



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Nikol Bebić

**Sinteza, karakterizacija i strukturne transformacije  
kompleksnih spojeva Mo(VI) s derivatima 2,4-  
dihidroksibenzaldehida**

Zagreb, 2020.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju pod vodstvom prof. dr. sc. Višnje Vrdoljak i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./2020.

# POPIS I OBJAŠNENJE KRATICA

<b>MOF</b>	metalo-organska mreža (eng. <i>metal-organic framework</i> )
<b>SC-SC transformacija</b>	transformacija jediničnih kristala u jedinične kristale
<b>IR</b>	infracrveno
<b>NMR</b>	nuklearna magnetska rezonancija
<b>TGA</b>	termogravimetrijska analiza
<b>SCXRD</b>	difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima (eng. <i>single crystal X-ray diffraction</i> )
<b>PXRD</b>	difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (eng. <i>powder X-ray diffraction</i> )
<b>acac</b>	acetilacetonatni anion
<b>TBAO</b>	tetrabutilamonijev oktamolibdat
<b>py</b>	piridin
<b>EtOH</b>	etanol
<b>MeOH</b>	metanol
<b>MeCN</b>	acetonitril
<b>DMSO</b>	dimetilsulfoksid

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
1.1. Koordinacijski polimeri .....	1
1.2. Hidrazoni i hidrazonski kompleksi prijelaznih metala .....	7
1.3. Hidrazonski kompleksi Mo(VI) .....	12
1.4. Metode karakterizacije .....	20
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA .....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	24
3.1. Opće napomene .....	24
3.2. Dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI) .....	24
3.3. Tetrabutylamonijev oktamolibdat .....	24
3.4. Priprava liganada .....	25
3.5. Priprava koordinacijskih polimera .....	26
3.6. Priprava kompleksa opće formule $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ .....	28
3.7. Priprava kompleksa opće formule $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ .....	29
3.8. Strukturne transformacije koordinacijskog polimera .....	30
3.9. Strukturne transformacije monomernih kompleksa s metanolom .....	30
3.10. Instrumentne metode analize .....	31
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	33
4.1. Sinteza i karakterizacija liganada .....	33
4.2. Koordinacijski polimeri .....	40
4.3. Monomerni kompleksi .....	52
4.4. Strukturne transformacije acetonom solvatiranoga koordinacijskog polimera ....	61
4.5. Strukturne transformacije $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ .....	63
5. ZAKLJUČAK .....	67
6. LITERATURNI IZVORI .....	68
7. DODATAK .....	69

SAŽETAK .....	92
SUMMARY .....	93
ZAHVALE.....	94
ŽIVOTOPIS.....	95

# 1. UVOD

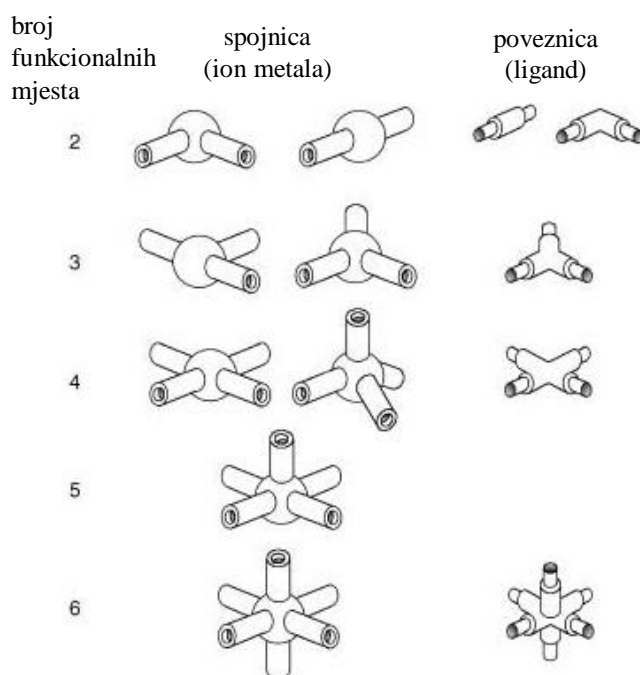
Reakcijama samoudruživanja (eng. *self-assembly*) iz prethodno dizajniranih i sintetiziranih građevnih blokova mogu se prirediti spojevi raznovrsnih i kompleksnih struktura. Pri tome nađene pravilnosti koje dovode do njihova samoudruživanja osiguravaju predvidivost takvih reakcija. Ako u njima sudjeluju kompleksni spojevi tada je raznolikost struktura priređenih spojeva uvjetovana odabirom metala i liganada. U ovisnosti o koordinacijskom i oksidacijskom broju metala uz odgovarajuću dentatnost i donorne atome liganada moguće je fino ugađanje svojstava produkata. Pored toga, ligande je moguće funkcionalizirati čime se izravno utječe i na međumolekulske interakcije.

## 1.1. Koordinacijski polimeri

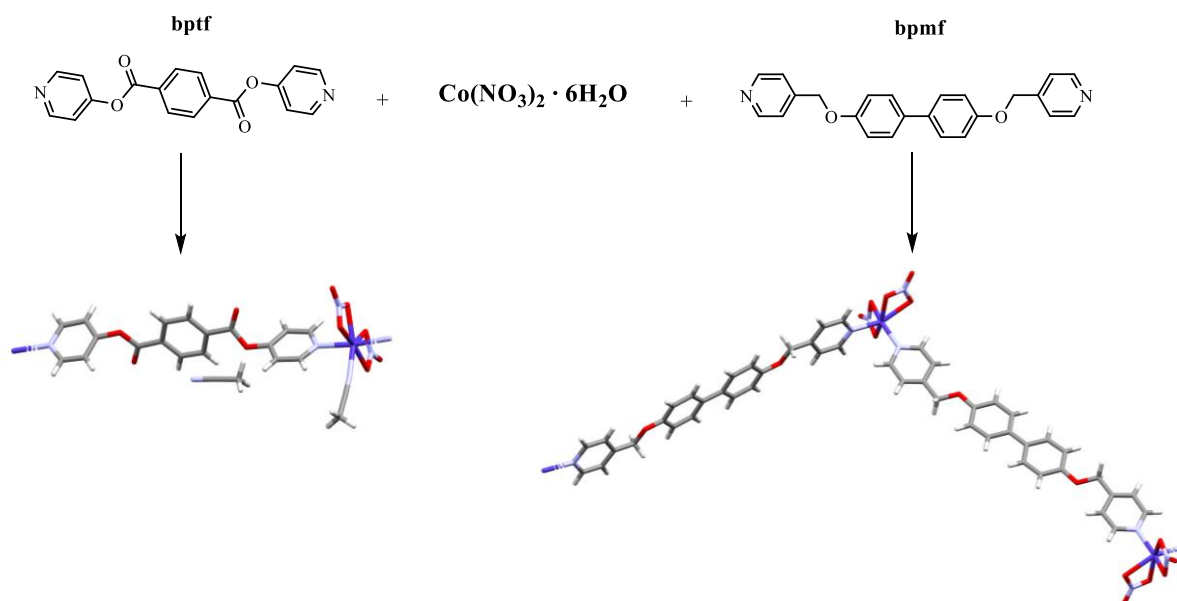
Povezivanjem metala i liganada mogu nastati koordinacijski polimeri, jedno-, dvo- i trodimenzijske strukture sastavljene od beskonačnog broja monomernih podjedinica. Radi jednostavnosti se na građevne blokove može gledati kao na spojnice iona metala i poveznice premošćujućih liganada kao što je prikazano na slici 1. Pored njih se u strukturama polimera mogu naći i drugi ligandi, protuioni te molekule gosta. Neki ligandi usmjeravaju koordiniranje poveznica na željena mjesta što dodatno pridonosi dizajnu odgovarajućih dimenzionalnosti struktura.

Koordinacijski polimeri su potencijalni katalizatori i sorbensi ako u kristalnim strukturama imaju kanale ili šupljine, a to se najčešće postiže promišljenim odabirom molekula gosta (odgovarajuće veličine, hlapljivosti te ako su pogodne za izmjenu).<sup>1</sup> Pored navedenih mogu posjedovati magnetska<sup>2</sup> i luminiscentna<sup>3</sup> svojstva. Dodatno, dokumentirane su i strukturne transformacije praćene supstitucijom na metalnom centru nerijetko postignute koordiniranjem protuiona iz druge koordinacijske sfere.<sup>4</sup>

Česti primjeri koordinacijskih polimera su oni s polidentatnim ligandima koji u svome sastavu imaju piridinske skupine. Tako su reakcijom kobaltova(II) nitrata heksahidrata s ligandima di(4-piridil)tereftalatom (bptf) i 4,4'-bis(piridin-4-ilmetoksi)-1,1'-bifenilom (bpmf) sintetizirani jednodimenzijски koordinacijski polimeri  $[\{Co(bptf)(NO_3)_2(MeCN)\} \cdot MeCN]_n$  i  $[Co(bpmf)(NO_3)_2]_n$  (slika 2). Kobalt je u spoju  $[\{Co(bptf)(NO_3)_2(MeCN)\} \cdot MeCN]_n$  heptakoordiniran i to didentatno preko atoma kisika dvaju nitratnih iona koji ujedno kompenziraju naboj, te monodentatno atomom dušika iz acetonitrila. Koordinacijsku sferu zatvara ligand di(4-piridil)tereftalat pri čemu se premoštenje ostvaruje preko atoma dušika. Za razliku od prethodno spomenutog, kompleks koji za premošćujući ligand ima 4,4'-bis(piridin-4-ilmetoksi)-1,1'-bifenil,  $[Co(bpmf)(NO_3)_2]_n$ , nije koordiniran molekulom otapala zbog čega je koordinacija oko kobalta oktaedarska.

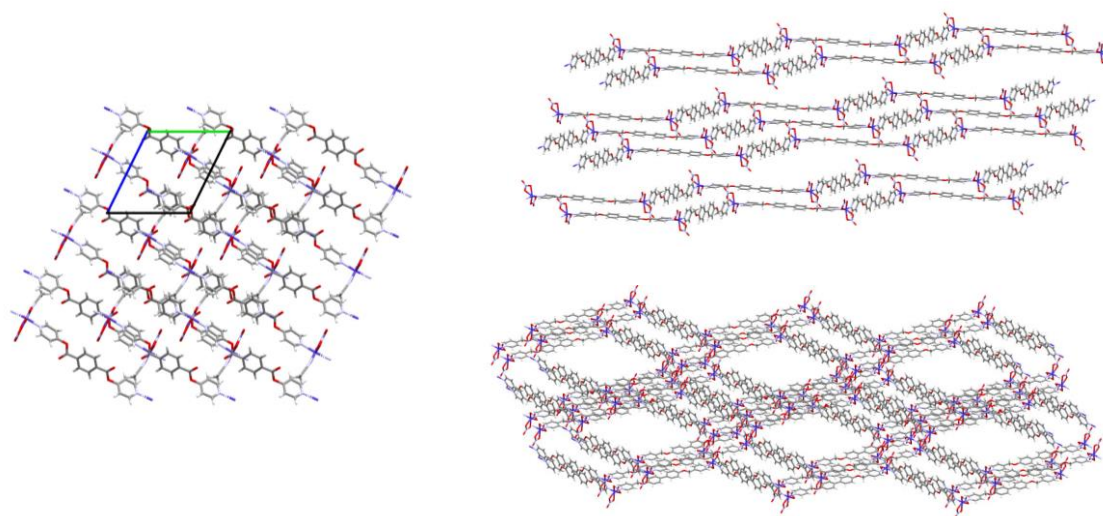


**Slika 1.** Građevni blokovi za sintezu koordinacijskih polimera. Preuzeto i prilagođeno iz ref. 1



**Slika 2.** Shematski prikaz dobivanja lineranog  $[\{Co(bptf)(NO_3)_2(MeCN)\} \cdot MeCN]_n$  i cik-cak  $[Co(bpmf)(NO_3)_2]_n$  koordinacijskog polimera. Isprekidane linije označavaju mjesta na kojima dolazi do polimerizacije.

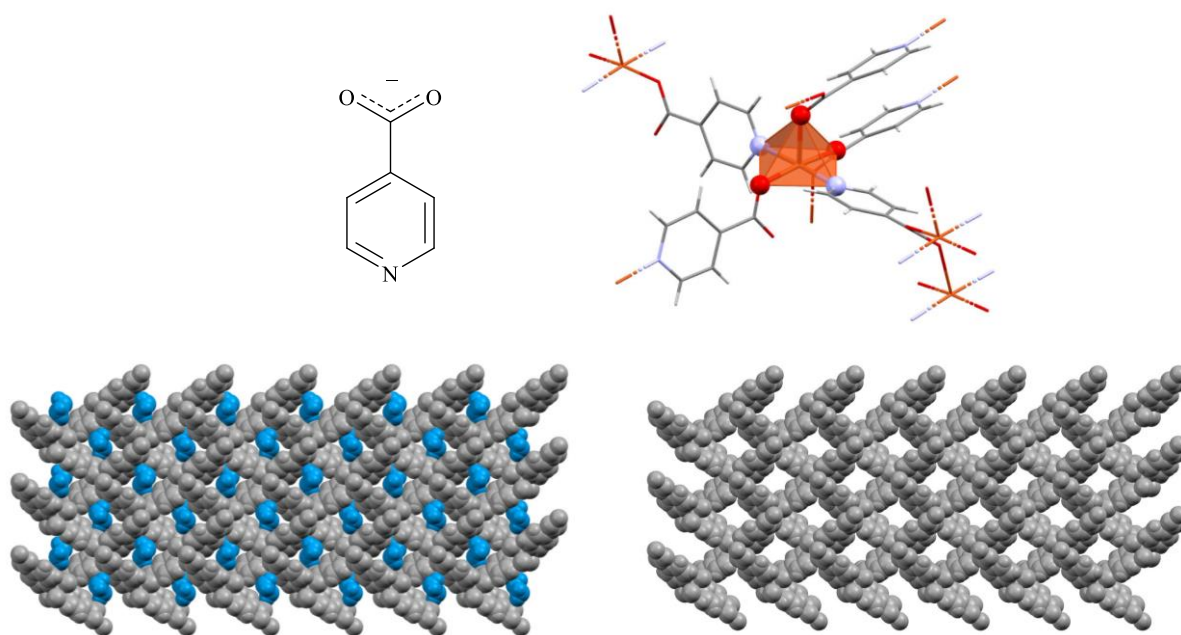
Ovisno o odabiru liganda i koordinaciji metala mogući su različiti strukturni motivi koordinacijskih polimera. Tako su linearni lanci nađeni u neporoznoj slojevitoj strukturi  $[\{Co(bptf)(NO_3)_2(MeCN)\} \cdot MeCN]_n$ , a cik-cak lanci u slojevitoj strukturi  $[Co(bpmf)(NO_3)_2]_n$  u kojoj su između slojeva prisutne šupljine (slika 3).<sup>5</sup>



**Slika 3.** Pakiranje linearnog  $[\{Co(bptf)(NO_3)_2(MeCN)\} \cdot MeCN]_n$  (lijevo) i cik-cak  $[Co(bpmf)(NO_3)_2]_n$  (desno, pogledi iz različitih kutova) koordinacijskog polimera.



Podskupina koordinacijskih polimera, metalo-organske mreže (MOF, eng. *metal-organic framework*), su beskonačne trodimenzijske strukture. Porozna metalo-organska mreža nastala samoudruživanjem Cu(II) iona i izonikotinata je primjer takve strukture (slika 4). Geometrija oko bakra je kvadratno piramidalna, a u ekvatorijalnoj ravnini ga monodentatno koordiniraju dva liganda preko atoma kisika i dva liganda preko atoma dušika izonikotinata. Aksijalni položaj zauzima atom kisika još jednog liganda. Dva od navedenih pet izonikotinata se dodatno monodentatno koordiniraju na još jedan atom bakra, a preostala tri na još dva atoma bakra. Sintetizirani spoj,  $[\{Cu(IN)_2\} \cdot 2H_2O]_n$  (IN = izonikotinat), zanimljiv je i zbog očuvanja kristaličnosti prilikom dehidratacije. Molekule vode prisutne u kanalima zagrijavanjem izlaze iz strukture što je u većini slučajeva popraćeno nastankom amornog produkta. Određivanjem kristalne i molekulske strukture  $[Cu(IN)_2]_n$  nađeno je kako je jedina razlika u odnosu na hidratizirani produkt volumen jedinične ćelije, dok je simetrija ostala ista.

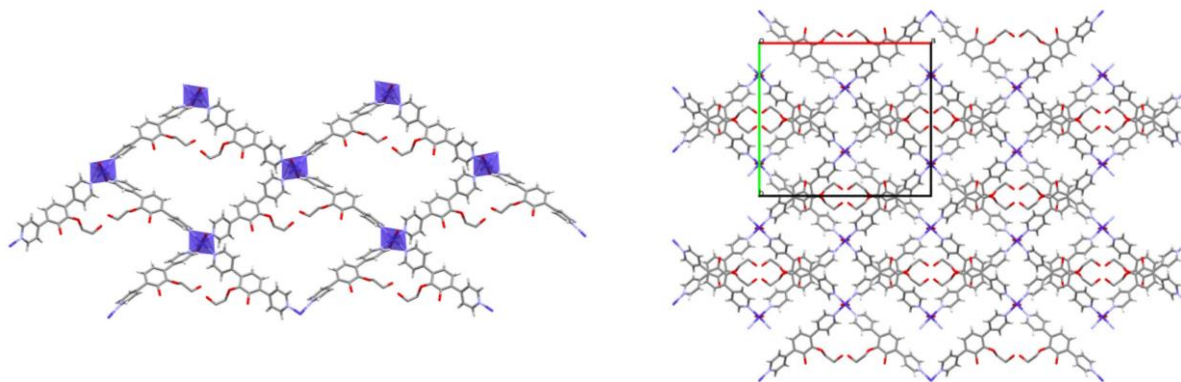


**Slika 4.** Isonikotinatni (IN) anion i kvadratno-piramidalno okruženje bakra u spoju  $[Cu(IN)_2]_n$  (gore). Pakiranje koordinacijskog polimera duž kristalografske osi  $a$  (dolje) prikazano kalotnim modelom pri čemu su molekule vode prikazane plavom bojom, a 3D mreža  $[Cu(IN)_2]_n$  sivom. Zbog lakšeg uočavanja kanala dan je i prikaz pakiranja bez molekula vode.

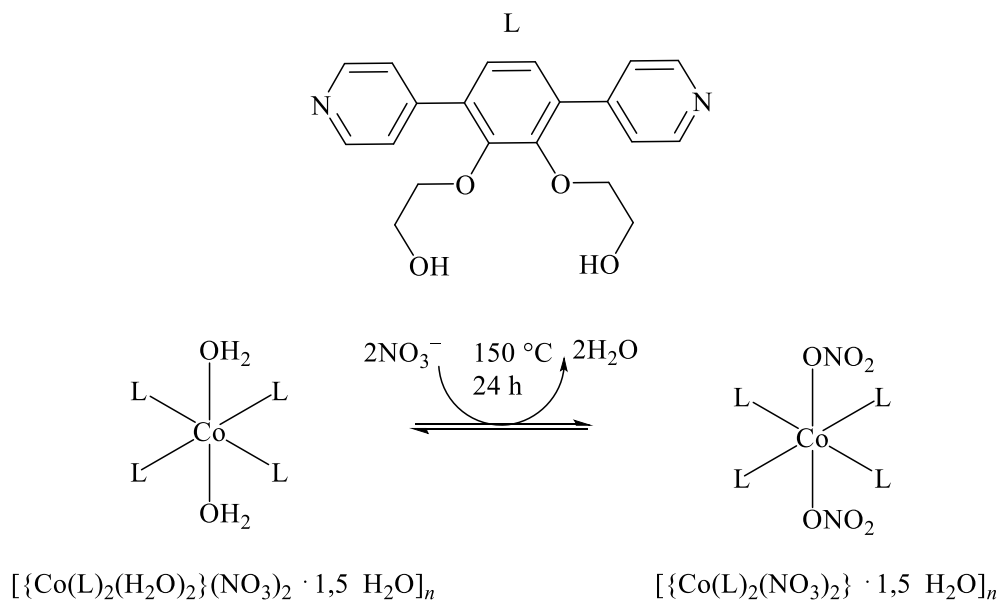
Fleksibilnost strukture koordinacijskog polimera dodatno je ispitana uranjanjem kristala u metanol i propan-1-ol što je dovelo do nastanka solvata i posljedično do promjene volumena uz očuvanje simetrije. Na tragu tih eksperimenata i prisutnosti hidrofilnih funkcijskih skupina liganda spoj  $[\text{Cu}(\text{IN})_2]_n$  je ispitan i kao selektivni adsorbens. Uranjanje kristala koordinacijskog polimera u smjesu etanola i pentana, te etanola i propan-1-ola potvrdilo je selektivnu adsorpciju jer su iz obje smjese izolirani jedinični kristali  $[\{\text{Cu}(\text{IN})_2\} \cdot \text{EtOH}]_n$ . Time je potvrđena selektivna adsorpcija hidrofilnih pored hidrofobnih molekula (prvi eksperiment) i osjetljivost na veličinu molekula koje se adsorbiraju (drugi eksperiment).<sup>6</sup>

Drugačiji primjer transformacije koordinacijskih polimera javlja se u reakcijama supstitucije liganada. Pri tome može doći do promjene dimenzionalnosti koordinacijskog polimera, ali i njenog očuvanja, što naravno ovisi o novom ligandu. Kao i u prethodno navedenom primjeru, transformacija se može dogoditi i uz očuvanje kristaličnosti, tzv. SC-SC transformacija (eng. *single crystal to single crystal transformation*) što je moguće popratiti *in situ*, metodom difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku, ukoliko su vrijeme potrebno za prikupljanje podataka i trajanje samog procesa transformacije usporedivi. Zastupljenije su transformacije praćene gubitkom kristaličnosti uz nastanak amorfno produkta. U nekim slučajevima moguće je nastajanje polikristalnog uzorka pa je takvu transformaciju dalje moguće pratiti difrakcijom rentgenskog zračenja.

Primjer očuvanja dimenzionalnosti produkta i jedinične kristaličnosti prilikom strukturne transformacije nađen je za spoj  $[\{\text{Co}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]_n$  ( $\text{L} = 2,2'-((3,6\text{-di}(\text{piridin-4-il})\text{-1,2-fenilen})\text{bis}(\text{oksi}))\text{bis}(\text{etanol}))$ ). Atom kobalta je oktaedarski koordiniran i to preko atoma dušika četiriju liganada L koji su ujedno premošćujući, te atoma kisika dviju molekula vode u aksijalnim položajima. U strukturi se nalaze nitratni ioni koji kompenziraju naboj, te molekule vode. Premošćujući ligand dodatno je funkcionaliziran hidroksilnim skupinama koje vodikovim vezama pridonose stabilizaciji strukture (slika 5). Uslijed zagrijavanja (24 h, 150 °C) dolazi do gubitka svih molekula vode, a koordinacijska sfera upotpunjena je koordinacijom nitratnih iona monodentatno preko atoma kisika. Transformacija je reverzibilna, a popraćena je promjenom boje pa je kompleks koji ima koordiniranu vodu žut, a kompleks koji je koordiniran nitratom rozi (slika 6).<sup>7</sup>



**Slika 5.** Jedan sloj metalo-organske mreže nastale samoudruživanjem Co(II), H<sub>2</sub>O i L (lijevo). Pakiranje duž kristalografske osi *c* nastalo povezivanjem slojeva mreža vodikovim vezama etilenglikolne funkcijske skupine liganda (desno). Solvativane molekule su radi jednostavnosti izostavljene.

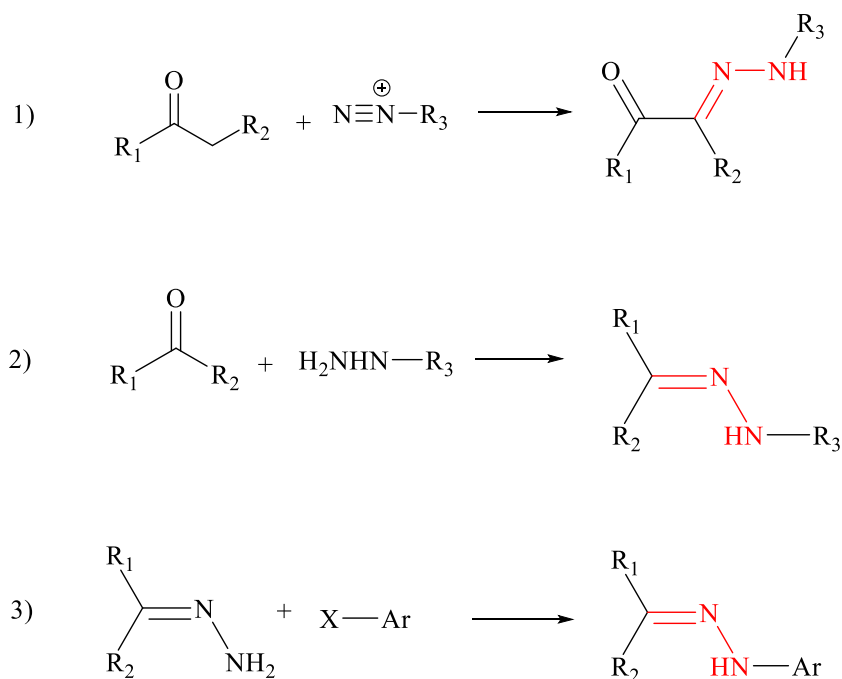


**Slika 6.** Reverzibilna supstitucija vode nitratnim anionima uz očuvanje jedinične kristaličnosti.

## 1.2. Hidrazoni i hidrazonski kompleksi prijelaznih metala

Iznimno jednostavna sinteza i funkcionalizacija hidrazona kao i postojanost u širokom rasponu pH vrijednosti dovoljni su razlozi za njihov odabir kao liganada. Osim spomenutog istražuju se i samostalno jer su se pokazali kao biološki aktivne molekule<sup>8</sup>, molekulski prekidači<sup>9</sup> i senzori<sup>10</sup>. Su i Aprahamian su u preglednom radu naglasili da je svekolika primjena hidrazona izravna posljedica funkcionalizacije azometinske skupine (C=N-N).<sup>11</sup> Iz istog razloga hidrazoni mogu biti polidentatni ligandi, s ili bez mogućnosti premoštenja, što u kombinaciji s raznim metalnim centrima rezultira nastankom struktura različitih dimenzija.

Sinteza hidrazona uobičajeno se provodi reakcijom: 1) arilnih diazonijevih soli s  $\beta$ -keto esterima ili kiselinama, 2) hidrazina s ketonima ili aldehidima i 3) arilhalogenida s nesupstituiranim hidrazonima (slika 7).



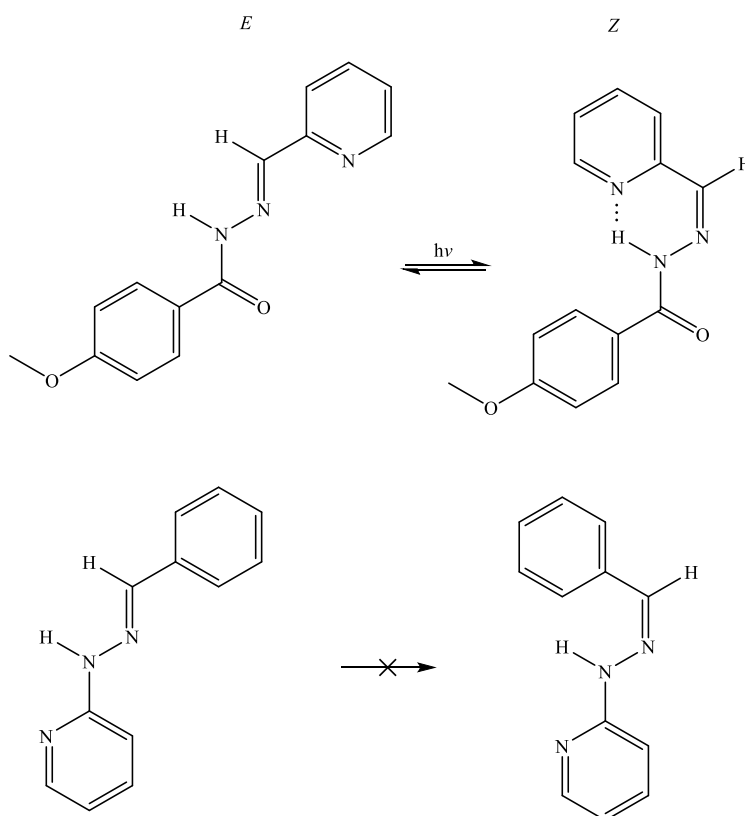
**Slika 7.** Reakcije sinteze hidrazona. Crvenom bojom istaknuta je azometinska skupina. Prilagođeno prema ref.

11

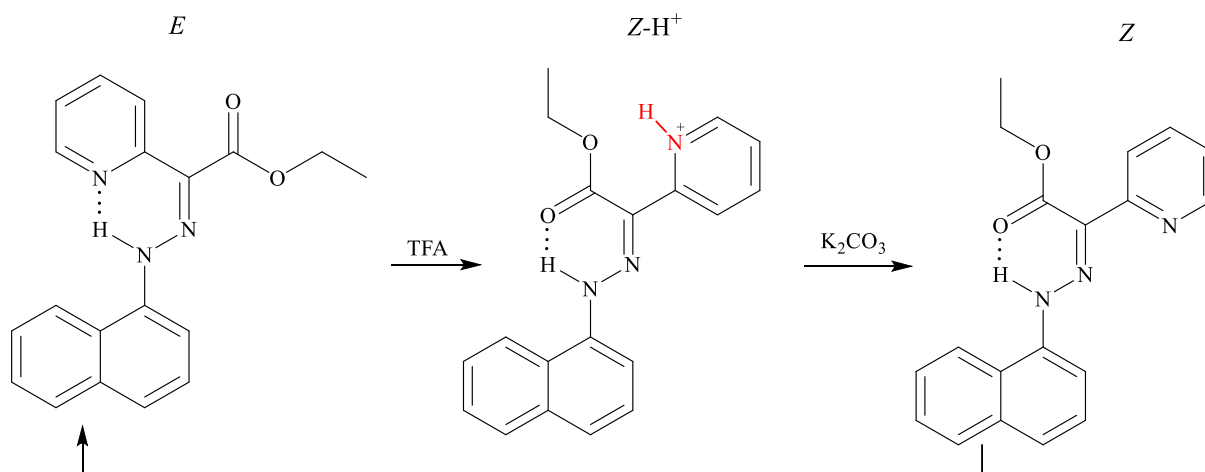
Istraživanje hidrazona kao molekulskih prekidača temelji se na *E/Z* izomerizaciji potaknutoj svjetlom ili kemijski, a koja se događa zbog iminske C=N funkcijske skupine. Istraživanjem izomerizacije hidrazona nađeno je kako je značajno nestabilniji *Z* izomer moguće stabilizirati intramolekulskom vodikovom vezom.<sup>12</sup> Isto je pokazano uspješnom stabilizacijom

*Z* izomera 4-metoksi-*N'*-(piridin-2-ilmetilen)benzhidrazida, dok isto nije bilo moguće postići kod 2-(2-benzilidenhidrazinil)piridina (slika 8).<sup>13</sup>

Ono što, s obzirom na *E/Z* izomerizaciju, hidrazone razlikuje od imina je prisutnost kiselog N–H protona koji omogućuje dodatni mehanizam kemijski kontrolirane izomerizacije (proces ovisi o pH vrijednosti otopine). Kako bi se takav proces ispitaio sintetiziran je hidrazon funkcionaliziran piridinskom skupinom koja je podložna protoniranju/deprotoniranju u ovisnosti o pH otopine (slika 9). Otopina *E* izomera u deuteriranom acetonitrilu dodatkom trifluoroctene kiseline trenutno mijenja boju. Proces protonacije može se pratiti i spektroskopijom NMR te je zabilježena i značajna promjena u kemijskim pomacima hidrazonskog N-H protona dvaju izomera kao i promjene u kemijskim pomacima protona piridina u *Z*-H<sup>+</sup> izomeru u odnosu na *E* izomer. Regeneriranje ishodnog izomera provedeno je deprotoniranjem uz kalijev karbonat ili trietilamin pri čemu najprije nastaje smjesa *E* i *Z* izomera, a stajanjem 2 h pri sobnoj temperaturi omjer se vraća na izvorni, tj. 97:3 = *E*:*Z*.<sup>14</sup>

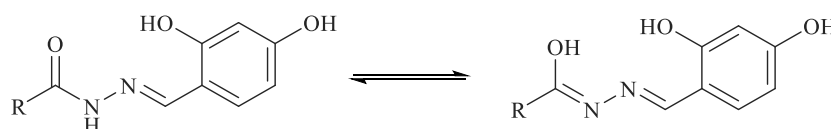


**Slika 8.** Intramolekulska vodikova veza koja omogućuje stabilizaciju *Z* izomera hidrazona zbog čega se takvi hidrazoni ispituju kao molekularni prekidači.



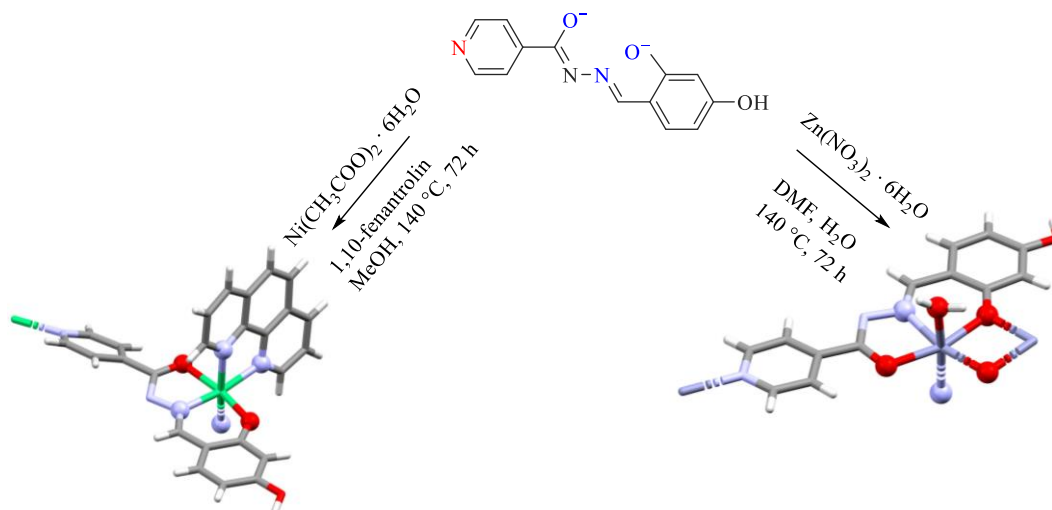
**Slika 9.** Shematski prikaz izomerizacije hidrazona protonacijom i deprotonacijom. TFA označava trifluoroctenu kiselinu. Prilagođeno prema ref. 14

Hidrazoni se najčešće pripremaju reakcijom kondenzacije aldehida i hidrazida u etanolu. Mnogi su već ispitani kao ligandi u reakcijama kompleksiranja nekih iona prijelaznih metala. Tri su moguće tautomerne forme hidrazona prikazanog na primjeru na slici 10, ali se u praksi najčešće susreću dvije. Za takve spojeve u čvrstom stanju najzastupljenija je keto forma.<sup>15,16</sup>



**Slika 10.** Najčešće forme hidrazona prikazane na primjeru derivata 2,4-dihidroksibenzaldehida korištenih u ovom radu (R = izonikotinhidrazid ili nikotinhidrazid).

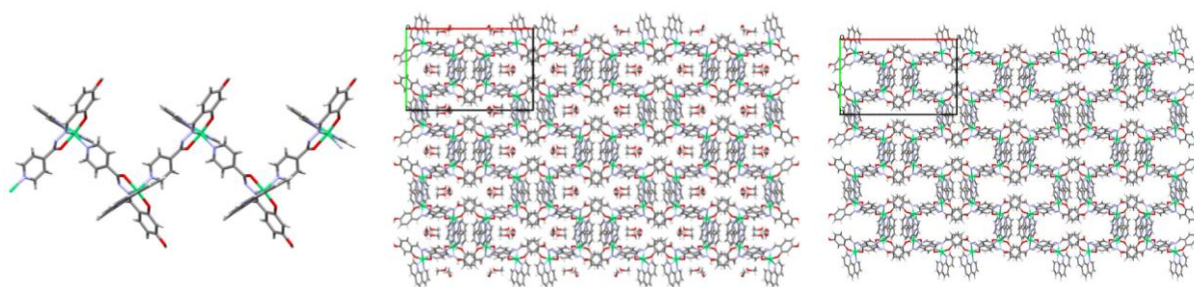
Provedena je sinteza koordinacijskih polimera izonikotinhidrazidnog derivata 2,4-dihidroksibenzaldehida sa ionima cinka i nikla (slika 11).<sup>17</sup> Ligand je na oba kationa vezan u dvostruko deprotoniranoj formi čime kompenzira naboj iona metala. U oba slučaja hidrazon je koordiniran preko *ONO* donorskih atoma na ion metala, a premoštenje ostvaruje preko atoma dušika piridinske podjedinice. Jedna od brojnih mogućnosti koordiniranja hidrazona pokazana je na primjeru cinkovog koordinacijskog polimera u kojoj ligand koordiniran na atom cinka dodatno premošćuje i preko kisika deprotonirane hidroksilne skupine.



**Slika 11.** Sinteza koordinacijskih polimera nikla i cinka s hidrazonom

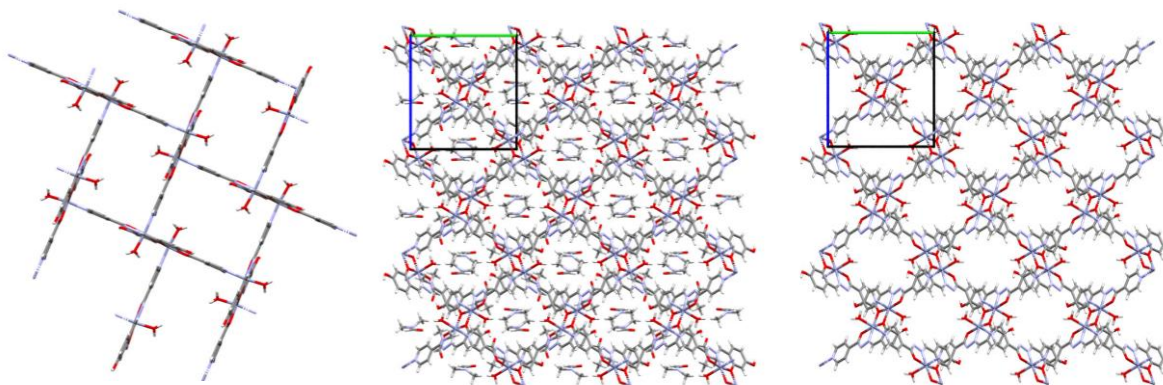
*N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazidom (u 2D strukturi hidrazona plavom bojom su označeni *ONO* donorski atomi, a crvenom premošujući atom dušika). Produkti su prikazani kao monomerne podjedinice koordinacijskih polimera, a premoštenja označena isprekidanim linijama.

Jednodimenzijski cik-cak koordinacijski polimer nikla prikazan je na slici 12. Pakiranje sintetiziranog spoja,  $[\{\text{Ni}(\text{L})(\text{phen})\} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$  ( $\text{phen} = 1,10\text{-fenantrolin}$ ,  $\text{L} =$  dvostruko deprotonirani *N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazid)), je rezultat  $\pi$ - $\pi$  slaganja lanaca i vodikovih veza između hidroksilnih skupina molekula metanola s azometinskim atomom dušika i hidroksilnom skupinom aldehidne podjedinice hidrazona.



**Slika 12.** 1D cik-cak koordinacijski polimer nikla i njegovo pakiranje duž kristalografske osi *c*. U sredini je dan prikaz solvata koji u kanalima ima molekule metanola, dok je desno dan prikaz s izostavljenim molekulama metanola zbog lakšeg uočavanja kanala.

Situacija je dosta drugačija kod koordinacijskog polimera cinka,  $[\{Zn(L)(H_2O)\} \cdot 2DMF]_n$ . Zbog već spomenutog dodatnog premoštenja preko kisika hidroksilne skupine nastaje dvodimenzijski koordinacijski polimer čije je pakiranje prikazno na slici 13.

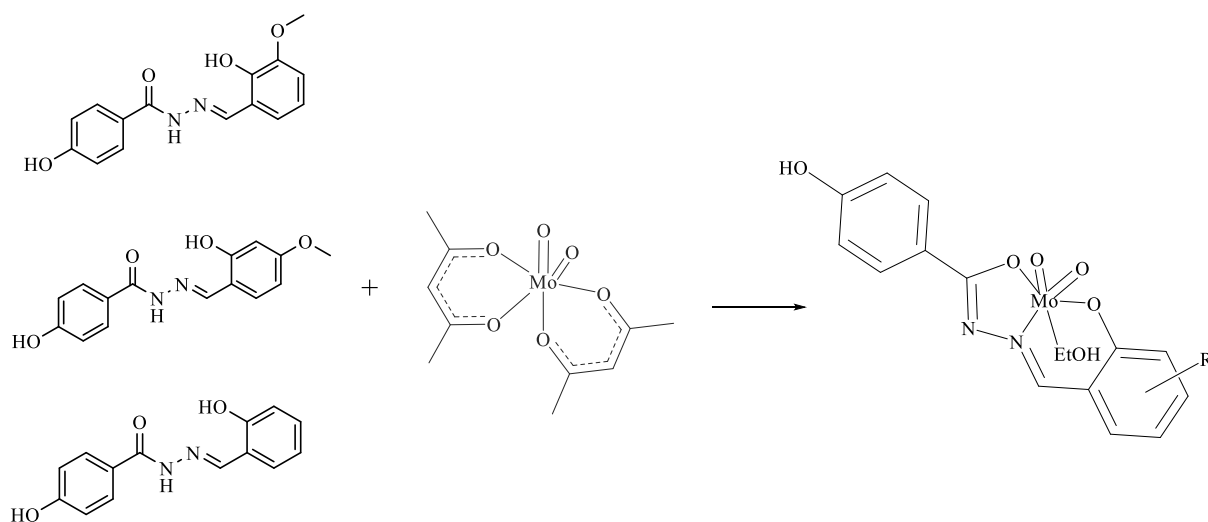


**Slika 13.** 2D koordinacijski polimer  $[\{Zn(L)(H_2O)\} \cdot 2DMF]_n$  i njegovo pakiranje duž kristalografske osi  $a$ . U sredini je dan prikaz solvata koji u kanalima ima molekule dimetilformamida, dok je desno dan prikaz s izostavljenim molekulama dimetilformamida zbog lakšeg uočavanja kanala.



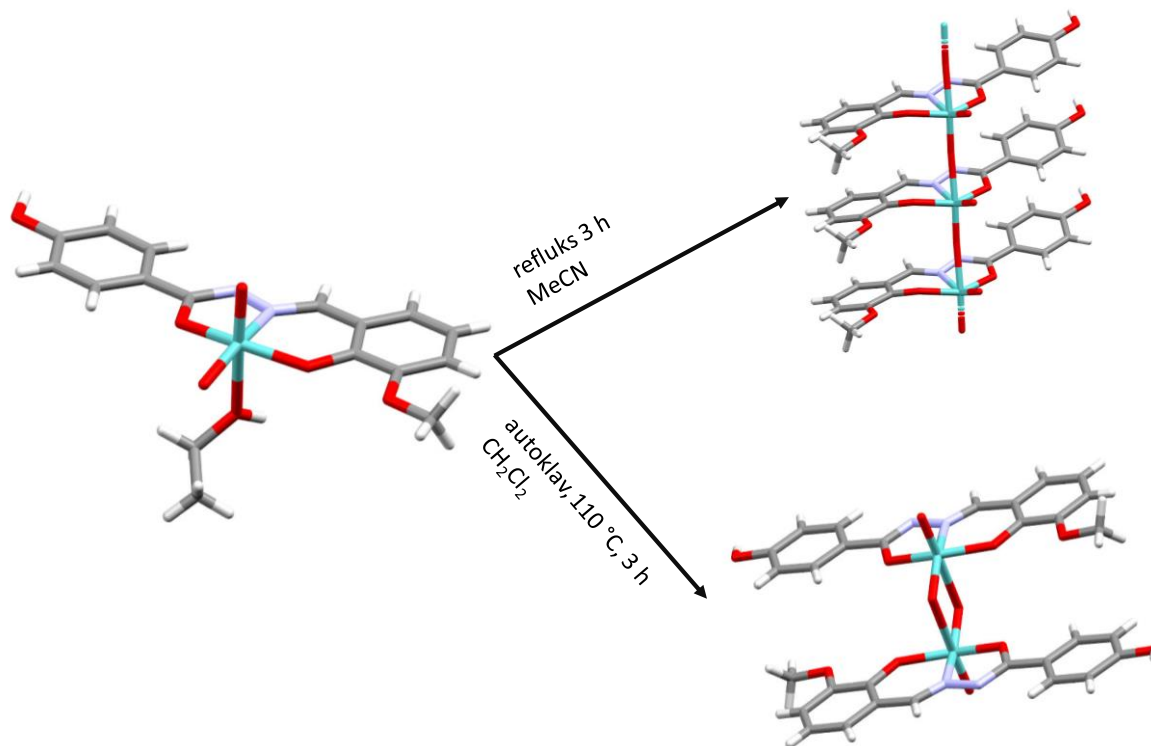
### 1.3. Hidrazonski kompleksi Mo(VI)

Reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI)) s hidrazonima prikazanim na slici 14 pripremljeni su mononuklearni kompleksi. Molibden je u sva tri kompleksa tridentatno koordiniran dvostruko deprotoniranim hidrazonima (preko *ONO* donorskih atoma) i s dva okso atoma kisika. Posljedično načinu sinteze pri čemu je kao otapalo korišten suhi etanol, oktaedarsku geometriju oko Mo upotpunjava molekula etanola.



**Slika 14.** Samoudruživanjem hidrazona i *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgre u etanolu nastaju mononuklearni kompleksi opće formule  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$  (L = dvostruko deprotonirani hidrazon).

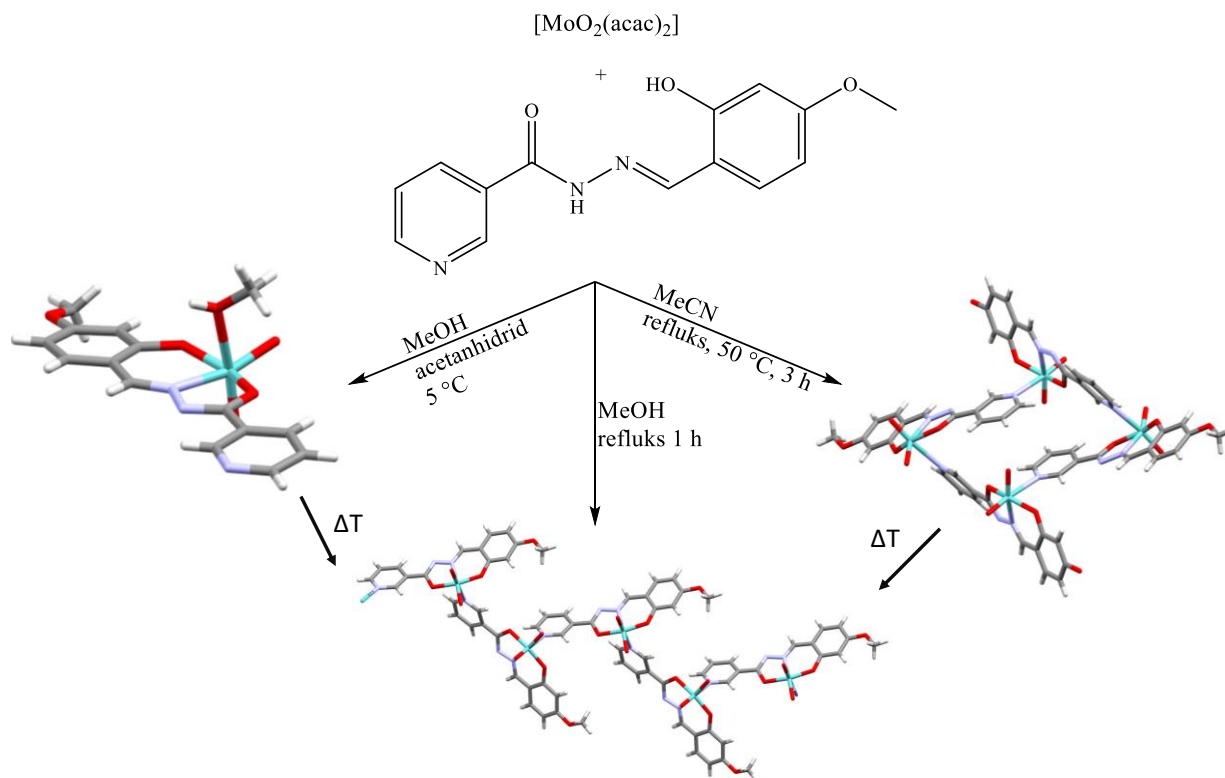
Kako bi se mononuklearni kompleksi ispitali kao građevni blokovi u sintezi kompleksnijih struktura, pripremljeni spojevi su 3 sata refluksirani u acetonitrilu. Na taj su način pripremljeni polinuklearni kompleksi koji premoštenje ostvaruju preko jednog od okso atoma kisika (slika 15). Polimer prikazan na slici kristalizira kao solvat, ali molekule acetonitrila dosta lako gubi zbog širokih kanala u strukturi. Dinuklearni spoj izoliran je tretiranjem mononuklearnog pri povišenoj temperaturi i tlaku pri čemu je kao otapalo korišten diklormetan (solvotermalno).



**Slika 15.** Strukturalna transformacija mononuklearnog kompleksa u polinuklearni i dinuklearni.

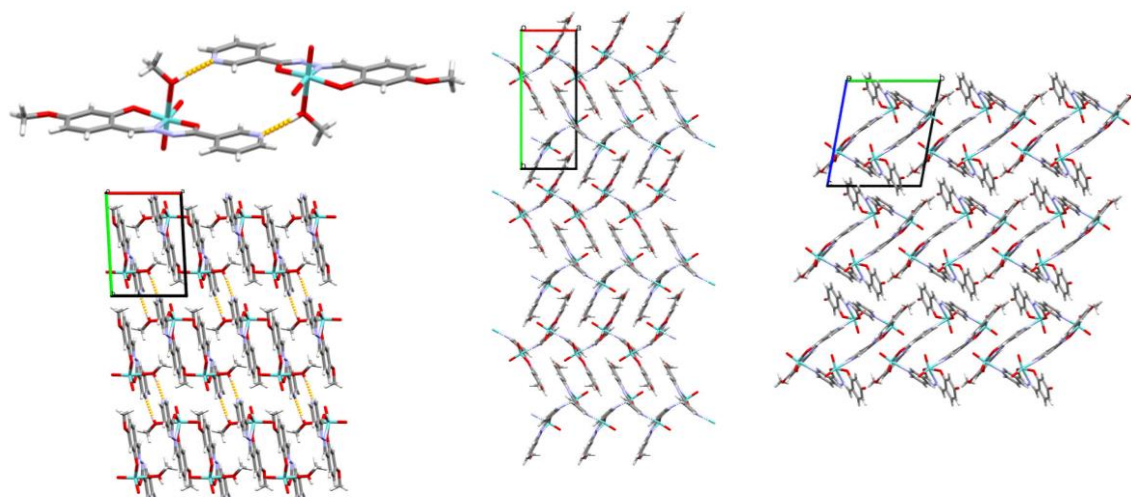
Transformacije mononuklearnih kompleksa molibdena ispitane su i njihovim zagrijavanjem u kontroliranoj atmosferi. Temperature zagrijavanja odabrane su na temelju termičke postojanosti i temperatura desolvatacije pojedinih kompleksa koje su dobivene pomoću termogravimetrijske analize. Difrakcijom rentgenskog zračenja na prahu dobivenih produkata nađeno je kako zagrijavanjem dolazi do značajne amorfizacije. Monomerni kompleks sa slike 15 zagrijavanjem je dao nesolvatirani produkt u kojem je Mo koordinacijski nezasićen što je pretpostavljeno na temelju izostanka vrpce karakteristične za O=Mo–O vibraciju ( $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>18</sup>

Samoudruživanjem 4-metoksi-2-hidroksibenzaldehidnog derivata nikotinhidrazida i dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI),  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , dobivene su mono-, tetra- i polinuklearne strukture pri čemu je opažena i pojava polimorfizma kod monomernih kompleksa s metanolom. Ligand je u sva tri kompleksa prikazana na slici 16 vezan u dvostruko deprotoniranoj formi, što je dokazano izostankom vrpce za istežanje karbonilne veze u IR spektrima spojeva. Mogućnost dvostruke deprotonacije liganda omogućila je kompenzaciju naboja  $\text{cis-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgre, a pored duljina veza određnih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu pretpostavljena je i na temelju  $^1\text{H}$  NMR spektara.<sup>19</sup>



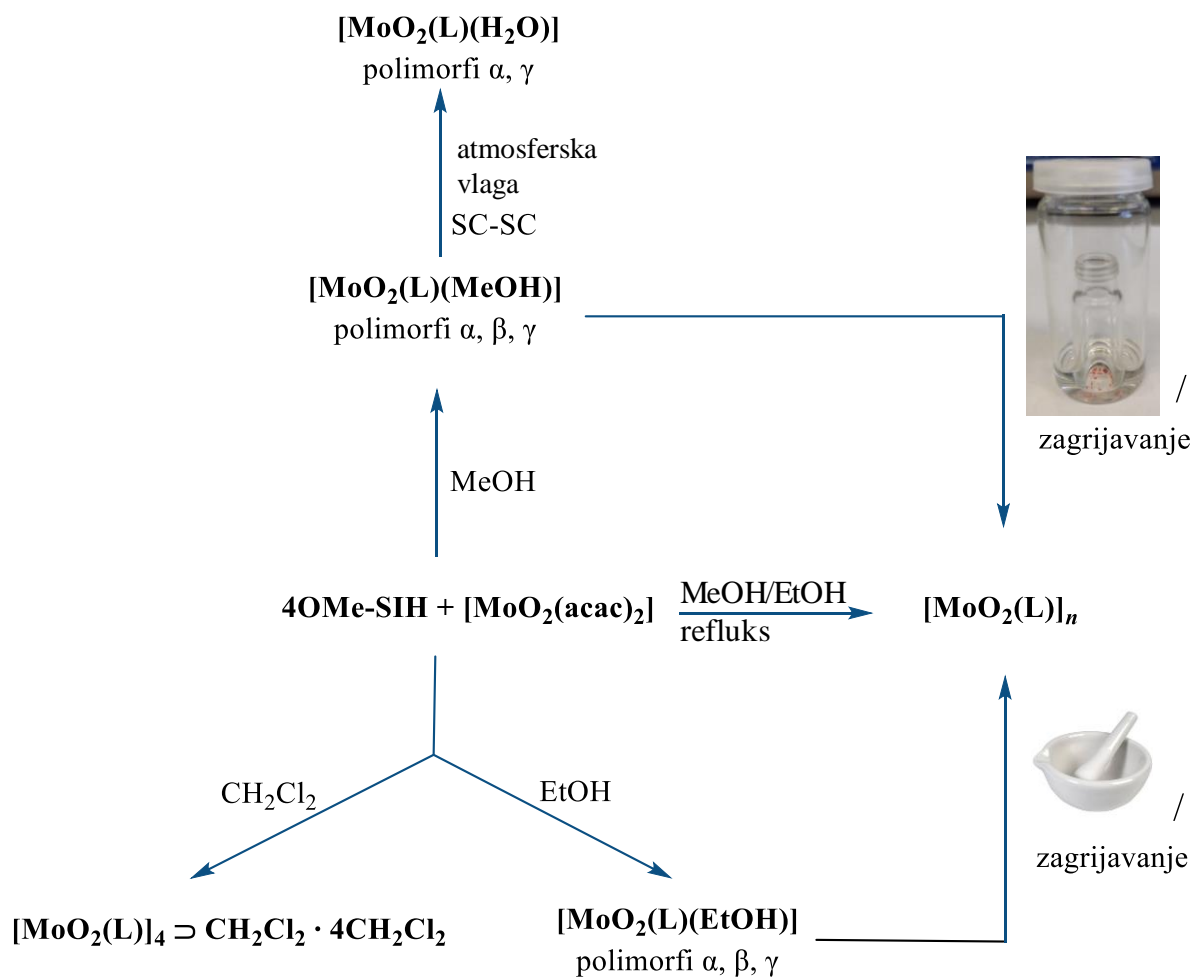
**Slika 16.** Kompleksni spojevi različite nuklearnosti priređeni iz istih građevnih blokova. Koordinacijski polimer je priređen i jednosatnim zagrijavanjem mononuklearnog i tetranuklearnog kompleksa pri 250 °C.

Oba polimorfa monomera pokazuju identičan motiv povezivanja vodikovom vezom,  $R_2^2(16)$ , prikazan na slici 17. Šesto koordinacijsko mjesto cik-cak koordinacijskog polimera zauzima atom dušika piridinske podjedinice hidrazona preko kojeg se i ostvaruje premoštenje, što je slučaj i kod tetramera. Ni kod jednog spoja pakiranje nije stabilizirano vodikovim vezama već slabim van der Waalsovima interakcijama.



**Slika 17.** Prikaz dimera nastalih povezivanjem monomera  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$  ( $\text{L}$  = dvostruko deprotonirani 4-metoksi-2-hidroksibenzaldehid nikotinhidrazid) vodikovim vezama i njihovog pakiranja (lijevo). U sredini je dan prikaz pakiranja koordinacijskog polimera, odnosno tetranuklearnog spoja desno.

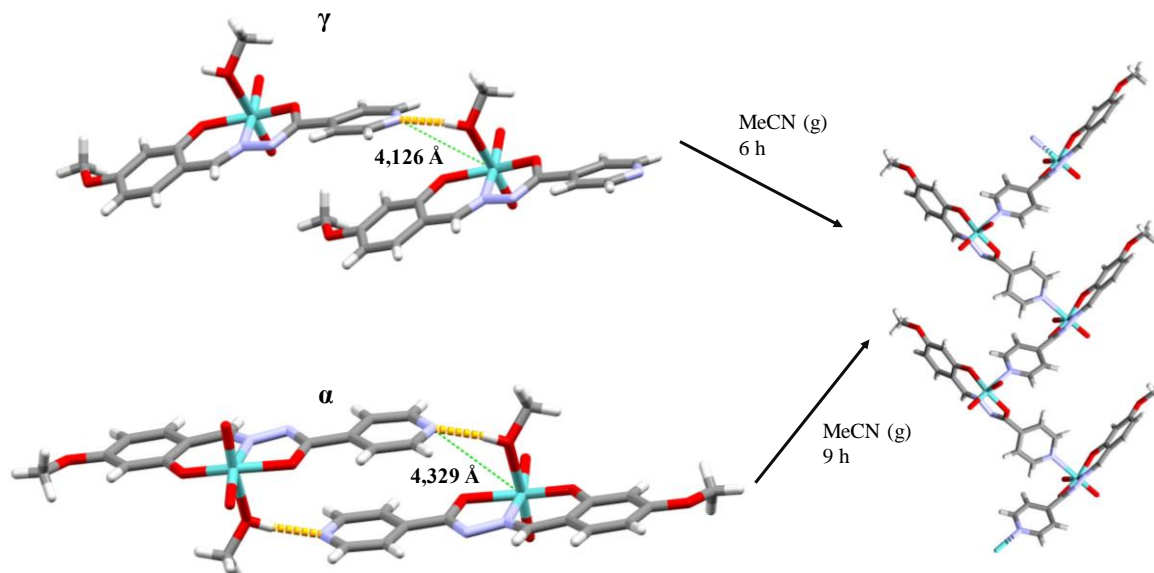
U radu u kojem je umjesto nikotinhidrazidnog korišten izonikotinhidrazidni derivat 4-metoksi-2-hidroksibenzaldehida uspješno su izolirana tri polimorfa mononuklearnog kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$  ( $\text{L}$  = 4-metoksi-2-hidroksibenzaldehid izonikotinhidrazon, 4OMe-SIH) i tri polimorfa kompleksa s etanolom,  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ .<sup>20,21</sup> Reakcije provedene u metanolu ili etanolu uz dodatak acetanhidrida/octene kiseline pri sniženim temperaturama dale su dva polimorfa monomernog kompleksa s metanolom i tri etanolna polimorfa. Treći polimorf s metanolom pripremljen je deprotoniranjem kompleksne soli  $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$  s trietilaminom (HL označava jednostruko deprotonirani ligand). Polinuklearni kompleks sintetiziran je refluksiranjem metanolne ili etanolne smjese liganda s  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , dok je tetranuklearni inkluzijski kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_4 \supset \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nastao miješanjem smjese istih građevnih blokova u diklormetanu pri sobnoj temperaturi (slika 18).



**Slika 18.** Sinteza i strukturne transformacije kompleksnih spojeva molibdena s 4-metoksi-2-hidroksibenzaldehid izonikotinhidrazonom (4OMe-SIH).

Iz metanolnih monomera se posredstvom para polarnih organskih otapala koji nisu dobri donori može pripremiti koordinacijski polimer te je nađeno da je transformacija sporija što je otapalo manje polarosti. Pored toga, opažena je brža transformacija polimorfa s manjom udajenošću između atoma molibdena jednog monomera i atoma dušika susjednog monomera koji je s prvim povezan vodikovom vezom (slika 19). Dodatno je zaključeno kako je za uspješnu strukturnu transformaciju iz monomera u polimer nužno imati povoljnu orijentaciju atoma dušika piridinske podjedinice hidrazona koja se osigurava vodikovom vezom koordiniranog otapala s atomom dušika. Zbog toga je, ako je konačni cilj implementacija kompleksa kao građevnih blokova drugih metalosupramolekulskih struktura, nužno odabrati otapalo čija će sposobnost doniranja vodikove veze biti jednaka sposobnosti prihvaćanja vodikove veze piridinskog atoma dušika.<sup>22</sup> Ako se akceptorske i donorske jakosti fino ugode, sustav će biti

„natjeran“ na povezivanje vodikovom vezom koja će pak susjedne podjedinice dovesti u blizinu i položaj pogodan za strukturnu transformaciju.



**Slika 19.** Transformacija dvaju polimorfa  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$  u isti koordinacijski polimer. Zelenom ispekidanom linijom označena je udaljenost molibdena jednog monomera do atoma dušika susjednog monomera povezanog vodikovom vezom.

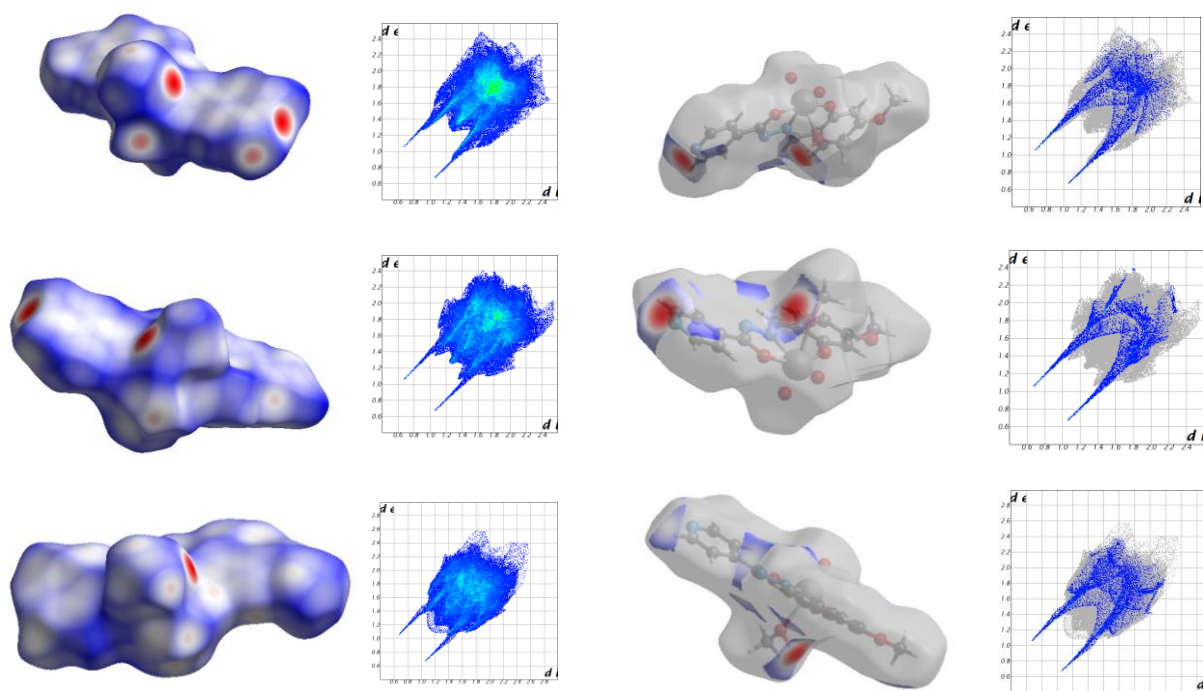
Dodatan uvid u međumolekulske interakcije moguć je uz *CrystalExplorer*<sup>23</sup> posebno koristan kod izučavanja razlika u pakiranju polimorfa (slika 20). Prikazom ovisnosti udaljenosti od točke na Hirshfeldovoj plohi do najbližeg atoma izvan volumena omeđenog plohom ( $d_e$ ) o udaljenosti iste točke na Hirshfeldovoj plohi do najbližeg atoma unutar volumena omeđenog plohom ( $d_i$ ) dobivaju se dijagrami koji su jedinstveni za molekule različitih kristalnih i molekulskih struktura. Na Hirshfeldovu plohu često se mapira normalizirana udaljenost kontakata ( $d_{\text{norm}}$ ) definirana jednadžbom:

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}$$

pri čemu  $r_i^{\text{vdW}}$  označava van der Waalsov radijus atoma unutar volumena određenog Hirshfeldovom plohom, a  $r_e^{\text{vdW}}$  van der Waalsov radijus atoma izvan volumena određenog Hirshfeldovom plohom. Crveno obojena područja plohe na koju je mapirana  $d_{\text{norm}}$  označavaju udaljenost koja je kraća od zbroja van der Waalsovih radijusa promatranih atoma izvan i unutar

volumena omeđenog Hirshfeldovom plohom. Bijela i plava redom označavaju udaljenosti veće od zbroja van der Waalsovih radijusa atoma u kontaktu.

Karakteristika vodikovih veza u ovakvim prikazima su šiljci koji su bliže ishodištu što su vodikove veze jače, dok su na Hirshfeldovoj plohi koji ima mapiranu  $d_{\text{norm}}$  one naznačene crvenom bojom (ne odnosi se samo na vodikovu vezu, ali su u izučavanim spojevima od svih jačih međumolekulskih interakcija jedino one moguće).  $\pi$ - $\pi$  slaganje se u dijagramima javlja u središtu na približnim vrijednostima za  $d_i$  i  $d_e$  od 1,8-2,0 Å, a na Hirshfeldovoj plohi je to često bijelo obojeno područje iznad/ispod aromatskog prstena. Boja na prikazima ovisnosti udaljenosti  $d_e$  o  $d_i$  predstavlja broj istih parova ( $d_e$ ,  $d_i$ ) pri čemu su crvenom bojom označena područja s velikim brojem istih parova (nema ih u primjerima na slici) dok su zelenom i plavom redom označeni oni s manjim brojem istih parova.<sup>24</sup>



**Slika 20.** Hirshfeldove plohe tri polimorfa  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$  s mapiranom  $d_{\text{norm}}$  (1. stupac, lijevo) i pripadne im ovisnosti udaljenosti  $d_e$  o  $d_i$  (2. stupac). U trećem stupcu su radi ilustracije prikazane Hirshfeldove plohe koje na sebi imaju naznačene  $d_{\text{norm}}$  vrijednosti samo za  $\text{N}\cdots\text{H}$  kontakte, a u četvrtom stupcu su na prikazima ovisnosti  $d_e$  o  $d_i$  plavom bojom označeni svi  $\text{N}\cdots\text{H}$  i recipročni  $\text{H}\cdots\text{N}$  kontakti koje jedan monomer ostvaruje sa susjednima u pakiranju.

Prilikom izlaganja  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$  atmosferskoj vlazi došlo je do reakcije zamjene liganada, a poseban značaj te reakcije je njeno odvijanje uz očuvanje jedinične kristaličnosti. Novonastali kompleks,  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ , iste je prostorne grupe pa smanjenje volumena jedinične ćelije (veća molekula metanola zamijenjena manjom molekulom vode) strukturu čini fleksibilnom.

Prethodna istraživanja hidrazonskih kompleksa molibdena(VI) pokazala su iznimnu strukturnu raznolikost dajući uvid u značaj minimalnih promjena sintetskih uvjeta na nastajanje konačnog produkta. S tim u vidu pokušavaju se steći znanja koja će na osnovu korištenih građevnih blokova i reakcijskih uvjeta pridonijeti predvidivosti strukture produkta. Kako su takvi spojevi od izuzetnog značaja zbog povećanog interesa za funkcionalnim metalosupramolekulskim materijalima radi se na razvitku novih i efikasnijih metoda njihove pripreme od jednostavnijih ka kompleksnijim strukturama. Ovakva istraživanja otkrivaju i nužne supramolekulske parametre za ostvarenje strukturnih transformacija s naglaskom na različite metode reakcija u čvrstom stanju.



## 1.4. Metode karakterizacije

### 1.4.1. Infracrvena spektroskopija

Interakcija infracrvenog (IR) zračenja i uzorka daje informacije o vibracijama molekule. Da bi došlo do interakcije zračenja i uzorka nužno je da prilikom vibracije dolazi do promjene dipolnog momenta molekule. Za klasični harmonijski oscilator energija vibracije opruge proporcionalna je konstanti sile, a obrnuto proporcionalna reduciranoj masi. Veza između dvoatomnih molekula može se aproksimirati oprugom što pruža uvid u ovisnost energije vibracije o jakosti veze i vrstama koje u njoj sudjeluju. Stoga je kvalitativne informacije o uzorku moguće prikupiti snimanjem njegovog infracrvenog spektra. Nadalje, analizom spektara sličnih uzoraka koji posjeduju iste funkcijske skupine (s naglaskom na pomak položaja apsorpcijskog maksimuma) moguće je indirektno izvesti zaključke o jakosti veza i međumolekulskim interakcijama.

### 1.4.2. Nuklearna magnetska rezonancija

Djelovanjem jakog magnetskog polja na jezgru čiji je spin različit od nula dolazi do povećanja razlike u energiji između stanja niže i više energije. Radiofrekventnim zračenjem se sustav iz stanja niže energije pobuđuje u stanje više energije nakon čega slijedi povratak u osnovno stanje uz emisiju zračenja koje se detektira. Ovisno u kakvom se kemijskom okruženju jezgra (npr.  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) nalazi apsorbirat će radiofrekventna zračenja različitih energija. Signali odsjenjenijih NMR aktivnih jezgara nalazit će se pri višim frekvencijama (veći kemijski pomaci) od zasjenjenijih. Odsjenjenje se javlja uslijed odvlačenja elektronske gustoće s proučavanih izotopa zbog blizine elektronegativnijih atoma pa jezgra od interesa „osjeća“ veće magnetsko polje nego je to slučaj kod zasjenjenih jezgara. Razlike u stanjima niže i više energije stoga su veće pa odsjenjenija jezgra apsorbira i emitira radiofrekventno zračenje većih frekvencija, a to se vidi po većem iznosu kemijskog pomaka. Proučavanjem NMR spektara stoga se može dobiti informacija o strukturi molekule.

$^1\text{H}$  NMR tehnika detektira neekvivalentne protone, tj. protone koji se nalaze u različitom kemijskom okruženju. Tako će se signali odsjenjenih protona (vezani na elektronegativan atom) nalaziti pri većim kemijskim pomacima od onih koji su zasjenjeni. Površina ispod signala predstavlja broj istovrsnih atoma vodika.

Na osnovu zastupljenosti  $^{13}\text{C}$  izotopa moguće je detektirati i neekvivalentne atome ugljika različitog multipliciteta u spoju. Jedna od metoda je  $^{13}\text{C}$  APT (eng. *attached proton test*) pri čemu je intenzitet signala CH i  $\text{CH}_3$  skupina negativan, a  $\text{CH}_2$  i C pozitivan.

COSY (eng. *correlation spectroscopy*) je dvodimenzijaska tehnika uz pomoć koje je moguće saznati koji protoni su međusobno udaljeni za dvije ili tri kemijske veze.

HMQC (eng. *heteronuclear multiple quantum coherence*) detektira međusobno povezane  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  jezgre dok HMBC (eng. *heteronuclear multiple bond correlation*) daje uvid u sprege između  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  koji su udaljeni za dvije, tri ili četiri veze.

### 1.4.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) proučava promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Provođi se u kontroliranim uvjetima koji uključuju: atmosferu i materijal posudice u kojoj se uzorak zagrijava, temperaturni interval, brzinu zagrijavanja i protok plinova. Rezultirajuća krivulja (termogram) daje kvantitativnu informaciju o masenim udjelima komponenata od kojih je uzorak sačinjen i informaciju o termičkoj stabilnosti izučavanog spoja u odabranoj atmosferi.

U slučaju spregnutih sustava, primjerice TG-IR, prikuplja se i kvalitativna informacija o uzorku posebno korisna kod ispitivanja solvata i koordinirajućih otapala. Sama analiza provodi se tako što se plinoviti produkti nastali uslijed zagrijavanja uzorka odvede u spektrofotometar gdje se analiziraju.

#### 1.4.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu (eng. *single crystal X-ray diffraction* - SCXRD) prikupljaju se refleksi na osnovu kojih se obradom podatka dolazi do parametara jedinične ćelije i položaja atoma, tj. kristalne i molekulske strukture spoja.

#### 1.4.5. Difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku

Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD, *powder X-ray diffraction*) rezultira difraktogramom praha koji je karakterističan za svaki uzorak (položaji difrakcijskih maksimuma). Smjese je lako moguće detektirati jer su difraktogrami pojedinih uzoraka aditivni zbog čega se uz poznavanje čistog difraktograma praha barem jedne faze izvode zaključci o čistoći uzorka. Ovom tehnikom moguće je doći i do podataka o veličini čestica, kao i kristalnoj i molekulskoj strukturi, no kako one nisu predmet ovog rada neće se detaljnije razmatrati.

## 2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Pretragom baze podataka *CSD* (*Cambridge Structural Database*, verzija studeni 2019.) pronađen je 2451 hidrazonski kompleksni spoj. Od spomenutog broja samo ih se 298 odnosi na komplekse molibdena. Kako bi se proširila saznanja o kompleksnim spojevima molibdena s hidrazonskim ligandima u ovome radu su sintetizirana dva hidrazona i njihovi mononuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi. Korištena su različita otapala kako bi se na osnovu supramolekulskog prepoznavanja dobile strukture različite nuklearnosti. Solvatirane strukture često su praćene poroznošću pa su pored sorpcijskih svojstava podložne i strukturnim transformacijama. S tim u vidu, praćena je stabilnost solvatiranih polinuklearnih spojeva i na osnovu nje ispitane strukturne transformacije. Pored toga, kako su se mononuklearni kompleksi s metanolom pokazali kao dobri kandidati za građevne blokove drugih kompleksnih spojeva, istražene su i njihove transformacije različitim metodama reakcija u čvrstom stanju.

Kako bi se prethodno navedeni ciljevi ostvarili bilo je nužno pripremiti jedinične kristale za određivanje kristalne i molekulske strukture produkata, a u slučajevima kada to nije bilo moguće izvesti zaključke o strukturi dobivenog produkta na osnovu drugih analitičkih metoda kao što su infracrvena i spektroskopija NMR. Informacije o potpunosti transformacija uz očuvanje kristalichnosti dobivene su difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastim uzorcima, dok je termička postojanost novih kompleksa ispitana termogravimetrijskom analizom.

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Opće napomene

Korišteni reagensi (tablica D1) su komercijalno dostupni te su upotrijebljeni bez prethodnog pročišćavanja. Dio reakcija proveden je u suhom acetonitrilu koji je dobiven sušenjem komercijalno dostupnog s  $P_2O_5$  nakon čega je predestiliran.

### 3.2. Dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI)

Dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI),  $[MoO_2(acac)_2]$ , pripremljen je prema literaturno opisanom postupku.<sup>25</sup> 3 g amonijeva heptamolibdata tetrahidrata,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , otopljeno je u 10 mL vode nakon čega je otopina zaštićena od svjetla. Otopini je dodano 4 mL pentan-2,4-diona (acetilacetona, Hacac) nakon čega je pH otopine podešen na 3,5 postepenim dodatkom 10 %-tne dušične kiseline uz snažno miješanje. Smjesa je ostavljena na tamnom mjestu 90 min nakon čega je žuti produkt ofiltriran preko Büchnerovog lijevka uz sniženi tlak, ispran dva puta s 10 mL vode i jednom s 10 mL apsolutnog etanola. Produkt je zaštićen od svjetla i posušen na zraku. Dobiveno je 3,05 g produkta uz iskorištenje od 55 %.

### 3.3. Tetrabutilamonijev oktamolibdat

Tetrabutilamonijev oktamolibdat, (TBAO,  $[(C_4H_9)_4N]_4[Mo_8O_{26}]$ ), je uz modifikacije pripremljen prema postupku opisanom u literaturi.<sup>26</sup> 2,5 g natrijeva molibdata dihidrata,  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ , otopljeno je u 6 mL vode nakon čega je kroz 2 min u otopinu postepeno dodano 2,6 mL klorovodične kiseline ( $c = 6 \text{ mol dm}^{-3}$ ) uz snažno miješanje na magnetskoj miješalici. U tako pripremljenu otopinu, uz snažno miješanje, dodana je otopina tetrabutilamonijeva bromida (1,7 g soli u 5 mL vode). Odmah je nastala bijela suspenzija koju se je dodatnih 10 min snažno miješalo na magnetskoj miješalici. Nastali bijeli talog ofiltriran je preko lijevka srednje poroznosti uz sniženi tlak nakon čega je redom ispiran s 10 mL: vode, etanola, acetona i etera. Postupak ispiranja ponovljen je još jednom. Produkt osušen na zraku ( $m = 2,57 \text{ g}$ ) je prekrizaliziran tako što je otopljen u dimetilformamidu (1,3 mL

dimetilformamida na 0,1 g produkta) i otopina ostavljena pri sobnoj temperaturi da polako isparava. Za nekoliko dana nastali su transparentni bezbojni kristali ( $m = 2,21$  g,  $\eta = 79$  %) koji su ofiltrirani i osušeni na zraku.

### 3.4. Priprava liganada

#### 3.4.1. $N'$ -(2,4-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazid

U okruglu tikvicu od 250 mL redom je dodano 0,69 g 2,4-dihidroksibenzaldehida, 0,69 g izonikotinhidrazida i 150 mL apsolutnog etanola. Smjesa je zagrijavana uz refluks 3 sata nakon čega je bistra žuta otopina ostavljena na zraku pri sobnoj temperaturi da polagano isparava.<sup>27</sup> Nakon dva dana dobiveni su žuti kristali  $N'$ -(2,4-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazida,  $\mathbf{H_2L^1}$ , koji su ofiltrirani ( $m = 1,00$  g), a filtrat je uz zagrijavanje i sniženi tlak uparen na trećinu volumena. Dodatna količina produkta iskristalizirala je nakon nekoliko dana (0,16 g). Iskorištenje reakcije je 90 %.

Monohidrat,  $\mathbf{H_2L^1} \cdot \mathbf{H_2O}$ , pripravljen je tako što je pomiješano 0,69 g 2,4-dihidroksibenzaldehida, 0,69 g izonikotinhidrazida i 150 mL 96 %-tnog etanola. Smjesa je refluksirana 3 sata uz povremeno miješanje nakon čega je nastala otopina ostavljena na zraku pri sobnoj temperaturi da polako isparava. Nakon nekoliko dana nastali su žuti kristali  $\mathbf{H_2L^1}$  koji su ofiltrirani ( $m = 1,00$  g). Filtrat je uz zagrijavanje i sniženi tlak uparen na trećinu volumena. Nakon nekoliko dana iskristalizirao je  $\mathbf{H_2L^1} \cdot \mathbf{H_2O}$  (0,15 g). Produkt je posušen na zraku pri sobnoj temperaturi nakon čega je analiziran.

#### 3.4.2. $N'$ -(2,4-dihidroksibenziliden)nikotinhidrazid

U okruglu tikvicu od 250 mL dodano je 0,69 g 2,4-dihidroksibenzaldehida, 0,69 g nikotinhidrazida i 150 mL apsolutnog etanola. Smjesa je zagrijavana uz refluks 3 sata nakon čega je bistra svjetlosmeđa otopina ostavljena na zraku pri sobnoj temperaturi da polagano isparava.<sup>27</sup> Nakon dva dana dobiven je svjetlorozi prah ( $m = 1,07$  g)  $N'$ -(2,4-dihidroksibenziliden)nikotinhidrazida,  $\mathbf{H_2L^2}$ , koji je ofiltriran, a filtrat je uz zagrijavanje i sniženi tlak uparen na trećinu volumena. Dodatna količina produkta iskristalizirala je nakon nekoliko dana (0,09 g). Iskorištenje reakcije je 90 %.

Hidrat,  $\text{H}_2\text{L}^2 \cdot 0,4 \text{ H}_2\text{O}$ , pripremljen je tako što je pomiješano 0,69 g 2,4-dihidroksibenzaldehida, 0,69 g nikotinhidrazida i 150 mL 96 %-tnog etanola. Smjesa refluksirana 3 sata uz povremeno miješanje nakon čega je ostavljena na zraku pri sobnoj temperaturi da polako isparava. Nakon nekoliko dana nastali su igličasti bež kristali koji su ofiltrirani ( $m = 0,82 \text{ g}$ ). Filtrat je u dva navrata u razmaku od 4 dana uz zagrijavanje i sniženi tlak uparen na trećinu volumena. Dodatna količina produkta iskristalizirala je nakon nekoliko dana (0,29 g). Produkt je posušen na zraku pri sobnoj temperaturi nakon čega je analiziran kao  $\text{H}_2\text{L}^2 \cdot 0,4 \text{ H}_2\text{O}$ . Iskorištenje reakcije je 84 %.

### 3.5. Priprava koordinacijskih polimera

#### 3.5.1. Priprava $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$ (**1**)

U okruglu tikvicu od 100 mL dodano je 0,025 g liganda (0,097 mmol) i 40 mL acetonitrila. Blijedožutoj suspenziji nastaloj tretiranjem smjese u ultrazvučnoj kupelji dodan je  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,032 g, 0,098 mmol). Reakcijska smjesa je uz povremeno miješanje refluksirana 3 sata pri čemu je na hladilo bila postavljena klor-kalcijeva cijev. Nedugo nakon početka zagrijavanja nastali su narančasti kristali **1** (slika D1) koji su naredni dan ofiltrirani i posušeni na zraku ( $m = 0,035 \text{ g}$ ,  $\eta = 94 \%$ ).

#### 3.5.2. Priprava $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^1)\} \cdot x(\text{aceton})]_n$ (**1'** · **x(aceton)**) i $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^1)\} \cdot \text{aceton}]_n$ (**1'** · **aceton**)

U Erlenmeyerovu tikvicu od 100 mL dodano je 0,027 g (0,105 mmol)  $\text{H}_2\text{L}^1$  i 40 mL acetona. Blijedožutoj suspenziji nastaloj tretiranjem smjese u ultrazvučnoj kupelji dodan je  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,033 g, 0,101 mmol). Tikvica je začepljena parafilmom, zaštićena od svjetla i stavljena na tresilicu 3 h, pri 200 rpm. Nakon završetka miješanja na parafilmu je probušena sitna rupica, a bistra žuta otopina je ostavljena da polako isparava zaštićena od svjetla. Sljedeći dan je bistra žuta otopina uparena uz sniženi tlak na približno polovinu volumena nakon čega je začepljena. Nakon 3 dana izolirana je smjesa produkata **1' · x(aceton)** i **1' · aceton** koja je ofiltrirana i posušena na zraku pri sobnoj temperaturi. Pretpostavljeno je kako tijekom sušenja dolazi do transformacije narančastih kristala **1' · aceton** u crveni neprozirni produkt, a crvenonarančasti kristali **1' · x(aceton)** su stabilni.

### 3.5.3. Priprava $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ (**2 $\alpha$** )

U okruglu tikvicu od 100 mL dodano je 0,025 g liganda (0,097 mmol) i 40 mL acetonitrila. Bijeloj suspenziji nastaloj tretiranjem smjese u ultrazvučnoj kupelji dodan je  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,032 g, 0,098 mmol). Reakcijska smjesa je uz povremeno miješanje refluksirana 3 sata pri čemu je na hladilo bila postavljena klor-kalcijeva cijev. Nedugo nakon početka zagrijavanja nastao je smeđi talog **2 $\alpha$** , koji je naredni dan ofiltriran i posušen na zraku ( $m = 0,030$  g  $\eta = 81$  %).

### 3.5.4. Priprava $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ (**2 $\beta$** )

U okruglu tikvicu od 100 mL redom su dodani **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>** (0,026 g, 0,101 mmol),  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,033 g, 0,101 mmol) i 40 mL suhog acetonitrila. Smjesa je uz povremeno miješanje refluksirana 3 sata pri čemu je na hladilo bila postavljena klor-kalcijeva cijev. Nedugo nakon početka zagrijavanja nastali su narančasti kristalići **2 $\beta$**  (slika D1) koji su sljedeći dan ofiltrirani i posušeni na zraku ( $m = 0,010$  g,  $\eta = 26$  %).

### 3.5.5. Priprava $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^2)\} \cdot \text{aceton}]_n$ (**2' · aceton**)

U okruglu tikvicu od 100 mL redom je dodano 0,026 g **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>** (0,101 mmol), 40 mL acetona i 0,033 g  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ . Smjesa je refluksirana 3 h uz povremeno miješanje. Manje od jednog sata nakon početka refluksiranja sve se otopilo. Po završetku refluksiranja tikvica sa žutom otopinom iznad male količine neidentificirnog bijelog taloga je začepljena parafilmom. Nakon 4 dana uočeni su prozirni narančasti kristali produkta **2' · aceton** koji su ofiltrirani i posušeni u ledenici iznad kalcijevog klorida ( $m = 0,023$  g,  $\eta = 52$  %).



### 3.6. Priprava kompleksa opće formule $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$

#### 3.6.1. Priprava $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$ (**1a**, forma I)

Pripravljena je suspenzija 0,026 g  $\text{H}_2\text{L}^1$  (0,101 mmol) u 40 mL acetonitrila. Zatim je dodano 0,028 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  (0,013 mmol) te je reakcijska smjesa refluksirana 3 sata uz povremeno miješanje. Po završetku refluksiranja odfiltrirano je malo bijelog taloga, a otopina je ostavljena da polako isparava. Nakon nekoliko dana odfiltrirana je smjesa rekristaliziranog liganda i neidentificiranog crvenog produkta, a filtrat je začepljen. Mala količina narančastog kompleksa,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$  (**1a** forma I), izolirana je drugom filtracijom reakcijske smjese mjesec dana nakon sinteze (slika D2).

#### 3.6.2. Priprava $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$ (**2a**)

0,026 g  $\text{H}_2\text{L}^2 \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}$  (0,098 mmol) je djelomično otopljeno u 40 mL acetonitrila uz ultrazvučnu kupelj nakon čega je u suspenziju dodano 0,027 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  (0,013 mmol). Reakcijska smjesa začepljena je parfilmom i stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Po završetku miješanja otopina je ostavljena na zraku da polako isparava. Sljedeći dan odfiltrirano je malo neidentificiranog bijelog taloga te je filtrat ponovo ostavljen da polako isparava. Nakon nekoliko tjedana nastala je mala količina crvenih sraslaca  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$  (**2a**).

#### 3.6.3. Priprava kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ (**1a** forma II i **2a**) tekućinski potpomognutim mljevenjem

Reakcije su provedene na mlinu *Retsch* MM200 u teflonskim posudicama volumena 12,5 mL s jednom teflonskom kuglicom promjera 8 mm. U teflonsku posudicu dodano je 0,013 g (0,05 mmol)  $\text{H}_2\text{L}$ , 0,016 g (0,05 mmol)  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i 30  $\mu\text{L}$  vode. Smjesa je mljevena 30 min, a frekvencija je bila 25 Hz. Produkti su nakon mljevenja prebačeni u eksikator iznad vode i analizirani odmah i nakon 12 dana stajanja u eksikatoru. Dobiveni su produkti **1a** forma II i **2a**.

### 3.7. Priprava kompleksa opće formule $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$

#### 3.7.1. Priprava $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ (**1b**)

U Erlenmeyerovu tikvicu od 100 mL dodani su redom  $\text{H}_2\text{L}^1$  (0,064 g, 0,250 mmol) i 20 mL MeOH. Smjesa je tretirana u ultrazvučnoj kupelji 10 min pri čemu je došlo do djelomičnog otapanja liganda i nastanka blijedožute suspenzije. Blijedožutoj suspenziji potom je postepeno, uz miješanje, dodano 200  $\mu\text{L}$  koncentrirane octene kiseline nakon čega je ohlađena na 0 °C. Ohlađenoj smjesi dodan je  $[(\text{Bu})_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  (0,069 g, 0,032 mmol) što je uzrokovalo trenutačni nastanak intenzivnog žutog obojenja matičnice. Tako pripravljena reakcijska smjesa začepljena je parafilmom i bez miješanja ostavljena pri sobnoj temperaturi. Igličasti narančasti kristali  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  (**1b**) su sljedeći dan odfiltrirani i posušeni u ledenici iznad kalcijevog klorida ( $m = 0,080$  g,  $\eta = 77$  %).

#### 3.7.2. Priprava $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ (**2b**)

U Erlenmeyerovu tikvicu od 100 mL dodani su redom  $\text{H}_2\text{L}^2$  (0,064 g, 0,250 mmol) i 20 mL MeOH. Smjesa je tretirana u ultrazvučnoj kupelji 10 min pri čemu je došlo do djelomičnog otapanja liganda i nastanka suspenzije. Blijedožutoj suspenziji potom je postepeno, uz miješanje, dodano 200  $\mu\text{L}$  koncentrirane octene kiseline nakon čega je ohlađena na 0 °C. Ohlađenoj smjesi dodan je  $[(\text{Bu})_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  (0,069 g, 0,032 mmol) što je uzrokovalo trenutačni nastanak intenzivnog žutog obojenja otopine iznad neizreagiranih reaktanata. Tako pripravljena reakcijska smjesa začepljena je parafilmom i bez miješanja ostavljena pri sobnoj temperaturi. Crveni sraslaci  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  (**2b**) su sljedeći dan odfiltrirani i posušeni u ledenici iznad kalcijevog klorida. Dobiveno je 0,095 g produkta ( $\eta = 90$  %).

### 3.8. Strukturne transformacije koordinacijskog polimera

#### 3.8.1. Uranjanje kristala koordinacijskih polimera $\mathbf{1' \cdot x(aceton)}$ i $\mathbf{2' \cdot aceton}$ u acetonitril

Nekoliko jediničnih kristala  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^2)\} \cdot \text{aceton}]_n$  ( $\mathbf{2' \cdot aceton}$ ) posušenih u ledenici iznad kalcijevog klorida stavljeno je u staklenu bočicu s 2 mL acetonitrila. Bočica je začepljena čepom i parafilmom i ostavljena da stoji 2 mjeseca pri čemu je koji put blago promiješana. Tijekom stajanja došlo je transformacije prozirnih u neprozirne crvene kristale nesolvatiranog polimera  $\mathbf{2\beta}$ . Isto je napravljeno i za sraslace  $\mathbf{1' \cdot x(aceton)}$  međutim do promjene nije došlo.

### 3.9. Strukturne transformacije monomernih kompleksa s metanolom

#### 3.9.1. Supstitucija metanola vodom metodom starenja

Nakon što su osušeni, produkti  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  ( $\mathbf{1b}$ ) i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  ( $\mathbf{2b}$ ) prebačeni su na satno stakalce i stavljani u eksikator iznad vode. Transformacija spoja  $\mathbf{1b}$  u spoj  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\mathbf{1a}$ ) (forma II) odvila se u roku 24 sata, dok je za transformacija  $\mathbf{2b}$  u  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\mathbf{2a}$ ) bilo potrebno više od dva tjedna.

#### 3.9.2. Transformacija metanolnih kompleksa u suhom acetonitrilu

Kompleksi  $\mathbf{1b}$  (0,082 g) i  $\mathbf{2b}$  (0,047 g) su nakon jednodnevnog sušenja u ledenici iznad kalcijevog klorida stavljani u okruglu tikvicu od 50 mL nakon čega je dodano 20 mL suhog acetonitrila. Smjese su začepljene i stavljene u eksikator iznad kalcijevog klorida i tako ostavljene dva mjeseca. Spoj  $\mathbf{1b}$  transformirao se u spoj  $\mathbf{1a}$  (forma II), dok produkt nastao transformacijom  $\mathbf{2b}$  najviše odgovara  $\mathbf{2a}$ .

## 3.10. Instrumentne metode analize

### 3.10.1. Infracrvena spektroskopija

IR spektri snimljeni metodom prigušene totalne refleksije (ATR) u području valnih brojeva  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  na *Perkin Elmer Spectrum Two* FTIR spektrometru s dijamantnim dodatkom. Podaci su vizualizirani programom *OMNIC 9* kao ovisnost transmitancije uzorka o valnom broju.

### 3.10.2. Nuklearna magnetska rezonancija

Spektri NMR snimljeni su pri 298 K na uređaju *Bruker Avance III HD 400* spektrometru frekvencije 400 MHz pri čemu je kao otapalo korišten  $\text{DMSO-}d_6$ , a kao unutrašnji standard tetrametilsilan. Podaci su obrađeni programima *Spectrus* i *TopSpin 3.6.2*.

### 3.10.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza rađena je na uređajima *Mettler Toledo TG/DSC 3+ Stare System* i *Mettler-Toledo TGA/SDTA851e*. U prvom slučaju korišteni su lončići od  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a u drugom aluminijski. Analize su provedene u struji kisika pri čemu je protok plina bio  $200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ , a brzina zagrijavanja  $10\text{ K min}^{-1}$ . FT-IR spektrometar u kojem su analizirani plinoviti produkti raspada bio je *Thermo Fischer Nicolet iS50*. Podaci su analizirani programima *Star<sup>c</sup> 16.20* i *OMNIC*.

### 3.10.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difraktogrami prahova prikupljeni su na uređaju *Phillips X'Change* Bragg-Brentano geometrije koristeći  $\text{CuK}_\alpha$  zračenje. Usitnjeni uzorak nanesen je na nosač od silicija i analiziran u kutnom području  $2\theta = 5\text{--}40^\circ$  s korakom od  $0,03^\circ$  uz vrijeme zadržavanja od 1,5 s. Podaci su prikupljeni koristeći *X'Pert* programski paket i vizualizirani programom *Diffraction WD<sup>25</sup>*. Difraktogrami su prikazani kao ovisnosti relativnog intenziteta difrakcijskih maksimuma o kutu  $2\theta$ .

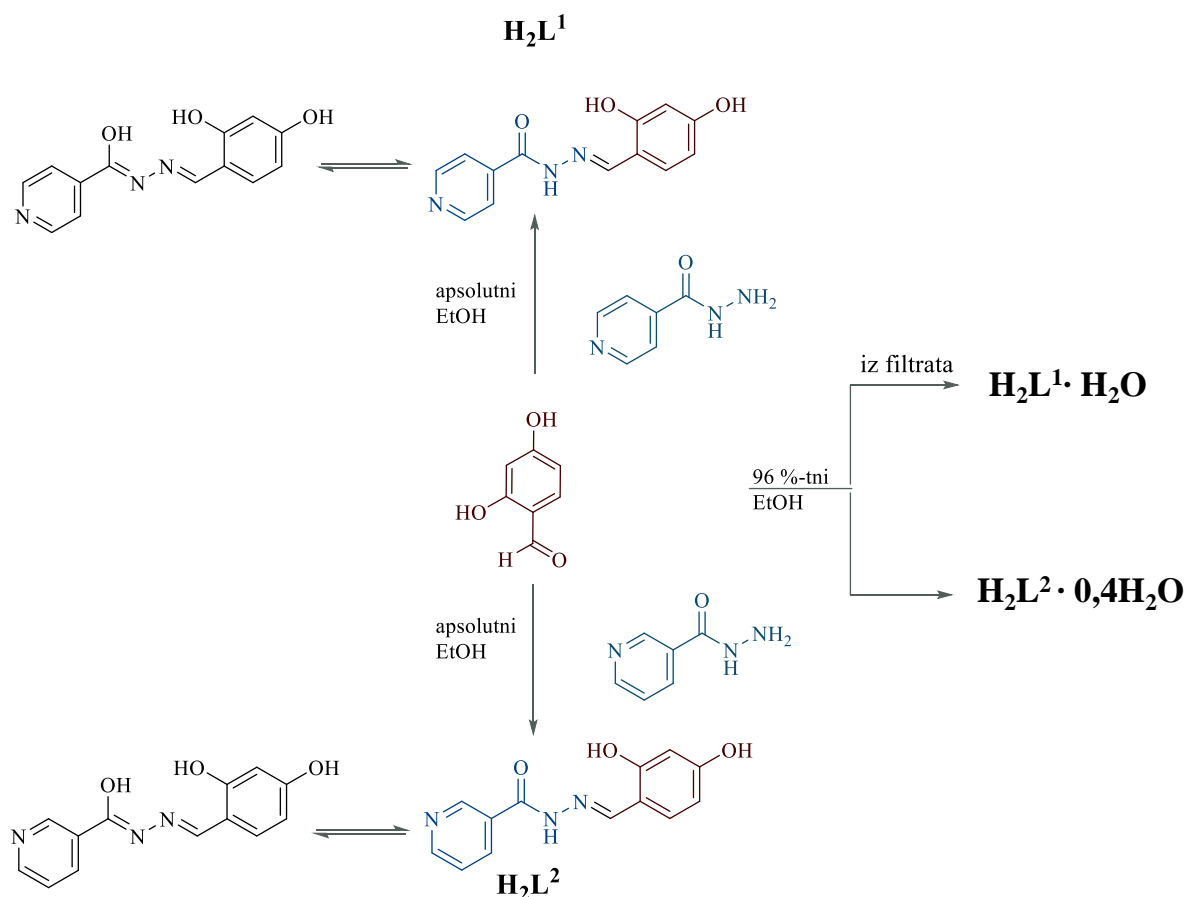
### 3.10.5. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Difrakcija rentgenskih zraka na monokristalu provedena je na *Oxford Diffraction Xcalibur 3* CCD difraktometru uz  $\text{MoK}_\alpha$  zračenje ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) i grafitni monokromator.. Kristalne i molekulske strukture određene su u Zavodu za opću i anorgansku kemiju. Slike su izrađene koristeći *Mercury* i *CrystalExplorer*.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza i karakterizacija liganada

Reakcijom ekvimolarnih količina hidrazida i aldehida u apsolutnom etanolu izolirani su ligandi  $\mathbf{H_2L^1}$  i  $\mathbf{H_2L^2}$  u gotovo kvantitativnim količinama. Reakcija u kojoj je kao otapalo korišten 96 %-tni etanol je u slučaju  $\mathbf{H_2L^1}$  kao prvi produkt dala  $\mathbf{H_2L^1}$  dok je iz filtrata iskristalizirao  $\mathbf{H_2L^1 \cdot H_2O}$ . Sinteza drugog liganda u 96 %-tnom etanolu odmah je dala hidrat za koji je moguće da odmah po izolaciji gubi dio vode i daje  $\mathbf{H_2L^2 \cdot 0,4 H_2O}$  (slika 21).

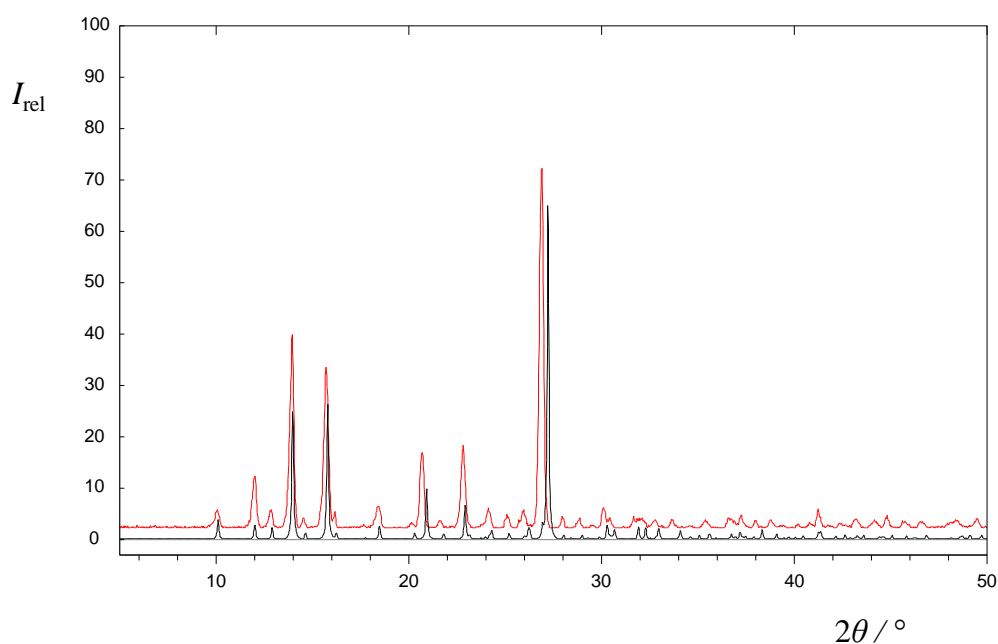


**Slika 21.** Shematski prikaz sintetiziranih hidrazona i tautomerije.

Ligandi su okarakterizirani uz pomoć spektroskopskih metoda IR i NMR, termogravimetrijskom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na prahu. Monohidrat hidrazona  $\mathbf{H_2L^1 \cdot H_2O}$  je potvrđen usporedbom izmjerene difraktograma praha s računatim

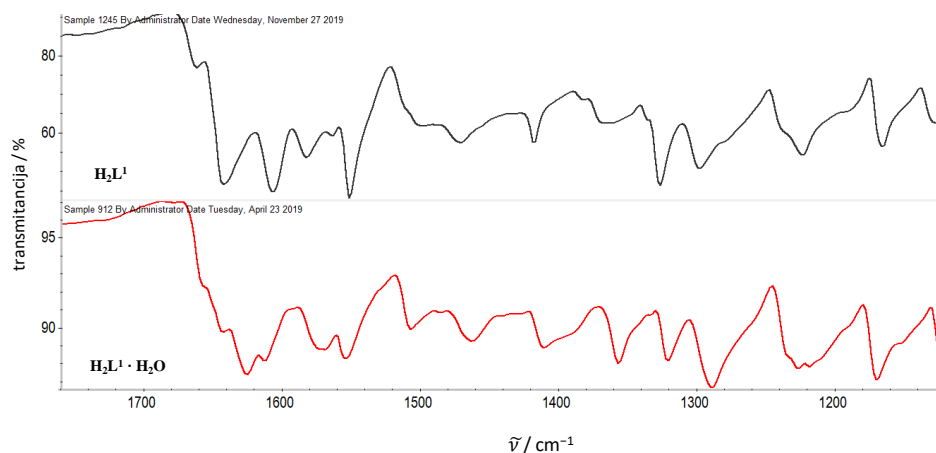
difraktogramom spoja pronađenog u bazi podataka *CSD* (refcode ATEXOO) što je prikazano na slici 22.

Formula hidrata  $\mathbf{H_2L^2} \cdot 0,4 \mathbf{H_2O}$  pretpostavljena je na temelju termograma (slika D36, tablica D2), a da se radi o vodi, ne etanolu, zaključeno je na temelju toga što termogram  $\mathbf{H_2L^2}$  ne pokazuje prisustvo kristalizacijskog etanola (prvi korak raspada počinje pri 267 °C, kod hidrata taj korak počinje pri 281 °C). Termogravimetrijska analiza pokazala je odsustvo kristalizacijskog otapala i za  $\mathbf{H_2L^1}$  kod kojeg raspad počinje pri 279 °C (slika D34).



**Slika 22.** Usporedba računatog (ATEXOO, crno) i izmjerenog (crveno) difraktograma praha  $\mathbf{H_2L^1} \cdot \mathbf{H_2O}$

Na osnovu ATR metode IR spektroskopije čvrstom  $\mathbf{H_2L^1}$  pretpostavljena je keto forma hidrazona. Apsorpcijski maksimum pri  $1663 \text{ cm}^{-1}$  pripisan je vibraciji veze  $\text{C}=\text{O}$  (tablica 1) dok se ista vibracija kod  $\mathbf{H_2L^1} \cdot \mathbf{H_2O}$  nalazi kao rame kod  $1659 \text{ cm}^{-1}$ . Dodatna potvrda je sličnost IR spektara navedenih spojeva prikazana na slici 23 na kojoj je dodatno prikazan spektar keto forme monohidrata, čija je struktura određena i rentgenskom strukturnom analizom.



Slika 23. Uvećani prikaz IR spektara spojeva  $\mathbf{H_2L^1}$  (sivo) i  $\mathbf{H_2L^1 \cdot H_2O}$  (crveno).

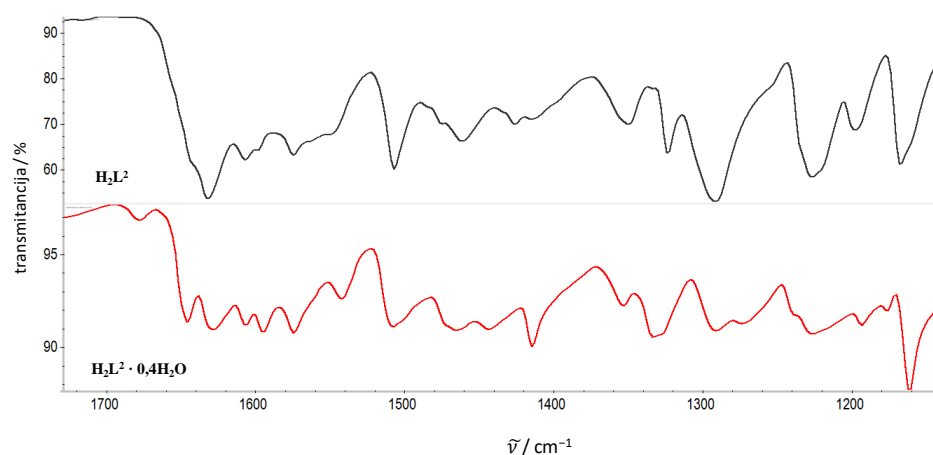
Tablica 1. Odabrani apsorpcijski maksimumi  $\mathbf{H_2L^1}$  i kompleksa u kojima je ligand.

vibracija	$\mathbf{H_2L^1}$	<b>1</b>	<b>1' · x(aceton)</b>	<b>1a forma I</b>	<b>1a forma II</b>	<b>1b</b>
C=O	1663 <sup>sh</sup>	–	1719	–	–	–
C=N <sub>py</sub>	1643	1614	1613	1613	1612	1619
C=N <sub>imin</sub>	1607	1599	1598	1592	1594	1586
C=C						
C–OH	1224	1231	1231	1230	1235	1234
C–O <sub>MeOH</sub>	–	–	–	–	–	1012
{MoO <sub>2</sub> }	–	933	933	935	937	938
	–	894	885	907	915	910

\* C–O (MeOH) = 1023 cm<sup>-1</sup>, C=O (aceton) = 1711 cm<sup>-1</sup>

Prisustvo keto forme kod  $\mathbf{H_2L^2}$  (tablica 2, slika 24) potvrđeno je istezanjem karbonilne skupine pri  $\approx 1659$  cm<sup>-1</sup> podvučeno pod široki apsorpcijski maksimum u rasponu od 1678 cm<sup>-1</sup> do 1528 cm<sup>-1</sup> (IR spektri svih spojeva zasebno su prikazani u dodatku). Zbog prisustva jasno razlučenih vrpca pri 1679 cm<sup>-1</sup> (C=O) i 3230 cm<sup>-1</sup> (N–H) za  $\mathbf{H_2L^2 \cdot 0,4H_2O}$  zaključeno je da se radi o keto formi.





**Slika 24.** Uvećani prikaz IR spektara spojeva  $\mathbf{H_2L^2}$  (sivo) i  $\mathbf{H_2L^2 \cdot 0,4H_2O}$  (crveno)

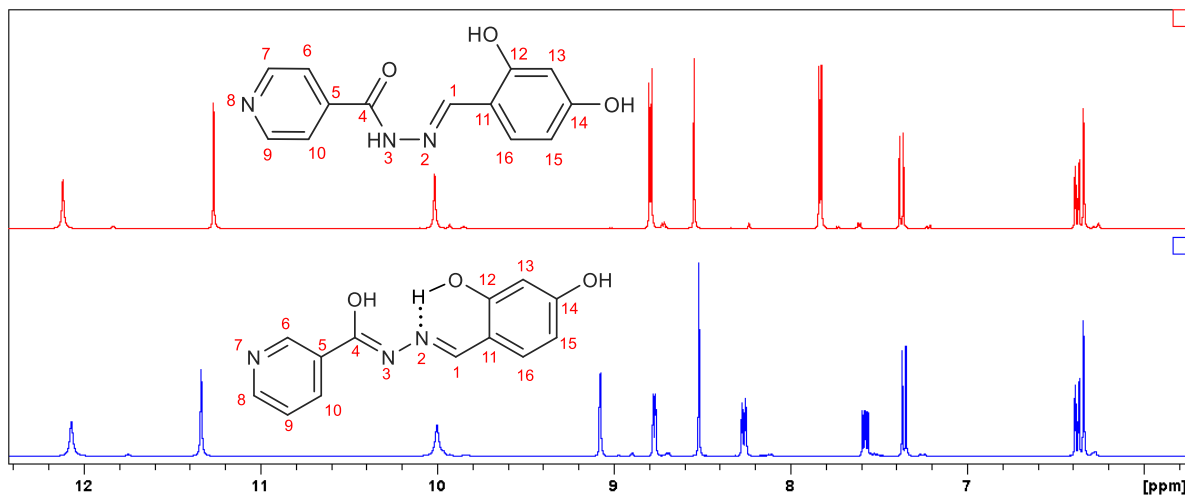
**Tablica 2.** Odabrani apsorpcijski maksimumi  $\mathbf{H_2L^2}$  i kompleksa u kojima je ligand

vibracija	$\mathbf{H_2L^2}$	$\mathbf{2\alpha}$	$\mathbf{2\beta}$	$\mathbf{2' \cdot acetone}$	$\mathbf{2a}$	$\mathbf{2b}$
C=O	1659	–	–	1692	–	–
C=N <sub>py</sub>	1633	1597	1602	1605	1596	1600
C=N <sub>imin</sub>	1608	1577	1585 <sup>sh</sup>	1592	1583	1588
C=C						
C–OH	1228	1235	1223	1227	1226	1216
C–O <sub>MeOH</sub>	–	–	–	–	–	1017
{MoO <sub>2</sub> }	–	943	934	927	937	929
	–	923	922	903	890	888

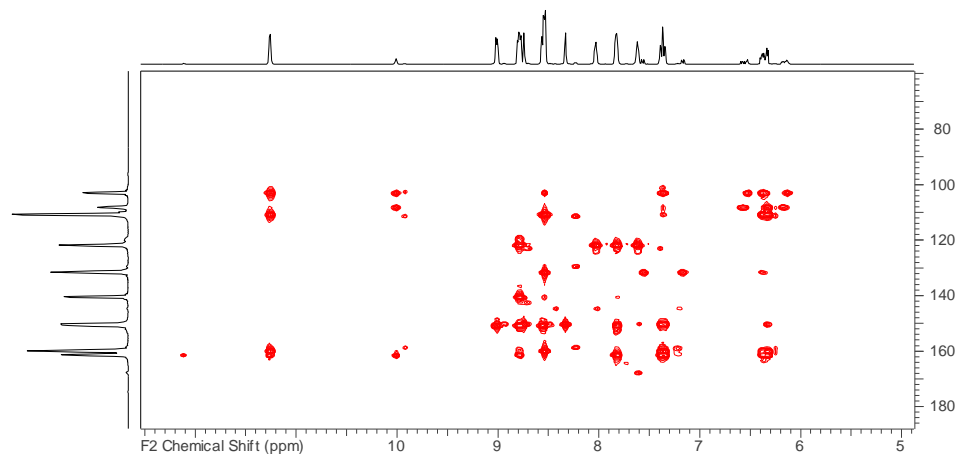
\*C–O (MeOH) = 1023 cm<sup>-1</sup>, C=O (acetone) = 1711 cm<sup>-1</sup>

S obzirom da su reakcije kompleksiranja pretežito rađene otopinskim metodama, dodatno je analizirano ponašanje liganada u otopinama. Metoda izbora bila je NMR, a kao otapalo je korišten DMSO-*d*<sub>6</sub>. <sup>1</sup>H NMR spektar  $\mathbf{H_2L^1}$  pokazuje jedan set signala s devet kemijskih pomaka, pri čemu jasno razlučeni singlet pri 8,54 ppm pripada atomu vodika vezanom na C1 (shema numeriranja dana je na slici 25). Prema njemu su integrirani i pripisani ostali signali. Dva od preostalih osam pomaka odgovaraju protonima piridinske podjedinice, a tri odgovaraju benzaldehidnim C–H protonima. Pomaci hidroksilnih protona (11,26 ppm i 10,01 ppm) pripisani su uz pomoć HMBC spektra koji je pokazao sprege s atomima ugljika aldehidne podjedinice hidrazona (tablica 3, slika 26). Signal pri 12,12 ppm pripisan je O–C=NH

umjesto  $\text{OH}-\text{C}=\text{N}$  jer bi atom C4 u slučaju enolne forme imao niži pomak. Dodatno, slični hidrazoni okarakterizirani u literaturi pretpostavljaju keto formu.<sup>15,16</sup>



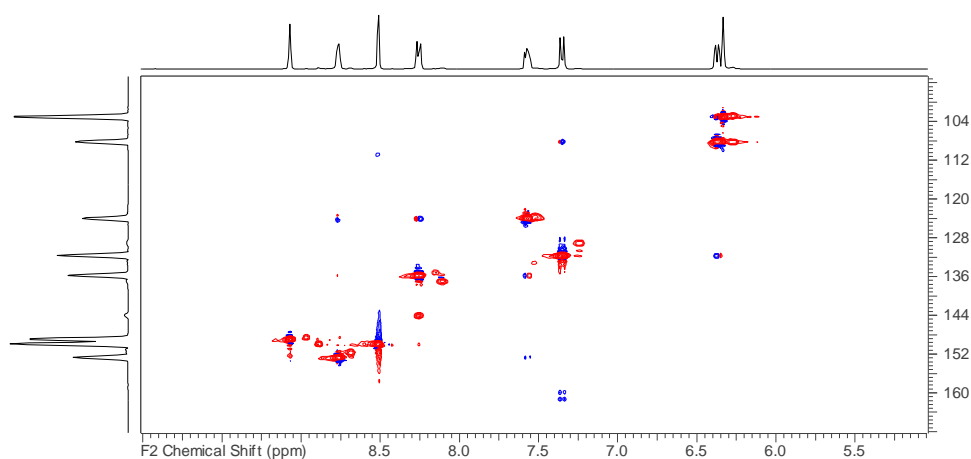
Slika 25. Uvećani prikaz  $^1\text{H}$  spektara NMR  $\text{H}_2\text{L}^1$  (gore) i  $\text{H}_2\text{L}^2$  (dolje) s pripadnom numeracijom.



Slika 26. Uvećani prikaz  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HMBC spektra  $\text{H}_2\text{L}^1$

$^1\text{H}$  NMR spektar  $\text{H}_2\text{L}^2$  pokazuje jedan set signala s 11 kemijskih pomaka. Singlet pri 8,52 ppm ponovno je pripisan atomu vodika vezanom na C1 kako jedino on ne pokazuje sprege s drugim protonima u COSY spektru (slika D25). Zbog asimetrične supstituiranosti piridinskog prstena postoje 4 neekvivalentna protona pa se posljedično javljaju i četiri različita signala. Nakon hidroksilnih i N-H protona najodsjenjeniji su oni vezani na atome ugljika 6 i 8 dok

protoni vezani na C9 i C10 pokazuju pomake nižih vrijednosti. Preostala tri signala pripadaju protonima benzaldehidnog prstena. Za asignaciju  $^{13}\text{C}$  atoma korišten je HMQC spektar pomoću kojeg su određeni atomi ugljika izravno u vezi s vodikom (slika 27). Keto-enolna tautomerija je odbačena uz pomoć spektara dobivenih IR spektroskopijom otopine  $\text{H}_2\text{L}^2$  u deuteriranom DMSO-u. Spektri su zbog konstantnog prisustva vrpce pri  $1668\text{ cm}^{-1}$  u dvosatnom intervalu snimanja nedvojbeno ukazali na prisutnost keto forme (slika D6).



**Slika 27.** Uvećani prikaz HMQC spektra  $\text{H}_2\text{L}^2$

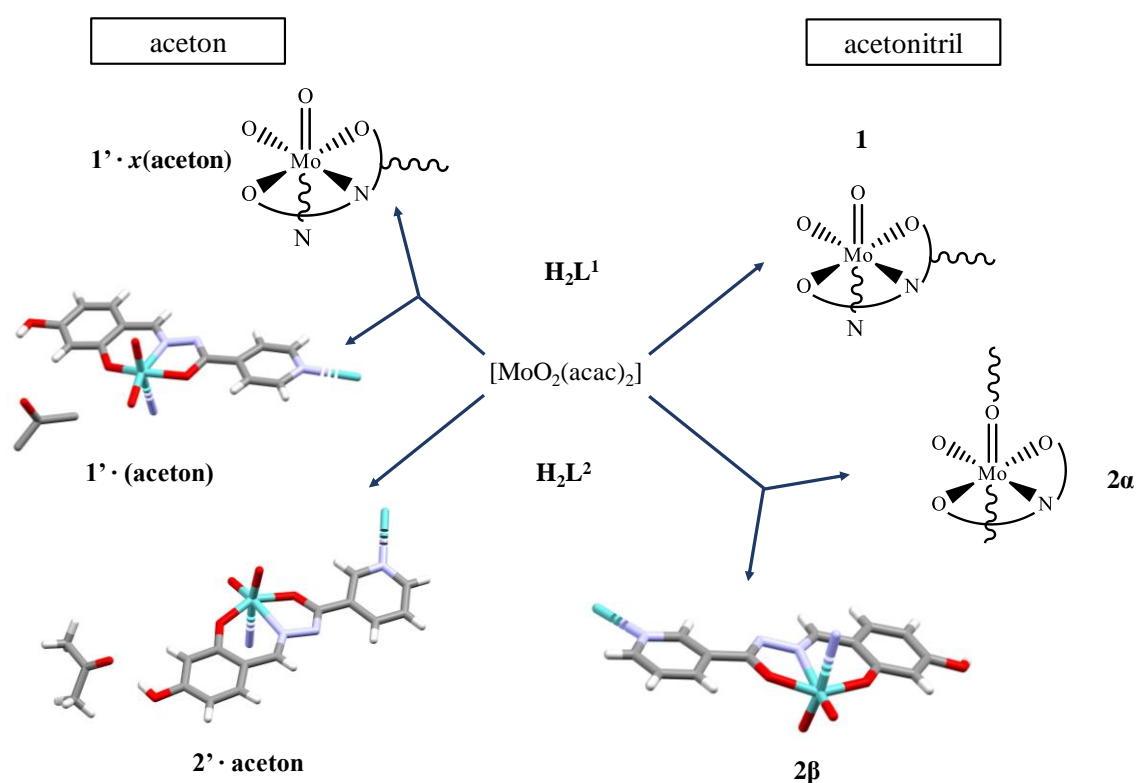
**Tablica 3.** Kemijski pomaci liganada i polimernih kompleksa asignirani analizom  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  APT, COSY, HMQC i HMBC NMR spektara.

oznaka	$\text{H}_2\text{L}^1$		<b>1</b>		$\text{H}_2\text{L}^2$		<b>2<math>\beta</math></b>	
	$^1\text{H}$ $\delta$ / ppm	$^{13}\text{C}$ $\delta$ / ppm	$^1\text{H}$ $\delta$ / ppm	$^{13}\text{C}$ $\delta$ / ppm	$^1\text{H}$ $\delta$ / ppm	$^{13}\text{C}$ $\delta$ / ppm	$^1\text{H}$ $\delta$ / ppm	$^{13}\text{C}$ $\delta$ / ppm
<b>1</b>	8,54	150,37	8,85	157,63	8,52	149,96	8,82	156,86
<b>4</b>	–	161,40	–	165,87	–	161,53	–	165,97
<b>5</b>	–	140,60	–	138,08	–	129,30	–	126,73
<b>6</b>	7,83	121,92	7,84	121,81	9,08	149,01	9,11	149,00
<b>7</b>	8,79	150,82	8,74	150,95	–	–	–	–
<b>8</b>	–	–	–	–	8,77	152,77	8,73	152,50
<b>9</b>	8,79	150,82	8,74	150,95	7,58	124,09	7,54	124,39
<b>10</b>	7,83	121,92	7,84	121,81	8,26	135,83	8,27	135,61
<b>11</b>	–	110,92	–	112,83	–	110,93	–	112,88
<b>12</b>	–	159,99	–	162,01	–	159,97	–	161,85
<b>13</b>	6,34	103,10	6,33	105,12	6,34	103,11	6,32	105,10
<b>14</b>	–	161,50	–	165,34	–	161,38	–	165,07
<b>15</b>	6,38	108,33	6,55	111,04	6,38	108,27	6,54	110,94
<b>16</b>	7,37	131,66	7,58	136,77	7,36	131,71	7,57	136,55
<b>NH</b>	12,12	–	–	–	12,07	–	–	–
<b>12–OH</b>	11,26	–	–	–	11,33	–	–	–
<b>14–OH</b>	10,01	–	10,71	–	10,00	–	10,66	–

Usporedba kemijskih pomaka dvaju liganada upućuje na veće odsjenuje protonske hidroksilne skupine vezane na C12 kod  $\text{H}_2\text{L}^2$  što je pripisano mogućem postojanju intramolekulske vodikove veze s atomom dušika (N2). Time bi se zatvorio stabilizirajući motiv šesteročlanog prstena (slika 25).

## 4.2. Koordinacijski polimeri

Reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i hidrazona u acetonitrilu ili acetonu sintetizirani su spojevi za koje je na temelju difrakcijskih, spektroskopskih i termogravimetrijskih metoda pretpostavljeno da su koordinacijski polimeri  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$  prikazani na slici 28. Koordinacijski polimeri koji za ligand imaju dvostruko deprotonirani hidrazon ( $\text{L}^1$ )<sup>2-</sup> su **1**, **1' · acetone** i **1' · x(acetone)**, a oni s ( $\text{L}^2$ )<sup>2-</sup> su **2a**, **2β** i **2' · acetone**.



**Slika 28.** Prikaz sintetiziranih koordinacijskih polimera. Opće formule kompleksa su  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$  pri čemu je uz oznaku pojedinog naznačeno kristalizacijsko otapalo (ako ga posjeduje). Mjesta polimerizacije su u strukturoj formuli spojeva kojima nisu određene kristalna i molekulska formula označena valovitim linijama, dok su u spojevima kojima je struktura određena SCXRD metodom ona označena isprekidanim linijama.

#### 4.2.1. Sinteza koordinacijskih polimera u acetonitrilu

Sinteza nesolvatiranih koordinacijskih polimera **1**, **2 $\alpha$**  i **2 $\beta$**  provedena je refluksiranjem smjese  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i **H<sub>2</sub>L** u stehiometrijskom omjeru 1:1 pri čemu je kao otapalo korišten acetonitril. Spojevi  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_n$  (**1**) i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (**2 $\alpha$** ) dodatno su dobiveni identičnim postupkom kao i monomerni kompleksi  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$  (**1b**) i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  (**2b**) s jedinom razlikom u odabiru otapala (odjeljak 3.7., acetonitril umjesto metanola). Odabir otapala diktiran je njegovom koordinacijskom sposobnošću koja je za acetonitril slaba, iako ne i nemoguća.<sup>29</sup> Zbog prisutnosti funkcijskih skupina liganda koje odlikuju izvrsne donorske i akceptorske sposobnosti povezivanja vodikovim vezama, moguća je pojava solvata (acetonitril/voda iz vlažnog acetonitrila). Prema Etterinim pravilima<sup>22</sup> prednost nad vodikovim vezama s acetonitrilom imaju funkcijske skupine jednakih donorskih i akceptorskih sposobnosti. Kako bi acetonitril u svakom slučaju tvorio slabiju vodikovu vezu s nekom od funkcijskih skupina liganda pretpostavljeno je kako će konačni produkti biti ili hidrati ili nesolvatirane vrste. Nastanku kondenziranih, polinuklearnih vrsta pogoduju više temperature zbog čega su reakcije provedene uz refluks dok je utjecaj vode minimiziran korištenjem klor-kalcijeve cijevi.

Kao presudan faktor kod sinteze koordinacijskih polimera  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (**2 $\alpha$**  i **2 $\beta$** ) pokazala se vlažnost otapala. Sinteze provedene u komercijalno dostupnom *p.a.* acetonitrilu su i uz refluksiranje pri povišenoj temperaturi i uz miješanje pri sobnoj temperaturi kao prvi produkt dale smeđi prah, **2 $\alpha$** . Reakcija provedena pri sobnoj temperaturi uz miješanje je iz filtrata nakon višednevnog stajanja uz polagano isparavanje dala iznimno malu količinu **2 $\beta$** . Kada je kao otapalo korišten suhi acetonitril kao prvi produkt je već tijekom refluksiranja nastao narančasti **2 $\beta$** . Iz filtrata prethodno spomenute reakcije je isparavanjem pri sobnoj temperaturi i uz izloženost zraku iskristalizirao monomer  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$  (**2a**). Za sintezu narančastih kristala **1** dostatan je bio i neposušeni acetonitril.

#### 4.2.2. Sinteza koordinacijskih polimera u acetonu

Isti stehiometrijski omjeri  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i  $\text{H}_2\text{L}$  su u acetonu dali koordinacijske polimere koji u strukturama imaju kristalizacijsko otapalo. Takav rezultat je i očekivan zbog karbonilnog atoma kisika acetona koji je dobar akceptor vodikove veze. Smjesa narančastih i crvenonarančastih kristala produkata,  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^1)\} \cdot \text{aceton}]_n$  ( $\mathbf{1}' \cdot \text{aceton}$ ) i  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^1)\} \cdot x(\text{aceton})]_n$  ( $\mathbf{1}' \cdot x(\text{aceton})$ ), nastala je nakon nekoliko dana u reakciji provedenoj pri sobnoj temperaturi. Ujedno je zabilježeno kako je  $\mathbf{1}' \cdot x(\text{aceton})$  više zastupljen kada se otopina ne uparava pri sniženom tlaku nego ako se ostavi da polako isparava pri sobnoj temperaturi. Kristalizacija narančastog polimera  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^2)\} \cdot \text{aceton}]_n$  ( $\mathbf{2}' \cdot \text{aceton}$ ) s ligandom  $\text{H}_2\text{L}^2$  uspješno je provedena i pri sobnoj temperaturi kao i zagrijavanjem uz refluks, pri čemu se pokazalo da refluksiranje značajno smanjuje vrijeme potrebno za kristalizaciju konačnog produkta.

## 4.2.3. Karakterizacija koordinacijskih polimera

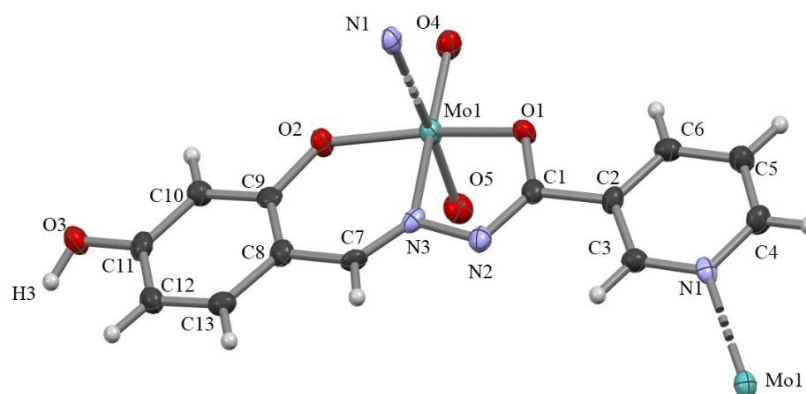
Difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu određene su strukture spojeva **2β**, **2' · aceton** i **1' · aceton** (tablica 4).

**Tablica 4.** Osnovni kristalografski podaci strukturno okarakteriziranih koordinacijskih polimera.

spoj	2'·aceton	1'·aceton	2β
formula	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> MoN <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub>
<i>M<sub>r</sub></i> / g mol <sup>-1</sup>	882,57	441,25	766,41
<i>T</i> /K	150(2)	150(2)	293(2)
kristalni sustav	rompski	monoklinski	rompski
prostorna grupa	<i>Pbca</i>	<i>I2/a</i>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>
<i>a</i> /Å	13,0649(15)	12,027(3)	9,0157(6)
<i>b</i> /Å	12,3451(10)	12,688(3)	10,7187(10)
<i>c</i> /Å	21,9045(17)	25,116(4)	13,1351(11)
<i>α</i> /°	90	90	90
<i>β</i> /°	90	103,723(18)	90
<i>γ</i> /°	90	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3532,9(6)	3723,2(13)	1269,33(18)
<i>Z</i>	4	8	2
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1,659	1,489	2,005
<i>R</i>	9,18	10,19	4,04

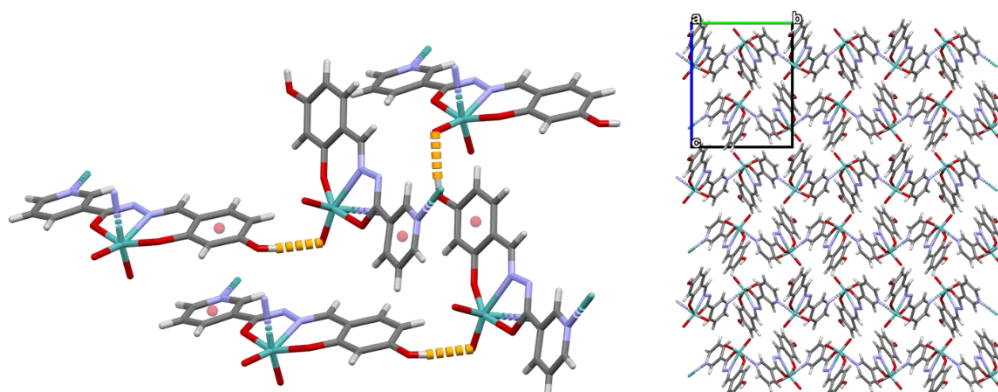


Molibden je u sva tri spoja oktaedarski koordiniran s dva atoma kisika u *cis* položaju, tridentatno preko *ONO* donorskih atoma hidrazona, a šesto koordinacijsko mjesto zauzima atom dušika nikotinhidrazidnog ili izonikotinhidrazidnog dijela hidrazona susjedne monomernje podjedinice (slike 29, 31 i 32).



**Slika 29.** ORTEP prikaz **2β** s pripadnim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazani su s 50 %-tnom vjerojatnošću nalaženja atoma, a atomi vodika prikazani su kao sfere proizvoljnog radijusa. Isprekidanom linijom označeno je premoštenje između monomernih podjedinica.

**2β** je jednodimenzijski cik-cak koordinacijski polimer koji za najznačajnije međumolekulske interakcije ima vodikove veze između kisika OH skupine vezane na C11 i okso kisika O4, te  $\pi$ - $\pi$  slaganje alhidnog i piridinskog prstena (tablica 5). Na slici 30 se primjećuje kako podjedinice koje su povezane vodikovom vezom nisu povezane  $\pi$ - $\pi$  slaganjem te tako jedan lanac ostvaruje različite tipove interakcija s dva susjedna.

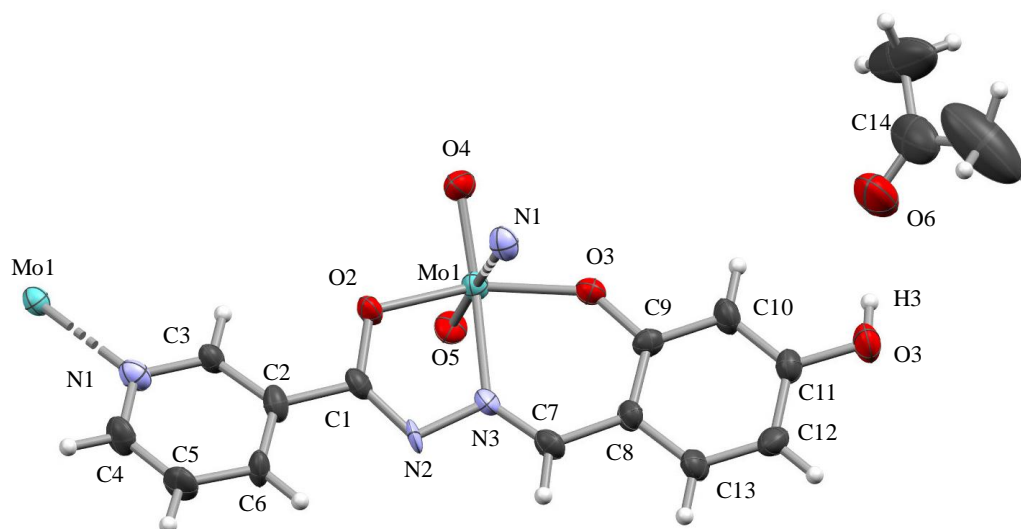


**Slika 30.** Prikaz međumolekulskih interakcija spoja **2β** (lijevo). Centroidi koje tvore atomi u piridinskom i alhidnom prstenu označeni su crvenom sferom, a kontakt vodika i akceptora vodikove veze isprekidanom žutom linijom. Desno je prikazano pakiranje spoja duž kristalografske osi *a*.

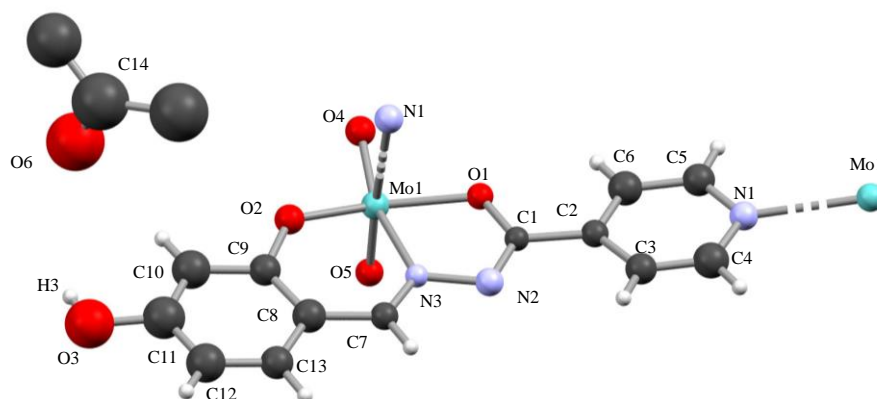
**Tablica 5.** Najznačajnije međumolekulske interakcije strukturno okarakteriziranih koordinacijskih polimera.

produkt	vodikova veza	$d(A\cdots H)/\text{Å}$	$\angle(A\cdots H-D)/^\circ$
<b>2<math>\beta</math></b>	O4 $\cdots$ H3–O3	2,023	167,70
<b>2'·aceton</b>	O6 $\cdots$ H3–O3	1,950	169,05
<b>1'·aceton</b>	O3 $\cdots$ H3–O3	2,563	160,11

Solvatirani koordinacijski polimeri, **2' · aceton** i **1' · aceton** prikazani na slikama 31 i 32 u strukturi imaju kanale u koje su smještene molekule acetona. Aceton u slučaju kompleksa **2' · aceton** ostvaruje vodikovu vezu s OH skupinom aldehidne podjedinice hidrazona dok kod **1' · aceton** nisu uočene vodikove veze s acetonom već sa OH skupinom susjednog cik-cak lanca. Stoga se može pretpostaviti da se nestabilnost kristala i transformacija narančastih kristala **1' · aceton** u neprozirne crvene (slika 36) odmah po izolaciji temelji na gubitku acetona uslijed odsustva vodikovih veza između polimera i acetona, što je uzrokovalo i lošije podatke difrakcijskog eksperimenta.

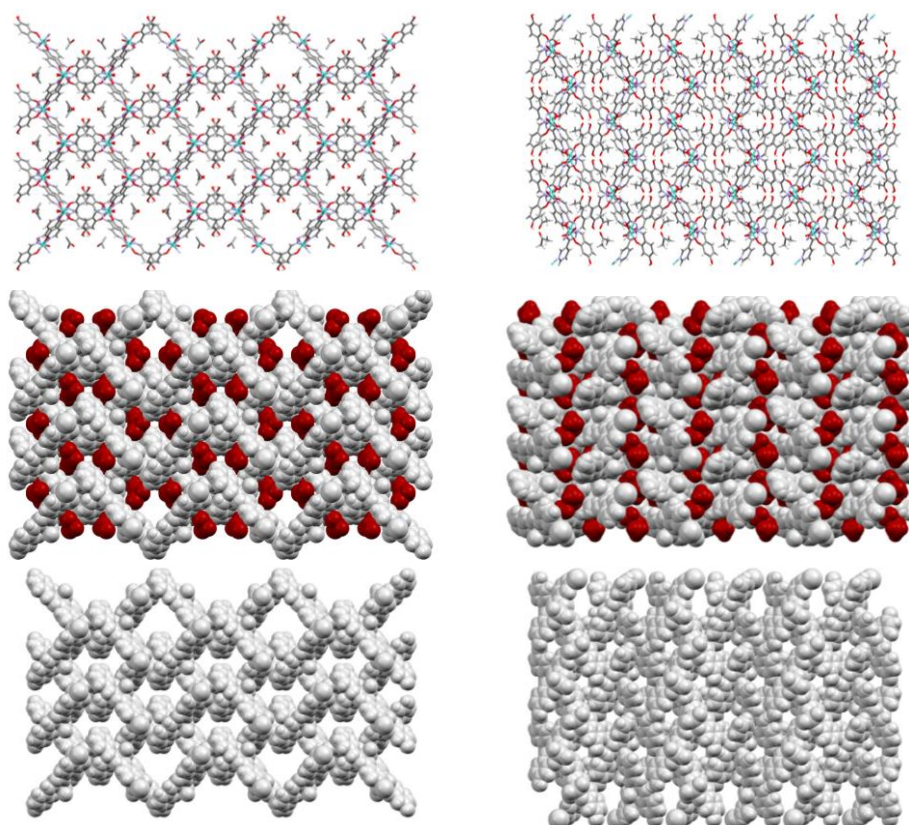


**Slika 31.** ORTEP prikaz **2' · aceton** s pripadnim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazani su s 50 %-tnom vjerojatnošću nalaženja atoma, a atomi vodika prikazani su kao sfere proizvoljnog radijusa. Isprekidanom linijom označeno je premoštenje između monomernih podjedinica.



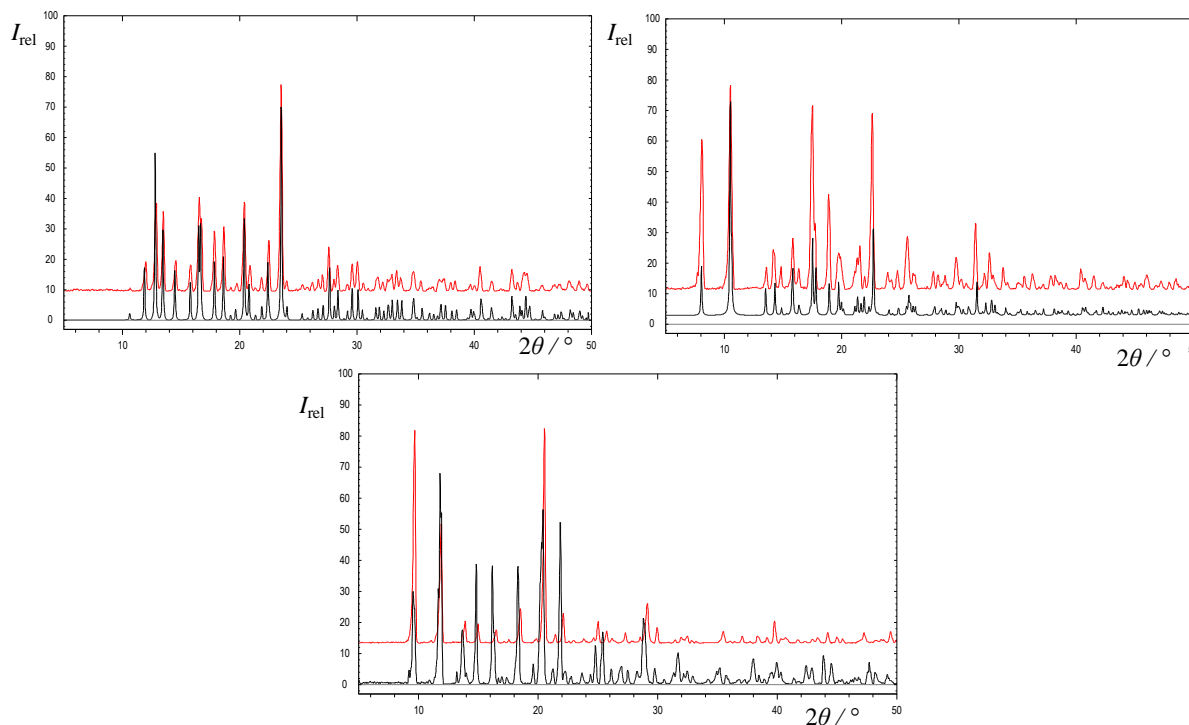
**Slika 32.** ORTEP prikaz  $1' \cdot \text{aceton}$  s pripadnim oznakama atoma. Svi atomi prikazani su kao sfere. Isprekidanom linijom označeno je premoštenje između monomernih podjedinica.

Kanali prisutni u kristalnim strukturama (slika 33) omogućuju izlazak i ulazak malih molekula i interakciju s koordinacijskim polimerima pa time povećavaju mogućnosti strukturnih transformacija.



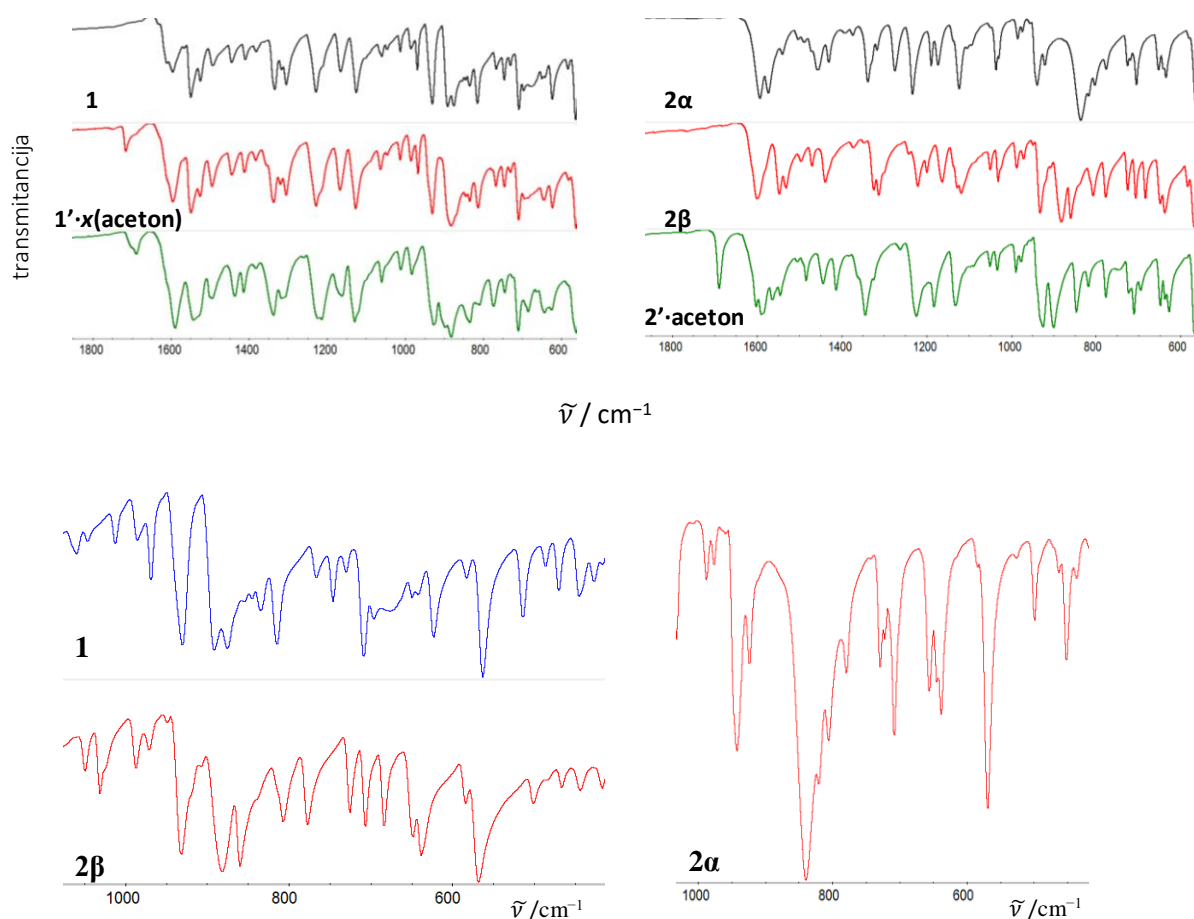
**Slika 33.** Prikaz pakiranja  $1' \cdot \text{acetone}$  (lijevo) i  $2' \cdot \text{acetone}$  (desno). U prvom redu dani su prikazi štapićima, a u drugom kalotnim modelom. Treći red prikazuje pakiranje pri čemu su izostavljene molekule acetona radi lakšeg uočavanja kanala.

Difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastim uzorcima potvrđena je kristalizacija samo jedne faze za uzorke spojeva **2β** i **2' · acetone**. Zbog prilično dobrog slaganja difrakcijskih maksimuma koordinacijskih polimera **1** i **1' · x(acetone)** pretpostavljena je njihova izostrukturnost (slika 34). Manja odstupanja na prikazu usporedbe difraktograma **1** i **1' · x(acetone)** mogu se pripisati prisutnosti kristalizacijskog otapala u strukturi **1' · x(acetone)**.



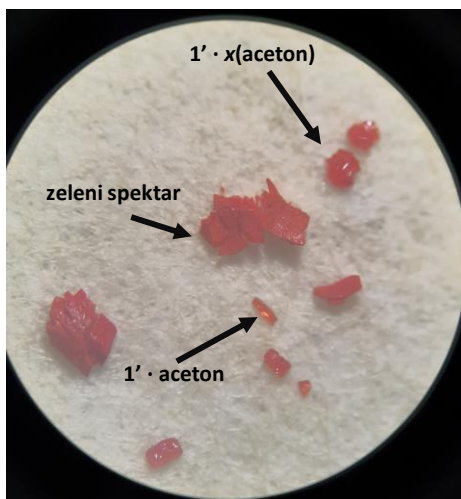
**Slika 34.** Usporedba računatih (crno) i izmjerenih (crveno) difraktograma prahova **2β** (lijevo) i **2' · acetone** (desno). Dolje je prikazana usporedba izmjerenog difraktograma **1** (crveno) s izmjerenim difraktogramom **1' · x(acetone)** (crno).

IR spektri svih polimera osim **2α** pokazali su karakteristične vrpce istezanja *cis* dioksomolibdenske jezgre u rasponu od  $890\text{ cm}^{-1}$  do  $950\text{ cm}^{-1}$  (tablice 1 i 2, slika 35). Spojevi **1** i **1' · x(acetone)** pokazuju jako dobro slaganje spektara što dodatno pridonosi pretpostavci izostrukturnosti. Neoznačeni spektar na slici 35 prikazan zelenom bojom odgovara crvenim neprozirnim kristalima za koje se pretpostavlja kako nastaju transformacijom narančastih **1' · acetone** odmah nakon izdvajanja iz matične otopine (slika 36). Svi polimeri dobiveni u acetoneu pokazuju karakterističnu vrpcu istezanja karbonilne veze C=O u rasponu od  $1690\text{ cm}^{-1}$  do  $1720\text{ cm}^{-1}$  koja izostaje u spojevima izoliranim iz acetonitrila. Apsorpcijski maksimum istezanja veze C–OH se u spoju **2β** nalazi pri valnom broju koji je za  $7\text{ cm}^{-1}$  niži nego za spoj **1**. Takva razlika moguća je zbog sudjelovanja hidroksilne skupine spoja **2β** u vodikovoj vezi.



**Slika 35.** Uvećani prikaz usporedbi IR spektara spojeva.

Pretpostavka koja ide u prilog tome da je spoj **2α** koordinacijski polimer se temelji na postojanju širokog apsorpcijskog maksimuma u području od  $890\text{ cm}^{-1}$  do  $739\text{ cm}^{-1}$  (slika 35). Prethodno strukturno okarakterizirani koordinacijski polimeri molibdena premošteni preko atoma kisika dioksomolibdenske jezgre su pokazali sličnu vrpcu u IR spektrima.<sup>18,30,31</sup> Boja sintetiziranog kompleksa je smeđa što također upućuje na koordinaciju molibdena različitim donorom u usporedbi s ostalim kompleksima koji su narančasti ili crveni.

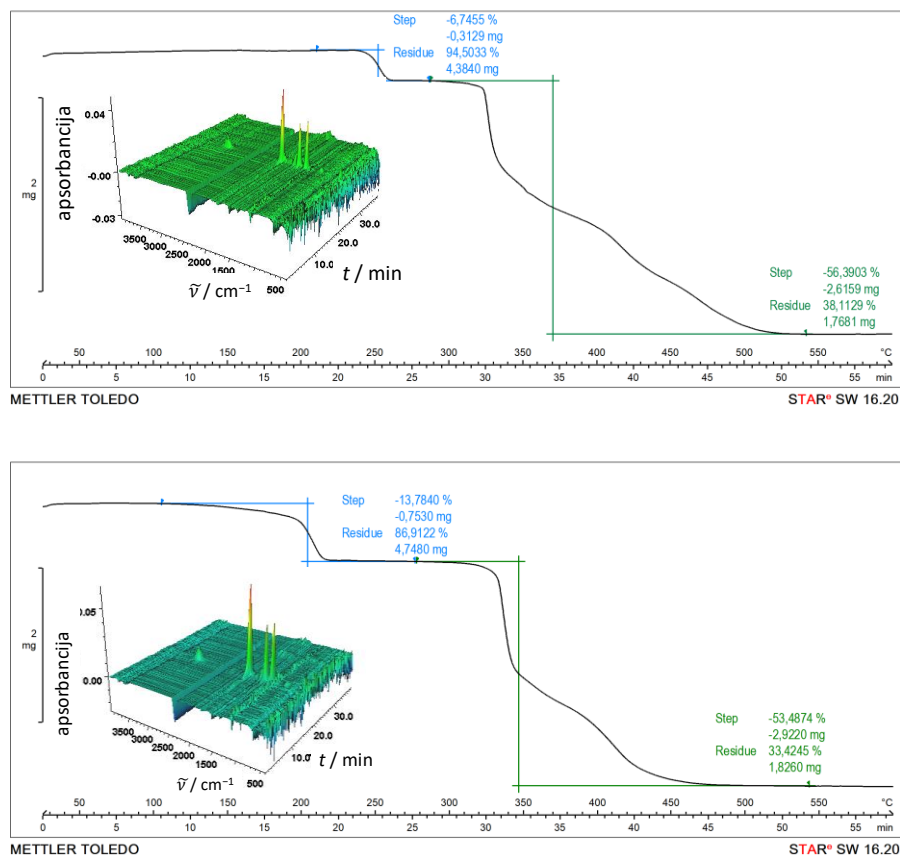


**Slika 36.** Solvatirani koordinacijski polimeri s ligandom  $\text{H}_2\text{L}^1$  dobiveni iz iste reakcijske smjese. Za spoj  $\mathbf{1}' \cdot \text{aceton}$  nije bilo moguće snimiti IR spektar.

Odsustvo koordiniranog i solvatiranog otapala za polimere sintetizirane u acetonitrilu potvrđeno je TG analizama (tablica D2, slike D37-39). Raspadi spojeva  $\mathbf{1}$ ,  $\mathbf{2\alpha}$  i  $\mathbf{2\beta}$  počinju redom pri  $276\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $311\text{ }^\circ\text{C}$  i  $307\text{ }^\circ\text{C}$  iz čega se vidi da premoštenja preko različitih liganada ( $\mathbf{2\alpha}$  i  $\mathbf{2\beta}$ ) nemaju veliki utjecaj na termičku stabilnost spojeva. Analiza spojeva  $\mathbf{1}' \cdot x(\text{aceton})$  i  $\mathbf{2}' \cdot \text{aceton}$  spregnutom tehnikom TG-IR nedvojbeno je ukazala na prisutnost acetona kao kristalizacijskog otapala čiji IR spektri su snimljeni oko 20 min od početka zagrijavanja (slika 37). U oba spoja izlazak acetona se odvija pri relativno visokim temperaturama ( $241\text{ }^\circ\text{C}$  za  $\mathbf{1}' \cdot x(\text{aceton})$  i  $155\text{ }^\circ\text{C}$  za  $\mathbf{2}' \cdot \text{aceton}$ ) ako se u obzir uzme da je aceton lako hlapljivo otapalo s vrelištem pri  $56\text{ }^\circ\text{C}$ . Sljedeći korak u termičkoj razgradnji spojeva čini raspad liganda redom pri  $325\text{ }^\circ\text{C}$  i  $341\text{ }^\circ\text{C}$ .

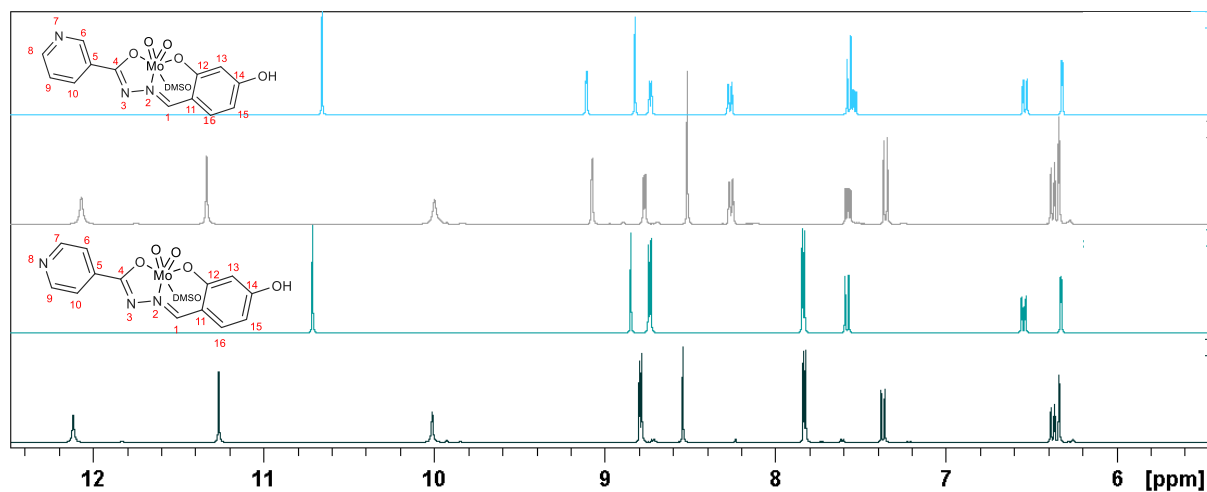
Neodređenost količine kristalizacijskog acetona kod  $\mathbf{1}' \cdot x(\text{aceton})$  posljedica je nesigurnosti sastava analiziranog uzorka jer je moguće da se radilo o smjesi s  $\mathbf{1}' \cdot \text{aceton}$ . Iako su uzorci pregledani pod mikroskopom prije same termogravimetrijske analize zbog sličnih boja i pojave da spojevi različitih nijansi boja ponekad pokazuju iste infracrvene spektre zaključeno je da se trenutno sa sigurnošću ne može odrediti količina kristalizacijskog otapala u spoju  $\mathbf{1}' \cdot x(\text{aceton})$ .





**Slika 37.** IR spektri snimljeni tijekom prvih 30 minuta termogravimetrijske analize spojeva **1' · x(aceton)** (gore) i **2' · aceton** (dolje). Prikazani su i termogrami raspada do 600 °C s naznačenim koracima.

Spojevi su analizirani i spektroskopijom NMR. Kako je atom kisika iz dimetilsulfoksida dobar donor očekivano je da su vrste prisutne u otopini odgovarajući monomerni kompleksi  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{DMSO})]$ . Kompenzacija naboja  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgre postignuta je vezanjem liganda u dvostruko deprotoniranoj formi.  $^1\text{H}$  spektri otopina spojeva **1DMSO** i **2DMSO** pokazali su 7, odnosno 9 signala koji odgovaraju kemijski neekvivalentnim protonima (dva manje u odnosu na spektre liganada, tablica 3, slike spektara u dodatku). Utjecaj koordinacije na kemijske pomake spojeva najviše se očituje kroz odsjenjenje protona vezanog na atom C1 i protona OH skupine vezane na atom C14 (slika 38). Upravo je i na tim atomima ugljika zapažena i najveća razlika u kemijskim pomacima u  $^{13}\text{C}$  spektrima kao posljedica koordinacije liganda na  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgru.



**Slika 38.** Usporedba kemijskih pomaka s dna prema vrhu:  $\text{H}_2\text{L}^1$ , **1**,  $\text{H}_2\text{L}^2$  i **2 $\beta$**  u otopini dimetilsulfoksida s naznačenom numeracijom atoma.

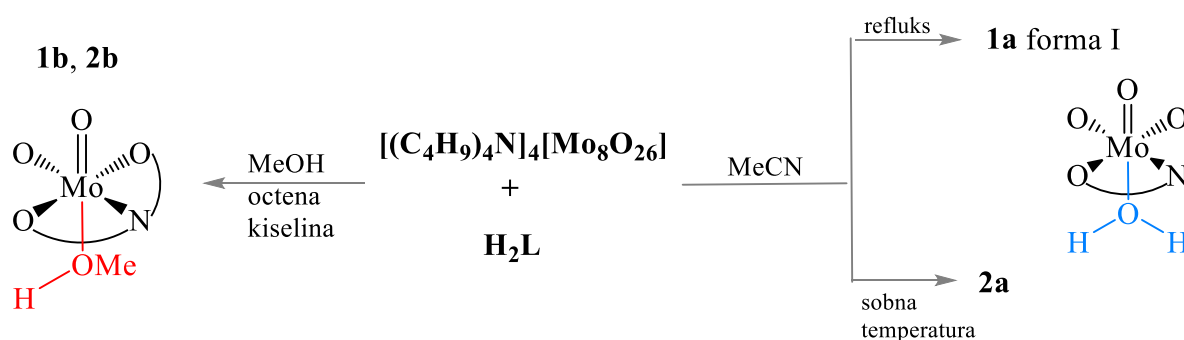


### 4.3. Monomerni kompleksi

#### 4.3.1. Monomerni kompleksi s vodom kao donorom

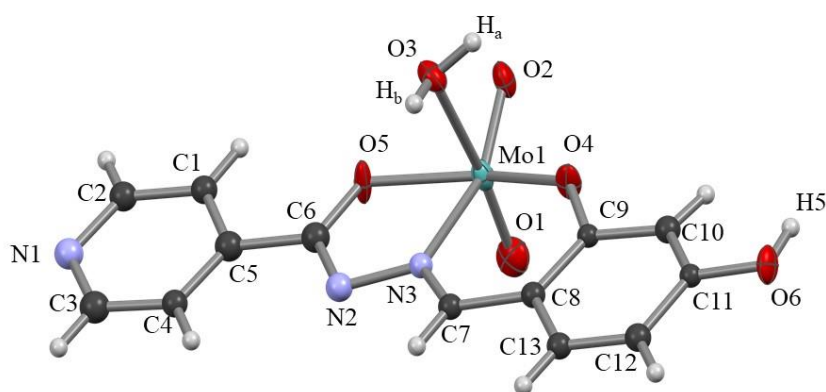
Reakcijom  $[(\text{Bu})_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  i liganda (stehiometrijski omjer 1:8) u acetonitrilu izolirani su monomerni kompleksi  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$  (**1a**) (forma I) i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$  (**2a**) nakon duže izloženosti filtrata vlazi iz zraka (slika 39). Kompleks **1a** (forma I) nastao je reakcijom provedenom uz refluks, koja je polaganim isparavanjem filtrata najprije dala smjesu rekristaliziranog liganda i neidentificiranog crvenog produkta. Slično, reakcijom ishodnih supstancija uz miješanje pri sobnoj temperaturi izoliran je i akva kompleks **2a**, i iznimno mala količina prvog izoliranog produkta nepoznatog sastava.

Iskorištenje reakcija je dosta nepovoljno zbog čega se pristupilo mehanokemijskoj sintezi uz dodatak manje količine vode (30  $\mu\text{L}$ ). Produkti dobiveni na taj način ostavljeni su u eksikatoru iznad vode i analizirani nakon 12 dana. Difraktogrami praha produkata pokazuju prilično dobra, ali ne potpuna slaganja s onima monomernih kompleksa (slike D45 i D48, usporedbe IR spektara dane su na slikama D15 i D17) što se može pripisati utjecaju mljevenja na kristaličnost produkata.



**Slika 39.** Shematski prikaz sinteze monomernih kompleksa. Oba mononuklearna kompleksa s vodom izolirana su iz filtrata.

Struktura spoja **1a** (forma I, tablica 6) prikazana je na slici 40, a homogenost produkta potvrđena je usporedbom računatog i izmjerenog difraktograma (slika 51). Iz strukture je vidljivo kako je voda vezana na šesto koordinacijsko mjesto, a atom molibdena dodatno je koordiniran *ONO* atomima liganda i s dva terminalana kisikova atoma O1 i O2. Duljina veze Mo1–O3 iznosi 2,339 Å dok je duljina veze s hidrazonskim atomima kisika koji se ne nalaze u *trans* položaju u odnosu na okso atome (Mo1–O4/O5) kraća (tablica D3). Usprkos tome, spojevi **1a** (forma I) i **2a** termički su stabilni do 194 °C, odnosno 189 °C. Pretpostavljeno je kako u prvom koraku izlazi voda, a u drugom dolazi do raspada liganda (tablica D2, slike 52 i D40).

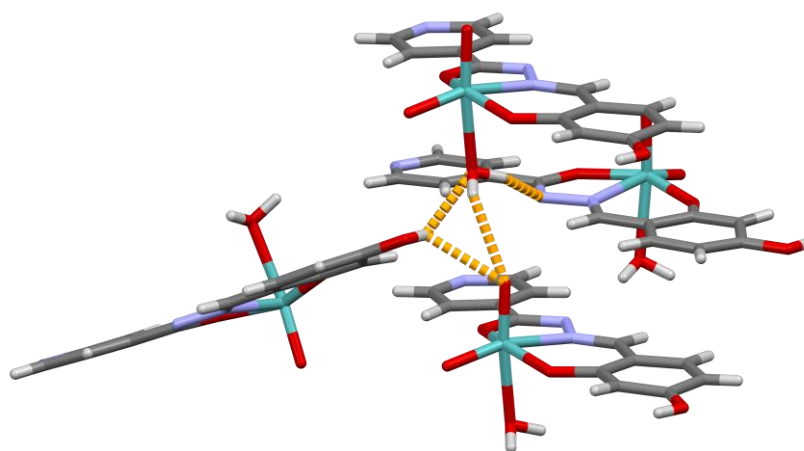


**Slika 40.** ORTEP spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$  **1a** (forma I) s pripadnim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazani su s 50 %-tnom vjerojatnošću nalaženja atoma, a atomi vodika prikazani su kao sfere proizvoljnog radijusa.

Na slici 41 prikazane su vodikove veze koje ostvaruje monomer sa susjednima u čvrstom stanju. Molekula vode sudjeluje u tri vodikove veze pri čemu je u dvije donor, a u jednoj akceptor. Najjača vodikova veza nastaje s azometinskim atomom dušika iako se ni ona generalno ne može okarakterizirati kao jaka vodikova veza.<sup>32</sup> Sljedeća veza po jakosti je ona između hidroksilne skupine aldehidne podjedinice susjednog monomera i atoma kisika vode, nakon koje slijede iznimno slabe vodikove veze (tablica 7).

**Tablica 6.** Osnovni kristalografski podaci mononuklearnih kompleksa.

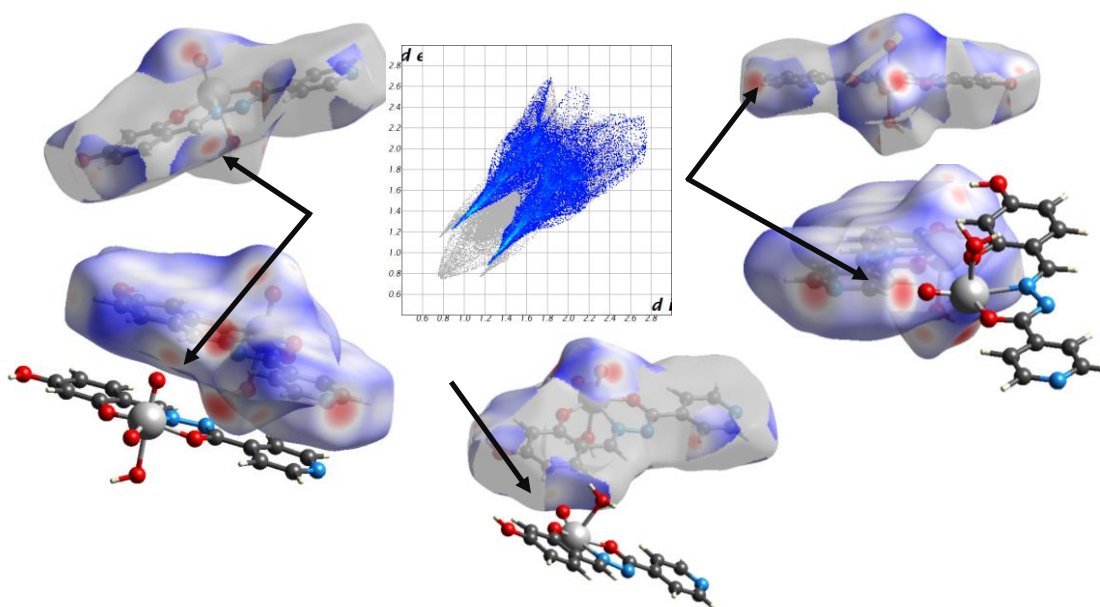
spoj	1a (forma I)	2b		1a (forma I)	2b
formula	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> MoN <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> MoN <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	$\alpha/^\circ$	90	90
$M_r /$ g mol <sup>-1</sup>	401,21	415,24	$\beta/^\circ$	90	97,726(4)
$T/K$	150(2)	293(2)	$\gamma/^\circ$	90	90
kristalni sustav	rompski	monoklinski	$V/\text{Å}^3$	1420,6(3)	1525,69(12)
prostorna grupa	$Pna2_1$	$P2_1/c$	$Z$	4	4
$a/\text{Å}$	6,9056(13)	7,3338(4)	$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,876	1,808
$b/\text{Å}$	14,4757(17)	10,3072(4)	$R$	12,42	5,41
$c/\text{Å}$	14,2113(14)	20,3684(7)			

**Slika 41.** Najznačajnije vodikove veze u kompleksu **1a**. H...A kontakti označeni su narančastom bojom.

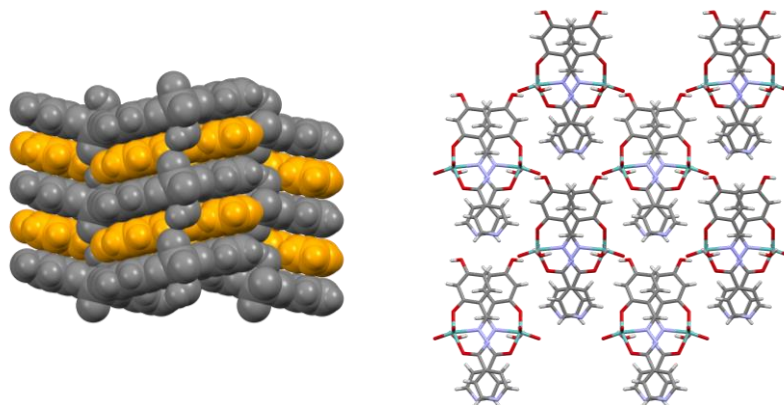
**Tablica 7.** Najznačajnije vodikove veze u mononuklearnim kompleksima

produkt	vodikova veza	$d(A\cdots H)/\text{Å}$	$\angle(A\cdots H-D)^\circ$
<b>1a</b>	O1 $\cdots$ H5–O6	2,496	121,40
	O1 $\cdots$ H <sub>a</sub> –O3	2,541	125,42
	O3 $\cdots$ H5–O6	2,164	134,90
	N2 $\cdots$ H <sub>b</sub> –O3	2,009	148,95
<b>2b</b>	O5 $\cdots$ H3–O3	1,973	161,44
	N1 $\cdots$ H6–O6	1,893	170,56

Uvid u Hirshfeldovu plohu spoja dodatno je ukazao na prisustvo vodikovih veza u kojima kao donori sudjeluju C–H skupine, a kao akseptori okso atomi kisika susjednih monomera (slika 42). Uvid u pakiranje upućuje na prisutnost  $\pi$ - $\pi$  slaganja i fenolnih i piridinskih podjedinica liganda (slika 43).

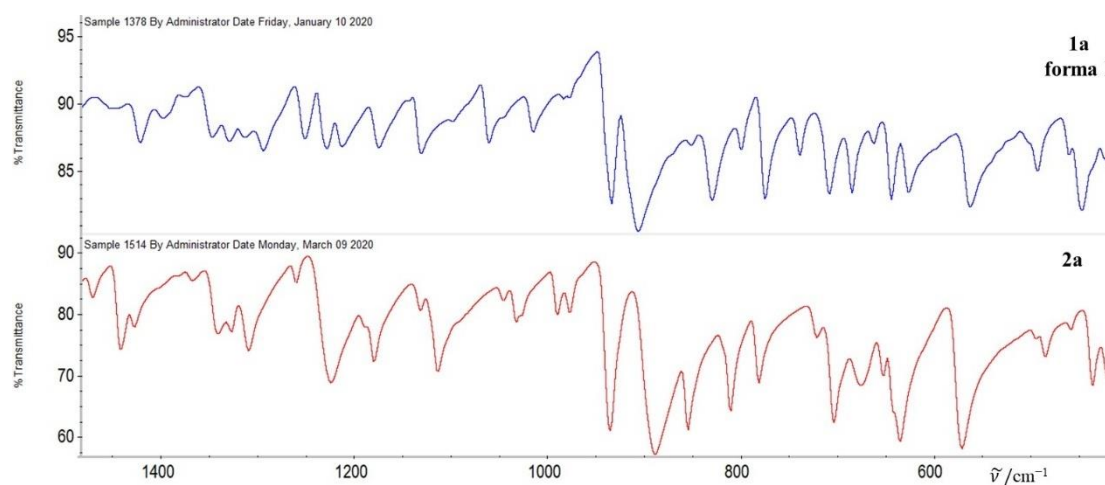


**Slika 42.** Hirshfeldova ploha i dijagram ovisnosti  $d_e$  o  $d_i$  prema Hirshfeldovoj plohi spoja **1a** (forma I). Na dijagramu ovisnosti  $d_e$  o  $d_i$  posebno su naznačeni kontakti O $\cdots$ H čiji je udio u ukupnoj površini prikaza 34,7 %. Strelicama su na plohama su istaknute vodikove veze C–H $\cdots$ O i susjedni monomeri čiji su okso atomi kisika akseptori vodikove veze.



**Slika 43.** Pakiranje kompleksa **1a** duž kristalografske osi *b* prikazano kalotnim modelom (lijevo) i duž kristalografske osi *a* prikazano modelom štapića (desno).

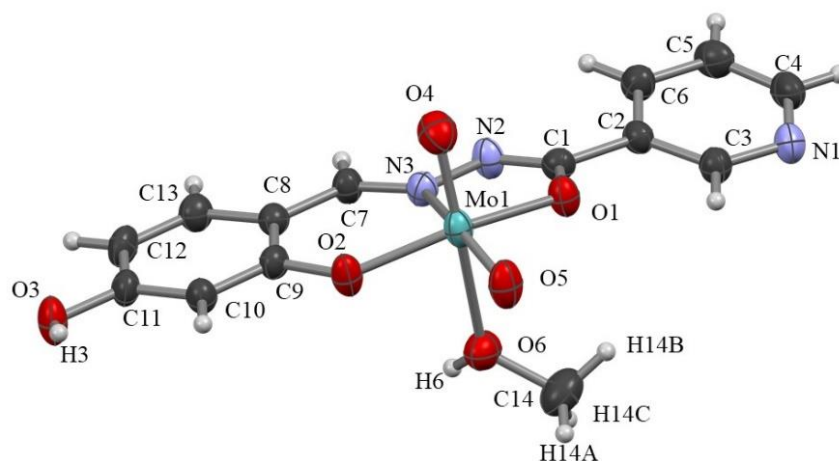
Apsorpcijski maksimumi koji odgovaraju  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgri sličnog su oblika za **1a** (forma I) i **2a**, a nalaze se pri valnim brojevima  $\approx 930$  i  $900\text{ cm}^{-1}$  (tablice 1 i 2). Vibracije istezanja veze  $\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$  značajnije se razlikuju što upućuje na moguću prisutnost vodikovih veza s atomom dušika kao akceptorom u spoju **2a** čiji valni broj istezanja je za  $17\text{ cm}^{-1}$  niži. Suprotno očekivanjima, valni brojevi vibracija veza  $\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$  usporedivi su s onima nađenim kod polimera iako se zbog premoštenja za polimere očekivao pomak apsorpcijskog maksimuma  $\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$  prema nižim valnim brojevima. Takvo opažanje može se objasniti izuzetno nefleksibilnom i kompaktnom strukturom polimera koja otežava vibracije. Vibracija veza  $\text{C}-\text{OH}$  se u spoju **2a** nalazi pri nižem valnom broju nego u **1a** (forma I) zbog čega je pretpostavljeno postojanje vodikove veze u kojoj je kisik OH skupine donor (slika 44). Iako takve vodikove veze postoje i u spoju **1a**, one su slabije od onih u **2a**.



**Slika 44.** Uvećani prikaz IR spektara **1a** (forma I) i **2a**.

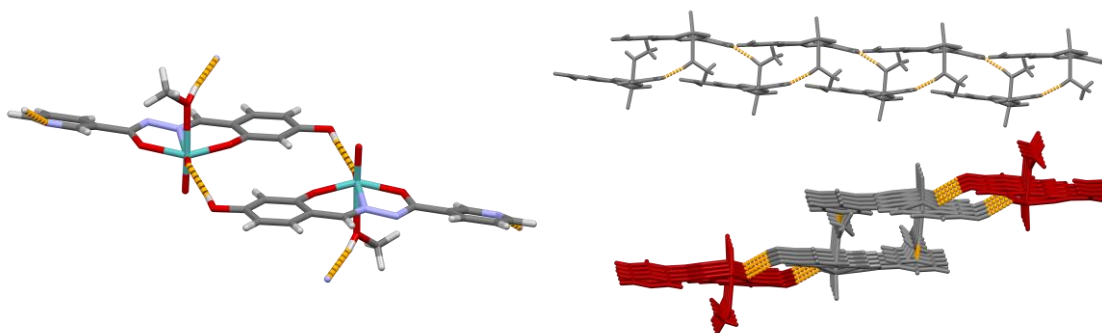
### 4.3.2. Monomerni kompleksi s metanolom kao donorom

Monomerni kompleksi opće formule  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$  s metanolom kao donorom priređeni su reakcijom  $[(\text{Bu})_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  i **H<sub>2</sub>L** u stehiometrijskom omjeru 1:8 uz dodatak octene kiseline (slika 39). Na taj način uspješno je pripremljen jedinični kristal spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  (**2b**). Određena mu je molekulska i kristalna struktura, a homogenost produkta je potvrđena usporedbom računatog i izmjerenog difraktograma praha (slika D47). Iz slike 45 je vidljivo kako je ligand vezan na dioksomolibdensku jezgru tridentatno, u dvostruko deprotoniranoj formi, preko *ONO* donorskih atoma. Šesto koordinacijsko mjesto zauzima molekula metanola koja je na Mo vezana preko atoma kisika hidroksilne skupine. Metanol i okso kisik međusobno su u *trans* položaju zbog čega je duljina veze Mo1–O6 veća od duljine veza Mo1–O1/O2.



**Slika 45.** ORTEP prikaz **2b** s pripadnim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazani su s 50 %-tnom vjerojatnošću nalaženja atoma, a atomi vodika prikazani su kao sfere proizvoljnog radijusa

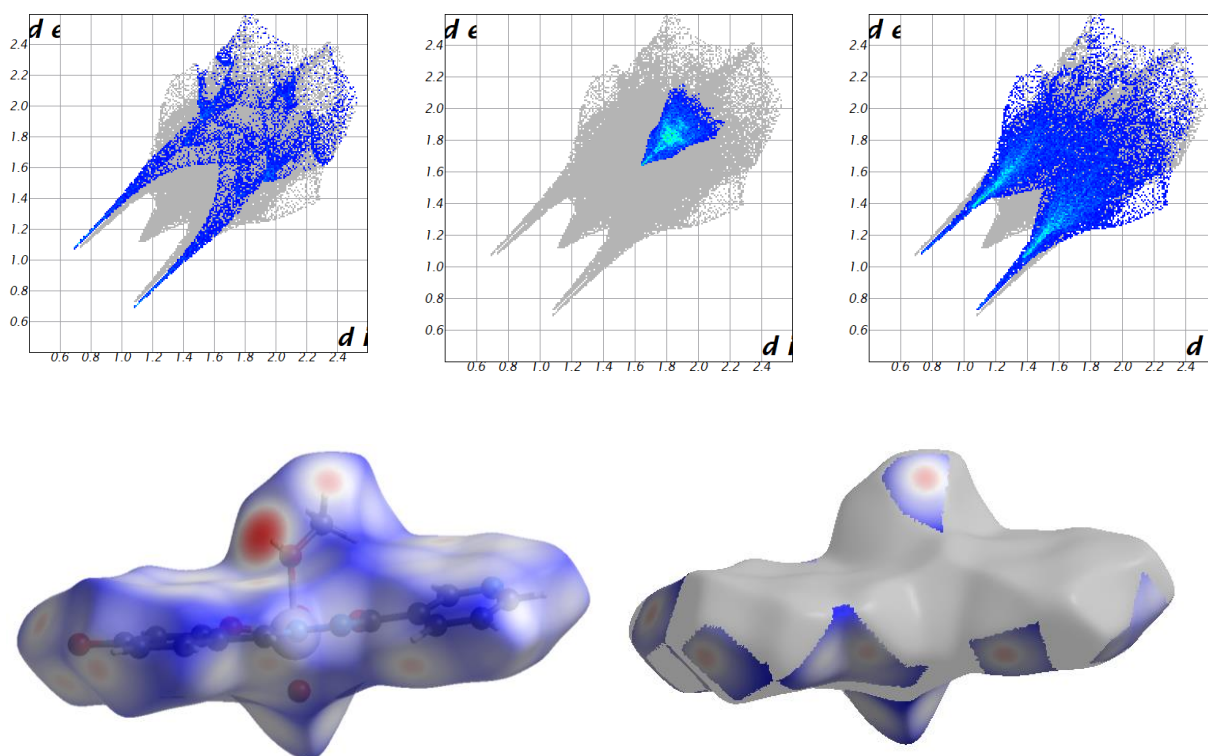
Međumolekulske interakcije u strukturi spoja **2b** su vodikove veze (tablica 7) i  $\pi$ - $\pi$  slaganje. Okso kisik je akceptor vodikove veze, a donor je kisik OH skupine aldehidne podjedinice. Takvim povezivanjem monomera vodikovim vezama nastaju dimeri (slika 46). Dimeri se dodatno jakim vodikovim vezama povezuju u lance pri čemu atom dušika piridinske podjedinice hidrazona ima ulogu akceptora, a kisik OH skupine metanola donora vodikove veze. U odnosu na akva kompleks **1a** u kojem se jaki donor (OH) povezuje s jakim akceptorima (atomi kisika) pri čemu nastaje više slabih vodikovih veza slabe usmjerenosti, kompleks **2b** povezivanjem nešto slabijeg akceptora (atom dušika piridinskog prstena) s nešto slabijim donorom (OH skupina metanola) daje jednu jaku i usmjerenu vodikovu vezu u kojoj sudjeluje koordinirano otapalo. Navedena vodikova veza ključna je za termičku stabilnost koja je upravo najveća za spoj **2b**. Stabilnosti kompleksa **2b** dodatno pridonosi  $\pi$ - $\pi$  slaganje benzaldehidnog prstena jednog monomera i piridinskog prstena drugog monomera.



**Slika 46.** Supramolekulska struktura spoja **2b**. Dimer (lijevo), cik-cak lanac (desno gore). Povezivanje dimera u lance (desno dolje). Isprekidane narančaste linije označavaju H...A kontakt.

Detaljan uvid u međumolekulske interakcije dali su i prikazi ovisnosti  $d_e$  o  $d_i$  prema Hirshfeldovim ploham (slika 47) pri čemu vodikove veze karakteriziraju šiljci u donjem lijevom kutu, a C...C kontakte trokut u središtu prikaza dijagrama ovisnosti  $d_e$  o  $d_i$  (eng. *fingerplot*). Udio pojedinih kontakata redom je 32,2 % za O...H, 9,8 % za N...H i 10 % za C...C. Kao i kod spoja [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)(H<sub>2</sub>O)] (**1a** forma 1), uočene su vodikove veze C–H skupina hidrazona sa okso atomima i atomom kisika hidroksilne skupine susjednog hidrazona.





**Slika 47.** 1. red: prikazi ovisnosti  $d_e$  o  $d_i$  prema Hirshfeldovoj plohi s uključenim recipročnom kontaktima za spoj **2b**. Na slikama su istaknuti kontakti atoma N i H (lijevo), C i C (sredina) te O i H (desno). Vrhovi šiljaka predstavljaju vodikove veze, a  $C\cdots C$  kontakti (zeleno)  $\pi$ - $\pi$  slaganje. 2. red: Hirshfeldove plohe na koje je mapirana  $d_{norm}$ . Na plohi desno istaknuti su  $O\cdots H$  kontakti.

IR spektri spojeva (tablice 1 i 2) pokazali su prisutstvo dioksomolibdenske jezgre apsorpcijskim maksimumima pri  $938\text{ cm}^{-1}$  i  $910\text{ cm}^{-1}$  u slučaju produkta **1b** [ $\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})$ ], te pri  $929\text{ cm}^{-1}$  i  $888\text{ cm}^{-1}$  u slučaju produkta **2b**. Značajan pomak apsorpcijskih maksimuma prema nižim valnim brojevima u slučaju spoja **2b** upućuje na prisutnost, ili pak jače međumolekulske interakcije atoma kisika diokso jezgre sa susjednim monomerom negoli je slučaj kod spoja **1b**. Apsorpcijski maksimum istezanja veze C–O za metanol nalazi se pri  $1023\text{ cm}^{-1}$  (prema snimljenom IR spektru metanola) dok je kod oba kompleksa ona pomaknuta prema nižim valnim brojevima. Takvo ponašanje je očekivano s obzirom da vezanje kisika OH skupine na molibden odvlači elektronsku gustoću iz veze C–O te ona slabi. Dodatno, usporedba valnih brojeva vibracije C–O<sub>benzaldehyd</sub> (u tablici označeno kao C–OH) spojeva **1b** i **2b**, ukazuje na jaču međumolekulsku interakciju te skupine u spoju **2b**. Iste naznake daje i usporedba vibracija veze C=N<sub>py</sub> iako različite vrijednosti valnih brojeva mogu biti posljedica različitog položaja atoma dušika u piridinskom prstenu dvaju liganada.



Ispitivnje termičke stabilnosti provedeno je termogravimetrijskom analizom u struji kisika. Izlazak metanola se u oba slučaja odvio u jednom koraku, kod **1b** je korak započeo pri 122 °C, a kod **2b** pri 216 °C (tablica D2, slike D41 i D42). Takav rezultat potvrdio je izniman značaj međumolekulskih interakcija na stabilnost spojeva. Dokaz ovih tvrdnji moguć je jedino uz poznavanje molekulskih struktura oba spoja iz kojih bi se usporedbom duljina veza izveo zaključak o valjnosti pretpostavke o jakosti veza. Spoj **2b** pokazuje najveću termičku stabilnost od svih mononuklearnih kompleksa (**1a** forme I i II, **2a**, **1b**), a razlog za to naveden je u opisu kristalne i molekulske strukture.

#### 4.4. Strukturne transformacije acetonom solvatiranoga koordinacijskog polimera

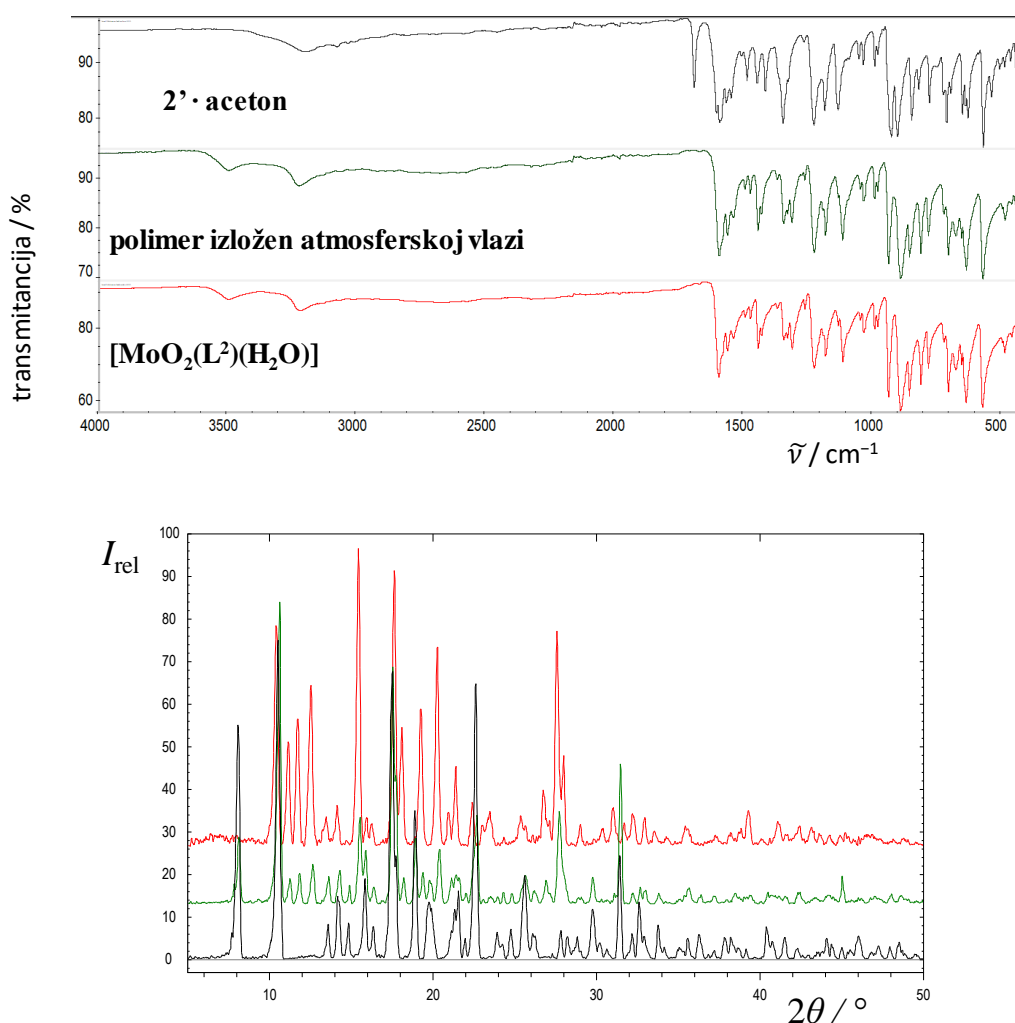
S obzirom da solvatirani koordinacijski polimeri posjeduju kanale u strukturama, ispitane su mogućnosti njihove transformacije uranjanjem jediničnih kristala u acetonitril bez njihova otapanja (slika 48). Kako nije bilo moguće iskristalizirati isključivo  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^1)\} \cdot \text{aceton}]_n$  njegove transformacije nisu ispitane. Polimer  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^1)\} \cdot x(\text{aceton})]_n$  se pokazao iznimno postojanim te do izmjene otapala nije došlo. Za razliku od toga, uranjanjem kristala  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^2)\} \cdot \text{aceton}]_n$  (**2'** · **aceton**) u acetonitril ustanovljeno je da dolazi do transformacije solvatiranoga u nesolvatirani koordinacijski polimer. Rentgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je kako je na taj način nastao polimer **2β** što je dodatno potvrđeno usporedbom računatog difraktograma praha produkta transformacije s izmjerenim difraktogramom produkta dobivenog refluksiranjem ishodnih supstancija u acetonitrilu (slika 34, odjeljak 4.2.3), i dodatno usporedbom IR spektara. Treba istaknuti da se transformacija solvatiranoga u nesolvatirani polimer odvija uz očuvanje jediničnih kristala (SC-SC transformacija).



**Slika 48.** Strukturne transformacije spoja **2'** · **aceton**. Transformacija **2'** · **aceton** u nesolvatirani koordinacijski polimer **2β** u acetonitrilu. Transformacija **2'** · **aceton** u monomer **2a** bez narušavanja jediničnih kristala.

Izlaganjem jediničnih kristala polimera **2'** · **aceton** atmosferskoj vlazi dolazi do njegove transformacije u monomer  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$  (**2a**). Veza premošćujućeg atoma dušika s atomom molibdena dulja je od veze molibdena s azometinskim atomom dušika iako se obje nalaze u *trans* položaju u odnosu na okso atome kisika označene s O4 i O5. Razlika u duljinama

veza iznosi  $0,238 \text{ \AA}$  u strukturi  $2' \cdot \text{aceton}$  na osnovu čega je zaključeno kako koordinacijsko mjesto zauzeto premošćujućim atomom dušika predstavlja naizglednije mjesto za strukturnu transformaciju (tablica D3). Proces se također zbiva uz očuvanje jediničnih kristala, međutim strukturu nastaloga akva kompleksa tek ostaje odrediti metodom SCXRD. Usporedbom IR spektara nađeno je da nastaje spoj istog sastava kao što je  $2a$  prethodno opisan u poglavlju 4.3.1. Difraktogramima prahova je ustanovljeno kako je za potpunu transformaciju potrebno više tjedana ili čak mjeseci izloženosti atmosferskoj vlazi (slika 49). Na osnovu eksperimenata prikazanih u odjeljku 4.5. pretpostavlja se kako bi u atmosferi veće relativne vlažnosti do transformacije došlo dosta brže.

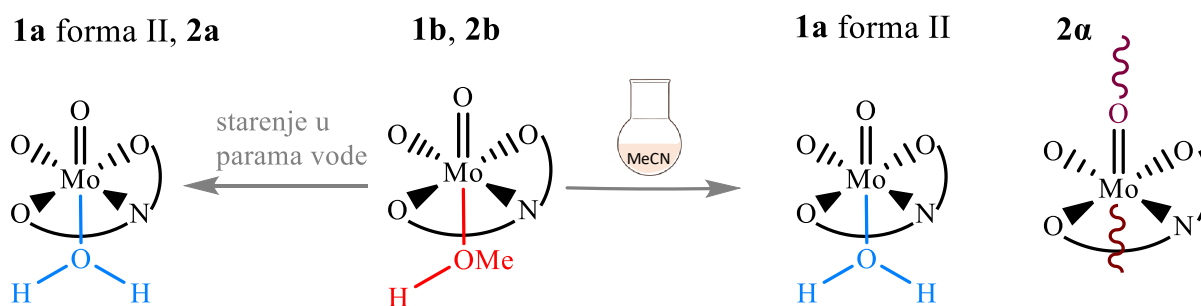


**Slika 49.** Praćenje transformacije spoja  $2' \cdot \text{aceton}$  usporedbom IR spektara i difraktograma prahova.

Difraktogrami i spektri istog spoja prikazani su istom bojom. Difraktogram spoja i IR spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$  odgovara spoju pripremljenom prema postupku opisanom u odjeljku 3.6.2.

## 4.5. Strukturne transformacije $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$

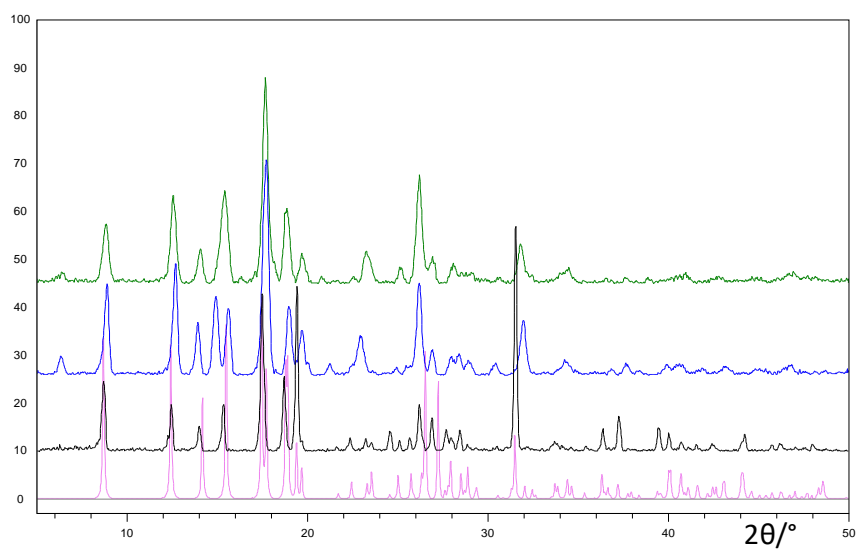
Kompleksi **1b** i **2b** ispitani su kao prekursori za pripremu ostalih spojeva reakcijama koje su prikazane na slici 50.



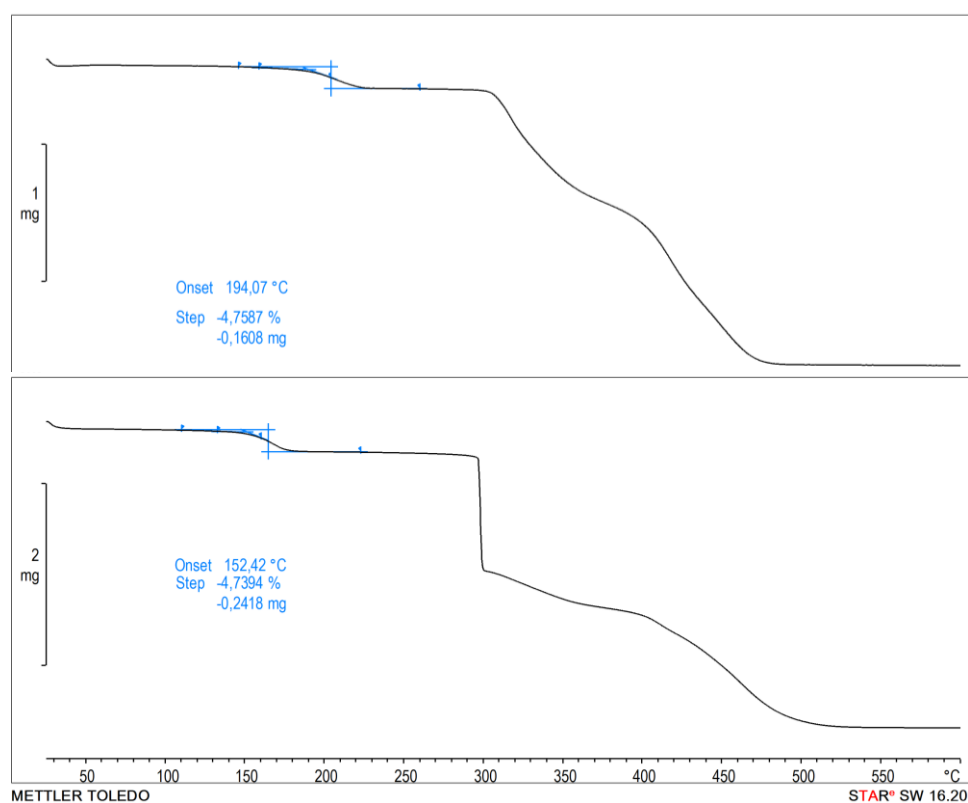
**Slika 50.** Strukturne transformacije mononuklearnih kompleksa **1b** i **2b**. Zakrivljene linije su pojednostavljeni prikazi hidrazona, a valovite linije su mjesta polimerizacije.

### 4.5.1. Zamjena koordiniranog otapala

Transformacija  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$  u  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$  ispitana je tako što su posušeni produkti **1b** i **2b** izloženi parama vode u eksikatoru dva mjeseca čime su nastali kompleksi **1a** i **2a**. Usporedbom difraktograma prahova (slika 51) ustanovljeno je da transformacijom nastaje forma II kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$  (**1a**) što je dodatno potvrđeno i IR spektroskopijom koja je pokazala male razlike u valnim brojevima apsorpcijskih maksimuma. Dvije forme razlikuju se i po termičkoj stabilnosti te je termogravimetrijskom analizom ustnovljen izlazak vode za formu II pri 152 °C (slika 52). Nadalje, razgradnja hidrazonskog liganda se odvija u većem temperaturnom rasponu što se vidi iz slike termograma.



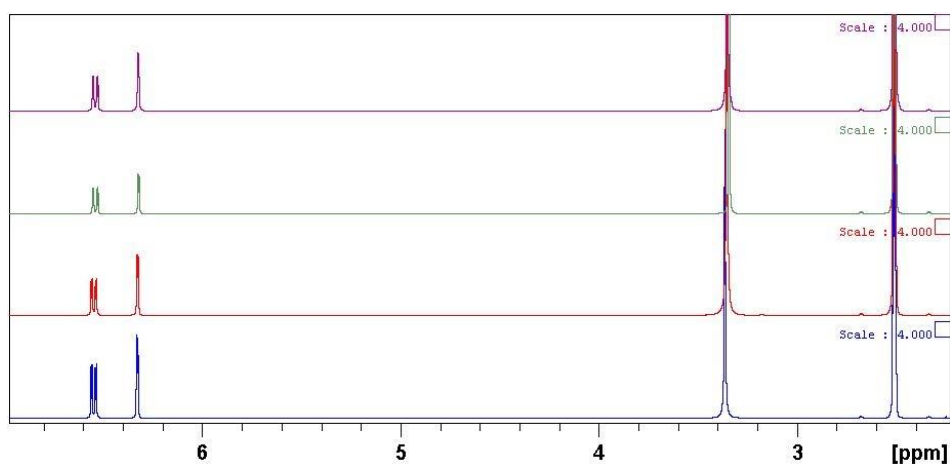
**Slika 51.** Usporedbe difraktograma prahova (s dna prema vrhu): računati difraktogram praha **1a** (forma I), izmjereni **1a** (forma I), **1a** (forma II), produkt dobiven vodom potpomognutim mljevenjem i starenjem u parama vode.



**Slika 52.** Termogrami raspada spojeva **1a** (forma I) gore i **1a** (forma II) dolje.

Kako bi se utvrdila potpunost zamjene metanola u kompleksu s molekulom vode, produktima priređenim tom transformacijom snimljeni su  $^1\text{H}$  NMR spektri u  $\text{DMSO-}d_6$ . Odsustvo metanola u spektru potvrđeno je na osnovu identičnih kemijskih pomaka monomernih kompleksa u usporedbi sa spektrima polimera što ujedno potvrđuje i pretpostavku zamjene donora na šestom koordinacijskom mjestu s dimetilsulfoksidom. Nadalje u spektru nisu opaženi kemijski pomaci koji odgovaraju protonima metanola (slika 53).

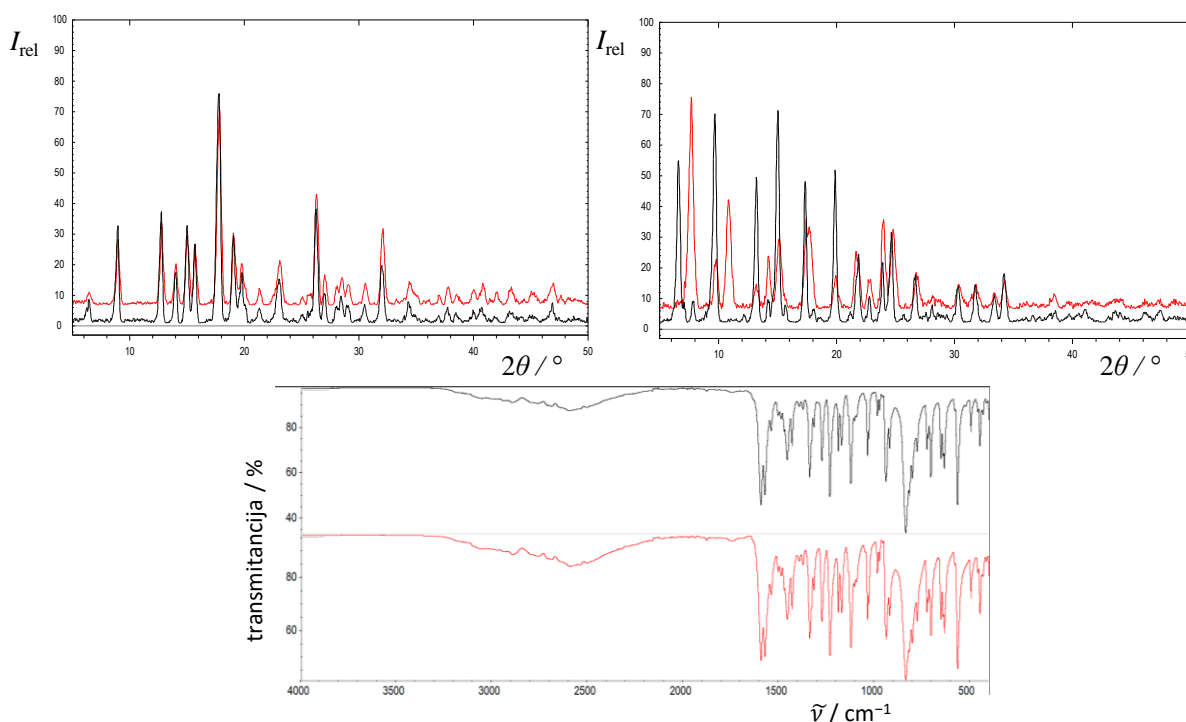
Sukladno provedenim termogravimetrijskim analizama **1b** i **2b** kojima je ustanovljena veća termička postojanost **2b** (metanol izlazi pri temperaturi većoj za približno  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , slike D41 i D42, tablica D2), transformacija **2b** u **2a** bila je iznimno spora (više od dva tjedna). Pretpostavljeno je kako će se povećanjem specifične površine uzorka transformacija ubrzati zbog čega je postupak ponovljen s uzorkom prethodno usitnjenim u tarioniku. Usporedbom difraktograma praha je potvrđeno kako se nakon tjedan dana kompleks **2b** u potpunosti transformirao u akva kompleks **2a** (slika D48). Usitnjavanje nije utjecalo na konačan produkt transformacije **1b** te je konačan produkt ponovno bio **1a** (forma II).



**Slika 53.** Uvećani prikaz  $^1\text{H}$  NMR spektara spojeva (s dna prema vrhu): **1**, **1b** transformiran u **1a** (forma II), **2b** i **2b** transformiran u **2a**.

#### 4.5.2. Strukturne transformacije $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ u acetonitrilu

Istražena je i transformacija monomera s metanolom u suhom acetonitrilu pri sobnoj temperaturi tako što su **1b** i **2b** stavljeni u tikvicu s acetonitrilom nakon čega je smjesa začepljena. Neočekivano, spoj **1b** se transformirao u monomer s vodom **1a** (forma II) dok je transformacija spoja **2b** dala produkt čiji se difraktogram praha u određenoj mjeri slaže s difraktogramom **2a** (slika 54). Međutim, odstupanje nije vidljivo usporedbom IR spektra **2a** s produktom transformacije na osnovu čega bi se zaključilo da se radi o potpunoj transformaciji isključivo u spoj **2a**. Ove reakcije dodatno su ukazale na iznimnu važnost prisustva OH supstituenata liganda na konačan produkt jer hidroksilna skupina aldehidne podjedinice hidrazona očigledno ostvaruje vodikove veze s molekulom vode što privlači vodu blizu metalnog centra, a to pak diktira daljni tijek reakcije. Ono što je također važno uočiti je utjecaj hidrazona pri čemu je u slučaju  $(\text{L}^1)^{2-}$  preferiran nastanak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$ , dok je u slučaju  $(\text{L}^2)^{2-}$  preferiran nastanak polimera  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (**2a**) premoštenog preko okso atoma kisika.



**Slika 54.** Usporedba difraktograma praha **1a** (forma II, crno) s produktom transformacije **1b** u suhom acetonitrilu (crveno) prikazana je u 1. redu lijevo. Desno je dana usporedba difraktograma **2a** (crno) s produktom transformacije **2b** u suhom acetonitrilu (crveno). Dolje je prikaz usporedbe IR spektara **2a** (crno) s produktom transformacije **2b** u suhom acetonitrilu (crveno).

## 5. ZAKLJUČAK

Hidrazoni i njihovi hidrati pripremljeni su reakcijom kondenzacije 2,4-dihidroksibenzaldehida s izonikotinhidrazidom odnosno nikotinhidrazidom. Otopinskim metodama uspješno su sintetizirani koordinacijski polimeri i mononuklearni kompleksi molibdena s hidrazonima. Male promjene sintetskih uvjeta mogu biti ključne za nastajanje koordinacijskih polimera premoštenih preko različitih atoma. Tako u prisustvu tragova vlage u nekoordinirajućim otapalima dolazi do nastajanja produkta s premošćujućim atomima kisika  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (**2a**). Odsustvo vode i niža koncentracija monomernih podjedinica nužni su za nastajanje produkta  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (**2b**) s premošćujućim nikotinoilnim skupinama koordiniranim na atom molibdena preko atoma dušika. Za nastanak spoja **1** takvi uvjeti nisu bili potrebni zbog povoljnijeg položaja atoma dušika izonikotinhidrazidne podjedinice liganda. Za razliku od prethodno navedenih nesolvatiranih koordinacijskih polimera, reakcije provedene u acetonu dale su solvate. Kanali u njihovim strukturama omogućuju izmjenu malih molekula u strukturi što potiče strukturne transformacije spojeva. To je i pokazano na primjeru transformacije koordinacijskog polimera  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^2)\} \cdot \text{aceton}]_n$  (**2' \cdot aceton**) u  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (**2b**) uranjanjem monokristala u acetonitril, dok je duljim izlaganjem atmosferskoj vlazi nastao monomer  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$  (**2a**).

Sintetizirani su i mononuklearni kompleksi s molekulama otapala na šestom koordinacijskom mjestu (voda/metanol). Analizom strukture i termičke postojanosti ustanovljena je važnost odabira otapala donora za stabilnost spojeva. Isto je potvrđeno i reakcijama zamjene koordiniranih molekula metanola izlaganjem uzorka parama vode pri čemu je transformacija termički stabilnijeg monomera  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$  (**2b**) bila iznimno spora. Ubrzanje takvih transformacija moguće je povećanjem specifične površine uzorka, tj. njegovim usitnjavanjem, pri čemu je nužno voditi računa o mogućnosti nastajanja različitih polimorfa. Nastanak  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (**2a**) uranjanjem  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1 \text{ ili } ^2)(\text{MeOH})]$  u acetonitril ukazao je na veliku tendenciju formiranja produkata u čijim reakcijama izravno ili neizravno sudjeluje voda.



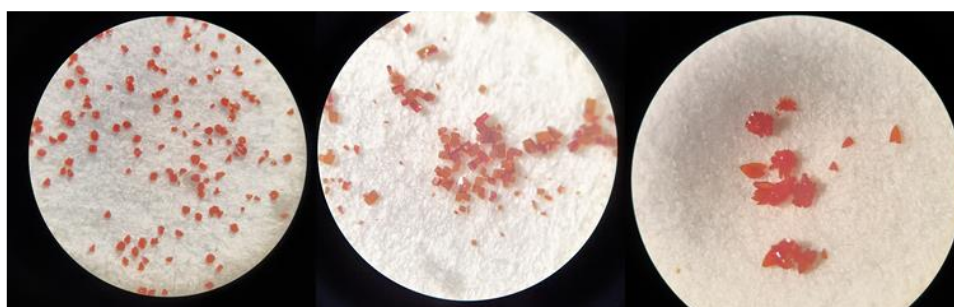
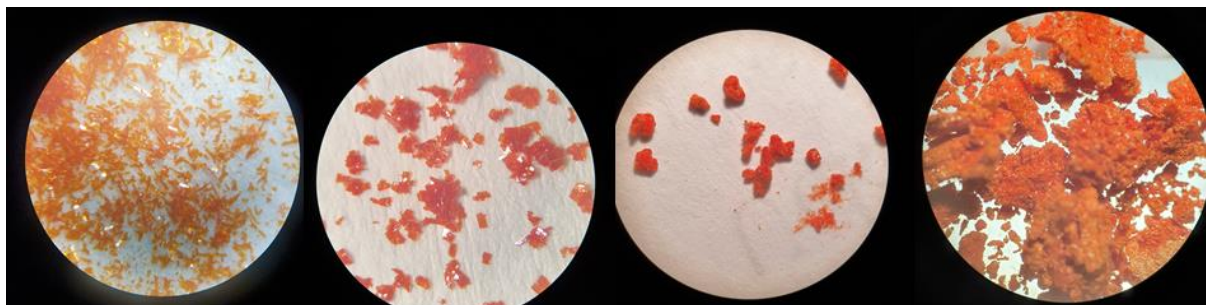
## 6. LITERATURNI IZVORI

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334-2375
- [2] J. Gu, A. M. Kirillov, J. Wu, D. Lv, Y. Tanga, J. Wua, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 10287-10303
- [3] Y. Hasegawa, T. Nakanishi, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 338-353
- [4] S. Neogi, S. Sen, P. K. Bharadway, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 9239-9248
- [5] S. Banfi, L. Carlucci, E. Caruso, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Dalton Trans.*, **2002**, 13, 2714-2721
- [6] J. Y. Lu, A. M. Babb, *Chem. Commun.* **2002**, 1340-1341
- [7] K. Takaoka, M. Kawano, M. Tominaga, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2151-2154
- [8] S. Rollas, S. Güniz Küçükgülzel, *Molecules* **2007**, 12, 1910-1939
- [9] H. Qian, S. Pramanik, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9140-9143
- [10] V. K. Gupta, A. K. Singh, S. Bhardwaj, K. R. Bandi, *Sens. Actuators, B*, **2014**, 197, 264-273
- [11] X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 1963-1981
- [12] R. Pichon, J. Le Saint, P. Courtot, *Tetrahedron*, **1981**, 37, 1517-1524
- [13] M. N. Chaur, D. Collado, J. M. Lehn, *Chem.-Eur. J.*, **2011**, 17, 248-258
- [14] S. M. Landge, Ivan Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18269-18271
- [15] N. Galić, I. Brođanac, D. Kontrec, S. Miljanić, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2013**, 107, 236-270
- [16] J. Pisk, T. Hrenar, M. Rubčić, G. Pavlović, V. Damjanović, J. Lovrić, M. Cindrić, V. Vrdoljak, *CrystEngComm*, **2018**, 20, 1804-1817
- [17] Y. Wu, J. He, S. Wang, L. Zou, X. Wu, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 458, 218-223
- [18] V. Vrdoljak, J. Pisk, D. Agustin, P. Novak, J. Parlov Vuković, D. Matković-Čalogović, *New J. Chem.*, **2014**, 38, 6176-6185
- [19] V. Vrdoljak, M. Mandarić, T. Hrenar, I. Đilović, J. Pisk, G. Pavlović, M. Cindrić, D. Agustin, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 3000-3011
- [20] M. Mandarić, B. Prugovečki, D. Cvijanović, J. Parlov Vuković, J. Lovrić, M. Skočibušić, R. Odžak, M. Cindrić, V. Vrdoljak, *CrystEngComm*, **2019**, 21, 6281-6292
- [21] V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Hrenar, R. Dreos, P. Siega, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 3773-3784
- [22] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120-126
- [23] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer17*, **2017**, University of Western Australia, <http://hirshfeldsurface.net>
- [24] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 19-32
- [25] J. J. Chen, J. W. McDonald, W. E. Newton, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2612-2615
- [26] N. H. Hur, W. G. Klemperer, R. -C. Wang, *Inorganic Syntheses*, **1990**, 27, John Wiley and Sons
- [27] V. Vrdoljak et al., u procesu publiciranja
- [28] V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **2011**, 44, 219-220
- [29] V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, Jana Pisk, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 4382-4390
- [30] M. Cindrić, V. Vrdoljak, N. Strukan, B. Kamenar, *Polyhedron* **2005**, 24, 369-376
- [31] J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 1768-1771
- [32] J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons, **2007**, Chichester

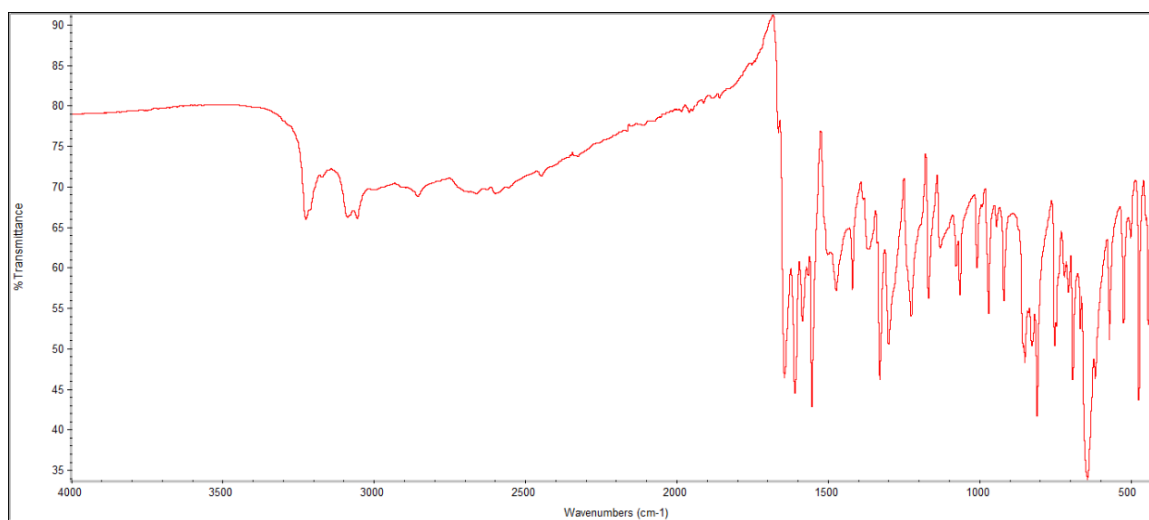
## 7.DODATAK

Tablica D1. Korišteni reagensi

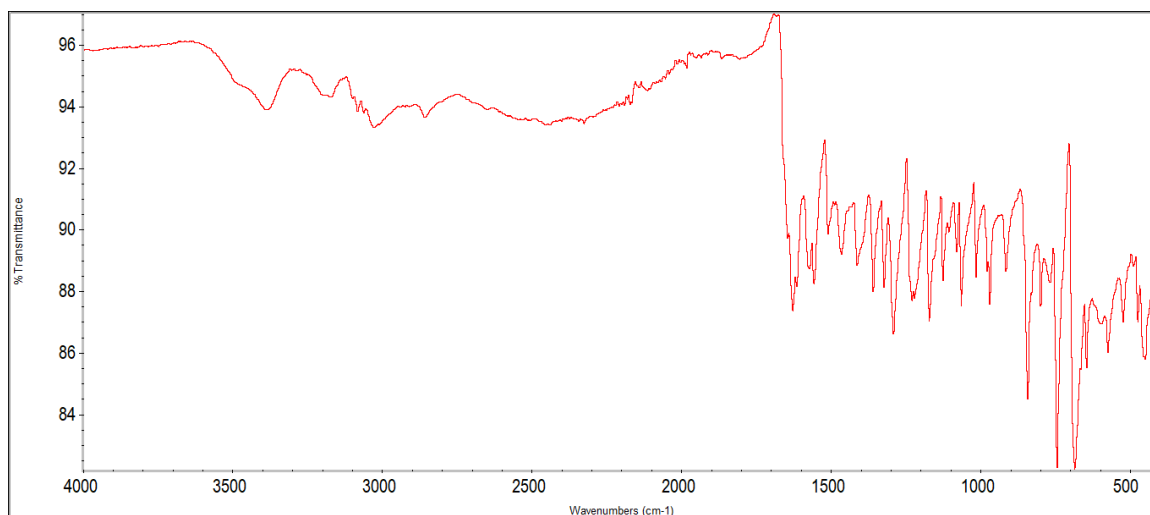
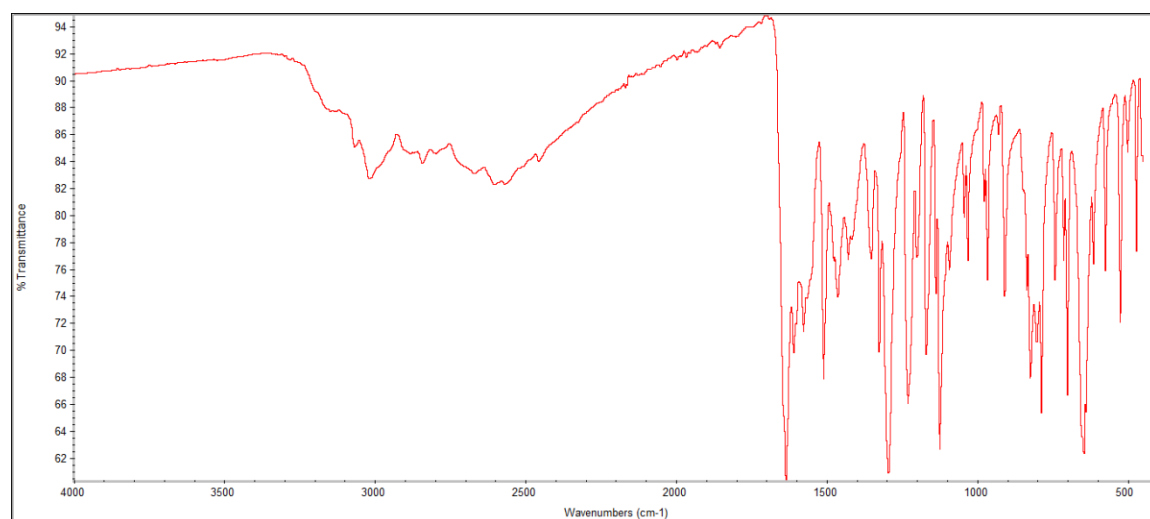
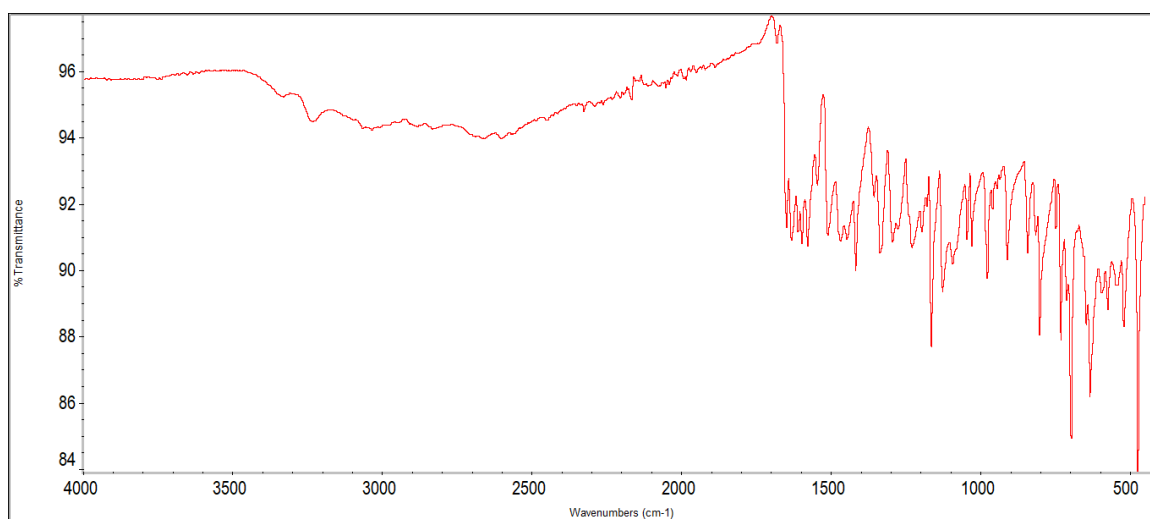
reagens	proizvođač i čistoća	reagens	proizvođač i čistoća
etanol	Gram Mol, apsolutni, <i>p.a.</i>	nikotinhidrazid	TCI, >98 %
etanol	Gram Mol, 96 %, <i>p.a.</i>	izonikotinhidrazid	Fluka
metanol	Lach-ner, <i>p.a.</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Riedel-de Haën, <i>p.a.</i>
acetone	Gram Mol, <i>p.a.</i>	dimetilformamid	Sigma Aldrich, ≥99,9 % HPLC gradient grade
acetonitril	Fisher, ≥99,9 % HPLC gradient grade	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N]Br	Fluka, >98 %
HCl	Carlo Erba, 37 %, <i>p.a.</i>	2,4-dihidroksibenzaldehid	Alfa Aesar, 98 %
HNO <sub>3</sub>	Gram Mol, 65 %, <i>p.a.</i>	acetilaceton	VWR Chemicals
CH <sub>3</sub> COOH	T. T. T., ≥99,5 %, <i>p.a.</i>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Kemika, <i>p.a.</i>

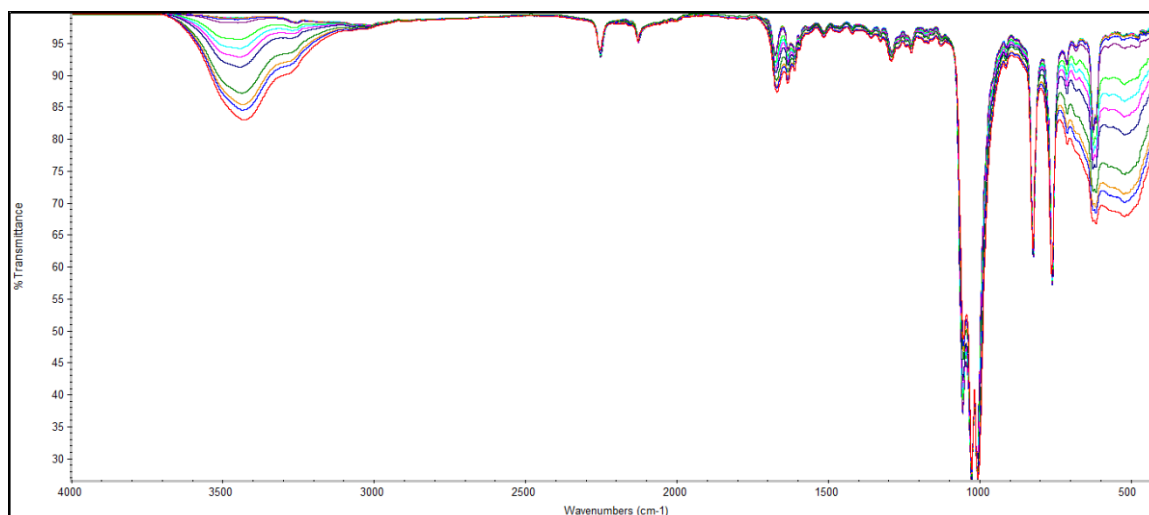


**Slika D1.** S lijeva na desno gore: **1**, **1a** (forma I), **1a** (forma II), **1b**. S lijeva na desno dolje: **2 $\beta$** , **2a** i **2b**.

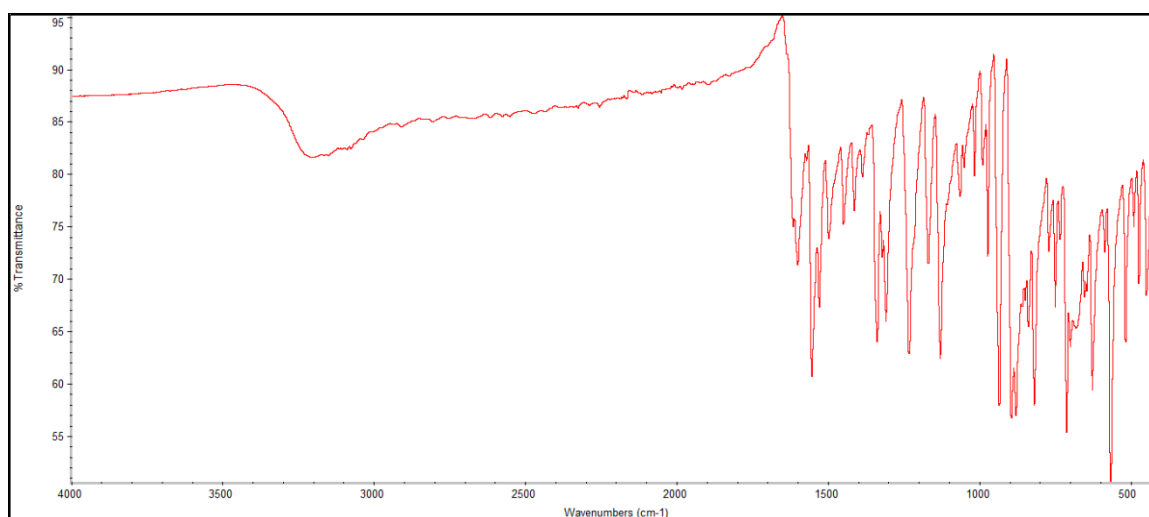


**Slika D2.** IR spektar  $H_2L^1$

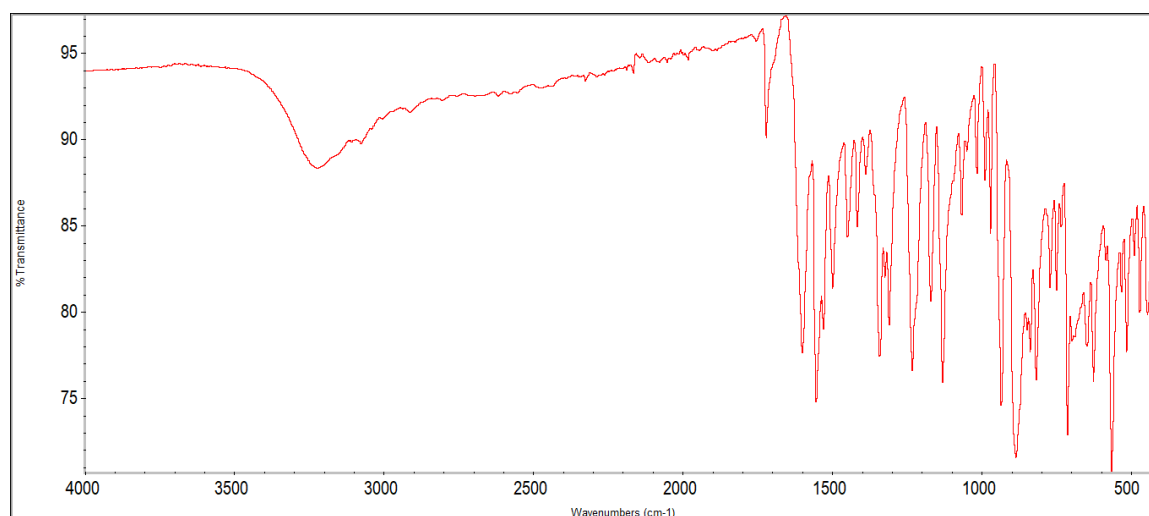
**Slika D3.** IR spektar  $\text{H}_2\text{L}^1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **Slika D4.** IR spektar  $\text{H}_2\text{L}^2$ **Slika D5.** IR spektar  $\text{H}_2\text{L}^2 \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}$



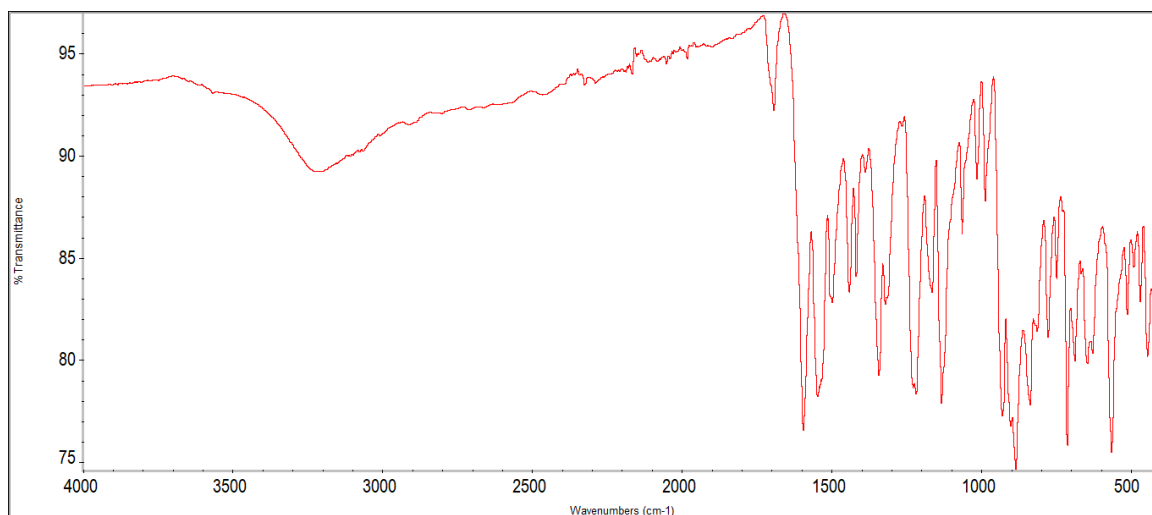
Slika D6. IR spektri otopine  $H_2L^2$  u deuteriranom DMSO-u snimani kroz 2 sata



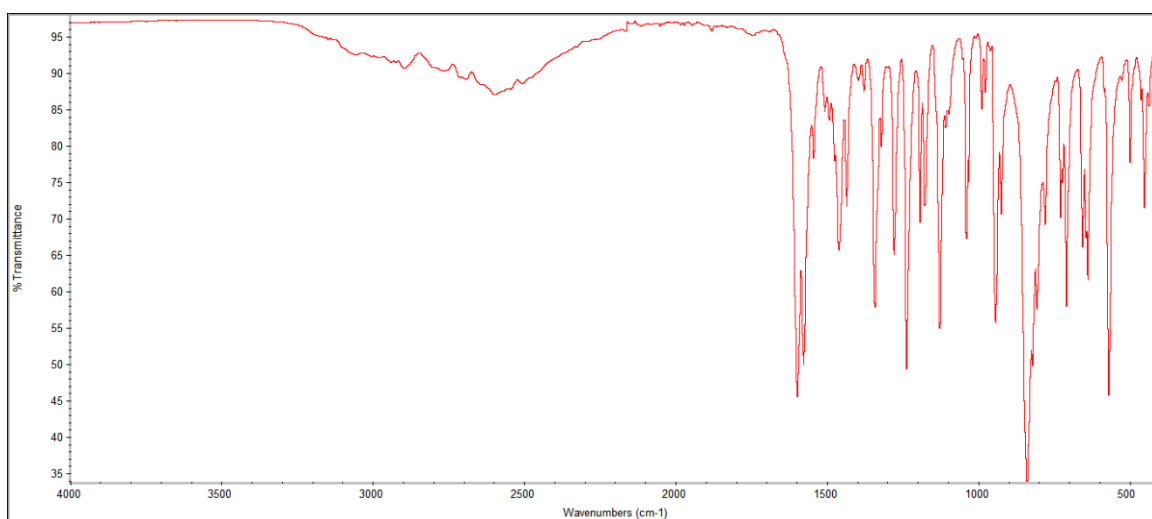
Slika D7. IR spektar spoja 1



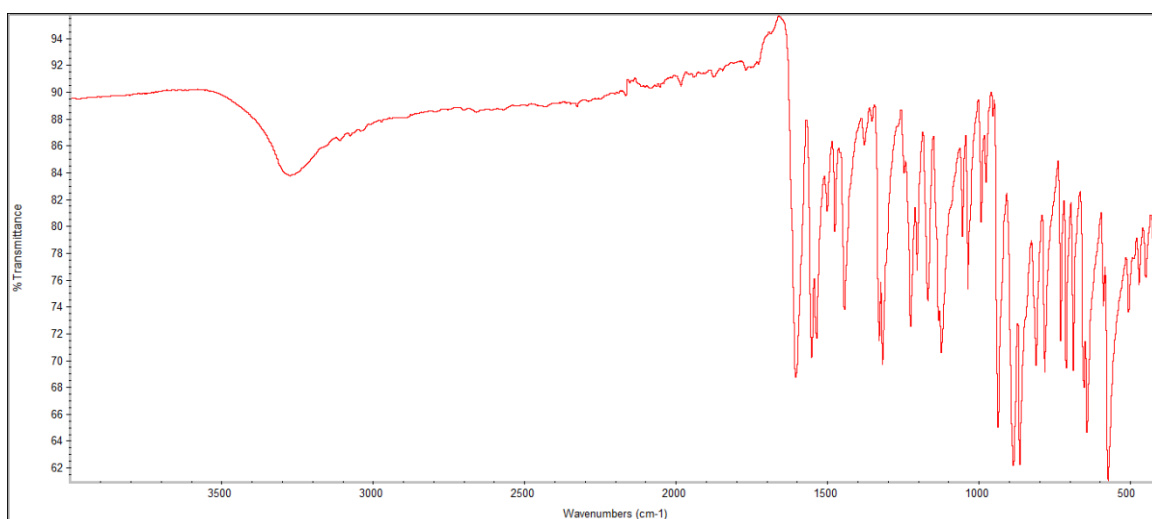
Slika D8. IR spektar spoja 1' · x(aceton)



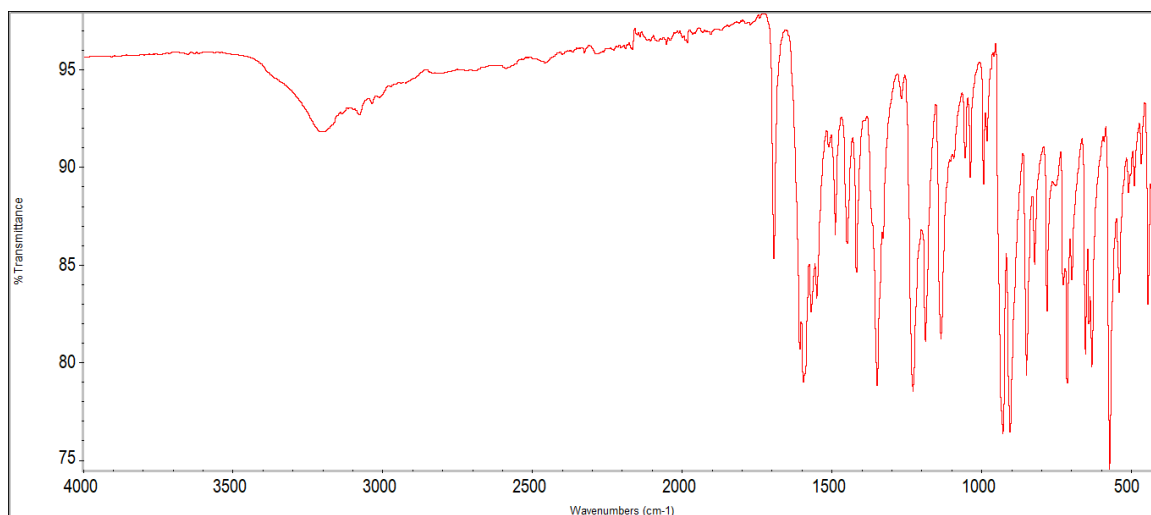
Slika D9. IR spektar spoja nastalog stajanjem na zraku **1'** · aceton



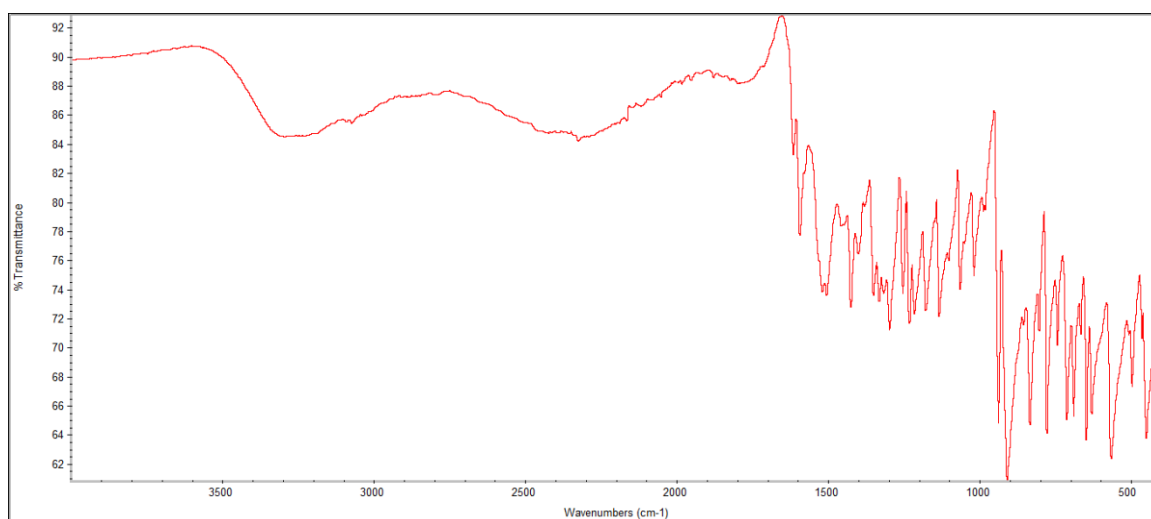
Slika D10. IR spektar spoja **2a**



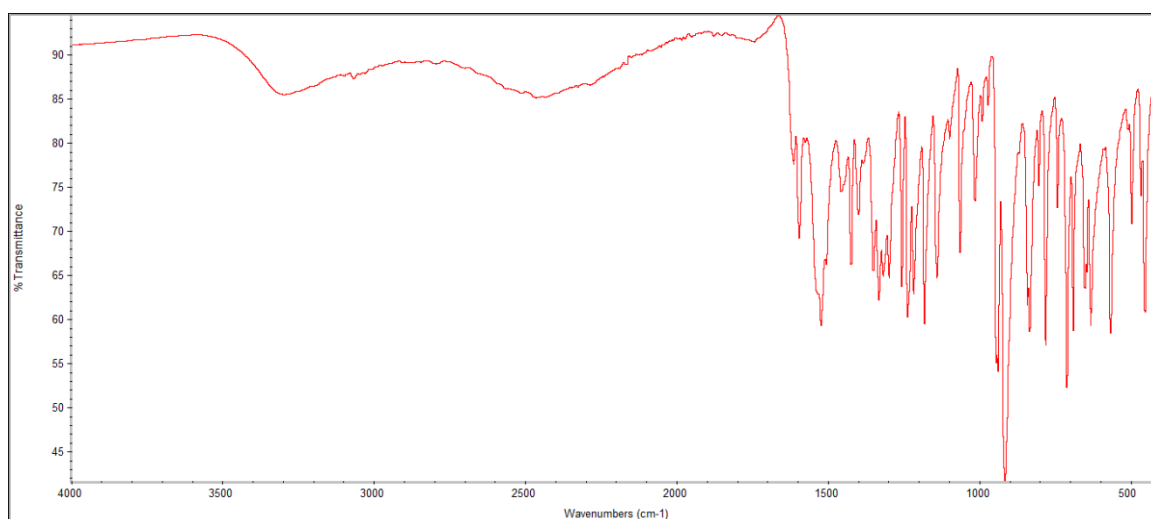
Slika D11. IR spektar spoja **2b**



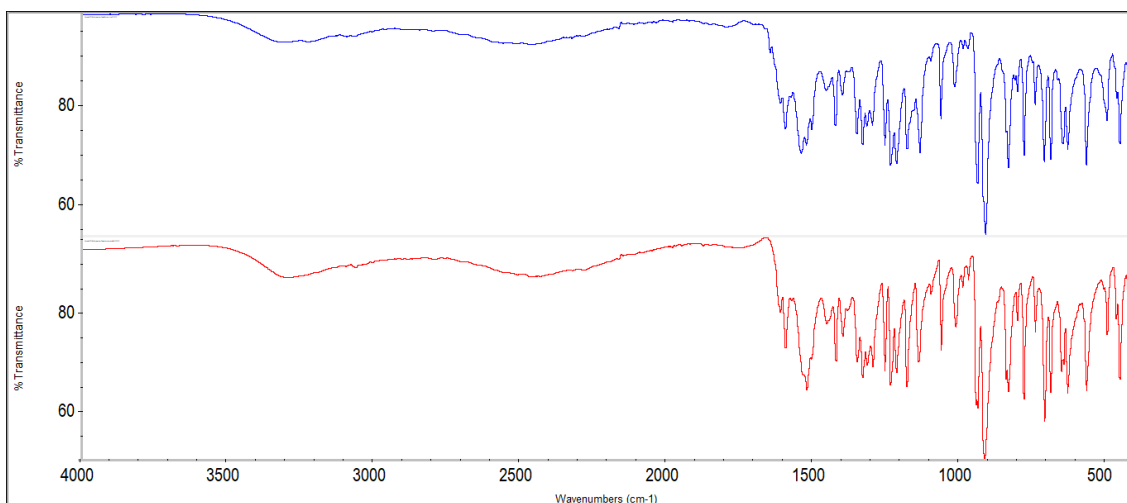
Slika D12. IR spektar spoja 2' · aceton



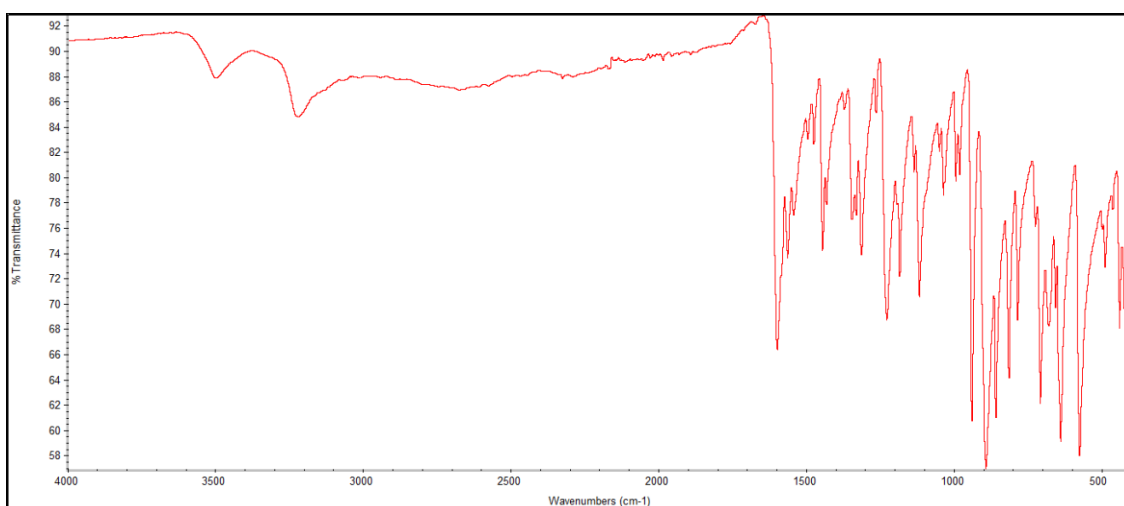
Slika D13. IR spektar spoja 1a (forma I)



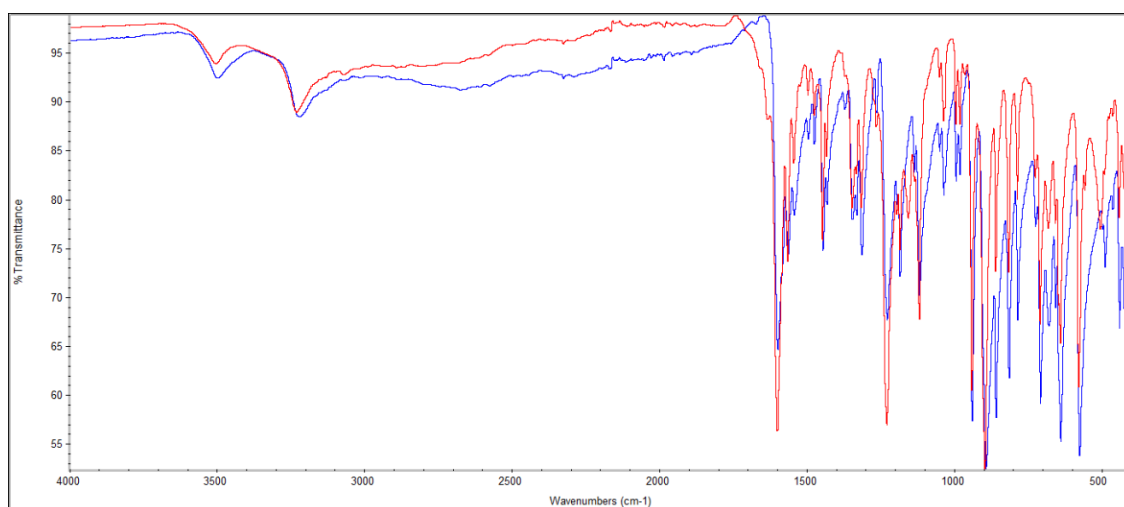
Slika D14. IR spektar spoja 1a (forma II)



**Slika D15.** Usporedba IR spektara spoja **1a** (forma II, crveno) i produkta dobivenog vodom potpomognutim mljevenjem i starenjem u parama vode (plavo)

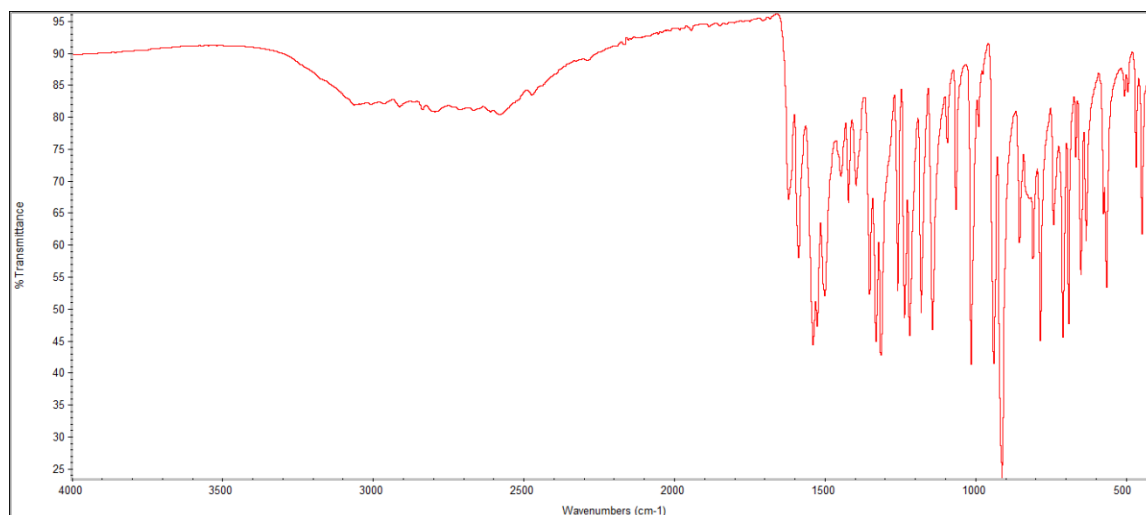


**Slika D16.** IR spektar spoja **2a**

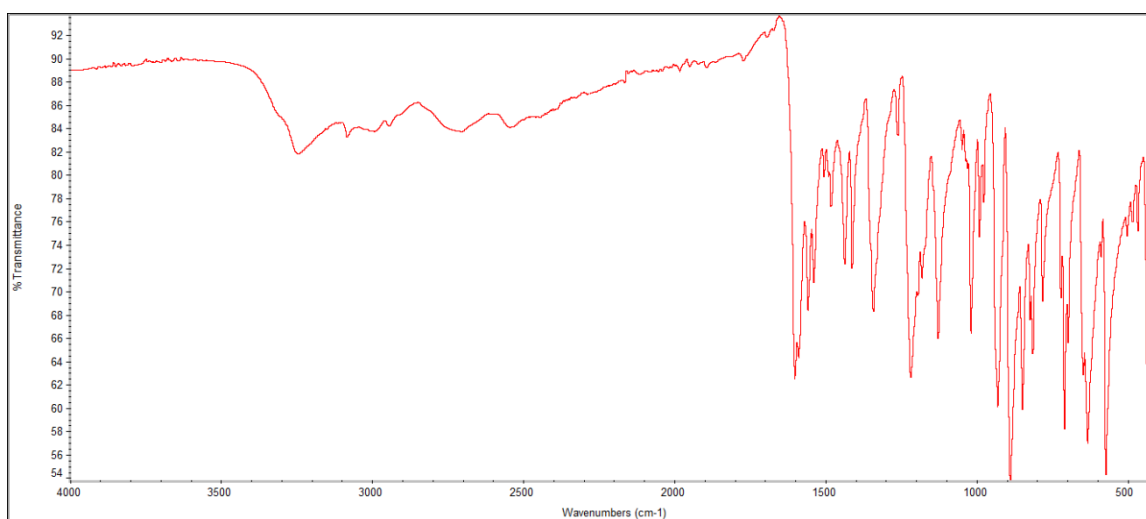


**Slika D17.** Usporedba IR spektara spoja **2a** (plavo) i produkta dobivenog vodom potpomognutim mljevenjem i starenjem u parama vode (crveno)

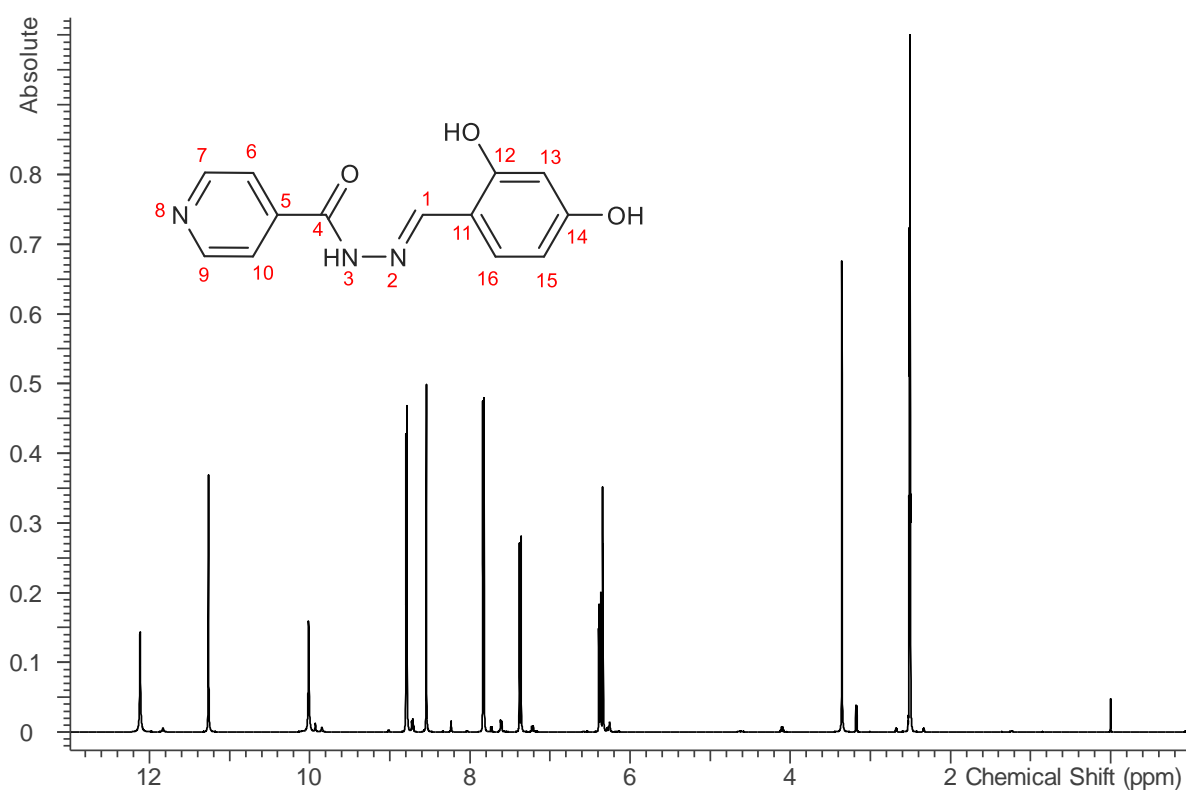




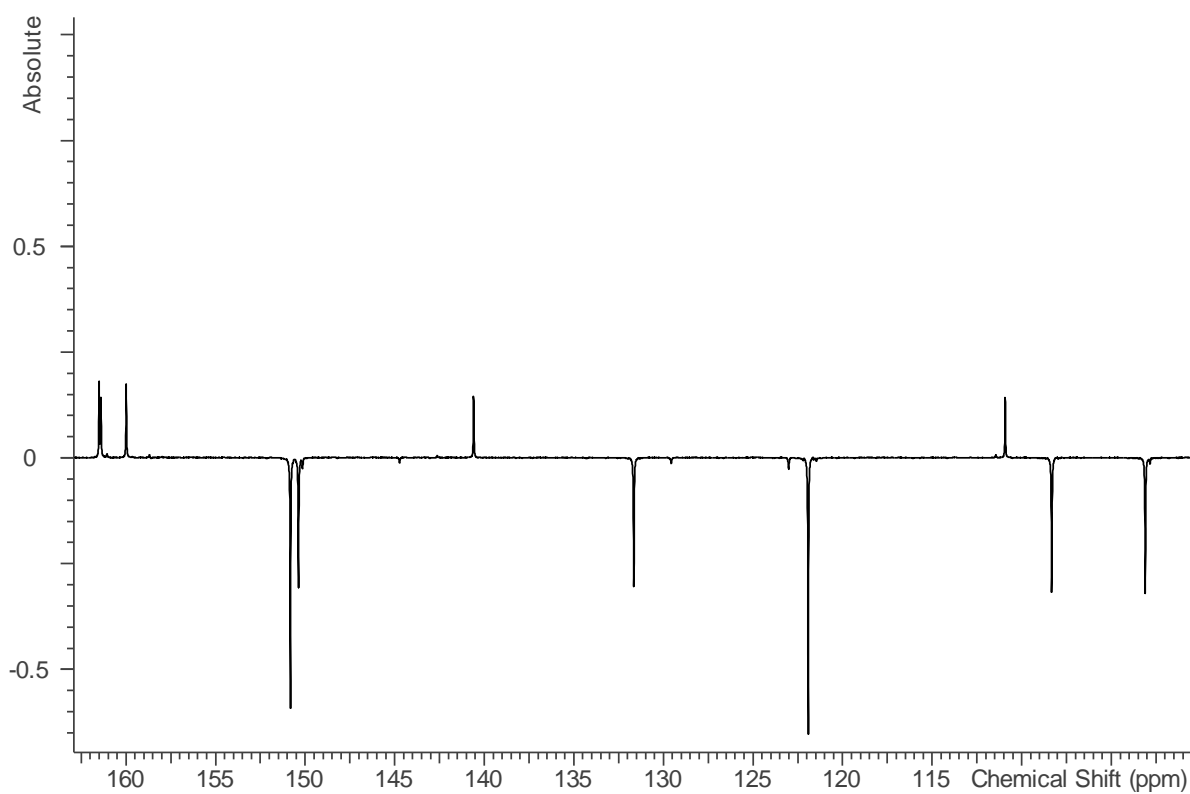
Slika D18. IR spektar spoja **1b**



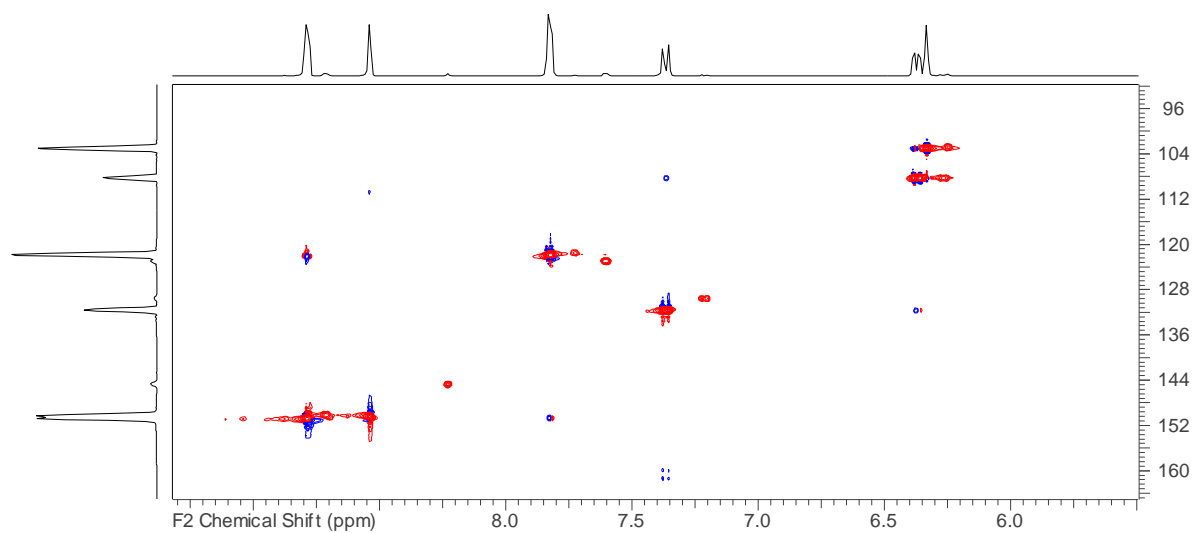
Slika D19. IR spektar spoja **2b**



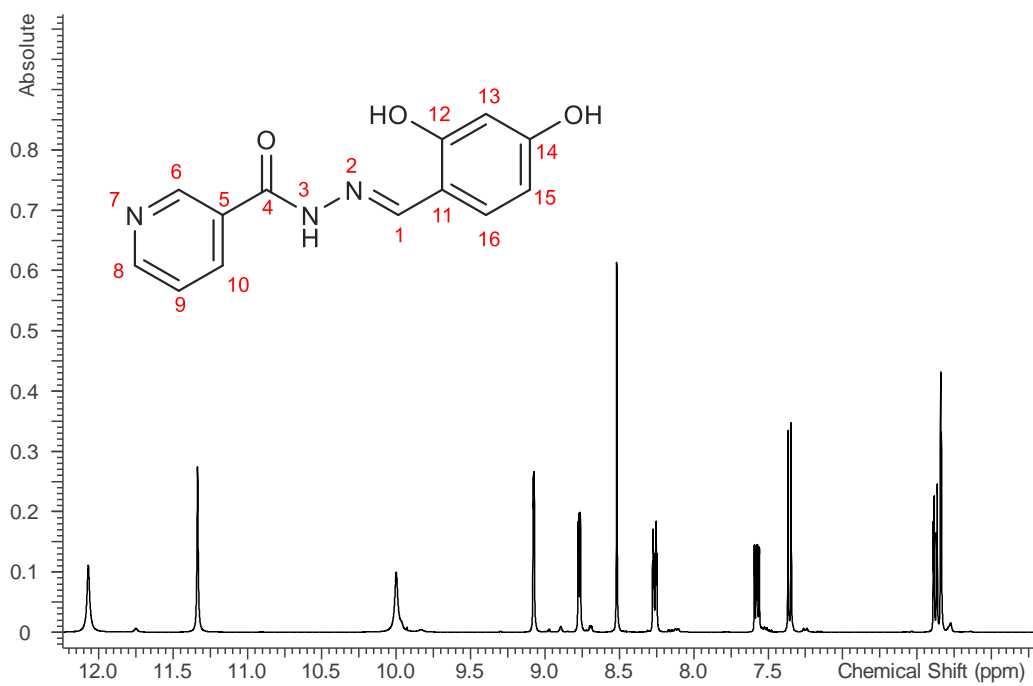
**Slika D20.**  $^1\text{H}$  NMR spektar  $\text{H}_2\text{L}^1$  s pripadnom asignacijom atoma



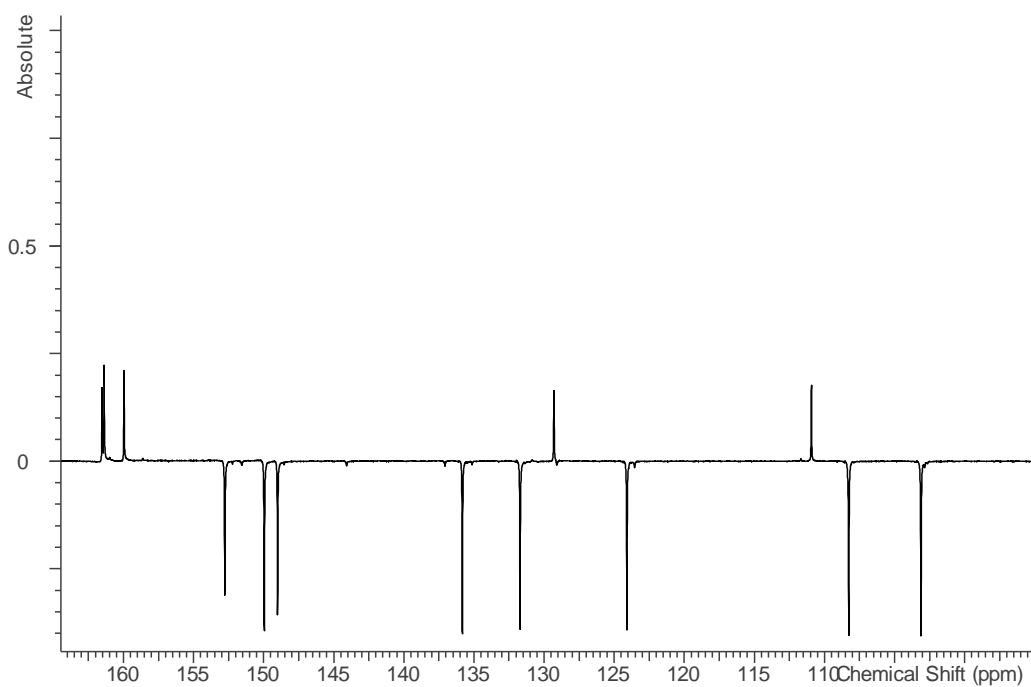
**Slika D21.** Uvećani prikaz  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektar  $\text{H}_2\text{L}^1$



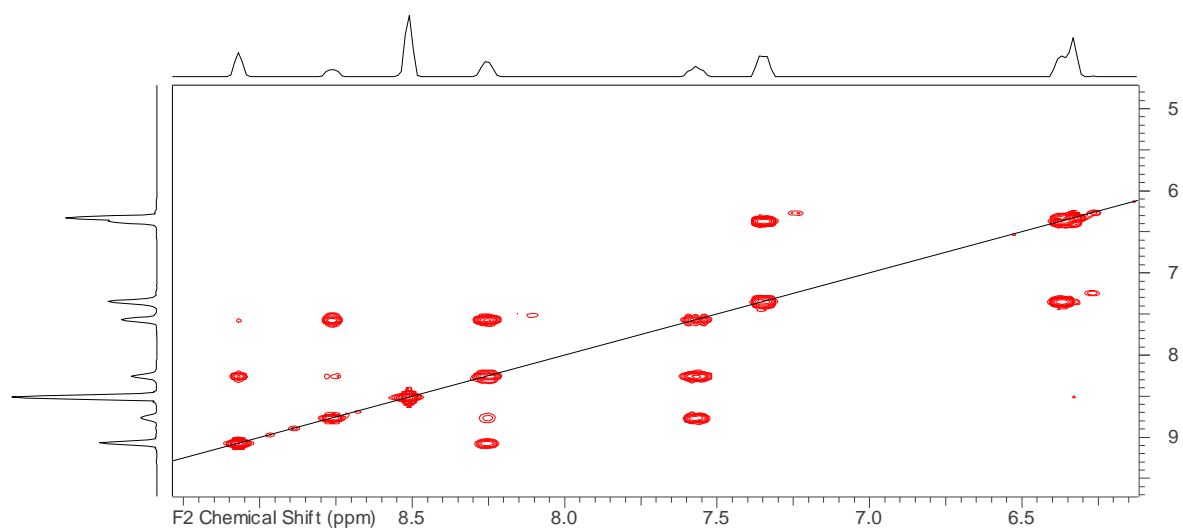
Slika D22. Uvećani prikaz HMQC spektra  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$



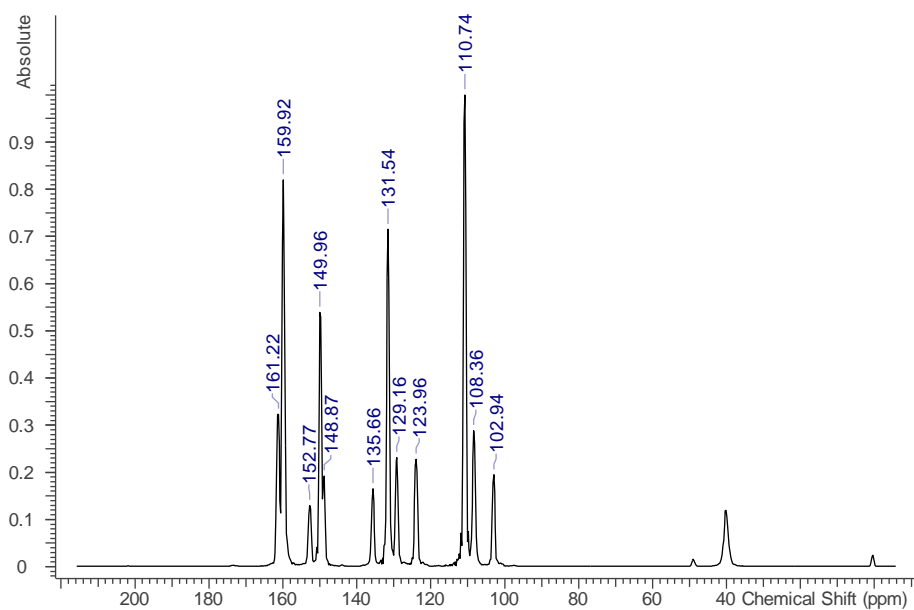
Slika D23. Uvećani prikaz relevantnih signala u  $^1\text{H}$  NMR spektru  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$  s asignacijom



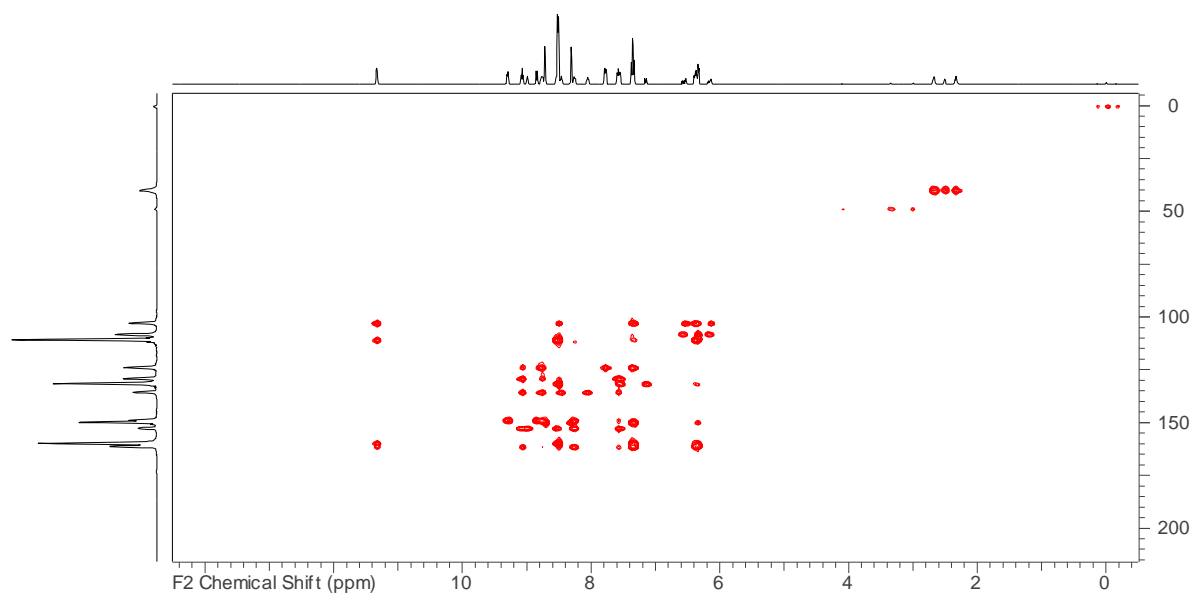
**Slika D24.** Uvećani prikaz relevantnih signala u  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektru  $\text{H}_2\text{L}^2$



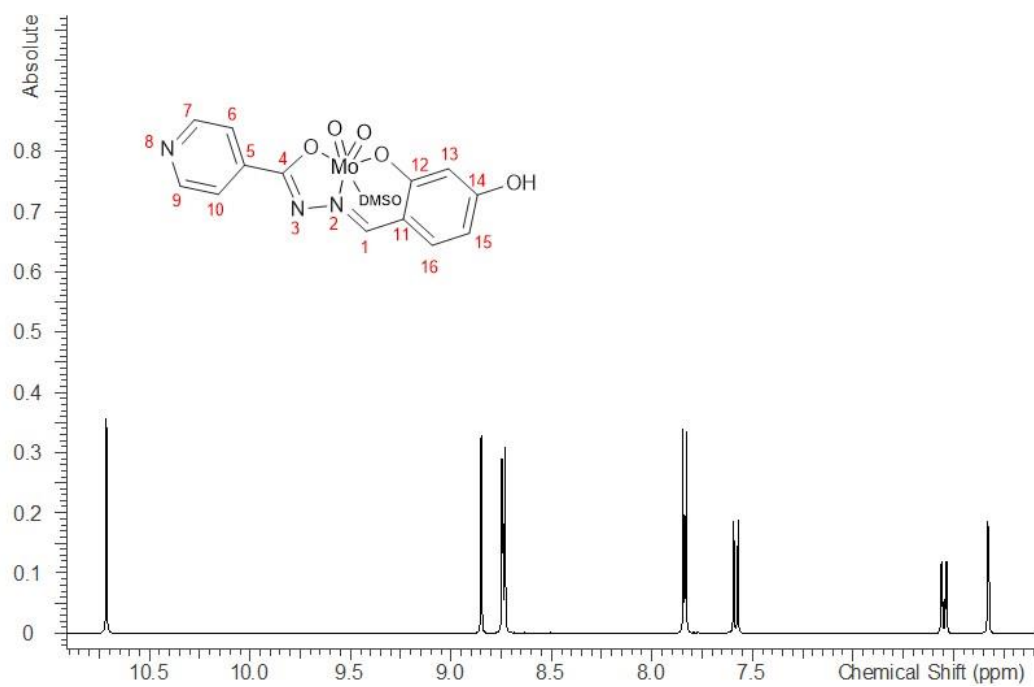
**Slika D25.** Uvećani prikaz COSY spektra  $\text{H}_2\text{L}^2$



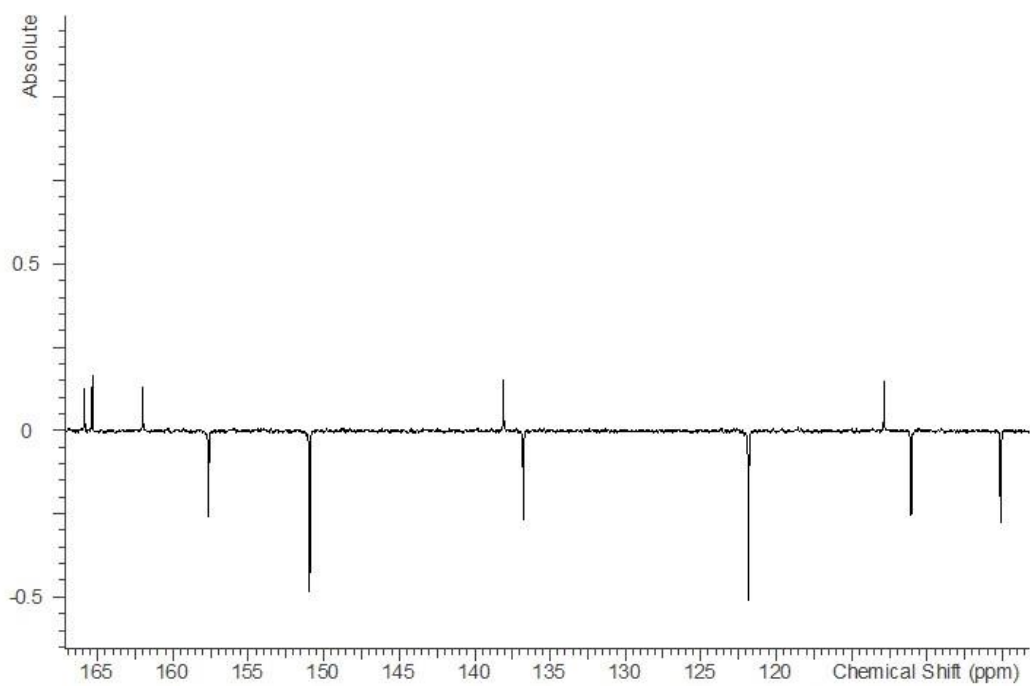
**Slika D26.** F1 domena HMBC spektra  $H_2L^2$  s asigniranim kemijskim pomacima



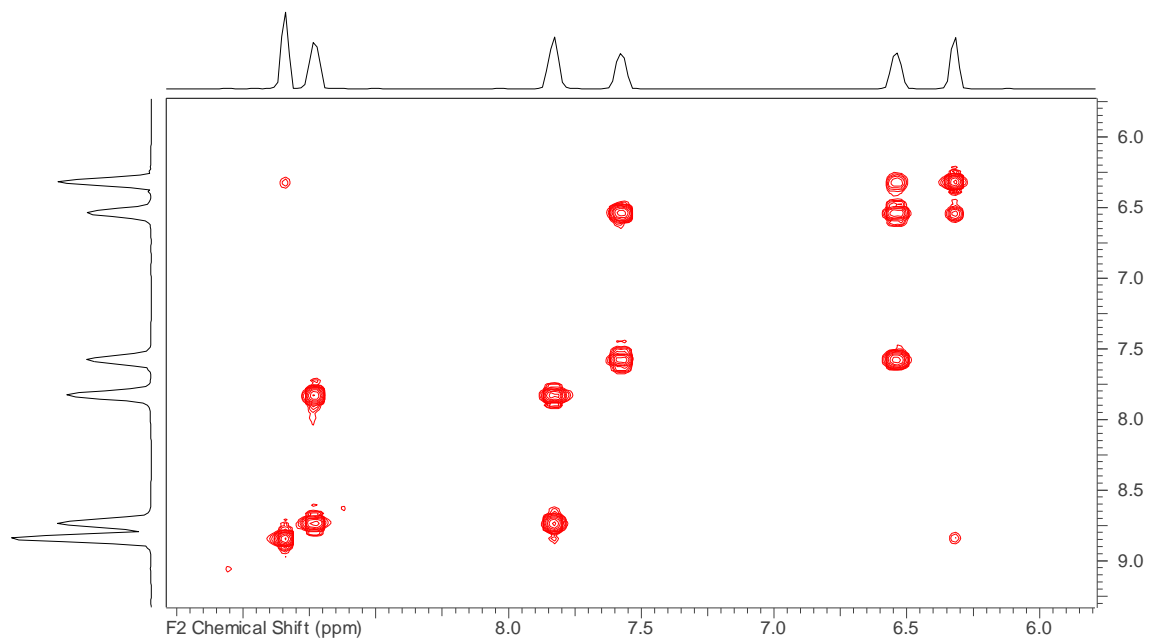
**Slika D27.** HMBC spektar  $H_2L^2$



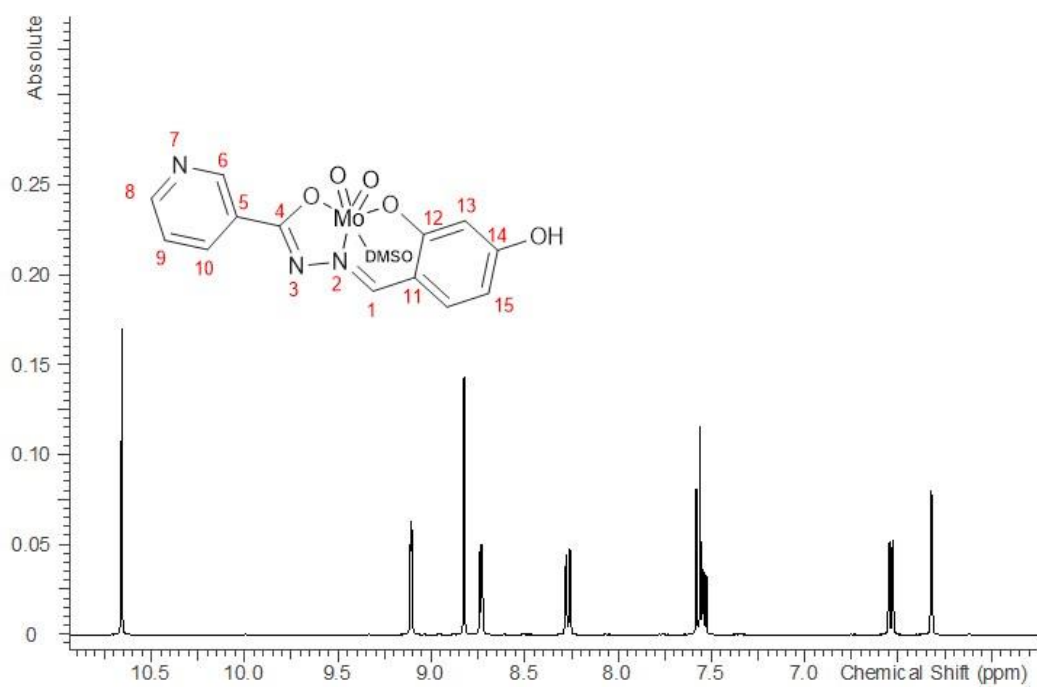
**Slika D28.** Uvećani prikaz  $^1\text{H}$  NMR spektra spoja **1**



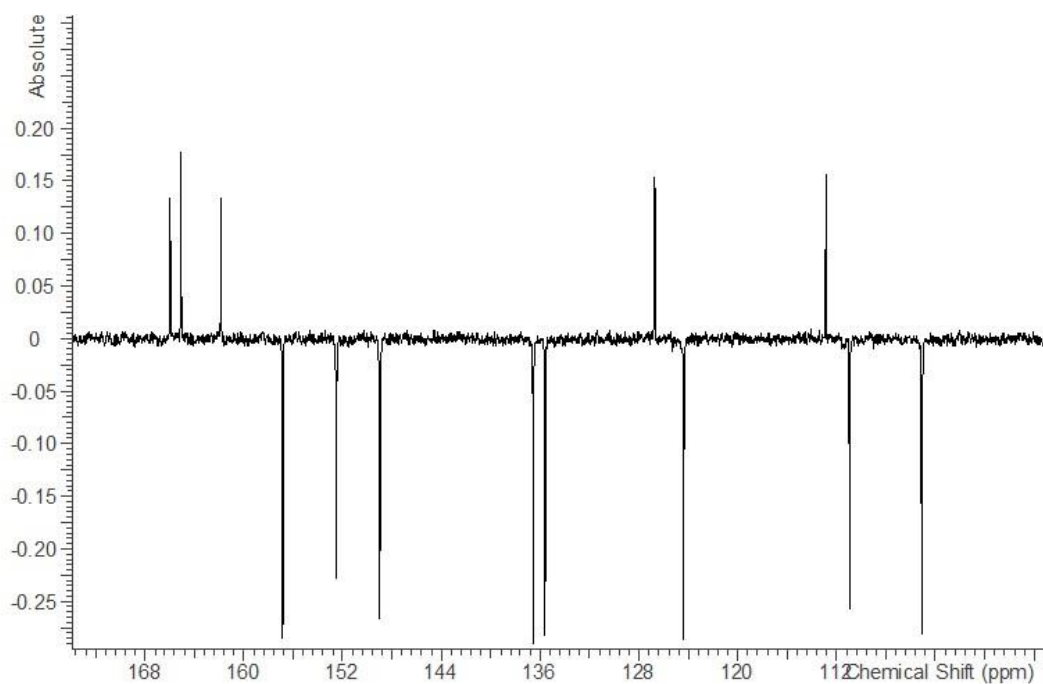
**Slika D29.** Uvećani prikaz  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektra spoja **1**



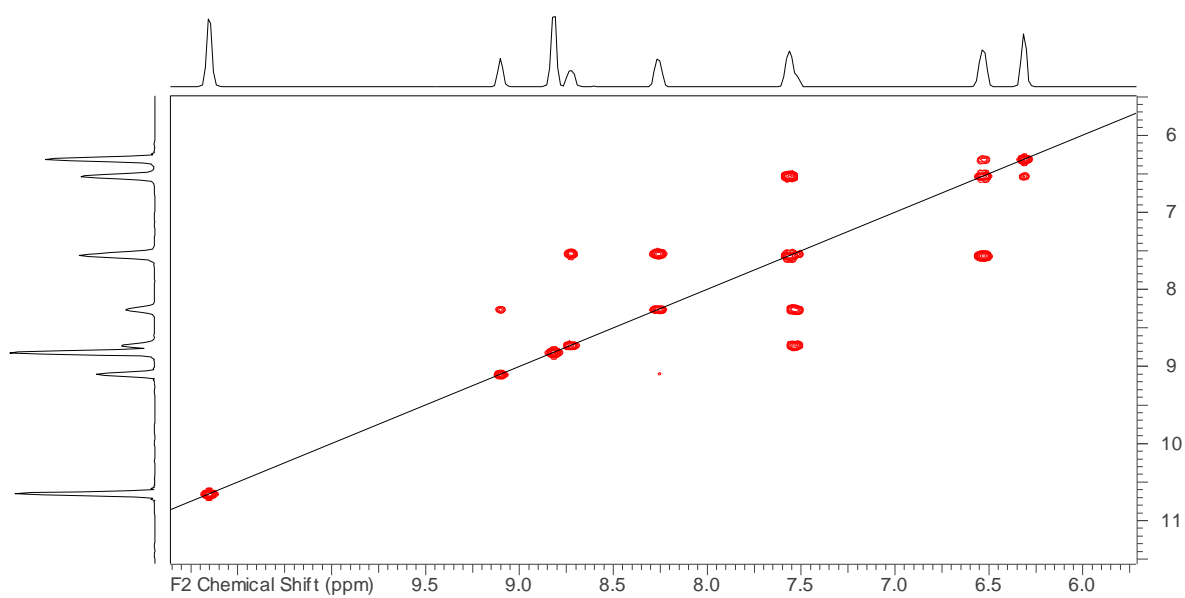
Slika D30. Uvećani prikaz COSY spektra spoja 1



Slika D31. Uvećani prikaz <sup>1</sup>H NMR spektra spoja 2β



Slika D32. Uvećani prikaz  $^{13}\text{C}$  APT NMR spektra spoja **2β**

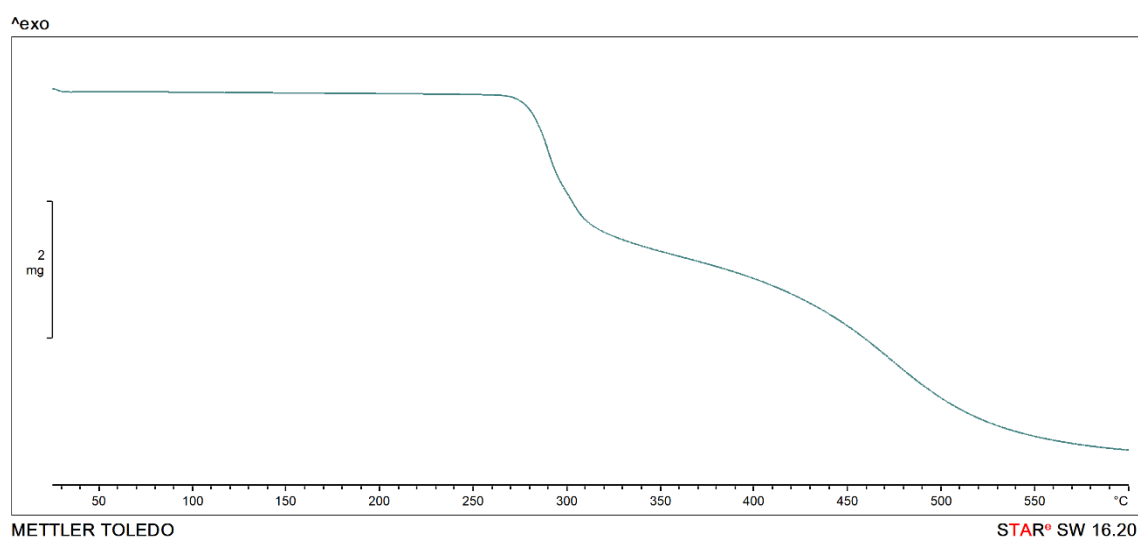
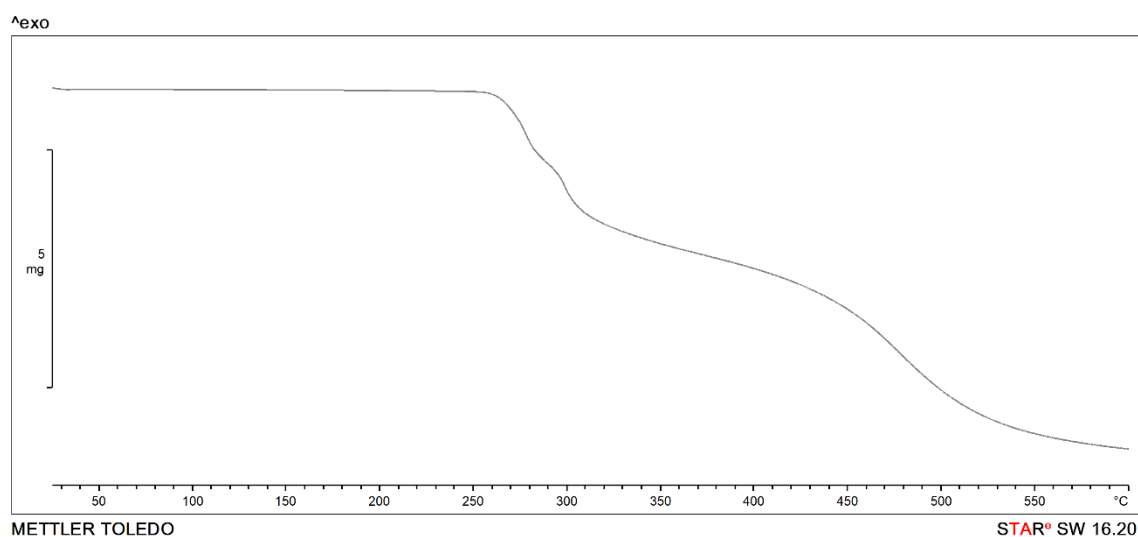
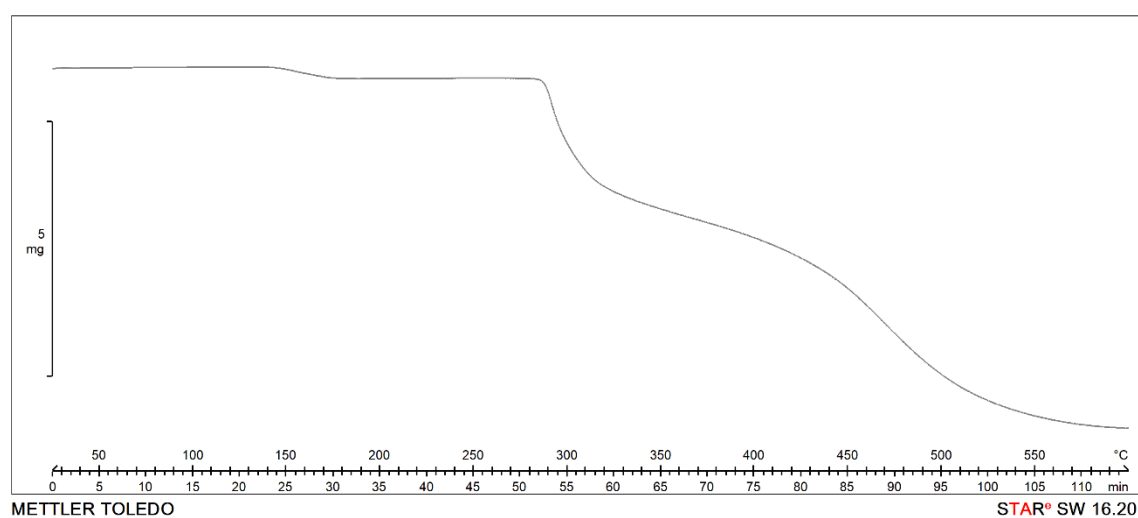


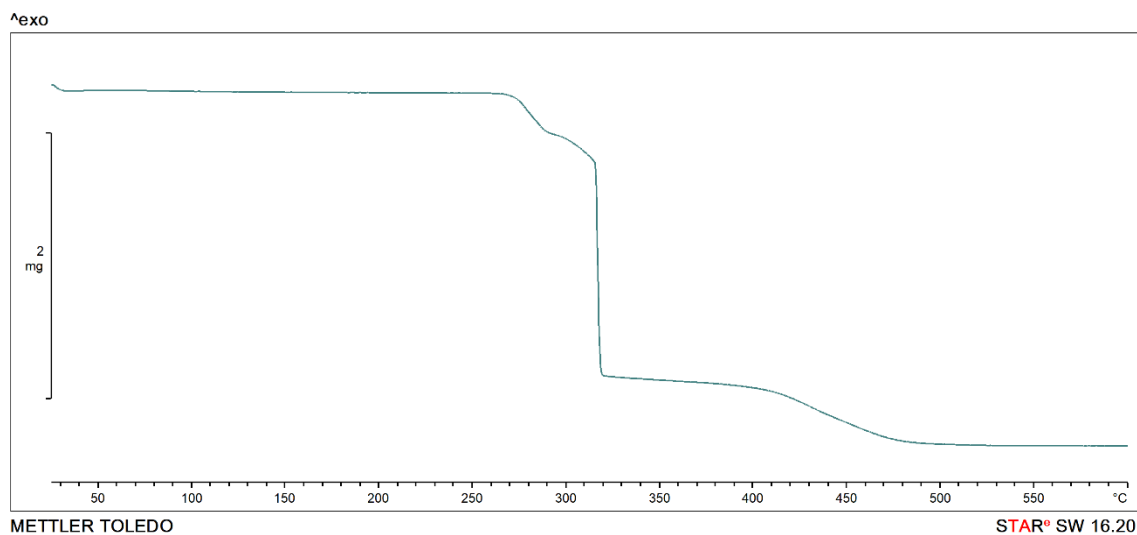
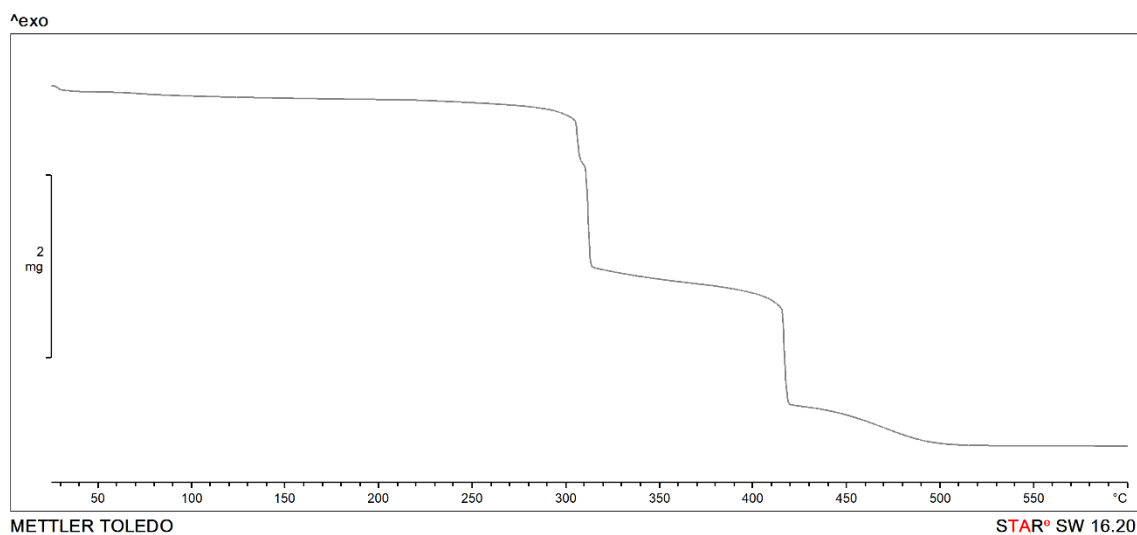
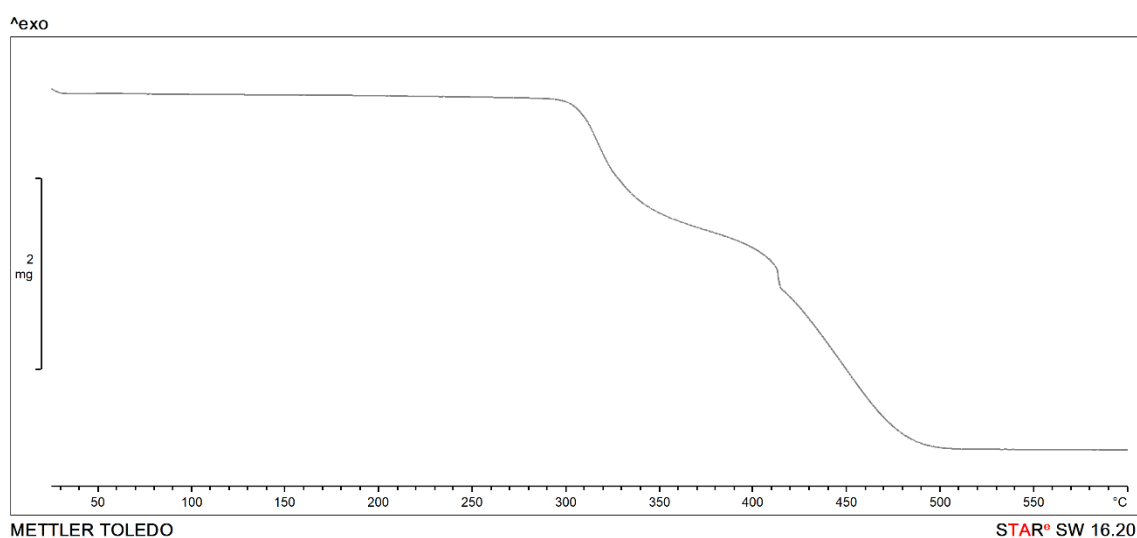
Slika D33. Uvećani prikaz COSY spektra spoja **2β**

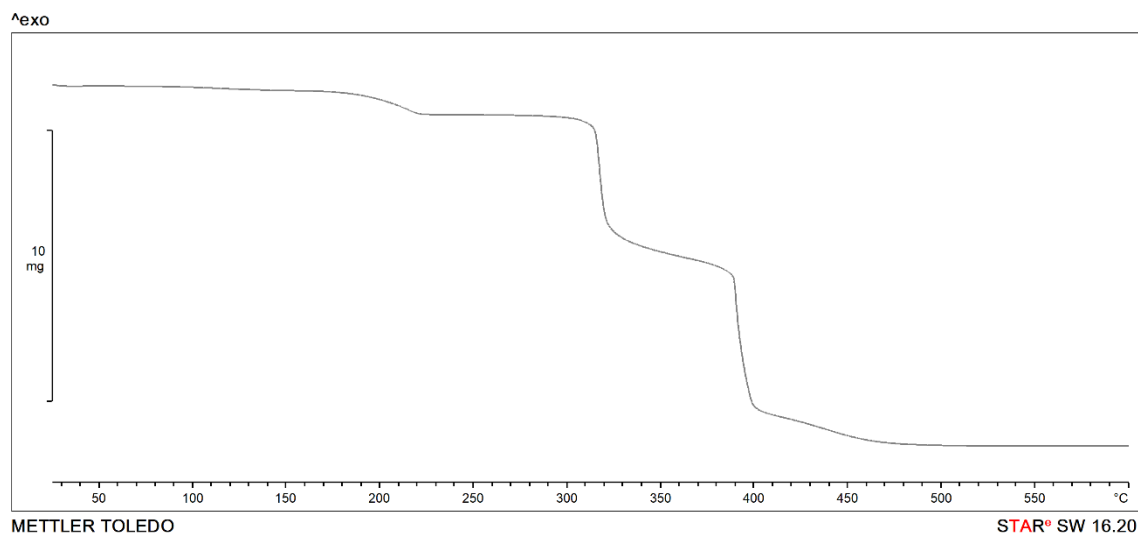
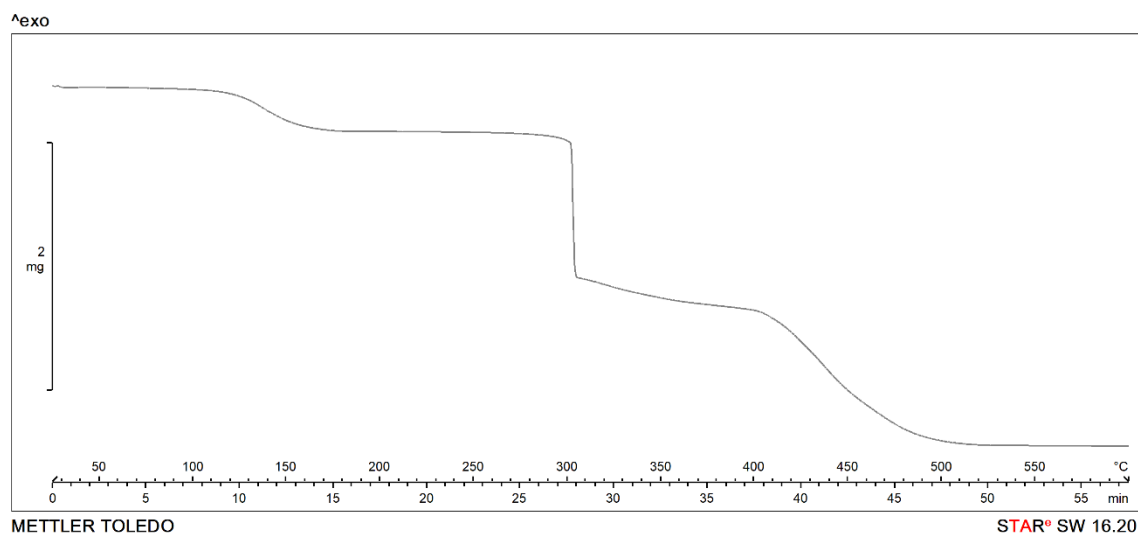
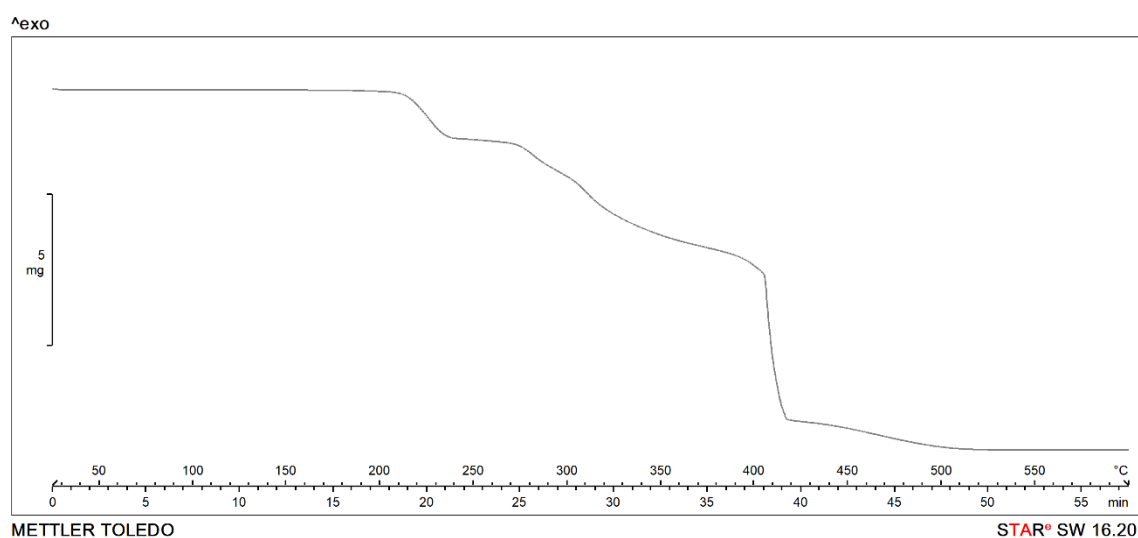


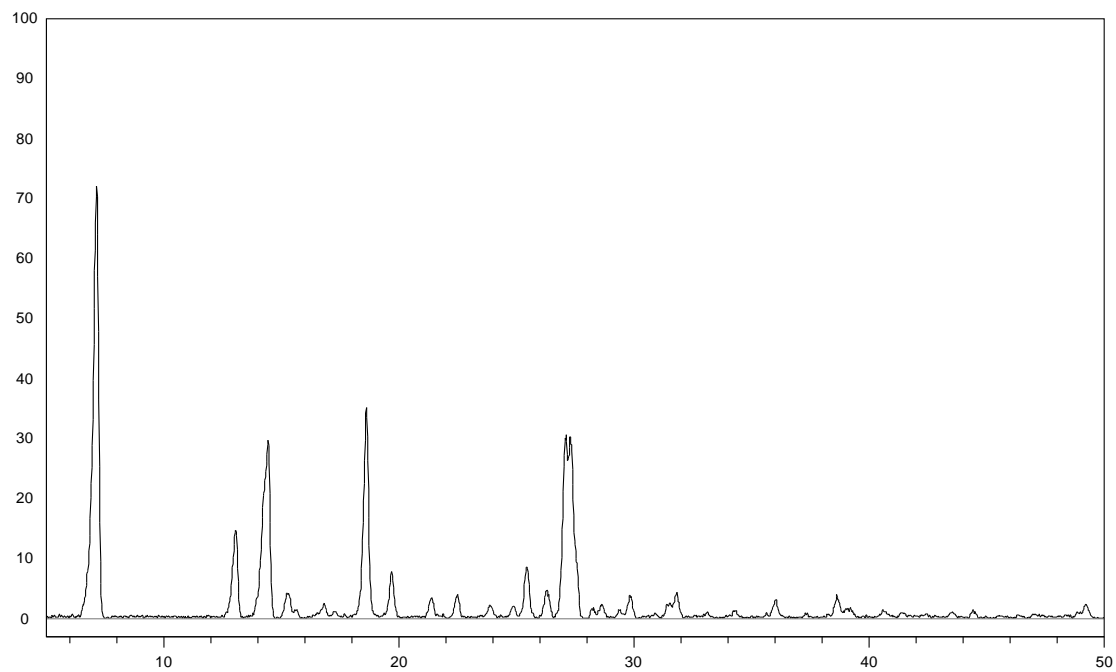
**Tablica D2.** Podaci dobiveni termogravimetrijskom analizom

oznaka	korak	w <sub>eksp</sub> / %	w <sub>t</sub> / %	$\theta(\text{onset}) / ^\circ\text{C}$
<b>H<sub>2</sub>L<sup>1</sup></b>	raspad	–	–	279
<b>1</b>	ligand	66,42	66,61	276
	Mo	22,38	25,04	–
<b>1a forma I</b>	H <sub>2</sub> O	4,76	4,49	194
	ligand	59,63	63,62	313
	Mo	22,99	23,92	–
<b>1a forma II</b>	H <sub>2</sub> O	4,74	4,49	152
	ligand	60,05	63,62	309
	Mo	23,08	23,92	–
<b>1b</b>	MeOH	8,08	7,72	122
	ligand	58,10	61,47	314
	Mo	22,24	23,11	–
<b>H<sub>2</sub>L<sup>2</sup></b>	raspad	–	–	267
<b>H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> · 0,4 H<sub>2</sub>O</b>	H <sub>2</sub> O	3,11	–	143
	raspad	–	–	281
<b>2<math>\alpha</math></b>	ligand	62,50	66,61	311
	Mo	24,33	25,04	–
<b>2<math>\beta</math></b>	ligand	61,09	66,61	307
	Mo	25,94	25,04	–
<b>2a</b>	H <sub>2</sub> O	4,72	4,49	189
	ligand	59,42	63,62	320
	Mo	23,45	23,92	–
<b>2b</b>	MeOH	9,24	7,72	216
	ligand	56,98	61,47	279
	Mo	22,32	23,11	–

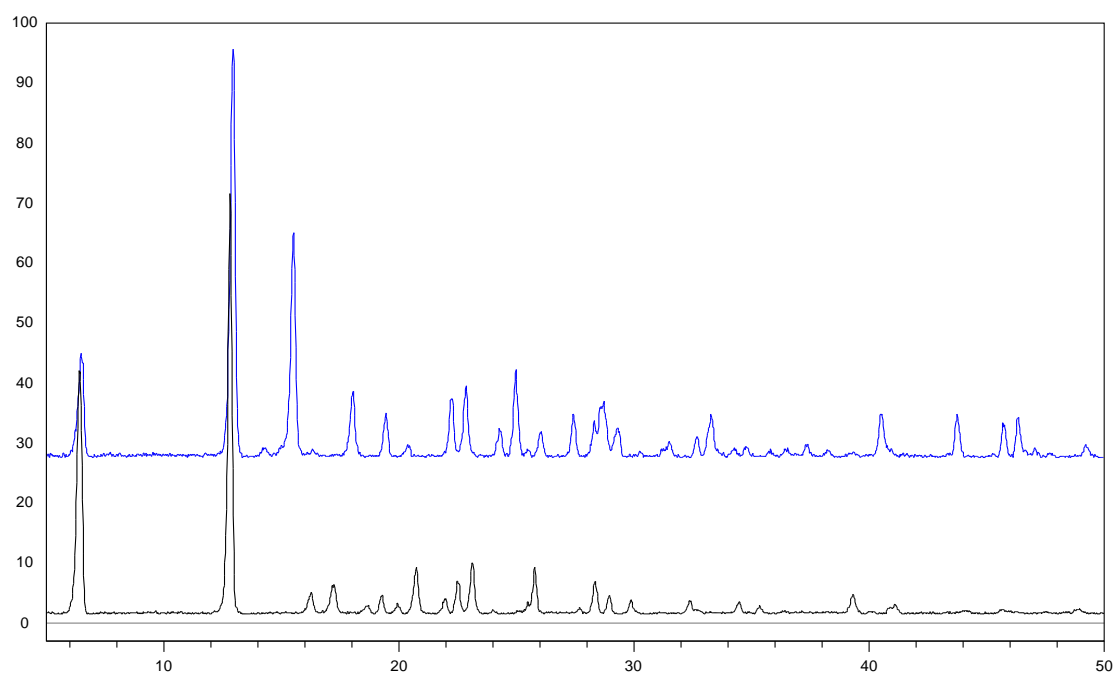
**Slika D34.** TG krivulja  $H_2L^1$ **Slika D35.** TG krivulja  $H_2L^2$ **Slika D36.** TG krivulja  $H_2L^2 \cdot 0,4 H_2O$

**Slika D37.** TG krivulja spoja **1****Slika D38** TG krivulja spoja **2a****Slika D39.** TG krivulja spoja **2b**

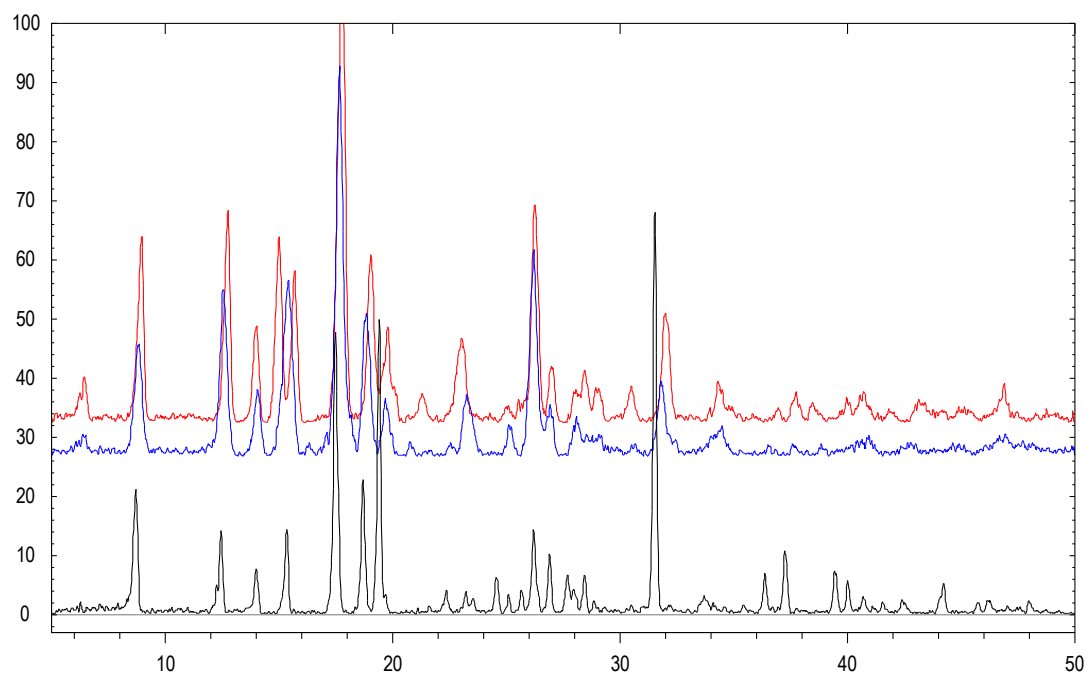
**Slika D40.** TG krivulja spoja **2a****Slika D41.** TG krivulja spoja **1b****Slika D42.** TG krivulja spoja **2b**



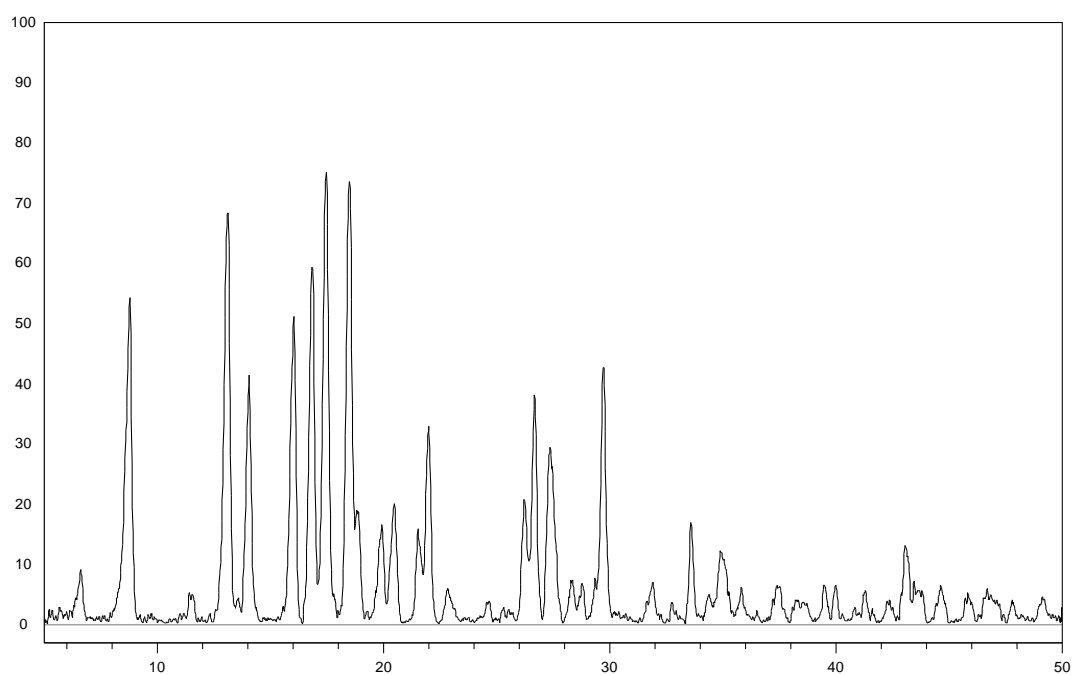
Slika D43. Difraktogram praha  $H_2L^1$



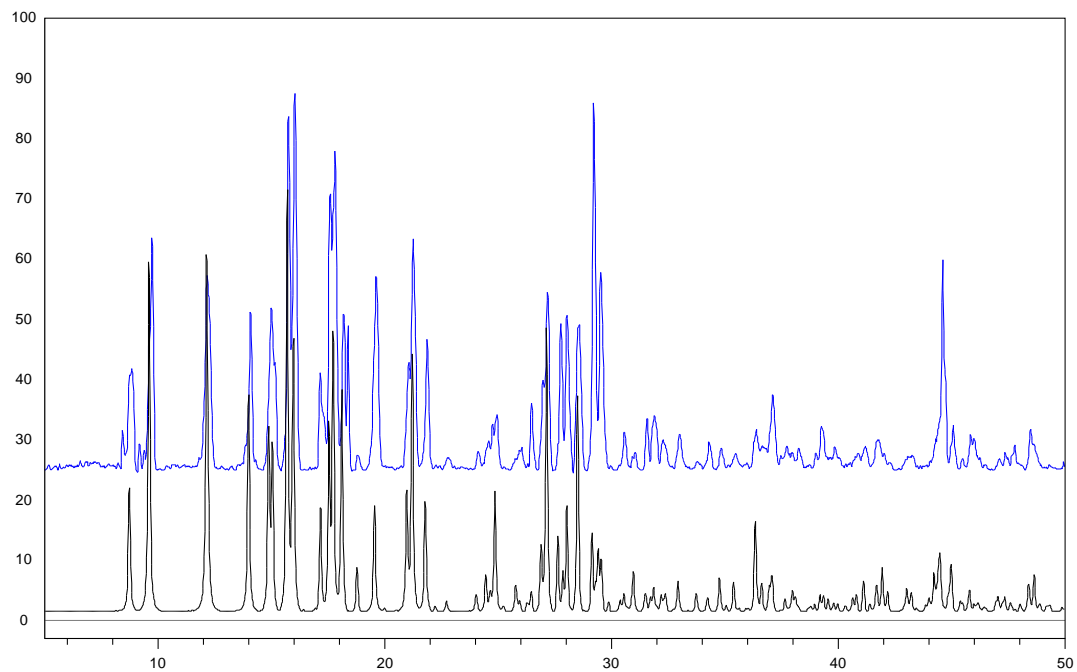
Slika D44. Difraktogrami prahova  $H_2L^2$  (dolje) i  $H_2L^2 \cdot 0,4 H_2O$  (gore)



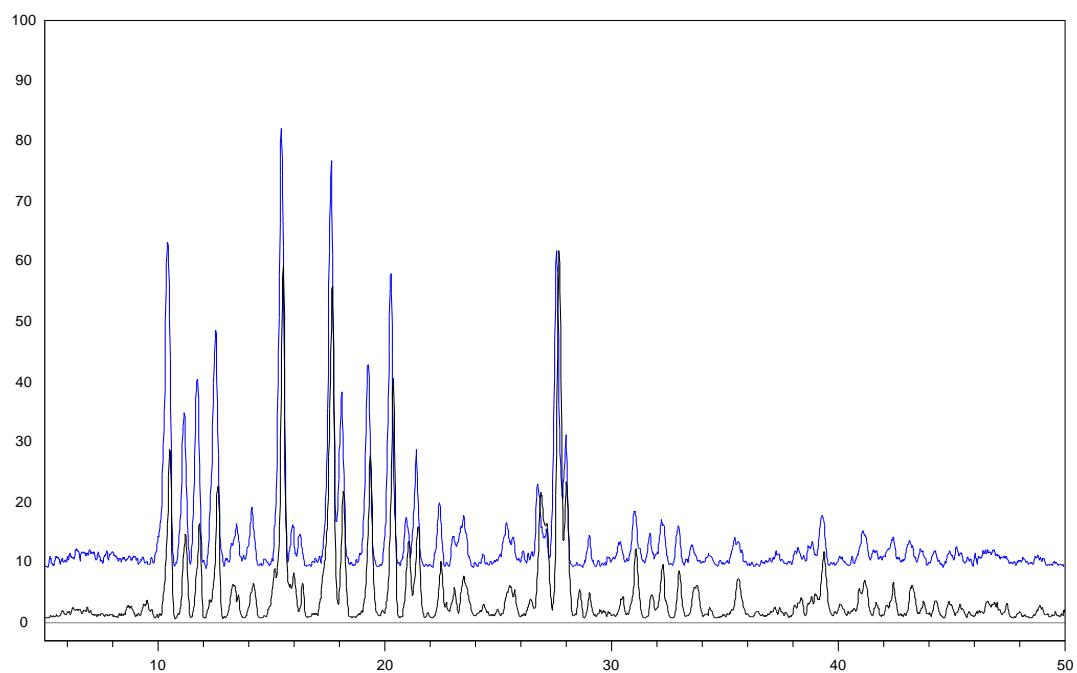
**Slika D45.** Usporedba difraktograma praša **1a** forma I (dolje) i **1a** forma II (gore) s produktom dobivenim vodom potpomognutim mljvenjem i starenjem u parama vode (sredina).



**Slika D46.** Difraktogram praša **1b**



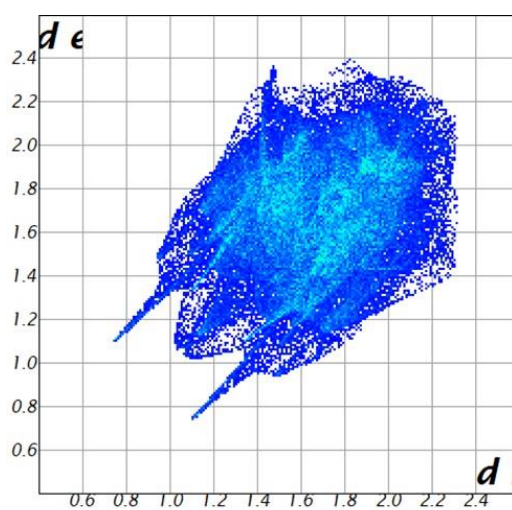
**Slika D47.** Usporedba računatog (dolje) i izmjerenog (gore) difraktograma praha spoja **2b**



**Slika D48** Usporedba produkta dobivenog mljevenjem **2b** i starenjem u parama vode 12 dana (dolje) s izmjerenim difraktogramom spoja **2a** (gore)

**Tablica D3.** Odabrane duljine veze kompleksa kojima je određena kristalna i molekulska struktura

<b>2<math>\beta</math></b>		<b>2' · acetone</b>		<b>1' · acetone</b>		<b>1a</b>		<b>2b</b>	
veza	<i>d</i> /Å	veza	<i>d</i> /Å	veza	<i>d</i> /Å	veza	<i>d</i> /Å	veza	<i>d</i> /Å
C1—O1	1,330	C1—O1	1,329	C1—O1	1,338	C6—O5	1,298	C1—O1	1,330
C9—O2	1,348	C9—O2	1,359	C9—O2	1,373	C9—O4	1,343	C9—O2	1,356
C11—O3	1,348	C11—O3	1,360	C11—O3	1,423	C11—O6	1,345	C11—O3	1,354
Mo1—N3	2,246	Mo1—N3	2,217	Mo1—N3	2,243	Mo1—O2	1,704	Mo1—N3	2,225
Mo1—N1	2,458	Mo1—N1	2,455	Mo1—N1	2,438	Mo1—O1	1,683	Mo1—O6	2,332
Mo1—O1	1,987	Mo1—O1	1,998	Mo1—O1	1,997	Mo1—N2	2,220	Mo1—O5	1,712
Mo1—O2	1,924	Mo1—O2	1,929	Mo1—O2	1,921	Mo1—O3	2,339	Mo1—O4	1,682
Mo1—O4	1,727	Mo1—O4	1,707	Mo1—O4	1,712	Mo1—O5	2,023	Mo1—O1	1,997
Mo1—O5	1,694	Mo1—O5	1,691	Mo1—O5	1,687	Mo1—O4	1,934	Mo1—O2	1,915
N2—N3	1,411	N2—N3	1,413	N2—N3	1,386	N2—N3	1,403	N2—N3	1,400
O3—H3	0,820	O3—H3	0,819	O3—H3	0,824	O6—H5	0,819	O3—H3	0,820
C7—N3	1,265	C7—N3	1,279	C7—N3	1,258	C7—N3	1,292	C7—N3	1,295
C1—N2	1,284	C1—N2	1,285	C1—N2	1,250	C6—N2	1,333	C1—N2	1,298
C3—N1	1,334	C3—N1	1,334	C4—N1	1,363	C3—N1	1,340	C3—N1	1,338
C4—N1	1,336	C4—N1	1,331	C5—N1	1,345	C2—N1	1,363	C4—N1	1,333
—	—	C14—O6	1,163	C14—O6	1,404	O3—H <sub>a</sub>	0,901	C14—O6	1,415
—	—	—	—	—	—	O3—H <sub>b</sub>	0,905	O6—H6	0,857

**Slika D49.** Prikaz ovisnosti  $d_e$  o  $d_i$  za spoj **2 $\beta$**



# SAŽETAK

Nikol Bebić

## Sinteza, karakterizacija i strukturne transformacije kompleksnih spojeva Mo(VI) s derivatima 2,4-dihidroksibenzaldehida

U radu su opisani reakcijski uvjeti za sintezu dva hidrazona ( $\mathbf{H_2L^1}$  i  $\mathbf{H_2L^2}$  te njihovih hidrata) i jedanaest novih kompleksnih spojeva. Šest od njih su koordinacijski polimeri opće formule  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$  (**1**, **2 $\alpha$** , **2 $\beta$** , **1' · x(aceton)**, **1' · aceton**, **2' · aceton**), tri su mononuklearna kompleksa s vodom  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$  (**1a** (forme I i II), **2a**) i dva su mononuklearna kompleksa s metanolom  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$  (**1b** i **2b**). Spojevi su nastali iz istih građevnih blokova, *cis*-dioksomolibdena(VI) i hidrazona, *N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazida ( $\mathbf{H_2L^1}$ ) i *N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)nikotinhidrazida ( $\mathbf{H_2L^2}$ ).

Spojevi su okarakterizirani IR i spektroskopijom NMR, difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku i termogravimetrijskom analizom, dok su difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku određene strukture:  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ ,  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^2)\} \cdot \text{aceton}]_n$ ,  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^1)\} \cdot \text{aceton}]_n$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$  (forma I) i  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ . Dodatno su ispitane strukturne transformacije poroznih koordinacijskih polimera i mononuklearnih kompleksa s metanolom.

**Ključne riječi:** koordinacijski polimeri, hidrazoni, samoudruživanje, SC-SC transformacija, polimorfi

# SUMMARY

Nikol Bebić

## **Synthesis, characterisation and structural transformations of Mo(VI) complexes with 2,4-dihydroxybenzaldehyde derivatives**

This work describes reaction conditions for the synthesis of two hydrazones ( $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$  and  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$  and their hydrates) and eleven new complexes. Six of them are coordination polymers with general formula  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$  (**1**, **2a**, **2b**,  $\mathbf{1}' \cdot x(\text{acetone})$ ,  $\mathbf{1}' \cdot \text{acetone}$ ,  $\mathbf{2}' \cdot \text{acetone}$ ), three are mononuclear compounds additionally coordinated with water  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$  (**1a**, forms I and II, **2a**) and two of them are mononuclear compounds coordinated with methanol  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$  (**1b** and **2b**). The syntheses were carried out by employing the same building blocks, *cis*-dioxomolybdenum(VI) and hydrazones, *N'*-(2,4-dihydroxybenzylidene)isonicotinoylhydrazide ( $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ ) and *N'*-(2,4-dihydroxybenzylidene)nicotinoylhydrazide ( $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$ ).

Products were characterised with IR and NMR spectroscopy, powder X-ray diffraction and thermogravimetric analysis while single-crystal X-ray experiments were made on crystals of  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$ ,  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^2)\} \cdot \text{acetone}]_n$ ,  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^1)\} \cdot \text{acetone}]_n$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$  (form I) and  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{MeOH})]$ . Additionally, structural transformations of porous coordination polymers and mononuclear complexes with methanol were examined.

**Key words:** coordination polymers, hydrazones, self-assembly, SC-SC transformation, polymorphs

---

## ZAHVALE

*Zahvaljujem mentorici, prof. dr. sc. Višnji Vrdoljak, na prilici da se okušam u istraživanju ovako raznovrsnih i intrigantnih sustava. Posebno hvala za ugodnu, opuštenu i zabavnu atmosferu zbog koje sam lakoćom usvajala sva znanja koja ste mi nesebično prenosili. Hvala za sve savjete prilikom izrade i pisanja rada, a svi su ga učinili nemjerljivo boljim. Zauvijek ću pamtiti što mi iznova djelima pokazujete koliko Vam je stalo i pokušati se time voditi u životu.*

*Hvala doc. dr. sc. Jani Pisk na pomoći i provedbi termogravimetrijskih analiza. Isto tako se zahvaljujem i Ediju Topiću, mag. chem. na prikupljanju podataka i određivanju struktura, a hvala i Mirni što nikad nije bio problem uskočiti i napraviti koju analizu. Hvala Zoranu Bojaniću za snimanje prahova.*

*Hvala ekipi iz labosa na ugodnom društvu, a posebno Ljubici Ljubić na brizi i savjetima. Hvala svim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku te fizikalnu kemiju, veliki dio ovog rada rezultat je vašeg zalaganja na nastavi.*

*Hvala Sanji Selak na pomoći.*

*Veliko hvala prijateljima, K.R.P.A.-i i Ljubušacima, za potporu i razumijevanje.*

*Na kraju najvažnije, hvala mami, tati, sestri i bratu za sve. Ništa od ovog ne bi bilo moguće da nema vaše bezrezervne ljubavi i podrške. Mami i baki posebno hvala na brizi i što je zamrzivač uvijek pretrpan.*

## ŽIVOTOPIS

Rođena sam 10. studenoga 1994. godine. Osnovnu školu Ivane Brlić-Mažuranić završila sam 2009. godine nakon koje upisujem Gimnaziju Ljubuški. Preddiplomski sveučilišni studij Kemija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisala sam po završetku srednje škole, 2013. godine i završila 2018. Trenutno sam studentica druge godine diplomskog sveučilišnog studija Kemije; smjer: istraživački, grane anorganska i fizikalna kemija. Tijekom studiranja sudjelovala sam u popularizaciji znanosti kroz Otvorene dane Kemijskog odsjeka. Na šestom simpoziju studenata kemičara sudjelovala sam s posterskim priopćenjem.