

Sinteza i karakterizacija kompleksa $[MoO_2L(D)]$ (L = nesimetrična Schiffova baza, D = dušikova baza ili metanol)

Bilić, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:818446>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**



Repository / Repozitorij:

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



Luka Bilić

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPLEKSA $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{D})]$ (L = NESIMETRIČNE
SCHIFFOVE BAZE, D = DUŠIKOVA BAZA ILI METANOL)

Diplomski rad

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

Zagreb, 2016.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za Opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod vodstvom prof. dr.sc. Marine Cindrić, PMF i neposrednim vodstvom dr. sc. Jane Pisk, PMF. U sklopu diplomskog studija rad je predan na ocjenu Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta radi stjecanja zvanja magistra kemije.

Zahvale

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Marini Cindrić i dr. sc. Jani Pisk na svim savjetima i pomoći u radu.

Zahvaljujem se roditeljima što su mi omogućili školovanje te ostali strpljivi samnom pri svim neuspjesima i uspjesima.

Zahvaljujem se tehničarki Ljubici Ljubić na podršci i savjetima prilikom rada u laboratoriju.

Zahvaljujem se profesorima koji su nebrojeno puta izašli u susret i pomogli u obrazovanju.

Zahvaljujem se prijateljima koji su mi bili ugodno društvo i podrška kroz studij.

Sadržaj

§ Sažetak.....	6
§ Abstract.....	7
§ 1. Uvod	8
§ 2. Literaturni pregled	11
2.1. Schiffove baze i enaminoni	11
2.2. Kompleksi molibdena sa Schiffovim bazama	13
2.3. Kompleksni spojevi s nesimetričnim Schiffovim bazama (enaminoni).....	16
2.3.1. Organometalni spojevi kositra opće formule $[R_2SnL]$	16
2.3.2. Kompleksni spojevi molibdena(V), $[Mo_2O_4L_2D_2]$	18
§ 3. Eksperimentalni dio	21
3.1. Priprava kompleksa molibdena(VI) opće formule $[MoO_2(L^{1\text{ iii }2})(CH_3OH)]$ gdje je $L^1 = 3-((2\text{-hidroksi-4-metilfenil)amino})-1\text{-fenilbut-2-en-1-on}$ i $L^2 = 3-((2\text{-hidroksi-5-metilfenil)amino})-1\text{-fenilbut-2-en-1-on}$	21
3.1.1. Sintaza uz zagrijavanje iz $[MoO_2(acac)_2]$ u metanolu	21
3.2. Priprava polimernih kompleksa molibdena(VI) opće formule $[MoO_2(L^{1\text{ iii }2})]_n$ gdje je $L^1 = 3-((2\text{-hidroksi-4-metilfenil)amino})-1\text{-fenilbut-2-en-1-on}$ i $L^2 = 3-((2\text{-hidroksi-5-metilfenil)amino})-1\text{-fenilbut-2-en-1-on}$	21
3.2.1. Sintaza uz zagrijavanje iz $[MoO_2(acac)_2]$ u acetonitrilu.....	21
3.3. Priprava kompleksa opće formule $[MoO_2(L^{1\text{ iii }2})D]$ gdje je D = piridin, 3-metilpiridin, 4-metilpiridin i 4,4-bipiridin	22
3.3.1. Reakcije u metanolu	22
3.3.2. Reakcije u acetonitrilu.....	22
3.4. Reakcije u čvrstom stanju	23
3.4.1. Reakcije izmjene liganda u parama otapala O i N-donora	23
3.4.2. Reakcije mljevenja kompleksa sastava $[MoO_2(L^{1,2})(D)]$	23
3.4.3. Reakcije depolimerizacije.....	23
3.5. Identifikacija produkata.....	24
3.5.1. Elementna analiza	24
3.5.2. Infracrvena spektroskopija	24
3.5.3. Termogravimetrijska analiza.....	24
3.5.4. Difrakcija rentgenskih zraka na jediničnom kristalu	24
3.6. Skupni analitički i spektroskopski podatci za priređene kompleksne spojeve.....	25
§ 4. Rezultati i rasprava.....	27
4.1. Sintaza i identifikacija produkata.....	27
4.1.1. Reakcije u otopini.....	27
4.1.2. Reakcije u čvrstom stanju.....	31

§ 5. Zaključak.....	32
§ 6. Literaturna vrela.....	33
§ 7. Dodatak.....	34
7.1. Termogrami priređenih kompleksa	34
7.2. Infracrveni spektri	40
§ 8. Životopis.....	46

§ Sažetak

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPLEKSA $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{D})]$ (L = NESIMETRIČNE SCHIFFOVE BAZE, D = DUŠIKOVA BAZA ILI METANOL)

Luka Bilić

Zavod za opću i anorgansku kemiju

Kemijski odsjek

Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

SAŽETAK

U okviru ovog diplomskog rada priređeni su mononuklearni oktaedarski kompleksi molibdena(VI) opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{D})]$ (D = MeOH, py, 3-Mepy i 4-Mepy); **(1-8)** dinuklearni kompleksi molibdena (VI) opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}]_2(4,4\text{-bipy})$; **(9-10)** i polinuklearni kompleksi molibdena(VI) opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}]_n$; **(11-12)**. Svi priređeni spojevi sadrže *cis*- MoO_2^{2+} jezgru na koju je kao tridentatni O,N,O donorski ligand vezana jedna nesimetrična Schiffova baza, L = 3-((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on ili 3-((2-hidroksi-5-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on. Na 6. koordinacijsko mjesto tj. u *trans* položaju u odnosu na terminalni kisikov atom je vezana kao N ili O donor neutralna molekula Lewisove baze. Na priređenim mononuklearnim kompleksima ispitivane su reakcije izmjene liganada vezanih na šesto koordinacijsko mjesto. Reakcije su provedene u otopini i u čvrstom stanju. Svi novopriređeni spojevi su okarakterizirani na temelju podataka dobivenih iz infracrvenih spektara, kemijske i termičke analize te difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

(46 stranica, 30 slika, 2 tablice, 15 literaturnih navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

Ključne riječi: kompleksi molibdena(VI), enaminoni, izmjene liganada.

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb.

Mentor: Prof. dr. sc. Marina Cindrić, PMF;

Neposredni voditelj: Dr. sc. Jana Pisk, PMF

Ocjenivači: Prof. dr. sc. Marina Cindrić

Prof. dr. sc. Davor Kovačević

Izv. prof. dr. sc. Ines Primožič

Zamjena: Prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Rad prihvaćen: 25. Veljače 2016.

§ Abstract

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Master's Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL COMPLEXES [MoO₂L(D)] (L = ASYMMETRICAL SCHIFF BASE, D = O- OR N- DONATING LIGAND)

Luka Bilić

*Laboratory of General and Inorganic Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science, University of Zagreb
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia*

ABSTRACT

In this thesis novel mononuclear octahedral complexes of molybdenum(VI) [MoO₂L(D)] (D = MeOH, py, 3-Mepy and 4-Mepy); (**1-8**), dinuclear complexes of molybdenum(VI) [MoO₂L]₂(4,4-bipy); (**9-10**) and polynuclear complexes of molybdenum(VI) [MoO₂L]_n; (**11-12**) were prepared. All prepared complexes contain *cis*-MoO₂²⁺ moiety on which asymmetric Schiff base, L= 3-((2-hydroxy-4-methylphenyl)amino)-1-phenylbut-2-ene-1-one or 3-((2-hydroxy-5-methylphenyl)amino)-1-phenylbut-2-ene-1-one, is coordinated as a tridentate O,N,O donor ligand. The 6th coordination place in *trans* position with respect to the terminal oxygen atom is occupied by a neutral molecule N- or O- donor Lewis base. The substitution of ligands on 6th coordination place was studied for mononuclear molybdenum(VI) complexes (**1-8**). Substitution reactions were performed both solvent-free and in solution. All prepared complexes were studied by infrared spectroscopy, chemical and thermal analysis and their structures were determined by X-ray crystallography.

(46 pages, 30 pictures, 2 tables, 15 literature references, original in Croatian language)

Key words: molybdenum(VI) complexes, enaminones, ligand substitution.

The thesis is deposited in the Central Library of the Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb.

Mentor: Prof. dr. sc. Marina Cindrić, PMF;

Direct supervisor: Dr. sc. Jana Pisk, PMF

Reviewers: Prof. dr. sc. Marina Cindrić
Prof. dr. sc. Davor Kovačević
Assoc. prof. dr. sc. Ines Primožič

Substitute: Prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Thesis accepted: 25. February 2016

§ 1. Uvod

Molibden je kemijski element koji se nalazi u šestoj skupini elemenata prve prijelazne serije. Elektronska konfiguracija osnovnog stanja molibdena je $[\text{Kr}]4d^55s^1$. Ime mu potječe od grčke riječi „molybdos“ što znači „olovo“ jer je mineral molibdenit (MoS_2) po boji i nekim fizikalnim svojstvima sličan olovu. Tek je 1781. godine Peter Jacob Hjelm izolirao molibden u elementarnom stanju reducirajući molibdenov(VI) oksid (MoO_3) ugljikom. U prirodi molibden ima ključnu ulogu u razvoju života, posebice u ciklusu dušika, a nakon prvog i drugog svjetskog rata njegova uloga u metalurgiji te ostalim granama industrije postaje nezamjenjiva.

U prvoj polovici 20. stoljeća uporaba molibdena je bila ograničena uglavnom na materijale i nije imao značajniju primjenu sve do sredine 20. stoljeća. Danas se spojevi molibdena primjenjuju kao katalizatori, lubrikanti, pigmenti, gnojiva, dodatci prehrani, inhibitori korozije, a u elektronici nalaze primjenu u uređajima za sprječavanje dima prilikom požara. U novije vrijeme se razvijaju tranzistori s molibdenom u nadi da će poboljšati performanse računalnih komponenti.



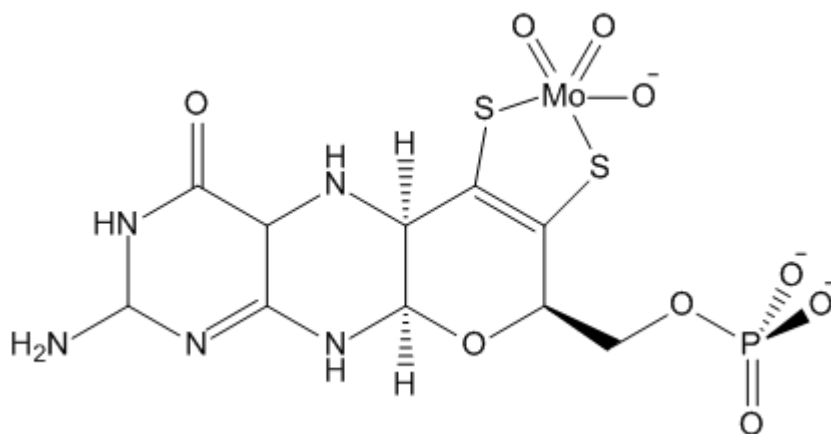
Slika 1. Elementarni molibden u neobrađenom obliku (gore) i u obliku šipke (dolje). Preuzeto iz ilustriranog i fotografiranog periodnog sustava elemenata Heinrich Pniok-a (<http://pse-mendeleejew.de/en>).

Molibden u Zemljinoj kori pronalazimo isključivo u rudama od kojih je najčešća molibdenit (MoS_2), a zatim (CaMoO_4) i vulfenit (PbMoO_4). Molibden u prirodi dolazi i uz rude volframa i bakra.^{1,2}



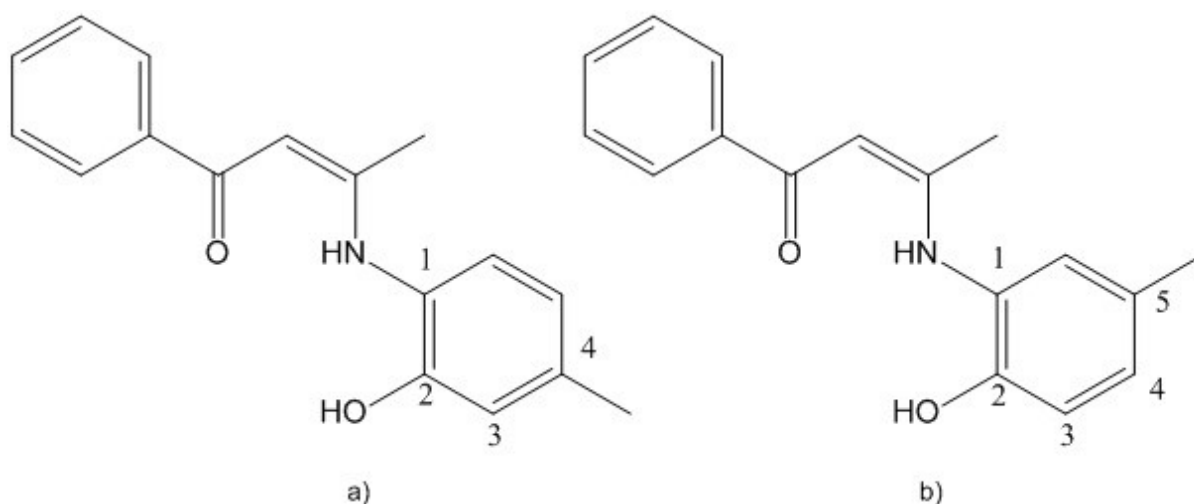
Slika 2. Najčešći oblik rude molibdena. Tamno siva područja sadrže molibdenit, a svijetla područja su bezvrijedni kamen koji se odbacuje. Preuzeto s web stranice International Molybdenum Association IMO (<http://www.imoa.info/index.php>).

U živom svijetu molibden je prisutan kao element u tragovima. U ljudskom tijelu ukupna količina molibdena iznosi oko 5mg. Usprkos malenoj količini prijeko je potreban za život jer se nalazi u aktivnom mjestu nekih enzima. Kao što je to slučaj i s mnogim drugim elementima u tragovima, nedostatak molibdena je smrtonosan, a suvišak izaziva simptome trovanja te s vremenom i smrt. Molibden je ključan kod metaboličkog ciklusa dušika zbog svoje prisutnosti u enzimu nitrogenazi. Osim u nitrogenazi, molibden je prisutan u još 19 enzima nužnih za biljke i životinje. Kod sisavaca molibden se nalazi u kofaktoru enzima ksantin oksidaze i sudjeluje u metabolizmu urične kiseline.^{1,2}



Slika 3. Kofaktor molibdena u enzimu *ksantin oksidaza*: kompleksni spoj molibdopterina i molibdatnog aniona.

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati uvjete nastajanja kompleksa molibdena(VI) s nesimetričnim Schiffovim bazama, dobivenim reakcijama kondenzacije 1-fenil-1,3-butandiona i 2-amino-4-metil- odnosno 2-amino-5-metilfenola. Nastale nesimetrične Schiffove baze ubrajaju se u skupinu enaminona, organskih molekula koje posjeduju konjugirani sustav $N-C=C-C=O$ i potencijalni su tridentatni ligandi koji s prijelaznim metalima mogu raditi kompleksne spojeve interesantnih svojstava i struktura. U okviru ovog diplomskog rada priređeni su kompleksni spojevi molibdena(VI) s 3-((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-onom i 3-((2-hidroksi-5-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-onom, čije su strukturne formule prikazane na slici 4.



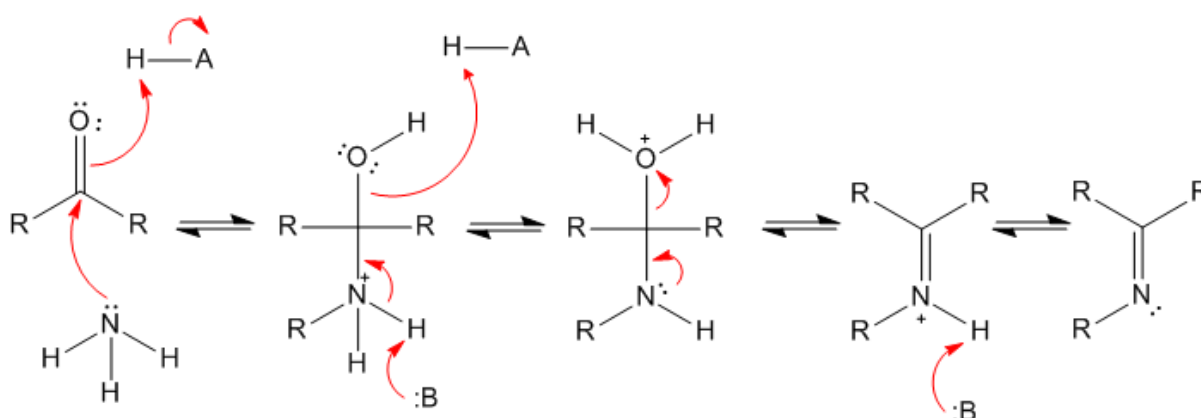
Slika 4. Strukturne formule pripremljenih liganada: a) 3-((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on i b) 3-((2-hidroksi-5-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on.

Priređenim kompleksima je određena molekulska i kristalna struktura te su istražene reakcije zamjene neutralnih O- ili N- donorskih liganada vezanih na 6. koordinacijsko mjesto metala. Reakcije zamjene liganada provedene su u otopini i u čvrstom stanju. Izolirani kompleksi su identificirani na temelju podataka elementne, termogravimetrijske i rentgenske strukturne analize te na osnovi podataka iz infracrvenih spektara.

§ 2. Literaturni pregled

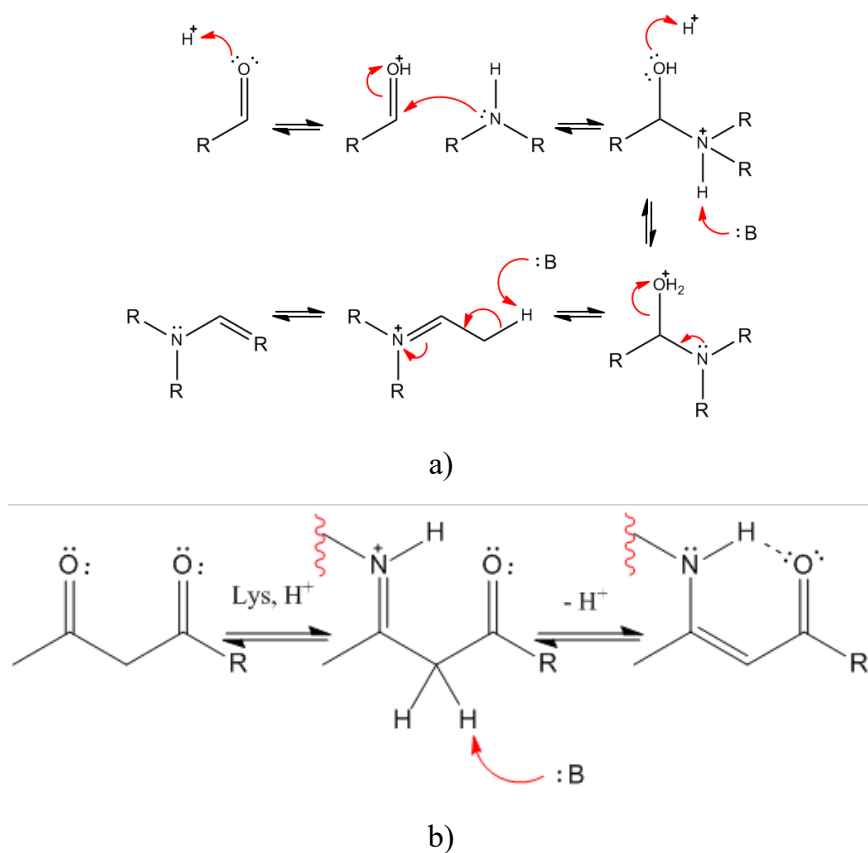
2.1. Schiffove baze i enaminoni

Schiffove baze su spojevi koji spadaju u skupinu imina, a nastaju reakcijom primarnih amina s karbonilnim spojevima, aldehidima ili ketonima. Reakcija se odvija mehanizmom nukleofilne adicije prema shemi reakcije prikazanoj na slici 5. Nakon prvog koraka reakcije koji dovodi do nastajanja međuprodukta dolazi do eliminacije vode i nastanka imina tj. Schiffove baze. Nastanak Schiffove baze pospješuju blago kiseli reakcijski uvjeti, pH između 3 i 5.³



Slika 5. Mehanizam reakcije nastanka Schiffove baze.

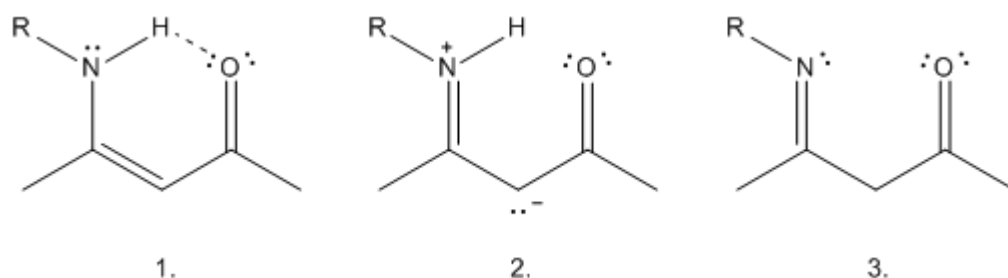
Na sličan način nastaju i enaminoni tj. nukleofilnim napadom primarnog amina na različite β-karbonilne spojeve, od diketona do estera. Nužan uvjet za nastajanje enamina je postojanje α-vodika. Na slici 6. prikazan je a) mehanizam nastajanja enamina koji su izomerni sa Schiffovima bazama i b) nastajanje enaminona reakcijom β-diketona i aminokiseline



Slika 6. a) mehanizam nastajanja enamina b) reakcija β -diketona i aminokiseline i nastajanje enaminona.

U literaturi su opisani različiti postupci pripreve ove vrste spojeva, od reakcija u otopini do mehanokemijskih reakcija uz prisutnost različitih katalizatora kao što su halogenidi prijelaznih metala NbCl_5 ili CoCl_2 ili baze poput trietilamina.

Enaminoni primjenu nalaze u organskoj sintezi zbog svojih nukleofilnih odnosno elektrofilnih svojstava. Ustanovljeno je postojanje tri tautomerne forme enaminona, koje su prikazane na slici 7.



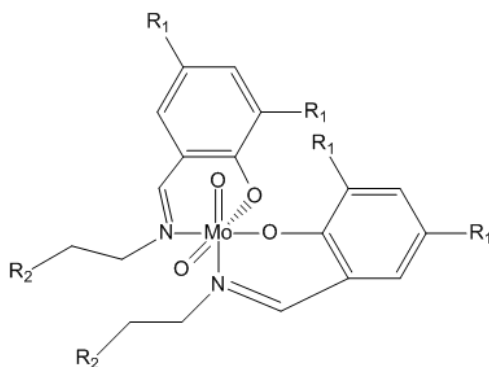
Slika 7. Opći prikaz tautomernih formi enaminona 1. i 3. te rezonancijskih struktura 1. i 2.⁴

Schiffove baze i enaminoni su vrlo pogodne molekule za sintezu različitih kompleksnih spojeva. Jedan od osnovnih razloga je lakoća njihove priprave i mogućnost modeliranja određenih elektronskih i steričkih svojstava. Na metalni centar vežu se kao ligandi čija je dentatnost određena brojem donorskih atoma koje imaju na raspolaganju. U literaturi je opisan velik broj kompleksnih spojeva sa Schiffovim bazama, različitih svojstava i struktura. Mnogi od tih kompleksa poslužili su kao modelni sustavi za ispitivanje reakcija kataliziranih metaloenzimima. Kao primjer mogu poslužiti kompleksnih spojeva kobalta(III) sa Schiffovim bazama koji su dobri modeli u ispitivanju afiniteta prema vezanju molekula kisika. Vezanjem Lewisove baze u aksijalnom položaju kvadratnih kompleksa kobalta povećava se elektronska gustoća na samom kobaltu, a što ima za posljedicu slabljenje veze koja je u *trans* položaju prema Lewisovoj bazi.⁵ Nadalje sinteza i definiranje svojstava kiralnih metalnih kompleksa sa Schiffovim bazama mogu poslužiti u enantioselektivnim reakcijama za koje su uz sterička, vrlo bitna i elektronska svojstva metalnog centra.

2.2. Kompleksi molibdena sa Schiffovim bazama

U literaturi je opisan velik broj kompleksnih spojeva molibdena(VI) sa Schiffovim bazama kao didentatnim, tridentatnim odnosno polidentatnim ligandima. Uglavnom se radi o kompleksnim spojevima koji sadrže *cis*-MoO₂²⁺ skupinu i koordinacija oko molibdena je oktaedarska. Kada se Schiffove baze vežu na molibden(VI) odnosno MoO₂²⁺ jezgru kao tridentatni ligandi, tada na šesto koordinacijsko mjesto najčešće dolaze molekule otapala ili neke N-baze, koja se dodaje u reakcijsku smjesu. Primjer takvog kompleksa prikazan je na

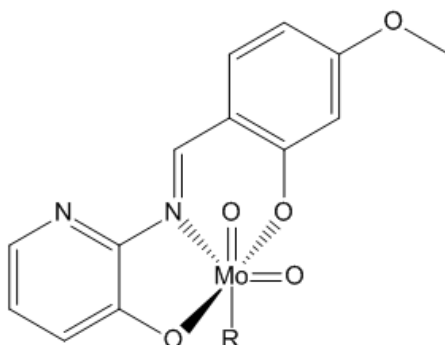
slici 9. Kompleksi opće formule $cis-[MoO_2(L)_2]$, gdje je $L = 2-(2-hidroksi-3,5-ditert-butilfenilimino)-1-metoksietan$, $2-(2-hidroksi-3,5-dimetilfenilimino)-1-metoksietan$, $2-(2-hidroksi-3,5-ditert-butilfenilimino)-1-(-N,N-dimetilamino)etan$, $2-(2-hidroksi-3,5-dimetilfenilimino)-1-(-N,N-dimetilamino)etan$, $2-(2-hidroksi-3,5-ditert-butilfenilimino)-1-butan$ ili $2-(2-hidroksi-3,5-dimetilfenilimino)-1-butan$, priređeni su reakcijama supstitucije na $[MoO_2(\eta^2-tBu_2pz)_2]$ u suhom toluenu pri sobnoj temperaturi. Određena im je molekulska i kristalna struktura i kod svih kompleksa je ustanovljeno da se radi o oktaedarskoj koordinaciji oko molibdena. Metalni centar je koordiniran s dva kisikova atoma i dvije Schiffove baze koje su vezane na metalni centar preko fenolnog kisika i iminskog dušika. Duljine veza $M=O$ i $M-O_{ligand}$ su u skladu s literaturnim podacima za ovu vrstu kompleksa, dok su $Mo-N$ veze nešto duže zbog *trans* utjecaja kisikovog atoma. Produljenje veza $Mo-N$ ima za posljedicu deformaciju oktaedarske geometrije oko molibdena. Istraživanja svojstava ovih kompleksa pokazala su da posjeduju određena katalitička svojstva te su korišteni u reakcijama selektivne epoksidacije olefina.⁶



Slika 8. Strukturna formula kompleksa $[MoO_2L_2]$, $L = 2-(2-hidroksi-3,5-ditert-butilfenilimino)-1-metoksietan$, $2-(2-hidroksi-3,5-dimetilfenilimino)-1-metoksietan$, $2-(2-hidroksi-3,5-ditert-butilfenilimino)-1-(-N,N-dimetilamino)etan$, $2-(2-hidroksi-3,5-dimetilfenilimino)-1-(-N,N-dimetilamino)etan$, $2-(2-hidroksi-3,5-ditert-butilfenilimino)-1-butan$ ili $2-(2-hidroksi-3,5-dimetilfenilimino)-1-butan$.

Poznat je i velik broj kompleksa opće formule $[MoO_2L(R)]$ gdje je $L = 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)piridin-3-ol$, a R molekula alkohola ili N-donora, a priređeni su reakcijom supstitucije liganada na $[MoO_2(acac)_2]$ u metanolu, etanolu ili acetonitrilu.

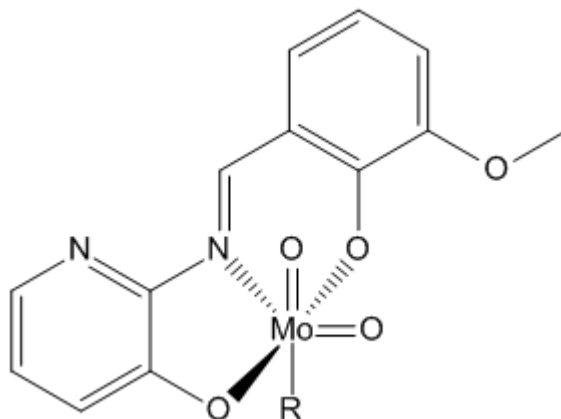
Ispitivanja ovih kompleksa pokazala su važnost odabira otapala odnosno njegovih svojstava te su tako reakcijama u metanolu i etanolu dobivene narančaste kristalne supstancije, kompleksi sastava $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{ROH})]$, ROH = metanol ili etanol, dok je reakcijom u acetonitrilu dobiven smeđi praškasti polimerni produkt formule $[\text{MoO}_2\text{L}]_n$. Ukoliko se u reakcijsku smjesu dodaju Lewisove baze poput piridina, 4-metilpiridina, imidazola ili 4,4-bipiridina, iz acetonitrilne otopine izoliraju su spojevi opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{R})]$, R = N-donor, odnosno $[(\text{MoO}_2\text{L})_2\text{R}]$, R = 4,4-bipiridin. Otapanjem polimernog produkta u vrućem acetonitrilu uz dodatak jedne od navedenih Lewisovih baza dolazi do promjene boje iz svijetlo narančaste u narančastocrvenu boju. Promjena boje upućivala je i na promjenu sastava, a što je i potvrđeno izlacijskom produkata kojima je određena molekulska i kristalna struktura. Ispitivanja reakcija s O- i N- donorskim molekulama i stabilnosti nastalih produkata pokazala su da su stabilniji kompleksi s N-donorom na šestom koordinacijskom mjestu.⁷



Slika 9. Struktura $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{R})]$, L = 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)piridin-3-ol, R = molekula alkohola ili N-donora.

Slični kompleksni spojevi opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{R})]$, gdje je L = 2-((2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)piridin-3-ol, a R molekula alkohola ili N-donora, priređeni su reakcijom supstitucije liganada na $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ u metanolu, etanolu i propanolu te diklormetanu i acetonitrilu. Polimerni kompleksi $[\text{MoO}_2\text{L}]_n$ su priređeni u diklormetanu ili acetonitrilu, a dodatkom imidazola, piridina, 4-metilpiridina ili 4,4-bipiridina dolazi o cijepanja polimerne molekule i nastajanja monomerne molekule u kojima je na šesto koordinacijsko mjesto metala vezana molekula N-donora. Osim klasične otopinske sinteze, komplekse sa Schiffovim bazama moguće je prirediti i mehanokemijskim postupkom uz

dodatak manje količine otapala. U većini slučajeva bilo je moguće izolirati samo polimerne molekule sastava, $[\text{MoO}_2\text{L}]_n$.⁸



Slika 10. Struktura $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{R})]$, $\text{L} = 2-((2\text{-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino})\text{piridin-3-ol}$, $\text{R} =$ molekula alkohola ili N-donora.

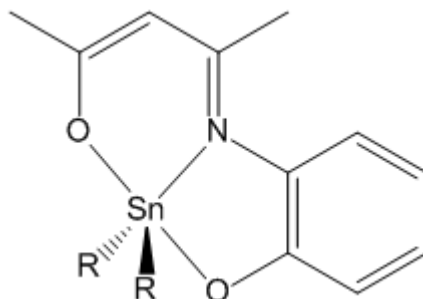
2.3. Kompleksni spojevi s nesimetričnim Schiffovim bazama (enaminoni)

Za razliku od kompleksnih spojeva prijelaznih metala sa Schiffovim bazama koji su brojni i dobro istraženi, kompleksni spojevi s enaminonima su manje istraženi. Ova vrsta derivata Schiffovih baza kao i njihovi kompleksni spojevi nalazi potencijalnu primjenu u katalitičkim reakcijama ali i u medicini. Odabirom odgovarajućih prekursora u pripravi mogu se modelirati njihova kemijska i fizikalna svojstva.

2.3.1. Organometalni spojevi kositra opće formule $[\text{R}_2\text{SnL}]$

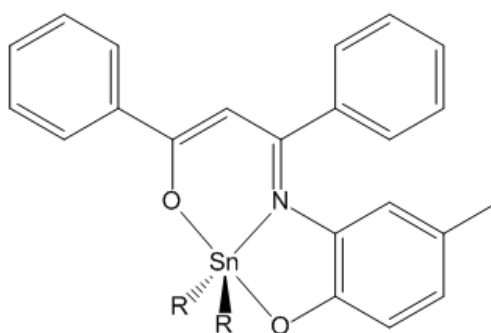
Organometalni spojevi opće formule $[\text{R}_2\text{SnL}]$ gdje je $\text{L} = 2-(3\text{-hidroksi-1-metil-but-2-enilidenamino})\text{-fenol}$, a $\text{R} =$ metil ili fenil, priređeni su *in situ* reakcijom kondenzacije *o*-aminofenola i pentan-2,4-diona u etanolu uz dodatak R_2SnO . Izolirani produkti su identificirani na temelju podataka dobivenih spektroskopskim metodama, elementnom analizom, ali i difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalnim uzorcima. Strukturna i spektroskopska istraživanja su pokazala da se ligand nalazi u dvije tautomerne forme, i to u čvrstom stanju u keto-enaminskoj, dok je u otopini prisutna i enol-iminska. Promjenom R

skupine vezane na kositru ne dolazi do promjene koordinacijskog broja kositra već dolazi do promjene prostorne grupe u kojoj spoj kristalizira.⁹



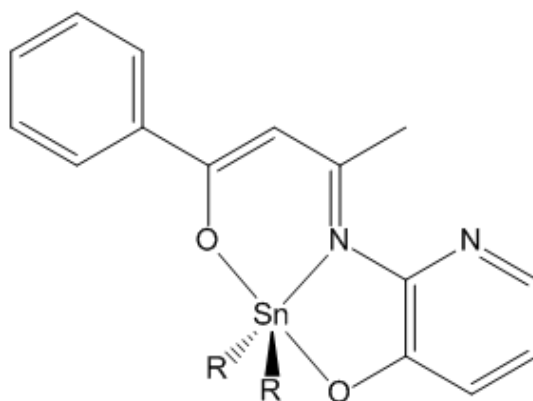
Slika 11. Struktura $[R_2SnL]$, $L = 2\text{-(3-hidroksi-1-metil-but-2-enilidenamino)-fenol}$, $R = \text{metil, fenil}$.

Kompleksi opće formule $[R_2SnL]$ gdje je $L = 3\text{-(2-hidroksi-5-metilfenilamino)-1,3-difenilprop-2-en-1-on}$, a $R = \text{fenil, metil}$, priređeni su reakcijom supstitucije liganda na R_2SnCl_2 u metanolu pri sobnoj temperaturi. Kao i u prethodno navednim primjerima koordinacijski broj kositra je pet. Kompleksi su korišteni u biološkim istraživanjima pa su ispitana njihova antibakterijska svojstva *in vitro*, a za referentni test korišteni su različiti antibiotici, npr. streptomycin, penicilin, gentamicin i drugi. Rezultati su pokazali da $[R_2SnL]$, gdje je R metilna skupina, ima jednako djelovanje protiv gram pozitivnih (*B. cereus*, *S. aureus*) i gram negativnih bakterija (*E. coli*, *P. aeruginosa*) kao i referentni antibiotici. U slučaju kada je R fenilna skupina, organometalni spoj $[R_2SnL]$ ima nešto bolje djelovanje protiv gram (*B. cereus*, *S. aureus*) i gram negativnih bakterija (*E. coli*, *P. aeruginosa*) od referentnih antibiotika. Dobiveni rezultati spoj $[(Ph)_2SnL]$ čine potencijalnim reagensom s antibakterijskim djelovanjem.¹⁰



Slika 12. Struktura $[R_2SnL]$, $L = 3\text{-(2-hidroksi-5-metilfenilamino)-1,3-difenilprop-2-en-1-on}$, $R = \text{metil, fenil}$.

Kompleksi opće formule $[R_2SnL]$ gdje je $L = 3-(3\text{-hidroksipiridin-2-ilamino})\text{-1-fenilbut-2-en-1-on}$, a $R = \text{fenil, metil}$, priređeni su reakcijom supstitucije liganda na R_2SnCl_2 u metanolu uz zagrijavanje. Izolirani produkti identificirani su na temelju podataka spektroskopske i elementne analize, a molekulska i kristalna struktura određena im je rentgenskom strukturnom analizom na jediničnom kristalu. Kompleksima je ispitano antibakterijsko djelovanje *in vitro*, a kao referentni test korišteni su različiti antibiotici, npr. vankomicin, kolistin, nalidiksinska kiselina i eritromicin. Ispitivanja su vršena na gram pozitivnim (*B. subtilis* i *S. aureus*) i gram negativnim bakterijama (*E. coli* i *P. aeruginosa*). Sam ligand nije pokazao antibakterijsko djelovanje za razliku od kompleksa $[R_2SnL]$, $R = \text{metil, fenil}$. Oba spoja su pokazala antibakterijsko djelovanje protiv *P. aeruginosa* za razliku od referentnog testa antibiotikom koji nije imao učinka na ovaj gram negativan soj bakterija. Spoj $[R_2SnL]$ gdje je R fenilna skupina pokazao je najučinkovitije antibakterijsko djelovanje.¹¹



Slika 13. Struktura $[R_2SnL]$, $L = 3-(3\text{-hidroksipiridin-2-ilamino})\text{-1-fenilbut-2-en-1-on}$, $R = \text{fenil, metal}$

2.3.2. Kompleksni spojevi molibdena(V), $[Mo_2O_4L_2D_2]$

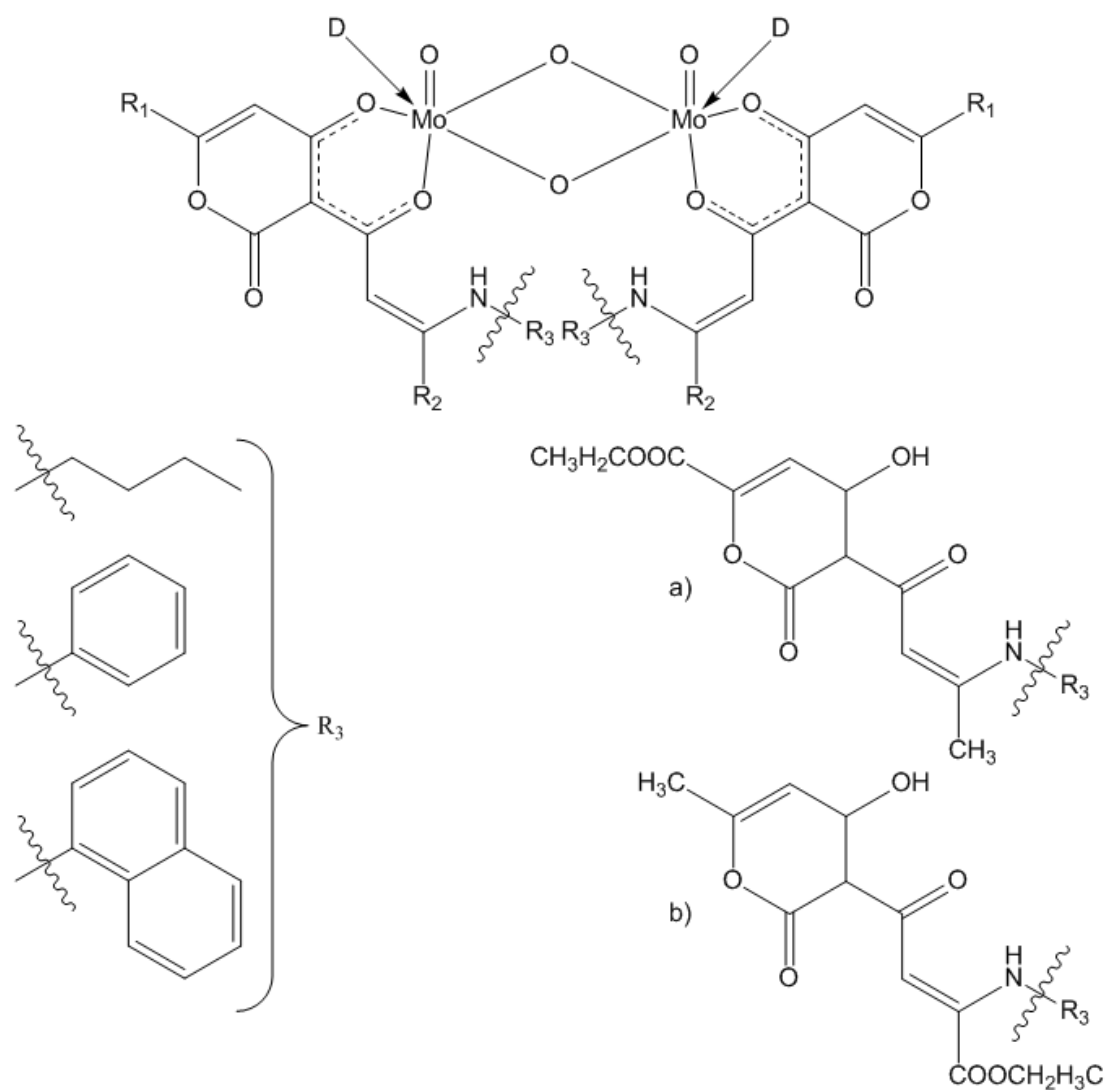
Kompleksni spojevi molibdena viših oksidacijskih stanja s enamionima su rijetki i nedovoljno istraženi. U literaturi je opisano nekoliko kompleksnih spojeva molibdena(V) dobivenih reakcijama derivata dehidracetne kiseline i alkil- odnosno arilamina s $[Mo_2O_3(acac)_4]$.^{12,13}

Kompleksi opće formule $[Mo_2O_4L_2D_2]$ dobiveni su reakcijama $Mo(V)$ i liganada L , koji su priređeni kondenzacijom etil-2-hidroksi-4-(4-hidroksi-6-metil-2H-piran-2-on-3-il)-4-okso-2-

butenoata (dehidracetna kiselina) s aminima (*n*-butilamin, anilin, α -naftilamin) uz dodatak alkohola (metanol, etanol, izopropanol). Kompleksi su priređeni reakcijama supstitucije liganada na $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4]$ u diklormetanu uz dodatak alkohola u reakcijsku smjesu. Ligand koordinira metalni centar kao didentatni ligand preko svoja dva kisika, kao što je slučaj kod β -diketona, dok dušik ne ulazi u koordinacijsku sferu. Koordinacija oko molibdena je oktaedarska i šesto koordinacijsko mjesto popunjava molekula neutralnog otapala, D = metanol, etanol, izopropanol. Spojevi su karakterizirani na temelju spektroskopskih i kristalografskih podataka.

Tablica 1. Spojevi priređeni iz $\text{L}^{\text{a,b}}$ uz neutralno otapalo D

<i>Spoj</i>	R_1	R_2	R_3	<i>D</i>
1a	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CH_3	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	CH_3OH
2a	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CH_3	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
3a	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CH_3	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$
4a	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CH_3	C_6H_5	CH_3OH
4b	CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	C_6H_5	CH_3OH
5a	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CH_3	C_6H_5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
5b	CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	C_6H_5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
6a	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CH_3	C_6H_5	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$
6b	CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	C_6H_5	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$
7a	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CH_3	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	CH_3OH
7b	CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	CH_3OH
8a	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CH_3	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
8b	CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
9a	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CH_3	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$
9b	CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$



Slika 14. Dinuklearni kompleksi molibdena(V) s L^{a,b} ligandima. Ligand a) i ligand b) priređeni su s tri različite R₃ skupine; *n*-butilna, fenilna i α -naftilna skupina. D je molekula neutralnog otapala.

§ 3. Eksperimentalni dio

3.1. Priprava kompleksa molibdena(VI) opće formule $[\text{MoO}_2(\text{L}^1 \text{ ili } \text{L}^2)(\text{CH}_3\text{OH})]$ gdje je $\text{L}^1 = 3-((2 \text{ hidroksi-4-metilfenil)amino})-1\text{-fenilbut-2-en-1-on}$ i $\text{L}^2 = 3-((2\text{-hidroksi-5-metilfenil)amino})-1\text{-fenilbut-2-en-1-on}$

3.1.1. Sinteza uz zagrijavanje iz $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ u metanolu

0,60 mmol liganda L^1 (0,16 g) otopljeno je u 25 mL metanola i u otopinu je dodano 0,60 mmol $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,20 g). Reakcijska smjesa je zagrijavana dva sata na temperaturi vrelišta smjese. Dobivena tamnocrvena otopina je uparena na $\frac{1}{2}$ volumena i ostavljena stajati na hladnom preko noći. Nastali crveni kristalni produkt je profiltriran, ispran hladnim metanolom i osušen uz sniženi tlak. Izolirano je 0,06 g (23,0 %) crvenog kristalnog produkta. Reakcija s L^2 , kao ligandom, provedena je na analogan način i izolirano je 0,09 g (34,5 %) crvene kristalne supstancije. Ukoliko se reakcije provode sa stehiometrijom Mo:L, 2:1, nastaju identični produkti ali uz znatno manje iskorištenje, u slučaju $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ kompleksa 15,3% odnosno 7,7% u slučaju kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$.

3.2. Priprava polimernih kompleksa molibdena(VI) opće formule $[\text{MoO}_2(\text{L}^1 \text{ ili } \text{L}^2)]_n$ gdje je $\text{L}^1 = 3-((2 \text{ hidroksi-4-metilfenil)amino})-1\text{-fenilbut-2-en-1-on}$ i $\text{L}^2 = 3-((2\text{-hidroksi-5-metilfenil)amino})-1\text{-fenilbut-2-en-1-on}$

3.2.1. Sinteza uz zagrijavanje iz $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ u acetonitrilu

0,17 mmol liganda L^1 (0,045 g) otopljeno je u 25 mL acetonitrila i u otopinu je dodano 0,31 mmol $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,1 g). Reakcijska smjesa je zagrijavana dva sata na temperaturi vrelišta smjese i tijekom reakcije došlo je do nastanka produkta. Nastali kristalinični produkt je profiltriran, ispran hladnim acetonitrilom i osušen uz sniženi tlak. Izolirano je 0,07 g (57,86%) crvenog kristaliničnog produkta. Reakcija s L^2 , kao ligandom, provedena je na analogan način i izolirano je 0,05 g (41,69%) crvenog kristaliničnog produkta. Reakcije u acetonitrilu provedene su uz stehiometriju Mo:L, 2:1.

3.3. Priprava kompleksa opće formule $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I ili 2}})\text{D}]$ gdje je D = piridin, 3-metilpiridin, 4-metilpiridin i 4,4-bipiridin

3.3.1. Reakcije u metanolu

0,17 mmol liganda L^{I} (0,045 g) otopljeno je u 25 mL metanola i u otopinu je dodano 35 μL liganda D te 0,31 mmol $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,1 g). Reakcijska smjesa je zagrijavana dva sata na temperaturi vrelišta smjese. Dobivena tamnocrvena otopina je uparena na $\frac{1}{2}$ volumena i ostavljena stajati na hladnom preko noći. Nastali crveni kristalni produkt je profiltriran, ispran hladnim metanolom i osušen uz sniženi tlak. Izolirano je 0,027 g (16,12 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})(\text{py})]$, 0,043 g (28,52 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})(3\text{-Mepy})]$, 0,030 g (20,00 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})(4\text{-Mepy})]$. Reakcija s L^{2} , kao ligandom, provedena je na analogan način i izolirano je 0,049 g (33,46 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{2}})(\text{py})]$, 0,042 g (27,85 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{2}})(3\text{-MPy})]$, 0,049 g (32,26 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{2}})(4\text{-Mepy})]$.

Reakcije s ligandom D = 4,4-bipiridin (0,31 mmol) su provedene na analogan način s dva puta većom količinom reaktanata $\text{L}^{\text{I ili 2}}$ (0,34 mmol) i $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,31 mmol) u 25 mL metanola. Izolirano je 0,080 g (55,57 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L}^{\text{I}})_2(4,4\text{-bpy})]$ i 0,050 g (34,73 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L}^{\text{2}})_2(4,4\text{-bpy})]$

3.3.2. Reakcije u acetonitrilu

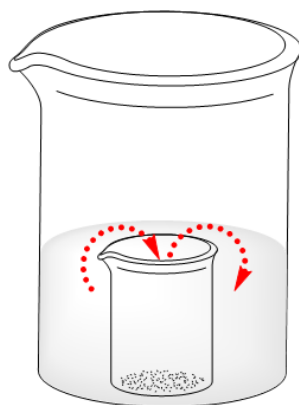
0,17 mmol liganda L^{I} (0,045 g) otopljeno je u 25 mL acetonitrila i u otopinu je dodano 35 μL liganda D te 0,31 mmol $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,1 g). Reakcijska smjesa je zagrijavana dva sata na temperaturi vrelišta smjese. Dobivena tamnocrvena otopina je uparena na $\frac{1}{2}$ volumena i ostavljena stajati na hladnom preko noći. Nastali crveni kristalni produkt je profiltriran, ispran hladnim acetonitrilom i osušen uz sniženi tlak. Izolirano je 0,010 g (6,83 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})(\text{py})]$, 0,060 g (39,80 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})(3\text{-Mepy})]$, 0,050 g (33,16 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{I}})(4\text{-Mepy})]$. Reakcija s L^{2} , kao ligandom, provedena je na analogan način i izolirano je 0,066 g (45,07 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{2}})(\text{py})]$, 0,070 g (46,43 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{2}})(3\text{-Mepy})]$, 0,040 g (26,53 %) crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{2}})(4\text{-Mepy})]$.

Reakcije s ligandom D = 4,4-bipiridin (0,31 mmol) su provedene na analogan način s dva puta većom količinom reaktanata $L^{1 \text{ ili } 2}$ (0,34 mmol) i $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,31 mmol) u 25mL acetonitrila. Produkt nije uspješno izoliran zbog stvaranja tankog sloja polimernog filma.

3.4. Reakcije u čvrstom stanju

3.4.1. Reakcije izmjene liganda u parama otapala O i N-donora

Na vrhu spatule uzeta je mala količina uzorka $[\text{MoO}_2(L^{1 \text{ ili } 2})(D)]$ gdje je D jedan od O ili N-donora i izložena je parama otapala. Nakon 8 sati uzorak je uklonjen iz para otapala i snimljen mu je IR spektar koji je uspoređen s IR spektrom izvornika.



Slika 15. Shema izmjene liganda MeOH s N-donorom odnosno Lewisovom bazom. Crvene strelice predstavljaju cirkulaciju para. Otvor velike čaše je prekriven satnim staklom.

3.4.2. Reakcije mljevenja kompleksa sastava $[\text{MoO}_2(L^{1,2})(D)]$

Mala količina uzorka $[\text{MoO}_2(L^{1 \text{ ili } 2})(D)]$ gdje je D MeOH ili neki od korištenih N-donora i podvrgnuta je usitnjavanju u ahatnom tarioniku s tučkom u trajanju oko 30 minuta. Uzorcima je snimljen infracrveni spektar prije i poslije usitnjavanja.

3.4.3. Reakcije depolimerizacije

Mala količina polimernog uzorka kompleksa $[\text{MoO}_2(L^{1 \text{ ili } 2})]_n$ otopljena je u vrućem metanolu. Dobivena je crvena otopina karakteristična za monomer. Uklanjanjem metanola izolirani je kristalni produkt kojem je snimljen infracrveni spektar.

3.5. Identifikacija produkata

3.5.1. Elementna analiza

Svim priređenim kompleksima određen je sadržaj ugljika, vodika i dušika u Centralnom analitičkom laboratoriju *Instituta Ruđer Bošković*.

3.5.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri snimljeni su na spektrofotometru Perkin-Elmer tehnikom KBr pastile, u području valnih brojeva $4500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ s razlučivanjem od 2 cm^{-1} . Spektri su obrađeni programom SpekWin32.^{13, 14}

3.5.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza uzoraka provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA851[°], pri čemu su korištene aluminijeve posudice volumena $40\text{ }\mu\text{L}$. Sva su mjerenja provedena u struji kisika u temperaturnom području od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Rezultati mjerenja obrađeni su programom Mettler STAR[°] 9.01.

3.5.4. Difrakcija rentgenskih zraka na jediničnom kristalu

Monokristalini uzorci kompleksa $[\text{MoO}_2\text{L}^1\text{ ili }^2(\text{D})]$ dobiveni su stajanjem koncentriranih otopina na niskoj temperaturi, do $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uzorci sastava $[\text{MoO}_2\text{L}^1\text{ ili }^2(\text{MeOH})]$ bili su nestabilni, stajanjem na sobnoj temperaturi gubili su metanol pa su snimanja za te uzorke provedena na 150 K dok su svi ostali uzorci snimani pri sobnoj temperaturi. Snimanja su provedena na uređaju Oxford Diffraction Xcalibur difraktometrom (Mo-anoda, $\lambda(\text{K}_\alpha)=0,71073\text{ }\text{\AA}$).

3.6. Skupni analitički i spektroskopski podatci za priređene kompleksne spojeve

U tablici su dani eksperimentalno dobiveni analitički podatci za sve novopriređene spojeve kao i karakteristični apsorpcijski maksimumi prisutni u infracrvenim spektrima.

1, 2 = $[\text{MoO}_2\text{L}^{\text{I iii 2}}(\text{MeOH})]$, **3, 4** = $[\text{MoO}_2\text{L}^{\text{I iii 2}}(\text{py})]$, **5, 6** = $[\text{MoO}_2\text{L}^{\text{I iii 2}}(3\text{-Mepy})]$, **7, 8** = $[\text{MoO}_2\text{L}^{\text{I iii 2}}(4\text{-Mepy})]$, **9, 10** = $[\text{MoO}_2\text{L}^{\text{I iii 2}}]_n$, **11, 12** = $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L}^{\text{I iii 2}})_2(4,4\text{-bpy})]$: L^{I} = 3-((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on, L^{II} = 3-((2-hidroksi-5-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on

<i>Formula M_r</i>	<i>Spoj</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>	<i>%Mo</i>	<i>Iskorištenje MeOH/ MeCN (%)</i>	<i>Karakterističn e IR vrpce (cm^{-1})</i>
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{MoNO}_5$ (427,31)	1	50,50 (50,59)	4,87 (4,95)	3,01 (3,28)	22,96 (22,45)	15,3/-	1597, 1489, 939, 915, 691
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{MoNO}_5$ (427,31)	2	49,91 (50,59)	4,80 (4,95)	3,09 (3,28)	22,07 (22,45)	7,7/-	1601, 1509, 1486, 933, 906, 695
$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{MoN}_2\text{O}_4$ (474,37)	3	55,10 (55,70)	4,56 (4,67)	5,55 (5,90)	22,75 (20,22)	16,12/6,84	1597, 1498, 1483, 922, 908, 701
$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{MoN}_2\text{O}_4$ (474,37)	4	54,99 (55,70)	4,60 (4,67)	5,81 (5,90)	24,41 (20,22)	33,46/45,07	1600, 1497, 1485, 923, 903, 693
$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{MoN}_2\text{O}_4$ (489,405)	5	56,14 (56,45)	5,09 (5,15)	5,70 (5,72)	20,73 (19,60)	28,52/39,80	1598, 1500, 1487, 925, 907, 692
$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{MoN}_2\text{O}_4$ (489,405)	6	56,00 (56,45)	5,15 (5,15)	5,15 (5,72)	26,86 (19,60)	27,87/46,43	1599, 1507, 1485, 925, 906, 701
$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{MoN}_2\text{O}_4$	7	56,13	5,10	5,80	21,42	20,00/33,16	1603, 1505,

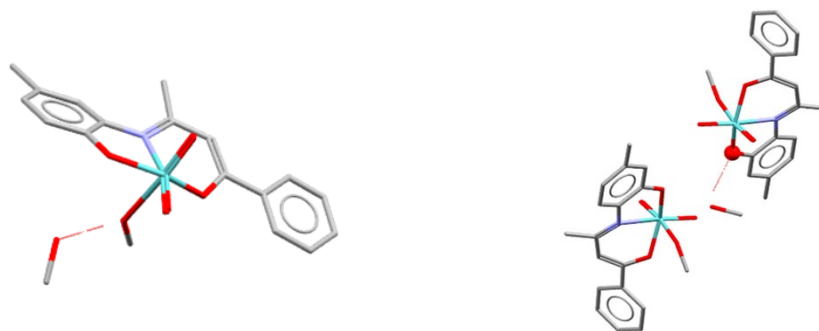
(489,405)		(56,45)	(5,15)	(5,72)	(19,60)		1487, 925, 900, 702
C ₂₃ H ₂₅ MoN ₂ O ₄ (489,405)	8	56,41 (56,45)	5,10 (5,15)	5,41 (5,72)	21,74 (19,60)	32,26/26,53	1599, 1498, 1484, 924, 902, 696
C ₁₇ H ₁₇ MoNO ₄ (395,270)	9	50,99 (51,65)	3,98 (4,34)	3,44 (3,54)	26,45 (24,27)	-/57,86	1598, 1500, 1489, 931, 831
C ₁₇ H ₁₇ MoNO ₄ (395,270)	10	51,72 (51,65)	4,20 (4,34)	3,14 (3,54)	25,46 (24,27)	-/41,69	1602, 1501, 1485, 930, 830, 686
C ₄₄ H ₄₆ Mo ₂ N ₄ O ₈ (950,99)	11	54,99 (55,57)	4,71 (4,88)	5,90 (5,92)	22,14 (20,18)	55,57/-	2360, 2341, 1607, 1498, 1487, 924, 895, 684
C ₄₄ H ₄₆ Mo ₂ N ₄ O ₈ (950,99)	12	55,20 (55,57)	4,65 (4,88)	5,15 (5,92)	21,76 (20,18)	34,73/-	

§ 4. Rezultati i rasprava

4.1. Sinteza i identifikacija produkata

4.1.1. Reakcije u otopini

Svi kompleksi su pripremljeni uz zagrijavanje u metanolu i acetonitrilu kao otapalima. Tijekom zagrijavanja reakcijska smjesa je mijenjala boju od žute do tamnocrvene. Uparavanjem metanolne otopine i ostavljanjem na hladnom, u roku od 48 sati bilo je moguće izolirati monomerne komplekse opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{MeOH})]$, gdje je $\text{L} = 3-((2 \text{ hidroksi-4-metilfenil})\text{amino})-1\text{-fenilbut-2-en-1-on}$ ili $3-((2\text{-hidroksi-5-metilfenil})\text{amino})-1\text{-fenilbut-2-en-1-on}$. Nastali kompleksi bili su nestabilni i stajanjem na zraku gubili su kristalni i koordinirani metanol. Kako bi se sa što većom pouzdanošću odredila molekulska i kristalna struktura moralo se je voditi računa o navedenim činjenicama. Komplexima je određena molekulska i kristalna struktura i to snimanjem pri 150 K. Ustanovljena je oktaedarska koordinacija oko molibdena, tj. kompleks sadrži cis-MoO_2^{2+} jezgru, tridentatno koordiniranu nesimetričnu Schiffovu bazu i molekulu metanola na šestom koordinacijskom mjestu. Također je ustanovljeno da kompleksi sadrže i molekulu metanola koja ulazi u kristalnu rešetku. Na slici su prikazane strukturne formule kompleksa



Slika 16. Strukture spojeva opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2(\text{MeOH})]$. Lijevo: $[\text{MoO}_2\text{L}^1(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$. Desno: $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$

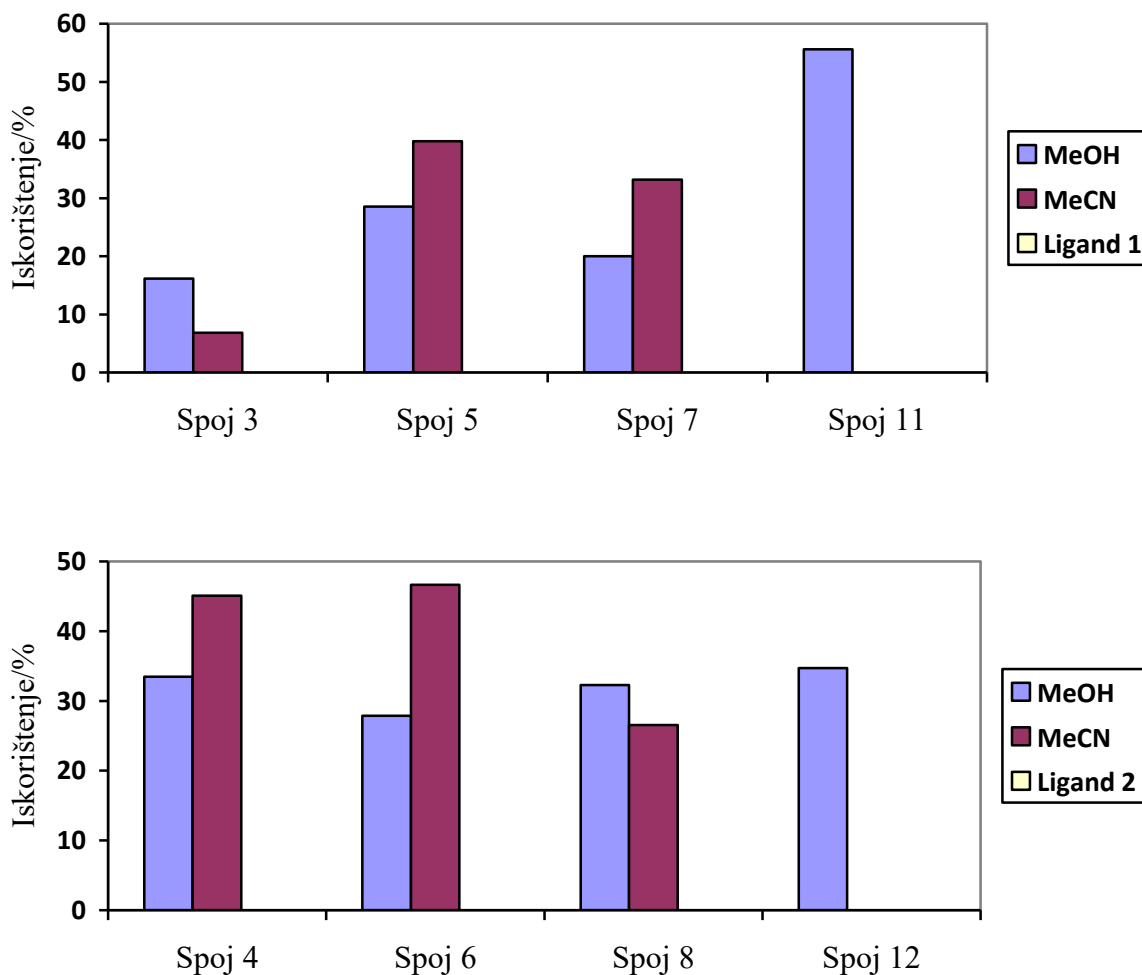
Prisutnost koordiniranog i kristalnog metanola dodatno je potvrđena termogravimetrijskom analizom tj. u termogramima uzoraka uočava se gubitak u masi na temperaturi ispod 100 °C,

a što odgovara masi koordiniranog i nekoordiniranog otapala. Gubitkom metanola dolazi do polimerizacije i nastajanja $[\text{MoO}_2\text{L}]_n$ vrsta. Metanol iz kompleksa izlazi i usitnjavanjem uzorka što se može pratiti pomoću infracrvenih spektara. Dok kod monomernih kompleksa imamo dvije (ponekad i tri) jake vrpce između 920 i 960 cm^{-1} , kada dolazi do polimerizacije pojavljuju se vrpce ispod 870 cm^{-1} odnosno u području između 800 i 700 cm^{-1} . Navedene promjene u spektrima uočene su kod oba kompleksa i išle su u prilog polimerizaciji do koje dolazi gubitkom otapala. Navedeno ponašanje nije neočekivano budući da se molekula metanola nalazi vezana na šesto koordinacijsko mjesto i to u *trans* položaju u odnosu na terminalni kisikov atom. U pravilu su te veze slabije zbog izrazitog *trans* efekta kisikova atoma što je vrlo dobro dokumentirano u literaturi.^{5,7,8}

Do djelomične polimerizacije navedenih kompleksa dolazi i ukoliko se reakcijska smjesa ostavi stajati na sobnoj temperaturi duže od sedam dana. Uočeno je da se na stijenkama tikvice hvata polimerni film te nije bilo moguće izolirati čisti produkt iz takve reakcijske smjese.

U svrhu ispitivanja stabilnosti monomernih kompleksa provedene su reakcije uz dodataka Lewisovih baza, kao što su piridin (py), 3-metilpiridin (3-Mepy), 4-metilpiridin (4-Mepy) i 4,4-bipiridin (4,4-bpy). Reakcije su provedene uz zagrijavanje u metanolu i acetonitrilu. Izolirani su monomerni kompleksi opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2(\text{D})]$, gdje je D monodentatni ligand odnosno upotrijebljena Lewisova baza. Kada je kao ligand korišten 4,4-bipiridin tada je bilo moguće izolirati dinuklearni kompleks sastava $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2]_2(\text{bpy})$.

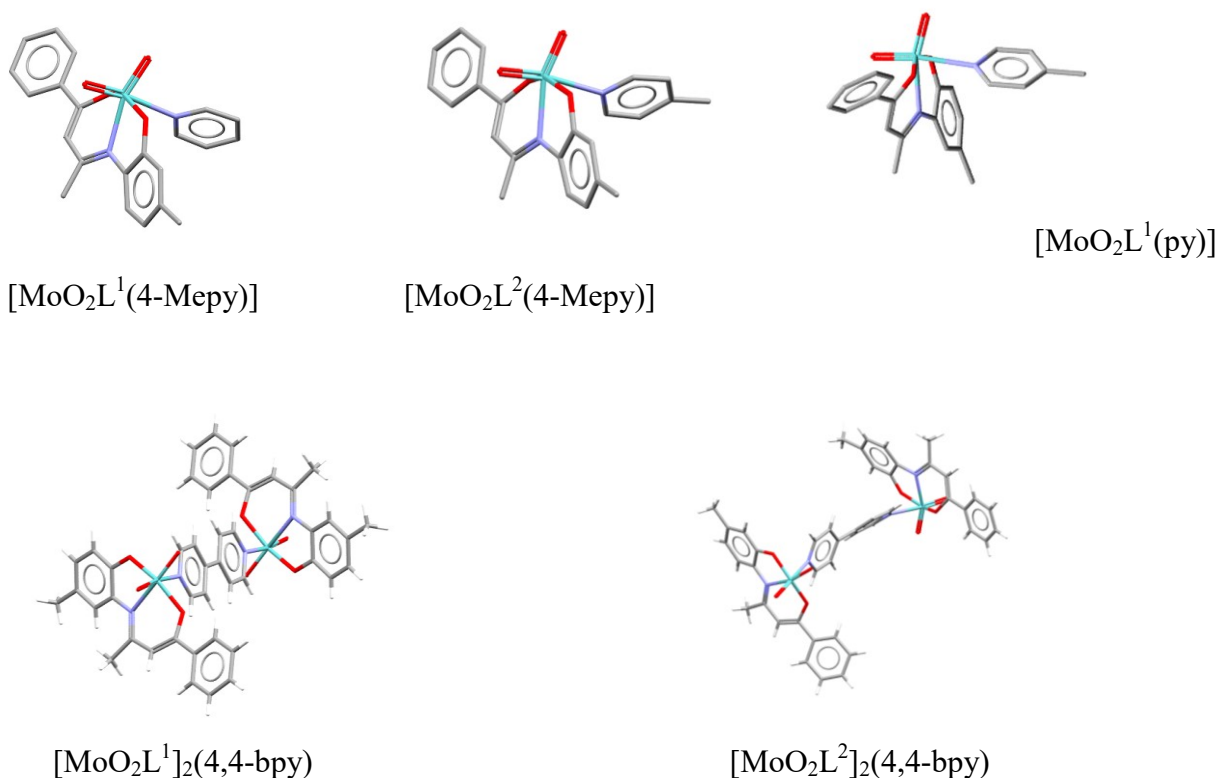
Svi mononuklearni kompleksi stabilni su na zraku osim onih kod kojih je na šestom koordinacijskom mjestu vezan metanol. Interesantno je bilo uočiti da su sve reakcije koje su provedene u acetonitrilu i uz dodatak monodentatne baze rezultirale boljim iskorištenjem nego kada je korišten metanol. To je i razumljivo s obzirom da je metanol kompetitivni ligand za šesto koordinacijsko mjesto dok acetonitril nije. U nastavku je dan grafički prikaz usporedbe iskorištenja reakcija.



Slika 17. Iskorištenja reakcija u metanolu i acetonitrilu s ligandima 1 i 2. Na ordinati je prikazano iskorištenje (%), a na apscisi su navedeni derivati N-donora. Vidljiv je trend većih iskorištenja u acetonitrilu kada su prisutne Lewisove baze, piridin (**3,4**), 3-metilpiridin (**5,6**) i 4-metilpiridin (**7,8**). Spojevi s 4,4-bipiridinom nisu izolirani iz acetonitrila (**11,12**)

Dinuklearne komplekse opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2]_2(4,4\text{-bpy})$ nije bilo moguće izolirati iz acetonitrilne otopine u količini koju bi bilo moguće podvrgnuti detaljnijoj analizi. Prilikom uparavanja reakcijske otopine dolazilo je do nastajanja tankog polimernog filma i dinuklearnog kompleksa u zanemarivim količinama.

Svi izolirani kompleksi identificirani su na osnovi rezultata kemijske analize, sadržaj molibdena određen je na temelju podataka termogravimetrijske analize, a rentgenskom strukturnom analizom kompleksa je određena molekulska i kristalna struktura. I ovdje se radi o oktaedarskoj koordinaciji oko atoma molibdean, s time što šesto koordinacijsko mjesto zauzima N-donorski monodentatni ligand dok u dinuklearnim kompleksima 4,4-bipiridin preko svoja dva dušikova donora povezuje dvije $[\text{MoO}_2\text{L}]$ jedinice. Na sljedećoj slici prikazane su strukturne formule monomernih kompleksa, odnosno dimernih.

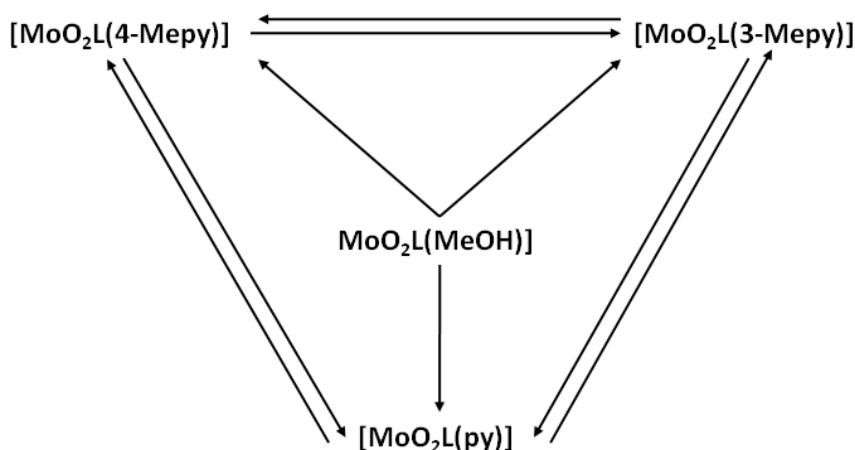


Slika 18. Strukture mononuklearnih spojeva opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{D})]$ ($\text{D} = \text{py}$, 3-Mepy ili 4-Mepy) i dinuklearnih spojeva opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}]_2(4,4\text{-bpy})$.

4.1.2. Reakcije u čvrstom stanju

Provedene su i reakcije u čvrstom stanju u svrhu potpunijeg ispitivanja stabilnosti priređenih kompleksa kao i potencijalne izmjene liganda bez prisutnosti otapala. Reakcije su provedene izlaganjem monomernih $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2(\text{MeOH})]$ kompleksa parama odgovarajućeg amina, piridina, 3-metilpiridina ili 4-metilpiridina. Kod nekih reakcija promjena boje je bila jasno vidljiva, ali konačnu potvrdu dali su podatci iz infracrvenih spektara kao i termogravimetrijske analize. Izlaganjem polimera $[\text{MoO}_2\text{L}]_n$ parama amina nije bilo moguće prevesti ih u monomere već samo otapanjem u metanolu i uz dodataka odgovarajućeg amina.

Također je ustanovljeno da je moguća transformacija jednog monomernog kompleksa u drugi izlaganjem parama odgovarajućeg amina, ali se ne mogu izlaganjem parama metanola prevesti u monomerni kompleks u kojem će amin biti zamijenjen metanolom.



Slika 19. Shematski prikaz izmjene liganda u parama otapala na mononuklearnim kompleksima opće formule $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{D})]$, $\text{D} = \text{MeOH}$, py , 3-Mepy, 4-Mepy.

§ 5. Zaključak

U okviru ovog diplomskog rada priređeno je 12 kompleksa i to dva polimerna kompleksa, $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2]_n$, osam monomernih $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2(\text{D})]$, (D = metanol, piridin, 3-metilpiridin, 4-metilpiridin) i dva dimerna kompleksa $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L}^{1,2})_2(\text{D})]$, D = 4,4-bipiridin. Ustanovljeno je sljedeće:

- monomerni kompleksi $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2(\text{MeOH})]$ su nestabilne supstancije koje se stajanjem na sobnoj temperaturi raspadaju, a stajanjem u otopini polimeriziraju

- monomerni kompleksi $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2(\text{D})]$, (D = metanol, piridin, 3-metilpiridin, 4-metilpiridin), lako podliježu reakcijama zamjene liganda D s molekulama koje su monodentatni N-donori: zamjena je moguća u otopini i u čvrstom stanju

- monomerni kompleksi $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2(\text{MeOH})]$ gubitkom metanola polimeriziraju dajući $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2]_n$ komplekse

- polimerne komplekse $[\text{MoO}_2\text{L}^1 \text{ ili } ^2]_n$ moguće je prevesti u monomerne komplekse reakcijama u metanolu i u prisutnosti N-donora

- u svim izoliranim kompleksima ustanovljena je oktaedarska koordinacija oko molibdena, a Schiffova baza je vezana kao tridentatni ONO donor

- u reakcijama s 4,4-bipiridinom i u metanolu kao otapalu bilo je moguće izolirati dinuklearne komplekse $[\text{MoO}_2(\text{L}^1 \text{ ili } ^2)]_2(4,4\text{-bpy})$

- svi priređeni kompleksi identificirani su na temelju rezultata elementne i termogravimetrijske analize, infracrvenih spektara i rezultata difrakcije rentgenskih zraka na monokristalnim uzorcima

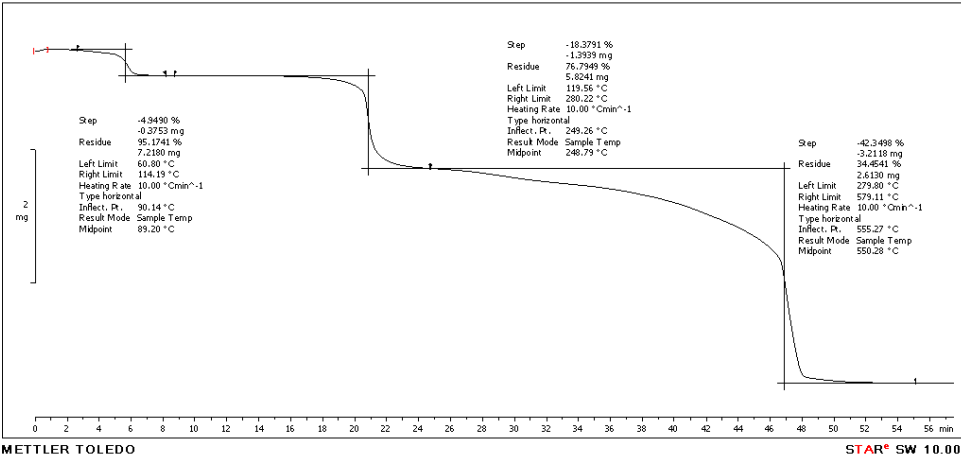
§ 6. Literaturna vrela

- ¹ J. Emsley, *Natures Building Blocks: An A-Z guide to the Elements*, Oxford University Press, New York 2011.
- ² G. D. Considine, *Van Nostrand's Eyclopedia of Chemistry*, 5ed. John Wiley and Son inc. New Jersey 2005.
- ³ S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, 5ed. McGraw-Hill College 1987.
- ⁴ J.V. Greenhill, Enaminones, *Chem. Soc. Rev.* **6** (1977) 277-294.
- ⁵ D. Chen, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **26**(7) (1987) 1026-1030.
- ⁶ M. E. Judmaier, C. Holzer, M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **51**(18) (2012) 9956-9966.
- ⁷ K. Užarević, G. Pavlović, M. Cindrić, *Polyhedron* **52** (2012) 294-300.
- ⁸ K. Užarević, M. Rubčić, M. Radić, A. Puškarić, M. Cindrić, *CrystEngComm* **13** (2011) 4314-4323.
- ⁹ S. Basu, G. Gupta, B. Das, K. M. Rao, *Jorganchem* **696**(18) (2010) 2098-2104.
- ¹⁰ T. Sedeghat, M. Naseh, G. Bruno, H. A. Rudbari, H. Motamedi, *J. Molstruc* **1026** (2012) 44-50.
- ¹¹ T. Sedeghat, M. Naseh, H. R. Khavasi, H. Motamedi, *Polyhedron* **33** (2012) 435-440.
- ¹² M. Cindrić, V. Vrdoljak, T. Kajfež, P. Novak, A. Brbot-Šaranović, N. Strukan, B. Kamenar, *InorganicaChimicaActa* **328**(1) (2002) 23-32.
- ¹³ M. Cindrić, V. Vrdoljak, N. Strukan, P. Tepeš, P. Novak, A. Brbot-Šaranović, G. Giester, B. Kamenar, *EUJIC* **2002**(8) (2002) 2128-2137.
- ¹⁴ F. Menges, *Spekwin32 - optical spectroscopy software*, version 1.72.0, 2015., <http://effem2.de/spekwin/>
- ¹⁵ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2009.
-

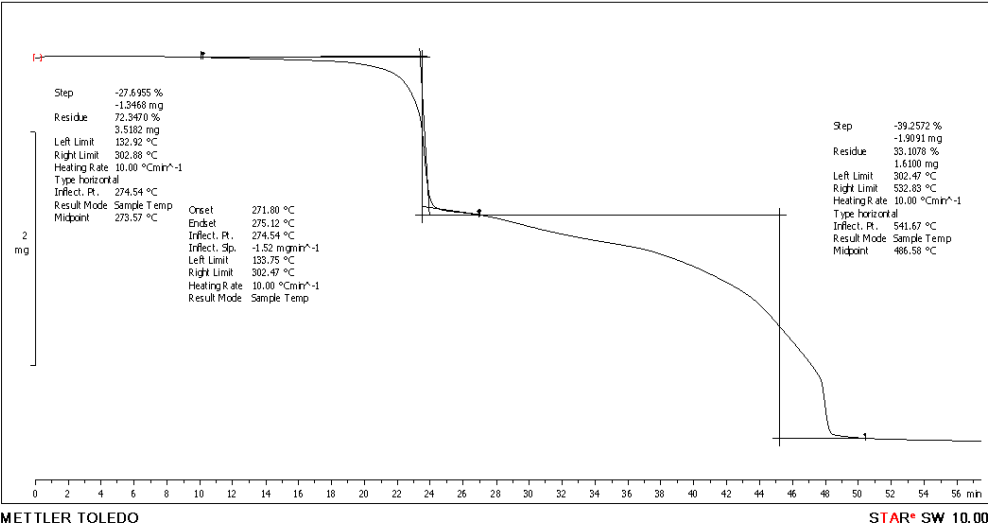
§ 7. Dodatak

7.1. Termogrami priredenih kompleksa

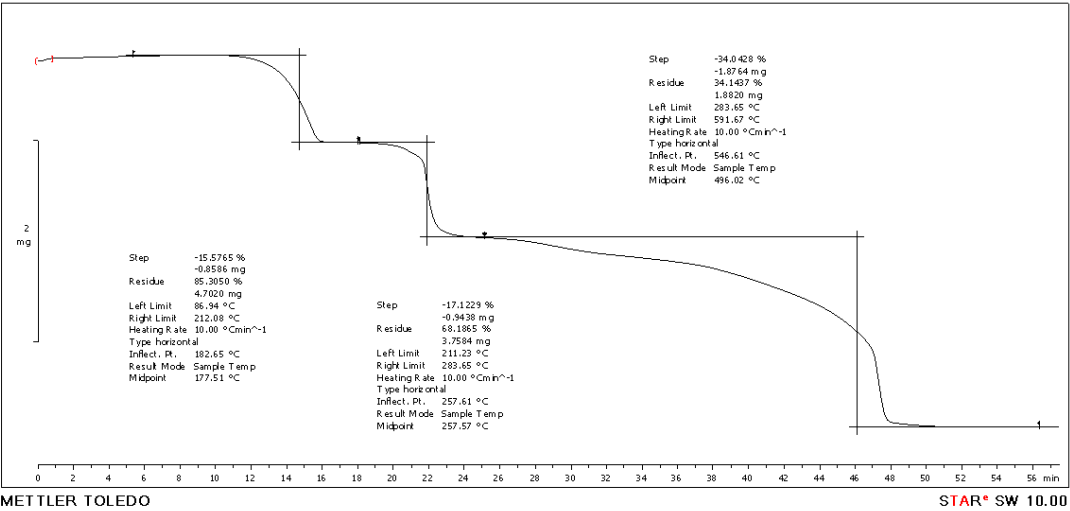
1 = [MoO₂L¹(MeOH)] L¹ = 3-((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on



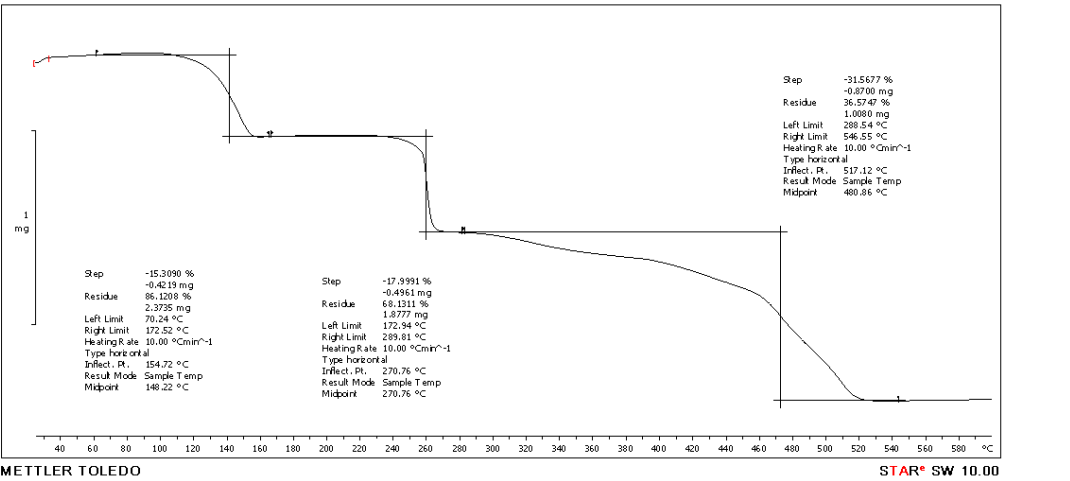
2 = [MoO₂L²(MeOH)] L² = 3-(2-hidroksi-5-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on



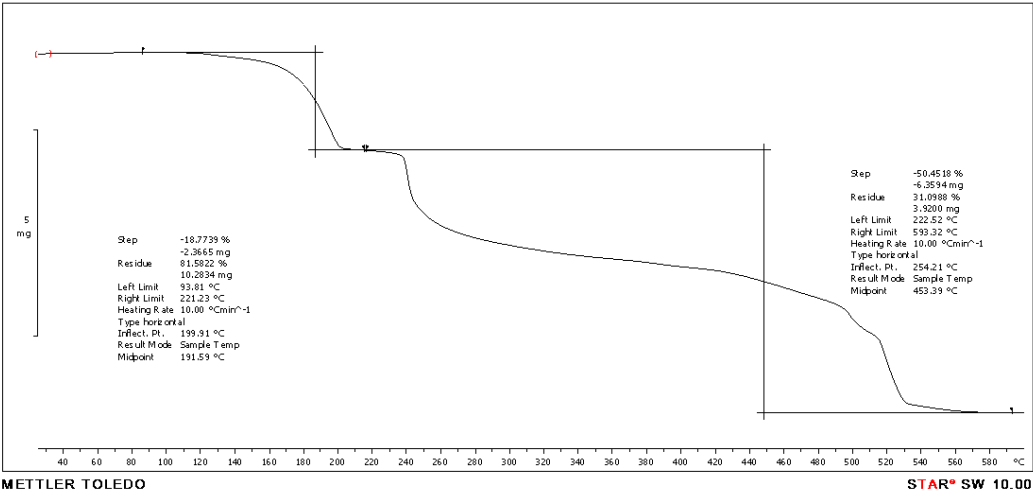
3 = [MoO₂L¹(py)] L¹ = 3-(2-hidroksi-4-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on



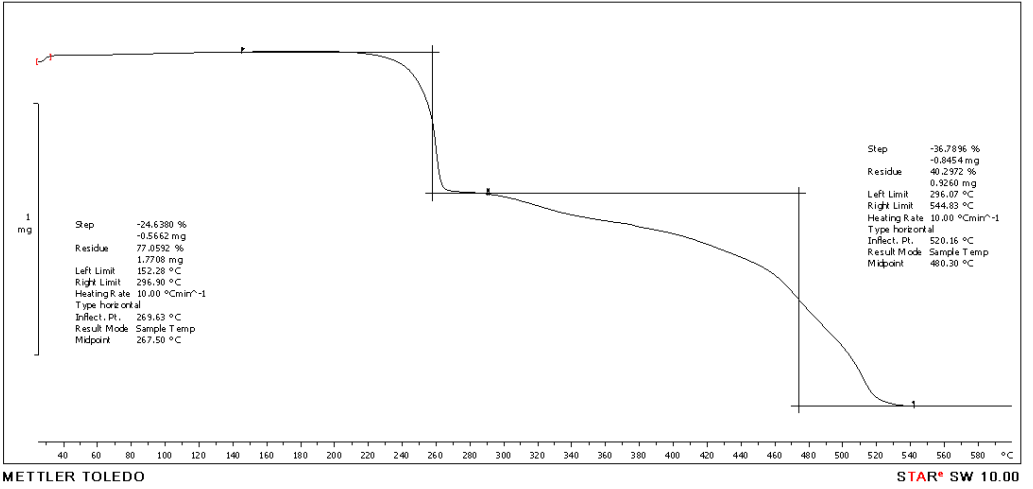
4 = [MoO₂L²(py)] L² = 3-(2-hidroksi-5-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on



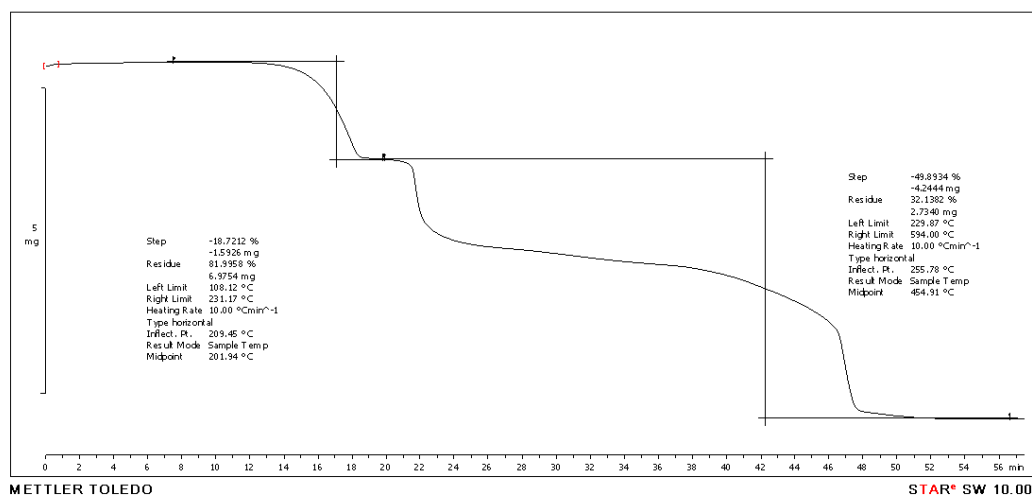
5 = [MoO₂L¹(3-Mepy)] L¹ = 3-(2-hidroksi-4-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on



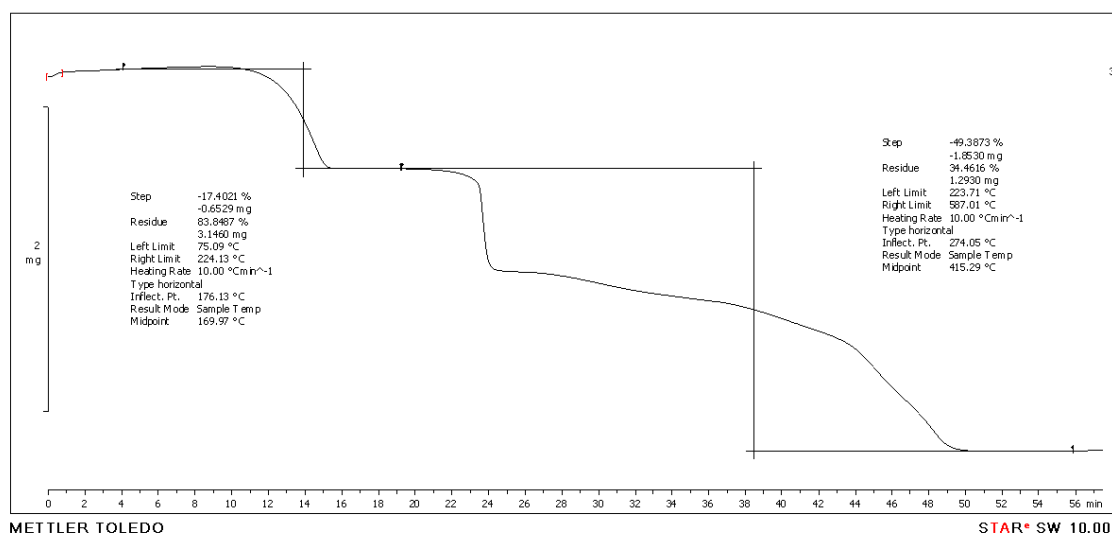
6 = [MoO₂L²(3-Mepy)] L² = 3-(2-hidroksi-5-metilfenilamino)-1-fenilbutan-1-on



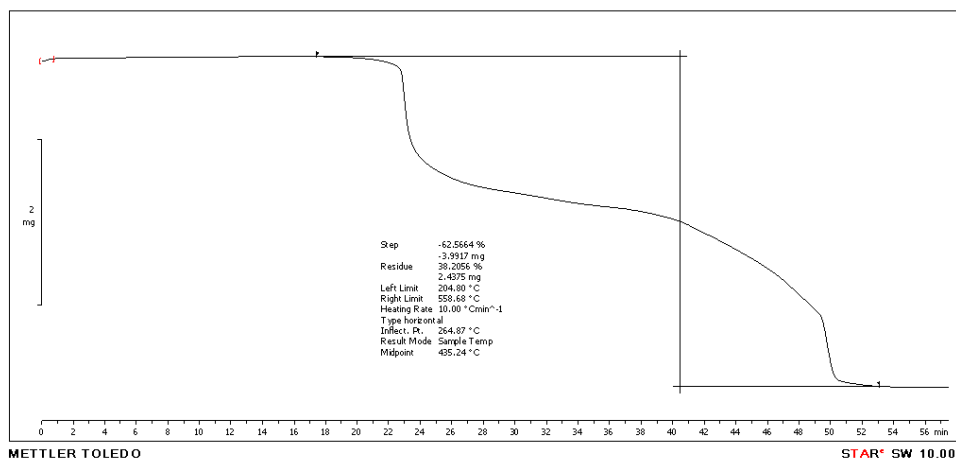
7 = [MoO₂L¹(4-Mepy)] L¹ = 3-(2-hidroksi-4-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on



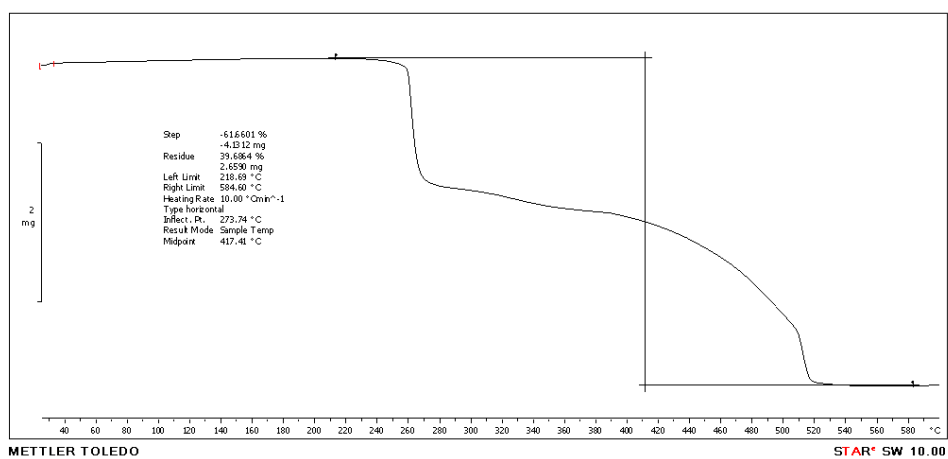
8 = [MoO₂L²(4-Mepy)] L² = 3-(2-hidroksi-5-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on



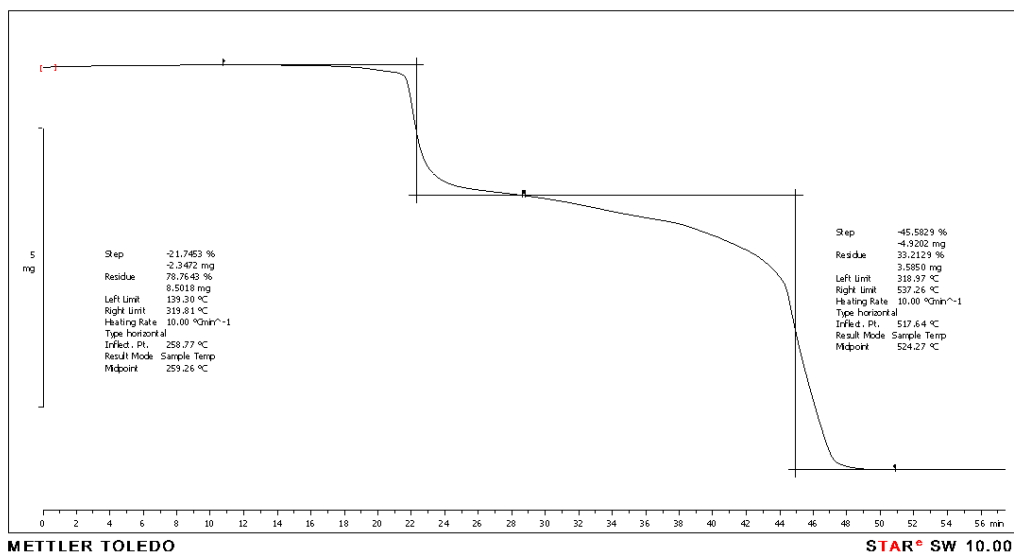
9 = $[\text{MoO}_2\text{L}^1]_n$ L¹ = 3-(2-hidroksi-4-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on



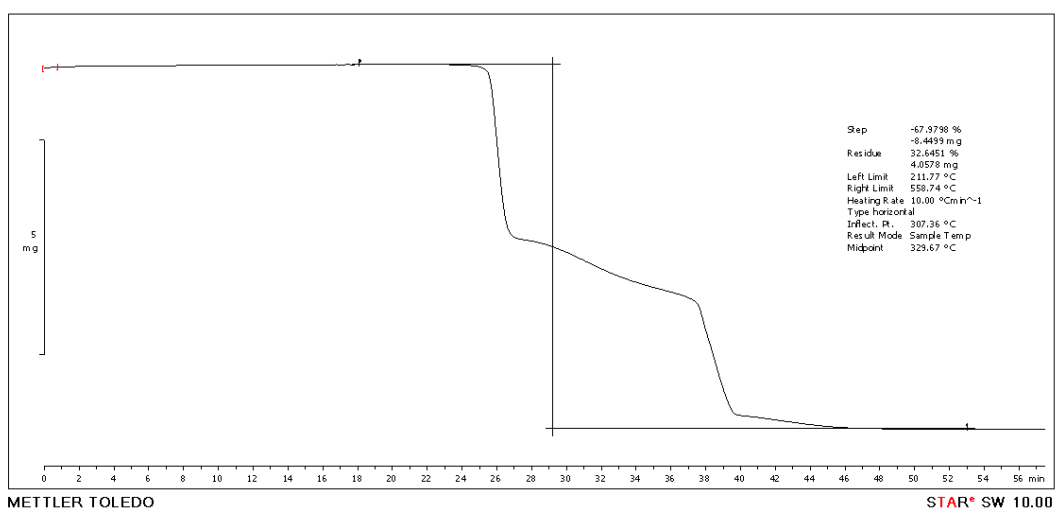
10 = $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_n$ L² = 3-(2-hidroksi-5-metilfenil)amino)-1-fenilbut-2-en-1-on



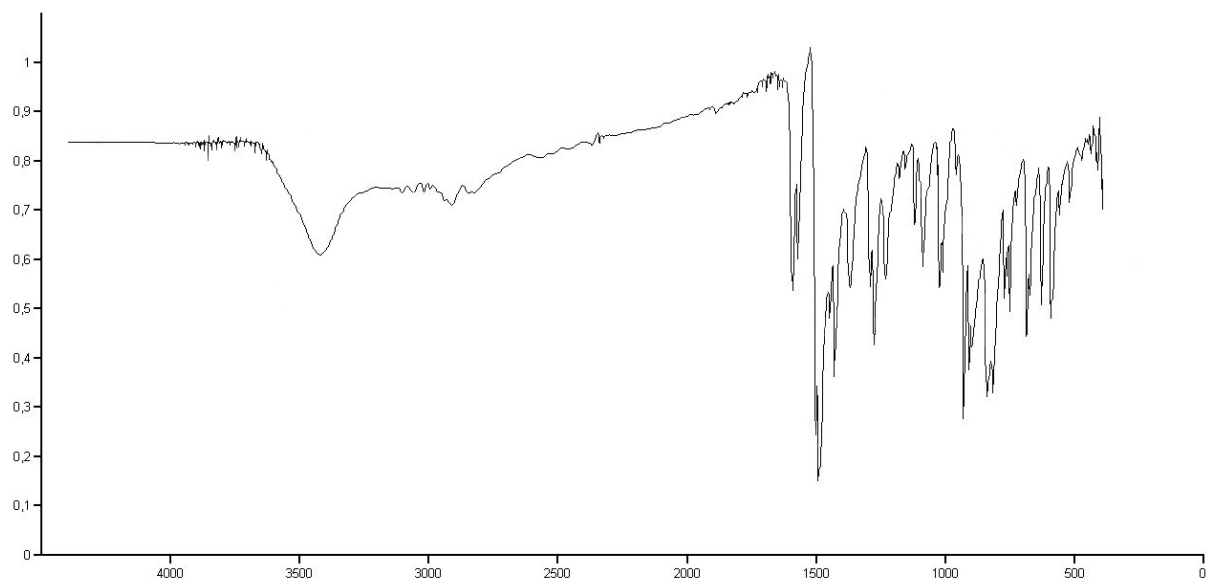
11 = $[\text{MoO}_2\text{L}^1]_2(\text{bpy})$ $\text{L}^1 = 3\text{-(2-hidroksi-4-metilfenil)amino-1-fenilbut-2-en-1-on}$



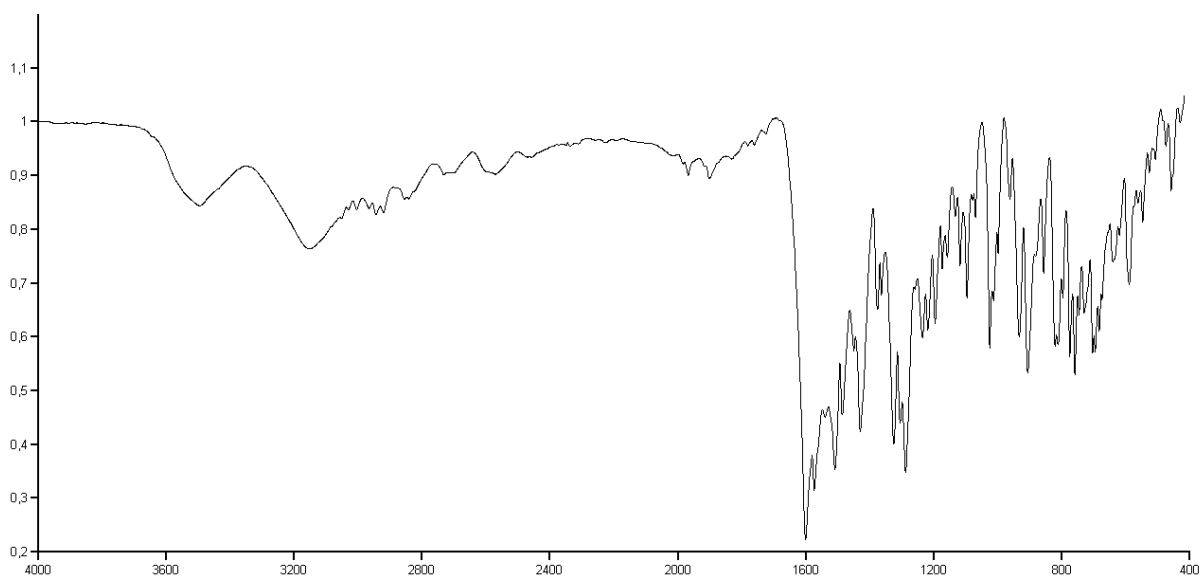
12 = $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_2(\text{bpy})$ $\text{L}^2 = 3\text{-(2-hidroksi-4-metilfenil)amino-1-fenilbut-2-en-1-on}$



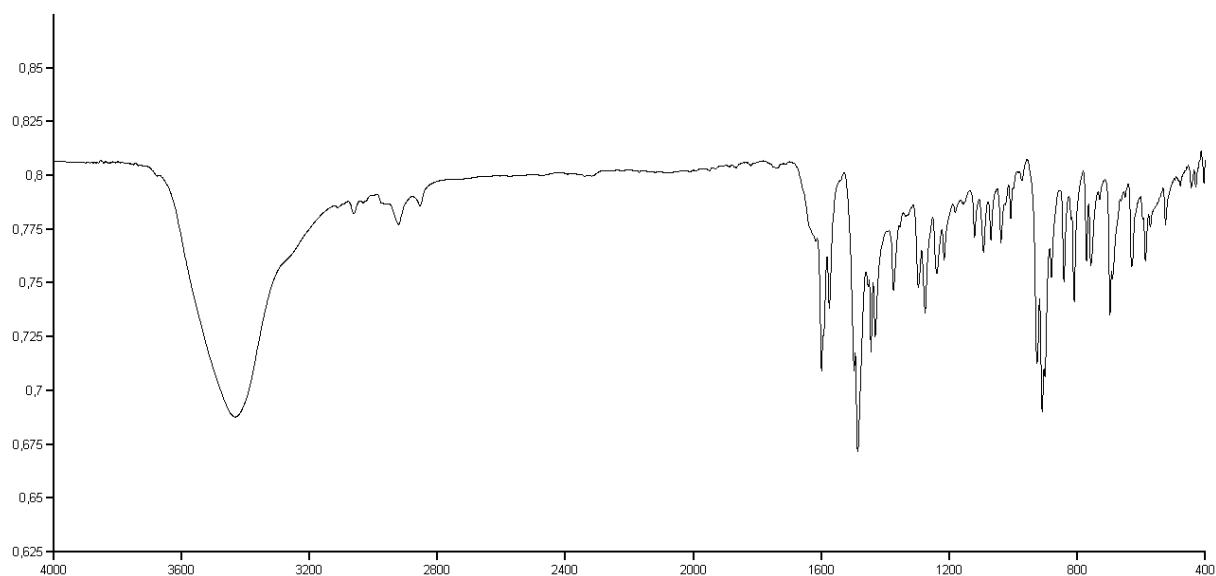
7.2. Infracrveni spektri



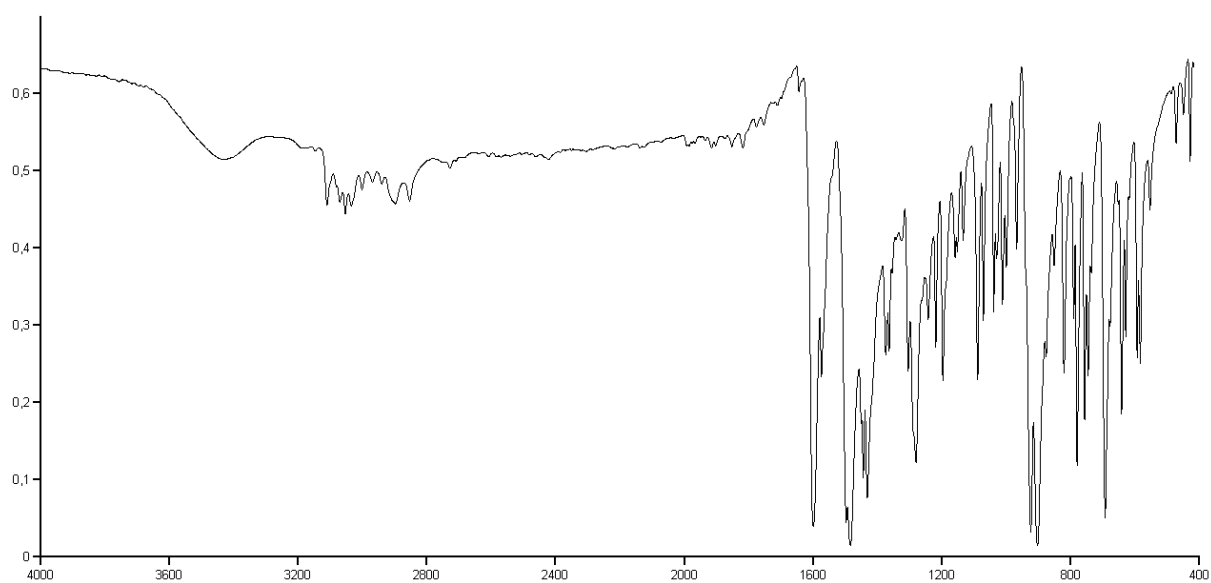
Slika 20. Infracrveni spektar spoja 1, $[\text{MoO}_2\text{L}^1(\text{MeOH})]$.



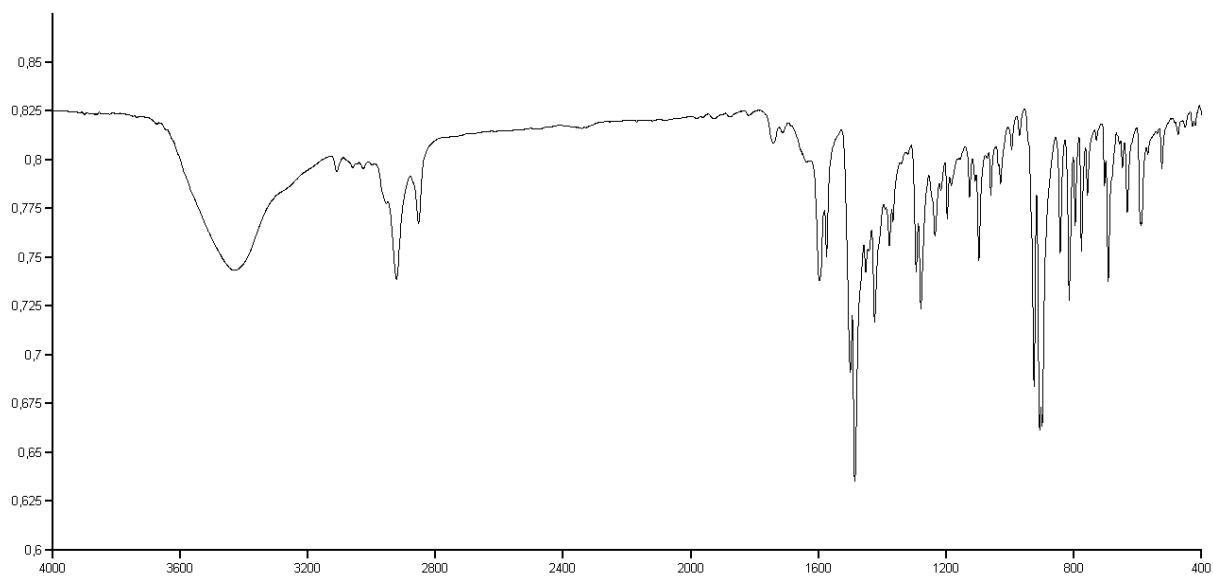
Slika 21. Infracrveni spektar spoja 2, $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{MeOH})]$.



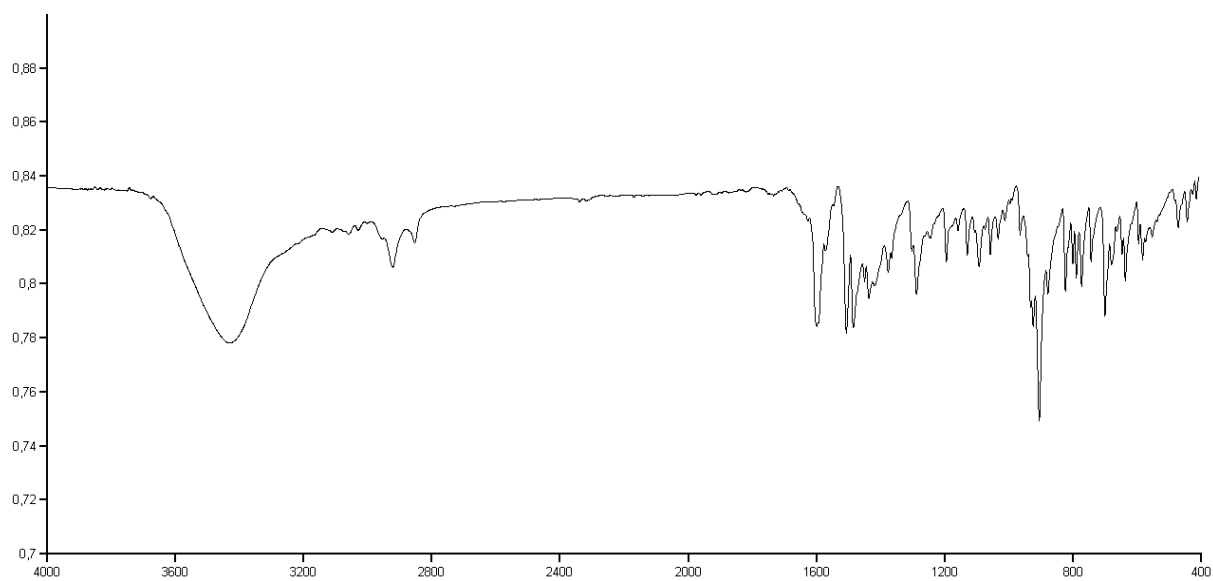
Slika 22. Infracrveni spektar spoja **3**, $[\text{MoO}_2\text{L}^1(\text{Py})]$.



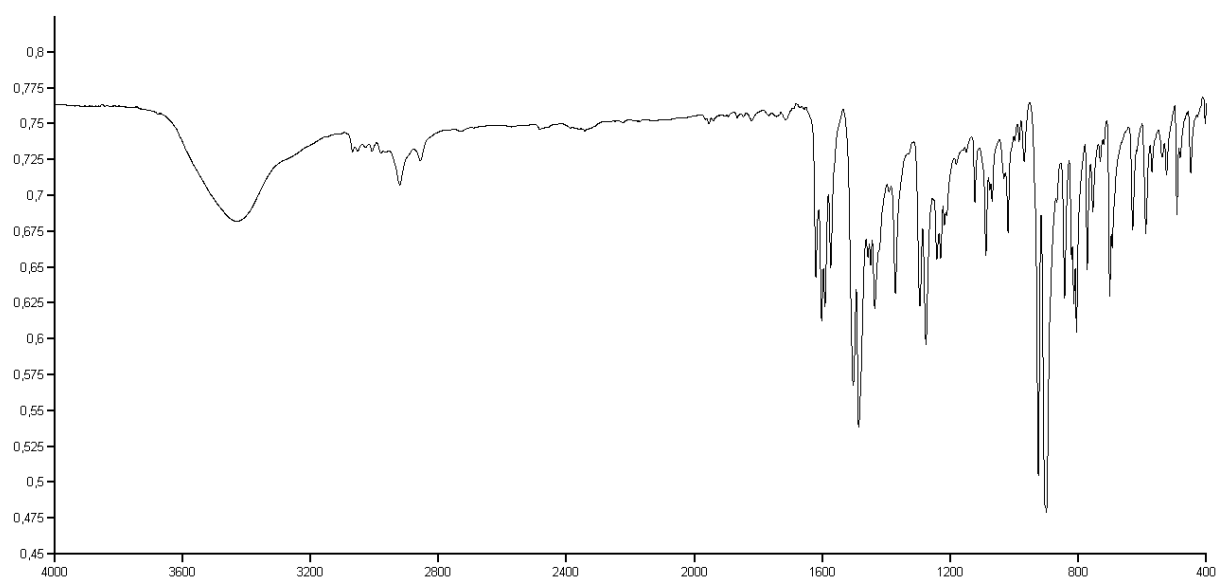
Slika 23. Infracrveni spektar spoja **4**, $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{Py})]$.



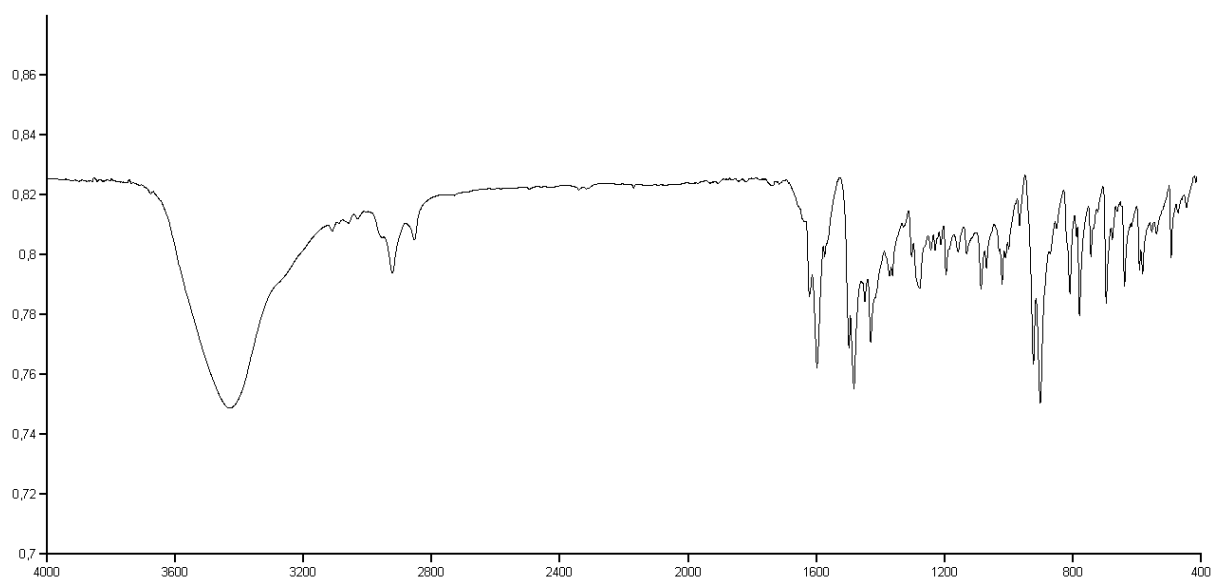
Slika 24. Infracrveni spektar spoja **5**, $[\text{MoO}_2\text{L}^1(3\text{-Mepy})]$.



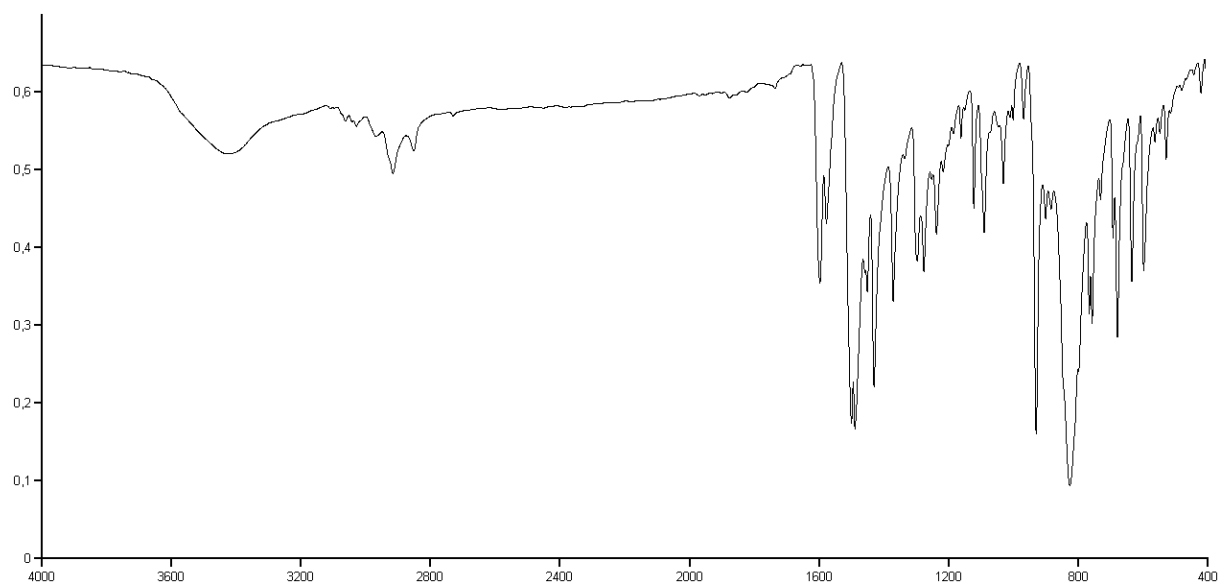
Slika 25. Infracrveni spektar spoja **6**, $[\text{MoO}_2\text{L}^2(3\text{-Mepy})]$.



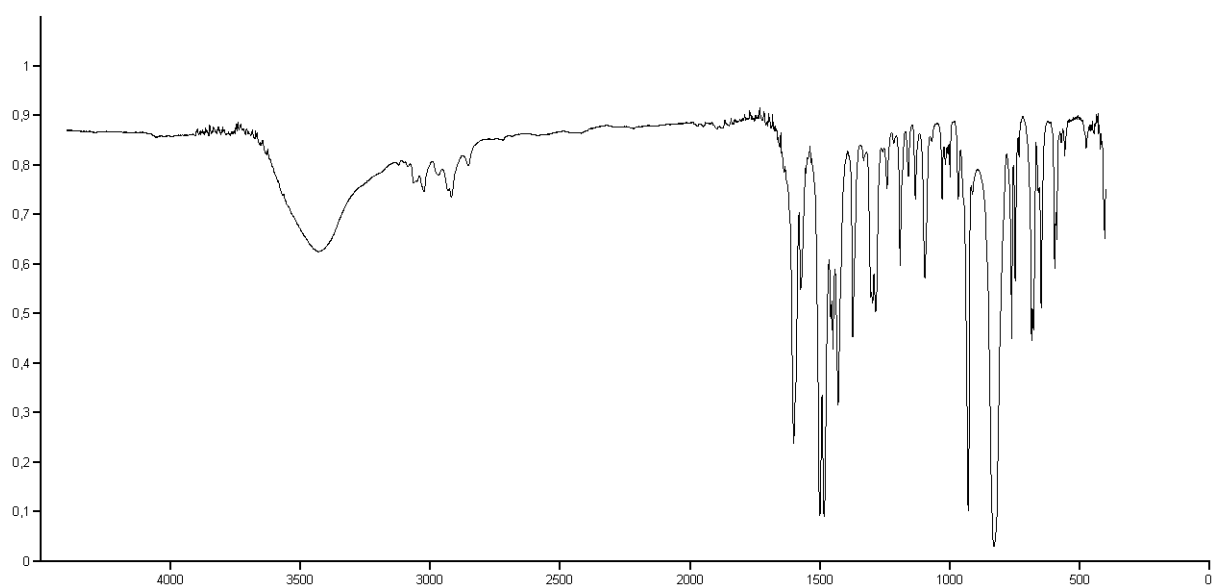
Slika 26. Infracrveni spektar spoja **7**, $[\text{MoO}_2\text{L}^1(4\text{-Mepy})]$.



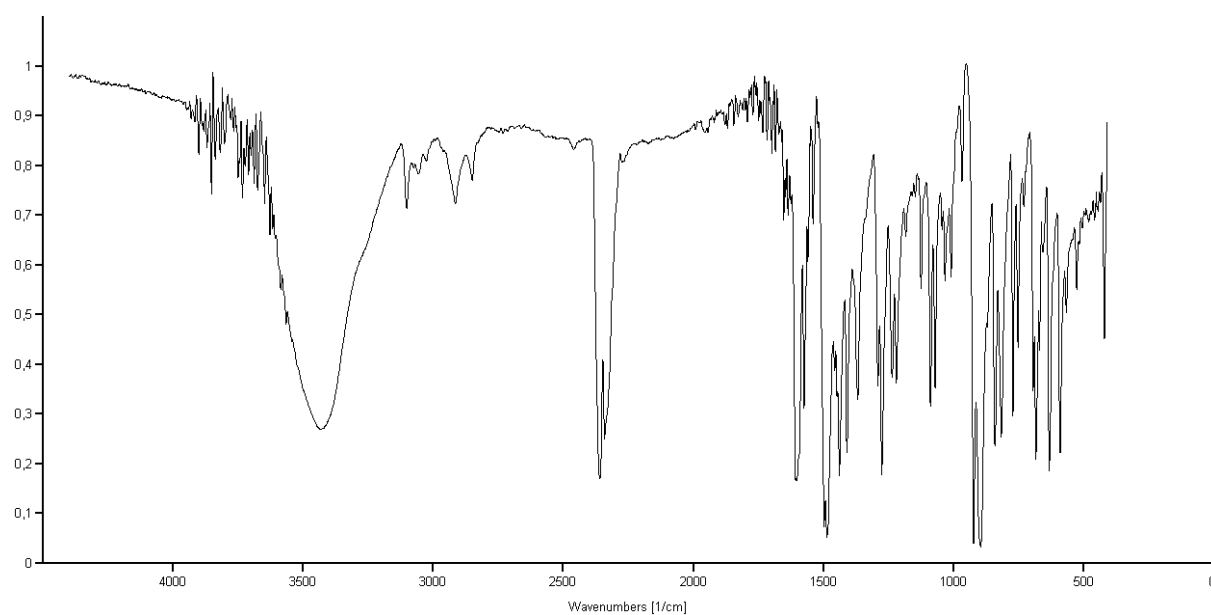
Slika 27. Infracrveni spektar spoja **8**, $[\text{MoO}_2\text{L}^2(4\text{-Mepy})]$.



Slika 28. Infracrveni spektar spoja **9**, $[\text{MoO}_2\text{L}^1]_n$.



Slika 29. Infracrveni spektar spoja **10**, $[\text{MoO}_2\text{L}^2]_n$.



Slika 30. Infracrveni spektar spoja **11**, $[\text{MoO}_2\text{L}^1]_2(4,4\text{-bpy})$.

§ 8. Životopis

Osobni podatci:

Ime i prezime:	Luka Bilić
Datum rođenja:	23. veljače 1990.
Mjesto:	Slavonski Brod

Obrazovanje:

Diplomski studij:	Kemija, istraživački smjer, Anorganska i Biokemija, 2013.-2016.
Preddiplomski studij:	Preddiplomski studij kemije, 2008.-2013.
Srednja škola:	Gimnazija Matija Mesić, Prirodoslovno-matematički smjer, 2004.-2008.
Osnovna škola:	Osnovna škola Hugo Badalić, 1996.-1999. Osnovna škola Antun Mihanović, 1999.-2004.

Sudjelovanja na stručnim skupovima:

Susret mladih kemijskih inženjera	2014.
Simpozij studenata kemičara	2014.

Šport:

Prvenstvo Hrvatske, Powerlifting, GPA-federacija	Brončana medalja u kategoriji do 82.5kg, 2014.
Prvenstvo Hrvatske, Powerlifting, GPA-federacija	Brončana medalja u kategoriji do 82,5kg, 2015.
Prvenstvo Hrvatske, Olimpijsko dizanje utega, Hrvatski dizački savez	Četvrto mjesto u kategoriji do 85kg, 2015.
Trofej Beograda, međunarodni kup u olimpijskom dizanju utega	Brončana medalja u ekipnom natjecanju, 2015.

Ostale aktivnosti:

Sudjelovanje na otvorenim danima kemije	2013.-2014.
Sudjelovanje na otvorenim danima kemije	2014.-2015.

Sudjelovanje na Smotri Sveučilišta u Zagrebu	Predstavljanje Kemijskog odsjeka srednjoškolcima i posjetiteljima uz interaktivne pokuse i informiranje o studiju kemije. 2014.-2015.
Član Društvu za promociju znanosti i kritičkog mišljenja.	Od 2012. Sudjelovanje u organizaciji događaja "Skeptici u pubu", sudjelovanje događajima vezanima za promociju znanosti i razbijanje mitova.
Izdana dva teksta u studentskom časopisu Primat pod naslovom: "Kemolitotrofi-mikroorganizmi što se hrane anorganskim tvarima" i "Institut Ruđer Bošković"	2013.-2014.
