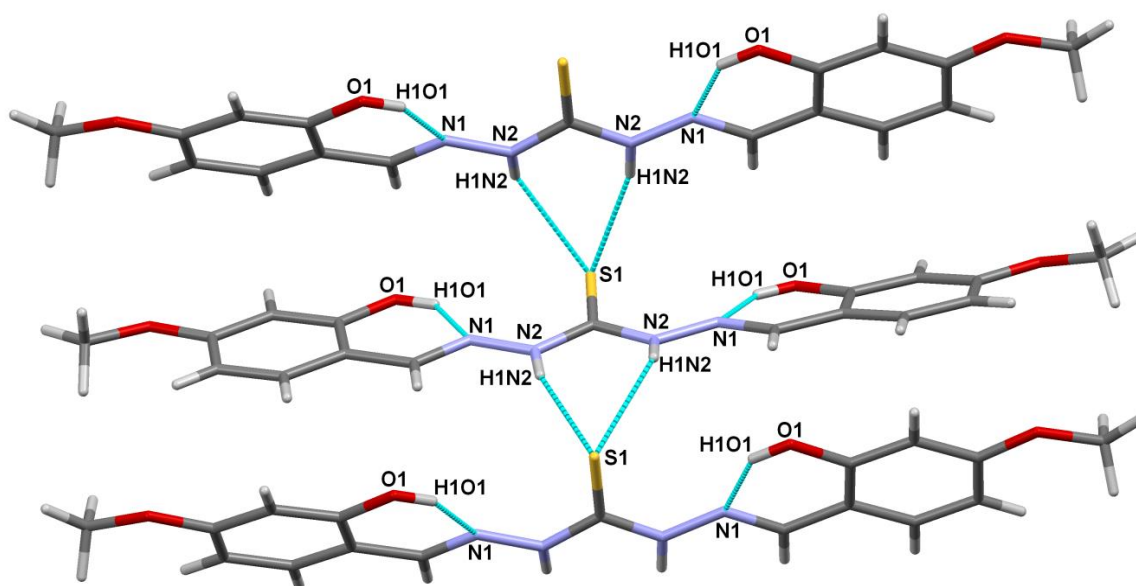
Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)



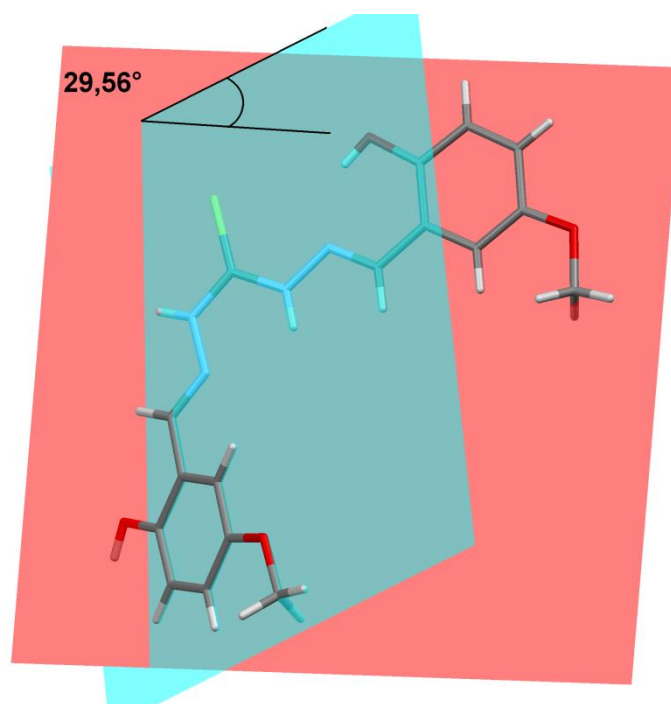
Slika LVIII. Prikaz udruživanja molekula H_4T^{3OME} u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.
Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)



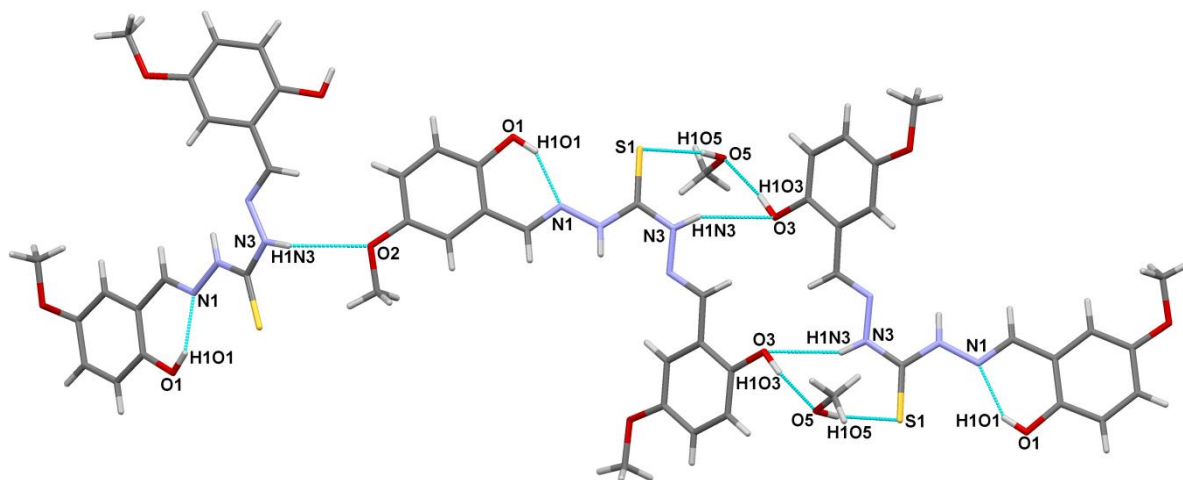
Slika LIX. Prikaz ravnina provučenih kroz benzenske prstenove svake od podjedinica
molekule H_4T^{4OME}
Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)



Slika LX. Prikaz udruživanja molekula H_4T^{4OME} u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.
Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)

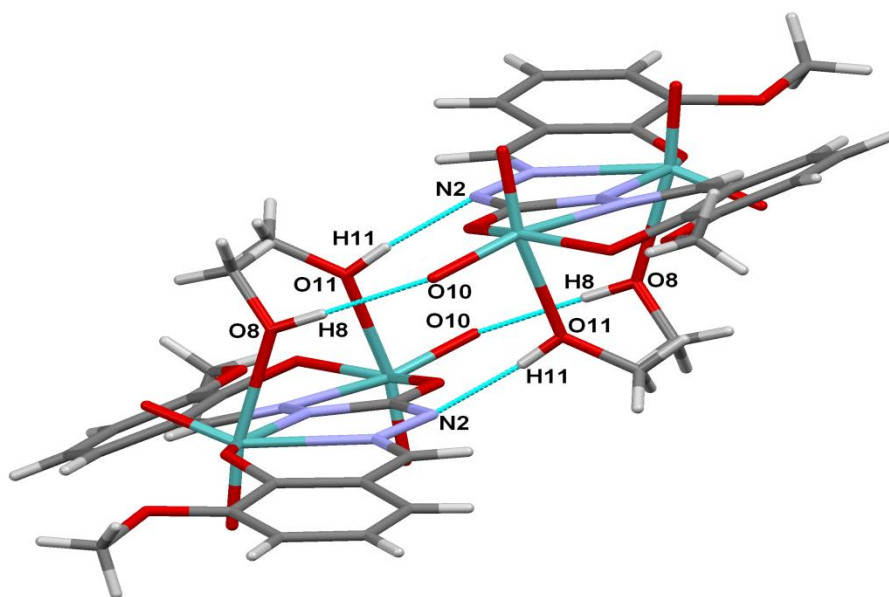


Slika LXI. Prikaz ravnina provučenih kroz benzenke prstenove svake od podjedinica
molekule $H_4T^{5OME} \cdot MeOH$
Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)



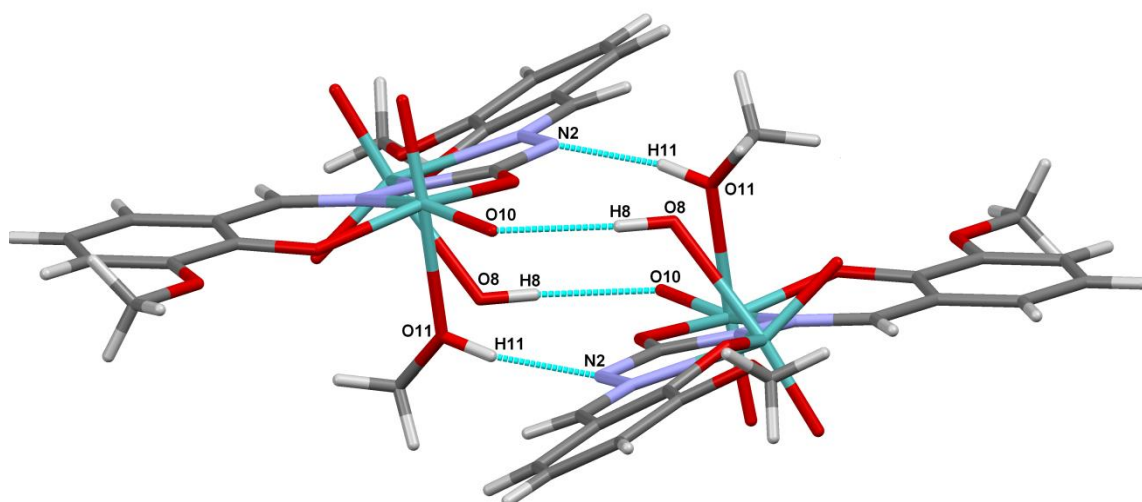
Slika LXII. Prikaz udruživanja molekula $H_4T^{5OMe} \cdot MeOH$ u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)



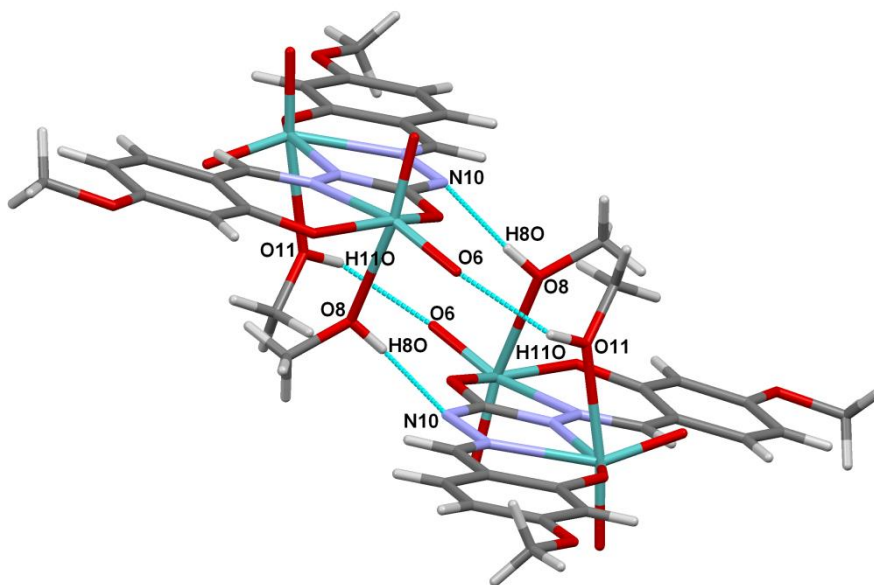
Slika LXIII. Prikaz udruživanja kompleksnog spoja $[(MoO_2)_2(L^{3OMe})(MeOH)_2] \cdot MeOH$ u dimere u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

Shema boja: Mo (svijetlozeleno), C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



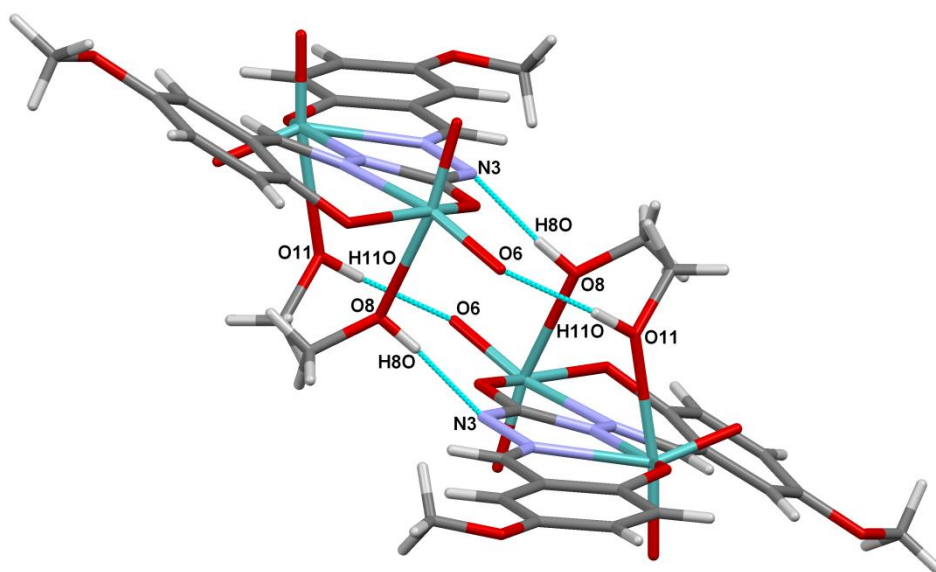
Slika LXIV. Prikaz udruživanja kompleksa $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OMe}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$ u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

Shema boja: Mo (svijetlozeleno), C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



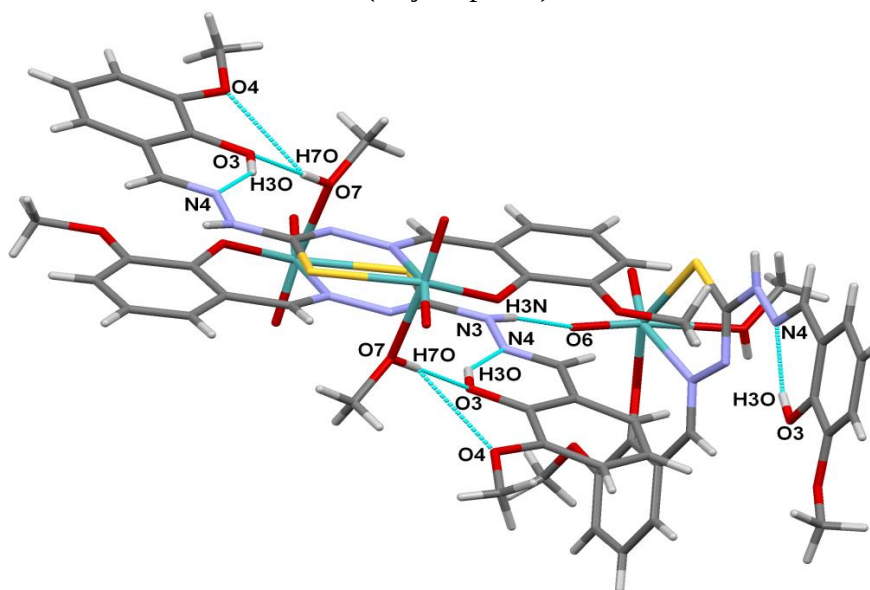
Slika LXV. Prikaz udruživanja kompleksa $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OMe}})(\text{MeOH})_2]$ u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

Shema boja: Mo (svijetlozeleno), C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



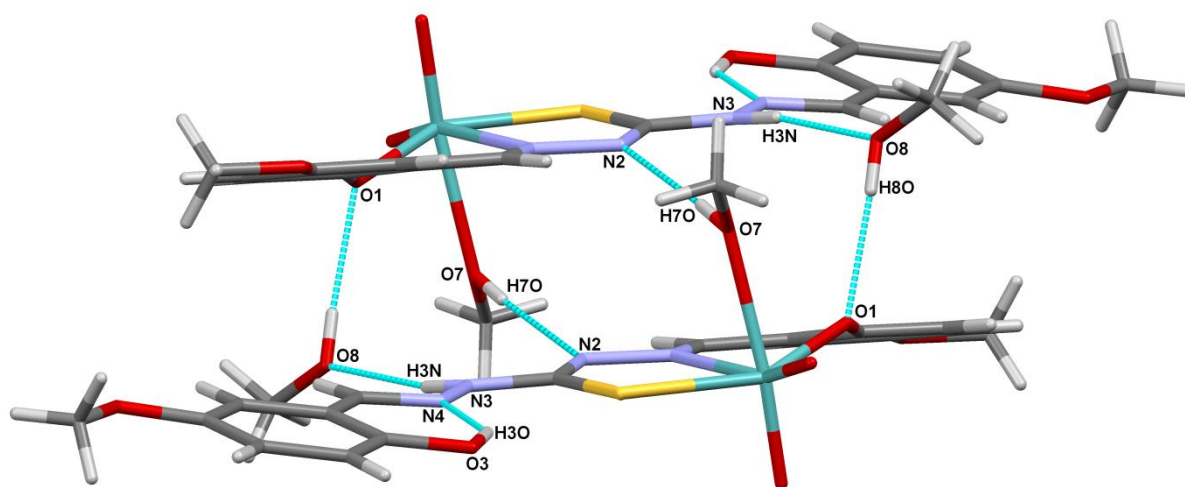
Slika LXVI. Prikaz udruživanja kompleksa $[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$ u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

Shema boja: Mo (svijetlozeleno), C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



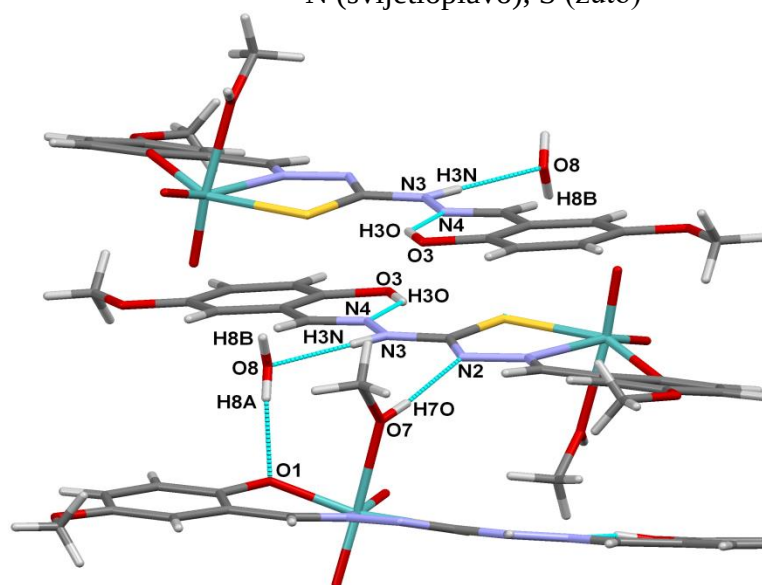
Slika LXVII. Prikaz udruživanja kompleksa $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})]$ u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

Shema boja: Mo (svijetlozeleno), C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)



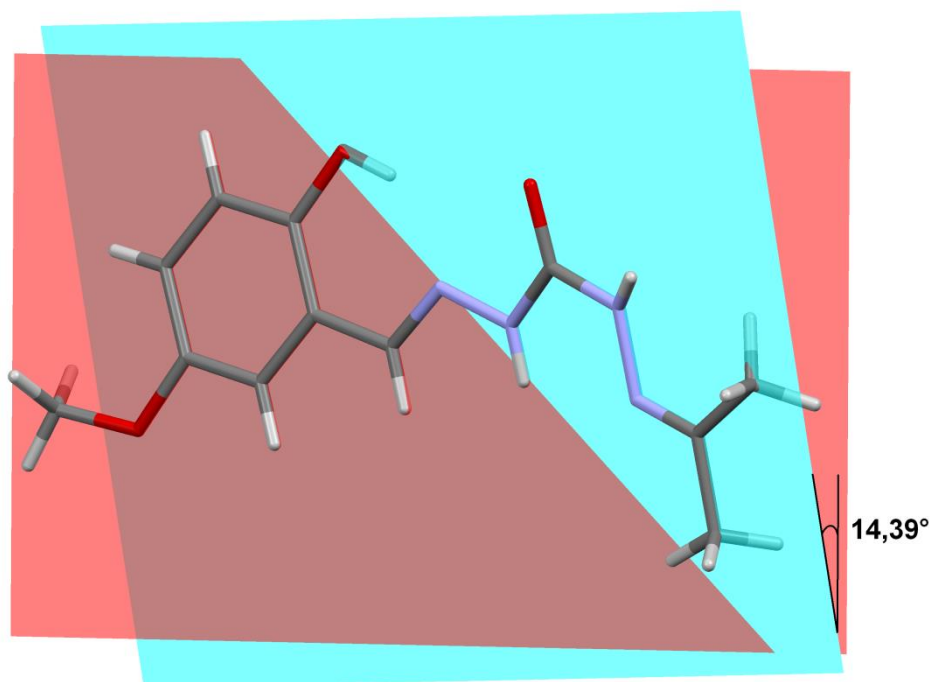
Slika LXVIII. Prikaz udruživanja kompleksa $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

Shema boja: Mo (svijetlozeleno), C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)

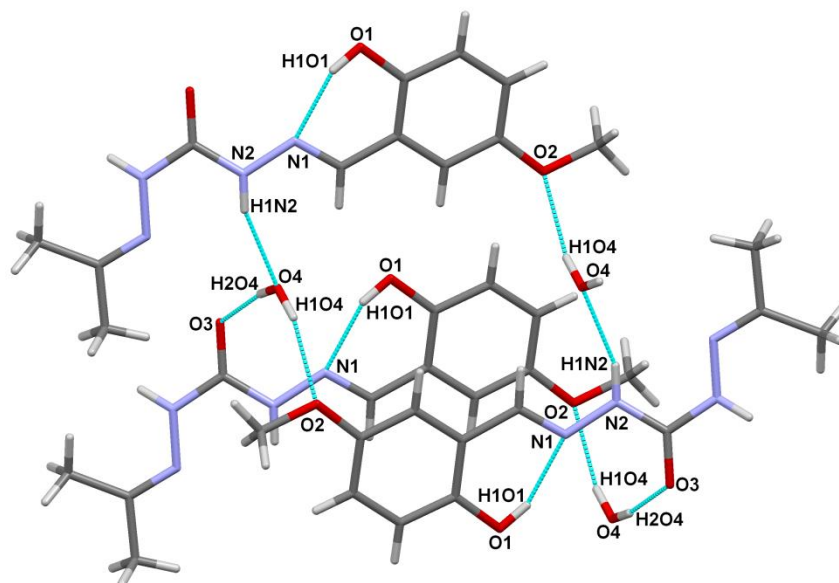


Slika LXIX. Prikaz udruživanja kompleksa $[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{T}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

Shema boja: Mo (svijetlozeleno), C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)

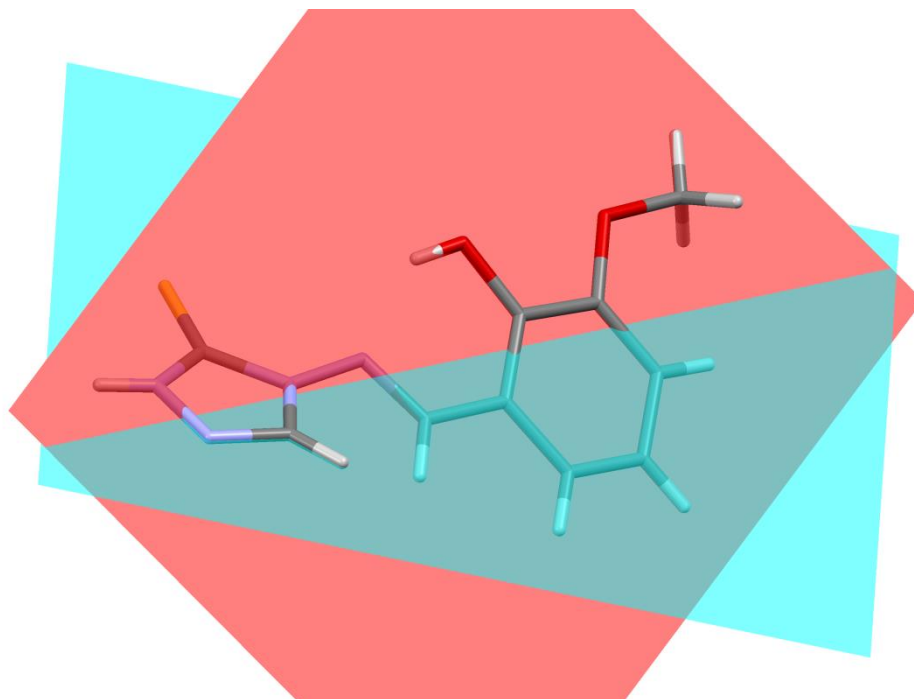


Slika LXX. Prikaz ravnina provučenih kroz benzenski prsten i acetonski kostur druge podjedinice molekule $\text{H}_4\text{L}^{3\text{OME-A}} \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo),



Slika LXXI. Prikaz udruživanja kompleksa $\text{H}_3\text{L}^{5\text{OME-A}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

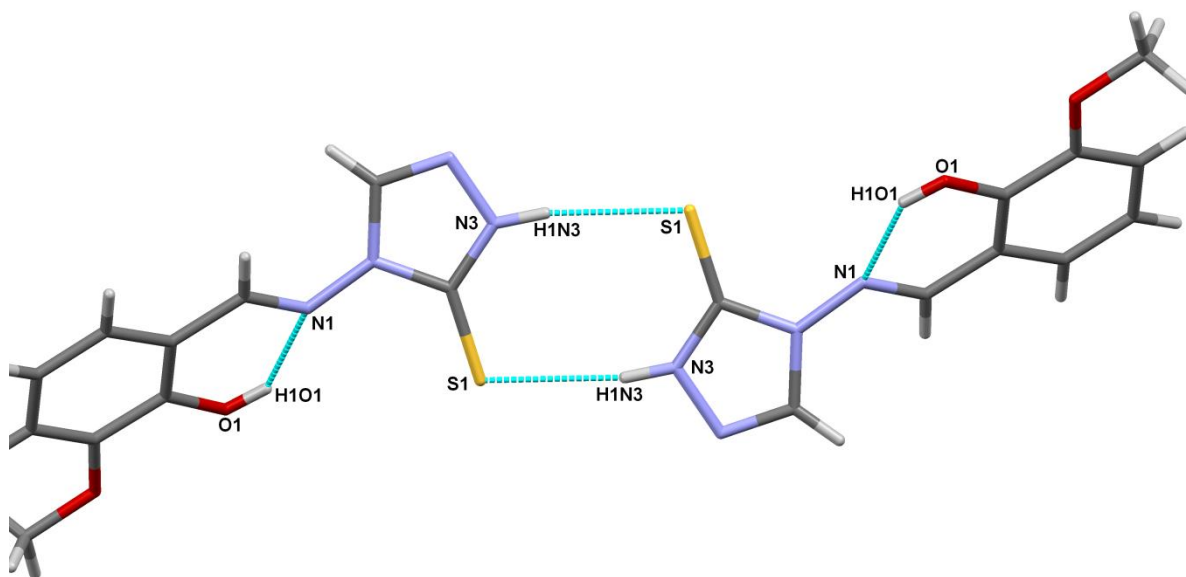
Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo)



Slika LXXII. Prikaz ravnina provučenih kroz heterociklički prsten jedne podjedinice i benzenski prsten

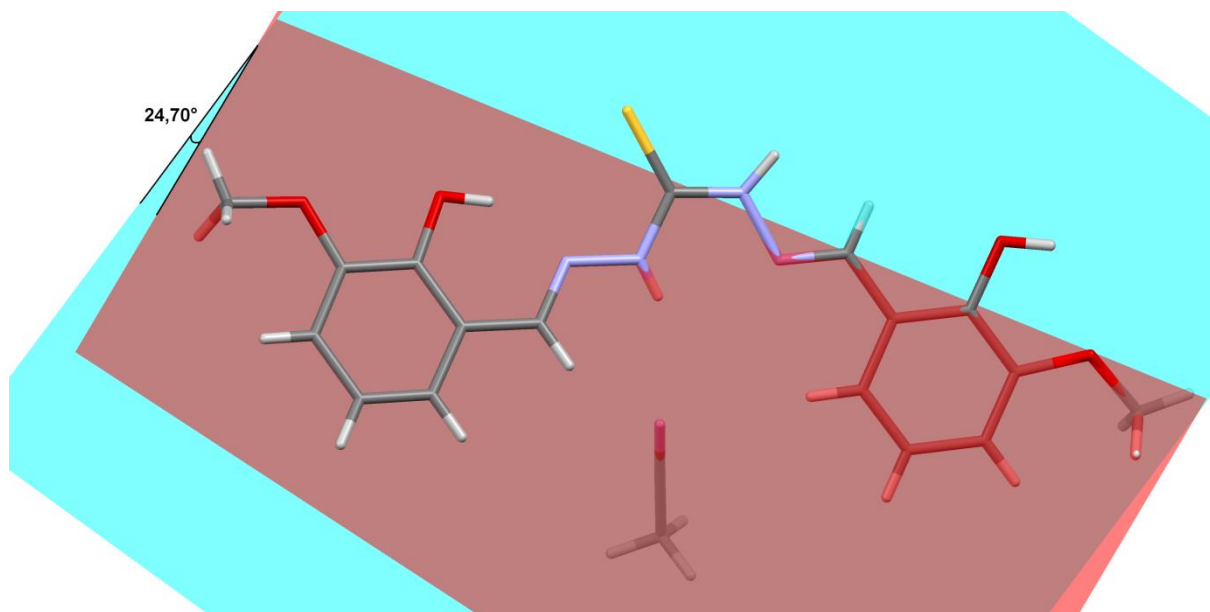
druge podjedinice molekule $H_4T^{3OME-CIKLO}$

Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)

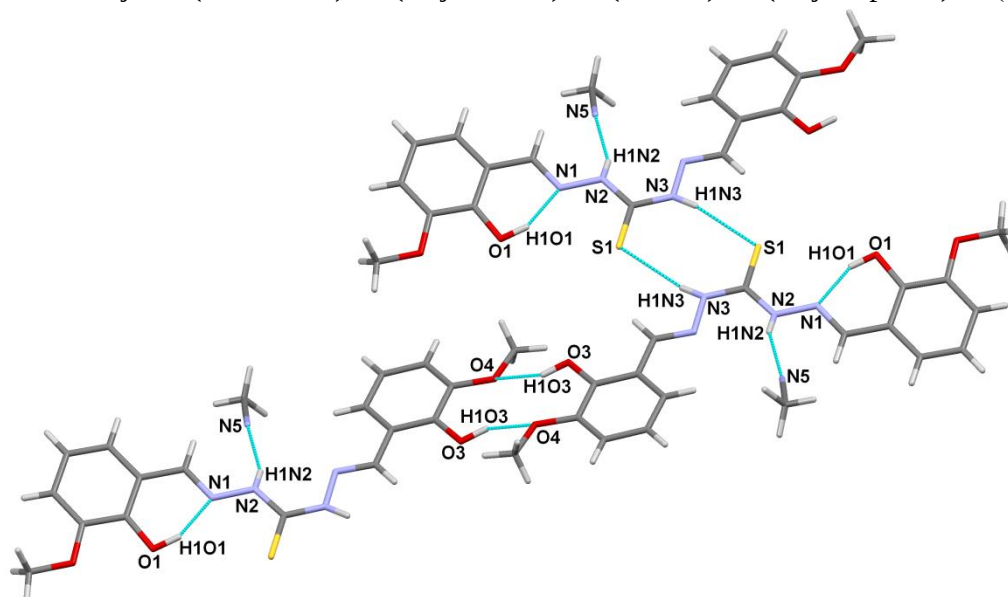


Slika LXXIII. Prikaz udruživanja kompleksa $H_2T^{3OME-CIKLO}$ u kristalnoj strukturi putem vodikovih veza.

Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)



Slika LXXIV. Prikaz ravnina provučenih kroz benzenske prstenove
svake od podjedinica molekule $H_4T^{3OME} \cdot CH_3CN$
Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)



Slika LXXV. Prikaz udruživanja kompleksa $H_4T^{3OME} \cdot CH_3CN$ u kristalnoj strukturi putem
vodikovih veza.
Shema boja: C (tamnosivo), H (svijetlosivo), O (crveno), N (svijetloplavo), S (žuto)

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

Spoj	H₄L^{3OME}·0,5 MeOH	H₄L^{4OME}	H₄L^{5OME}
Formula	C _{17.5} H ₂₀ N ₄ O _{5.5}	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₅	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₅
<i>M_r</i>	374,378	358,358	358,358
Kristalni sustav	Rompski	Monoklinski	Rompski
Prostorna grupa	<i>F</i> <i>dd2</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> <i>ccn</i>
<i>Z</i>	8	4	4
Parametri jednične ćelije			
<i>a</i> /Å	9.4180(8)	9.3073(16)	10.553(2)
<i>b</i> /Å	17.5662(14)	10.2642(16)	17.6407(18)
<i>c</i> /Å	22.3418(17)	17.986(3)	9.0419(13)
<i>α</i> /°	90	90	90
<i>β</i> /°	90	104.690(16)	90
<i>γ</i> /°	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	3696,19	1662,07	1683,26

Tablica II. Osnovni kristalografski podatci za tiokarbonohidrazide opisane u ovom radu

Spoj	H₄T^{3OME}	H₄T^{4OME}	H₄T^{5OME}·MeOH
Formula	C ₃₄ H ₃₆ N ₈ O ₈ S ₂	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₄ S	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₅ S
<i>M_r</i>	748,716	374,358	406,398
Kristalni sustav	Trikliniski	Monoklinski	Monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	2	2	4
Parametri jednične ćelije			
<i>a</i> /Å	10.4475(14)	7.2379(3)	7.1851(6)
<i>b</i> /Å	13.751(2)	7.3931(4)	23.4297(11)
<i>c</i> /Å	14.344(3)	16.3899(8)	11.6954(4)
<i>α</i> /°	94.174(15)	90	90
<i>β</i> /°	109.416(15)	95.885(4)	99.512(4)
<i>γ</i> /°	110.022(14)	90	90
<i>V</i> / Å ³	1785,11	872,41	1941,79

Tablica II. Osnovni kristalografski podatci za kompleksne spojeve molibdena(VI) sa simetričnim karbonohidrazidima opisane u ovom radu

Spoj	$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_2] \cdot 0,5 \text{ MeOH}$	$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{3\text{OME}})(\text{MeOH})_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}] \cdot 0,85 \text{ MeOH}$
Formula	$\text{C}_{19,5}\text{H}_{24}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{11,5}$	$\text{C}_{21,15}\text{H}_{32}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{13,85}$
M_r	694,338	695,735
Kristalni sustav	Triklinski	Triklinski
Prostorna grupa	$P - 1$	$P - 1$
Z	2	
Parametri jedinične ćelije		
$a/\text{\AA}$	7.5400(3)	9.5692(3)
$b/\text{\AA}$	13.9222(7)	11.0316(3)
$c/\text{\AA}$	14.0682(5)	13.3101(4)
$\alpha/^\circ$	112.951(4)	114.202(3)
$\beta/^\circ$	97.325(3)	99.721(2)
$\gamma/^\circ$	97.852(4)	93.633(2)
$V/\text{\AA}^3$	1320,42	1249,35

Spoj	$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{4\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$	$[(\text{MoO}_2)_2(\text{L}^{5\text{OME}})(\text{MeOH})_2]$
Formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{11}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{11}$
M_r	678,318	678,318
Kristalni sustav	Triklinski	Monoklinski
Prostorna grupa	$P - 1$	$P 2_1/c$
Z	2	2
Parametri jedinične ćelije		
$a/\text{\AA}$	7.4758(3)	7.4490(8)
$b/\text{\AA}$	11.7517(4)	14.776(2)
$c/\text{\AA}$	14.8936(6)	23.235(2)
$\alpha/^\circ$	105.946(3)	90
$\beta/^\circ$	103.396(3)	91.893(9)
$\gamma/^\circ$	96.010(3)	90
$V/\text{\AA}^3$	1203,89	2556,00

Tablica III. Osnovni kristalografski podatci za kompleksne spojeve molibdena(VI) sa simetričnim karbonohidrazidima opisane u ovom radu

Spoj	[(MoO₂)(H₂T^{3OME})(MeOH)]	[(MoO₂)(H₂T^{5OME})(MeOH)]·MeOH
Formula	C ₁₈ H ₂₀ MoN ₄ O ₇ S	C ₁₉ H ₂₄ MoN ₄ O ₈ S
<i>M_r</i>	534,338	566,378
Kristalni sustav	Rompski	Monoklinski
Prostorna grupa	<i>P bca</i>	<i>P 2₁/n</i>
<i>Z</i>	8	4
Parametri jedinične ćelije		
<i>a</i> /Å	17.8005(6)	12.8974(6)
<i>b</i> /Å	11.1280(4)	8.7955(4)
<i>c</i> /Å	21.5999(7)	21.0930(11)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	90	107.620(5)
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> / Å ³	4278,59	2280,51

Spoj	[(MoO₂)(H₂T^{5OME})(MeOH)]· H₂O
Formula	C ₁₈ H ₂₂ MoN ₄ O ₈ S
<i>M_r</i>	552,354
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	<i>P 2₁/c</i>
<i>Z</i>	4
Parametri jedinične ćelije	
<i>a</i> /Å	15.1108(11)
<i>b</i> /Å	9.1837(6)
<i>c</i> /Å	16.1107(16)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	101.251(8)
<i>γ</i> /°	90
<i>V</i> / Å ³	2192,76

Tablica IV. Osnovni kristalografski podatci za „neplanirane“ (tio)karbonohidrazide opisane u ovom radu

Spoj	H₄T^{3OME}·CH₃CN	H₂T^{3OME}-CIKLO	H₃L^{5OME-A}·H₂O
Formula	C ₁₉ H ₂₁ N ₅ O ₄ S	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	C ₁₂ H ₁₈ N ₄ O ₄
<i>M_r</i>	415,412	250,28	282,264
Kristalni sustav	Trikliniski	Monokliniski	Trikliniski
Prostorna grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	2	4	2
Parametri jednične ćelije			
<i>a</i> /Å	9.9911(10)	13.0379(10)	6.5849(14)
<i>b</i> /Å	10.5212(7)	6.9397(4)	7.8153(14)
<i>c</i> /Å	10.7655(9)	13.0867(8)	14.156(2)
<i>α</i> °	90.116(6)	90	91.428(14)
<i>β</i> °	110.018(8)	111.007(8)	102.383(16)
<i>γ</i> °	103.056(7)	90	96.736(16)
<i>V</i> / Å ³	1031,9	1105,38	705,708

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Martin Jendrlin

Datum rođenja: 07. siječnja 1994.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

1998.–2006. Glazbena škola Alberta Štrige Križevci

2000.–2008. Osnovna škola „Vladimir Nazor“ Križevci

2008.–2012. Gimnazija Ivana Zakmardija Dijankovečkoga Križevci

2012.–2015. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2015.–2017. Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013.–2017. Otvoreni Dan Kemijskog Odsjeka

-
- ¹N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1984**.
- ²J. W. Mellor, G. D. Parkes, *Mellors' Modern Inorganic Chemistry 5th edition*, Longmans, Green and Co Ltd, **1961**.
- ³N. V. Sidgwick, *The chemical elements and their compounds volume II*, Oxford University Press, London, **1962**.
- ⁴M. A. Fiyland, E. J. Semenova, *Handbook of the rare elements II Refractory elements*, Boston Technical Publishers, Massachusetts, **1970**.
- ⁵N. Sepora, *The Elements Molybdenum*, Marshal Cavendish Benchmark, New York, **2007**.
- ⁶A. Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie*, Cuchet, Paris, **1789**.
- ⁷A. K. Bridgson, *Inorganic Spectroscopic Methods*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- ⁸F. R. Fronczek, *CCDC 265067: Experimental crystal structure determination*, **2014**.
- ⁹E. Roland, E. C. Walborsky, J. C. Dewan, R. R. Schrok, *J. Am. Chem. Soc.*, **107(20)** (1985) 5795-5797.
- ¹⁰B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **96** (1996) 2983-3011
- ¹¹J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, *The biological chemistry of elements – The inorganic chemistry of life*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- ¹²D. E. Frenon, *Biocoordination Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2002**.
- ¹³R. M. Roat-Malone, *Bioinorganic Chemistry – A short Course*, John Wiley and Sons, New Jersey, **2002**.
- ¹⁴I. Bertini, H. B. Gray, E. I. Stiefel, J. S. Valentine, *Biological Inorganic Chemistry*, Univ. Science Books, Sausalito, **2007**.
- ¹⁵R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley-Blackwell, New York 1994.
- ¹⁶X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014), 1963-1981.
- ¹⁷M. N. Chaur, D. Collado, J-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **17** (2011) 248-258.
- ¹⁸A. B. Lopes, E. Miguez, A. E. Kümmerle, V. M. Rumjanek, C. A. Manssour Fraga, E. J. Barreiro, *Molecules*, **18** (2013) 11683-11704.
- ¹⁹F. Kurzer, M. Wilkinson, *Chem. Rev.* **70(1)** (1970) 111-149.
- ²⁰F. Tiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **9** (1876) 409-423.
- ²¹M. Sutradhar, T. R. Barman, E. Rentschler, *Inorg. Chem. Commun.* **39** (2014) 140-143.
- ²²B. Schmitt, T. Gerber, E. Hosten, R. Betz, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **67** (2011) 2206-2207.
- ²³H-P. Zhou, D-M. Li, J-Q. Bu, F. Jin, J-Z. Zhang, J. Wu, J-Y. Wu, Y-P. Tian, S. Chantrapromma, H-K. Fun, *Huaxue Shiji(Chin.)(Chemical Reagents)* **28** (2006) 94-107.
- ²⁴M. Rubcic, N. Galic, I. Halasz, T. Jednacak, N. Judas, J. Plavec, P. Sket, P. Novak, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 2900-2912.
- ²⁵M. M. Sow, O. Diouf, M. Seck, A. H. Barry, M. Gaye, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **70** (2014) 569.
- ²⁶C. Bustos, O. Burckhardt, R. Schrebler, D. Carrillo, A. M. Arif, A. H. Cowley, C. M. Nunn, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3996-4001.