



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marko Cigler

Dora Sviben

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
DIOKSOMOLIBDENOVIIH(VI)
KOMPLEKSA S DERIVATIMA
IZONIAZIDA**

Zagreb, 2013.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom dr. sc. Višnje Vrdoljak, izv. prof. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012./2013.

POPIS KRATICA I SIMBOLA

acac	acetilacetonatni anion
δ	kemijski pomak (ppm)
DMSO	dimetilsulfoksid
Et ₃ N	triethylamin
EtOH	etanol
H ₂ Et ₂ NSIH	<i>N</i> -(4-(dietilamino)-2-hidroksibenziliden)izonikotinohidrazon
H ₂ NIH	<i>N</i> -((2-hidroksinaftalen-1-il)metilen)izonikotinohidrazon
H ₂ SIH	<i>N</i> -(2-hidroksibenziliden)izonikotinohidrazon
H ₂ VIH	<i>N</i> -(3-metoksisalicilaldehid)izonikotinohidrazon
IR	infracrvena spektroskopija
L	ligand
LMCT	engl. <i>ligand-to-metal charge transfer</i> , prijenos naboja s liganda na metal
MeOH	metanol
MOF	engl. <i>metal-organic framework</i>
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
TGA	termogravimetrijska analiza
THF	tetrahidrofuran
TMS	tetrametilsilan

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Molibden	2
1.1.1. Kemija molibdena(VI)	3
1.2. Schiffove baze	4
1.2.1. Isoniazid	6
1.3. Protonacija kompleksnih spojeva	9
1.4. Instrumentne metode.....	10
1.4.1. Infracrvena spektroskopija	10
1.4.2. Elektronska spektroskopija (UV/Vis).....	10
1.4.3. Nuklearna magnetska rezonancija	11
1.4.3.1. ¹ H NMR.....	11
1.4.3.2. ¹³ C NMR.....	11
1.4.3.3. Tehnika APT (<i>Attached Proton Test</i>).....	11
1.4.3.4. Tehnika DEPT (<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>).12	
1.4.3.5. Tehnika COSY (<i>CORrelation SpectroscopY</i>)	12
1.4.3.6. Tehnika HSQC (<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>)	12
1.4.3.7. Tehnika HMQC (<i>Heteronuclear Multiple Quantum Correlation</i>)	13
1.4.3.8. Tehnika HMBC (<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>).....	13
1.4.4. Termogravimetrijska analiza.....	13
2. CILJ RADA	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1. Opće napomene	17
3.2. Priprava polaznih spojeva molibdena(VI)	18
3.2.1. Priprava dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI), [MoO ₂ (acac) ₂]	18
3.2.2. Priprava diklordioksomolibdena(VI), [MoO ₂ Cl ₂]	18
3.3. Priprava liganada	19
3.3.1. Priprava <i>N</i> -(3-metoksisalicilaldehid)izonikotinohidrazona (H ₂ VIH).....	19
3.3.2. Priprava <i>N</i> -(2-hidroksibenziliden)izonikotinohidrazona (H ₂ SIH)	19
3.3.3. Priprava <i>N</i> -(4-dietilamino)-2-hidroksibenziliden)izonikotinohidrazona (H ₂ Et ₂ NSIH).....	20

3.3.4. Priprava <i>N</i> -((2-hidroksinaftalen-1-il)metilen)izonikotinohidrazona (H ₂ NIH).....	20
3.4. Priprava referentnih spojeva.....	21
3.4.1. Priprava kompleksa [MoO ₂ (VIH)(MeOH)].....	21
3.4.2. Priprava kompleksa [MoO ₂ (SIH)(MeOH)].....	21
3.4.3. Priprava kompleksa [MoO ₂ (Et ₂ NSIH)] _n	21
3.4.4. Priprava kompleksa [MoO ₂ (NIH)] _n	22
3.5. Priprava dioksomolibdenovih(VI) kompleksa s derivatima izoniazida.....	22
3.5.1. Priprava kompleksa s H ₂ VIH kao ligandom.....	22
3.5.1.1. Priprava kompleksa [MoO ₂ (HVIH)Cl]·MeOH (2a) reakcijom H ₂ VIH i [MoO ₂ Cl ₂] u metanolu pri sobnoj temperaturi.....	22
3.5.1.2. Priprava kompleksa [MoO ₂ (HVIH)Cl]·MeOH (2a) reakcijom H ₂ VIH i [MoO ₂ Cl ₂] u metanolu pri 65 °C.....	22
3.5.1.3. Priprava kompleksa [MoO ₂ (HVIH)(MeOH)] (1a) reakcijom [MoO ₂ (HVIH)Cl]·MeOH (2a) i trietilamina	23
3.5.2. Priprava kompleksa s H ₂ SIH kao ligandom.....	23
3.5.2.1. Priprava kompleksa [MoO ₂ (HSIH)(MeOH)]Cl (2b) reakcijom H ₂ SIH i [MoO ₂ Cl ₂] u metanolu pri sobnoj temperaturi.....	23
3.5.2.2. Priprava kompleksa [MoO ₂ (HSIH)(MeOH)]Cl (2b) reakcijom H ₂ SIH i [MoO ₂ Cl ₂] u metanolu pri 65 °C.....	24
3.5.2.3. Priprava kompleksa [MoO ₂ (SIH)(MeOH)] (1b) reakcijom [MoO ₂ (HSIH)(MeOH)]Cl (2b) i trietilamina	24
3.5.3. Priprava kompleksa s H ₂ Et ₂ NSIH kao ligandom	25
3.5.3.1. Priprava kompleksa [MoO ₂ (HEt ₂ NSIH)(MeOH)]Cl (2c) reakcijom H ₂ Et ₂ NSIH i [MoO ₂ Cl ₂] u metanolu pri sobnoj temperaturi.....	25
3.5.3.2. Priprava kompleksa [MoO ₂ (HEt ₂ NSIH)(MeOH)]Cl (2c) reakcijom H ₂ Et ₂ NSIH i [MoO ₂ Cl ₂] u metanolu pri 65 °C	25
3.5.3.3. Priprava kompleksa [MoO ₂ (Et ₂ NSIH)] _n (1c) reakcijom [MoO ₂ (HEt ₂ NSIH)(MeOH)]Cl (2c) i trietilamina	26
3.5.4. Priprava kompleksa s H ₂ NIH kao ligandom.....	26
3.5.4.1. Priprava kompleksa [MoO ₂ (HNIH)(MeOH)]Cl (2d) reakcijom H ₂ NIH i [MoO ₂ Cl ₂] u metanolu pri sobnoj temperaturi.....	26
3.5.4.2. Priprava kompleksa [MoO ₂ (HNIH)(MeOH)]Cl (2d) reakcijom H ₂ NIH i	

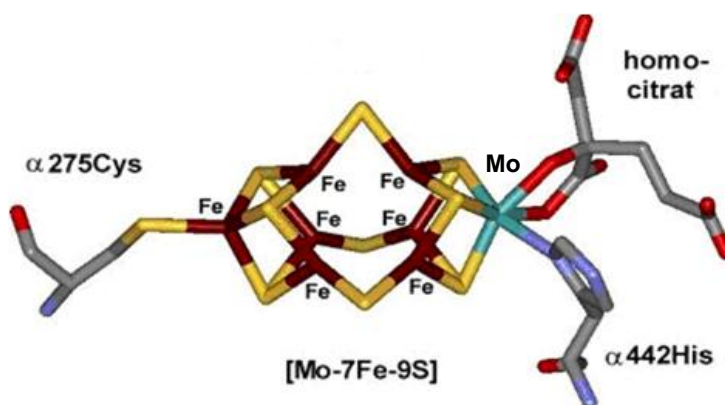
[MoO ₂ Cl ₂] u metanolu pri 65 °C.....	27
3.5.4.3. Priprava kompleksa [MoO ₂ (NIH)(MeOH)] (4d) reakcijom	
[MoO ₂ (HNIH)(MeOH)]Cl (2d) i trietilamina.....	27
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. Rezultati sinteza.....	29
4.1.1. Reakcije s H ₂ VIH kao ligandom	29
4.1.2. Reakcije s H ₂ SIH kao ligandom	32
4.1.3. Reakcije s H ₂ Et ₂ NSIH kao ligandom.....	34
4.1.4. Reakcije s H ₂ NIH kao ligandom	36
4.2. Rezultati identifikacije produkata.....	39
4.2.1. Infracrvena spektroskopija	39
4.2.2. Rentgenska strukturna analiza.....	41
4.2.3. NMR spektroskopija	44
4.2.4. Termogravimetrijska analiza.....	49
4.2.5. UV/Vis spektroskopija.....	51
5. ZAKLJUČAK	52
6. ZAHVALE	55
7. LITERATURA	57
8. SAŽETAK	60
9. SUMMARY	62
10. ŽIVOTOPISI.....	64
11. PRILOZI	66

1. UVOD

1.1. Molibden

Molibden je, kao i krom i volfram, prijelazni metal šeste skupine. Postoji 35 poznatih izotopa molibdena. Iako se smatra teškim metalom, molibden je manje toksičan od metala kao što su živa, olovo i talij pa se koristi kao njihova zamjena kada je to moguće. U prirodi se molibden ne pojavljuje u obliku čistog metala, već u obliku minerala. Najčešći mineral je molibdenit, MoS_2 , a osim njega značajni su još i vulfenit, PbMoO_4 , i povelit, CaMoO_4 . Kemija molibdena je veoma raznolika: u spojevima se javlja u rasponu oksidacijskih stanja od $-II$ do $+VI$, može imati koordinacijske brojeve od 4 do 8, tvori kompleksne spojeve s većinom organskih i anorganskih liganada, a tvori i dinuklearne odnosno polinuklearne spojeve koji sadrže Mo-Mo veze i premošćujuće ligande. Molibden se danas koristi u proizvodnji pigmenta, sastavni je dio inhibitora korozije, različitih maziva, koristi se u proizvodnji čelika te se nalazi u nekim umjetnim gnojivima. Različiti katalizatori koji u svom sastavu sadrže molibden nalaze svoju primjenu u naftnoj industriji i proizvodnji plastike [1].

Molibden također ima i važnu biološku ulogu. Najčešće se u živim organizmima nalazi kao heteroatom u aktivnom mjestu različitih enzima. Najpoznatiji takav enzim je nitrogenaza, enzim koji se nalazi u bakterijama koje mogu provesti proces fiksacije atmosferskog dušika. Molibden je ključan za redukciju molekularnog dušika u nitrogenazi, a u samom enzimu se nalazi u obliku klustera MoFe_3S_3 (slika 1.1.). Do 2002. godine otkriveno je barem 50 enzima koji sadrže molibden, pretežno u bakterijama, ali otkriveno je da je on i sastavni dio enzima ksantin-oksidadze koja sudjeluje u procesu oksidacije ksantina u mokraćnu kiselinu kod nekih životinja i čovjeka.



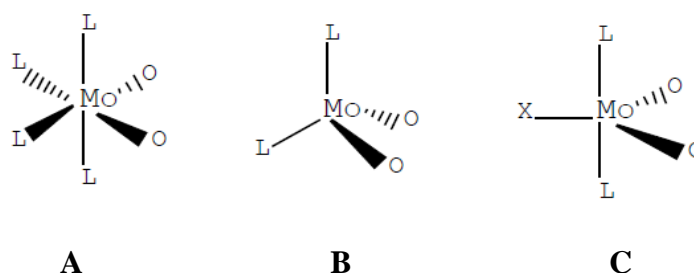
Slika 1.1. Prikaz strukture FeMo -kofaktora nitrogenaze (preuzeto iz [2]).

Premda tvori spojeve s ugljikohidratima i aminokiselinama, molibden se u ljudskom organizmu transportira u obliku topljivog molibdata, MoO_4^{2-} . Iako je neophodan za funkciju raznih enzima, njegova prisutnost u prevelikim količinama dovodi do obraznog efekta, odnosno do inhibicije raznih biosintetskih puteva. Koncentracija molibdena u organizmu utječe na sintezu proteina, metabolizam i rast organizma.

1.1.1. Kemija molibdena(VI)

Iako se nalaze u istoj trijadi, kemija molibdena(VI) je sličnija kemiji vanadija(V) nego kemiji kroma(VI). Tako primjerice zakiseljavanjem otopine molibdata dolazi do polimerizacije i nastanka mono-, di- i različitih polinuklearnih okso-vrsta, dok krom(VI) stvara samo oksoanione CrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ i $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$.

Osnovna strukturna jedinica u većini kompleksnih spojeva molibdena(VI) je dioksovrsta MoO_2^{2+} , u kojoj su $\text{Mo}=\text{O}$ veze međusobno u *cis*-položaju čime je smanjena kompeticija p-orbitala kisika za d-orbitalama molibdena. MoO_2^{2+} vrsta se u većini kompleksa nalazi u središtu deformiranog oktaedra (A). Tipične vrijednosti $\text{O}_t\text{-Mo-O}_t$ kuta u okteadarskim kompleksima iznose 106° , a uobičajene duljine $\text{Mo}=\text{O}$ veza iznose oko $1,69 \text{ \AA}$ [3]. Kako kisikovi atomi u terminalnim $\text{Mo}=\text{O}$ vezama odvlače elektronsku gustoću s metala, veze metala i liganda koje su u *trans*-položaju spram $\text{Mo}=\text{O}$ skupine su dulje.



Slika 1.2. Moguće geometrije spojeva s MoO_2^{2+} jezgrom.

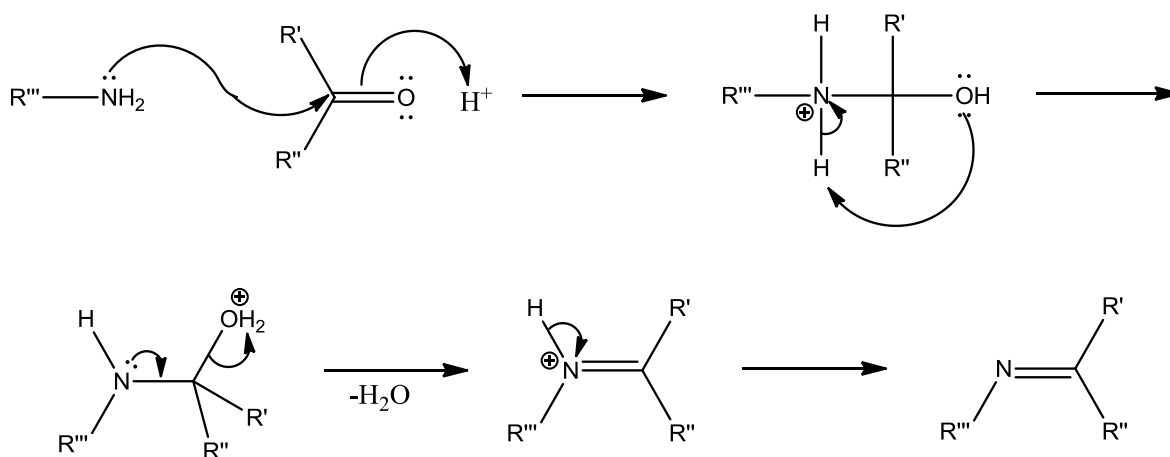
Osim oktaedarske geometrije, spojevi s MoO_2^{2+} jezgrom postoje i u tetraedarskoj (B) i trigonsko-bipiramidalnoj geometriji (C). Struktura spojeva kao što su $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i $[\text{MoO}_2\text{Br}_2]$ s tetraedarskom koordinacijom je analogna strukturi ortomolibdatnog iona, MoO_4^{2-} . Diklordioksomolibden(VI), $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$, koji je u ovom istraživanju korišten kao polazni spoj, priređuje se direktnim kloriranjem molibdenova(VI) oksida uz ugljik kao katalizator. To je svijetložuti spoj, vrlo higroskopan prah koji se koristi i kao katalizator u različitim organskim

reakcijama kao što su epoksidacija i redukcija sulfoksida. Stajanjem na zraku $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ poprima plavo obojenje što je posljedica redukcije Mo(VI) u Mo(V).

Osim $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$, kao polazni spojevi u sintezama kompleksa *cis*-dioksomolibdena(VI) se koriste i $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, MoO_3 te molibdati i polioksomolibdati. $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ se vrlo jednostavno priređuje dodatkom pentan-2,4-diona u kiselu otopinu natrijeva molibdata, a dioksomolibdenovi(VI) kompleksi se zatim dobivaju izmjenom liganada u tetrahidrofuranu (THF), metanolu ili etanolu, ponekad uz dodatak amina kao što je trietilamin koji pomaže ionizaciju liganada [4].

1.2. Schiffove baze

Reakcijom primarnih amina s aldehidima ili ketonima nastaju imini – spojevi koji sadrže dvostruku vezu ugljik-dušik. *N*-supstituirani imini poznatiji su pod nazivom Schiffove baze prema njemačkom kemičaru Hugou Schiffu koji ih je otkrio 1864. godine [5]. Slika 1.3. prikazuje opći mehanizam sinteze imina, odnosno Schiffovih baza. U prvom stupnju amino-skupina primarnog amina nukleofilno napada karbonilni ugljikov atom aldehida ili ketona pri čemu nastaje intermedijer koji podliježe brzom dehidrataciji.

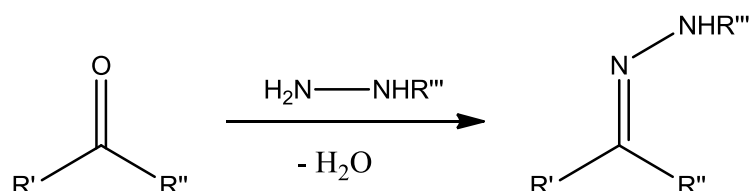


Slika 1.3. Mehanizam nastanka Schiffovih baza ($R' = \text{H}$, alkil, aril; R'' i $R''' = \text{alkil}$, aril).

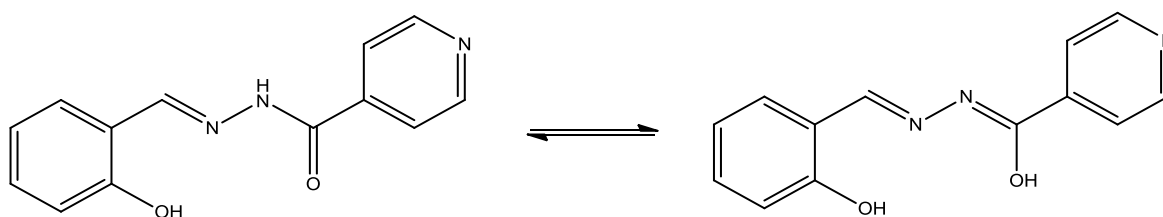
Brzina nastajanja imina uvelike ovisi o pH vrijednostima reakcijske smjese: reakcija je najbrža pri pH vrijednosti između 3 i 5, dok povećanje ili smanjenje kiselosti značajno smanjuje brzinu reakcije. Povećanjem kiselosti reakcijske sredine amino-skupina primarnog

amina se protonira čime gubi svoju nukleofilnost, dok se smanjenjem kiselosti reakcijske sredine hidroksilna skupina karbinolaminskog intermedijera ne može protonirati što onemogućuje eliminaciju vode u koraku koji određuje brzinu cijele reakcije [6].

Ako se umjesto amina upotrijebi hidrazid, produkt reakcije s aldehidom je odgovarajući hidrazon:



Jedna od karakteristika hidrazonskih spojeva u otopini je tautomerija $=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\rightleftharpoons=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-$ (slika 1.4.). U čvrstom stanju se obično pojavljuje samo jedan tautomer, a na pomak ravnoteže značajno mogu utjecati različiti strukturni faktori (supstituenti R).

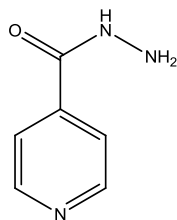


Slika 1.4. Tautomerija u *N*-(2-hidroksibenziliden)izonikotinohidrazonu; jednoj od pripremljenih Schiffovih baza.

Osim što se lako sintetiziraju i u dobrim prinosima, hidrazoni mogu u neutralnom, monoanionskom ili dianionskom obliku koordinirati ione metala prijelaznih elemenata, tvoreći mononuklearne ili dinuklearne komplekse, što ih čini pogodnim za sintezu novih koordinacijskih spojeva koji mogu naći primjenu primjerice u asimetričnim katalitičkim reakcijama. Posljednjih godina se istražuju i farmakološke karakteristike arilhidrazonskih kompleksa prijelaznih metala, a od posebnog interesa je njihova moguća primjena kao lijekova protiv genetičke bolesti talasemije¹ [7-8].

¹ Talasemija je genetički poremećaj krvi koji karakterizira manjak hemoglobina i crvenih krvnih stanica u tijelu.

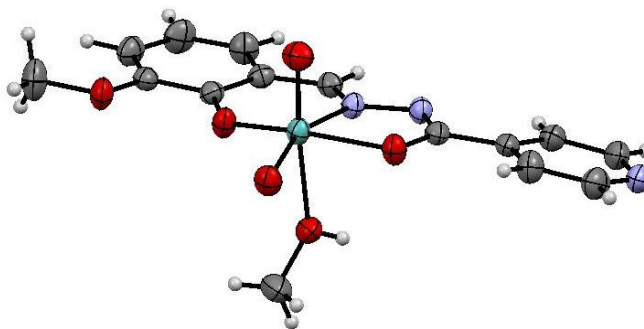
1.2.1. Isoniazid



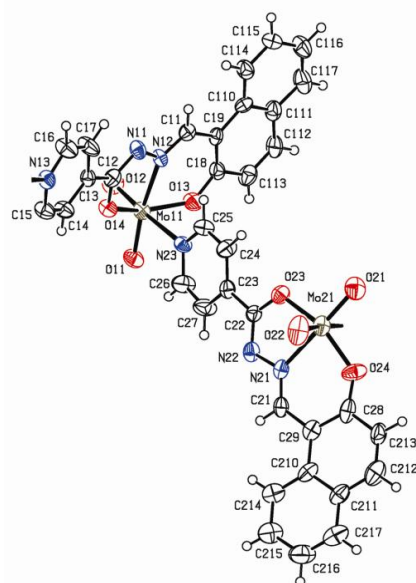
Isoniazid, poznat i kao izonikotinihidrazin (INH), je ključni lijek u liječenju tuberkuloze. Prvi puta sintetiziran 1912. godine, izoniazid postaje od velikog interesa znanstvenika 1951. godine kada je otkrivena njegova protutuberkulozna aktivnost. Isoniazid se može prirediti hidrolizom 4-cijanopiridina te reakcijom dobivenog amida s hidrazinom [9].

Reakcijom izoniazida s različitim aldehidima nastaju odgovarajući hidrazoni. Biološka aktivnost derivata izoniazida prvi je puta ispitivana 1971. godine [9]. Od tada pa do danas priređen je niz jednostavnih i složenih hidrazona, a od posebnog interesa se pokazala njihova sposobnost koordiniranja iona metala prijelaznih elemenata što im omogućuje širok spektar različitih primjena.

Do sada su u literaturi opisani malobrojni neutralni kompleksi molibdena(VI) s hidrazonima kao ligandima. U ovom istraživanju su kao referentni spojevi korišteni kompleksi molibdena(VI) s *N*-(3-metoksisalicilaldehid)izonikotinohidrazonom (H_2VIH), *N*-(2-hidroksibenziliden)izonikotinohidrazonom (H_2SIH), *N*-(4-(dietilamino)-2-hidroksibenziliden)izonikotinohidrazonom (H_2Et_2NSIH) i *N*-((2-hidroksinaftalen-1-il)metilen)izonikotinohidrazonom (H_2NIH). Odgovarajući kompleksi su pripremljeni reakcijom hidrazona s $[MoO_2(acac)_2]$. Kompleksi $[MoO_2(VIH)(MeOH)]$ (**1a**, slika 1.5., [10]) i $[MoO_2(SIH)(MeOH)]$ (**1b**, [11]) su mononuklearni. Ligandi H_2Et_2NSIH i H_2NIH za razliku od H_2VIH i H_2SIH u reakciji s $[MoO_2(acac)_2]$ u suhom metanolu tvore supramolekulske polimerne komplekse $[MoO_2(Et_2NSIH)]_n$ (**1c**, [12]) i $[MoO_2(NIH)]_n$ (**1d**, [13]). Struktura kompleksa $[MoO_2(NIH)]_n$ (**1d**) prikazana je na slici 1.6.

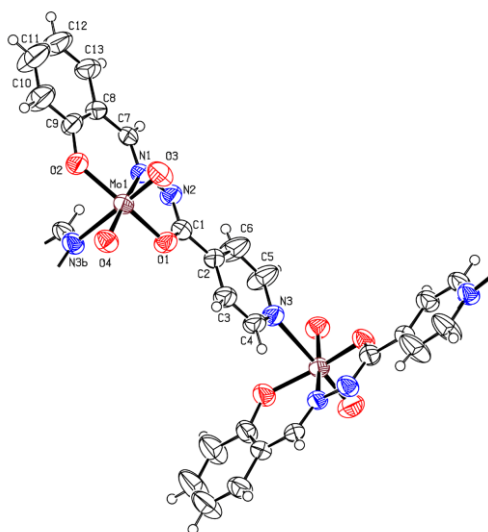


Slika 1.5. Prikaz strukture kompleksa $[MoO_2(VIH)(MeOH)]$ načinjen u programu Mercury.

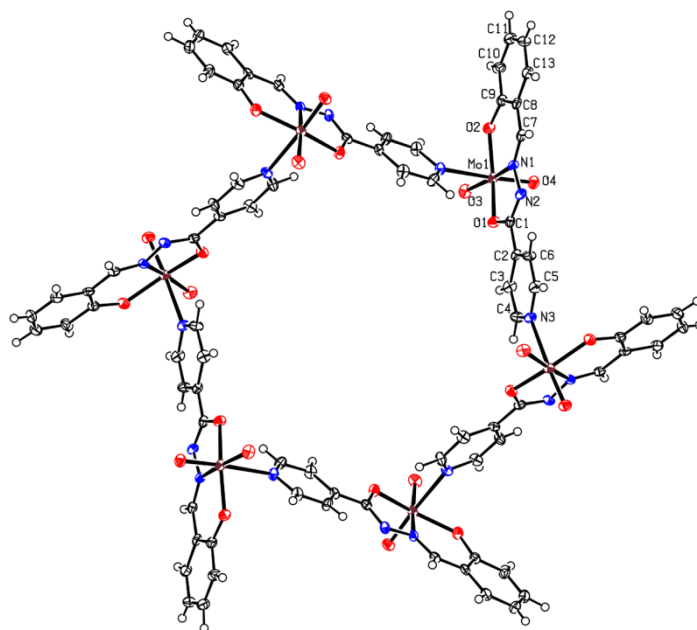


Slika 1.6. Struktura kompleksa $[MoO_2(NIH)]_n$ (**1d**) (preuzeto iz [13]).

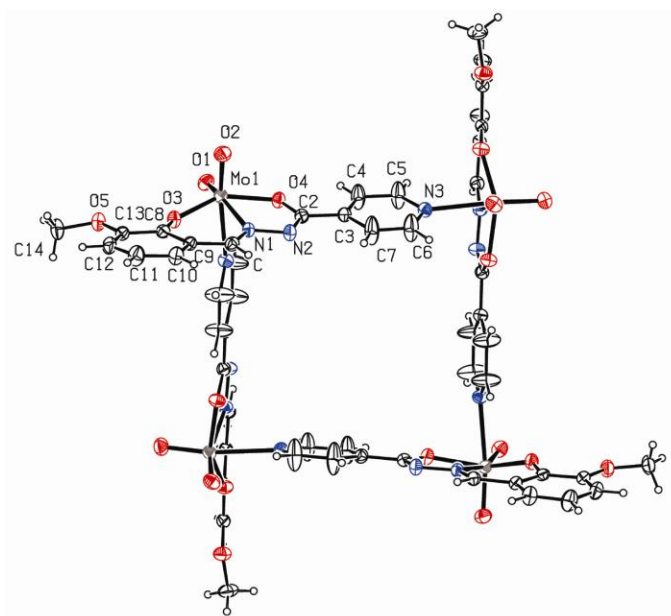
Hidrazonski kompleksi molibdena imaju, osim mononuklearnih, i tendenciju stvaranja supramolekulskih spojeva. Ovisno o uvjetima reakcije mogu nastati polinuklearni kompleksi kao što su primjerice $[MoO_2(SIH)]_n$ ili odgovarajući ciklički spojevi $[MoO_2(SIH)]_6$ i $[MoO_2(VIH)]_4$ čije su strukture prikazane na slikama 1.7., 1.8. i 1.9. [13, 14]. No, od posebne je važnosti naći odgovarajuće uvjete u kojima nastaje samo jedan od mogućih supramolekulskih odnosno mononuklearnih spojeva. Ovisno o koncentraciji otopine, izboru otapala, temperaturi reakcijske smjese i dr., mogu nastati smjese različitih produkata.



Slika 1.7. Struktura kompleksa $[MoO_2(SIH)]_n$ (preuzeto iz [14])



Slika 1.8. Struktura kompleksa $[MoO_2(SIH)]_6$ (preuzeto iz [14]).

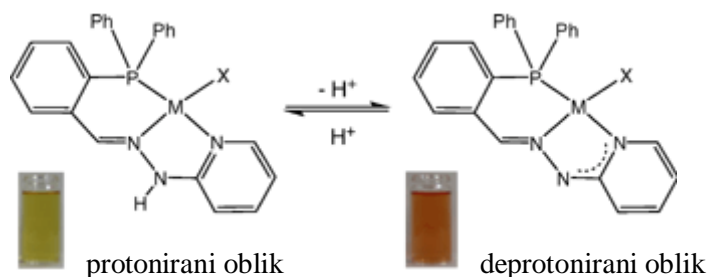


Slika 1.9. Struktura kompleksa $[MoO_2(VIH)]_4$ (preuzeto iz [13]).

1.3. Protonacija kompleksnih spojeva

Moguća katalitička i biološka uloga metalnih kompleksa s hidrazonima često je u vezi upravo sa sposobnošću protonacije i deprotonacije hidrazonskih liganada. Upravo je kontrola protonacije i deprotonacije hidrazona ključ u pripravi novih materijala za reakcije prijenosa protona kao i njihove primjene s obzirom na potencijalnu katalitičku aktivnost. Pri tome je važna geometrija metalnih kompleksa te jakost ligandnog polja hidrazonskog liganda jer se deprotonacija nekoordiniranih hidrazona odvija samo u vrlo bazičnom mediju. pK_a vrijednost hidrazona $R_1HC=NNHR_2$ gdje su R_1 i R_2 piridinski prstenovi je primjerice procijenjena na 14,5 u vodi, a navedeni ligand tvori i protonirane i deprotonirane komplekse s metalima [15]. Disocijacija protona s liganda znatno ovisi o strukturi samog kompleksa. Tako je primjerice u istraživanju kompleksnih spojeva bakra(I), nikla(II) i platine(II) s 2-(difenilfosfino)-benzaldehyd 2-piridilhidrazonom (Hpbph) uočeno da je pK_a vrijednost tetraedarskog kompleksa bakra(I) s Hpbph veća od kvadratnih kompleksa koje s navedenim ligandom tvore nikal(II) i platina(II).

Česta pojava koja se veže uz prijenos protona je i razlika u obojenosti protoniranih i deprotoniranih kompleksa (slika 1.10.) [16].



Slika 1.10. Promjena boje kompleksa ovisno o protonaciji hidrazonskog liganda (preuzeto iz [16]).

U derivatima izoniazida priređenim u ovom istraživanju, protonacija se osim na hidrazonskom dijelu liganda može očekivati i na dušikovom atomu piridinskog prstena. Utjecaj protonacije na strukturalna svojstva metalnih kompleksa može se proučavati UV-Vis i NMR spektroskopijom kao i difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.

1.4. Instrumentne metode

1.4.1. Infracrvena spektroskopija [17]

Infracrvena spektroskopija spada u metode vibracijske spektroskopije koja se koristi za dobivanje informacija o strukturi i svojstvima molekula pomoću njihovih vibracijskih prijelaza. Linearne molekule imaju $3N-5$ mogućih vibracija, dok je za nelinearne molekule taj broj jednak $3N-6$ (N je broj atoma u molekuli). Vibracije se u spektru opažaju kao vrpce koje su određene svojim položajem, intenzitetom i oblikom. Položaj vrpce u IR spektru ovisi o energiji apsorbiranog zračenja, odnosno o njegovoj frekvenciji i valnoj duljini. Intenzitet apsorpcijskog maksimuma u IR spektru ovisi o veličini promjene dipolnog momenta koja se javlja za vrijeme apsorpcije dok oblik (širina) vrpce ovisi o kemijskoj okolini veze. Budući da su vibracijske energijske razine jedinstvene za svaku molekulu, infracrveni spektar daje „otisak prsta“ svake molekule. Sama frekvencija pojedine vibracije ovisi o masi atoma, geometrijskom rasporedu atoma i jakosti kemijskih veza pa spektar daje informacije o molekulskoj strukturi, dinamici i okruženju molekule.

Infracrvena spektroskopija koristi se za identifikaciju organskih i anorganskih tvari jer apsorpcija infracrvenog zračenja uzrokuje vibracijske prijelaze u molekuli. Opažaju se samo one vibracije koje uzrokuju promjenu dipolnog momenta u molekuli. Infracrveno područje obuhvaća elektromagnetsko zračenje u rasponu od 0,78 mm do otprilike 1000 mm. Infracrveni dio spektra tipično se dijeli na bliski IR (780 nm – 2,5 mm), srednji IR (2,5 mm – 50 mm) i daleki IR (50 mm – 1000 mm).

1.4.2. Elektronska spektroskopija (UV/Vis spektroskopija) [17]

Elektronska spektroskopija ili spektroskopija u UV/Vis području najčešće se koristi za kvantitativna određivanja velikog broja organskih, anorganskih i bioloških spojeva. Obuhvaća područje elektromagnetskog zračenja od 200 nm do 800 nm, a apsorpcija zračenja tih valnih duljina uzrokuje prijelaze valentnih elektrona u pobuđena stanja. Molekulska apsorpcijska spektroskopija temelji se na mjerenju transmitancije (T) ili apsorpcije (A) što su veličine koje daju informaciju o omjeru upadnog i propuštenog zračenja.

Za apsorpciju UV/Vis zračenja zaslužne su nezasićene organske funkcionalne skupine – kromofori. Najčešći kromofori su alkeni, konjugirani alkeni, alkini, karbonili, karboksilne skupine, amido- i azo- skupine te aromatski prsteni. Međutim, budući da ovakvi spektri ne

daju dovoljno finu strukturu za nedvojbeno dokazivanje analita, ne koriste se u kvalitativne svrhe, već se umjesto toga koriste metode vibracijske spektroskopije (IR, Raman) u sprezi s nuklearnom magnetskom rezonancijom i spektrometrijom masa.

1.4.3. Nuklearna magnetska rezonancija [18]

Nuklearna magnetska rezonancija vrsta je apsorpcijske spektroskopije. U povoljnim uvjetima u magnetskom polju uzorak može apsorbirati elektromagnetno zračenje radiovalnog područja elektromagnetskog spektra (0,5 m – 75 m). Apsorpcija tog zračenja uzrokuje prijelaze spinova elektrona i jezgri, a funkcija je pojedine jezgre u molekuli. NMR spektroskopija se koristi za proučavanje kemijske strukture. Za jednostavnije spojeve koriste se jednodimenzijske, dok se za proučavanje strukture složenijih spojeva koriste dvodimenzijske tehnike. NMR spektroskopija daje informacije o strukturi, dinamici, kinetici reakcija i kemijskom okruženju molekule.

1.4.3.1. ^1H NMR

Ovom jednodimenzijском tehnikom detektiraju se neekvivalentni protoni u molekuli, a njihov broj proporcionalan je omjeru površina ispod dobivenih signala.

1.4.3.2. ^{13}C NMR

Jednodimenzijска tehnika ^{13}C NMR analogna je jednodimenzijскоj tehnici ^1H NMR. Pritom se detektiraju samo ^{13}C izotopi ugljika čija je zastupljenost u prirodi svega 1,1 % pa je osjetljivost metode znatno niža. Za razliku od ^1H NMR u ovom slučaju površina ispod signala nije proporcionalana broju ekvivalentnih ugljikovih atoma.

1.4.3.3. Tehnika APT (*Attached Proton Test*)

Tehnika APT je jednodimenzijска tehnika koja služi za određivanje multiplernosti ^{13}C jezgri. Nakon početnog pulsa, vektori spinova različito evoluiraju ovisno o broju vodikovih

atoma vezanih na ^{13}C jezgri. Zbog toga vektori metilnih i metinskih skupina imaju suprotnu fazu od vektora metilenske skupine i kvaternih ugljikovih atoma.

1.4.3.4. Tehnika DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*)

Tehnika DEPT je jednodimenzijaska tehnika koja, kao i APT, omogućuje određivanje multipletnosti ^{13}C jezgri, no za razliku od APT-a, ovom tehnikom se ne detektiraju kvaterni ugljikovi atomi. U tehnici DEPT pulsevi se mogu dovesti pod različitim pulsним kutevima pa prema tome razlikujemo DEPT 45 ($\theta = 45^\circ$), DEPT 90 ($\theta = 90^\circ$) i DEPT 135 ($\theta = 135^\circ$). DEPT 45 detektira sve ugljikove atome koji na sebi imaju vezan proton, DEPT 90 samo $-\text{CH}$ skupine dok DEPT 135 detektira $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ i $-\text{CH}_3$ pa je stoga i najčešće korišten. Pri tome se $-\text{CH}$ i $-\text{CH}_3$ skupine nalaze u suprotnoj fazi od $-\text{CH}_2$ skupina ($-\text{CH}_2$ skupine najčešće imaju negativni signal).

1.4.3.5. Tehnika COSY (*CORrelation SpectroscopY*)

Tehnika COSY je najjednostavnija i najčešće korištena dvodimenzijaska NMR tehnika. Iz tako snimljenog spektra dobiju se informacije o spinovima koji su međusobno u skalarnoj sprezi kroz dvije ili tri veze (rijeđe kroz četiri ili pet veza). Obično se koristi za detekciju korelacija između protona. Obzirom na to da obje frekvencijske osi pripadaju istoimenim jezgrama, COSY spektar je simetričan. Dijagonalni signali predstavljaju signale jednodimenzijaskog ^1H NMR spektra, dok se signali van dijagonale javljaju ako su protoni u skalarnoj sprezi.

1.4.3.6. Tehnika HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*)

Tehnika HSQC je heteronuklearna dvodimenzijaska tehnika kojom se detektiraju korelacije između protona i hetero jezgara kroz jednu vezu. U ovako dobivenom spektru ne vidi se sprega između protona pa je razlučivanje bolje, a tehnika je pogodna za snimanje malih molekula.

1.4.3.7. Tehnika HMQC (*Heteronuclear Multiple Quantum Correlation*)

Tehnika HMQC je heteronuklearna dvodimenzijaska NMR tehnika kojom se detektiraju korelacije između direktno povezanih protona i hetero jezgara (najčešće ^{13}C). Budući da se temelji na detekciji protona, tehnika je osjetljivija od sličnih tehnika koje se temelje na detekciji signala ugljikovih atoma (primjerice 2D HETCOR) pa se stoga i češće koristi. Tehnikom HMQC dobivaju se rezultati slični onima dobivenim tehnikom HSQC.

1.4.3.8. Tehnika HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*)

Tehnika HMBC je heteronuklearna dvodimenzijaska tehnika kojom se detektiraju korelacije između ugljikovih atoma i protona na susjednom atomu, dakle kroz više kemijskih veza. Obično su to korelacije kroz dvije ili tri veze. Ova tehnika također omogućuje detekciju korelacija između atoma iz različitih spinskih sustava. Kombinacijom tehnike HMBC s drugim NMR tehnikama moguće je dobiti potpuni uvid u strukturu ispitivanog spoja.

1.4.4. Termogravimetrijska analiza [19]

Termogravimetrijska analiza je metoda termičke analize koja analizira promjene u fizikalnim ili kemijskim svojstvima ispitivane tvari u ovisnosti o porastu temperature (uz konstantnu brzinu porasta temperature) ili u ovisnosti o vremenu (uz stalnu temperaturu). TG analiza može dati informacije o fizikalnim promjenama kao što su fazni prijelazi – isparavanje, sublimacija te informacije o apsorpciji, adsorpciji i desorpciji. Osim toga može dati uvid o kemijskim promjenama kao što su kemisorpcija, desolvatacija (posebno dehidratacija) ili razgradnja samog spoja. Moguće je pratiti i reakciju čvrste i plinovite faze (npr. redukciju ili oksidaciju).

TG analiza se obično koristi za određivanje nekih karakteristika materijala ili tvari koje pokazuju gubitak ili povećanje mase zbog razgradnje, oksidacije ili gubitka vlage. Može se koristiti za ispitivanje mehanizma raspada tvari i kinetike reakcije te za određivanje organskog odnosno anorganskog sadržaja u uzorku.

2. CILJ RADA

Cilj ovog rada je priprava novih kompleksnih spojeva molibdena(VI) s tridentatnim hidrazonskim ligandima, derivatima izoniazida, različitog stupnja protonacije. Također su ispitani uvjeti pri kojima dolazi do vezanja liganda te uvjeti u kojima može doći do promjene stupnja protonacije samog liganda.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opće napomene

Molibdenov(VI) oksid, natrijev molibdat dihidrat, izoniazid, *o*-vanilin, salicilaldehid, 4-dietilaminosalicilaldehid, 2-hidroksi-1-naftaldehid i trietilamin su komercijalno dostupne kemikalije i korištene su bez prethodnog pročišćavanja. Metanol je sušen na način da je refluksiran nad elementarnim magnezijem, a zatim je predestiliran. $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI), i $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$, diklordioksomolibden(VI), priređeni su prema postupcima opisanim u literaturi [4, 20].

IR-spektri su snimljeni na instrumentu Bruker Vector 22 FT-IR tehnikom KBr pastile ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ uz razlučenje 2 cm^{-1}). Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA 851° u temperaturnom području od 25 do 600 °C, u atmosferi kisika te uz brzinu zagrijavanja 5 °C min^{-1} . Rezultati termičke analize obrađeni su programom Mettler STAR° 9.01. Rentgenogrami praha su prikupljeni na automatskom difraktometru modela Panalytical X'Change u kutnom području 2θ od 4° do 50° uz korak od 0,02° i ekspoziciju od 1 s.

Difrakcija rentgenskih zraka na monokristalu je provedena na Oxford Diffraction Xcalibur CCD difraktometru uz $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ zračenje i grafitni monokromator pri 293 K. Prikupljanje podataka, utočnjavanje ćelije i redukcija podataka je provedena programima CrysAlis CCD i CrysAlis RED. Strukture su riješene u suradnji u Zavodu za opću i anorgansku kemiju. Svi izračuni su provedeni unutar WinGX32 programskog paketa korištenjem SHELXS-97 i SHELXL-97 [21]. Struktura je vizualizirana programima ORTEP i Mercury [22, 23].

NMR spektri su snimljeni na spektrometrima Bruker Avance 300 MHz i 500 MHz u DMSO- d_6 kao otapalu. Kemijski pomaci (δ) su dani u ppm u odnosu na tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard za ^1H spektre na 0 ppm, dok su ^{13}C spektri kalibrirani prema srednjem signalu dimetilsulfoksida na 39,52 ppm. Spektri su snimljeni na Karl-Franzes Universität u Grazu.

Sadržaj ugljika, vodika i dušika u priređenim produktima određen je na Institutu Ruđer Bošković.

3.2. Priprava polaznih spojeva molibdena(VI)

3.2.1. Priprava dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI), $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$

U čaši je 30,0 mL vodene otopine natrijeva molibdata dihidrata (1 g; 4,13 mmol) zakiseljeno otopinom klorovodične kiseline (6 mol dm^{-3}) do pH 1. U takvu otopinu je zatim dodano 6,0 mL pentan-2,4-diona uz snažno miješanje. Nastali žuti produkt je odfiltriran pod sniženim tlakom, ispran hladnom vodom i osušen uz vakuum. Kako je produkt osjetljiv na svjetlo, potrebno ga je tijekom priprave i izolacije zaštititi i čuvati na tamnom mjestu. Dobiveno je 0,94 g produkta. Iskorištenje reakcije je 70 %.

3.2.2. Priprava diklordioksomolibdena(VI), $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$

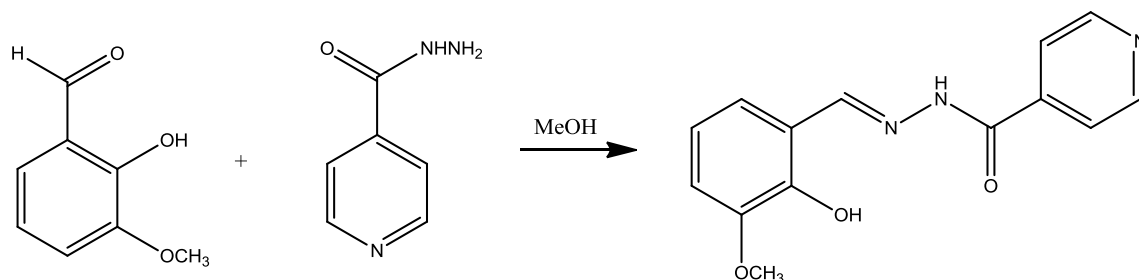
U aparaturu za kloriranje (slika 3.1.) se umetne porculanska lađica s dobro pomiješanom i prethodno sat vremena sušenom i ohlađenom smjesom molibdenova(VI) oksida (3,00 g; 21 mmol) i aktivnog ugljena (0,30 g). Kako bi se istjerao sav zrak, kroz aparaturu se propušta klor dobiven reakcijom koncentrirane klorovodične kiseline i kalijeva permanganata, a zatim se plamenikom prođe duž cijele reakcijske cijevi kako bi se istisnula vlaga. Dio reakcijske cijevi u kojem je smještena lađica se zagrijava 45 minuta sve dok u porculanskoj lađici ne zaostane aktivni ugljen. Žućkasti produkt koji sublimira na stijenkama reakcijske cijevi je ohlađen u struji klora. Kako je produkt higroskopan, potrebno ga je što manje izlagati vlazi. Reakcijom je dobiveno 3,01 g produkta. Iskorištenje reakcije je 73%.



Slika 3.1. Aparatura za pripravu diklordioksomolibdena(VI).

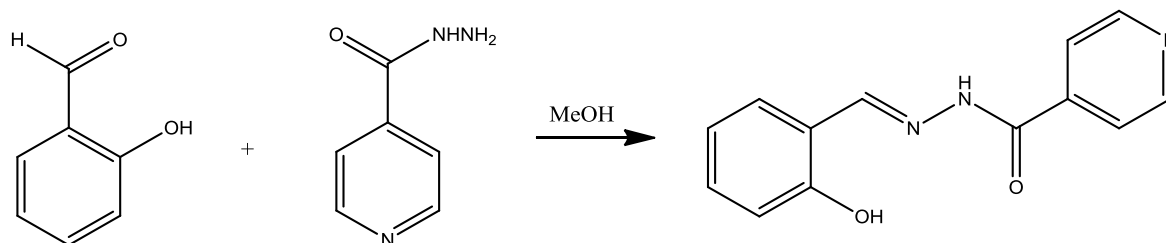
3.3. Priprava liganada

3.3.1. Priprava *N*-(3-metoksisalicilaldehid)izonikotinohidrazona (H₂VIH)



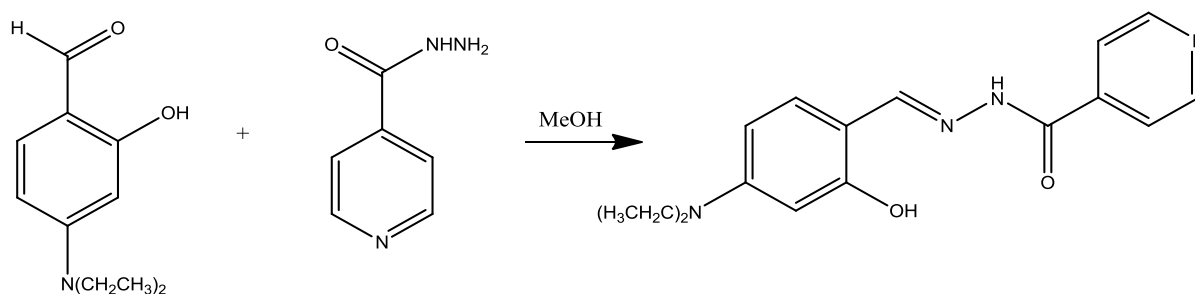
U okrugloj tikvici su sat vremena pri 65 °C zagrijavani *o*-vanilin (0,9 g; 5,9 mmol) i izoniazid (0,84 g; 6,1 mmol) u 300 mL metanola, a dobivena smjesa je zatim ostavljena stajati pri sobnoj temperaturi. Otopina je uparena na manji volumen te je nakon deset dana izoliran žuti kristalni produkt. Dobiveno je 1,36 g produkta. Iskorištenje reakcije je 85 %.

3.3.2. Priprava *N*-(2-hidroksibenziliden)izonikotinohidrazona (H₂SIH)



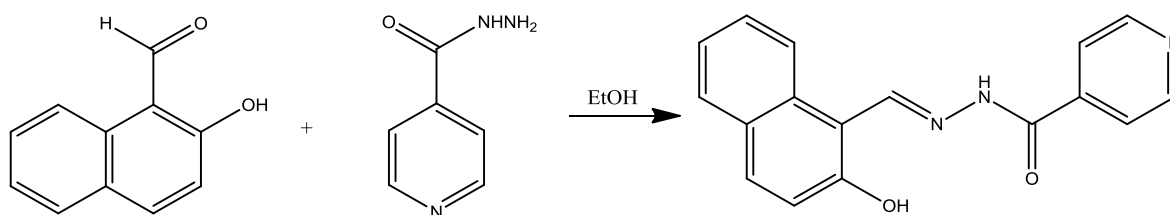
U okrugloj tikvici su sat vremena pri 65 °C zagrijavani salicilaldehid (0,722 g; 5,9 mmol) i izoniazid (0,84 g; 6,1 mmol) u 300 mL metanola, a dobivena smjesa je zatim ostavljena stajati pri sobnoj temperaturi. Otopina je uparena na manji volumen te je nakon 20 dana iz reakcijske smjese izoliran bijeli kristalni produkt. Dobiveno je 0,68 g produkta. Iskorištenje reakcije je 48 %.

3.3.3. Priprava *N*-(4-(dietilamino)-2-hidroksibenziliden)izonikotinohidrazona (H_2Et_2NSIH)



U okrugloj tikvici su sat vremena pri 65 °C zagrijavani 4-dietilaminosalicilaldehid (1,14 g; 5,9 mmol) i izoniazid (0,84 g; 6,1 mmol) u 300 mL metanola, a dobivena smjesa je zatim ostavljena stajati pri sobnoj temperaturi. Otopina je uparena na manji volumen čime je potaknuta kristalizacija te je nakon deset dana iz reakcijske smjese izoliran tamnožuti kristalni produkt. Dobiveno je 1,50 g produkta. Iskorištenje reakcije je 82 %.

3.3.4. Priprava *N*-((2-hidroksinaftalen-1-il)metilen)izonikotinohidrazona (H_2NIH)



U čaši je otopljen izoniazid (1,95 g, 14,2 mmol) u 35 mL smjese etanol-voda 9:1 (v/v) te je otopina dodana u refluksirajuću otopinu 2-hidroksi-1-naftaldehida (1,5 g; 8,7 mmol) u 35 mL etanola. Reakcijska smjesa je zagrijavana sat vremena uz miješanje magnetskom miješalicom, a zatim je ohlađena na sobnu temperaturu i ostavljena stajati. Nakon dva dana je iz reakcijske smjese izoliran žuti igličasti produkt koji je potom ispran etanolom. Dobiveno je 1,38 g produkta. Iskorištenje reakcije je 54 %.

3.4. Priprava referentnih spojeva

Spojevi $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$ i $[\text{MoO}_2(\text{NIH})]_n$ priređeni su prema poznatim postupcima reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i odgovarajućeg liganda [10-13]. Kompleksni spojevi dobiveni tom reakcijom korišteni su za usporedbu s produktima koji su priređeni reakcijama deprotonacije.

3.4.1. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$

U tikvici s hladilom je uz zagrijavanje otopljen H_2VIH (0,08 g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te joj je dodan $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,096 g; 0,30 mmol). Reakcijska smjesa je zatim ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran narančasti igličasti produkt. Dobiveno je 90 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 71 %.

3.4.2. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$

U tikvici s hladilom je uz zagrijavanje otopljen H_2SIH (0,07g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te joj je dodan $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,096 g; 0,30 mmol). Reakcijska smjesa je zatim ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran narančasti produkt. Dobiveno je 90 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 75 %.

3.4.3. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$

U tikvici s hladilom je uz zagrijavanje otopljen $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ (0,094 g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te joj je dodan $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,096 g; 0,30 mmol). Reakcijska smjesa je zatim ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran ljubičastocrveni kristalni produkt. Dobiveno je 110 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 84 %.

3.4.4. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{NIH})_n]$

U tikvici s hladilom je uz zagrijavanje otopljen H_2NIH (0,09g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te joj je dodan $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,096 g; 0,30 mmol). Reakcijska smjesa je zatim ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran crveni produkt. Dobiveno je 110 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 88 %.

3.5. Priprava dioksomolibdenovih(VI) kompleksa s derivatima izoniazida

3.5.1. Priprava kompleksa s H_2VIH kao ligandom

3.5.1.1. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ (2a) reakcijom H_2VIH i $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ u metanolu pri sobnoj temperaturi

U tikvici s hladilom je uz zagrijavanje otopljen H_2VIH (0,08 g; 0,30 mmol) s 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te joj je dodan $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ (0,06 g; 0,30 mmol). Reakcijska smjesa je zatim zaštićena parafilmom i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran crveni kristalni produkt. Dobiveno je 100 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 72 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 38,59; H 3,89; N 9,00

Eksperimentalno (%): C 37,65; H 3,32; N 9,06

3.5.1.2. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ (2a) reakcijom H_2VIH i $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ u metanolu pri 65 °C

U dvogrloj okrugloj tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen ligand H_2VIH (0,08 g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Nakon otapanja liganda otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te joj je dodan $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ (0,06 g; 0,30 mmol). Nakon dodatka $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ tikvica s reakcijskom smjesom je grijana 5 sati nakon čega je prelivena u čašu i zaštićena parafilmom. Nakon tjedan dana je izoliran narančastocrveni kristalni produkt. Dobiveno je 70 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 50 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 38,59; H 3,89; N 9,00

Ekspperimentalno (%): C 37,65; H 3,32; N 9,06

3.5.1.3. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]$ (1a) reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ (2a) i trietilamina

U tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ (2a) (0,05 g; 0,11 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Otopina je ohlađena na sobnu temperaturu, prebačena u čašu, a zatim je u nju dodana ekvimolarna količina trietilamina (15 μL) u 25 mL suhog metanola. Reakcijska smjesa je zaštićena parafilmom i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran narančasti kristalni produkt. Dobiveno je 30 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 64 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 41,97; H 3,52; N 9,79

Ekspperimentalno (%): C 41,79; H 3,31; N 9,84

3.5.2. Priprava kompleksa s H_2SIH kao ligandom

3.5.2.1. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (2b) reakcijom H_2SIH i $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ u metanolu pri sobnoj temperaturi

U tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen H_2SIH (0,07 g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te je dodan $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ (0,06 g; 0,30 mmol). Reakcijska smjesa je zatim zaštićena parafilmom i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran narančasti kristalni produkt. Dobiveno je 80 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 60 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 38,40; H 3,65; N 9,60

Ekspperimentalno (%): C 38,29; H 2,90; N 9,77

3.5.2.2. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HSiH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) reakcijom H_2SiH i $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ u metanolu pri $65\text{ }^\circ\text{C}$

U dvogrloj okrugloj tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen H_2SiH (0,07 g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te joj je dodan $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ (0,06 g; 0,30 mmol). Nakon dodatka $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ tikvica s reakcijskom smjesom je grijana 5 sati nakon čega je prelivena u čašu i zaštićena parafilmom. Nakon tjedan dana je izoliran narančasti kristalni produkt. Dobiveno je 80 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 60%.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 38,40; H 3,65; N 9,60

Eksperimentalno (%): C 38,29; H 2,90; N 9,77

3.5.2.3. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{SiH})(\text{MeOH})]$ (**1b**) reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{HSiH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) i trietilamina

U tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HSiH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) (0,05 g; 0,11 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Otopina je ohlađena na sobnu temperaturu, prebačena u čašu, a zatim je u nju dodana ekvimolarna količina trietilamina (15 μL) u 25 mL suhog metanola. Reakcijska smjesa je zaštićena parafilmom i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran narančasti kristalni produkt. Dobiveno je 30 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 65 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 41,9; H 3,74; N 10,5

Eksperimentalno (%): C 41,7; H 3,85; N 10,2

3.5.3. Priprava kompleksa s H₂Et₂NSIH kao ligandom

3.5.3.1. Priprava kompleksa [MoO₂(HEt₂NSIH)(MeOH)]Cl (2c) reakcijom H₂Et₂NSIH i [MoO₂Cl₂] u metanolu pri sobnoj temperaturi

U tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen H₂Et₂NSIH (0,09 g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te je dodan [MoO₂Cl₂] (0,06 g; 0,30 mmol). Reakcijska smjesa je zatim zaštićena parafilmom i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran ljubičastocrveni kristalni produkt. Dobiveno je 100 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 67 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 42,49; H 4,95; N 11,01

Eksperimentalno (%): C 42,72; H 4,85; N 10,99

3.5.3.2. Priprava kompleksa [MoO₂(HEt₂NSIH)(MeOH)]Cl (2c) reakcijom H₂Et₂NSIH i [MoO₂Cl₂] u metanolu pri 65 °C

U dvogrloj okrugloj tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen H₂Et₂NSIH (0,09 g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te joj je dodan [MoO₂Cl₂] (0,06 g; 0,30 mmol). Nakon dodatka [MoO₂Cl₂] tikvica s reakcijskom smjesom je grijana 5 sati nakon čega je prelivena u čašu, zaštićena parafilmom i ostavljena na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran ljubičastocrveni kristalni produkt. Dobiveno je 90 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 60 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 42,49; H 4,95; N 11,01

Eksperimentalno (%): C 42,72; H 4,85; N 10,99

3.5.3.3. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSiH})]_n$ (1c) reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSiH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (2c) i trietilamina

U tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSiH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (2c) (0,05 g; 0,11 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Otopina je ohlađena na sobnu temperaturu, prebačena u čašu, a zatim je u nju dodana ekvimolarna količina trietilamina (15 μL) u 25 mL suhog metanola. Reakcijska smjesa je zaštićena parafilmom i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran tamnocrveni talog. Dobiveno je 45 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 94 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 46,6; H 4,37; N 12,78

Eksperimentalno (%): C 46,11; H 4,33; N 12,68

3.5.4. Priprava kompleksa s H_2NIH kao ligandom

3.5.4.1. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (2d) reakcijom H_2NIH i $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ u metanolu pri sobnoj temperaturi

U tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen H_2NIH (0,09 g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te je dodan $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ (0,06 g; 0,30 mmol). Reakcijska smjesa je zatim zaštićena parafilmom i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran crveni kristalni produkt. Dobiveno je 130 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 88 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 44,30; H 3,69; N 8,61

Eksperimentalno (%): C 44,93; H 3,25; N 8,78

3.5.4.2. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**) reakcijom H_2NIH i $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ u metanolu pri $65\text{ }^\circ\text{C}$

U dvogroloj okrugloj tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen H_2NIH (0,09 g; 0,30 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Dobivena otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te joj je dodan $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ (0,06 g; 0,30 mmol). Nakon dodatka $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ tikvica s reakcijskom smjesom je grijana 5 sati nakon čega je prelivena u čašu, zaštićena parafilmom i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran narančasti kristalni produkt. Dobiveno je 50 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 33 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 44,30; H 3,69; N 8,61

Eksperimentalno (%): C 44,93; H 3,25; N 8,78

3.5.4.3. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$ (**4d**) reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**) i trietilamina

U tikvici s povratnim hladilom je uz zagrijavanje otopljen kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**) (0,05 g; 0,11 mmol) u 25 mL suhog metanola uz zaštitu s klor-kalcijevom cijevčicom. Otopina je ohlađena na sobnu temperaturu, prebačena u čašu, a zatim je u nju dodana ekvimolarna količina trietilamina (15 μL) u 25 mL suhog metanola. Reakcijska smjesa je zaštićena parafilmom i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana je izoliran tamnocrveni talog. Dobiveno je 40 mg produkta. Iskorištenje reakcije je 87 %.

Kemijska analiza

Izračunato (%): C 47,90; H 3,76; N 9,31

Eksperimentalno (%): C 47,84; H 3,26; N 9,52

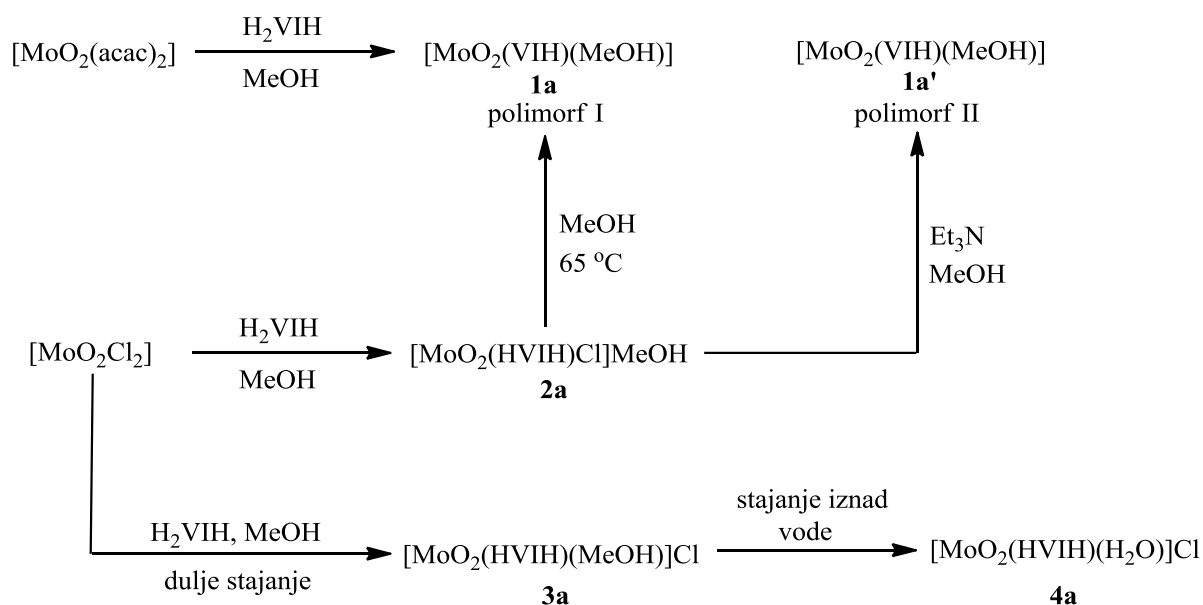
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati sinteza

U ovom istraživanju ispitivane su reakcije diklordioksomolibdena(VI), $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ s četiri različita derivata izoniazida: H_2VIH , H_2SIH , H_2NIH i $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$. Kao referentni spojevi su reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i navedenih liganada u molarnom omjeru 1:1, priređeni odgovarajući literaturno opisani kompleksi: $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ (**1a**), $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ (**1b**), $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$ (**1c**) i $[\text{MoO}_2(\text{NIH})]_n$ (**1d**) [10-13].

Reakcije $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i liganada u molarnom omjeru 1:1 su provedene na sobnoj temperaturi kao i uz zagrijavanje 5 sati na $65\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se ispitao utjecaj temperature na tijek reakcija. Sve provedene reakcije s pojedinim ligandima te izolirani i identificirani produkti u nastavku su prikazani shemama 1-4.

4.1.1. Reakcije s H_2VIH kao ligandom

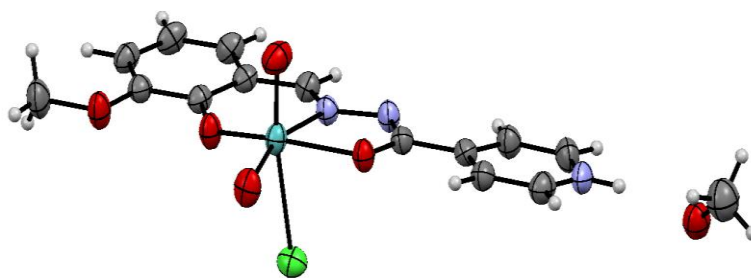


Shema 1. Prikaz svih reakcija i izoliranih produkata s H_2VIH kao ligandom

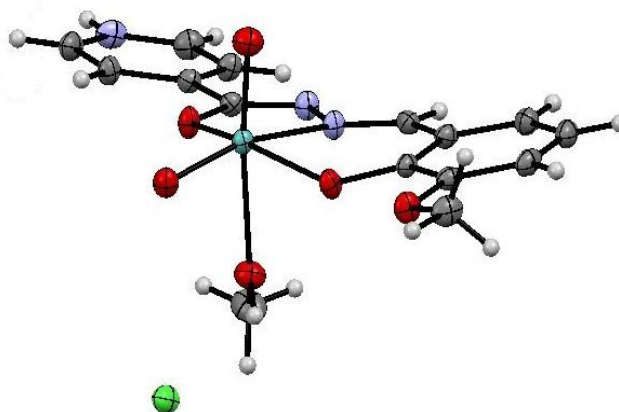
Referentni narančasti kristalni produkt (**1a**) priređen reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i H_2VIH u metanolu identificiran je kemijskim i spektroskopskim metodama kao $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$. U kompleksu molekulske formule $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ ligand H_2VIH je s dva kisikova i jednim dušikovim atomom tridentatno vezan na *cis*-dioksomolibden(VI) jezgru, a na šesto koordinacijsko mjesto je vezan metanol.

Na slici 4.1. prikazana je struktura produkta $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ (**2a**) priređenog reakcijom $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i H_2VIH u suhom metanolu na sobnoj temperaturi. Za razliku od kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ (**1a**), na šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI) je u kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ (**2a**) vezan klorid, a dušikov atom u piridinskom prstenu je protoniran. Isti produkt priređen je reakcijom $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i H_2VIH u suhom metanolu uz zagrijavanje na $65\text{ }^\circ\text{C}$. Duljim stajanjem crvenih kristala kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ (**2a**) na zraku je međutim uočena pojava matiranja kristala. Ustanovljeno je da dolazi do djelomičnog gubitka metanola.

Duljim stajanjem metanolne otopine $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ dolazi do kristalizacije narančastocrvene supstancije. Iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom i polikristalnom uzorku kompleksa je zaključeno da dolazi do zamjene kloridnog iona i metanola u kompleksu, odnosno nastaje $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**3a**) u kojem je metanol direktno koordiniran na atom molibdena dok je klorid protuion (slika 4.2.).



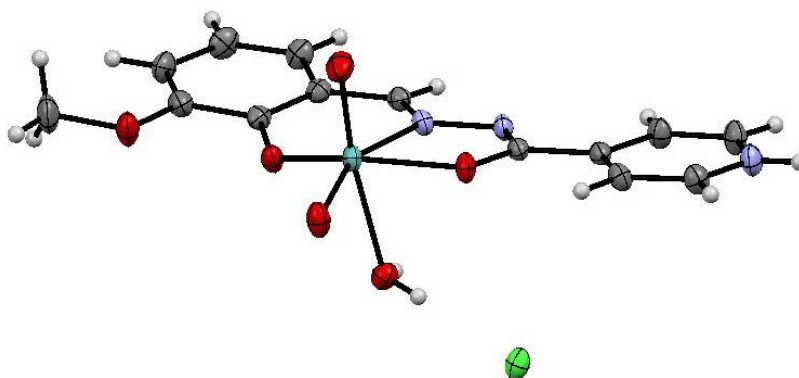
Slika 4.1. Prikaz strukture produkta $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ (**2a**) načinjen u programu Mercury.



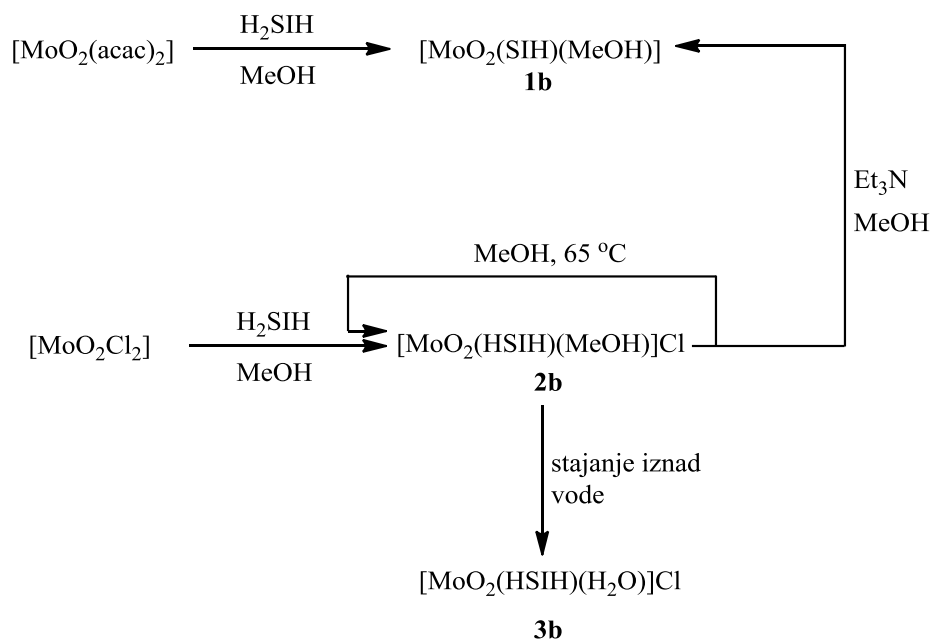
Slika 4.2. Prikaz strukture produkta $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**3a**) načinjen u programu Mercury.

U kompleksima $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ (**2a**) i $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**3a**) priređenim iz $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i H_2VIH je za razliku od referentnog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ (**1a**) dušikov atom u piridinskom prstenu protoniran, a u sastav kompleksa ulazi i kloridni ion. Kako bi se dobio neutralni spoj, kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ (**2a**) je zagrijavan 5 sati u suhom metanolu uz reflux na $65\text{ }^\circ\text{C}$. Ustanovljeno je da na taj način nastaje isti spoj kao i direktnom reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i H_2VIH , odnosno $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ (**1a**). Zagrijavanjem kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ (**2a**) u suhom metanolu uz dodatak ekvimolarne količine trietilamina priređen je kompleks molekulske formule $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$. Međutim, rentgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je da se radi o drugom polimorfu spoja $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]$ (**1a'**). Nadalje, rentgenogrami praha **1a** i **1a'** uspoređeni su s onim izračunatim te je ustanovljeno da dobiveni produkti sadrže samo jedan polimorf ovisno o uvjetima reakcije. Preklapljeni rentgenogrami praha spojeva **1a** i **1a'** nalaze se u prilogu 2.

Kako bi se ispitala mogućnost zamjene metanola vodom, uzorak kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**3a**) je usitnjen u tarioniku te je izložen parama vode. Na taj način je priređen kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (**4a**) u kojem je umjesto metanola na šesto koordinacijsko mjesto vezana voda (slika 4.3.). Dobiveni spoj je okarakteriziran difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (prilog 2).



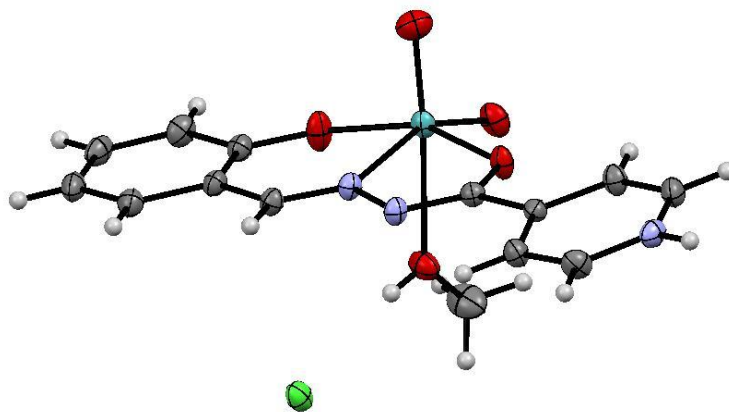
Slika 4.3. Prikaz strukture produkta $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (**4a**) načinjen u programu Mercury.

4.1.2. Reakcije s H₂SIH kao ligandom

Shema 2. Prikaz svih reakcija i izoliranih produkata s H₂SIH kao ligandom

Struktura narančastog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ (**1b**) priređenog reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i H₂SIH potvrđena je infracrvenom spektroskopijom i rentgenskom strukturnom analizom. U kompleksu molekulske formule $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ ligand H₂SIH je s dva kisikova i jednim dušikovim atomom tridentatno vezan za *cis*-dioksomolibden(VI) jezgru, a na šesto koordinacijsko mjesto je vezan metanol.

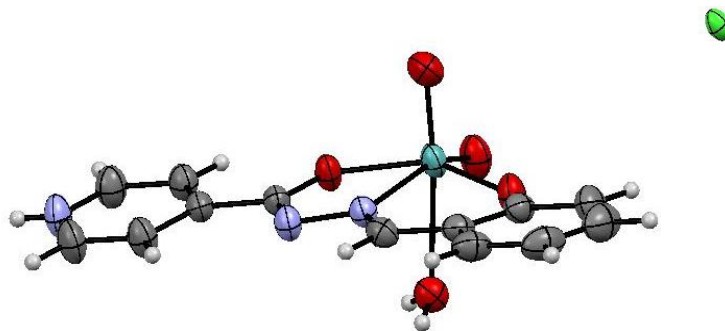
Reakcijom $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i H₂SIH u suhom metanolu na sobnoj temperature priređen je kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) čija je struktura prikazana slikom 4.4. Kao i kod kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ (**1b**), na šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI) je u kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) vezan metanol, ali je dušikov atom u piridinskom prstenu protoniran. Kao protuion se u koordinacijskoj sferi nalazi klorid. Isti produkt priređen je reakcijom $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i H₂SIH u suhom metanolu uz zagrijavanje na $65\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 4.4. Prikaz strukture produkta $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) načinjen u programu Mercury.

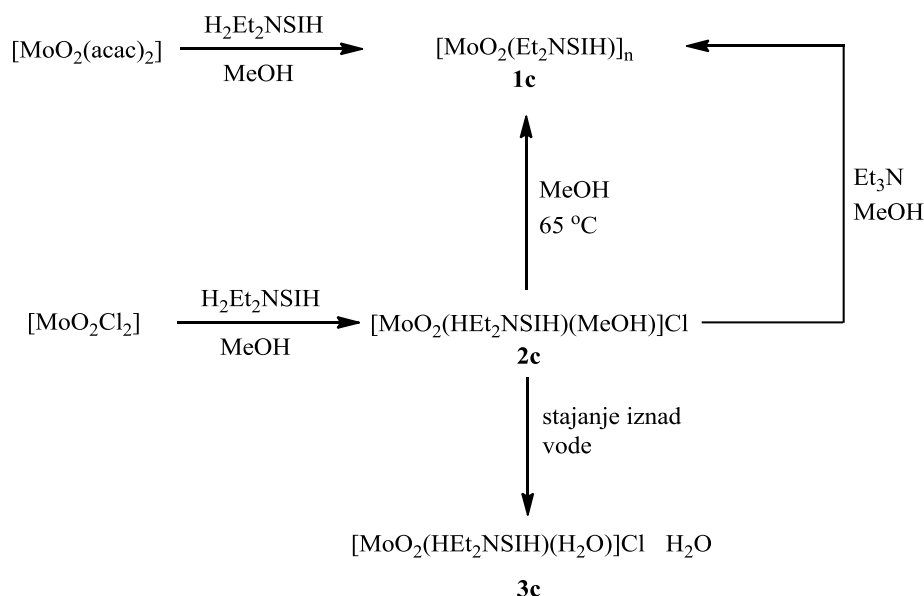
U kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) sintetiziranom iz $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ je za razliku od referentnog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ (**1b**) dušikov atom u piridinskom prstenu protoniran, a u sastav kompleksa ulazi i kloridni ion. U pokušaju dobivanja neutralnog spoja, kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) je zagrijavan 5 sati u suhom metanolu uz refluks na $65\text{ }^\circ\text{C}$. Za razliku od $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ (**2a**) na ovaj način ne dolazi do deprotonacije $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) i nastajanja neutralnog kompleksa već do ponovne kristalizacije $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**). Stoga je reakcija deprotonacije provedena otapanjem $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) u suhom metanolu uz zagrijavanje uz dodatak ekvimolarne količine trietilamina. Na taj način je priređen i izoliran neutralni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ (**1b**) čiji rentgenogram praha odgovara onom dobivenim za spoj iste formule pripremljenim u reakciji s $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$.

Kako bi se ispitala mogućnost zamjene metanola vodom, uzorak kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**) je usitnjen u tarioniku te je izložen parama vode. Na taj način je priređen kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (**3b**) u kojem je umjesto metanola na šesto koordinacijsko mjesto vezana voda (slika 4.5.). Dobiveni spoj je okarakteriziran difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (prilog 2).



Slika 4.5. Prikaz strukture produkta $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (**3b**) načinjen u programu Mercury.

4.1.3. Reakcije s $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ kao ligandom

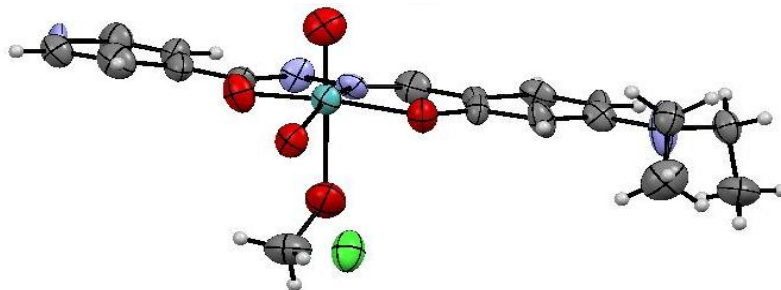


Shema 3. Prikaz svih reakcija i izoliranih produkata s $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ kao ligandom

Referentni ljubičastocrveni kristalni produkt (**1c**), priređen reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ u metanolu, identificiran je kemijskim i spektroskopskim metodama kao polimer molekulske formule $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$.

Reakcijom $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ u suhom metanolu na sobnoj temperaturi priređen je mononuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**) u kojem je ligand $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ tridentatno preko dva kisikova i jednog dušikovog atoma vezan za MoO_2^{2+} jezgru dok je na šesto koordinacijsko mjesto vezan metanol. Dušikov atom u piridinskom prstenu je

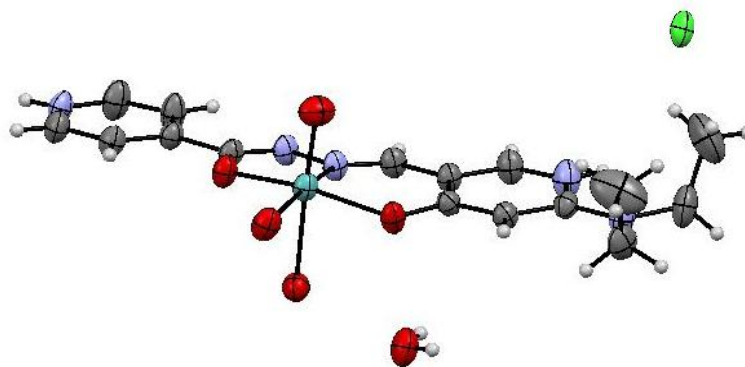
protoniran, a kloridni ion je protuion (slika 4.6.). Isti produkt priređen je reakcijom $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ u suhom metanolu uz zagrijavanje na $65\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 4.6. Prikaz strukture produkta $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**) načinjen u programu Mercury.

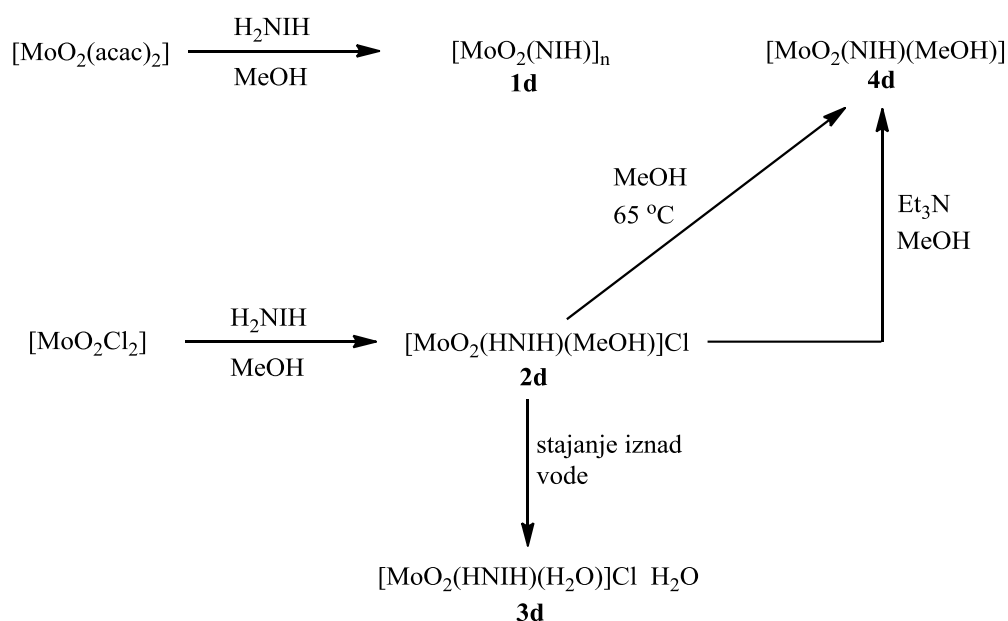
Kompleks $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$ (**1c**) priređen je na dva načina. $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**) je zagrijavan 5 sati u suhom metanolu uz refluks na $65\text{ }^\circ\text{C}$. Na taj način je pripremljen isti spoj kao i direktnom reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$, odnosno $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$ (**1c**). Jednaki rezultat je dobiven otapanjem kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**) u suhom metanolu uz dodatak ekvimolarne količine trietilamina. Kako kristali priređenih spojeva nisu bili zadovoljavajući za difrakciju rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku, spojevi su identificirani uspoređivanjem njihovih rentgenograma praha (prilog 2).

Izlaganjem usitnjenog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**) parama vode priređen je kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3c**) u kojem je umjesto metanola na šesto koordinacijsko mjesto vezana voda. Osim molekule vode koja je koordinirana na atom metala u sastav kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3c**) ulazi još jedna molekula vode kao što se vidi na slici 4.7.



Slika 4.7. Prikaz strukture produkta $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3c**) načinjen u programu Mercury.

4.1.4. Reakcije s H_2NIH kao ligandom

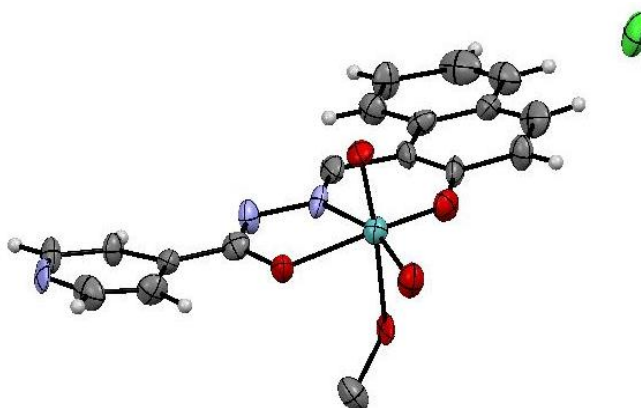


Shema 4. Prikaz svih reakcija i izoliranih produkata s H_2NIH kao ligandom

Struktura crvenog kristalnog produkta $[\text{MoO}_2(\text{NIH})]_n$ (**1d**) priređenog reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i H_2NIH potvrđena je infracrvenom spektroskopijom i rentgenskom strukturnom analizom. U polinuklearnom kompleksu molekulske formule $[\text{MoO}_2(\text{NIH})]_n$ ligand H_2NIH je s dva kisikova i jednim dušikovim atomom tridentatno vezan za *cis*-dioksomolibden(VI) jezgru (slika 1.6.). Na šesto koordinacijsko mjesto koordinirana je susjedna molekula preko dušikovog atoma iz piridinskog prstena. Bez obzira na uvjete

reakcije na ovaj način uvijek nastaje samo jedan produkt odnosno supramolekulski polimer te nije moguće prirediti mononuklearni spoj koordiniran metanolom.

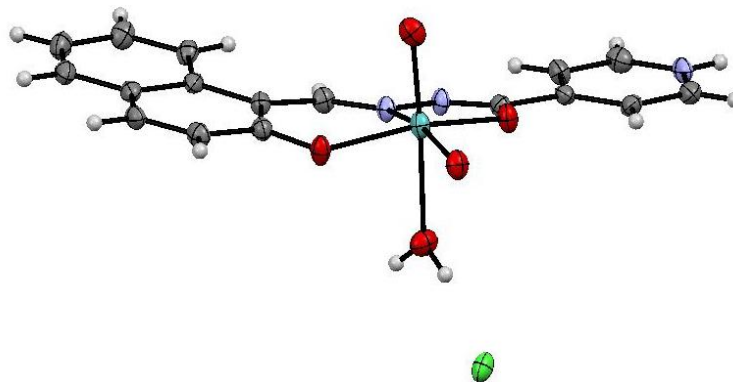
Reakcijom $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i H_2NIH u suhom metanolu na sobnoj temperaturi priređen je mononuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**) čija je struktura prikazana slikom 4.8. Za razliku od kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{NIH})]_n$ (**1d**), na šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI) je u kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**) vezan metanol, a dušikov atom u piridinskom prstenu je protoniran. Protuion u kompleksu je klorid. Isti produkt priređen je reakcijom $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i H_2NIH u suhom metanolu uz zagrijavanje na $65\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 4.8. Prikaz strukture produkta $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**) načinjen u programu Mercury.

U pokušaju dobivanja neutralnog spoja, $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**) je zagrijavan 5 sati u suhom metanolu uz refluks na $65\text{ }^\circ\text{C}$. Za razliku od $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**) na ovaj način ne nastaje polinuklearni kompleks već neutralni kompleks molekulske formule $[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$ (**4d**). Jednaki rezultat je dobiven otapanjem kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**) u suhom metanolu uz dodatak ekvimolarne količine trietilamina. Kako kompleks $[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$ (**4d**) nije moguće prirediti iz $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ bez obzira na uvjete reakcije, reakcija deprotonacije predstavlja postupak u kojem ne dolazi do polimerizacije. Budući da je to jedina reakcija u kojoj nastaje kompleks **4d**, podatke dobivene rentgenogramom praha kompleksa nije bilo moguće usporediti s nekim drugim podacima, međutim rezultati kemijske i termogravimetrijske analize te ostalih instrumentnih metoda potvrđuju da je dobiven kompleks formule $[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$.

Izlaganjem usitnjenog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**) parama vode priređen je kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3d**) u kojem je umjesto metanola na šesto koordinacijsko mjesto vezana voda. Osim koordinirane vode u sastav kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3d**) ulazi i kristalno vezana voda kao što se vidi na slici 4.9.



Slika 4.9. Prikaz strukture produkta $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3d**) načinjen u programu Mercury.

4.2. Rezultati identifikacije produkata

4.2.1. Infracrvena spektroskopija

Za spojeve opće formule $[\text{MoO}_2(\text{HL})\text{X}]\text{Y}$ (X = koordinirano otapalo ili ion, Y = otapalo ili ion u koordinacijskoj sferi) s tridentatnim ligandom karakteristične su vrpce oko $900\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ i $890\text{-}925\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju vibraciji istežanja veze $\text{Mo}=\text{O}$. Vibracije N-H veze prisutne u svim ligandima odgovaraju hidrazonskoj funkcionalnoj skupini, a također su prisutne i u protoniranim kompleksima kao posljedica protonacije dušikovog atoma u piridinskom prstenu. U spektrima liganada se pojavljuju vibracije karakteristične za $-\text{OH}$ skupinu i C-O skupine, dok je u kompleksima pojava $-\text{OH}$ istežanja posljedica prisutnosti metanola. Vibracija istežanja hidroksilne skupine liganda u kompleksima nestaje zbog deprotonacije i njegove koordinacije za atom molibdena. U spektrima kompleksa se također javljaju karakteristične vrpce oko 590 cm^{-1} koje ukazuju na vezu metala i dušika, kao i vrpce oko 460 cm^{-1} koje ukazuju na vezu metala i kisika. Navedene vibracije, zajedno sa pomacima koji su vidljivi u N-N, C=N i C=O vrpcama ukazuju na tridentatno vezanje liganada za MoO_2^{2+} jezgru preko atoma kisika i dušika hidrazonske funkcionalne skupine te deprotoniranog kisika alkoholne skupine na aromatskom prstenu. U tablicama 1.-4. dan je pregled nekih karakterističnih vrpca u spektrima liganada i pripremljenih kompleksnih spojeva. Svi snimljeni IR spektri dani su u prilogu 1 [24, 25].

Tablica 1. Karakteristične vrpce u IR spektru liganda H_2VIH i njegovih kompleksih spojeva.

ν / cm^{-1}	H_2VIH	$[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$	$[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$
N-H	3197,82	3433,19	-
O-H	3003,83	3052,97	3048,28
C=O	1687,28		
C=N	1607,10	1604,51	1607,76
C-O (fenol)	1563,13	1563,13	1596,36
C-O (enol)	-	1343,69	1340,78
N-N	1004,44	975,59	1011,84
Mo=O	-	916,50; 906,80	919,83; 909,71
Mo-N	-	590,60	596,55
Mo-O	-	458,68	471,02

Tablica 2. Karakteristične vrpce u IR spektru liganda H_2SIH i njegovih kompleksih spojeva

ν / cm^{-1}	H_2SIH	$[MoO_2(HSIH)(MeOH)]Cl$	$[MoO_2(SIH)(MeOH)]$
N-H	3171,92	3423,24	-
O-H	2997,09	3072,31	3016,21
C=O	1680,38		
C=N	1617,55	1549,26	1541,06
C-O (fenol)	1562,92	-	-
C-O (enol)	-	1343,69	1334,95
N-N	997,45	1005,64	1008,37
Mo=O	-	915,49; 903,88*	910,03; 906,80
Mo-N	-	598,61	596,88
Mo-O	-	467,49	459,29

*vrpca označena zvijezdicom je slabo vidljiva zbog njenog širenja

Tablica 3. Karakteristične vrpce u IR spektru liganda H_2Et_2NSIH i njegovih kompleksih spojeva

ν / cm^{-1}	H_2Et_2NSIH	$[MoO_2(HEt_2NSIH)(MeOH)]Cl$	$[MoO_2(Et_2NSIH)(MeOH)]$
N-H	3159,48	3374,14	-
O-H	2970,69	3092,24	2973,28
C=O	1677,59		
C=N	1628,45	1592,24	1509,48
C-O (fenol)	1517,24	-	-
C-O (enol)	-	1325,86	1343,97
N-N	1010,34	1025,86	1007,79
Mo=O	-	937,93; 906,90	935,34; 904,31
Mo-N	-	555,17	557,76
Mo-O	-	482,76	477,59

Tablica 4. Karakteristične vrpce u IR spektru liganda H_2NIH i njegovih kompleksih spojeva

ν / cm^{-1}	H_2NIH	$[MoO_2(HNIH)(MeOH)]Cl$	$[MoO_2(NIH)(MeOH)]$
N-H	3223,82	3434,17	-
O-H	3043,53	3057,19	3062,65
C=O	1677,65		
C=N	1614,82	1538,33	1549,26
C-O (fenol)	1560,19	-	-
C-O (enol)	-	1334,95	1334,95
N-N	997,45	975,59	1011,10
Mo=O	-	915,49; 906,80	910,03; 909,71
Mo-N	-	590,42	590,42
Mo-O	-	467,49	467,49

4.2.2. Rentgenska strukturalna analiza

U suradnji u Zavodu za opću i anorgansku kemiju kompleksnim spojevima određena je struktura difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Stoga su u tablicama 5.-8. navedeni bitni kristalografski podatci za sve pripremljene komplekse. Svim uzorcima snimljeni su i rentgenogrami praha. Rezultati difrakcije na polikristalnim uzorcima uspoređeni su s izračunatim na temelju podataka rentgenske strukturalne analize na monokristalnom uzorku u svrhu identifikacije dobivenih produkata. Rezultati su prikazani u prilogu 2.

Tablica 5. Kristalografski podatci za pripremljene kompleksne spojeve molibdena(VI) i H_2VIH

	[MoO ₂ (HVIH)Cl](MeOH) 2a	[MoO ₂ (HVIH)(MeOH)]Cl 3a	[MoO ₂ (HVIH)(H ₂ O)]Cl 4a
Empirijska formula	C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O ₆ ClMo	C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O ₆ ClMo	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₆ ClMo
Molekulska masa/g mol⁻¹	465,71	465,71	449,67
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> 2 ₁ /c
Dimenzije jedinične ćelije			
<i>a</i> /Å	7,4722(2)	19,5865(10)	14,2937(4)
<i>b</i> /Å	8,9766(3)	7,1399(4)	9,4640(2)
<i>c</i> /Å	13,9858(4)	25,7421(14)	13,5685(3)
<i>α</i> ^o	89,486(2)	90,00	90,00
<i>β</i> ^o	79,735(2)	99,207(5)	113,29(3)
<i>γ</i> ^o	74,303(2)	90,00	90,00
Volumen ćelije/Å³	888,488	3643,13	1685,88
Z	2	8	4

Tablica 6. Kristalografski podatci za pripremljene kompleksne spojeve molibdena(VI) i H_2SIH

	$[MoO_2(HSIH)(MeOH)]Cl$ 2b	$[MoO_2(HSIH)(H_2O)]Cl$ 3b
Empirijska formula	$C_{14}H_{14}N_3O_5ClMo$	$C_{13}H_{12}N_3O_5ClMo$
Molekulska masa/g mol⁻¹	435,68	421,66
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/n$	$P 2_1/c$
Dimenzije jedinične ćelije		
$a/\text{Å}$	7,48270	13,3090
$b/\text{Å}$	25,65417	9,4051
$c/\text{Å}$	8,45240	13,7393
$\alpha/^\circ$	90,00	90,00
$\beta/^\circ$	94,566	114,964
$\gamma/^\circ$	90,00	90,00
Volumen ćelije/Å³	1616,61	1559,11
Z	4	4

Tablica 7. Kristalografski podatci za pripremljene kompleksne spojeve molibdena(VI) i H_2Et_2NSIH

	$[MoO_2(HEt_2NSIH)(MeOH)]Cl$ 2c	$[MoO_2(HEt_2NSIH)(H_2O)]Cl \cdot H_2O$ 3c
Empirijska formula	$C_{17}H_{16}N_5O_5ClMo$	$C_{16}H_{16}N_5O_6ClMo$
Molekulska masa/g mol⁻¹	508,82	523,75
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P 1$	$P 2_1/c$
Dimenzije jedinične ćelije		
$a/\text{Å}$	9,257(5)	15,9580(4)
$b/\text{Å}$	9,990(5)	11,4043(2)
$c/\text{Å}$	11,866(5)	12,2325(3)
$\alpha/^\circ$	82,887(5)	90,00
$\beta/^\circ$	72,074(5)	109,225(3)
$\gamma/^\circ$	89,634(5)	90,00
Volumen ćelije/Å³	1035,42	2102,04
Z	1	4

Tablica 8. Kristalografski podatci za pripravljene kompleksne spojeve molibdena(VI) i H_2NIH

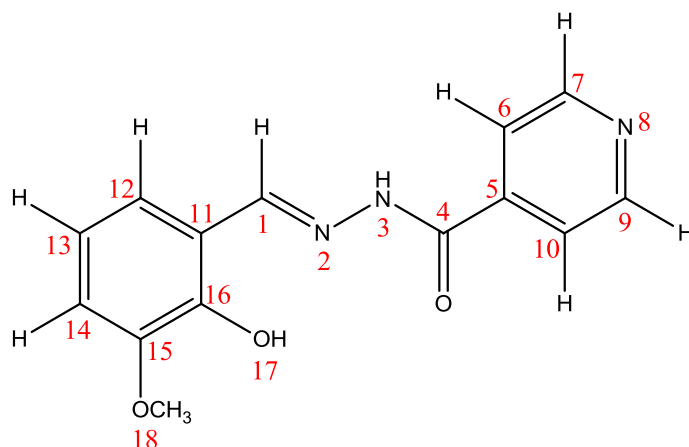
	[MoO ₂ (HNIH)(MeOH)]Cl 2d	[MoO ₂ (HNIH)(H ₂ O)]Cl · H ₂ O 3d
Empirijska formula	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₅ ClMo	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₅ ClMo
Molekulska masa/g mol⁻¹	452,73	438,71
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ /n
Dimenzije jedinične ćelije		
<i>a</i>/Å	7,501(5)	8,0899(2)
<i>b</i>/Å	9,454(5)	17,0004(3)
<i>c</i>/Å	13,324(5)	13,1601(3)
<i>α</i>/°	96,890(5)	90,00
<i>β</i>/°	90,248(5)	105,619(3)
<i>γ</i>/°	97,558(5)	90,00
Volumen ćelije/Å³	929,697	1743,09
<i>Z</i>	1	4

4.2.3. NMR spektroskopija

Analizom jednodimenzijskih (^1H , ^{13}C , ^{13}C - DEPT 135, APT) i dvodimenzijskih (COSY, HMBC, HMQC, HSQC) NMR spektara potvrđene su strukture kompleksnih spojeva opće formule $[\text{MoO}_2(\text{HL})\text{X}]\text{Y}$ (X = koordinirano otapalo ili ion, Y = otapalo ili ion u koordinacijskoj sferi) koje su dobivene iz rezultata difrakcije rentgenskih zraka na monokristalu. Usporedba kemijskih pomaka u ^1H i ^{13}C NMR spektrima liganada i odgovarajućih protoniranih kompleksa prikazana je u tablicama 9.-12. dok se u prilogu 3. nalaze ^1H i ^{13}C NMR spektri. Iznad svake tablice je prikazana struktura pojedinog liganada i način numeracije vodikovih i ugljikovih atoma.

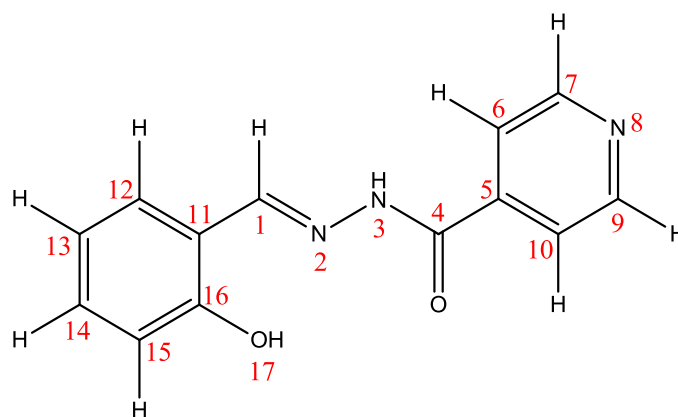
Koordinacijom tridentatnih hidrazonskih liganada na atom molibdena dolazi do deprotonacije hidroksilne skupine vezane na fenilnom prstenu liganada što se očituje izostankom singleta od $-\text{OH}$ u ^1H NMR spektrima kompleksa. Ligandi podliježu $=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$ \rightleftharpoons $=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-$ tautomeriji što se očituje izostankom singleta $-\text{NH}-$ u ^1H NMR spektrima kompleksa. Zbog tautomerije, hidrazonski ugljikov atom postaje odsjenjeniji te se njegovi signali u ^{13}C NMR spektrima javljaju pri višim kemijskim pomacima nego u slobodnom ligandu ($\Delta\delta = 1,49 - 4,57$ ppm, ovisno o ligandu, a najveći pomak se javlja u kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$). Značajni su i pomaci signala ugljikovog atoma u $\text{C}=\text{N}$ vezi, koji u kompleksu također postaje odsjenjeniji ($\Delta\delta = 6,31 - 9,54$ ppm, ovisno o ligandu; najveći pomak se javlja u kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$).

U ^{13}C NMR spektrima protoniranih kompleksa dolazi do pomaka signala atoma C7 i C9 piridinskog prstena u rasponu od 2,79 do 5,05 ppm, ovisno o ligandu, što indicira na djelomičnu protonaciju dušikovog atoma u piridinskom prstenu, iako direktan dokaz za to ne postoji. Kako su svi NMR spektri snimani u dimetilsulfoksidu zbog slabe topljivosti kompleksa u nekoordinirajućim otapalima, u ^1H NMR spektrima se javljaju vrpce koje odgovaraju vodi iz DMSO. Te vrpce se obično nalaze na 3,30 ppm, međutim u ^1H NMR spektrima protoniranih kompleksa one su pomaknute između 3,91 i 4,66 ppm, ovisno o ligandu te prekrivaju signal koji bi mogao pripadati protonu vezanom na dušikov atom u piridinskom prstenu. Valja imati na umu da u otopini može doći i do brze izmjene protona između dušikovog atoma piridinskog prstena i otapala. Stoga je potrebno provesti dodatna mjerenja, primjerice snimanje NMR spektara na nižim temperaturama, kako bi se potvrdila ova hipoteza.

H₂VIH

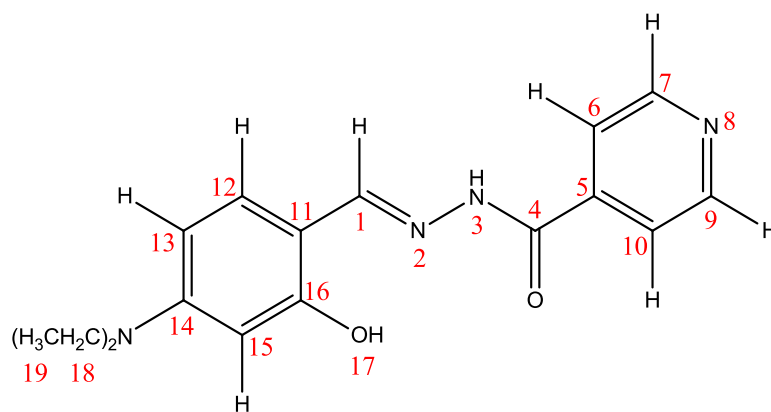
Tablica 9. Kemijski pomaci ¹H i ¹³C NMR spektara H₂VIH i kompleksa
[MoO₂(HVIH)Cl]·MeOH.

Atom	H ₂ VIH		[MoO ₂ (HVIH)Cl](MeOH)	
	δ / ppm (DMSO)		δ / ppm (DMSO)	
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
1	8,70	149,23	9,05	158,48
2	-	-	-	-
3	12,26	-	-	-
4	-	161,77	-	165,97
5	-	140,48	-	141,18
6, 10	7,83; 7,85	121,96	8,13; 8,15	123,13
7, 9	8,79; 8,81	150,85	8,88; 8,90	147,13
8	-	-	3,91	-
11	-	119,44	-	120,28
12	7,04	114,41	7,29	117,80
13	6,88	119,61	7,07	121,86
14	7,20	120,83	7,36	125,78
15	-	148,43	-	148,50
16	-	147,60	-	149,42
17	10,69	-	-	-
18	3,82	56,30	3,82	55,92

H₂SIH

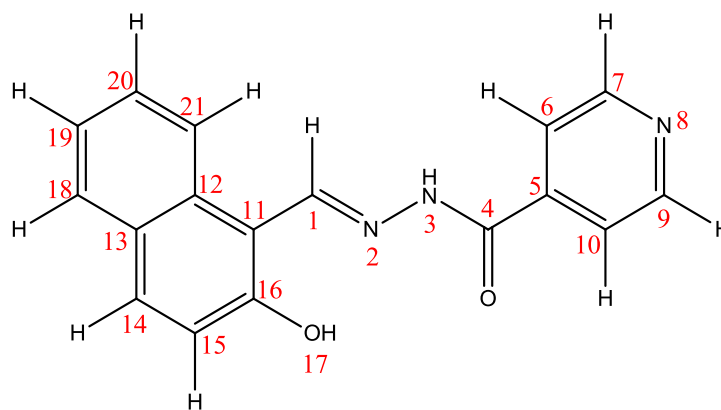
Tablica 10. Kemijski pomaci ¹H i ¹³C NMR spektara H₂SIH i kompleksa
[MoO₂(HSIH)(MeOH)]Cl.

Atom	H ₂ SIH		[MoO ₂ (HSIH)Cl](MeOH)	
	δ / ppm (DMSO)		δ / ppm (DMSO)	
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
1	8,68	149,36	9,07	158,90
2	-	-	-	-
3	12,29	-	-	-
4	-	161,79	-	166,36
5	-	140,44	-	141,61
6, 10	7,83; 7,85	121,96	8,13; 8,15	123,57
7, 9	8,79; 8,81	150,85	8,88; 8,90	147,56
8	-	-	3,95	-
11	-	119,15	-	120,46
12	7,59; 7,61	129,63	7,79; 7,82	135,34
13	6,95	132,21	7,13	122,41
14	7,32	119,90	7,59	136,26
15	6,93	116,90	6,98; 7,00	116,93
16	-	157,91	-	160,05
17	11,07	-	-	-

H₂Et₂NSIH

Tablica 11. Kemijski pomaci ¹H i ¹³C NMR spektara H₂Et₂NSIH i kompleksa [MoO₂(HEt₂NSIH)(MeOH)]Cl.

Atom	H ₂ Et ₂ NSIH δ / ppm (DMSO)		[MoO ₂ (HEt ₂ NSIH)Cl](MeOH) δ / ppm (DMSO)	
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
1	8,45	151,26	8,72	157,57
2	-	-	-	-
3	12,01	-	-	-
4	-	161,05	-	162,54
5	-	140,74	-	143,73
6, 10	7,81; 7,83	121,86	8,16; 8,19	123,69
7, 9	8,77; 8,79	150,78	8,88; 8,90	145,73
8	-	-	3,17	-
11	-	106,73	-	108,74
12	7,23; 7,26	132,07	7,48; 7,51	136,78
13	6,30	104,25	6,50	107,15
14	-	150,87	-	154,47
15	6,13	97,87	6,19	99,59
16	-	160,24	-	162,24
17	11,28	-	-	-
18	3,41	44,28	3,45	44,74
19	1,11	13,00	1,13	13,01

H₂NIH

Tablica 12. Kemijski pomaci ¹H i ¹³C NMR spektara H₂NIH i kompleksa [MoO₂(HNIH)(MeOH)]Cl.

Atom	H ₂ NIH		[MoO ₂ (HNIH)Cl](MeOH)	
	δ / ppm (DMSO)		δ / ppm (DMSO)	
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
1	9,48	148,49	9,86	154,94
2	-	-	-	-
3	12,54	-	-	-
4	-	161,56	-	165,89
5	-	140,33	-	128,41
6, 10	7,88; 7,89	121,49	8,16; 8,20	123,23
7, 9	8,83; 8,85	151,01	8,92; 8,95	148,22
8	-	-	4,66	-
11	-	109,03	-	111,95
12	-	132,11	-	132,94
13	-	128,37	-	129,35
14	7,24; 7,27	119,35	7,22; 7,25	120,77
15	7,95; 7,98	133,67	7,97; 8,00	137,29
16	-	158,71	-	161,48
17	12,41	-	-	-
18	7,90; 7,93	129,51	8,17; 8,20	129,54
19	7,43	124,15	7,69	129,25
20	7,63; 7,64	128,44	7,53; 7,55	125,47
21	8,31; 8,34	121,95	8,54; 8,56	122,19

4.2.4. Termogravimetrijska analiza

Sastav spojeva priređenih reakcijom $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i liganada te kompleksa izloženih trietilaminu ispitan je termogravimetrijskom analizom. Termičkom razgradnjom svih uzoraka u konačnici nastaje MoO_3 . TG krivulje priložene su u prilogu 3, a rezultati analize su prikazani tablicom 13. Molekulske formule spojeva navedene u tablici odgovaraju onima dobivenim rentgenskom strukturnom analizom.

Razgradnja protoniranih kompleksa opće formule $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ općenito se odvija tri koraka: prvi odgovara gubitku koordiniranog metanola, drugi gubitku HCl, a treći prevođenju kompleksa u MoO_3 . Iznimno se razgradnja kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2a**) odvija u dva koraka. U prvom koraku gubitak na masi od 10,31 % odgovara gubitku HCl, a u drugom gubitak od 28,54 % odgovara prevođenju kompleksa u MoO_3 . Gubitak koordiniranog metanola u slučaju $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2a**) nije potvrđen TG analizom jer do njegovog gubitka dolazi već pri sobnoj temperaturi za vrijeme stajanja uzorka. Na temelju rezultata TG analize može se zaključiti da je molekulska formula ispitivanog uzorka $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})]\text{Cl}$.

Druga iznimka je kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**). Nešto manji udio metanola (4,56 %) posljedica je nestabilnosti kompleksa koji već pri sobnoj temperaturi djelomično gubi dio koordiniranih molekula otapala.

U TG krivulji kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**) nije moguće razlučiti korak koji odgovara gubitku HCl od koraka koji odgovara gubitku koordiniranog metanola. Navedenim procesima odgovara gubitak na masi od 13,47 %.

Termička razgradnja neutralnih kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ (**1a'**), $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ (**1b**) i $[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$ (**4d**) se odvija u dva koraka. Prvi korak odgovara gubitku koordiniranog metanola, a drugi prevođenju kompleksa u MoO_3 . Razgradnja kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$ (**1c**) odvija se u jednom koraku koji odgovara raspadu koordiniranog liganada (gubitak mase od 31,06 %) čime je dodatno potvrđena polimerna struktura kompleksa.

Tablica 13. Izračunati i eksperimentalni udjeli molibdenovog(VI) oksida, metanola i HCl u pripremljenim kompleksima

uzorak	$W_{izr}(\text{MeOH})/\%$	$w_{exp}(\text{MeOH})/\%$	$W_{izr}(\text{HCl})/\%$	$w_{exp}(\text{HCl})/\%$	$W_{izr}(\text{MoO}_3)/\%$	$w_{exp}(\text{MoO}_3)/\%$
$[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ 2a	6,90	-	7,8	10,31	30,8	28,54
$[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ 1a'	7,40	7,57	-	-	33,4	31,52
$[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ 2b	7,30	4,56	8,3	9,15	32,9	32,65
$[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ 1b	8,00	8,77	-	-	35,9	35,23
$[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ 2c	6,30	13,47	7,2	13,47	28,3	26,45
$[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$ 1c	-	-	-	-	32,7	31,1
$[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ 2d	6,60	6,28	7,5	7,28	29,9	30,19
$[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$ 4d	7,10	7,78	-	-	31,9	26,05

4.2.5. UV/Vis spektroskopija

Priređenim spojevima snimljeni su spektri u UV i vidljivom području. Snimane su metanolne otopine čija je koncentracija iznosila 10^{-5} mol/dm³. U prilogu 4. su dani UV/Vis spektri čistih liganada te njihovih neutralnih i protoniranih kompleksa molibdena(VI). Kompleksi bez klorida bili su znatno slabije topljivi u metanolu što je onemogućilo određivanje točne koncentracije priređenih otopina. Naime, prilikom pripreve otopina za snimanje spektara nije došlo do otapanja ukupne odvagane količine uzorka, a u nekim slučajevima uopće nije bilo moguće otopiti kompleks u uvjetima sobne temperature. Podatci o apsorpcijskim maksimumima dani su u tablici 14.

Tablica 14. Valne duljine apsorpcijskih maksimuma u UV/Vis spektrima liganada i pripremljenim kompleksima

	λ_1/ nm	λ_2/ nm	λ_3/ nm
H ₂ VIH	220,31	303,7	
[MoO ₂ (HVIH)(MeOH)Cl]	224,89	283,39	
[MoO ₂ (VIH)(MeOH)]	*nedovoljno topljiv kompleks – spektar nije snimljen		
H ₂ SIH	214,43	288,2	331,0
[MoO ₂ (HSIH)(MeOH)Cl]	217,64	282,2	
[MoO ₂ (SIH)(MeOH)]	214,97	288,2	321,88
H ₂ Et ₂ NSIH	218,17	260,94	377,47
[MoO ₂ (HEt ₂ NSIH)(MeOH)Cl]	221,38	359,29	
[MoO ₂ (HEt ₂ NSIH)] _n	*nedovoljno topljiv kompleks – spektar nije snimljen		
H ₂ NIH	230,47	256,66	327,75
[MoO ₂ (HNIH)(MeOH)Cl]	234,75	328,29	
[MoO ₂ (NIH)(MeOH)]	218,17	234,75	327,75

Vrpce oko 214-218 nm odgovaraju apsorpciji konjugiranog sustava u aromatskim prstenovima, a relativno slabe vrpce u području 284-295 nm odgovaraju apsorpciji hidrazonske funkcionalne skupine. Piridinski prsten pokazuje apsorpciju oko 257 nm i te vrpce su vidljive u spektrima liganada H₂Et₂NSIH i H₂NIH. Maksimumi u rasponu od 300 – 350 nm odgovaraju N(p π)-Mo(d π) i O(p π)-Mo(d π) LMCT vrpcama. Zbog nedovoljno fine strukture spektra, odnosno širokih vrpca i preklapanja, nije moguće precizno pripisati apsorpcijske maksimume određenim funkcionalnim skupinama, ali uočeni maksimumi mogu se pripisati funkcionalnim skupinama koje zaista jesu prisutne u ispitivanim spojevima [26].

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja je sinteza dioksomolibdenovih(VI) kompleksa s hidrazonskim ligandima, derivatima izoniazida, u suhom metanolu pri različitim uvjetima. Korišteni su ligandi H₂VIH, H₂SIH, H₂Et₂NSIH i H₂NIH, a kao polazni spoj koji sadrži *cis*-diokso jezgru, MoO₂²⁺, korišten je diklordioksomolibden(VI), [MoO₂Cl₂].

Hidrazonski ligandi se u kompleksima priređenim reakcijama deprotonacije tridentatno vežu na *cis*-dioksomolibdensku jezgru preko dva atoma kisika i jednog atoma dušika. Jedan kisikov atom potječe iz alkoholne skupine u *o*-položaju na fenilnom prstenu liganda, dok drugi kisikov i dušikov atom potječu iz =N-NH-C(O)- hidrazonske skupine. Prilikom vezanja za atom molibdena, hidroksilna skupina liganda se deprotonira, a ligand podliježe tautomeriji =N-NH-C(O)- \rightleftharpoons =N-N=C(OH)-. Svi priređeni i okarakterizirani produkti prikazani su u tablici 14.

Tablica 14. Prikaz svih priređenih i okarakteriziranih produkata u ovom istraživanju.

Ligand H ₂ L	Protonirani kompleksi H ₂ L + [MoO ₂ Cl ₂]	Neutralni kompleksi [MoO ₂ (HL)X]Y + Et ₃ N	Zamjena metanola vodom
H ₂ VIH	[MoO ₂ (HVIH)Cl] · MeOH 2a [MoO ₂ (HVIH)(MeOH)]Cl 3a	[MoO ₂ (VIH)(MeOH)] 1a'	[MoO ₂ (HVIH)(H ₂ O)]Cl 4a
H ₂ SIH	[MoO ₂ (HSIH)(MeOH)]Cl 2b	[MoO ₂ (SIH)(MeOH)] 1b	[MoO ₂ (HSIH)(H ₂ O)]Cl 3b
H ₂ Et ₂ NSIH	[MoO ₂ (HEt ₂ NSIH)(MeOH)]Cl 2c	[MoO ₂ (Et ₂ NSIH)] _n 1c	[MoO ₂ (HEt ₂ NSIH)(H ₂ O)]Cl · H ₂ O 3c
H ₂ NIH	[MoO ₂ (HNIH)(MeOH)]Cl 2d	[MoO ₂ (NIH)(MeOH)] 4d	[MoO ₂ (HNIH)(H ₂ O)]Cl · H ₂ O 3d

Identifikacija priređenih produkata izvršena je na osnovi podataka dobivenih infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom, kemijskom analizom te rentgenskom strukturnom analizom.

U spojevima opće formule [MoO₂(HL)(MeOH)]Cl i [MoO₂(HL)(H₂O)]Cl dolazi do protonacije dušika u piridinskom prstenu. Na šesto koordinacijsko mjesto molibdena u tim kompleksima se veže metanol ili voda, a kao protuion u takvim kompleksima dolazi klorid.

Ispitivane su reakcije deprotonacije $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ i u svrhu identifikacije nastalih produkata su kao referentni spojevi upotrijebljeni $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$ i $[\text{MoO}_2(\text{NIH})]_n$ priređeni reakcijom hidrazonskih liganada s $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. Zagrijavanjem otopina kompleksnih spojeva $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ u suhom metanolu nastaju kompleksi istih općih formula kao i referentni, osim u slučaju kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$ u kojem ne dolazi do očekivane polimerizacije. Jednaki rezultati su dobiveni i otapanjem kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ u suhom metanolu uz dodatak trietilamina. Sve reakcije sinteze provedene su s ekvimolarnim količinama reaktanata

NMR spektroskopijom je istraživana protonacija piridinskog dušika u kompleksima $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$. Iako postoje indikacije da su kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, osim u čvrstom stanju protonirani i u otopini, direktnih dokaza za to nema pa je potrebno provesti dodatna mjerenja.

Kompleksni spojevi molibdena(VI), priređeni reakcijama deprotonacije liganada, su vjerojatno katalitički aktivne supstancije, a također mogu poslužiti kao osnovne strukturne jedinice za sintezu supramolekulskih MOF-a. Premda su daljnja istraživanja ove vrste spojeva nužna, navedene reakcije deprotonacije liganada predstavljaju rijedak primjer pripreve spojeva molibdena(VI) što ih čini posebno zanimljivim.

6. ZAHVALE

Iskreno se zahvaljujemo mentorici dr. sc. Višnji Vrdoljak na povjerenju i prilici da izradimo ovaj rad te steknemo nova i korisna znanja. Također jedno veliko hvala na podršci, strpljenju, svesrdnoj pomoći i nebrojenim korisnim savjetima prilikom izrade ovoga rada.

Također se zahvaljujemo dr. sc. Predragu Novaku i dipl. ing. kem. Tomislavu Jednačku na pomoći u interpretaciji NMR spektara.

Hvala tehničarki Ljubici Ljubić koja nam je svojom vedrinom i savjetima uljepšala rad u laboratoriju.

Zahvaljujemo se i tehničarki Barici Škrinjarić te prof. biol. i kem. Ivani Pulić i svim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju.

Veliko hvala Nikolini i Nikoli na pomoći i potpori tijekom izrade ovog rada.

Hvala svim profesorima i asistentima s kojima smo se susreli tijekom svog školovanja.

Hvala roditeljima, obitelji i prijateljima na bezuvjetnoj podršci.

7. LITERATURA

- [1] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, pp. 996-998.
- [2] R. Sarma, B. M. Barney, S. Keable, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, J. W. Peters, *J. Inorg. Biochem.*, **104** (2010) 385-389.
- [3] L. J. Willis, T. M. Loehr, K. F. Miller, A. E. Bruce, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 4289.
- [4] T. Moeller, *Inorg. Synth.*, **5** (1957) 113.
- [5] J. Daintith, *The Facts on File Dictionary of Organic Chemistry*, Market House Books Ltd, New York, 2004, 194.
- [6] S. H. Pine, *Organska kemija*, III. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1994, p. 248.
- [7] A. Ray, S. Banerjee, S. Sen, R. J. Butcher, G. M. Rosair, M. T. Garland, S. Mitra, *Struct. Chem.*, **19** (2008) 209-217.
- [8] J. D. Ranford, J. J. Vittal, Y. M. Wang, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 1226-1231.
- [9] M. Wainwright, J. Lederbergl, *Encyclopedia of Microbiology, Vol. 2: History of Microbiology*, Academic Press. Inc., 1992, p. 419.
- [10] V. Vrdoljak *et al*, neobjavljeni rezultati
- [11] X.-Y. Zhai, X.-X. Xu, Y. Wang, *Polyhedron*, **11** (1992) 415-418.
- [12] V. Vrdoljak *et al*, neobjavljeni rezultati
- [13] V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, R. Dreos, P. Siega, C. Tavagnacco, *Cryst. Growth Des.*, **10** (2010) 1373.
- [14] V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, J. Pisk, R. Dreos, P. Siega, *Cryst. Growth Des.*, **11** (2011), 1244.
- [15] R. W. Green, P. S. Hallman, F. Lions, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 376.
- [16] M. Chang, H. Horiki, K. Nakajima, A. Kobayashi, H. Chang, M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83** (2010) 905-910
- [17] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, VI. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1999, pp. 542-573.
- [18] R. S. Macomber, *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1998, pp. 215-236.
- [19] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Analyst*, **88** (1963) 906-924
- [20] J. L. Bernard, M. Camelot, J. Taverdet, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **279** (1974) 1125-1128.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta. Crys.*, **A46** (1990) 467-473.
- [22] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **30** (1997) 565.

- [23] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, **41** (2008) 466-470.
- [24] S. R. Yaul, A. R. Yaul, G. B. Pethe, A. A. Aswar, *Am.-Eurasian J. Sci. Res.*, **4** (2009) 229-234.
- [25] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th Edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2009., pp. 175-176.
- [26] X.-C. Chen, T. Tao, Y.-G. Wang, Y.-X. Peng, W. Huang, H.-F. Qian, *Dalton Trans.*, **41** (2012) 11107-11115.

8. SAŽETAK

Marko Cigler

Dora Sviben

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA DIOKSOMOLIBDENOVIIH(VI) KOMPLEKSA S DERIVATIMA IZONIAZIDA

U sklopu ovog rada opisana je priprava kompleksnih spojeva *cis*-dioksomolibdena(VI) iz $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ kao polaznog spoja i četiri tridentatna hidrazonska liganda, derivata izoniazida (H_2VIH , H_2SIH , $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$, H_2NIH). Priređeni produkti opće formule $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{HL})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$, $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$ identificirani su na temelju rezultata kemijske analize, NMR spektroskopijom, infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i elektronskom spektroskopijom (UV/Vis) te difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom i polikristalnom uzorku. Ispitivane su reakcije deprotonacije $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ reakcijom kompleksnih spojeva s trietilaminom. Dobiveni produkti su uspoređeni s kompleksnim spojevima priređenim iz $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i istih hidrazonskih liganada. Ustanovljeno je da u različitim uvjetima reakcije dolazi do promjene stupnja protonacije samog liganda, čime se mijenjaju i svojstva konačnih produkata. Postoje indicacije da su kompleksi molekulske formule $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, osim u čvrstom stanju, protonirani i u otopini ali su za potvrdu te hipoteze potrebna daljnja mjerenja. Navedeni kompleksni spojevi su vjerojatno katalitički aktivne supstancije, a mogu poslužiti i kao strukturne jedinice za sintezu supramolekulskih MOF-a.

Ključne riječi: *cis*-dioksomolibden(VI) kompleksi, hidrazoni, izoniazid, reakcije deprotonacije liganda

9. SUMMARY

Marko Cigler

Dora Sviben

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ISONIAZID BASED DIOXOMOLYBDENUM(VI) COMPLEXES

Within the framework of this research we described the preparation of *cis*-dioxomolybdenum(VI) complexes from $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ as the initial compound and four tridentate isoniazide based hydrazones (H_2VIH , H_2SIH , $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$, H_2NIH) in various conditions. Obtained products $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{HL})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$, $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ and $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$ were characterized by elemental analysis, NMR spectroscopy, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, electron spectroscopy (UV/Vis) as well as X-ray diffraction analysis and X-ray powder diffraction analysis. We examined deprotonation reactions of $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ with triethylamine. The products were compared with already known complexes obtained in the reactions of isoniazide based hydrazones with $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ as the initial compound. It has been established that different reaction conditions effect the protonation state of the ligands, which consequently changes the properties of final products. Apart from solid-state, there are indications that protonation of $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ complexes likewise occurs in solution, but further measurements are required to support the proposed hypothesis. Prepared complexes potentially have a catalytic activity. They could also be used as structural units for synthesis of new supramolecular MOFs.

Keywords: *cis*-dioxomolybdenum(VI) complexes, hydrazones, isoniazid, ligand deprotonation reactions

10. ŽIVOTOPISI

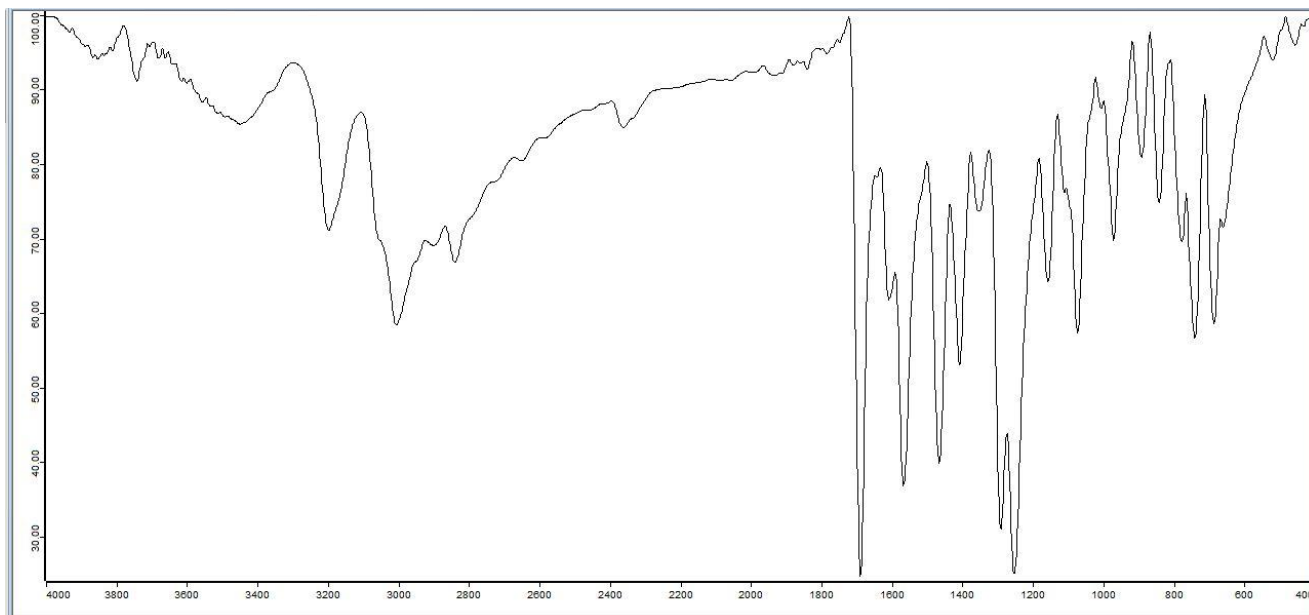
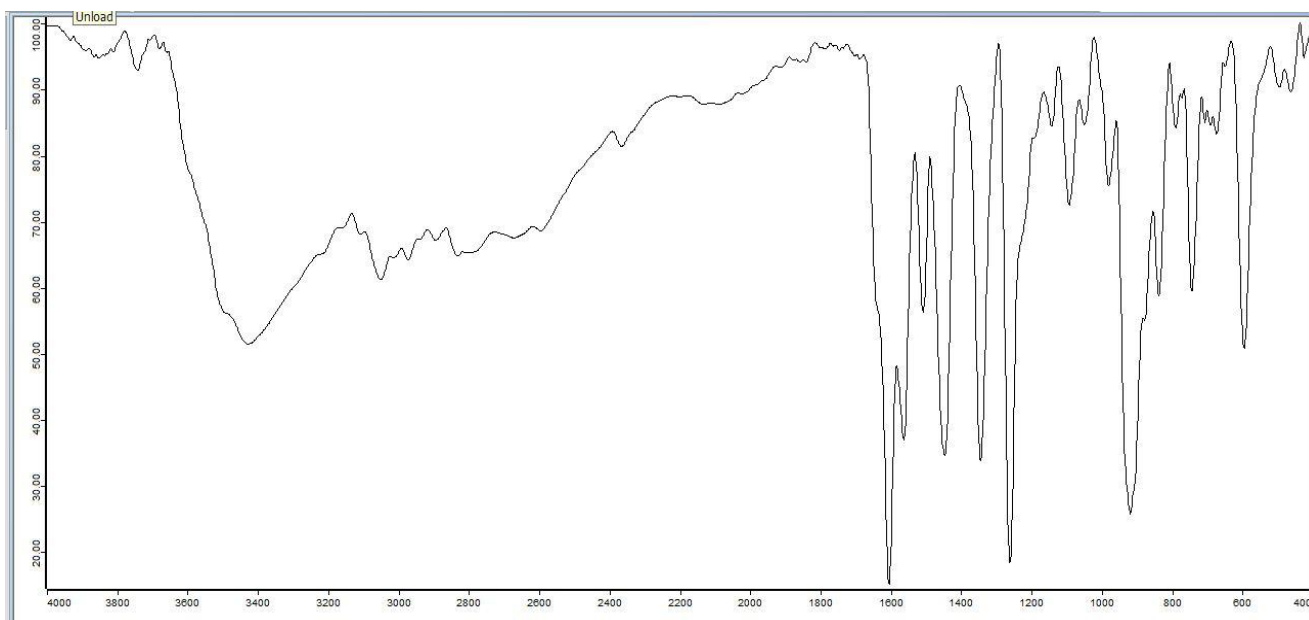
Marko Cigler

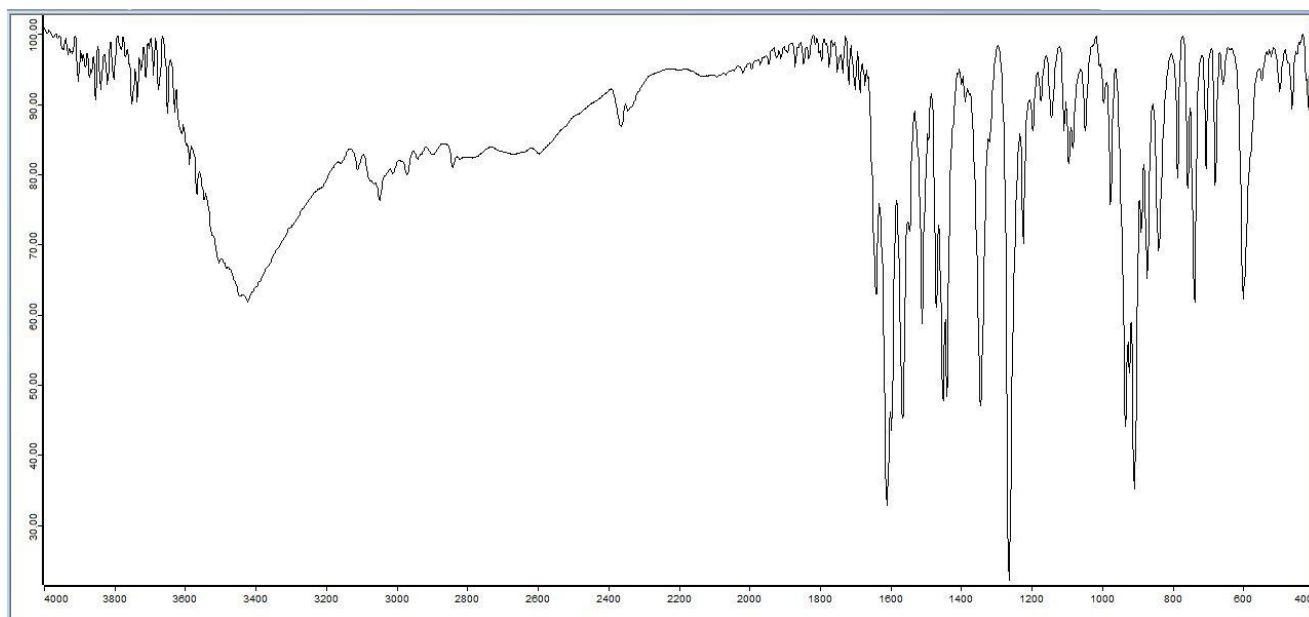
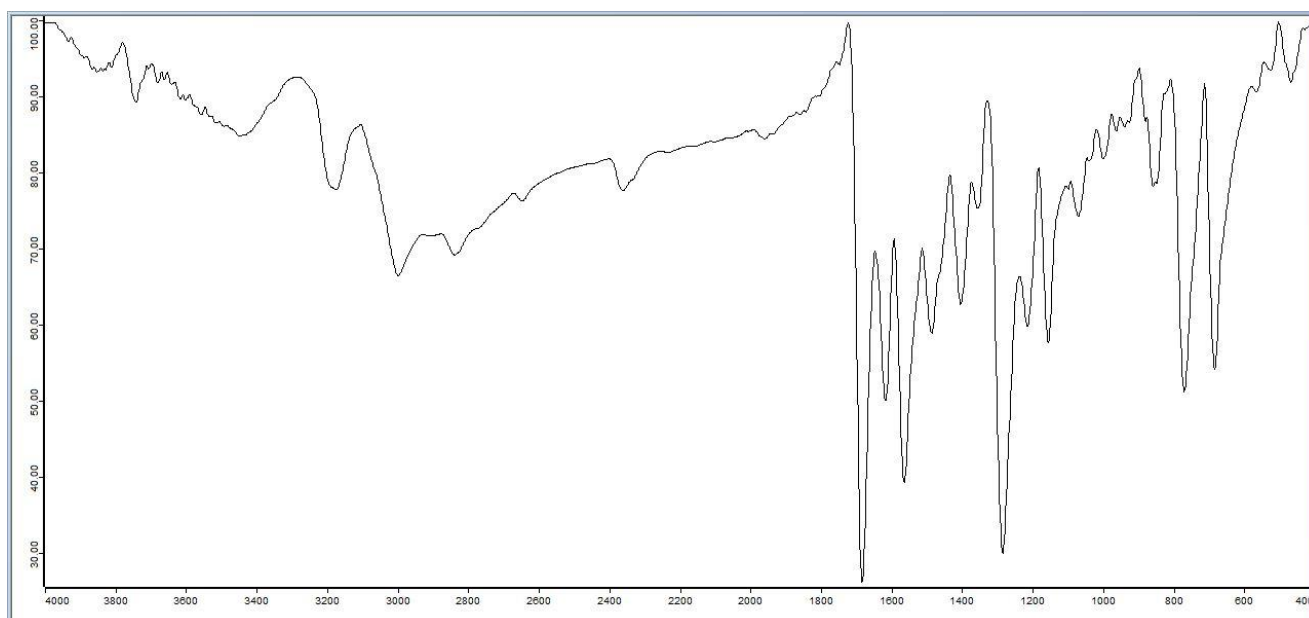
Rođen sam 11. ožujka 1991. godine u Čakovcu, gdje sam završio svoje osnovnoškolsko obrazovanje. Godine 2005. sam upisao Gimnaziju Josipa Slavenskog, opći smjer. U četvrtom razredu sam sudjelovao na državnom natjecanju iz kemije na kojem sam osvojio šesto mjesto. Nakon mature, 2009. godine sam upisao preddiplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Godine 2012. upisujem diplomski studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, istraživački smjer – biokemija i organska kemija.

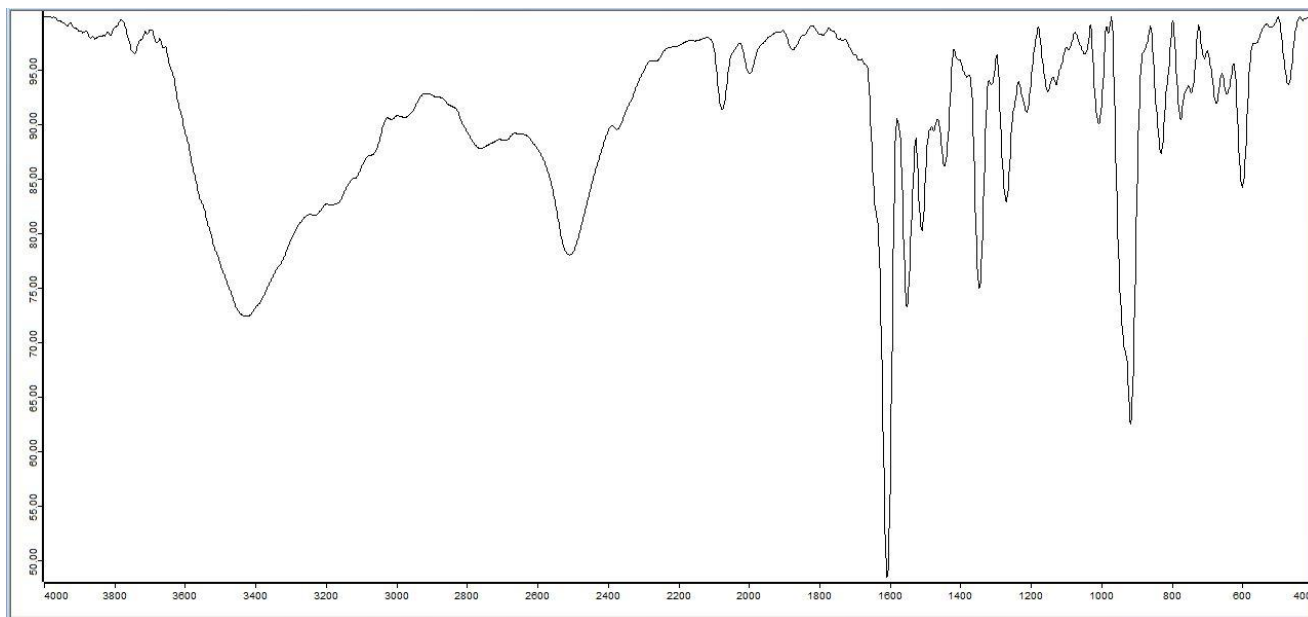
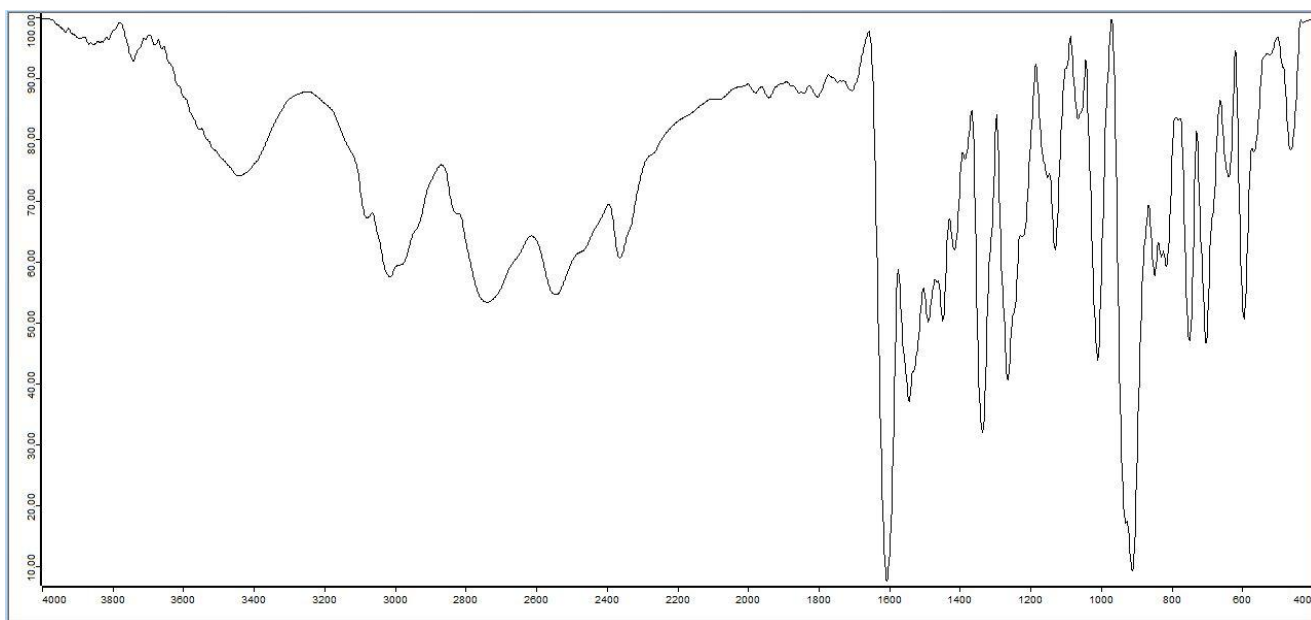
Dora Sviben

Rođena sam 6. kolovoza 1990. godine u Zagrebu gdje sam završila osnovnu školu i 2005. godine upisala XV. gimnaziju. Nakon mature 2009. upisujem preddiplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, a 2012. i diplomski studij na istom fakulttu, istraživački smjer – biokemija i analitička kemija.

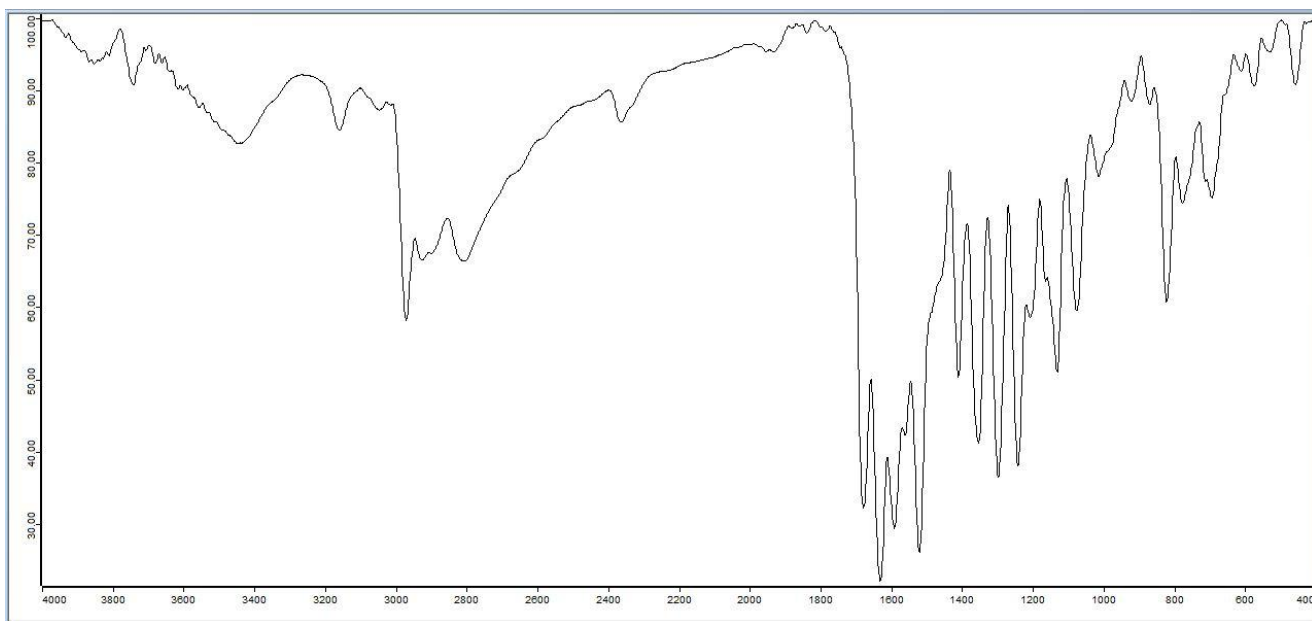
11. PRILOZI

Prilog 1. IR spektria) ligand H₂VIHb) [MoO₂(HVIH)(MeOH)]Cl (**1b**)

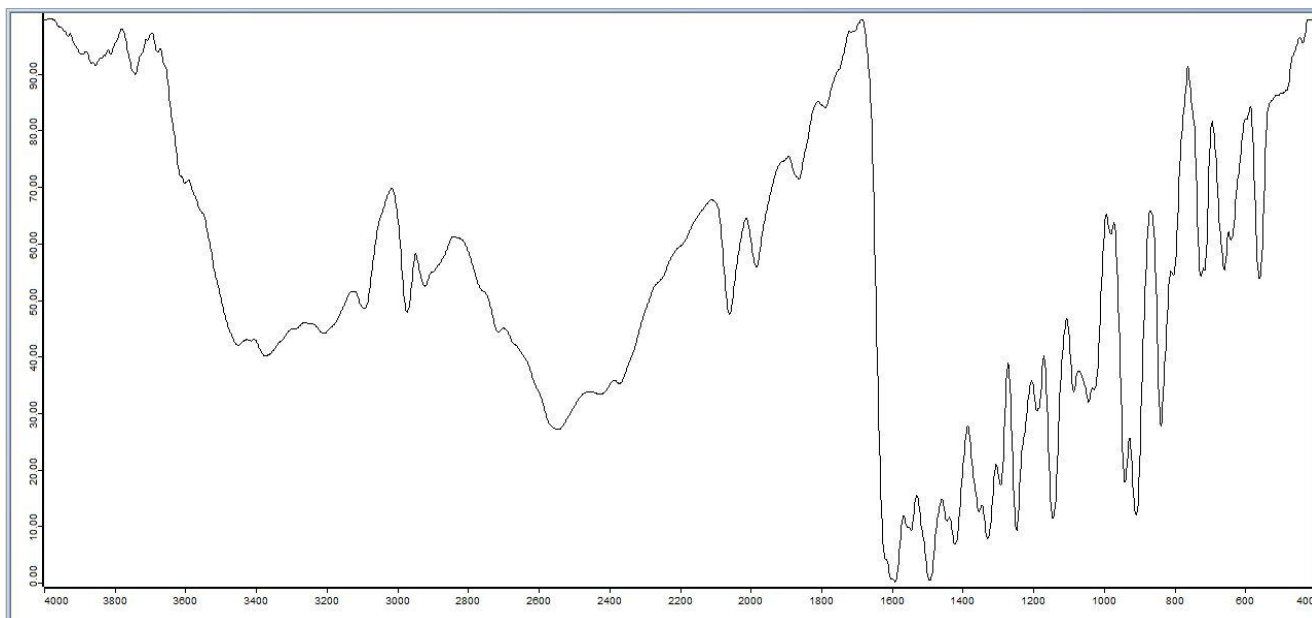
c) $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ (**1a**)d) ligand H_2SIH 

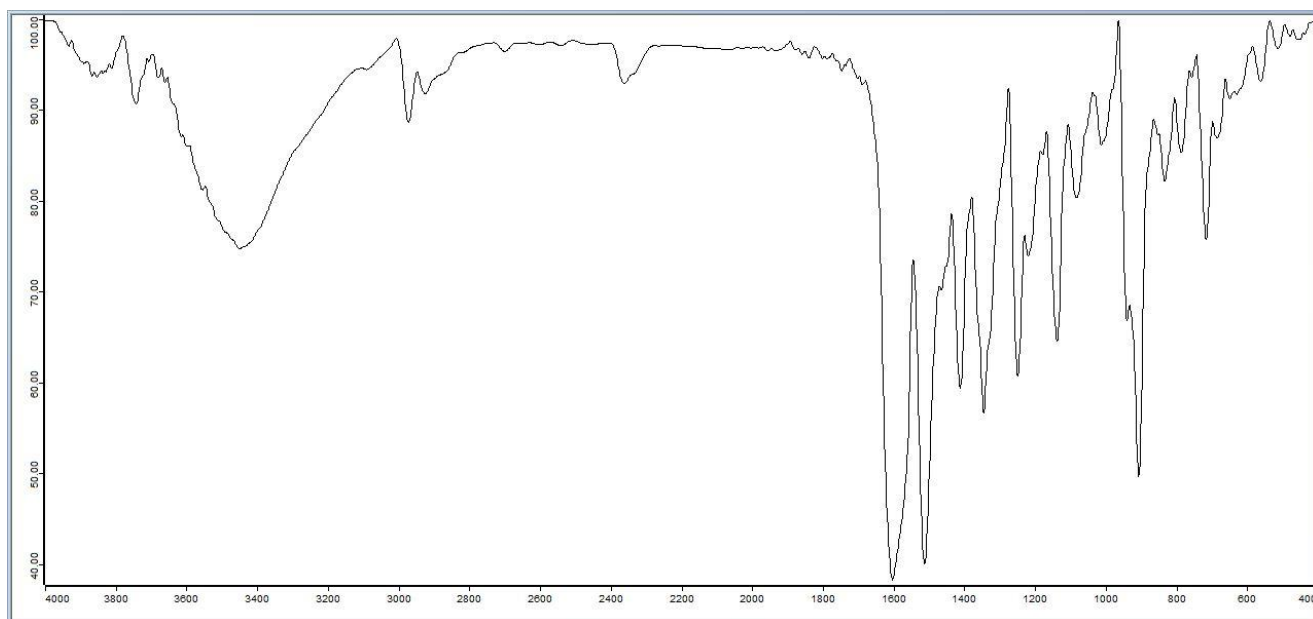
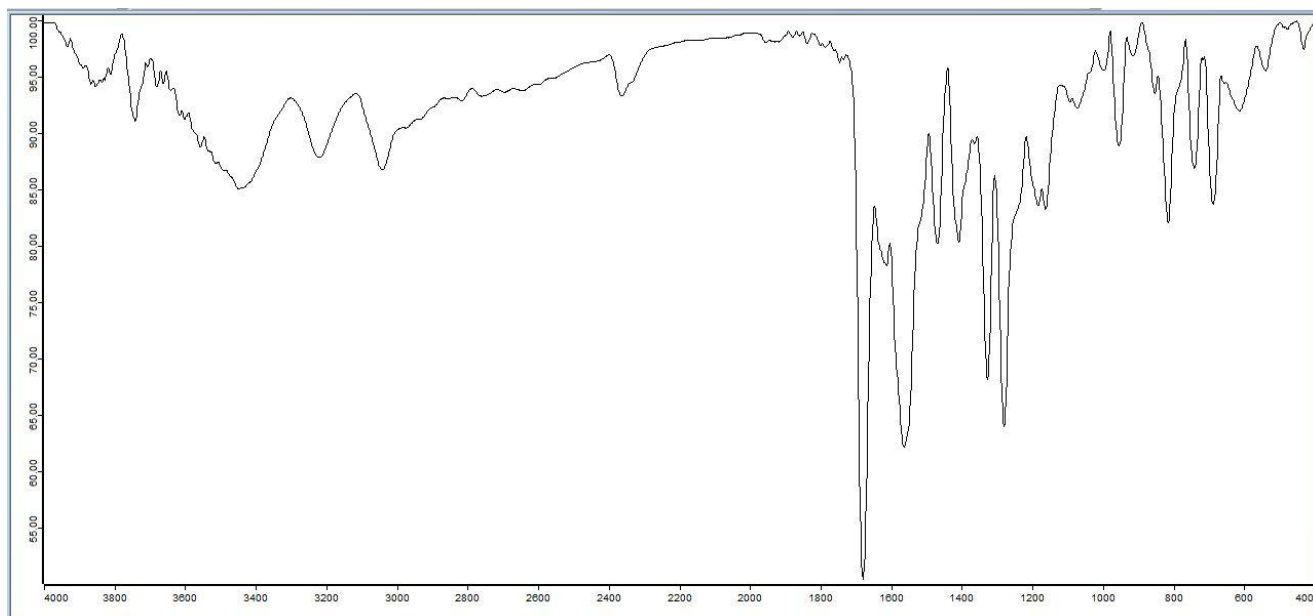
e) $[\text{MoO}_2(\text{HSiH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**)f) $[\text{MoO}_2(\text{SiH})(\text{MeOH})]$ (**1b**)

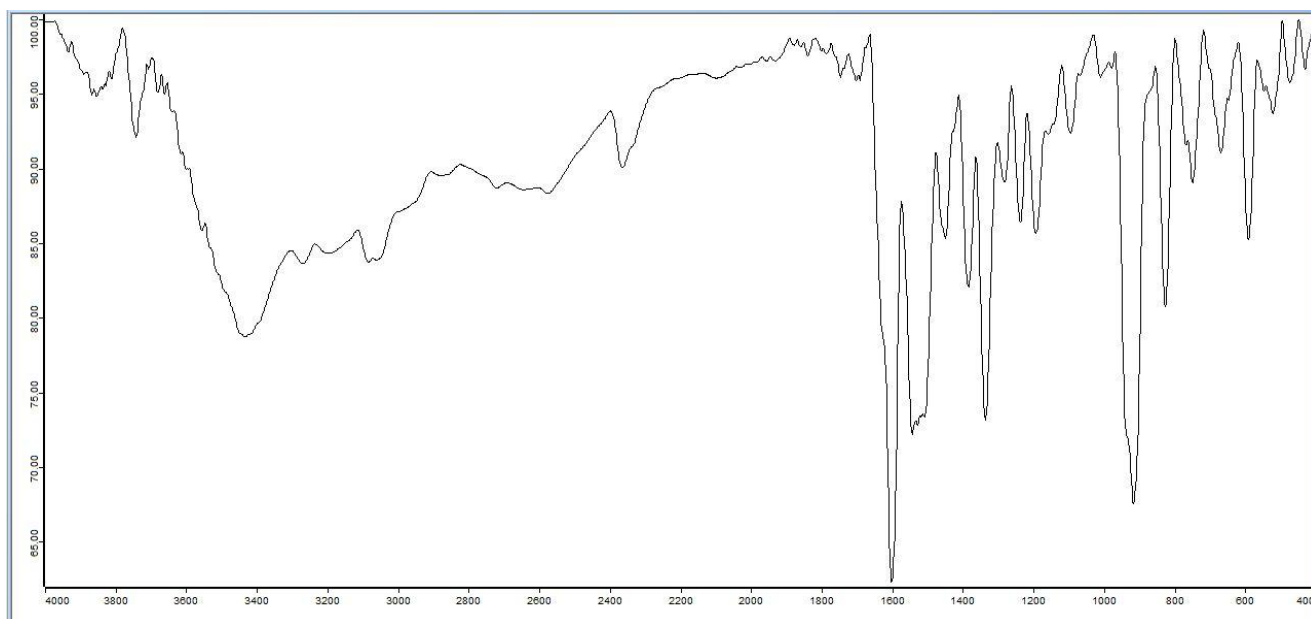
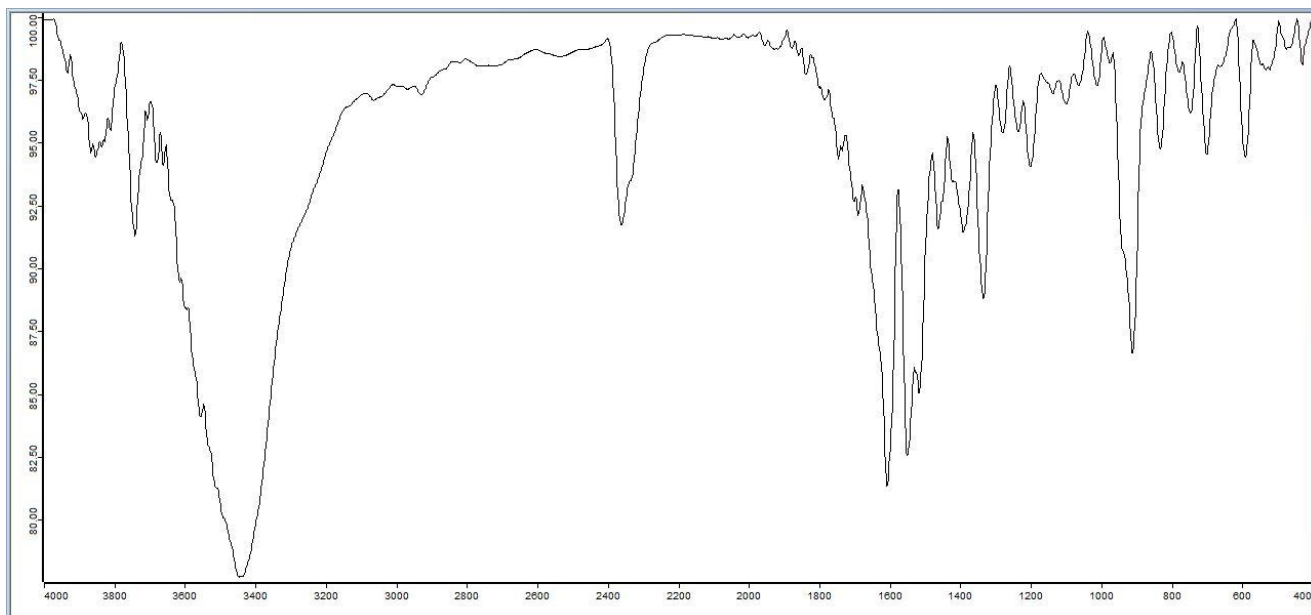
g) ligand $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$



h) $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**)

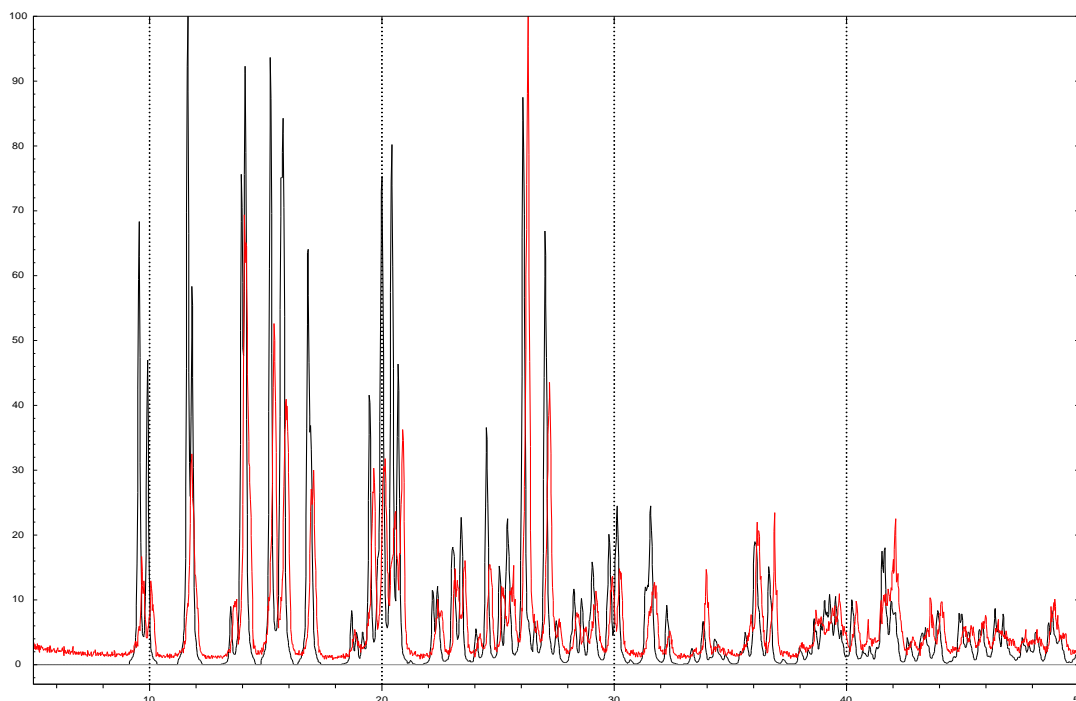


i) $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$ (**1c**)j) ligand H_2NIH 

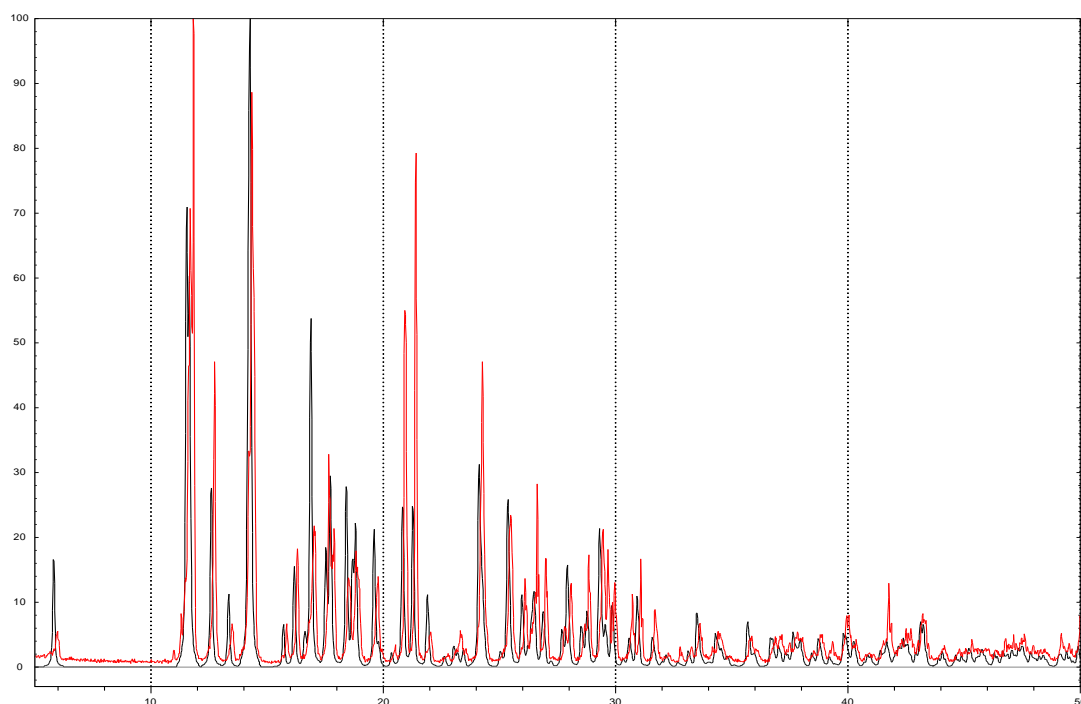
k) $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**)l) $[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$ (**4d**)

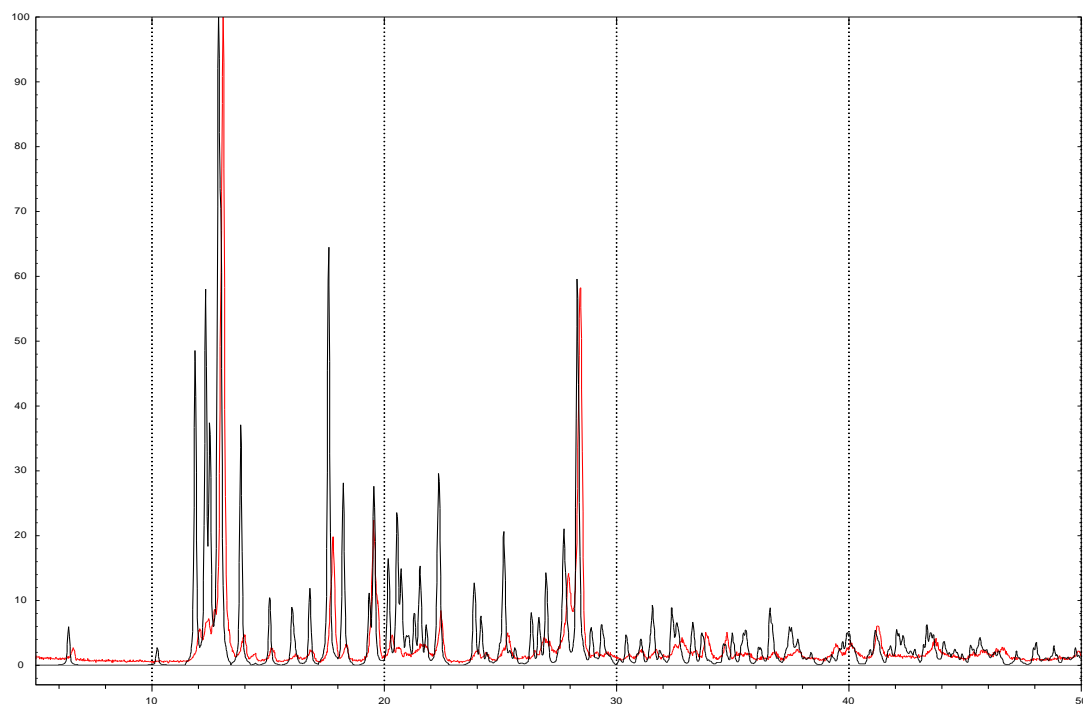
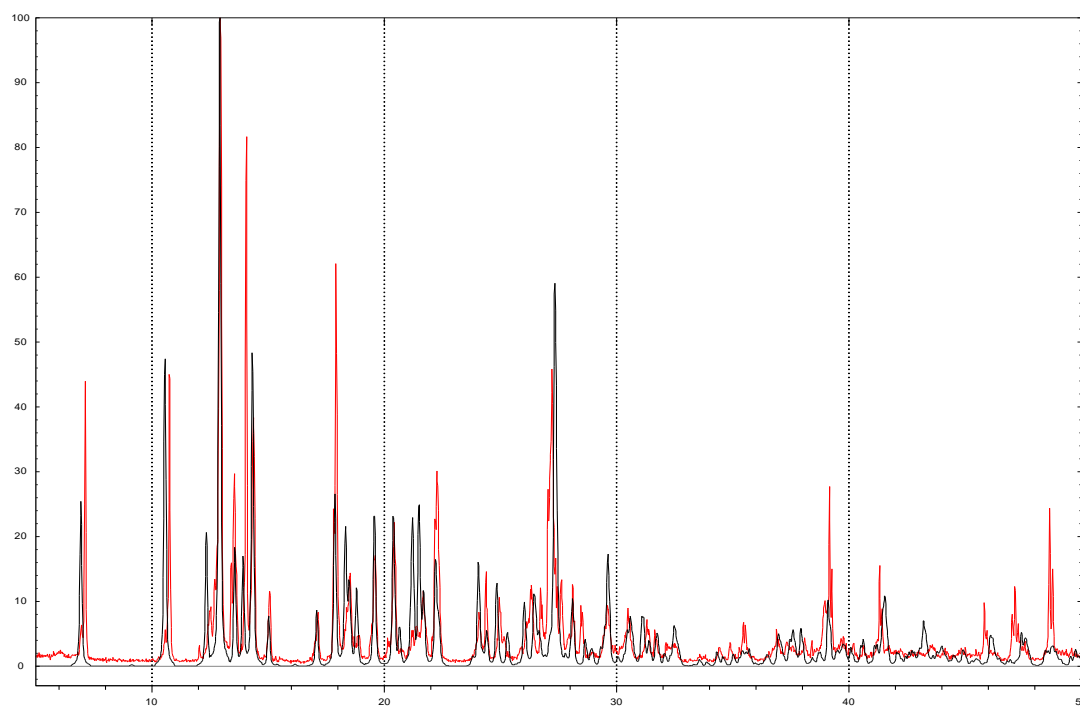
Prilog 2. Rentgenogrami prahova pripremljenih kompleksa preklopljeni s rentgenogramima izračunatima iz podataka o kristalnoj strukturi

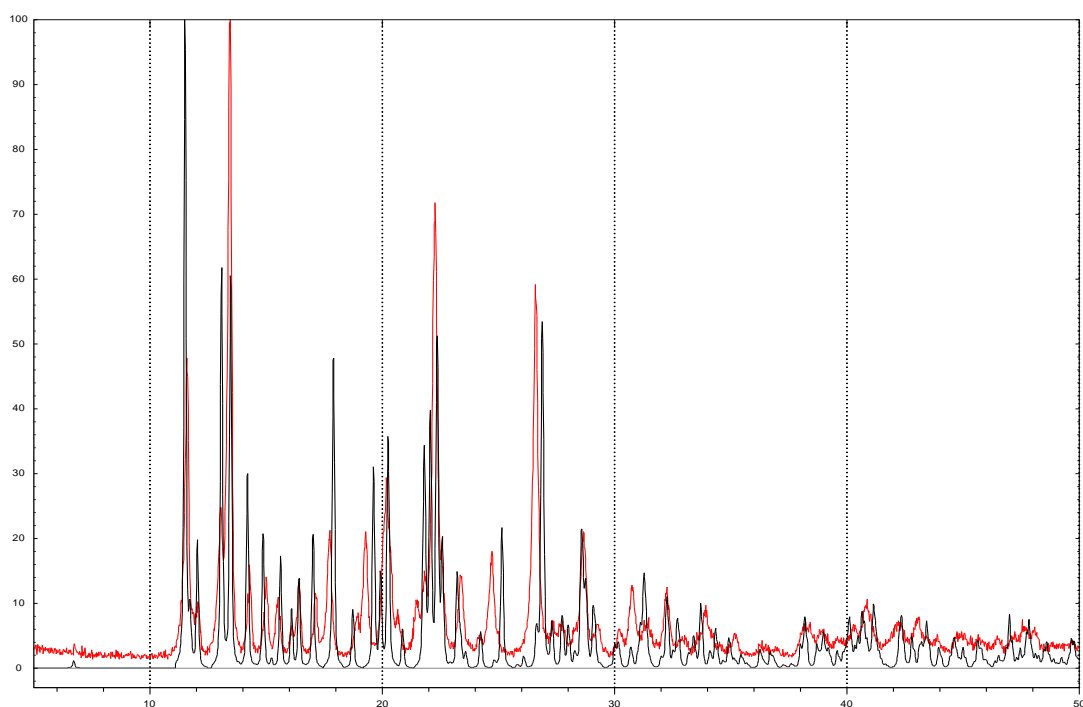
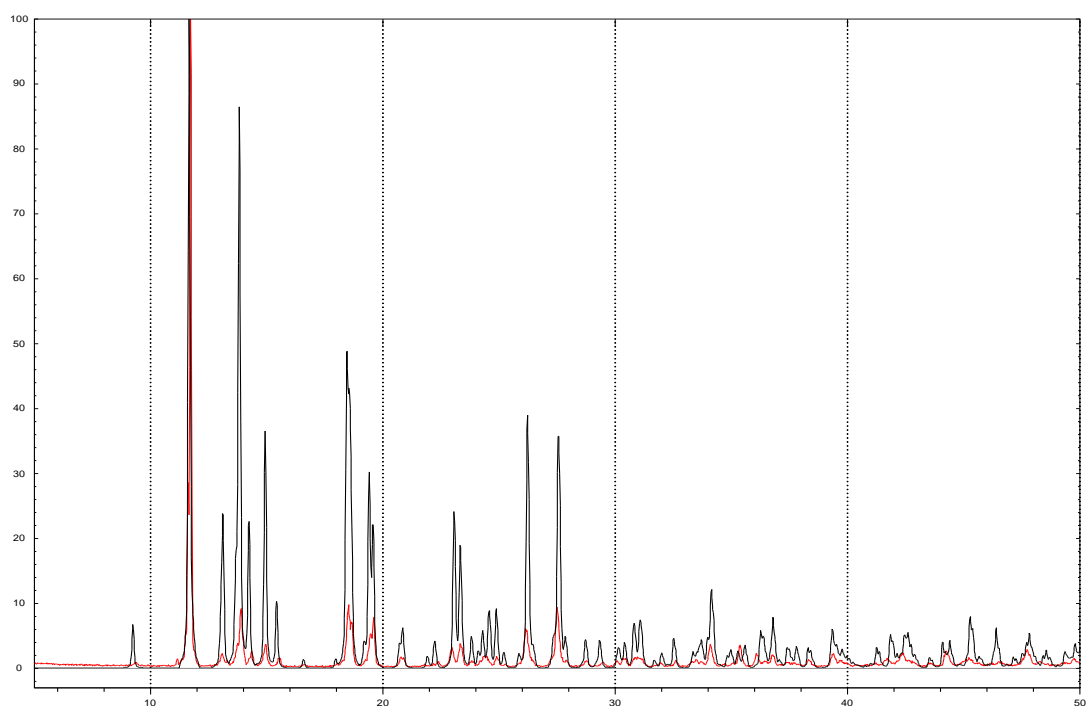
a) $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ – polimorf I (**1a**)



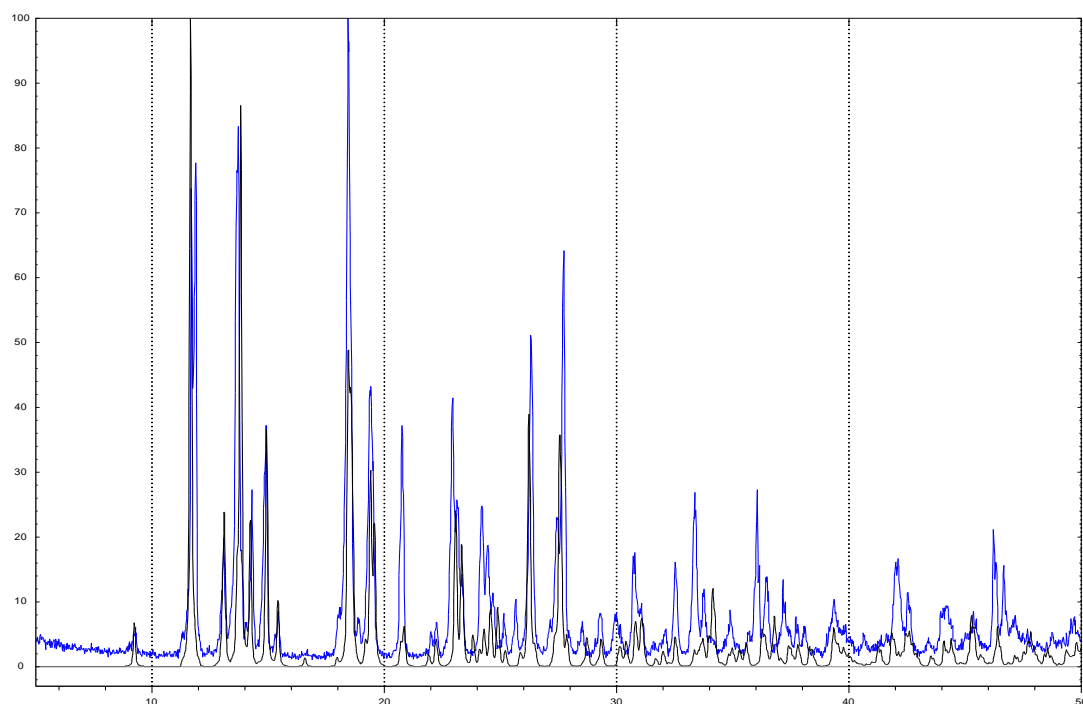
b) $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ – polimorf II (**1a'**)



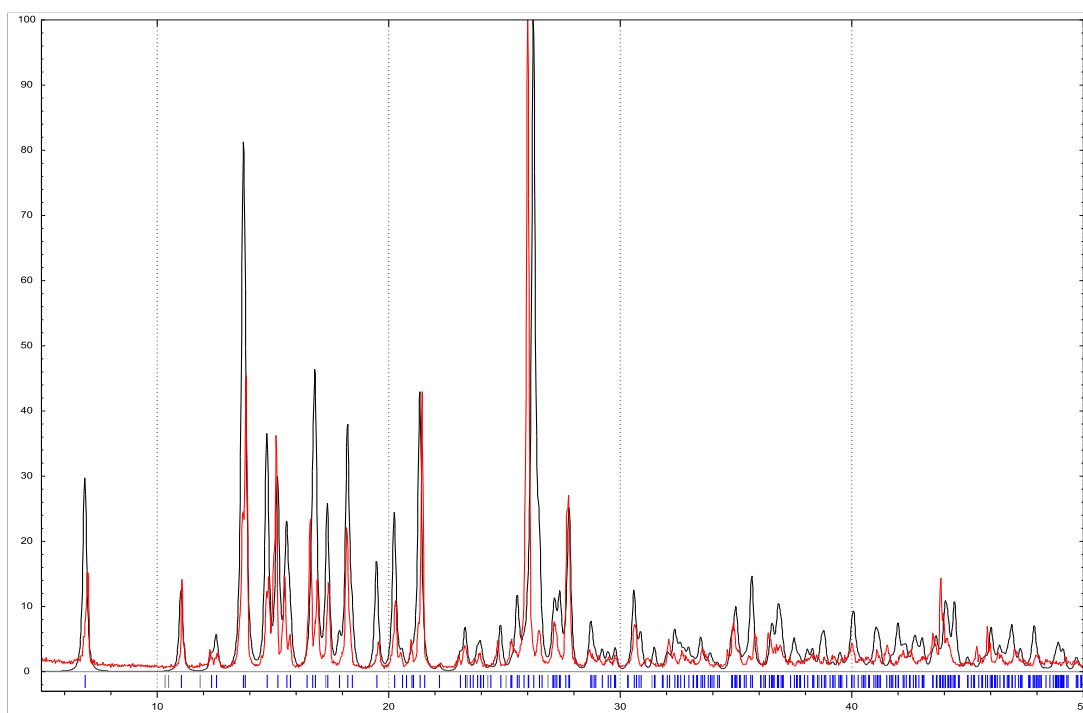
c) $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ (**2a**)d) $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})\text{Cl}]$ (**3a**)

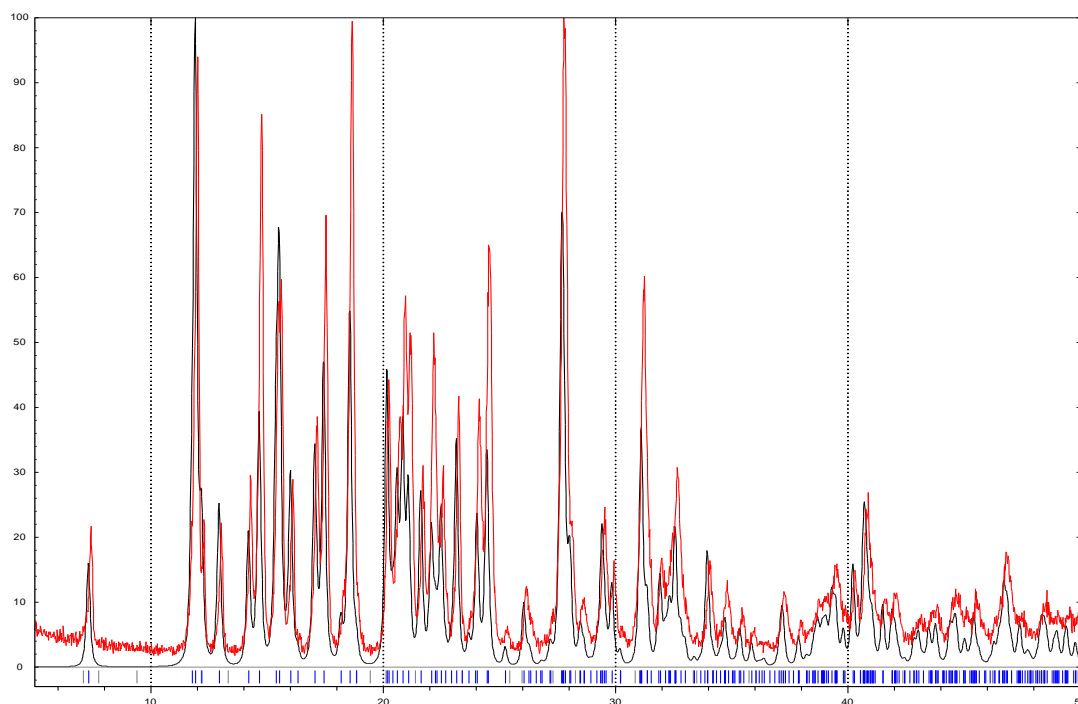
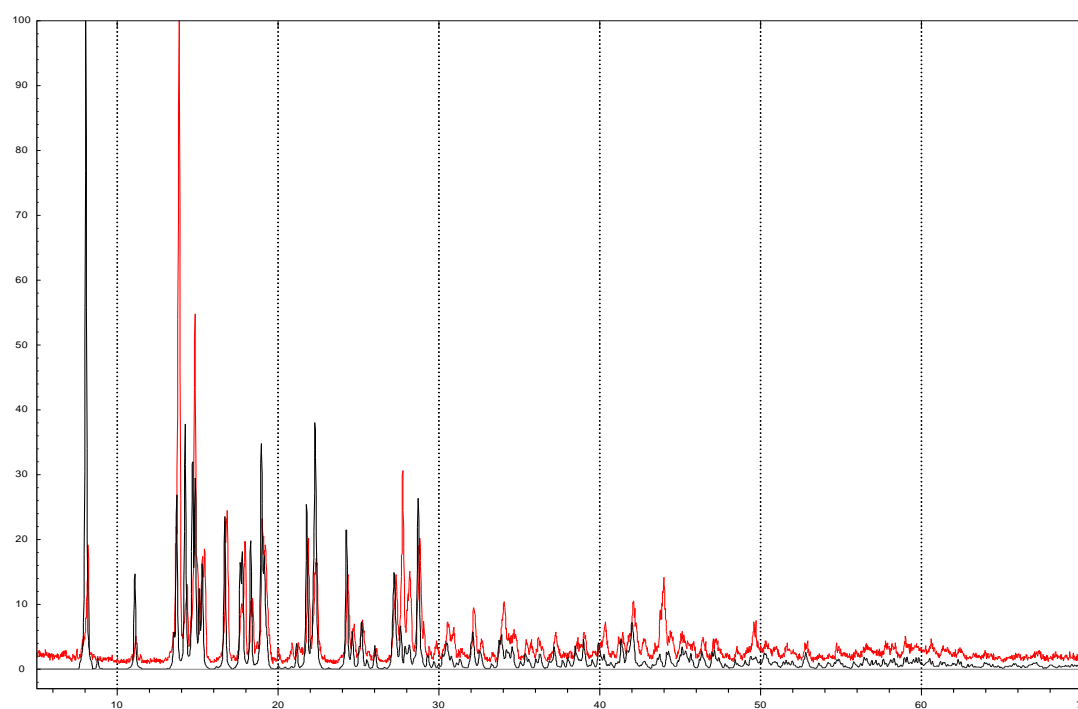
e) $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (**4a**)f) $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ (**1b**), pripremljen iz $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ 

g) $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ (**1b**), pripremljen reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ i Et_3N

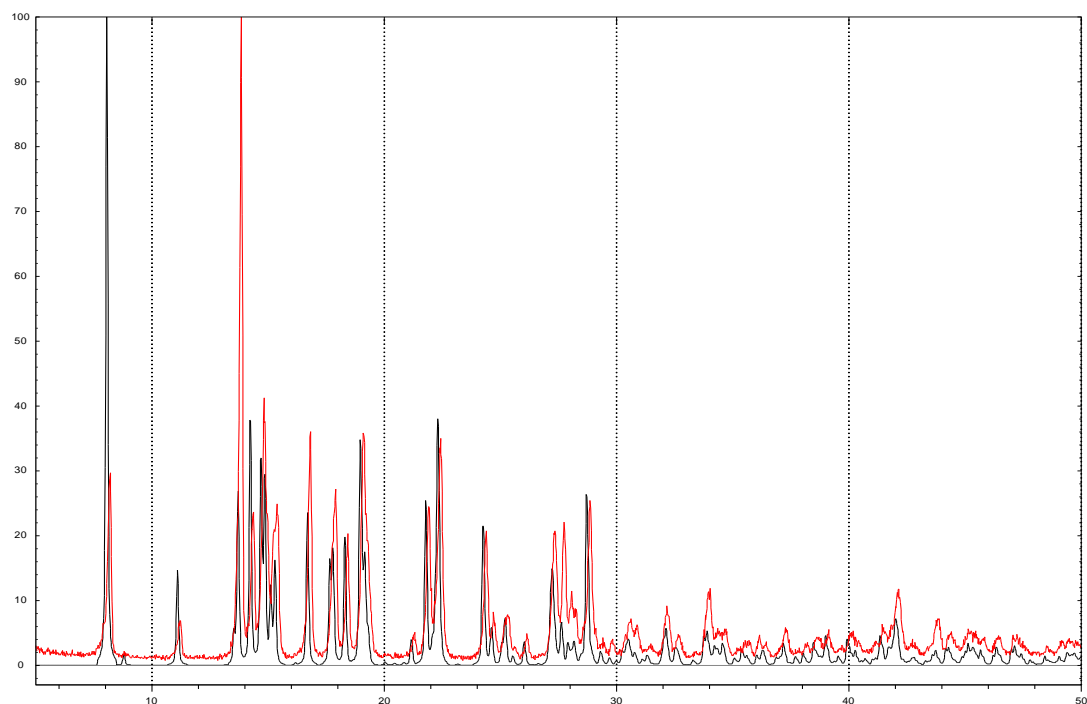


h) $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**)

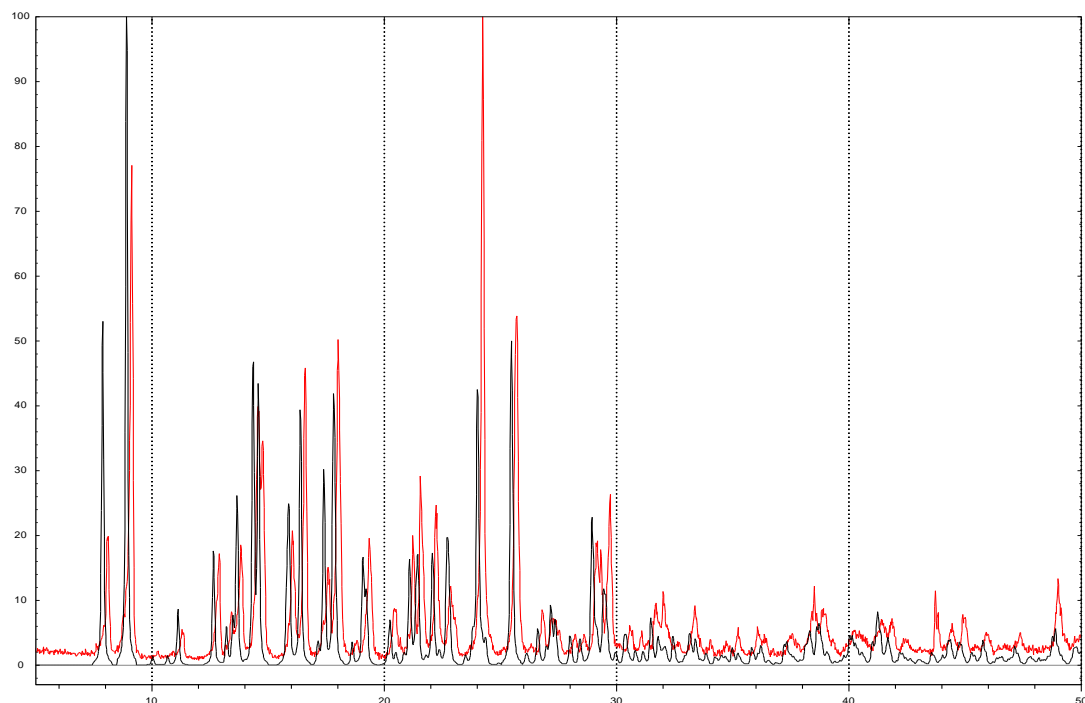


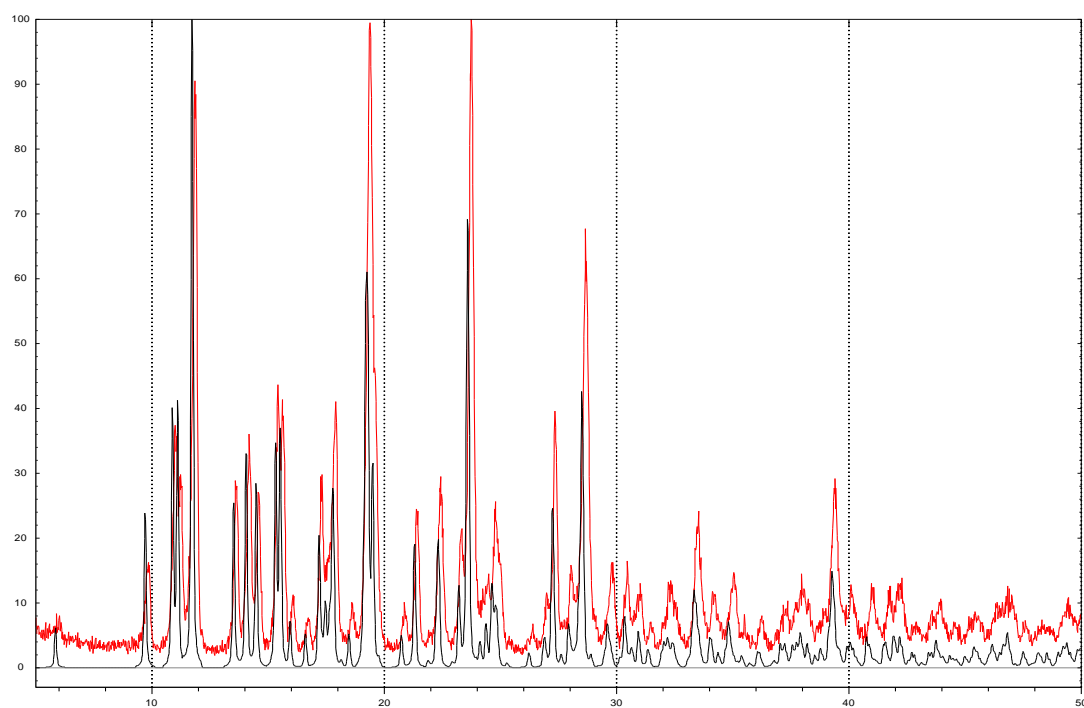
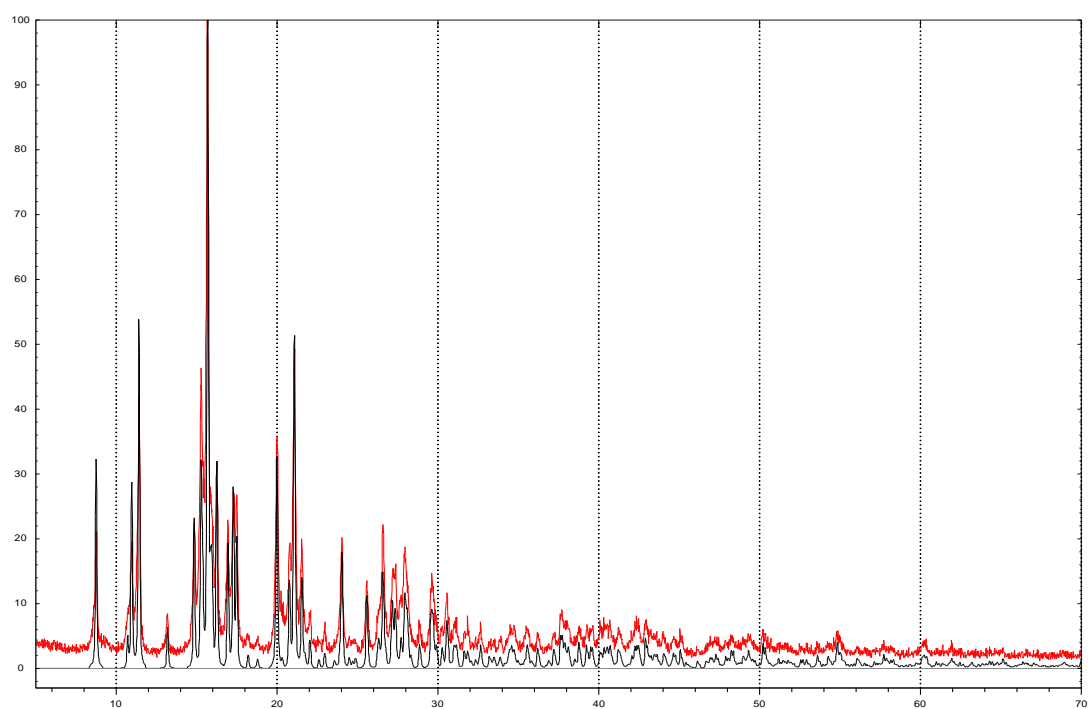
i) $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (**3b**)j) $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$ (**1c**), pripremljen iz $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ 

k) $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSiH})]_n$ (**1c**), pripremljen reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSiH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ i Et_3N

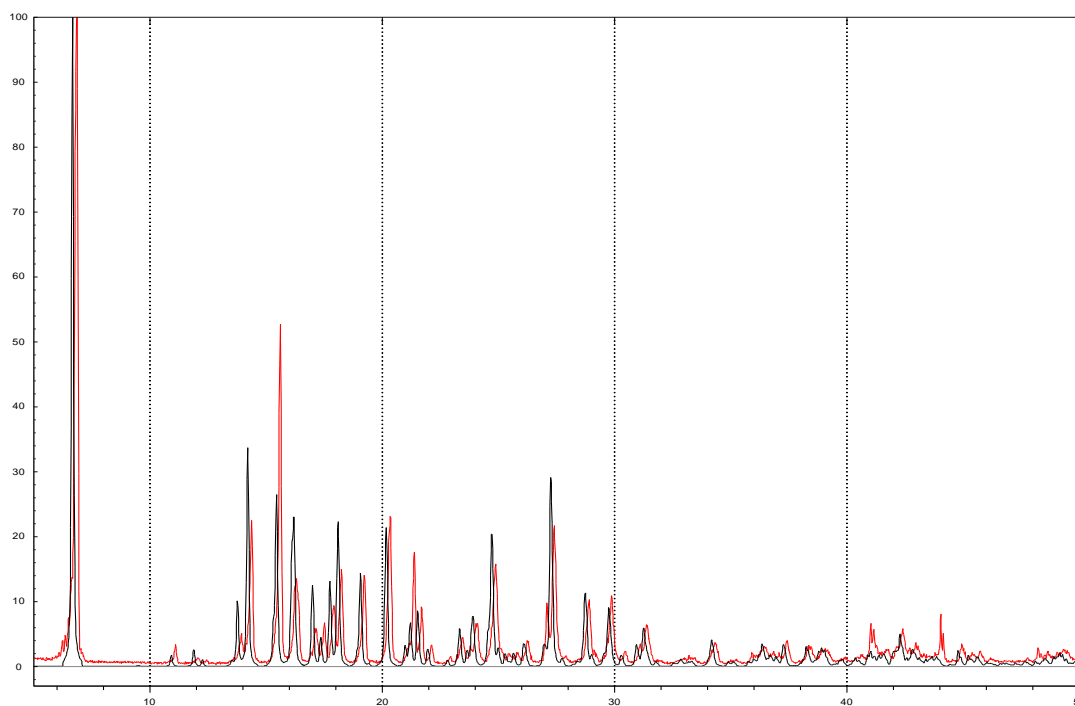


l) $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSiH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**)

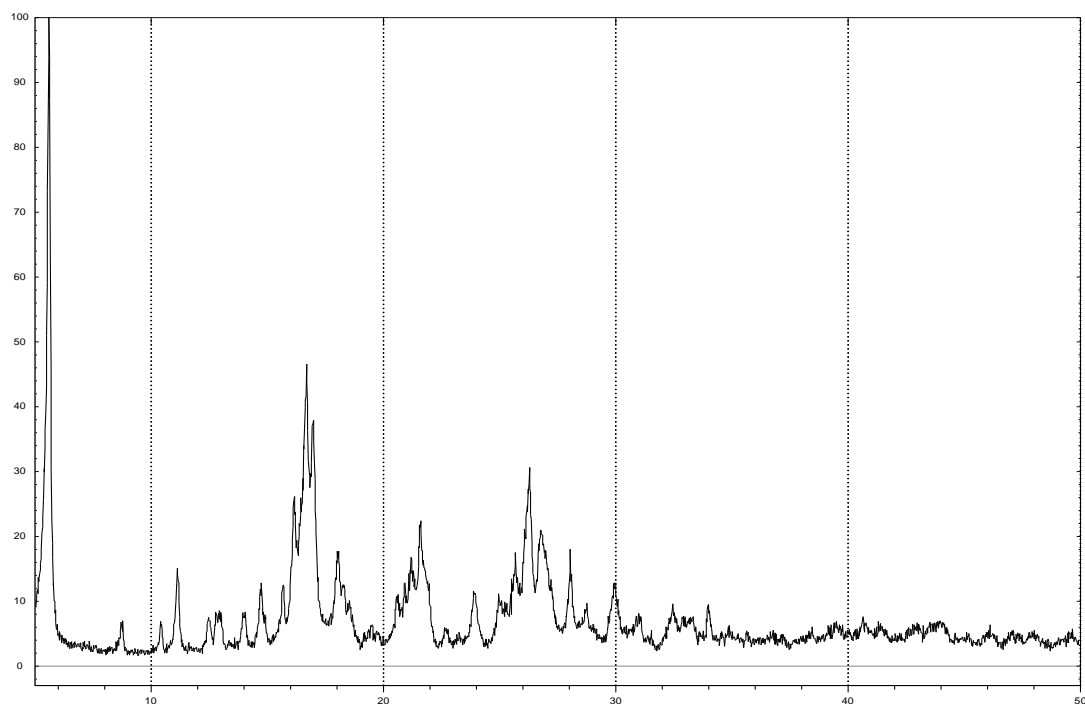


m) $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3c**)n) $[\text{MoO}_2(\text{NIH})]_n$ (**1d**)

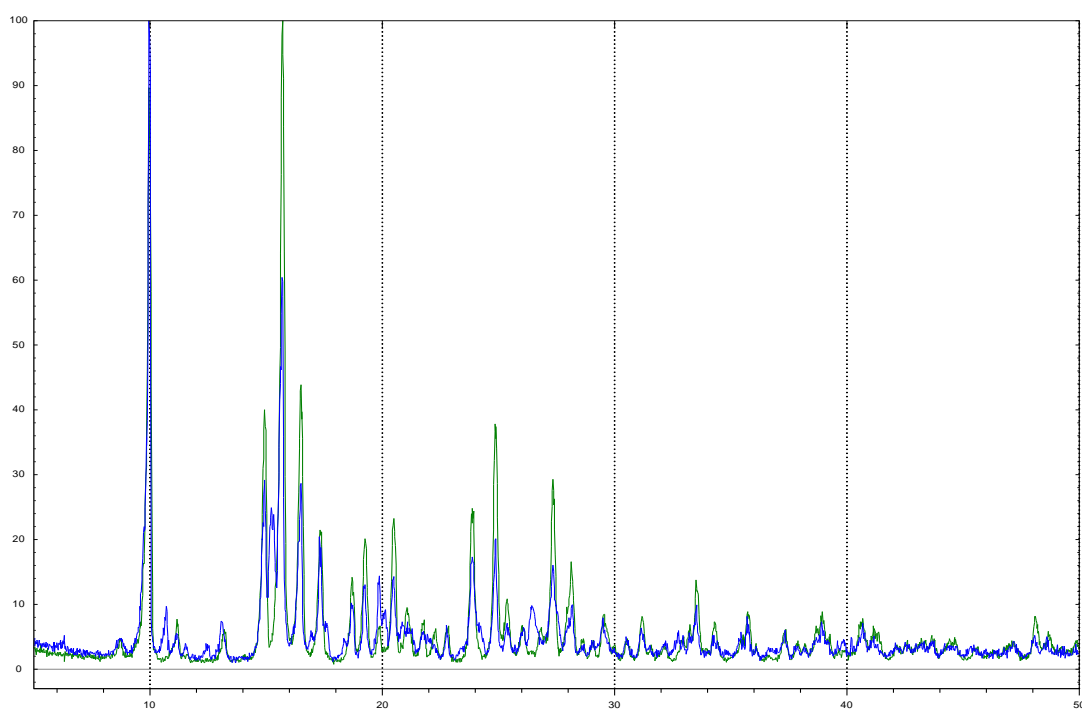
o) $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**)

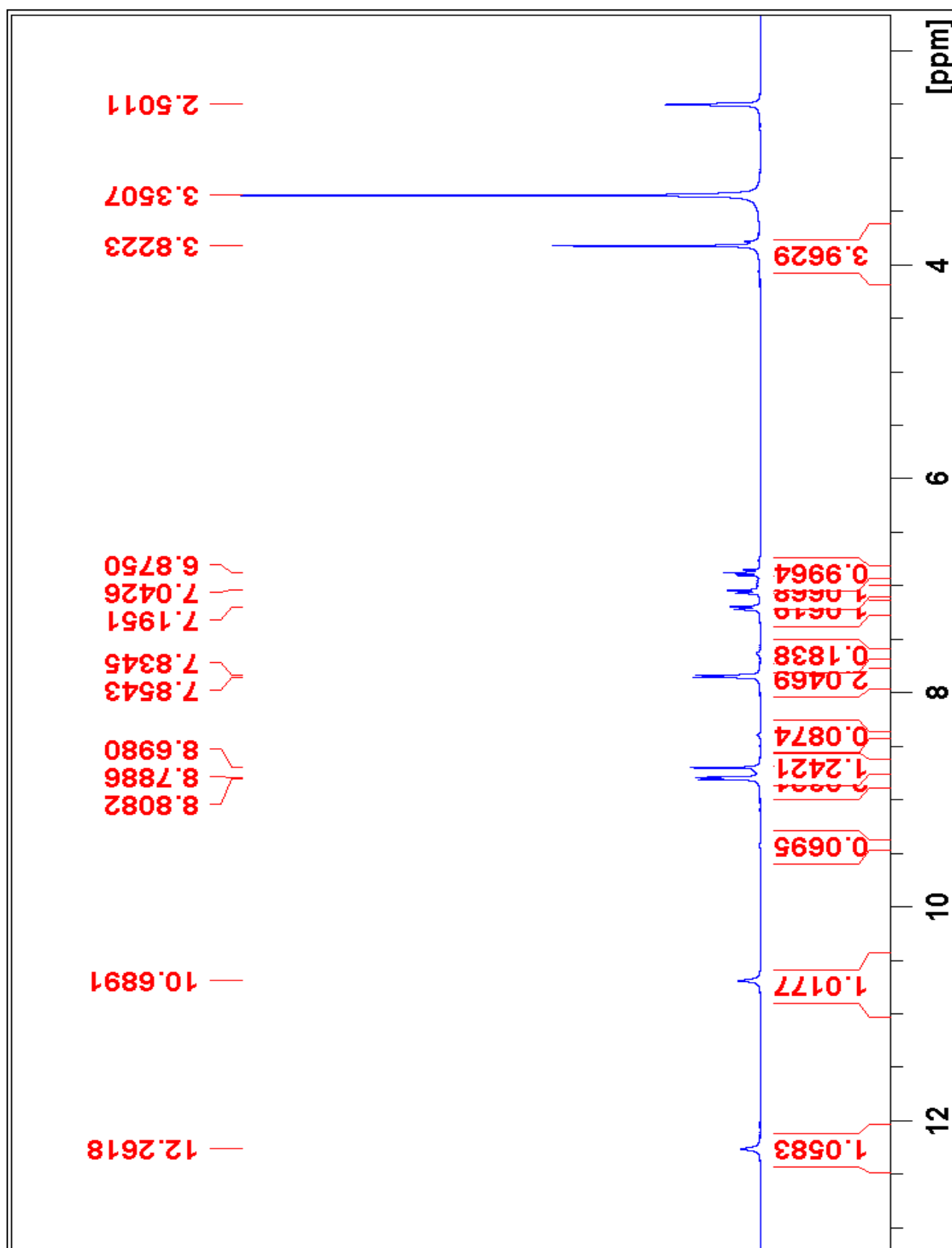


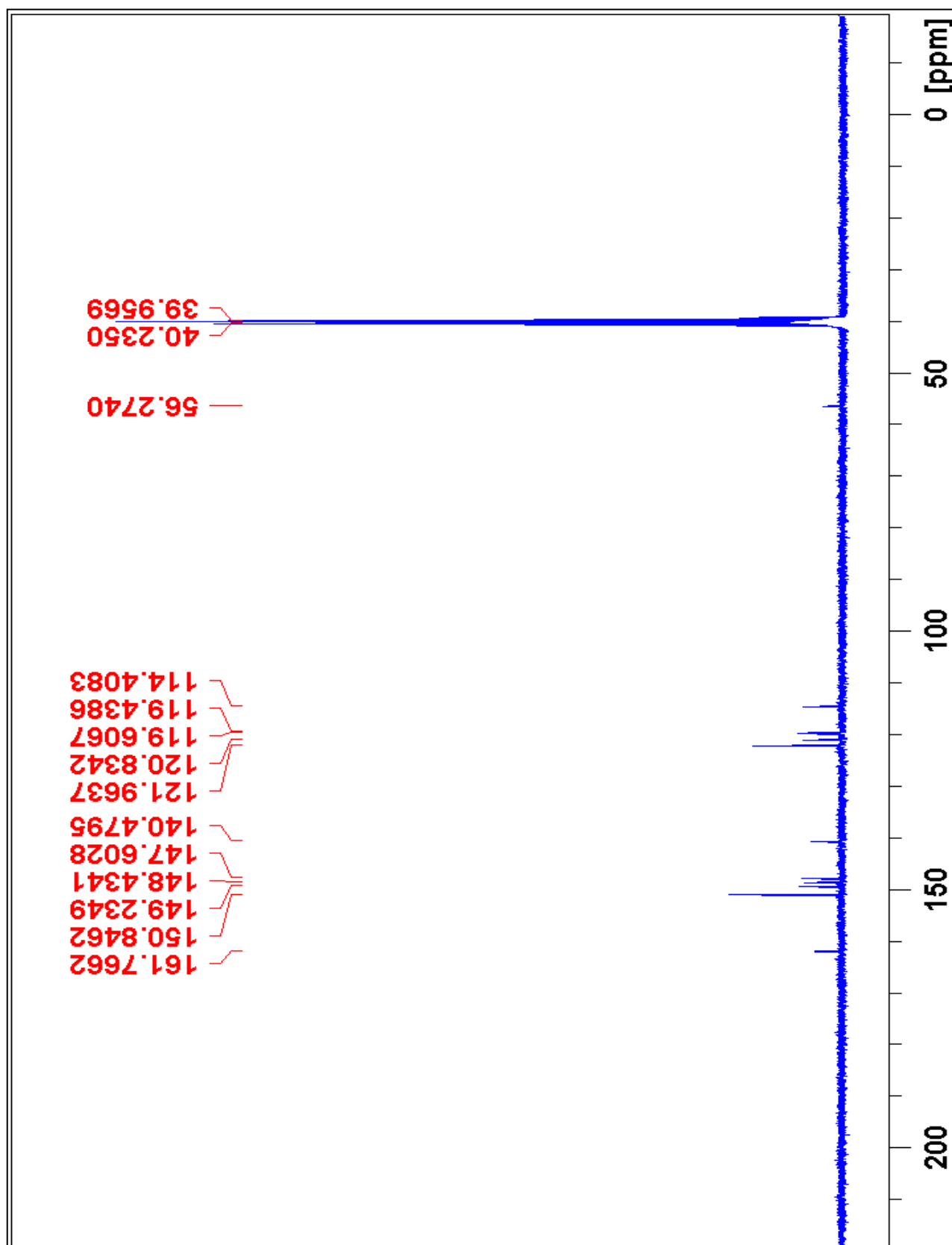
p) $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3d**)



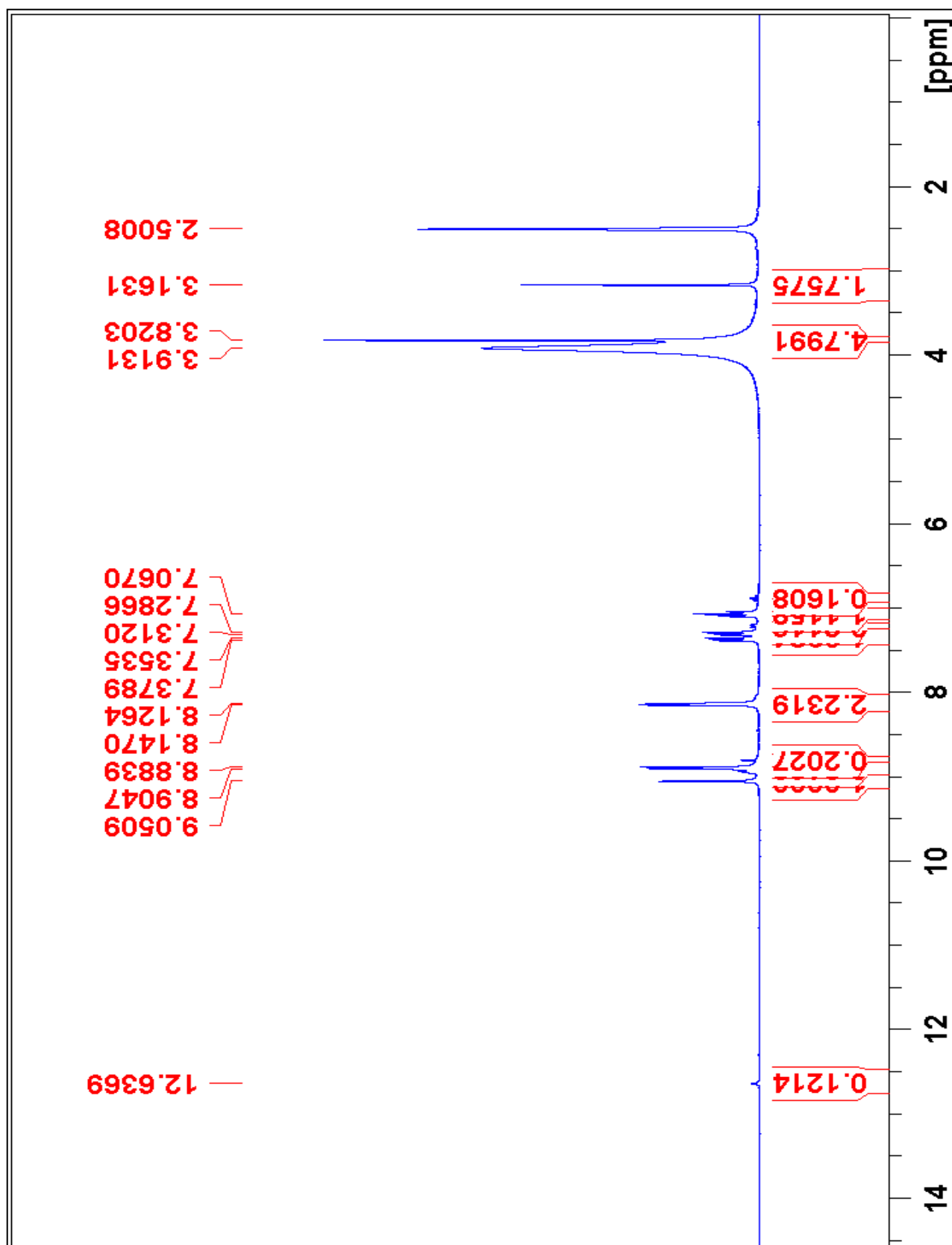
r) $[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$ (**4d**)



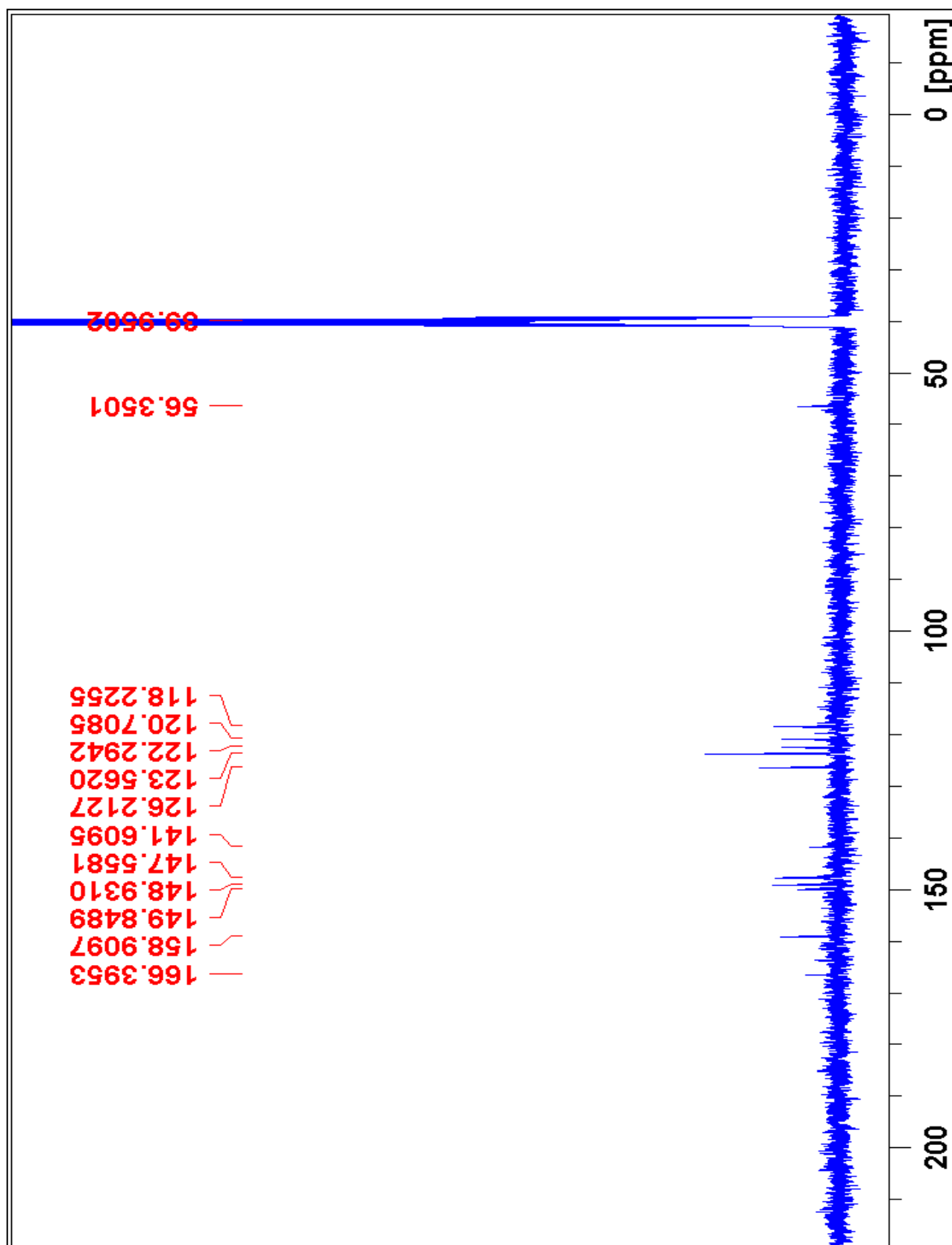
Prilog 3. ^1H i ^{13}C NMR spektria) ^1H NMR spektar liganda H_2VIH 

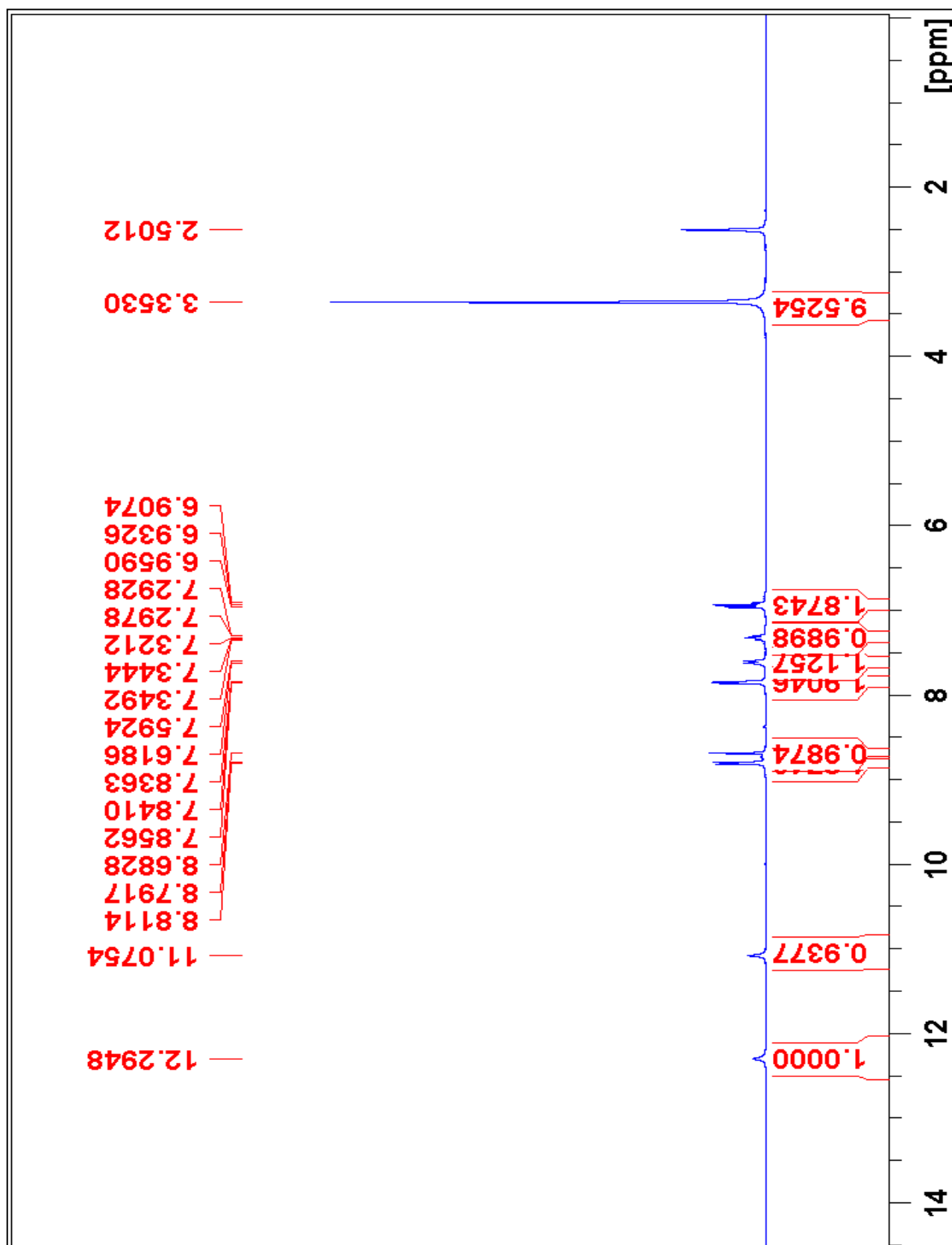
^{13}C NMR spektar liganda H₂VIH

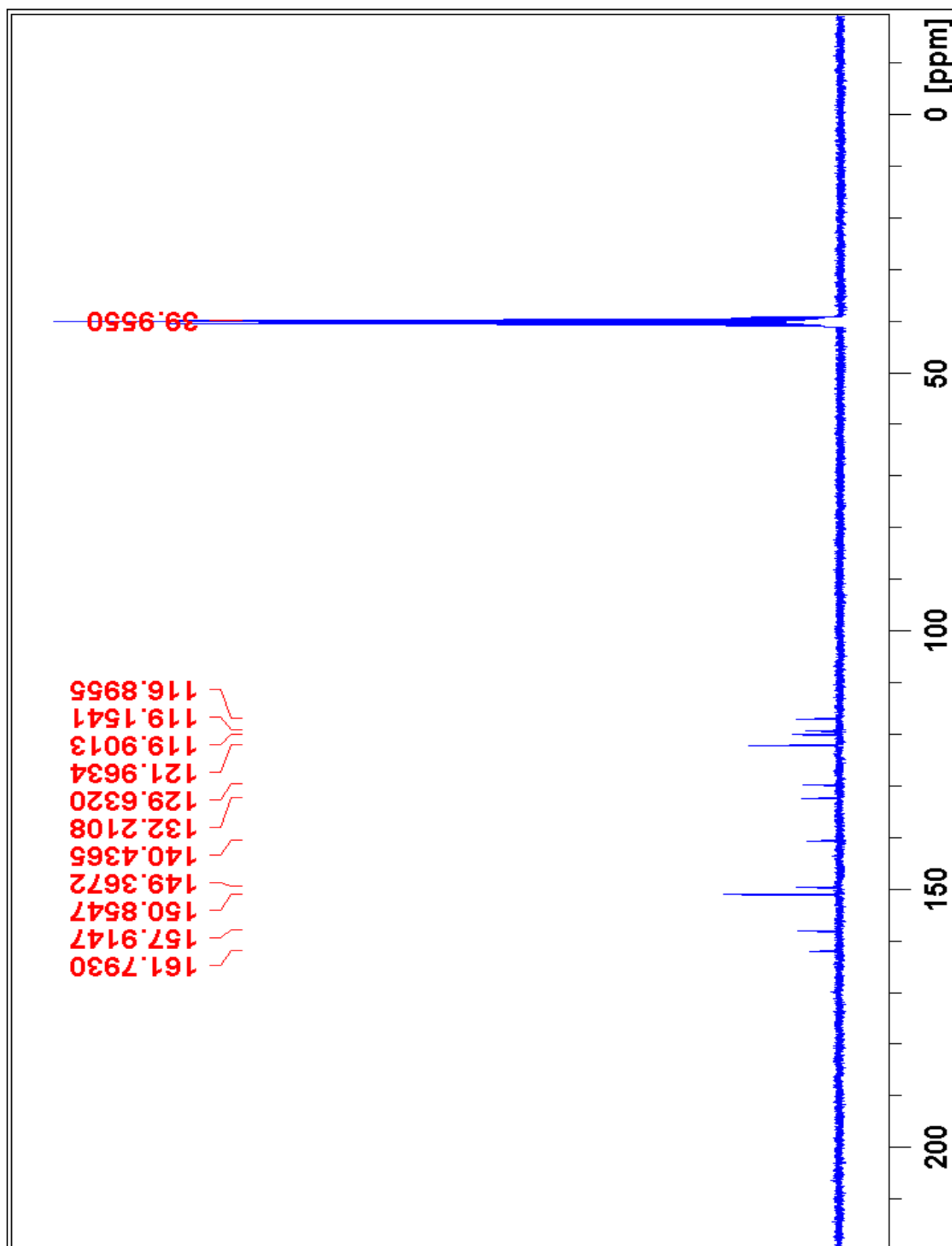
b) ^1H NMR spektar kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ (**2a**)



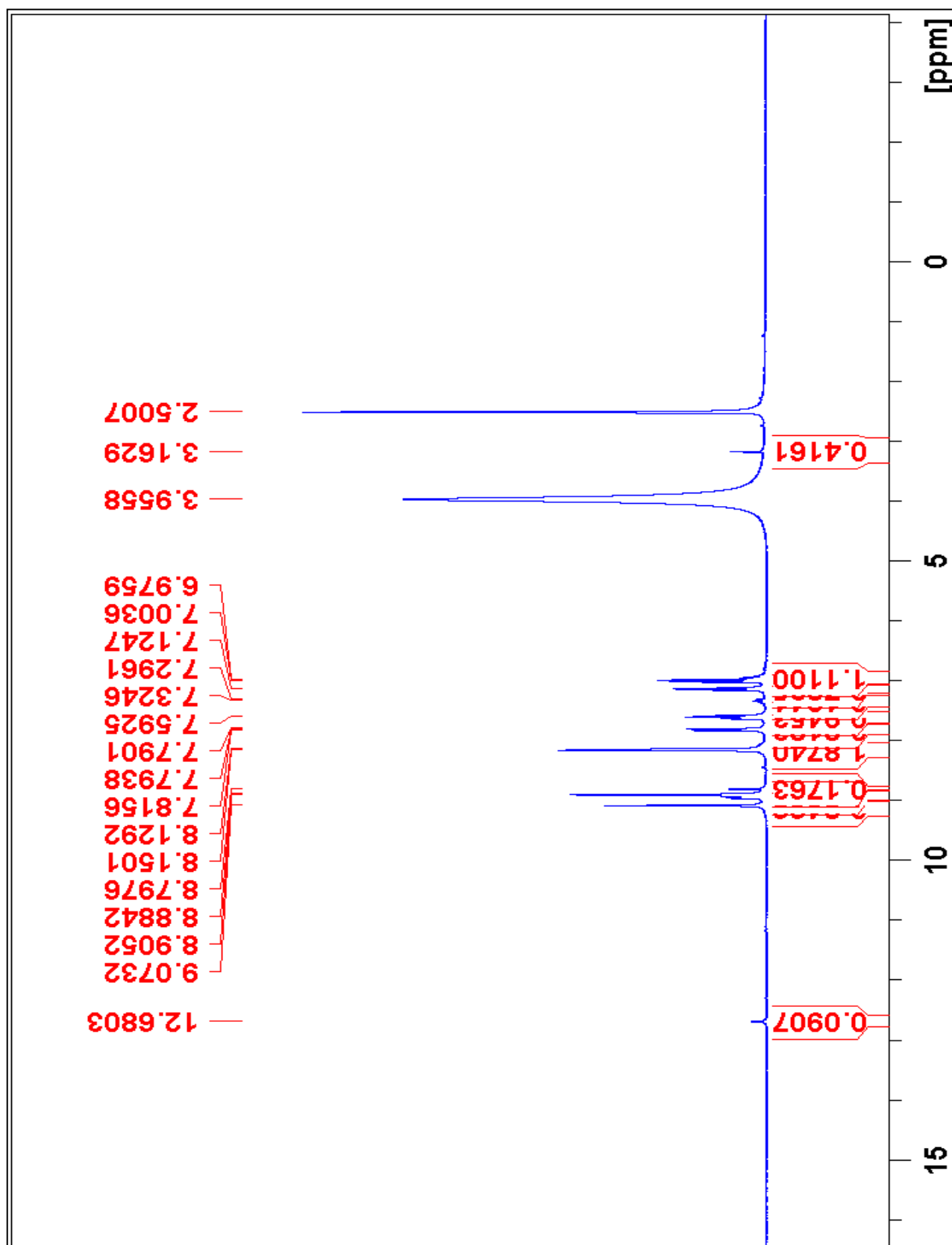
^{13}C NMR spektar kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ (**2a**)



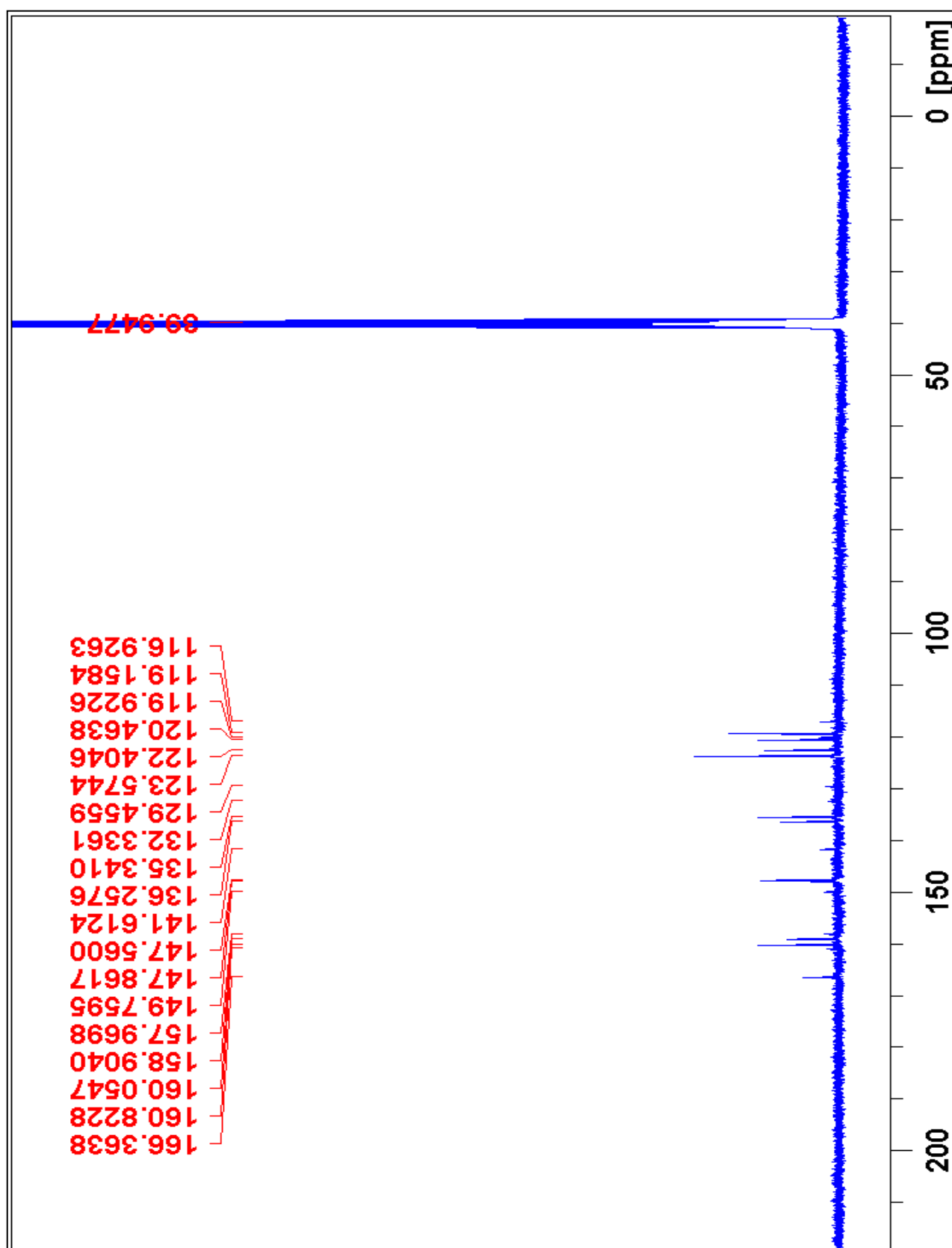
c) ^1H NMR spektar liganda H_2SIH 

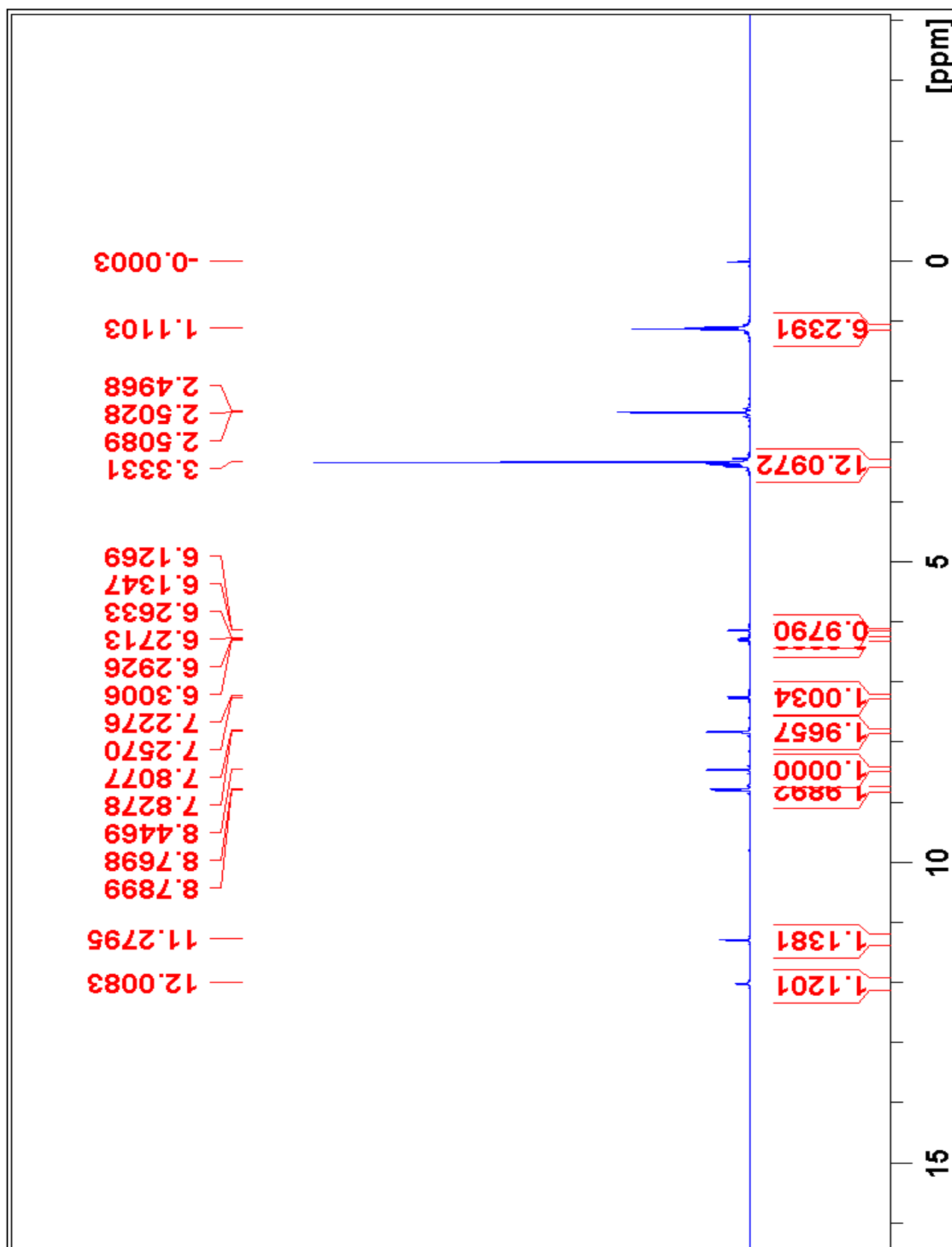
^{13}C NMR spektar liganda H_2SIH 

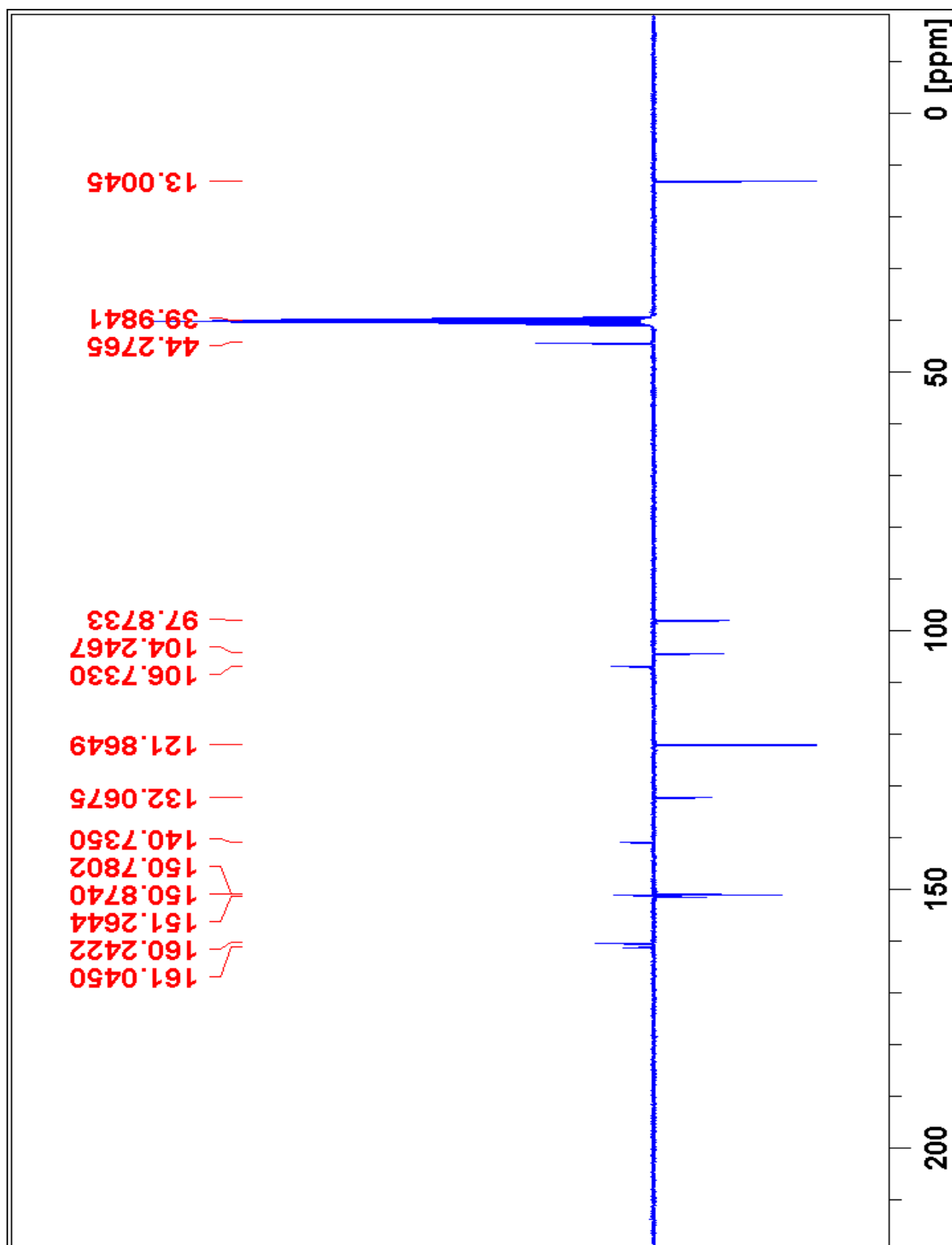
d) ^1H NMR spektar kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HSiH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**)

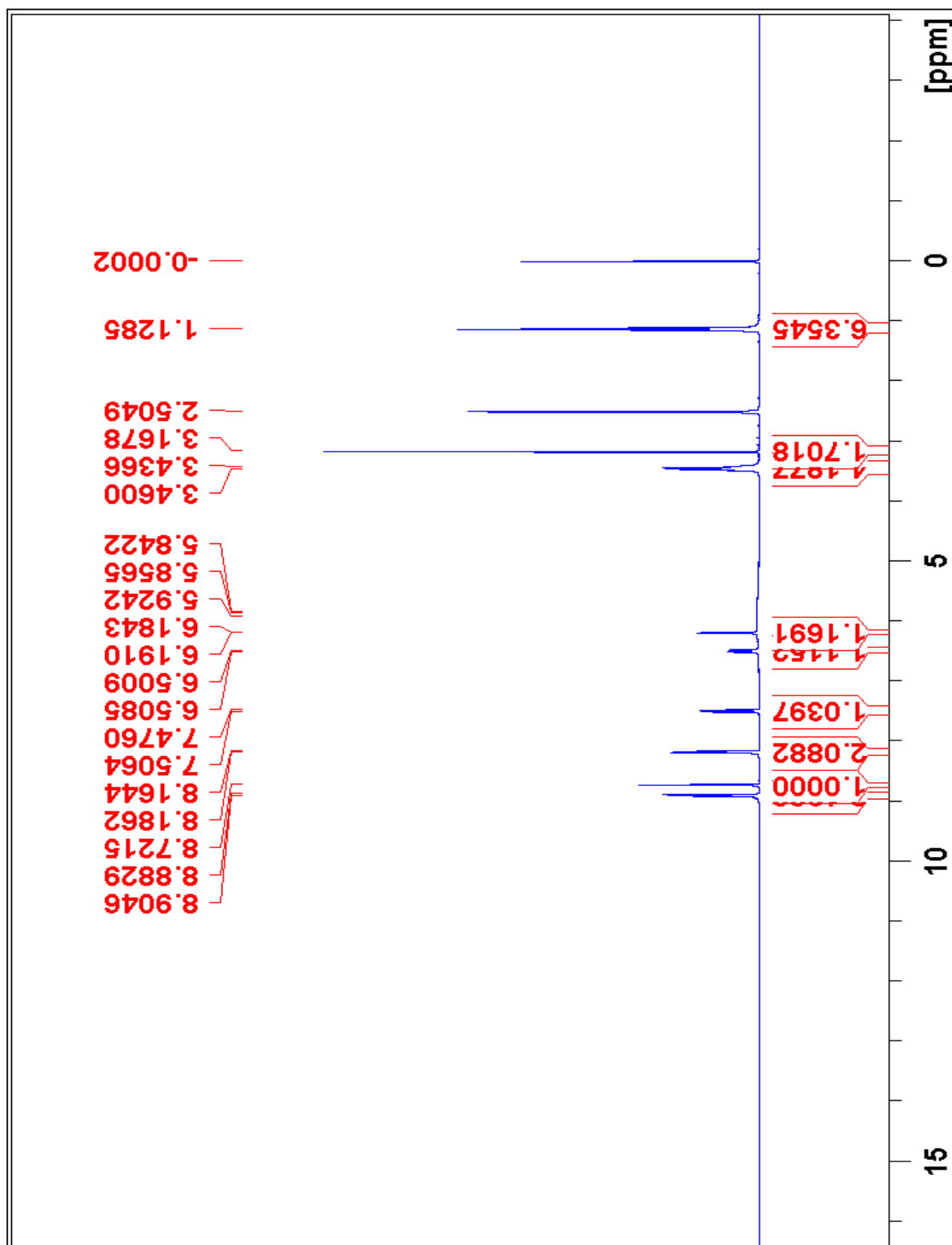


^{13}C NMR spektar kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**)

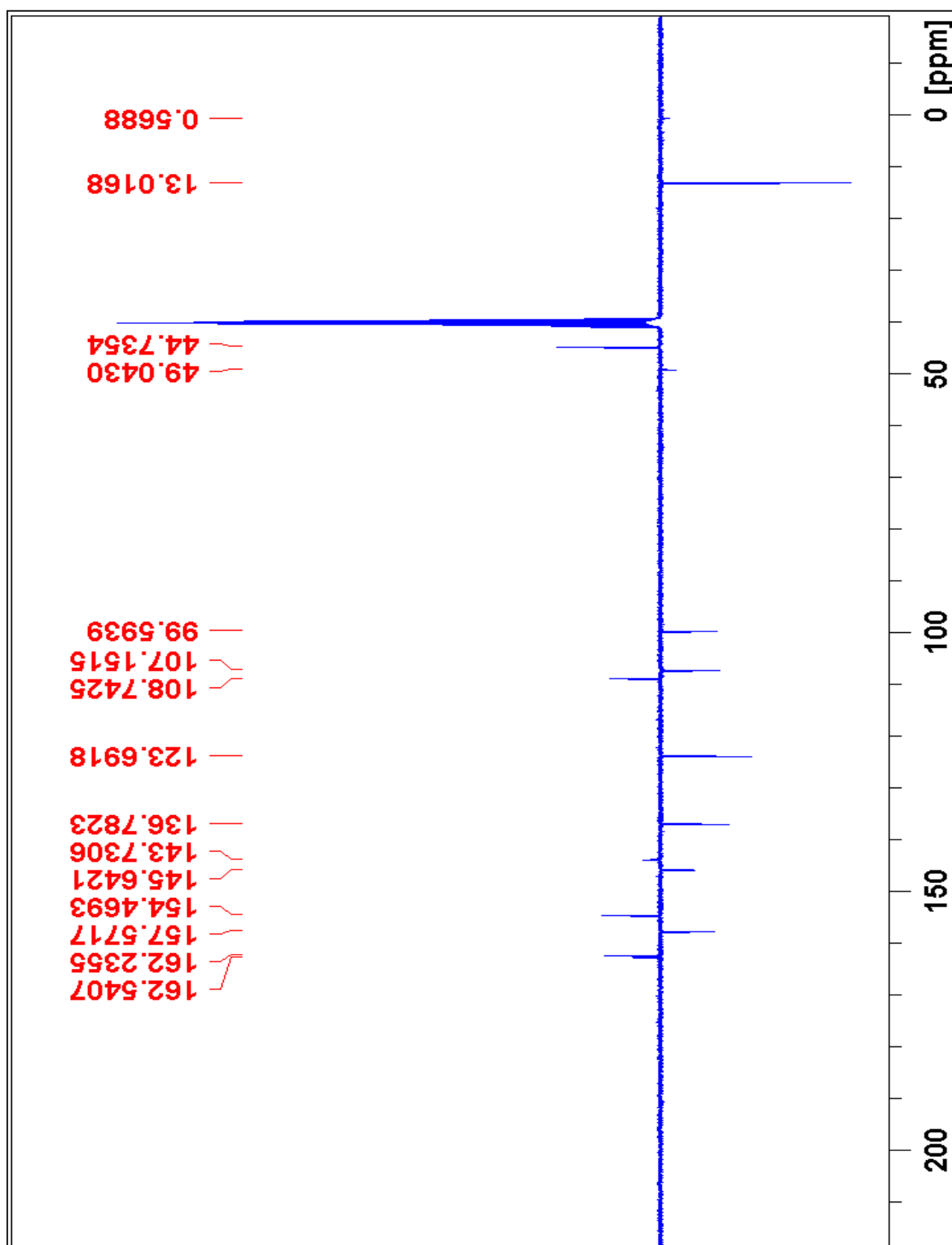


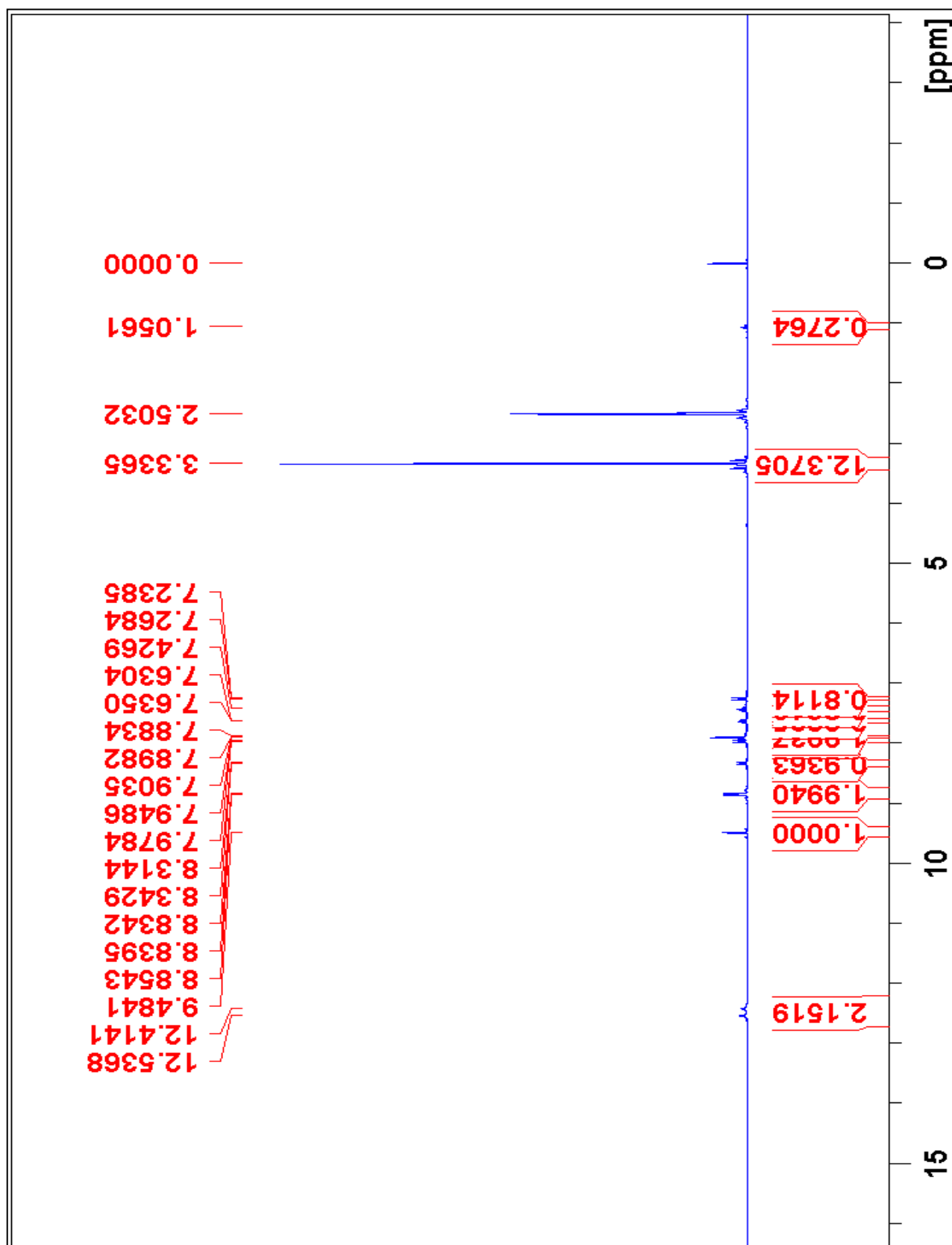
e) ^1H NMR spektar liganda $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ 

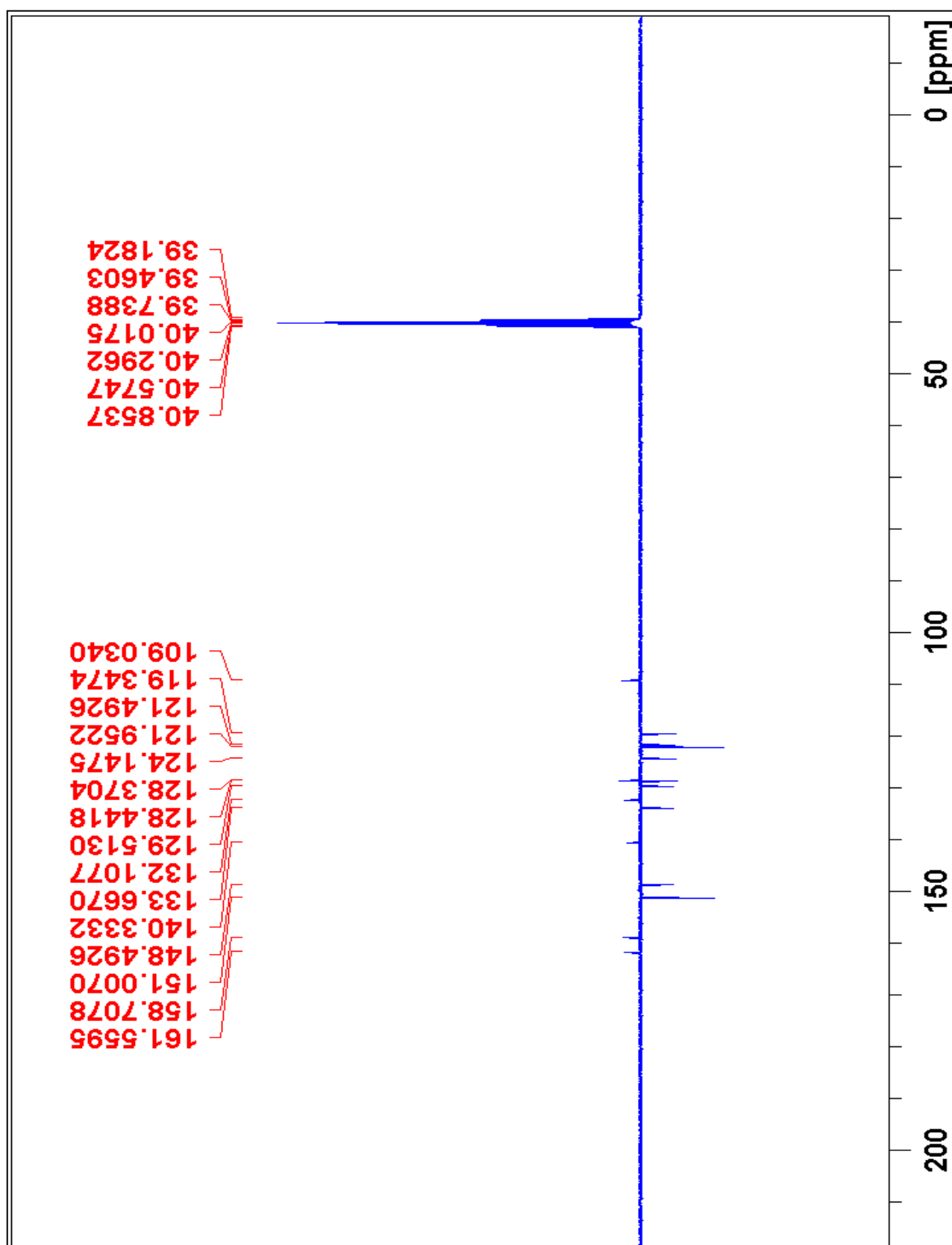
^{13}C APT NMR spektar liganda $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ 

f) ^1H NMR spekter kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**)

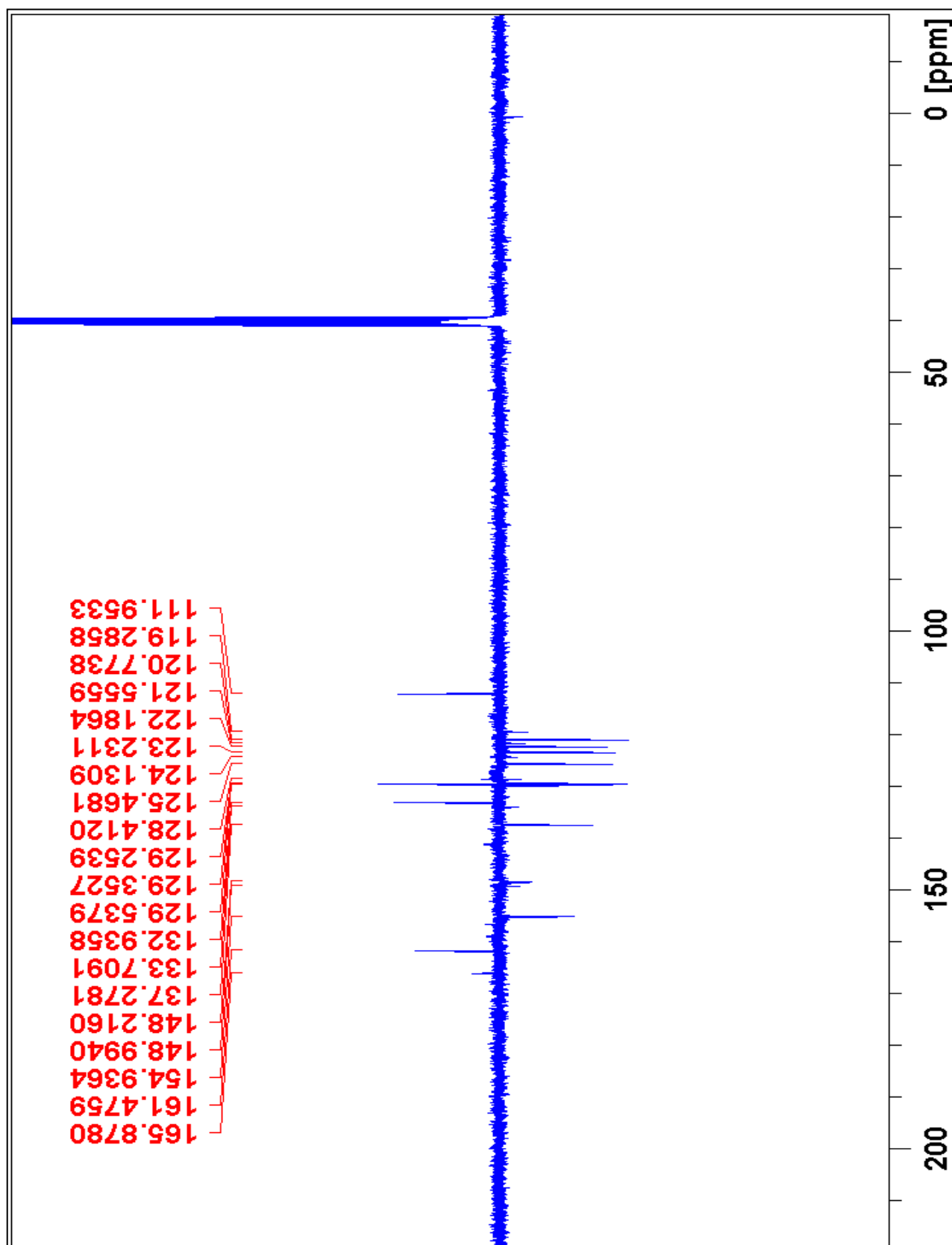
^{13}C APT NMR spektar kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**)



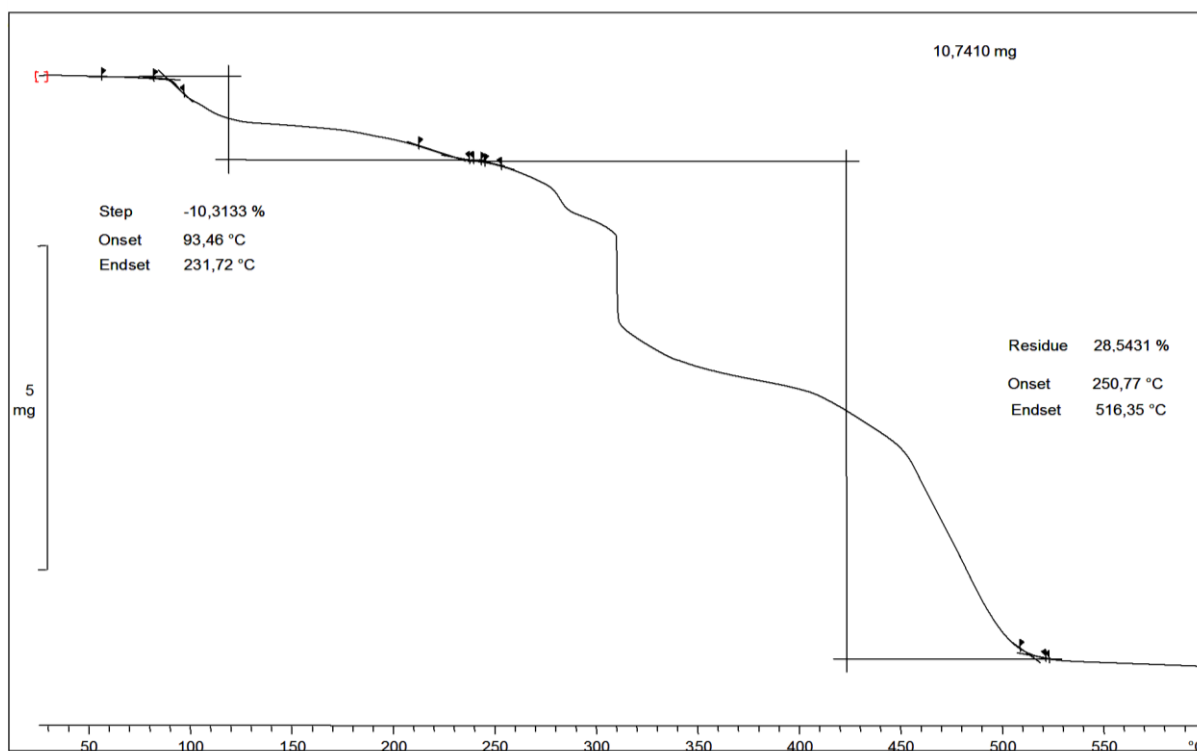
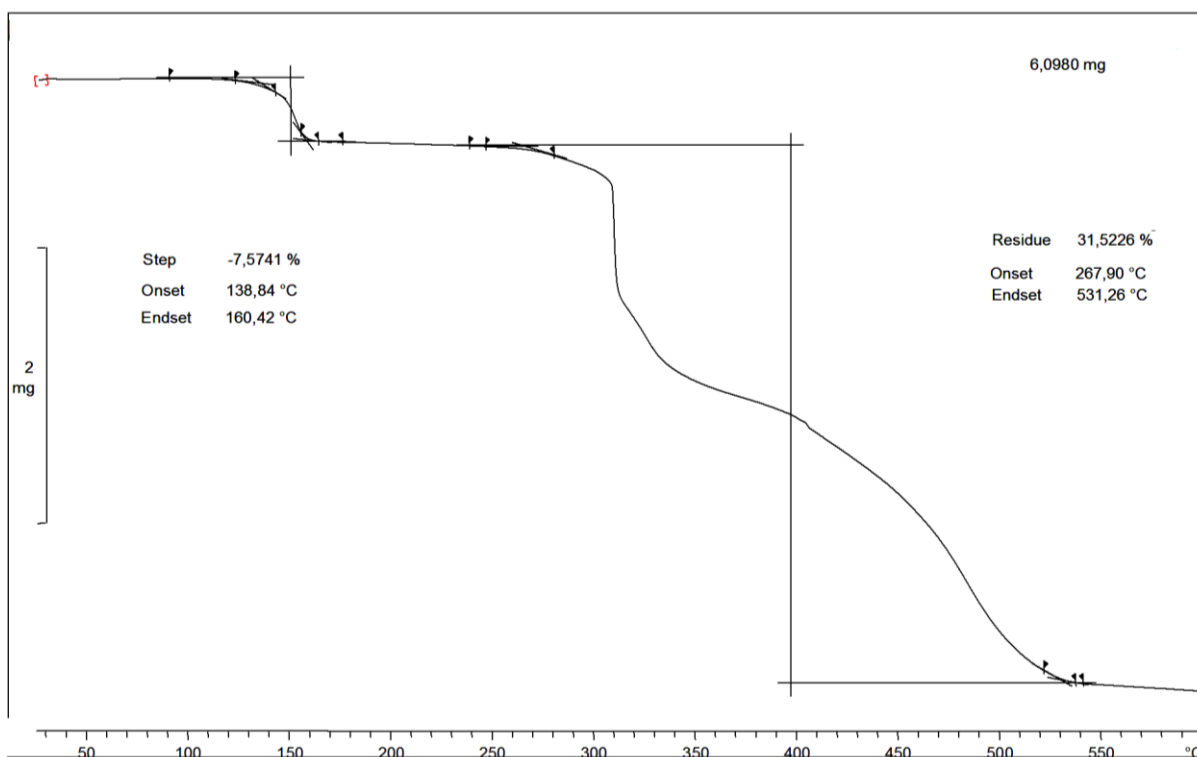
g) ^1H NMR spektar liganda H_2NIH 

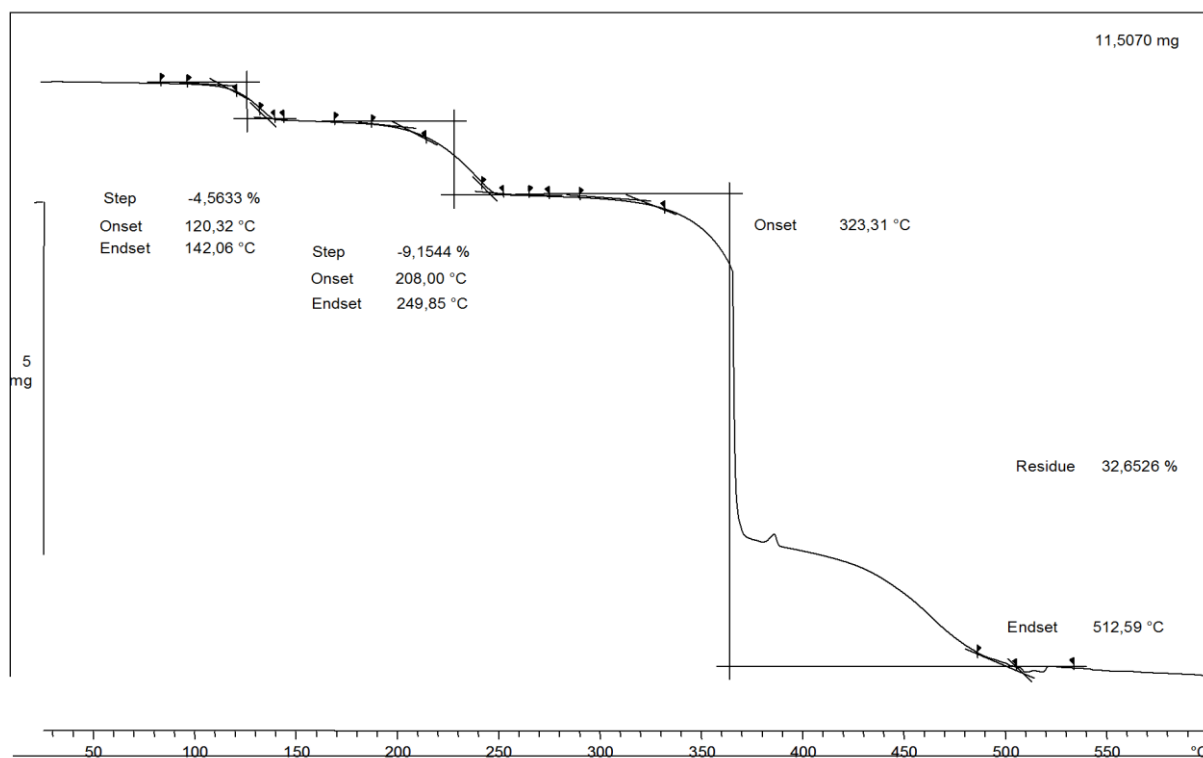
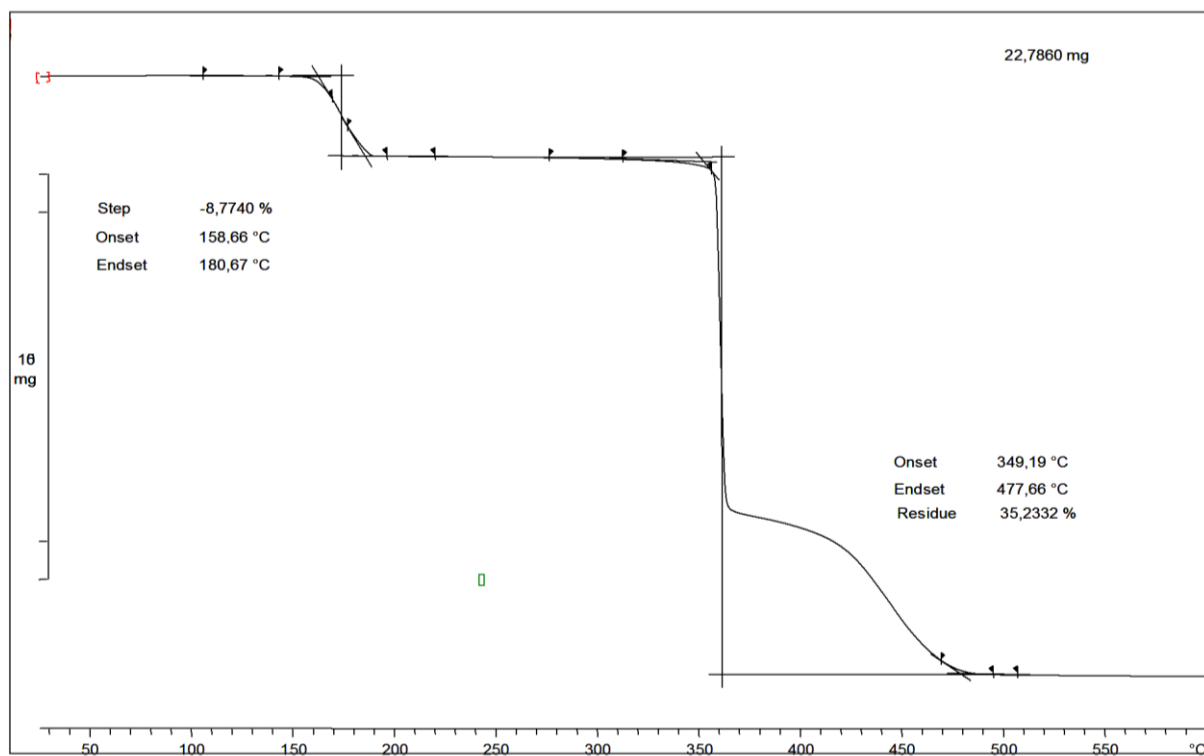
^{13}C APT NMR spektar liganda H_2NIH 

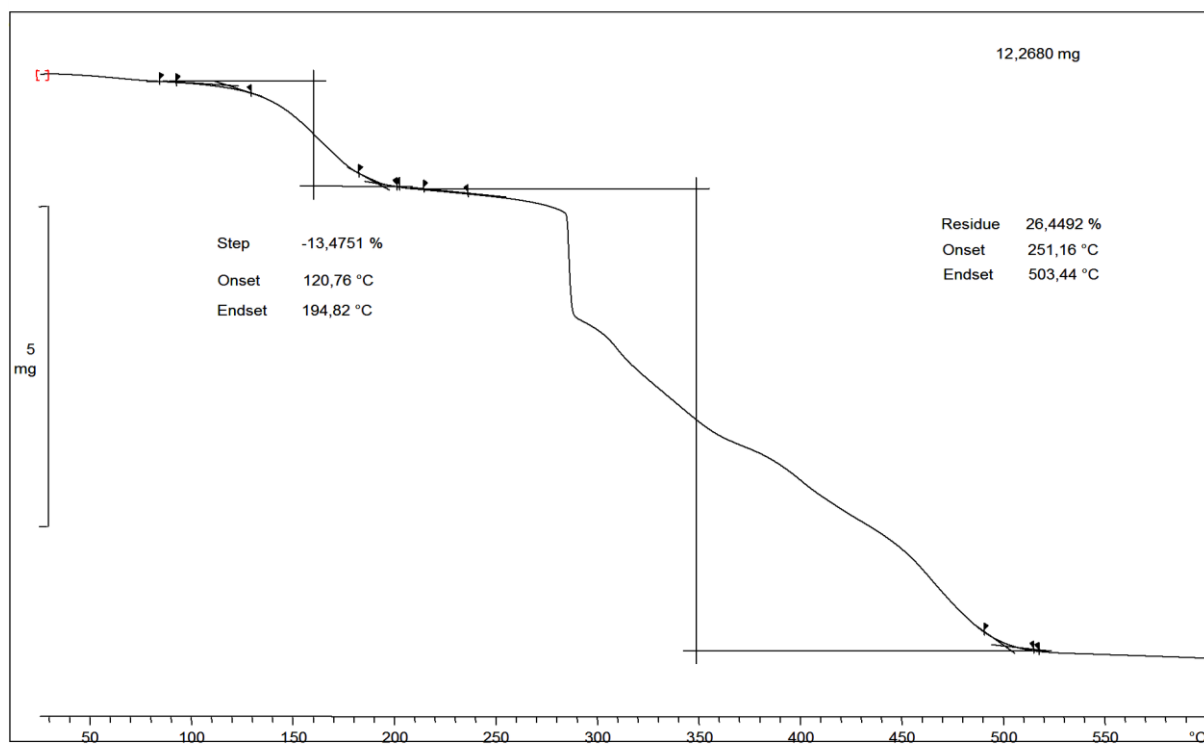
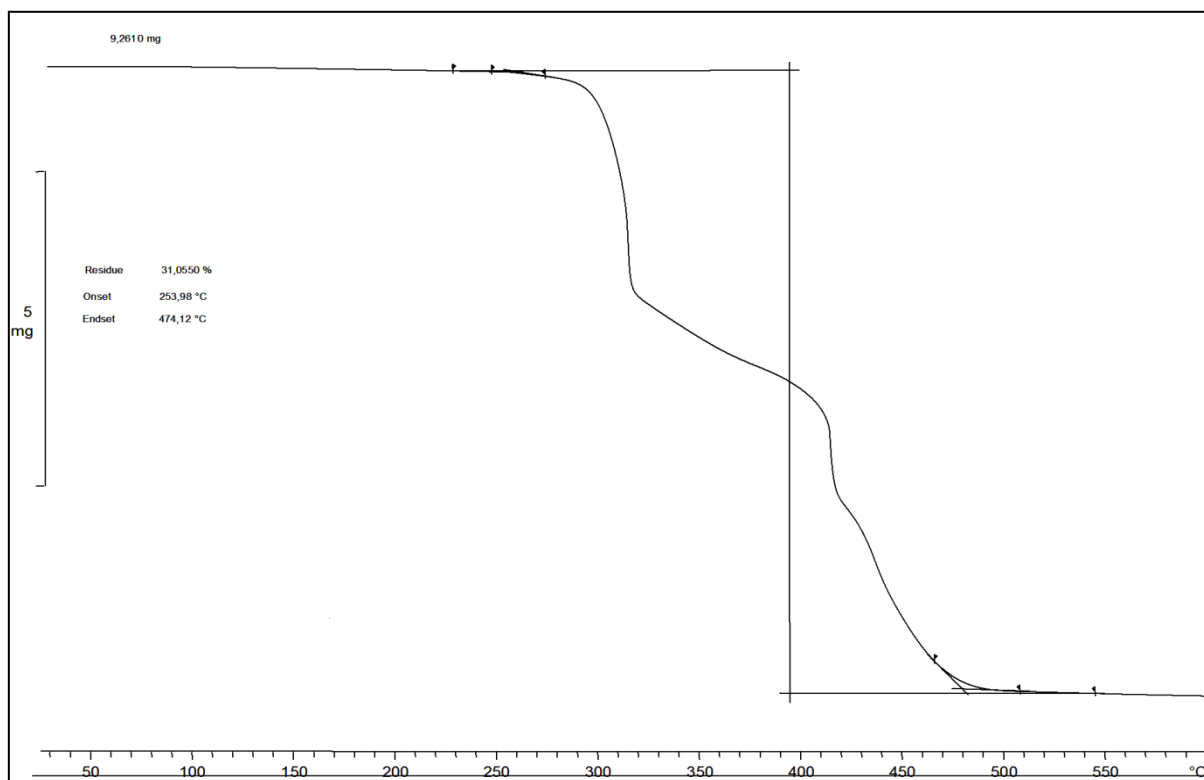
^{13}C APT NMR spektar kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**)

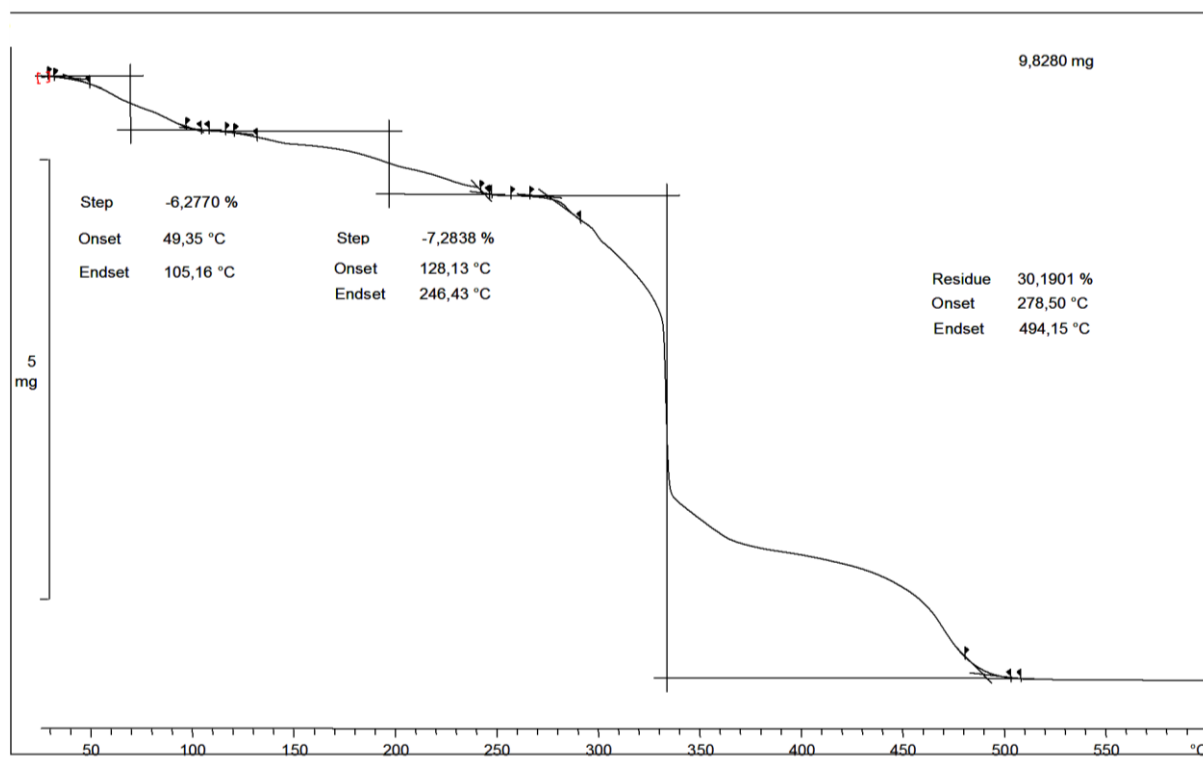
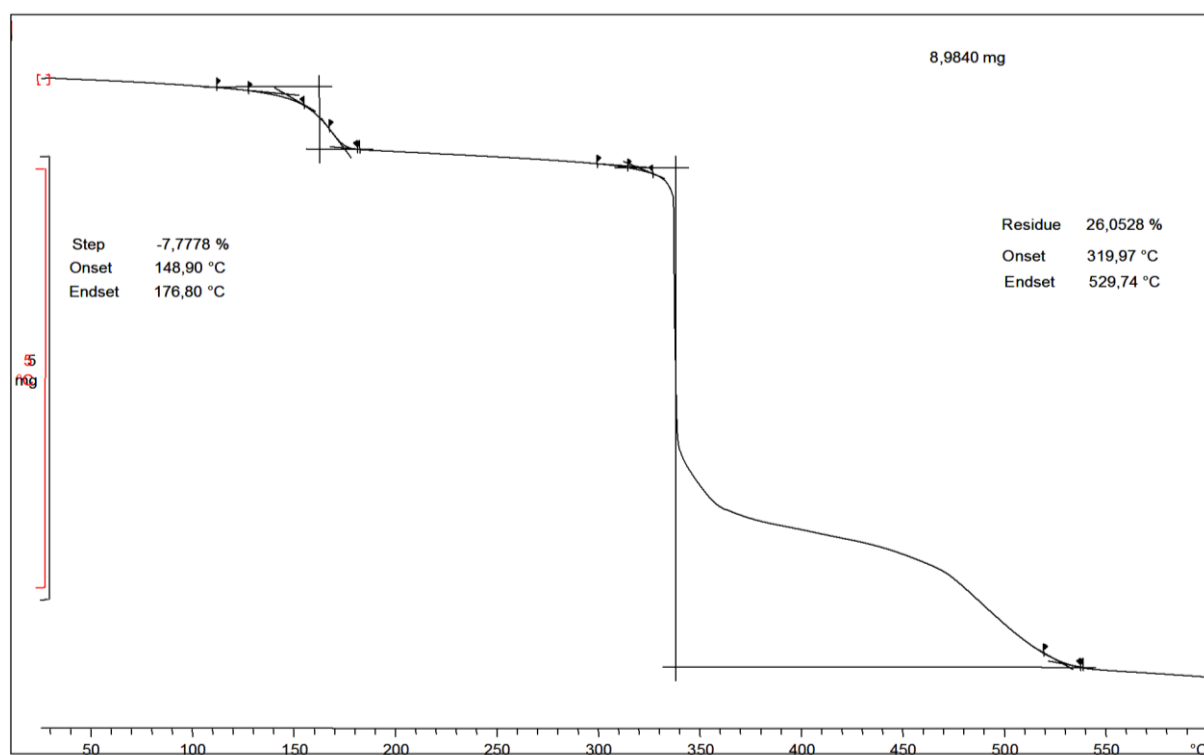


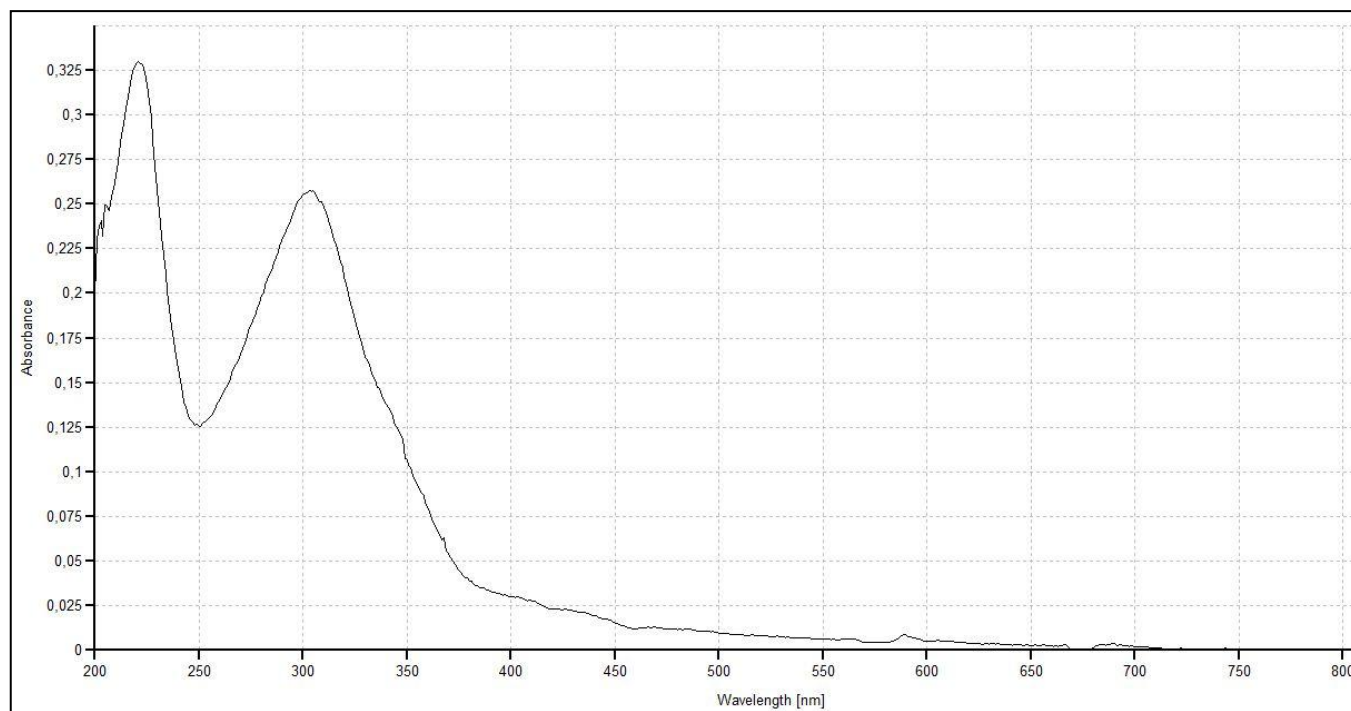
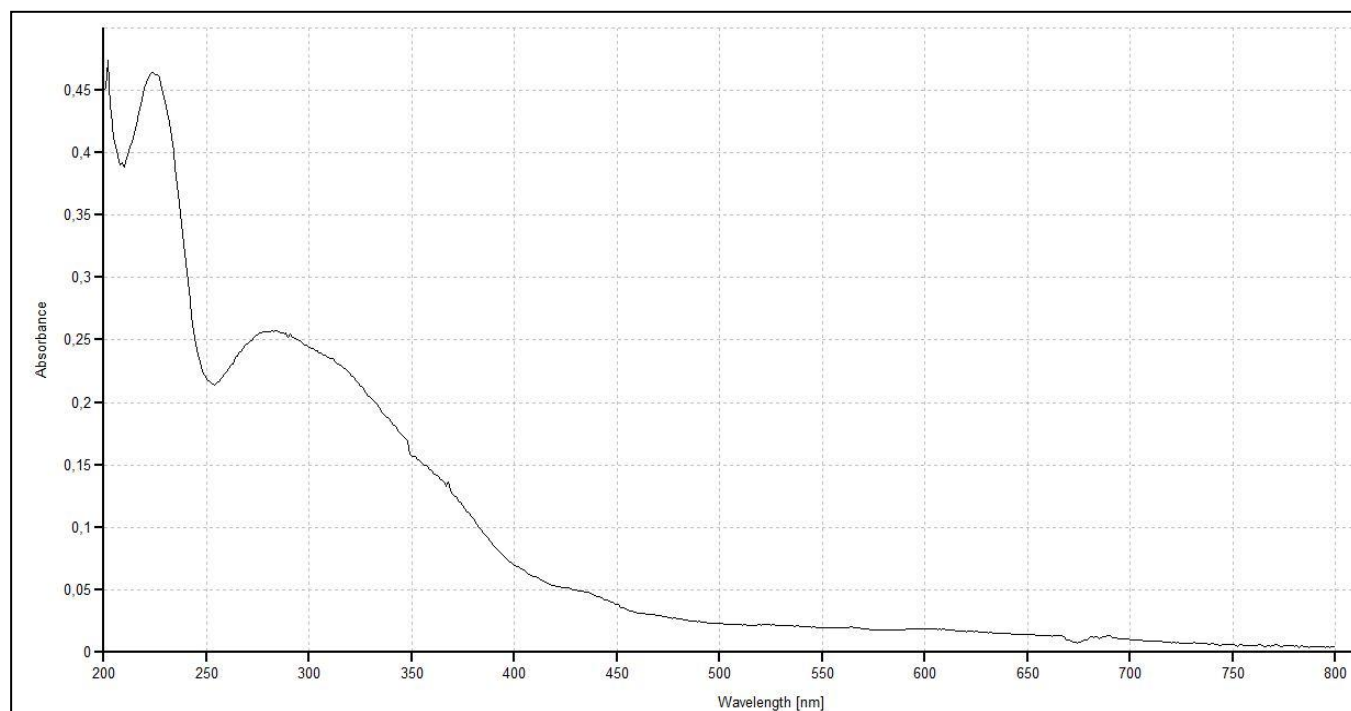
Prilog 4. Termogravimetrijske krivulje priređenih kompleksa

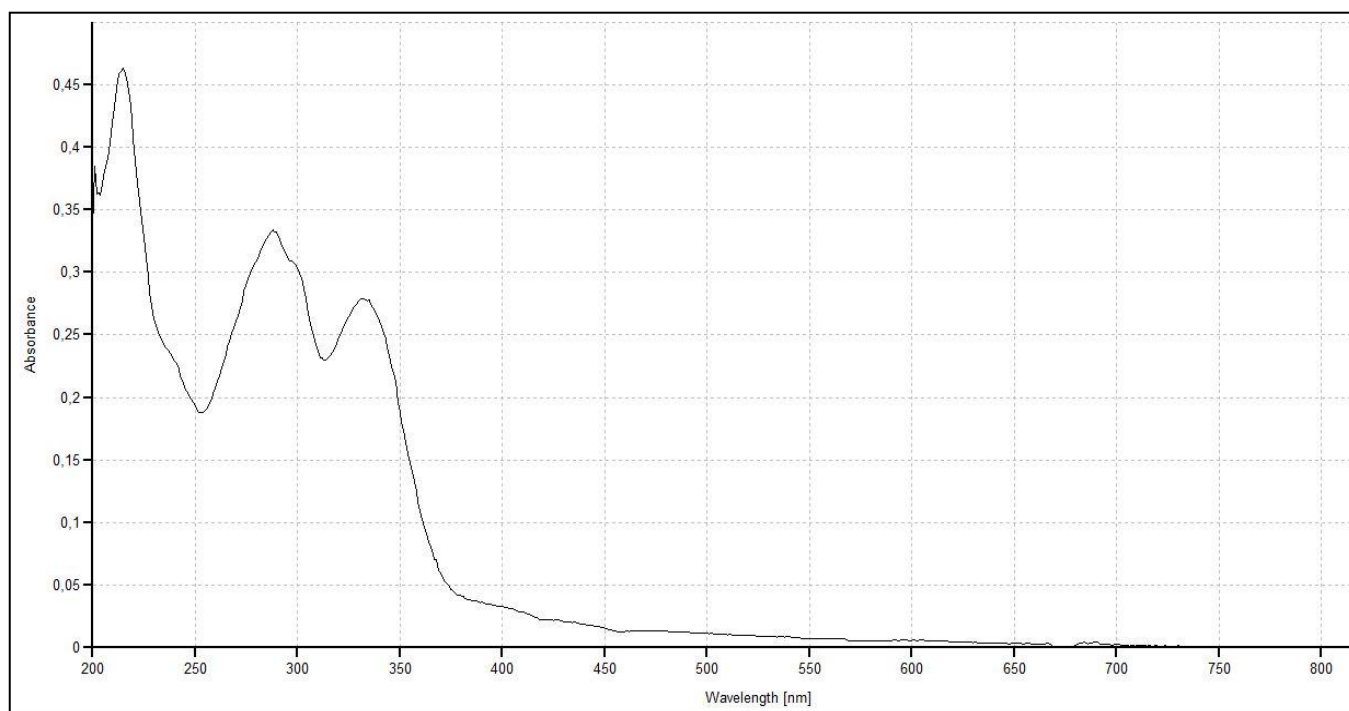
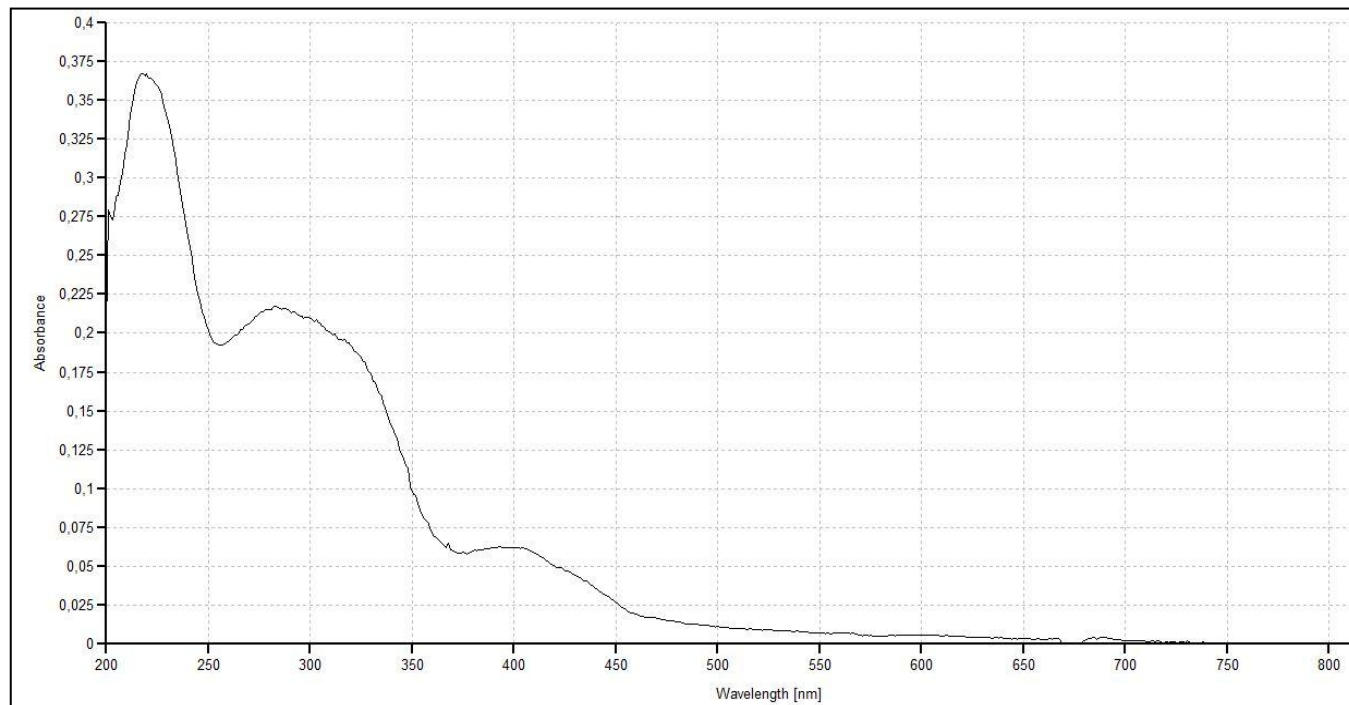
a) $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**3a**)b) $[\text{MoO}_2(\text{VIH})(\text{MeOH})]$ (**1a**)

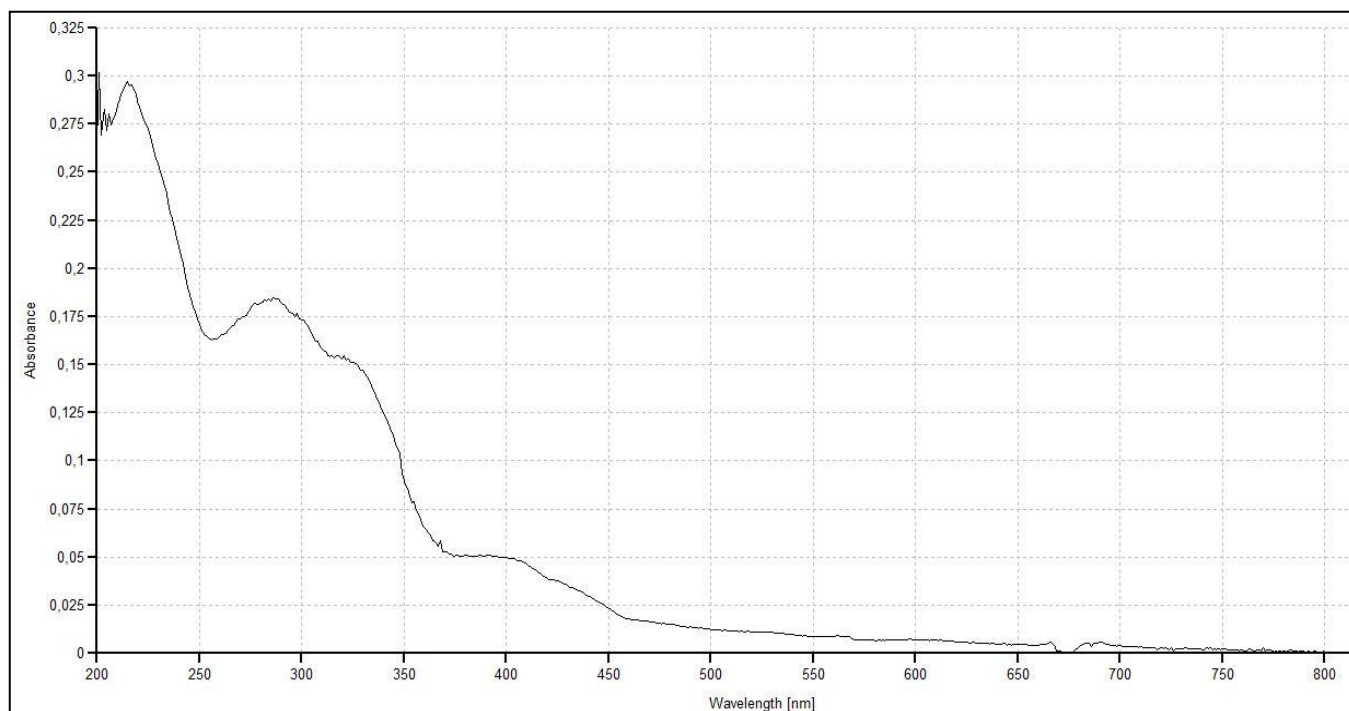
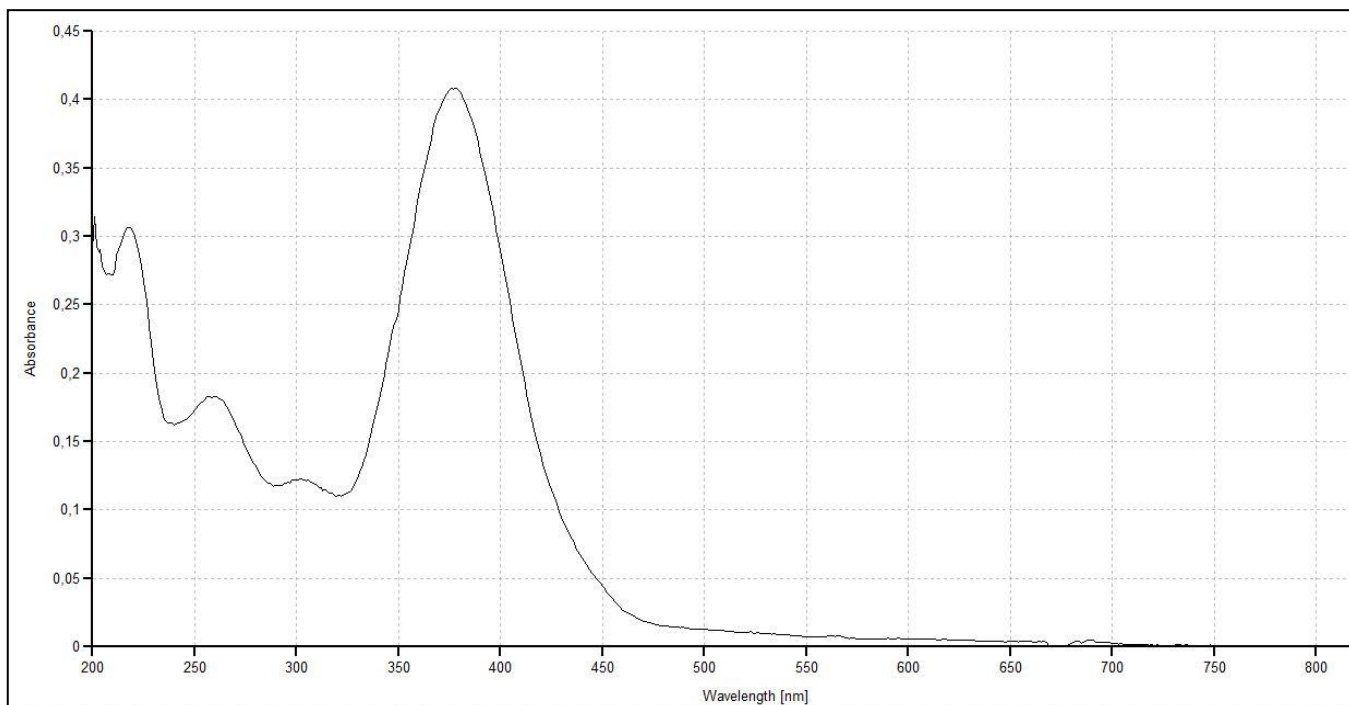
c) $[\text{MoO}_2(\text{HSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2b**)d) $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ (**1b**)

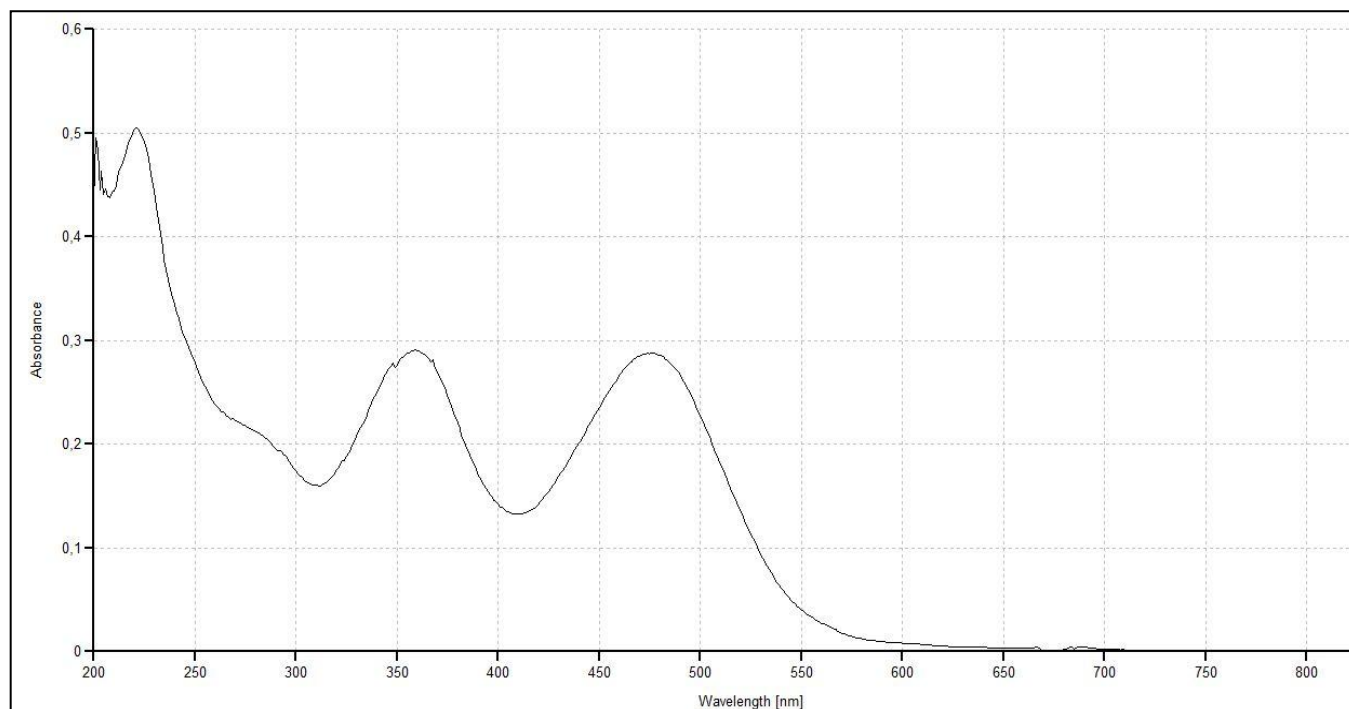
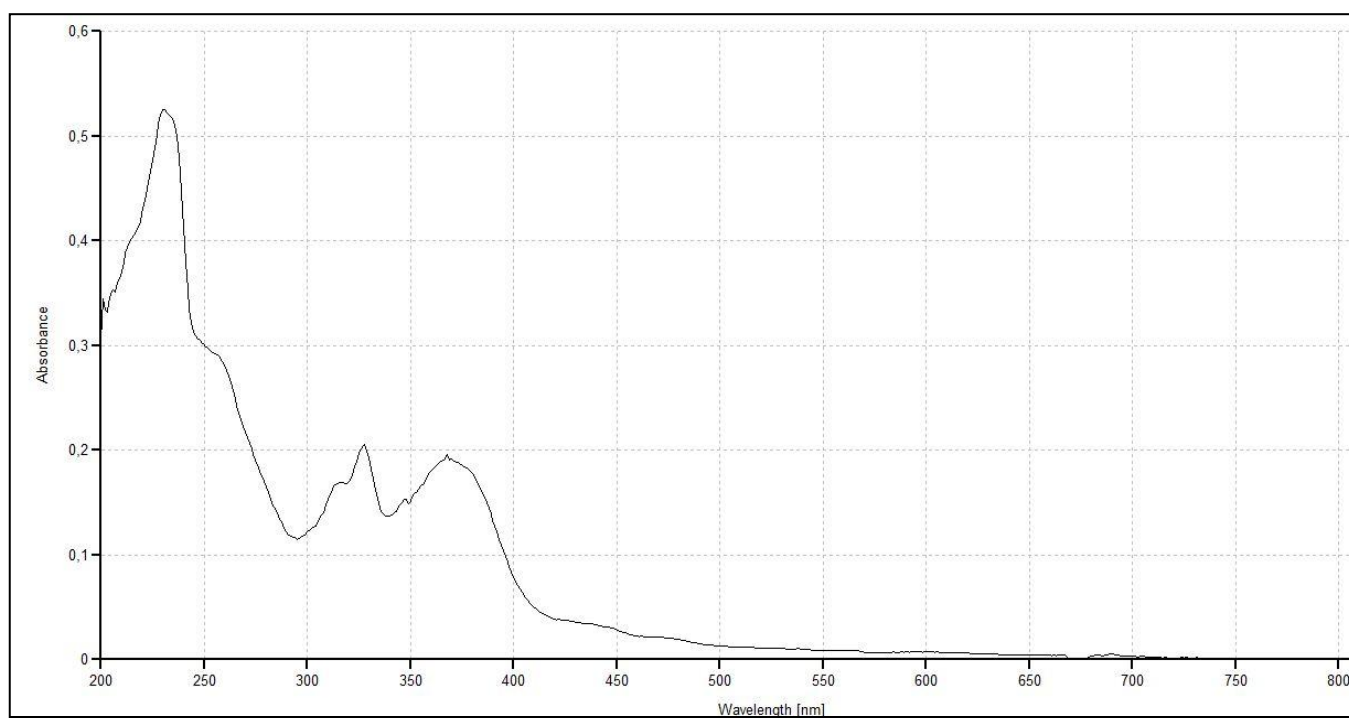
e) $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**)f) $[\text{MoO}_2(\text{Et}_2\text{NSIH})]_n$ (**1c**)

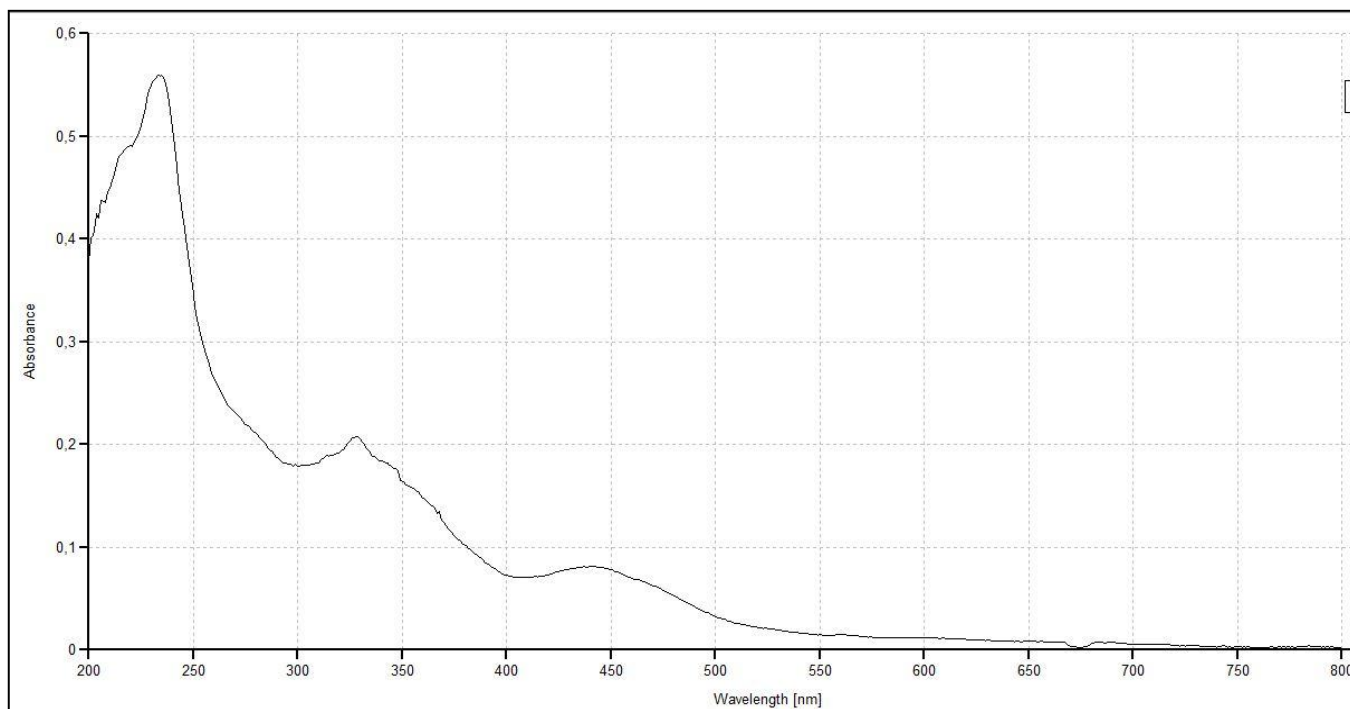
g) $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**)h) $[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$ (**4d**)

Prilog 5. UV/Vis spektria) ligand H₂VIHb) [MoO₂(HVIH)(MeOH)]Cl (**3a**)

c) ligand H₂SIHd) [MoO₂(HSIH)(MeOH)]Cl (**2b**)

e) $[\text{MoO}_2(\text{SIH})(\text{MeOH})]$ (**1b**)f) ligand $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ 

g) $[\text{MoO}_2(\text{HEt}_2\text{NSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2c**)h) ligand H_2NIH 

i) $[\text{MoO}_2(\text{HNIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (**2d**)j) $[\text{MoO}_2(\text{NIH})(\text{MeOH})]$ (**4d**)