

# Koordinacijski polimeri i poliokso metalatni hibridi molibdena(VI)

---

**Bebić, Nikol**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:652003>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Nikol Bebić

**KOORDINACIJSKI POLIMERI I  
POLIOKSOMETALATNI HIBRDI  
MOLIBDENA(VI)**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2020.



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

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Metalosupramolekulske strukture i anorgansko-organski polioksometalatni hibridi (IP-06-2016-4221).



## Zahvale

*Hvala mojoj mentorici za sve što me naučila i za svo strpljenje dok sam još mislila da su kristali stabilni nakon izolacije pravilo, a ne iznimka. Hvala za ugodne i lijepe razgovore što o nestašnim produktima, a što o svakodnevicu. Beskrajno hvala za savjete, povjerenje i što ste tu.*

*Ogromno hvala Ljubici za svu pomoć, brižnost i povjerenje. Hvala i svim dragim ljudima iz 112 i 113 na svojoj pomoći, analizama i susretljivosti. Ekipi iz 115 hvala za ugodnu atmosferu, bio je gušt s vama dijeliti tikvice.*

*Hvala profesorici Begović i Antunu Barišiću na lijepom i korisnom iskustvu koje sam stekla radeći na Zavodu za fizikalnu kemiju.*

*Hvala Darku Vušaku i Mateju Poletaru za ona silna tutorstva na prvoj godini. Svim ostalim kolegama i kolegicama koji su mi pomogli (što savjetom, što materijalima) tijekom ovih sedam godina također hvala. Mogla bih vas poimence, al' zahvala bi bila duža nego diplomski.*

*Hvala prijateljima što nas je spojila muka po fizici zbog kojih je taj, a i svaki sljedeći teži period bio podnošljiv. Katarina hvala za sve pive, te budu samo kap u usporedbi s onima što nas čekaju. A hvala i Mariji i Eni za sve kave u Auri i skretanje misli dok svakodnevica i nije bila baš ugodna. E, Marija, hvala i za bilješke iz biokemije i one brzinske pripreme za usmeni. Hvala i Ljubušacima što mi nisu zamjerali sva propuštena druženja, sve nadoknađujem!*

*Na kraju oni bez kojih ništa od ovoga ne bi bilo moguće - hvala mojoj obitelji za podršku i ljubav koju mi neprestano pružaju. Hvala što ste me oduvijek puštali da svaku odluku donesem znajući da ćete me podržati kakva god ona bila. Nadam se da vas nisam i nikad neću iznevjeriti.*



# Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT .....	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1. Hidrazoni .....	3
2.2. Koordinacijski polimeri.....	5
2.3. Hibridni polioksometalati.....	9
2.3.1. Hibridni heksamolibdati .....	12
2.3.2. Hibridni oktamolibdati.....	15
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	20
3.1. Opće napomene .....	20
3.2. Instrumentne metode.....	21
3.2.1. Infracrvena spektroskopija.....	21
3.2.2. Nuklearna magnetska rezonancija.....	21
3.2.3. Termogravimetrijska analiza .....	21
3.2.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....	21
3.2.5. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku .....	22
3.3. Sinteza ishodnih spojeva.....	22
3.3.1. Dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI) .....	22
3.3.2. <i>N'</i> -(2,4-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazid ( $H_2L^1$ ).....	22
3.3.3. <i>N'</i> -(2,4-dihidroksibenziliden)nikotinhidrazid ( $H_2L^2$ ).....	23
3.3.4. <i>N'</i> -(2,3-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazid ( $H_2L^3$ ).....	23
3.3.5. <i>N'</i> -(2,3-dihidroksibenziliden)nikotinhidrazid ( $H_2L^4$ ).....	24
3.4. Sinteza koordinacijskih polimera .....	24
3.4.1. Priprava [ $\{MoO_2(L^3)\} \cdot aceton$ ] <sub>n</sub> ( <b>3</b> · aceton) .....	24
3.4.2. Priprava [ $\{MoO_2(L^4)\} \cdot aceton$ ] <sub>n</sub> ( <b>4</b> · aceton) .....	25
3.5. Strukturna transformacija koordinacijskog polimera .....	25
3.6. Sinteza hibridnih polioksometalata .....	25
3.6.1. Priprava [ $MoO_2(HL^1)(MeCN)$ ] <sub>2</sub> [ $Mo_6O_{19}$ ] · 2MeCN ( <b>H1</b> · <b>2MeCN</b> ).....	25
3.6.2. Priprava [ $MoO_2(HL^3)(H_2O)$ ] <sub>2</sub> [ $Mo_6O_{19}$ ] ( <b>H3</b> ) .....	26
3.6.3. Priprava [ $MoO_2(HL^4)(H_2O)$ ] <sub>2</sub> [ $Mo_6O_{19}$ ] ( <b>H4</b> ) .....	26



3.6.4. Priprava $[MoO_2(H_2L^1)(H_2O)]_2[Mo_8O_{26}] \cdot 4MeCN \cdot 2H_2O$ ( <b>O1</b> · <b>4MeCN</b> · <b>2H<sub>2</sub>O</b> ) .....	27
3.6.5. Priprava $[MoO_2(HL^2)(H_2O)]_4[Mo_8O_{26}]$ ( <b>O2</b> ) .....	27
3.6.6. Priprava $[MoO_2(HL^3)(H_2O)]_4[Mo_8O_{26}]$ ( <b>O3</b> ) .....	28
3.6.7. Priprava $[MoO_2(HL^4)(H_2O)]_4[Mo_8O_{26}]$ ( <b>O4</b> ) .....	28
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1. Sinteza i karakterizacija liganada H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> i H<sub>2</sub>L<sup>4</sup></b> .....	<b>29</b>
<b>4.2. Koordinacijski polimeri</b> .....	<b>34</b>
4.2.1. Sinteza i karakterizacija koordinacijskih polimera.....	34
4.2.2. Strukturne transformacije .....	40
<b>4.3. Hibridni polioksometalati</b> .....	<b>41</b>
4.3.1. Sinteza hibridnih heksamolibdata i oktamolibdata .....	41
4.3.2. Karakterizacija heksamolibdatnih soli .....	44
4.3.3. Karakterizacija oktamolibdatnih soli.....	48
<b>§ 5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>54</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA</b> .....	<b>55</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI</b> .....	<b>56</b>
<b>§ 8. DODATAK</b> .....	<b>XII</b>
<b>8.1. IR spektri spojeva</b> .....	<b>xii</b>
<b>8.2. Spektri NMR</b> .....	<b>xx</b>
<b>8.3. Termogravimetrijska analiza</b> .....	<b>xxviii</b>
<b>8.4. Difraktogrami</b> .....	<b>xxx</b>
<b>8.5. Sinteze i analize hibridnih oktamolibdata</b> .....	<b>xxxi</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>XLII</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KOORDINACIJSKI POLIMERI I POLIOKSOMETALATNI HIBRIDNI MOLIBDENA(VI)

Nikol Bebić

Potaknut raznolikošću struktura i potencijalnom primjenom u različitim područjima, ovaj diplomski rad opisuje sintezu koordinacijskih polimera i poliksometalatih hibrida. Sinteze su provedene koristeći dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI) i jedan od četiri izo(nikotinhidrazidna) derivata 2,3- ili 2,4-dihidroksibenzaldehida. Dva porozna koordinacijska polimera dobivena su odabirom otapala koje može ostvariti vodikove veze s lancima polimera. Dodatno je ispitana strukturna transformacija jednog od njih koja je potvrdila značaj veličine šupljina u strukturi na produkt transformacije. Nađeni su i uvjeti koji pogoduju nastanku hibridnih polioksometalata, te su pripravljene četiri heksamolibdatne soli i četiri oktamolibdatne soli. Pored različitog stupnja deprotoniranosti liganda u kompleksnim kationima, dobiven je i hibrid s protoniranim hidrazonom kao kationom. Svi produkti okarakterizirani su na temelju IR spektroskopije, a kada su izolirani homogeni produkti ili pak monokristali, napravljene su termogravimetrijske analize i difrakcija rentgenskog zračenja. Otopine liganada i koordinacijskih polimera analizirane su spektroskopijom NMR.

(100 stranica, 96 slika, 3 tablice, 4 sheme, 41 literaturni navod, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: heksamolibdat, hidrazon, koordinacijski polimer, oktamolibdat, POM

Mentor: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Ocjenitelji:

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

Datum diplomskog ispita: 30. rujna 2020.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### MOLYBDENUM(VI) COORDINATION POLYMERS AND POLYOXOMETALATE HYBRIDS

Nikol Bebić

Prompted by the diversity of structures and potential application in different areas, this diploma thesis describes synthesis of coordination polymers and polyoxometalate hybrids. Syntheses were carried out using dioxobis(pentane-2,4-dionato)molybdenum(VI) and one of four iso(nicotinoylhydrazide) derivatives of 2,3- or 2,4-dihydroxybenzaldehyde. Two porous coordination polymers were obtained by selecting a solvent that has hydrogen bonding capability with chains of polymers. Additionally, structural transformation of one of them was examined. This confirmed the importance of cavity size within the crystal structure on the final product formation. Conditions that favour the formation of hybrid polyoxometalates were also found and four hexamolybdate and four octamolybdate salts were prepared. In addition to the different degree of deprotonation of the ligand in complex cations, a hybrid with a protonated hydrazone as a cation was obtained. All products were characterized on the basis of IR spectroscopy and, when homogeneous products or single crystals were isolated, thermogravimetric analyses and X-ray diffraction method. Solutions of ligands and coordination polymers were analyzed by NMR spectroscopy.

(100 pages, 96 figures, 3 tables, 4 schemes, 41 references, original in croatian)

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

Keywords: coordination polymer, hexamolybdate, hydrazone, octamolybdate, POM

Mentor: Dr. Višnja Vrdoljak, Full Professor

Reviewers:

1. Dr. Višnja Vrdoljak, Full Professor
  2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor
  3. Dr. Tomica Hrenar, Full Professor
- Substitute: Dr. Jana Pisk, Assistant Professor

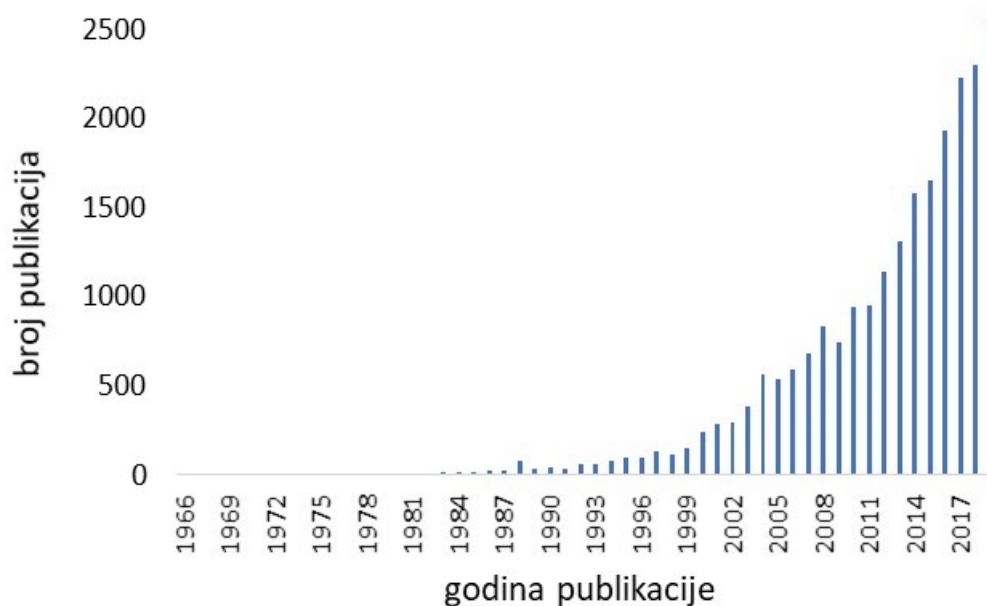
Date of exam: September 30th, 2020



## § 1. UVOD

Katalizatori, sorbensi, baterije, senzori, biološki aktivni i magnetski materijali samo su neke od primjena funkcionalnih materijala u koje spadaju koordinacijski polimeri i polioksometalatni hibridi.<sup>1</sup> Istraživanja takvih spojeva u kontinuiranom su porastu od 1980-ih godina, iako su prvi put spomenuti 1966. godine (slika 1).

Katalitička aktivnost hibridnih polioksometalata proizlazi iz koordinacijski nezasićenih kompleksnih kationa koji koordinacijom mogu stabilizirati međuproducte, te polioksometalatnih klustera koji svojom sposobnošću delokalizacije naboja kroz klustere stabiliziraju različita oksidacijska stanja međuproductata. Kod koordinacijskih polimera su za katalitičku aktivnost odgovorne šupljine i strukturne transformacije.



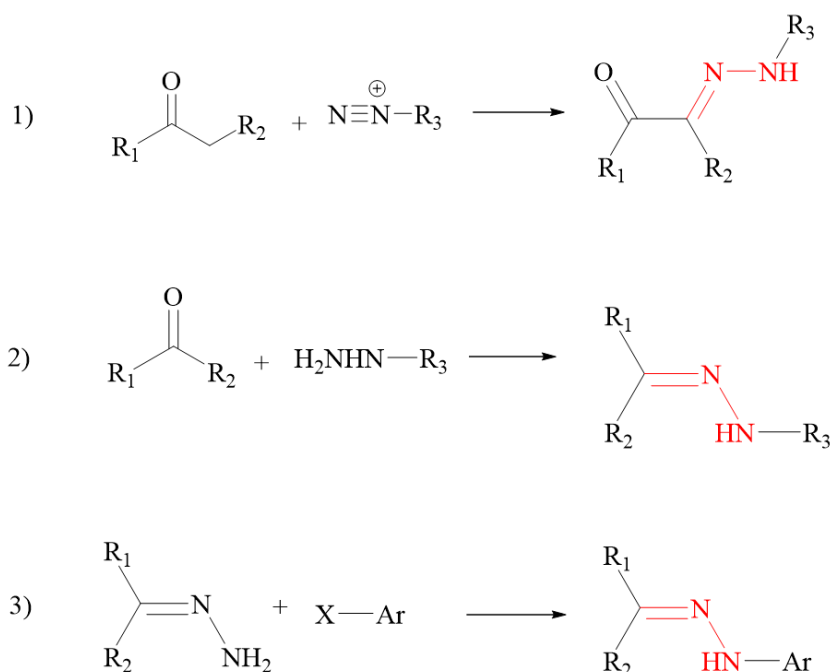
Slika 1. Rezultati pretrage za unos "funkcionalni materijali" (izvor: SciFinder).

U skladu s postojećim znanjima o hidrazonskim kompleksima Mo(VI)<sup>2-5</sup>, cilj ovog rada je sinteza poroznih koordinacijskih polimera i poliokso metalatnih hibrida. Kako bi se navedeno postiglo nužno je sintetizirati hidrazonske ligande čije funkcijske skupine omogućuju nastanak poroznih struktura ostvarivanjem međumolekulskih interakcija s pogodnim otapalom. Isto tako hidrazoni moraju biti stabilni u širem području pH vrijednosti i imati više funkcijskih skupina kako bi mogle nastati soli poliokso molibdata čiji su kationi organski ili pak kompleksni. Za navedeno su izabrana i sintetizirana četiri liganda koji su dihidroksibenzaldehidni derivati izonikotinhidrazida i nikotinhidrazida. Reakcijama samoudruživanja hidrazona s dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdenom(VI) pripravit će se koordinacijski polimeri i poliokso metalatni hibridi za što je nužno detaljno ispitati uvjete koji pogoduju nastanku željenih vrsta. Pripravljene će se spojevi okarakterizirati spektroskopskim (IR i NMR), termogravimetrijskim i difrakcijskim metodama (u mono- i polikristalnim uzorcima).

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Hidrazoni

Hidrazoni se primjenjuju kao molekularni prekidači<sup>6</sup>, senzori<sup>7</sup>, biološki aktivne tvari<sup>8</sup> i izravno vezano za ovaj diplomski rad – ligandi.<sup>9</sup> Svoju raznolikost primjenu duguju jednostavnoj funkcionalizaciji azometinske skupine (C=N–N) koja se postiže promišljenim odabirom aldehida i hidrazida čijom kondenzacijom nastaju. Pored toga, stabilni su u širokom području pH vrijednosti<sup>10</sup> što ih čini posebno zanimljivima u reakcijama pripreme hibridnih polioksometalata. Za reakcije pripreme koordinacijskih polimera posebno je značajna sposobnost polidentatnog koordiniranja hidrazona na katione metala čime nastaju strukture različitih dimenzija. Sintezu samih hidrazona moguće je provesti i na druge načine, npr. reakcijama arilnih diazonijevih soli s β-keto esterima ili kiselinama, te arilhalogenida s nesupstituiranim hidrazonom (slika 2).

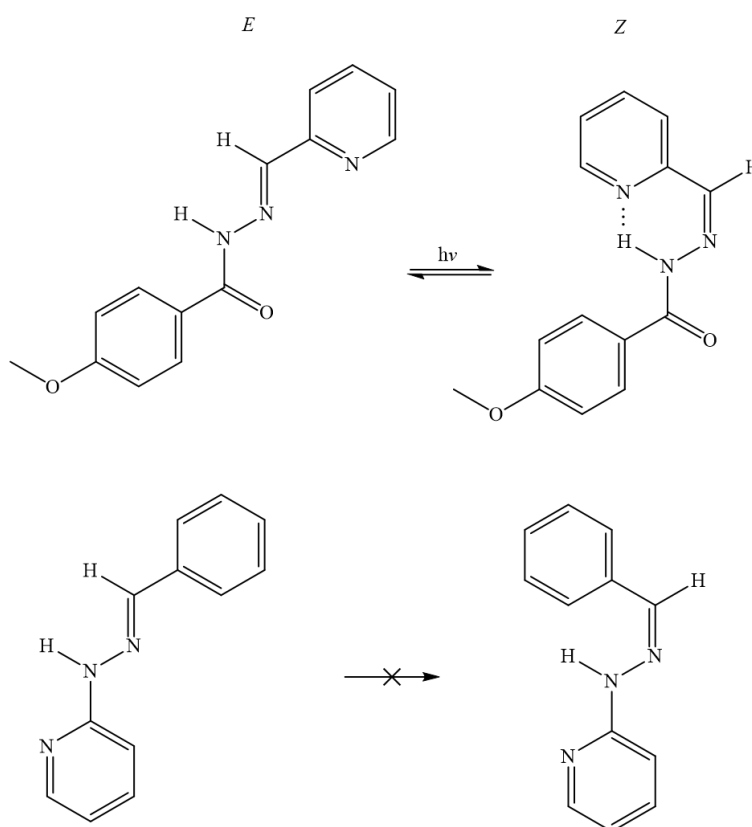


Slika 2. Načini sinteze hidrazona. Crvenom bojom označena je azometinska skupina.

Prilagođeno prema ref 10.



*E/Z* izomerizacija hidrazona javlja se zbog iminske C=N veze što je iskorišteno za upotrebu hidrazona kao molekulskih prekidača uslijed aktivacije svjetlom ili kiselo-baznom reakcijom. Na primjerima 4-metoksi-*N'*-(piridin-2-ilmetilen)benzhidrazida i 2-(2-benzilidenhidrazinil)piridina pokazano je da je nestabilniji izomer (*Z*) moguće stabilizirati ako mu se ponudi dobar akceptor vodikove veze (slika 3). Posljedično odsustvu akceptora vodikove veze na hidrazidnoj podjedinici 2-(2-benzilidenhidrazinil)piridina, *Z* izomer nije bilo moguće izolirati.<sup>11,12</sup>



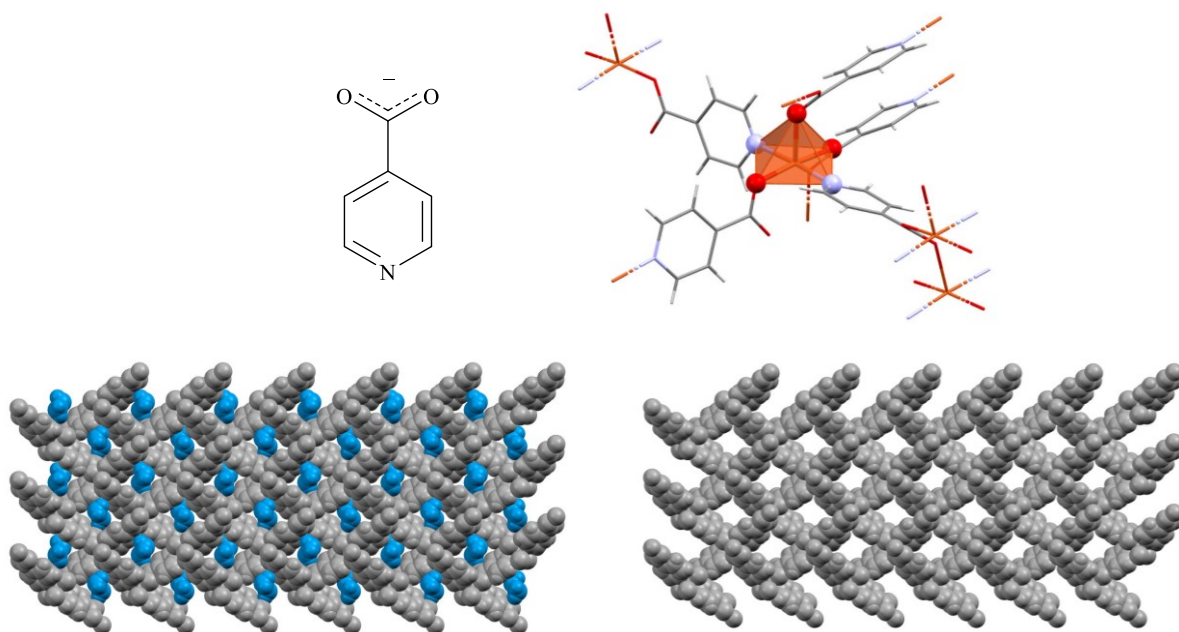
Slika 3. *E/Z* izomerizacija 4-metoksi-*N'*-(piridin-2-ilmetilen)benzhidrazida potaknuta svjetlom i stabilizirana intramolekulskom vodikovom vezom (gore) i nemogućnost izomerizacije uslijed izostanka intramolekulske vodikove veze kod 2-(2-benzilidenhidrazinil)piridina.

## 2.2. Koordinacijski polimeri

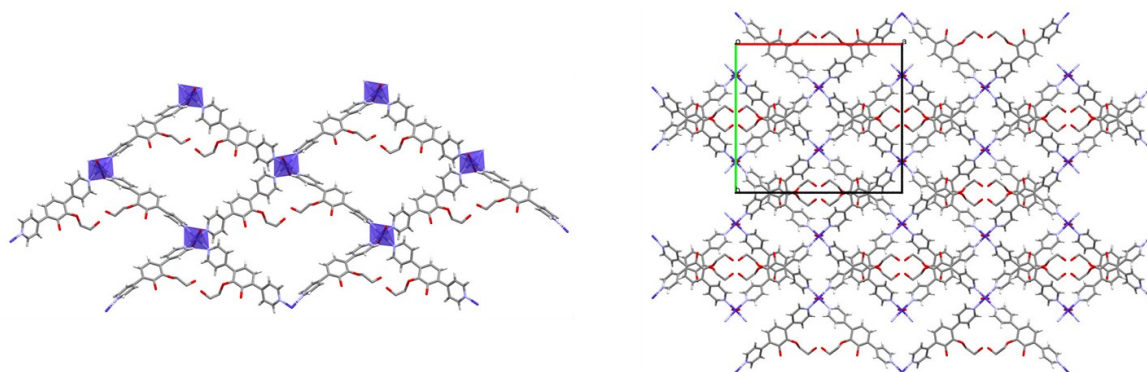
Koordinacijski polimeri su beskonačne jedno-, dvo- i trodimenzijske strukture nastale povezivanjem kompleksnih spojeva premošćujućim ligandima. U literaturi se ioni metala nazivaju spojnice (eng. *connector*), a premošćujući ligandi poveznice (eng. *linker*). Raznolikost struktura proizlazi iz odabira metala (koordinacijski brojevi, preferirana geometrija) i liganada (dentatnost i razgranatost). Pored njih, u spojevima se mogu naći i drugi ligandi koji usmjeravaju vezanje premošćujućih liganada, molekule gosta, te protuioni. Navedeno omogućava dizajn koordinacijskih polimera željenih struktura, a time i svojstava.<sup>1b</sup>

Porozni koordinacijski polimer  $[\{\text{Cu}(\text{IN})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  (IN = izonikotinat) nastaje samoudruživanjem Cu(II) i izonikotinatnih iona što rezultira trodimenzijskom strukturom sa kanalima (slika 4). Kako su u kanalima molekule vode, ispitana je stabilnost sintetiziranog spoja uslijed desolvatacije. Dobiveni produkt,  $[\text{Cu}(\text{IN})_2]_n$ , pokazao je očuvanje jediničnih kristala na temelju čega je podvrgnut difrakciji rentgenskog zračenja koja je potvrdila očuvanje simetrije u usporedbi s hidratiziranim kompleksom. S obzirom na postojanost kanala ispitana je i sorpcijska sposobnost  $[\text{Cu}(\text{IN})_2]_n$  tako što su jedinični kristali uronjeni u smjesu etanola i propan-1-ola čime je nastali solvat  $[\{\text{Cu}(\text{IN})_2\} \cdot \text{EtOH}]_n$  potvrdio selektivnu adsorpciju manjih molekula. Polimer posjeduje izonikotinske funkcijske skupine zbog čega je ispitana i potvrđena mogućnost selektivne adsorpcije hidrofilnog etanola iz smjese sa hidrofobnim pentanom, sve uz očuvanje jediničnih kristala.<sup>13</sup>

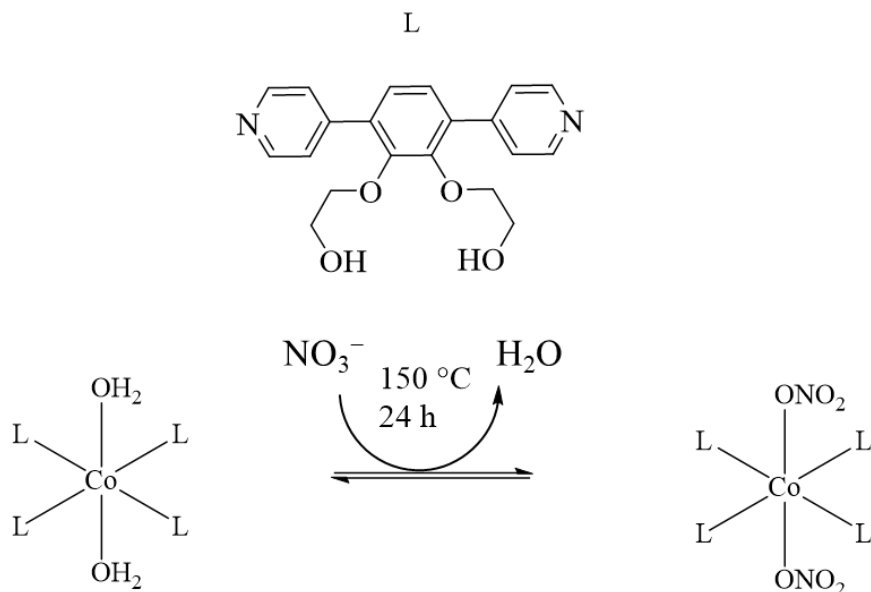
Pored očuvanja jediničnih kristala uslijed izmjene malih molekula u kanalima, moguće su i reakcije zamjene liganada. Koordinacijski polimer kobalta,  $[\{\text{Co}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]_n$  (L = 2,2'-((3,6-di(piridin-4-il)-1,2-fenilen)bis(oksi))bis(etanol)), oktaedarski je koordiniran s dvije molekule vode i monodentatno s četiri atoma dušika s četiri liganda. Pri tome svaki pojedini ligand ostvaruje premoštenje sa susjednim atomom kobalta (slika 5). Zagrijavanjem spoja kojemu se u drugoj koordinacijskoj sferi nalaze nitratni anioni dolazi do izlaska vode i monodentatnog koordiniranja dva nitratna aniona preko atoma kisika (slika 6) što je popraćeno promjenom boje spoja.<sup>14</sup>



Slika 4. U prvom redu prikazan je izonikotinat (IN) i kvadratno-piramidalni kompleks Cu(II) koordiniran izonikotinom. Drugi red prikazuje pakiranje koordinacijskog polimera s (lijevo) i bez (desno) solvatiranih molekula vode kako bi se lakše uočili kanali.



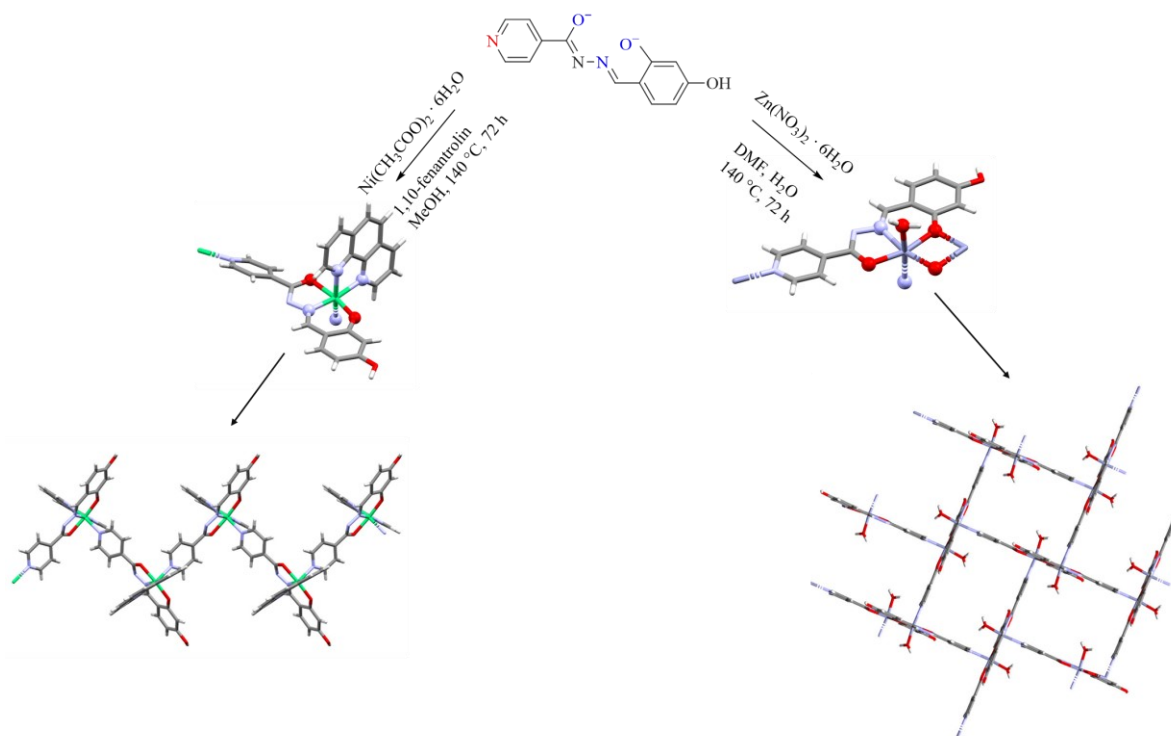
Slika 5. Jedan sloj (lijevo) i pakiranje koordinacijskog polimera  $[\{Co(L)_2(H_2O)_2\}(NO_3)_2 \cdot 1,5H_2O\}_n$  duž osi  $c$  (desno). Solvatirane molekule vode i nitratni anioni su radi jednostavnosti prikaza izostavljeni.



Slika 6. Zamjena liganda u koordinacijskom polimeru zagrijavanjem  $[\{\text{Co(L)}_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]_n$  uz očuvanje jediničnih kristala.

Reakcijom niklova(II) acetata heksahidrata, *N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazida ( $\text{H}_2\text{L}$ ) i 1,10-fenantrolina (phen) u metanolu u solvotermalnim uvjetima sintetiziran je koordinacijski polimer opće formule  $[\{\text{Ni(L)(phen)}\} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$  prikazan na slici 7. Nikal je u spoju oktaedarski koordiniran i to didentatno s dva atoma dušika fenantrolina i tridentatno s *ONO* atomima dvostruko deprotoniranog hidrazona u hidrazidatnoj formi. Šesto koordinacijsko mjesto zauzima premošćujući piridinski dušik susjedne monomerne podjedinice čime nastaje cik-cak koordinacijski polimer.

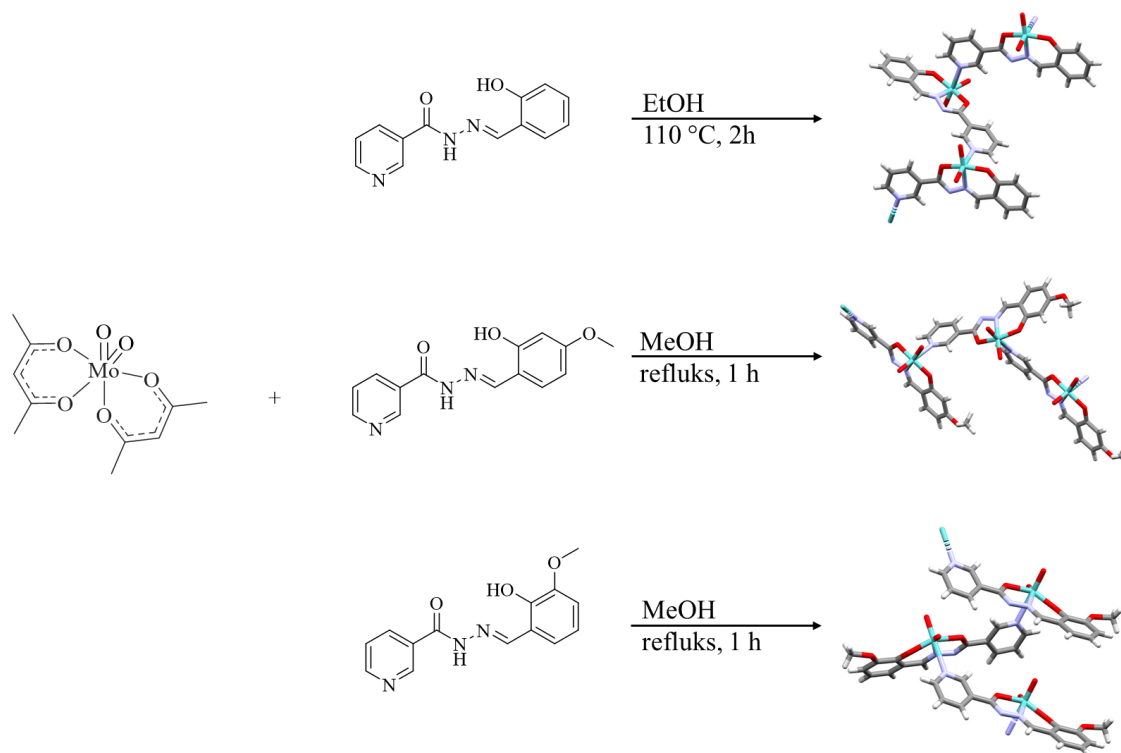
Isti hidrazon iskorišten je i za solvotermalnu sintezu koordinacijskog polimera cinka reakcijom s cinkovim(II) nitratom heksahidratom u smjesi dimetilformamida i vode. Prva koordinacijska sfera  $[\{\text{Zn(L)(H}_2\text{O)}\} \cdot 2\text{DMF}]_n$  razlikuje se od one kod  $[\{\text{Ni(L)(phen)}\} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$  po tome što se umjesto fenantrolina vežu molekula vode i atom kisika benzaldehidne podjedinice na položaju 2. Potonji dodatno premošćuje susjedne podjedinice čime nastaje dvodimenzijski koordinacijski polimer (slika 7).<sup>15</sup>



Slika 7. Sinteza cik-cak  $[\{\text{Ni}(\text{L})(\text{phen})\} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$  i dvodimenzijskog koordinacijskog polimera  $[\{\text{Zn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2\text{DMF}]_n$  pri čemu su radi jednostavnosti prikaza uklonjene molekule otapala. Ligand je prikazan u dvostruko deprotoniranoj hidrazidatnoj formi.

Derivati nikotinhidrazida prikazani na slici 8 su u reakciji s dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdenom(VI) ( $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ) dali cik-cak koordinacijske polimere premoštene preko atoma dušika nikotinhidrazidne podjedinice. Oktaedarsku geometriju oko molibdena dodatno upotpunjuju dva atoma kisika međusobno u *cis* položaju, te dvostruko deprotonirani hidrazon preko *ONO* atoma. Reakcije su provedene u otapalima koji su dobri donori zbog čega je premoštenje trebalo potaknuti provođenjem reakcija pri povišenoj temperaturi. Polimeri su pripremljeni i termički induciranom strukturnom transformacijom mononuklearnih kompleksa opće formule  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ .<sup>2</sup>

Dva apsorpcijska maksimuma karaktersitična za *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  javila su se u području  $950\text{ cm}^{-1}$  i  $900\text{ cm}^{-1}$ , dok je hidrazidatna forma liganda potvrđena izostankom vrpce istezanja karbonilne i N–H veze. U IR spektrima spojeva također izostaje široka vrpca u području  $800 - 900\text{ cm}^{-1}$  koja je karakteristična za polimere premoštene preko okso kisika.<sup>16,17</sup>



Slika 8. Koordinacijski polimeri opće formule  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$  nastali samoudruživanjem dioksomolibdenske jezgre i dvostruko deprotoniranih nikotinhidrazidatnih liganada.

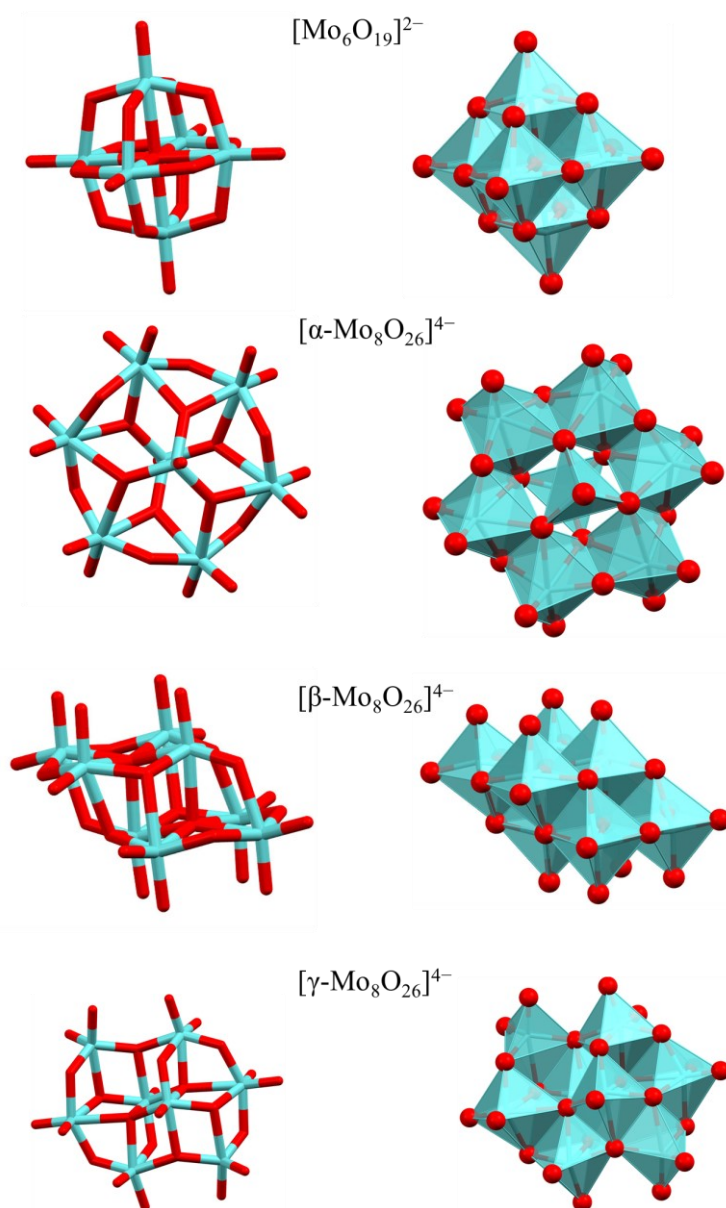
### 2.3. Hibridni polioksometalati

Polioksometalati se mogu podijeliti na heteropolianione i izopolianione. Heteropolianioni u strukturi osim polioksido aniona Mo, W, V ili Nb sadrže i druge anione, najčešće sulfate i fosfate. Izopolianioni, kako im i samo ime kaže, u strukturi imaju samo jednu vrstu aniona građenu od okso vrste jednog metala. Anorgansko-organski hibridni polioksometalati mogu biti građeni od polioksometalatnog aniona (POM) čiji su okso atomi funkcionalizirani organskim ili metalo-organskim skupinama, a mogu biti i kompleksne soli s organskim ili metalo-organskim kationima.

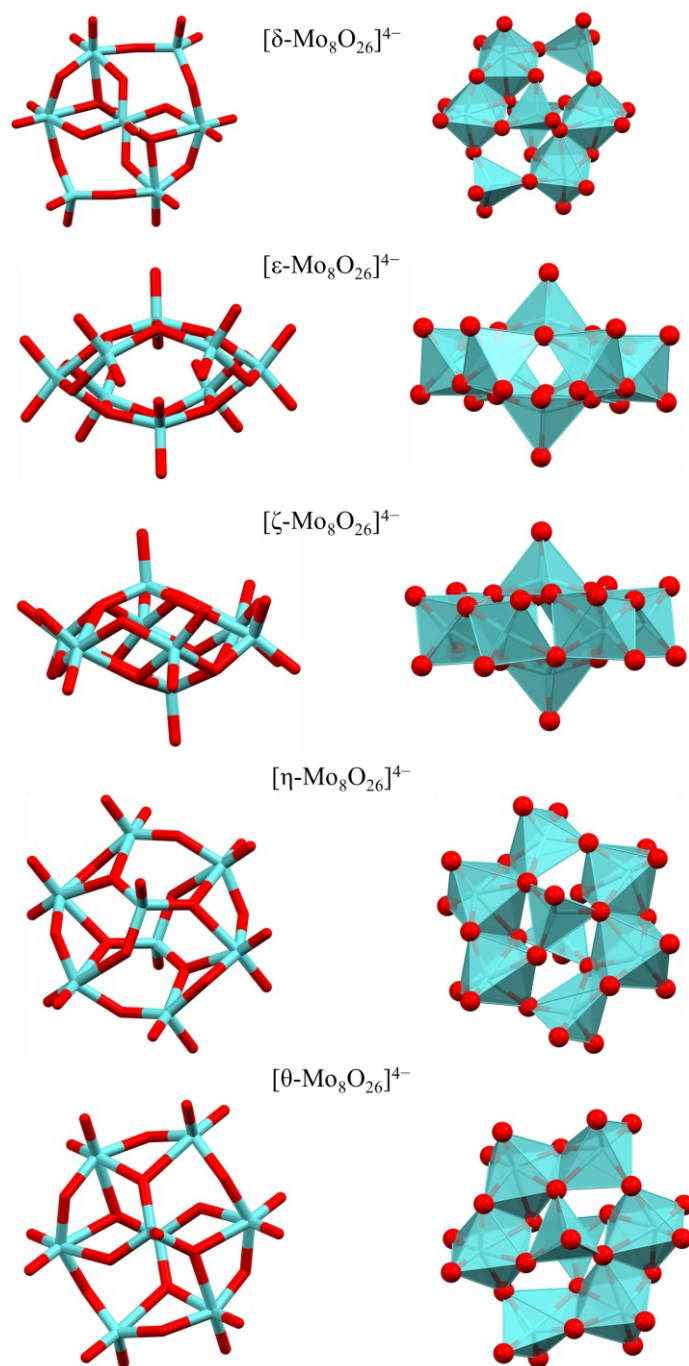
Literaturno najzastupljeniji opis sinteze polioksomolibdata različite nuklearnosti svodi se na otapanje neke soli molibdata u vodi te izolaciju polioksometalata željene nuklearnosti postepenim zakiseljavanjem do pH vrijednosti u kojoj ta vrsta egzistira. Pri tome se kontroliraju temperatura, tlak, koncentracija dodanog molibdata, ionska jakost, a u pravilu se strukture veće nuklearnosti dobivaju pri nižim pH vrijednostima.<sup>1d</sup> Hibridni polioksometalati su manje istraženi jer uključuju funkcionalizaciju polioksometalata organskim ili metalo-

organskim vrstama. Stoga je, s obzirom da je često potrebno promijeniti otapalo kako bi organska vrsta bila stabilna ili se uopće otapala, kontrola pH vrijednosti zahtjevnija, a znanja o preferiranoj vrsti za dane uvjete znatno manje poznata.

Struktura poliokso-metalata Lindqvistovog tipa može se opisati kao oksomolibdenov kluster sačinjen od šest oktaedara, pri čemu oktaedri dijele bridove (slika 9). S obzirom da u ekvatorijalnom dijelu ima 4 oktaedra, te još po jedan iznad i ispod ravnine, može ga se nazvati oktaedrom oktaedara.



Slika 9. Lindqvistov heksamolibdat (gore) i izomeri oktamolibdata prikazani modelom štapića i poliedrima – nastavak na sljedećoj stranici.



Slika 9. Nastavak – izomeri oktamolibdata prikazani modelom štapića i poliedrima. Slike su napravljene uz pomoć cif datoteka preuzetih iz ref. 20.

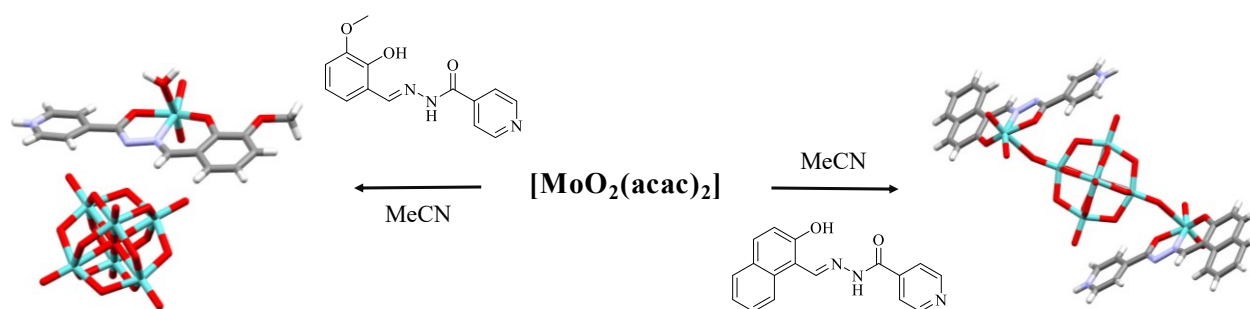
Više je izomera oktamolibdatnog aniona (slika 9),<sup>18,19</sup> a literaturno su najzastupljeniji  $\alpha$  i  $\beta$  izomer.  $\alpha$  izomer se sastoji od 6 oktaedara koji povezivanjem preko kutova daju prsten. U središtu, iznad i ispod prstena oktaedara nalazi se tetraedar.  $\beta$  izomer čine dva smaknuta sloja od po 4 oktaedra pri čemu oktaedri u pojedinom sloju i između slojeva dijele bridove.



## 2.3.1. Hibridni heksamolibdati

Reakcijom istih građevnih blokova iz kojih su nastale tetranuklearne, odnosno polinuklearne vrste<sup>2,3,21</sup> mogu nastati i hibridni heksamolibdati. Promjenom otapala i stehiometrijskog omjera s 1:1 na 7:1 izolirane su heksamolibdatne soli  $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{D})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  ( $\text{D} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  ili  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{HL} =$  jednostruko deprotonirani hidrazon), te hibridi u kojima Lindqvistov polioksometalat premošćuje dva oktaedarski koordinirana hidrazonska kompleksa *cis*-dioksomolibdena  $[\{\text{MoO}_2(\text{HL})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  (slike 10 i 11).<sup>3,4</sup>

Hidrazonski ligandi ( $\text{H}_2\text{NIH} =$  2-hidroksi-1-naftaldehid izonikotinhidrazon i  $\text{H}_2\text{VIH} =$  3-metoksi-2-hidroksibenzaldehid izonikotinhidrazon) su u oba slučaja na Mo vezani tridentatno. Pri tome se  $\text{HL}^-$  veže u hidrazidatnoj formi čije su hidroksilne skupine deprotonirane, a atom dušika izonikotinhidrazidne podjedinice je protoniran. S obzirom da su u reakcijama provedenim u stehiometrijskom omjeru 1:1 nastale smjese metalosupramolekulskih struktura i hibridnih polioksometalata može se zaključiti kako upravo protonirani piridinski dušik u nekom od međuprodukata reakcije sprječava polimerizaciju monomernih podjedinica preko navedenog atoma. Zbog toga u sustavima s hidrazonima koji posjeduju bazičniji piridinski dušik mogu nastati koordinacijski polimeri premošteni preko okso kisika.<sup>22</sup>



Slika 10. Heksamolibdat kao anion u kompleksnoj soli (lijevo) i kao premošćujući ligand (desno).

Također je važno uočiti i utjecaj liganda na koordinaciju oko *cis*-dioksomolibdena. Tako je u reakciji s 2-hidroksi-1-naftaldehid izonikotinhidrazonom nastala vrsta koja na šestom koordinacijskom mjestu ima kisik heksamolibdata, dok je u reakciji s 3-metoksi-2-hidroksibenzaldehid izonikotinhidrazonom nastao kompleksni kation koji na tom položaju

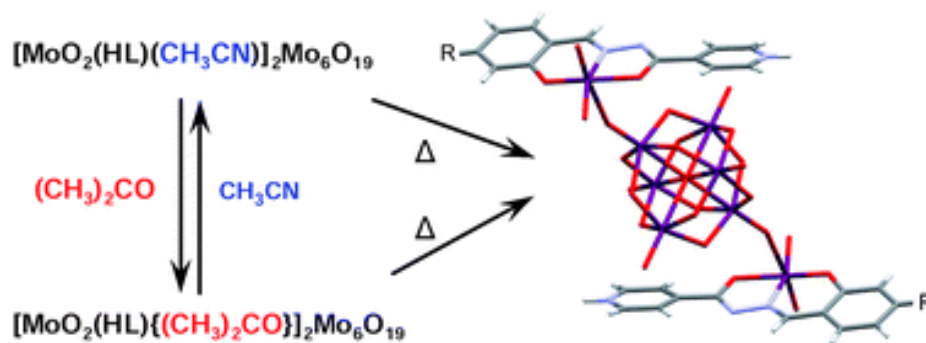
ima vodu. Aldehidna podjedinica hidrazona stoga bi mogla biti odgovorna za preferirani nastanak vrsta u kojima heksamolibdati imaju ulogu premošćujućeg metaloliganda i kompenzacije naboja.

Sinteza je provedena zagrijavanjem reaktanata u vlažnom acetonitrilu uz refluks, a tamnocrveni kristali su nastali nakon jednog dana stajanja reakcijske smjese pri sobnoj temperaturi. Apsorpcijski maksimumi karakteristični za heksamolibdate uočeni su pri  $797\text{ cm}^{-1}$  i  $786\text{ cm}^{-1}$  za asimetrično istežanje  $\text{Mo}-\text{O}_b$  veze, te pri  $592\text{ cm}^{-1}$  i  $605\text{ cm}^{-1}$  za savijanje  $\text{O}_b-\text{Mo}=\text{O}_t$ .

Sinteza u otapalu koje je ujedno i slabi donor može rezultirati slabom vezom metala s molekulom otapala što omogućava strukturne transformacije i zamjenu liganada. S ciljem optimizacije sinteze spojeva u kojima heksamolibdat koordinira hidrazonski kompleks molibdena, pripravljene su soli heksamolibdata koje za kation imaju hidrazonski kompleksni spoj molibdena, a kojemu je labilni ligand u aksijalnoj poziciji otapalo (aceton/acetonitril).

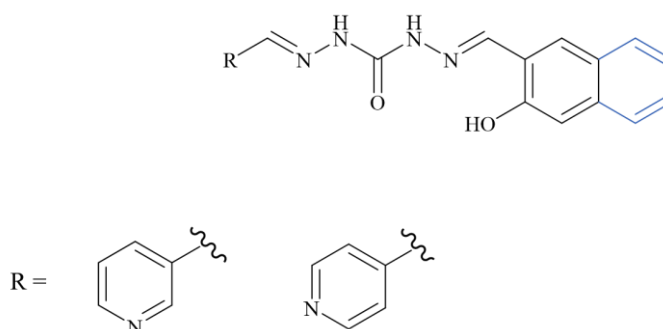
Pretpostavljeno je kako će mljevenjem ili zagrijavanjem soli doći do izlaska koordinirane molekule otapala i njene zamjene atomom kisika heksamolibdata. To je i postignuto kada su za reakcije u čvrstom stanju korišteni građevni blokovi opće formule  $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{D})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot x(\text{D})$  nastali reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i  $\text{H}_2\text{L}$  u acetonu ili acetonitrilu (stehiometrijski omjer 7:1,  $\text{HL}^-$  = salicilaldehidni i 4-metoksisalicilaldehidni hidrazidato ligand). Dodatno je provedena i reakcija s 4-(*N,N*-dietilamino)salicilaldehid izonikotinhidrazonom, koja je u acetonitrilu dala vrstu u kojoj heksamolibdat premošćuje kompleksne katione, a u acetonu kompleksnu sol s vodom kao donorom. Ustanovljena je i mogućnost zamjene koordiniranog otapala u kompleksnim kationima (aceton $\leftrightarrow$ acetonitril, slika 11).<sup>4</sup>

Sinteza spojeva je i u ovom slučaju provedena refluksiranjem reaktanata u otapalu (uz dodatak  $16\ \mu\text{L}$  vode), a kristali soli su nastali nakon nekoliko dana stajanja reakcijske smjese pri sobnoj temperaturi. Pored već spomenutih karakterističnih apsorpcijskih maksimuma, u spojevima u kojima heksamolibdat premošćuje kompleksne katione identificirana je nova vrpca u području  $840\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ . Dodatna značajka solvatiranih soli je i amorfizacija uslijed gubitka otapala mljevenjem, međutim kristalna uređenost se vraća ponovnim izlaganjem amorfnih produkata parama otapala.



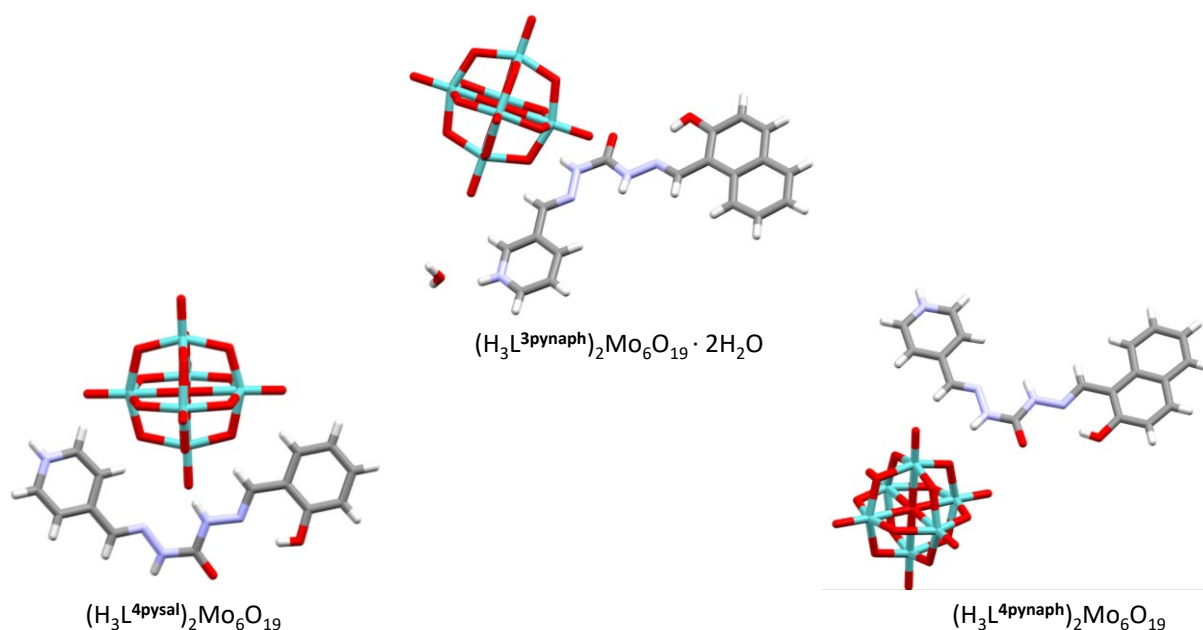
Slika 11. Shematski prikaz reakcija zamjene otapala u heksamolibdatnim solima te nastanka  $[\{\text{MoO}_2(\text{HL})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  zagrijavanjem soli. R označava H, OMe ili  $(\text{Et})_2\text{N}$  supstituente različitih derivata izonikotinhidrazida, a HL jednostruko deprotonirane hidrazone. Preuzeto iz ref 4.

Primjeri hibridnog polioksometalata građenog od organskog kationa i Lindqvistovog aniona su spojevi  $(\text{H}_3\text{L}^{4\text{pysal}})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ,  $(\text{H}_3\text{L}^{3\text{pynaph}})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $(\text{H}_3\text{L}^{4\text{pynaph}})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ . Kao ligandi su u ovom istraživanju ispitani karbohidrazidi nastali reakcijom 3- ili 4-piridinkarboksaldehida (3/4py), karbohidrazida i aldehida (salicilaldehid ili 2-hidroksinaftaldehid, sal/naph), a prikazani na slici 12. Hibridi su pripremljeni reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i  $\text{H}_2\text{L}$  u acetonitrilu pri sobnoj temperaturi (stehiometrijski omjer 3:1) čime je ponovno potvrđena pouzdanost hidrolize acetilacetonatnog kompleksa Mo(VI) za sintezu hibridnih polioksometalata.



Slika 12. Karbohidrazidi ( $\text{H}_2\text{L}$ ) s kojima su pripremljeni spojevi opće formule  $(\text{H}_3\text{L})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ .

Piridinski atom dušika je protoniran pa tako dva kationa kompenziraju naboj heksamolibdata (slika 13). Za razliku od prethodno predstavljenih kompleksnih kationa u kojima se ligand na metal veže u jednostruko deprotoniranoj hidrazidatnoj formi, u ovim slučajevima zadržana je keto forma koja je, osim difrakcijom rentgenskog zračenja u monokristalu, potvrđena i vrpcom istežanja karbonilne veze u IR spektrima.<sup>5</sup>

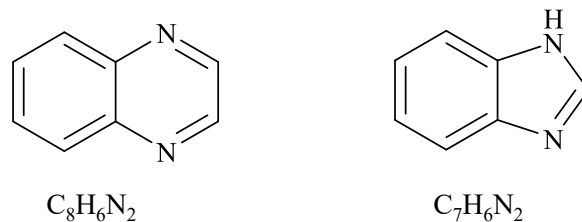


Slika 13. Hibridni polioksometalati građeni od organskog kationa i Lindqvistovog aniona.

### 2.3.2. Hibridni oktamolibdati

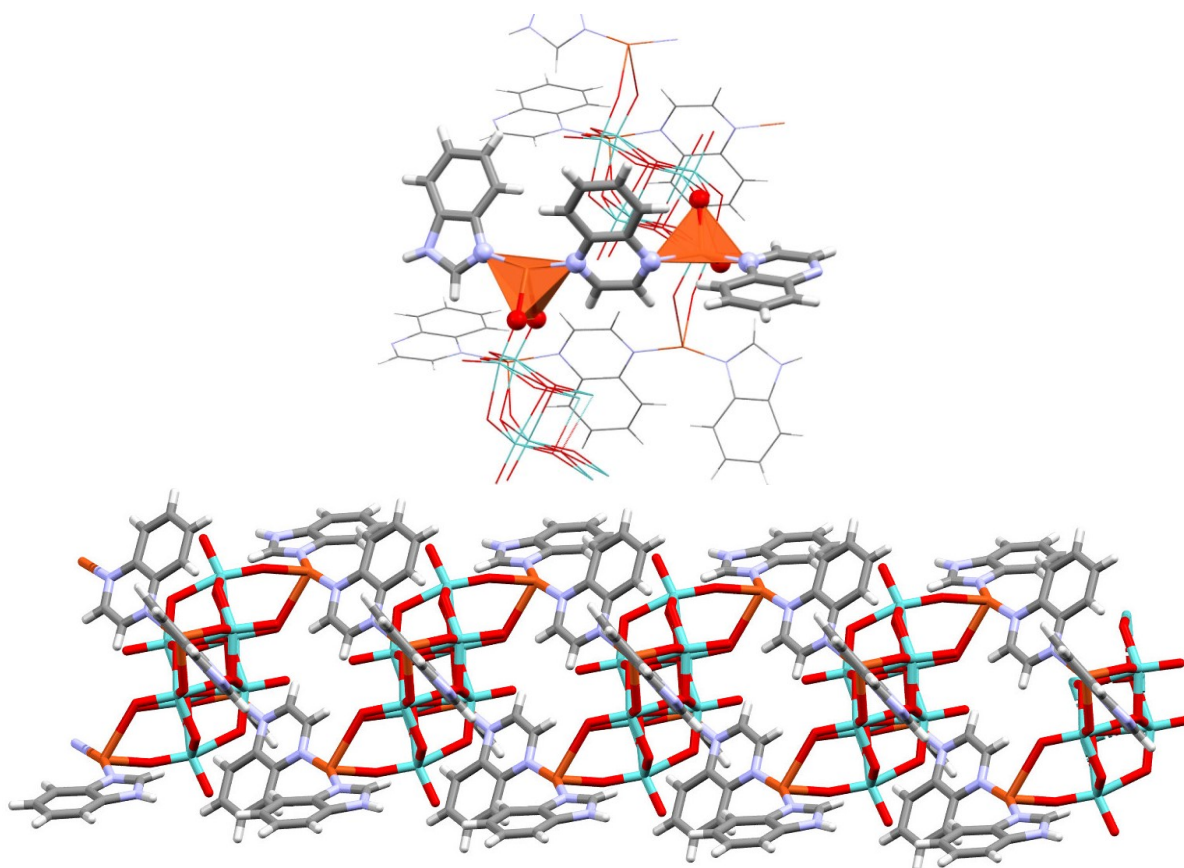
Oktamolibdati s hidrazonima kao kationima ili kao ligandima u kompleksnim kationima nisu literaturno opisani. Također, nisu pronađene niti soli oktamolibdata u kojima je kompleksni kation koordinacijski spoj molibdena(VI) kao ni vrste u kojima oktamolibdati koordiniraju komplekse Mo(VI).

Primjer hibridnog spoja u kojem oktamolibdat premošćuje komplekse Cu(I) je jednodimenzijski koordinacijski polimer  $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}_n$  ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$  = kinoksalin,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  = benzimidazol, slika 14). Kompleks je sintetiziran reakcijom bakrova(II) acetata, natrijeva molibdata i kinoksalina pri pH 4 (podešeno dodatkom klorovodične kiseline) u hidrotermalnim uvjetima. Nastanak benzimidazola posljedica je redukcije Cu(II) do Cu(I) i oksidacije kinoksalina u benzimidazol.<sup>23</sup>



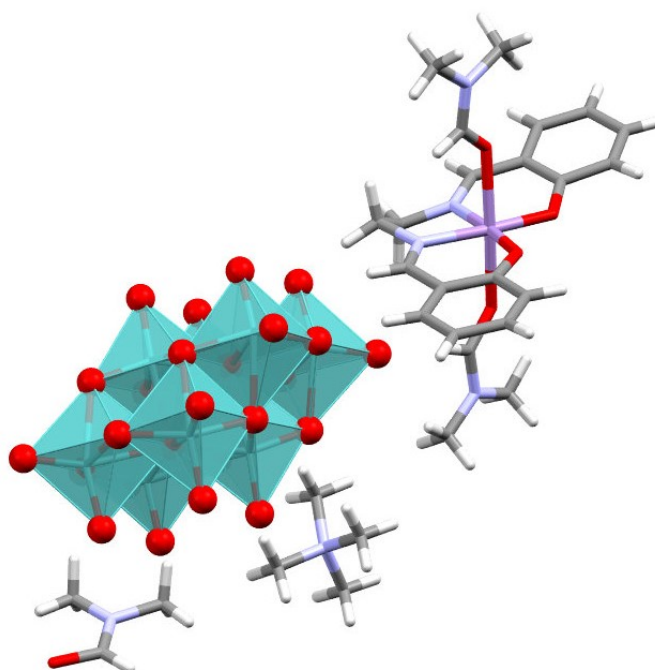
Slika 14. Kinoksalin (lijevo) i benzimidazol (desno).

Svaki oktamolibdat u strukturi didentatno koordinira četiri iona bakra. Jednodimenzijnski koordinacijski polimer prikazan na slici 15 nastaje tako što jedan kinoksalin premošćuje dva iona bakra koji su pak koordinirani susjednim oktamolibdatima. Prvi ion bakra dodatno je koordiniran atomom dušika kinoksalina, a drugi atomom dušika benzimidazola.



Slika 15. Poliedarski prikaz dva iona bakra premoštena kinoksalinom (gore) i lanac koordinacijskog polimera  $\{[Cu_2(C_8H_6N_2)_2(C_7H_6N_2)]_2[Mo_8O_{26}]\}_n$  (dolje).

Spoj  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{Salen})(\text{DMF})_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMF}$  (Salen = dvostruko deprotonirani *N,N'*-etilenbis(salicilidenimin), DMF = dimetilformamid) sintetiziran je reakcijom  $[\text{Mn}_2(\text{Salen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  i  $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  u dimetilformamidu. Reakcija je provedena polusatnim zagrijavanjem pri 85 °C tijekom kojeg je došlo do djelomičnog raspada i alkiliranja dimetilformamida u tetrametilamonijeve katione. Oni, pored kompleksnog spoja Mn(III) tetradentatno koordiniranog dvostruko deprotoniranom Schiffovom bazom i dvjema molekulama DMF-a, kompenziraju naboj  $\beta$  oktamolibdata (slika 16). U kristalnoj rešetci nisu uočene značajnije vodikove veze.<sup>24</sup>

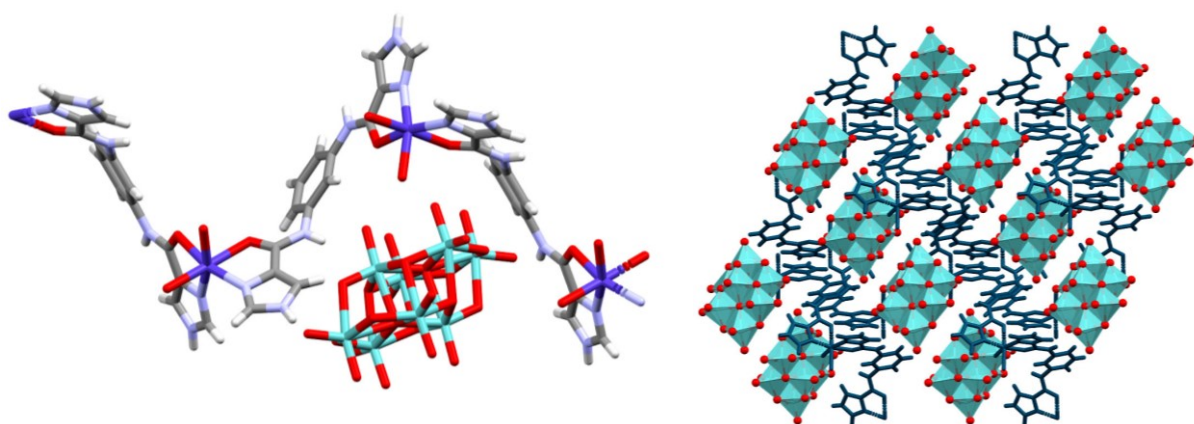


Slika 16. Molekulska struktura  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{Salen})(\text{DMF})_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMF}$  (Salen = dvostruko deprotonirani *N,N'*-etilenbis(salicilidenimin)).

Hibridni oktamolibdati,  $\{[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}_n$  (**A**) i  $[\text{Co}_2\text{L}_3]_2[\delta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}][\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (**B**) (L = 1,3-bis(1-imidazol-4-karbokamid)fenilen), pokazali su se kao dobri adsorbensi organske boje *Crystal Violet*. Spojevi **A** i **B** sintetizirani su reakcijom  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , liganda i  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pri čemu je pH vrijednost za spoj **A** podešena na 2,7 dodatkom HCl. U slučaju spoja **B** korištena je smjesa otapala etanola i vode u volumnom omjeru 1:1, a reakcijska smjesa je 4 dana zagrijavana pri 85 °C dok je spoj **A** nastao reakcijom u hidrotermalnim uvjetima (120 °C, 4 dana).

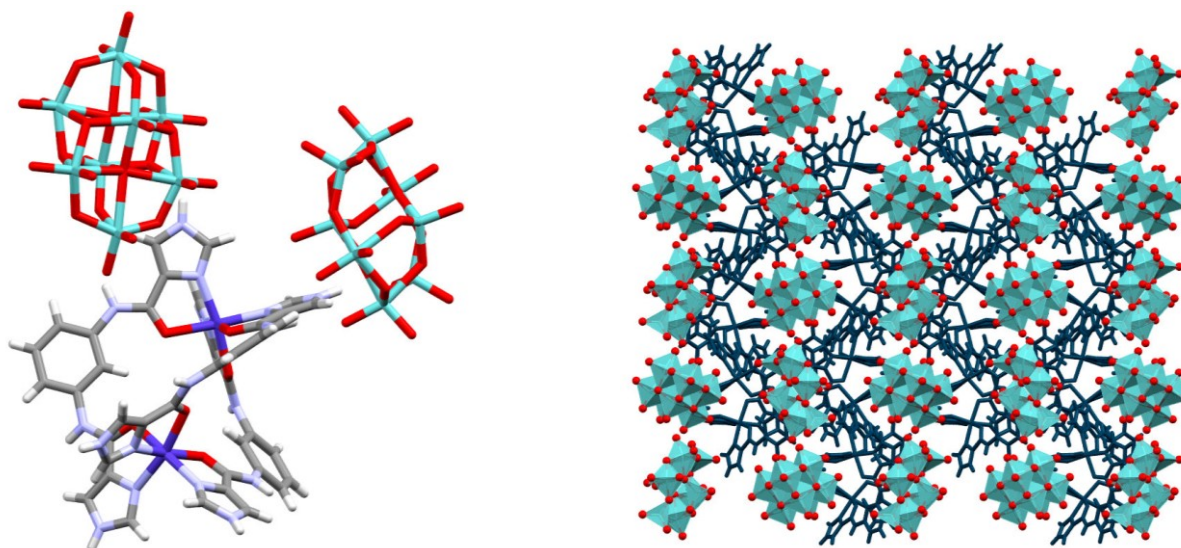
Strukturu spoja **A** čine kationski jednodimenzijski koordinacijski polimer i oktamolibdatni anioni. Co(II) je u koordinacijskom polimeru koordiniran s dvije molekule vode, te dva karbonilna atoma kisika i dva atoma dušika imidazola s dvaju liganada (slika 17). Pakiranje spoja čine alternirajući lanci koordinacijskog polimera i oktamolibdatnih aniona.

Spoj **B** čine prstenovi diskretnih kationa, te dva izomera oktamolibdata,  $\beta$  i  $\delta$  (slika 18). Prsten čine dva oktaedarski koordinirana atoma Co(II), pri čemu su na svaki kelatno vezani atom kisika i atom dušika s tri liganda. Tako pojedini ligand didentatno koordinira i premošćuje ione Co(II).



Slika 17.  $\{[CoL(H_2O)_2]_2[Mo_8O_{26}]\}_n$  (**A**). Lijevo je prikaz soli građene od koordinacijskog polimera i oktamolibdata, a desno njeno pakiranje duž kristalografske osi *b*. Atomi vodik koordinirane vode nisu prikazani.





Slika 18.  $[\text{Co}_2\text{L}_3]_2[\delta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}][\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (**B**). Lijevo su prikazana dva izomera oktamolibdata i prsten nastao premoštenjem iona kobalta, a desno pakiranje spoja pri čemu su izomeri prikazani poliedarskim modelom, a molekule vode uklonjene radi jednostavnosti prikaza.

IR spektri spojeva pokazali su apsorpcijske maksimume karakteristične za oktamolibdate u području  $950 - 650 \text{ cm}^{-1}$ . Adsorpcija je ispitana u nekoliko vremenskih intervala nakon što su hibridni POM-ovi dispergirani u vodenoj otopini organske boje. Uzimanjem alikvota otopine i snimanjem UV spektara zapaženo je smanjenje koncentracije organske boje u ovisnosti o vremenu iz čega proizlazi kako je ona adsobirana na POM-ove. Utvrđena je i regeneracija sorbensa tako što je prethodno opisani postupak ponovljen s već korištenim hibridima ispranim etanolom. Očuvanje materijala u procesima adsorpcije i desorpcije boje ustanovljeno je snimanjem difraktograma praha koji je i nakon ponavljanja procesa u slaganju sa simuliranim.<sup>20c</sup>



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Opće napomene

Korišteni reagensi su komercijalno dostupni te su upotrijebljeni bez prethodnog pročišćavanja (tablica 1).

Tablica 1. Korišteni reagensi

reagens	proizvođač i čistoća	reagens	proizvođač i čistoća
etanol	Gram Mol, apsolutni, <i>p.a.</i>	nikotinhidrazid	TCI, >98 %
acetone	Gram Mol, <i>p.a.</i>	izonikotinhidrazid	Fluka
acetonitril	Fisher, ≥99,9 % HPLC <i>gradient</i> <i>grade</i>	2,4- dihidroksibenzaldehid	Alfa Aesar, 98 %
HNO <sub>3</sub>	Gram Mol, 65 %, <i>p.a.</i>	2,3- dihidroksibenzaldehid	Alfa Aesar, 97 %
(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>	acetilaceton	VWR Chemicals

## 3.2. Instrumentne metode

### 3.2.1. Infracrvena spektroskopija

IR spektri su snimljeni metodom prigušene totalne refleksije (ATR) u području valnih brojeva  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  na *Perkin Elmer Spectrum Two* FTIR spektrometru s dijamantnim dodatkom. Podaci su vizualizirani programom *OMNIC 9* i *Spectrum 10.4.2.279* kao ovisnost transmitancije uzorka o valnom broju.

### 3.2.2. 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*.

### 3.2.3. 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 za analizu liganada i koordinacijskih polimera  $10 \text{ K min}^{-1}$ , dok je za analizu polioksometalata brzina zagrijavanja bila  $5 \text{ K min}^{-1}$ . FT-IR spektrometar u kojem su analizirani plinoviti produkti raspada bio je *Thermo Fischer Nicolet iS50*. Podaci su analizirani programima *Star<sup>e</sup> 16.20* i *OMNIC*.

### 3.2.4. 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  $2\theta = 5^\circ - 40^\circ$  s korakom od  $0,03^\circ$  uz vrijeme zadržavanja od 1,5 s. Podaci su prikupljeni koristeći *X'Pert* programski paket i vizualizirani programom *Diffra*

*WD*.<sup>25</sup> Difraktogrami su prikazani kao ovisnosti relativnog intenziteta difrakcijskih maksimuma o kutu  $2\theta$ .

### 3.2.5. 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*.

## 3.3. Sinteza ishodnih spojeva

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

Dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI),  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , pripremljen je prema literaturno opisanom postupku.<sup>26</sup> 3 g amonijeva heptamolibdata tetrahidrata,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 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 %.

### 3.3.2. *N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazid ( $\text{H}_2\text{L}^1$ )

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,  $\text{H}_2\text{L}^1$ , koji su ofiltrirani ( $m = 1,00 \text{ g}$ ), a filtrat je uz zagrijavanje i sniženi tlak uparen na trećinu volumena. Dodatna količina produkta

iskristalizirala je nakon nekoliko dana (0,16 g). Nakon sušenja na zraku produkti su izvagani te je iskorištenje reakcije 90 %.

### 3.3.3. *N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)nikotinhidrazid ( $H_2L^2$ )

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,  $H_2L^2$ , 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). Nakon sušenja na zraku produkti su izvagani te je iskorištenje reakcije 90 %.

### 3.3.4. *N'*-(2,3-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazid ( $H_2L^3$ )

U okruglu tikvicu od 250 mL redom je dodano 0,69 g 2,3-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 nekoliko dana dobiveni su žuti kristali *N'*-(2,3-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazida,  $H_2L^3$ , koji su ofiltrirani ( $m = 1,07$  g), a filtrat je uz zagrijavanje i sniženi tlak uparen na trećinu volumena. Dodatna količina produkta iskristalizirala je nakon nekoliko dana (0,08 g). Nakon sušenja na zraku produkti su izvagani te je iskorištenje reakcije 89 %.

### 3.3.5. *N'*-(2,3-dihidroksibenziliden)nikotinhidrazid ( $H_2L^4$ )

U okruglu tikvicu od 250 mL redom je dodano 0,69 g 2,3-dihidroksibenzaldehida, 0,69 g nikotinhidrazida 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 nekoliko dana dobiveni su svjetlosmeđi kristali *N'*-(2,3-dihidroksibenziliden)nikotinhidrazida,  $H_2L^4$ , koji su ofiltrirani ( $m = 1,06$  g), a filtrat je uz zagrijavanje i sniženi tlak uparen na trećinu volumena. Dodatna količina produkta iskristalizirala je nakon nekoliko dana (0,09 g). Nakon sušenja na zraku produkti su izvagani te je iskorištenje reakcije 89 %.

## 3.4. Sinteza koordinacijskih polimera

### 3.4.1. Priprava $[\{MoO_2(L^3)\} \cdot aceton]_n (3 \cdot aceton)$

#### Metoda A

U čašu od 100 mL dodano je 0,026 g  $H_2L^3$  (0,101 mmol) i 40 mL acetona. Blijedožutoj suspenziji nastaloj tretiranjem smjese u ultrazvučnoj kupelji dodan je  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,033 g, 0,101 mmol). Čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla. Nakon četiri dana nastali su transparentni narančasti kristalići  $[\{MoO_2(L^3)\} \cdot aceton]_n (3 \cdot aceton)$  koji su ofiltrirani i posušeni u ledenici iznad kalcijevog klorida ( $m = 0,023$  g,  $\eta = 52$  %).

#### Metoda B

Sinteza je provedena na isti način kao što je opisano za metodu A. Mala količina bijelog taloga nakon 3 dana stajanja je ofiltrirana, a na parafilmu čaše s filtratom je bušena rupica kako bi filtrat polagano isparavao. Nakon mjesec dana uočena je smjesa transparentnih narančastih kristala  $3 \cdot aceton$  i transparentnih žutih kristala  $[H_3L^3]_2[Mo_6O_{19}] \cdot 2H_2L^3 \cdot 2(CH_3)_2CO$ .

### 3.4.2. Priprava $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^4)\} \cdot \text{aceton}]_n$ ( $4 \cdot \text{aceton}$ )

U okruglu tikvicu od 100 mL redom je dodano 0,026 g  $\text{H}_2\text{L}^4$  (0,101 mmol), 40 mL acetona i 0,033 g  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,101 mmol). Smjesa je refluksirana 3 h uz povremeno miješanje. Jedan sat nakon početka refluksiranja sve se otopilo. Po završetku refluksiranja tikvica sa žutom otopinom iznad male količine neidentificiranog bijelog taloga je začepljena parafilmom. Nakon nekoliko dana nastali su prozirni narančasti kristali  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^4)\} \cdot \text{aceton}]_n$  ( $4 \cdot \text{aceton}$ ) koji su ofiltrirani i posušeni u ledenici iznad kalcijevog klorida ( $m = 0,020$  g,  $\eta = 45$  %).

## 3.5. Strukturna transformacija koordinacijskog polimera

Nekoliko jediničnih kristala koordinacijskog polimera  $4 \cdot \text{aceton}$  posušeni u ledenici iznad kalcijevog klorida uronjeno je u bočicu s 2 mL acetonitrila nakon čega je bočica začepljena. Višednevnim stajanjem jedinični su se kristali najprije transformirali u žuti praškasti produkt iz kojeg je nakon više tjedana nastalo nekoliko prozirnih crvenih kristala  $[\text{MoO}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ , a pri čemu je i dalje bio prisutan žuti prah.

## 3.6. Sinteza hibridnih polioksometalata

### 3.6.1. Priprava $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)(\text{MeCN})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$ ( $\text{H1} \cdot 2\text{MeCN}$ )

U čašu od 200 mL dodan je  $\text{H}_2\text{L}^1$  (0,050 g, 0,194 mmol) i 80 mL acetonitrila nakon čega je smjesa tretirana 10 min u ultrazvučnoj kupelji. Nastaloj suspenziji dodan je  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,211 g, 0,647 mmol) poslije čega je čaša začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Neidentificirani smeđenarančasti prah ofiltriran je nakon 2 dana, a filtrat ostavljen da polako isparava izložen atmosferskoj vlazi i zaštićen od svjetla. Crveni kristali  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)(\text{MeCN})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$  ( $\text{H1} \cdot 2\text{MeCN}$ ) i narančasti prah nastali su nakon 10 dana. Stajanjem na zraku prozirni crveni kristali postaju neprozirni.

### 3.6.2. Priprava $[MoO_2(HL^3)(H_2O)]_2[Mo_6O_{19}]$ (**H3**)

U čašu od 200 mL dodano je 80 mL acetonitrila i 200  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,210 g, 0,644 mmol). Kada se  $[MoO_2(acac)_2]$  otopio dodan je  $H_2L^3$  (0,050 g, 0,194 mmol), te je čaša začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Po završetku miješanja je na dnu narančaste otopine uočena smjesa smeđeg taloga, bezbojnih kristala i narančastih sraslaca koja je nakon 2 dana odfiltrirana, a mutni narančasti filtrat je zaštićen od svjetla ostavljen da polagano isparava 8 dana. Potom je čaša začepljena parafilmom, a 3 tjedna nakon nastali su narančasti kristali polimera  $[MoO_2(L^3)]_n$  (**3**). Kristali su odfiltrirani, a bistri narančasti filtrat je ponovno ostavljen da polako isparava izložen atmosferskoj vlazi. Nakon 10 dana nastali su narančasti kristali  $[MoO_2(HL^3)(H_2O)]_2[Mo_6O_{19}]$  (**H3**) koji su odfiltrirani i posušeni u ledenici iznad kalcijevog klorida.

### 3.6.3. Priprava $[MoO_2(HL^4)(H_2O)]_2[Mo_6O_{19}]$ (**H4**)

U čašu od 200 mL dodano je 80 mL acetonitrila i 200  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,210 g, 0,644 mmol). Kada se većina  $[MoO_2(acac)_2]$  otopila dodan je  $H_2L^4$  (0,050 g, 0,194 mmol), te je čaša začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Nastala žuta suspenzija sa smeđim prahom, prozirnim bezbojnim kristalima, te crvenim i narančastim sraslacima profiltrirana je nakon 3 dana, a bistri žuti filtrat je izložen atmosferskoj vlazi ostavljen da polako isparava. Nakon mjesec dana izdvojen je dio žutog produkta za koji je ustanovljeno da je polimer  $[MoO_2(L^4)]_n$  (**4**), a ostatak reakcijske smjese je ostavljen da stoji. Duljim stajanjem dodatno su iskristalizirali narančasti kristali  $[MoO_2(HL^4)(H_2O)]_2[Mo_6O_{19}]$  (**H4**).

#### 3.6.4. Priprava $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**O1** · **4MeCN** · **2H<sub>2</sub>O**)

U čašu od 200 mL dodano je 80 mL acetonitrila i 200 µL koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,652 g, 2,000 mmol). Kada se  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  otopio dodan je **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** (0,050 g, 0,194 mmol), a čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Po završetku miješanja u mutnoj smeđoj reakcijskoj smjesi uočen je i smeđi talog neizreagiranih reaktanata koji je sljedeći dan ofiltriran, a filtrat je ostavljen zaštićen od svjetla da polako isparava. Nakon 7 dana uočeni su veliki prozirni crveni kristali  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)(\text{MeCN})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$  (**H1** · **2MeCN**) koji se sušenjem na zraku pretvaraju u neprozirne, a filtrat je ponovno ostavljen da povremeno polako isparava. Nakon duljeg stajanja nastala je smjesa crnožutih kristala  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**O1** · **4MeCN** · **2H<sub>2</sub>O**) i smeđih prozirnih kristala. Crnožuti kristali se stajanjem na zraku pretvaraju u smeđecrne.

#### 3.6.5. Priprava $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (**O2**)

U čašu od 200 mL dodano je 80 mL acetonitrila i 200 µL koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,652 g, 2,000 mmol). Kada se  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  otopio dodan je **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>** (0,050 g, 0,194 mmol), a čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Smjesa crnih i bež kristala sa smeđim prahom je sljedeći dan ofiltrirana, a filtrat je ostavljen stajati pri čemu su povremeno probušene rupice na parafilmu kako bi otapalo polagano isparavalo, a reakcijska smjesa ujedno bila izložena atmosferskoj vlazi. Nakon duljeg stajanja iskristalizirali su crvenonarančasti kristali  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  (**O2**) koji su posušeni u ledenici iznad kalcijevog klorida ( $m = 0,020$  g).



### 3.6.6. Priprava $[MoO_2(HL^3)(H_2O)]_4[Mo_8O_{26}]$ (**O3**)

U čašu od 200 mL dodano je 80 mL acetonitrila i 200  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,652 g, 2,000 mmol). Kada se  $[MoO_2(acac)_2]$  otopio dodan je  $H_2L^3$  (0,050 g, 0,194 mmol), a čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Bezbojni kristali i smeđi prah su sljedeći dan ofiltrirani, a filtrat ostavljen da povremeno polagano isparava. Nakon više tjedana nastao je hibridni oktamolibdat neutvrđenog sastava, a filtrat je ponovno ostavljen da polagano isparava. Smjesa prozirnih smeđih  $[MoO_2(HL^3)(H_2O)]_4[Mo_8O_{26}]$  (**O3**) i bezbojnih kristala uočena je nakon 4 mjeseca polaganog isparavanja filtrata. Kristali su ofiltrirani, posušeni na zraku, a smeđi kristali ručno izdvojeni i analizirani.

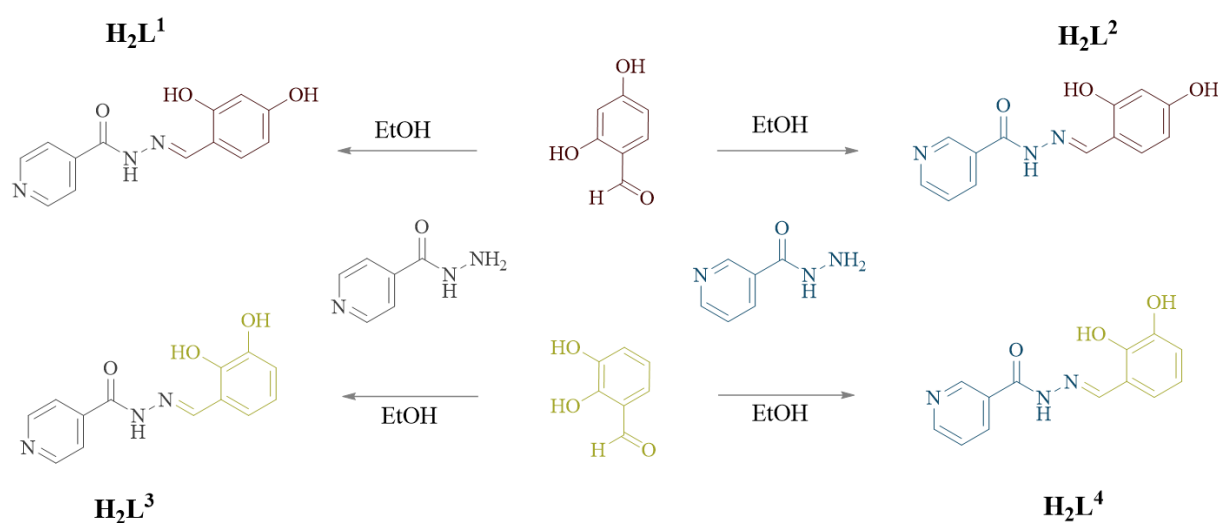
### 3.6.7. Priprava $[MoO_2(HL^4)(H_2O)]_4[Mo_8O_{26}]$ (**O4**)

U čašu od 200 mL dodano je 80 mL acetonitrila i 200  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,652 g, 2,000 mmol). Kada se  $[MoO_2(acac)_2]$  otopio dodan je  $H_2L^4$  (0,050 g, 0,194 mmol), a čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Neidentificirani smeđi prah je sljedeći dan ofiltriran, a filtrat je povremeno izlagan atmosferskoj vlazi da polako isparava. Nakon duljeg vremena izolirani su smeđi kristali  $[MoO_2(HL^4)(H_2O)]_4[Mo_8O_{26}]$  (**O4**) na koje su bili sljepljeni sitni bijeli neidentificirani sraslaci, te je sve zajedno posušeno na zraku.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza i karakterizacija liganada $H_2L^3$ i $H_2L^4$

Svi hidrazoni korišteni u ovom radu (shema 1) sintetizirani su kondenzacijom aldehida i hidrazida u stehiometrijskom omjeru 1:1. Sinteza liganada je provedena u etanolu uz refluks.

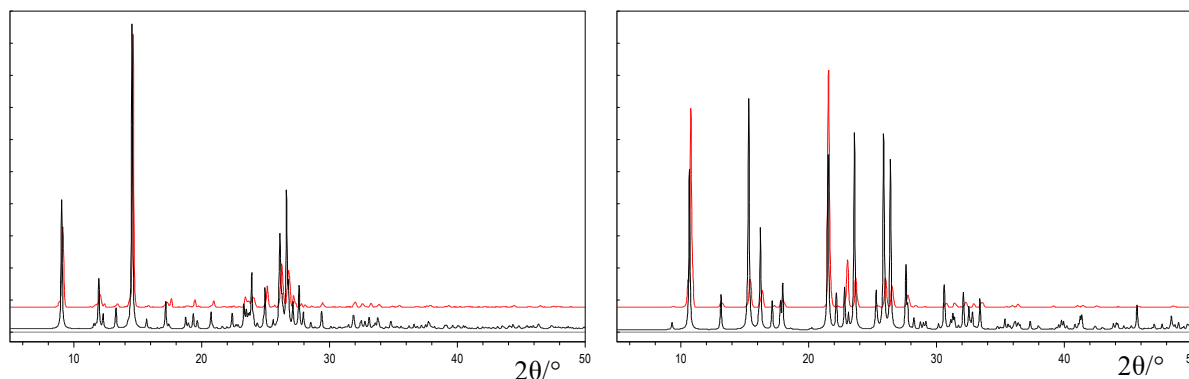


Shema 1. Prikaz sintetiziranih hidrazona

Izonikotinhidrazidni i nikotinhidrazidni derivati 2,4-dihidroksibenzaldehida,  $H_2L^1$  i  $H_2L^2$ , literaturno su opisani<sup>22,27,28</sup> zbog čega u ovome radu neće biti predstavljena njihova karakterizacija. Ligandi,  $H_2L^3$  i  $H_2L^4$ , okarakterizirani su na temelju difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, termogravimetrijskom analizom, te IR i spektroskopijom NMR. Karakterizacija hidrazona  $H_2L^4$  dobivenog drugačijim sintetskim postupkom također je opisana u literaturi.<sup>29</sup>

Usporedba računatog difraktograma praha spoja iz baze podataka *CSD* (refkod WAFVEG<sup>30</sup>) s izmjerenim difraktogramom praha  $H_2L^3$  pokazala je zadovoljavajuće slaganje na temelju čega je ustanovljeno da je sintetizirana strukturno okarakterizirana keto forma. Kod liganada  $H_2L^4$  sličnost nije toliko izražena te na osnovu ove metode nije moguće nedvojbeno tvrditi kako su sintetizirani spoj i strukturno okarakterizirani spoj (refkod WOFYUN<sup>31</sup>) identični. Difrakcijski maksimumi izmjerenog difraktograma praha  $H_2L^4$  dosta

su slabijeg intenziteta čemu je najvjerojatniji uzrok mljevenje kristala koje narušava uređenost pa posljedično raste udio amorfne komponente u analiziranom uzorku (slika 19).



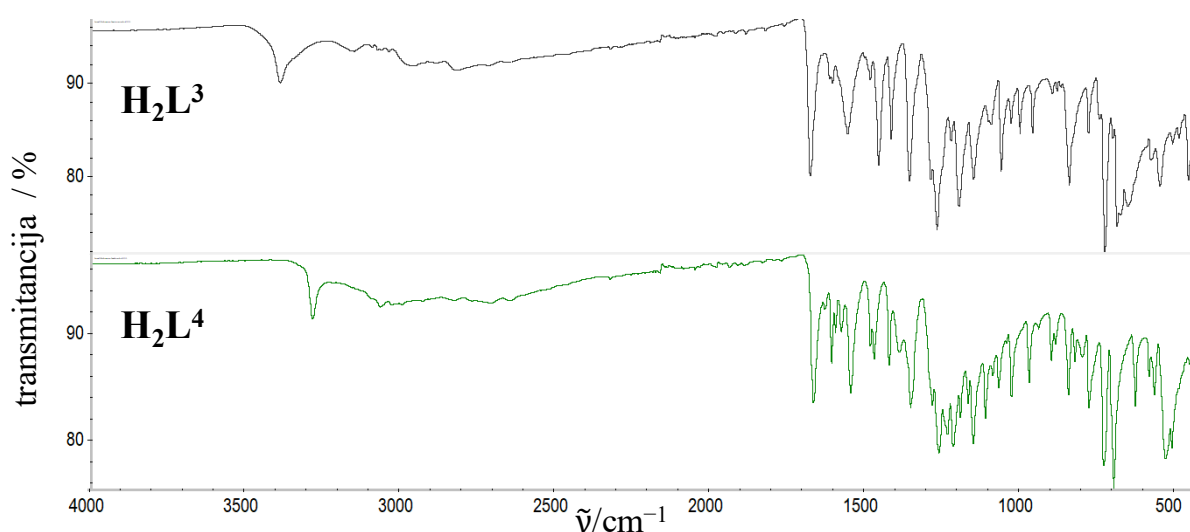
Slika 19. Izračunati difraktogrami prahova spojeva  $\text{H}_2\text{L}^3$  i  $\text{H}_2\text{L}^4$  (refkodovi WAFVEG i WOFYUN) prikazani su crnom bojom, a izmjereni difraktogrami prahova prikazani su crvenom bojom  $\text{H}_2\text{L}^3$  lijevo i  $\text{H}_2\text{L}^4$  desno.

Prvi korak termičke razgradnje  $\text{H}_2\text{L}^3$  započinje pri 259 °C (slika D33) na temelju čega je zaključeno kako u strukturi nema kristalizacijskog otapala. Kod  $\text{H}_2\text{L}^4$  zamijećen je mali pad mase (0,6 %) pri 182 °C čemu je najvjerojatniji uzrok prisutnost nekog od neizreagiranih reaktanata, a pretpostavku je moguće ispitati prikupljanjem termograma reaktanata. Kada pretpostavka ne bi bila valjana, prvi korak bi se pripisao prisutnosti etanola ili vode. Drugi korak koji započinje pri 258 °C se u ovom slučaju pripisuje raspadu hidrazona (slika D34). Iz termograma obaju liganada može se iščitati kako zagrijavanjem do 600 °C u struji kisika ne dolazi do potpunog raspada.

IR spektri liganada u čvrstom stanju potvrdili su kako se radi o keto formama (slika 20). Apsorpcijski maksimumi pri  $\approx 1670 \text{ cm}^{-1}$  i  $3300 \text{ cm}^{-1}$  pripisani su istezanju karbonilne, odnosno N-H skupine, što je vrlo jasna indikacija spomenute forme (tablica 2).

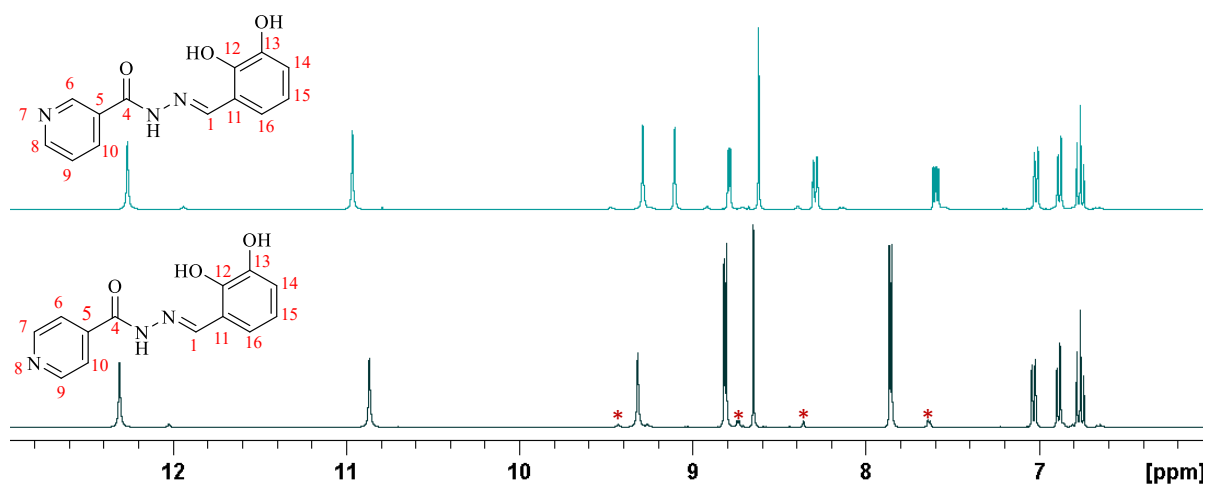
Tablica 2. Odabrani apsorpcijski maksimumi hidrazona  $\mathbf{H_2L^3}$  i  $\mathbf{H_2L^4}$ 

	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$				
	C=O	C=N <sub>py</sub>	C=N <sub>imin</sub> C=C	C-OH	N-H
$\mathbf{H_2L^3}$	1678	1615	1606	1223	3389
$\mathbf{H_2L^4}$	1667	1631	1609	1235	3284

Slika 20. Usporedba IR spektara  $\mathbf{H_2L^3}$  i  $\mathbf{H_2L^4}$ 

Otopine liganada u deuteriranom DMSO-u analizirane su spektroskopijom NMR koja je dodatno potvrdila kako su i u otopini prisutne keto forme.  $^1\text{H}$  NMR spektar  $\mathbf{H_2L^3}$  pokazuje jedan set signala s devet kemijskih pomaka od kojih je singlet pri 8,65 ppm pripisan atomu vodika vezanom na C1 (slika 21, tablica 3). Prema njemu su pripisani ostali signali. Na keto formu uputio je kemijski pomak pri 12,31 ppm pripisan protonu N-H skupine, a opravdan time što protoni hidroksilnih skupina pokazuju kemijske pomake pri nižim vrijednostima (10,86 i 9,31 ppm), kao i istim ponašanjem literaturno opisanih hidrazona.<sup>27-29,32</sup> Zbog simetrične supstituiranosti piridinskog prstena četiri protona okarakterizirana su s dva kemijska pomaka (8,81 ppm i 7,86 ppm) pri čemu odsjenjeniji pripadaju atomima vodika vezanima na ugljik koji je povezan s dušikom. Tri najzasjenjenija protona pripisana su benzaldehidnim protonima (7,03 ppm, 6,89 ppm, 6,76 ppm) na osnovu HMQC i HMBC

spektara (spektri prikazani u dodatku). Dodatno se mogu uočiti i signali manjeg intenziteta koji upućuju na prisutnost male količine nestabilnijih izomera (*Z*) u otopinama (slika 21). Signali većih intenziteta odgovaraju *E* izomeru koji posjeduje intramolekulsku vodikovu vezu između hidroksilne skupine na položaju 12 i iminskog atoma dušika.



Slika 21. Uvećani prikaz usporedbe  $^1\text{H}$  NMR spektara  $\text{H}_2\text{L}^3$  (dolje) i  $\text{H}_2\text{L}^4$  (gore) s numeracijom atoma. Crvenim zvjezdicama označeni su signali koji pripadaju *Z* izomeru.

Hidrazon  $\text{H}_2\text{L}^4$  zbog asimetrične supstituiranosti piridinskog prstena pokazuje 2 signala više, što sveukupno čini 11 kemijskih pomaka. Asignacija je provedena na isti način kao i u slučaju  $\text{H}_2\text{L}^3$  pri čemu su pomaci  $^{13}\text{C}$  atoma koji imaju vezane protone pripisani na osnovu HMQC spektra, a preostali koristeći  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  HMBC spektar.

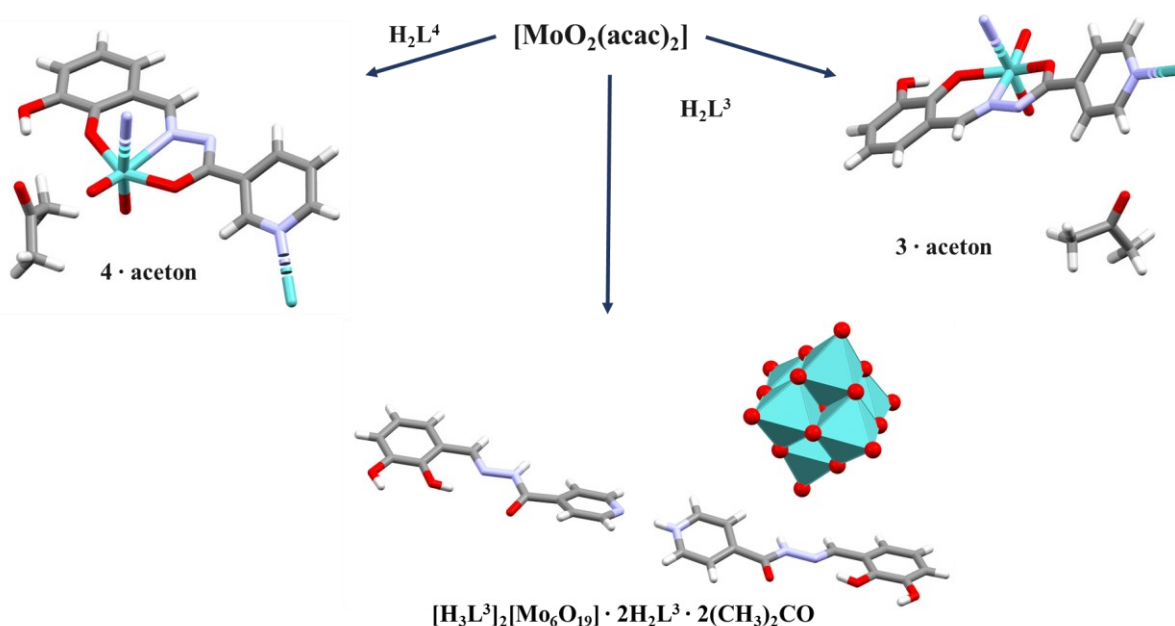
Tablica 3. Kemijski pomaci liganada i koordinacijskih polimera asignirani analizom  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  APT, COSY, HMQC i HMBC NMR spektara.

oznaka	$\text{H}_2\text{L}^3$		$3 \cdot \text{aceton}$		$\text{H}_2\text{L}^4$		$4 \cdot \text{aceton}$	
	$^1\text{H}$ $\delta / \text{ppm}$	$^{13}\text{C}$ $\delta / \text{ppm}$	$^1\text{H}$ $\delta / \text{ppm}$	$^{13}\text{C}$ $\delta / \text{ppm}$	$^1\text{H}$ $\delta / \text{ppm}$	$^{13}\text{C}$ $\delta / \text{ppm}$	$^1\text{H}$ $\delta / \text{ppm}$	$^{13}\text{C}$ $\delta / \text{ppm}$
<b>1</b>	8,65	150,22	8,97	158,23	8,62	149,80	8,94	157,38
<b>4</b>	–	161,77	–	167,43	–	161,87	–	167,52
<b>5</b>	–	140,41	–	138,05	–	129,13	–	126,69
<b>6</b>	7,86	121,98	7,88	121,99	9,10	149,09	9,15	149,20
<b>7</b>	8,81	150,87	8,77	151,02	–	–	–	–
<b>8</b>	–	–	–	–	8,79	152,94	8,76	152,79
<b>9</b>	8,81	150,87	8,77	151,02	7,59	124,13	7,57	124,44
<b>10</b>	7,86	121,98	7,88	121,99	8,29	135,94	8,31	135,85
<b>11</b>	–	119,27	–	121,02	–	119,25	–	121,09
<b>12</b>	–	146,65	–	148,69	–	146,60	–	148,56
<b>13</b>	–	146,12	–	146,71	–	146,10	–	146,68
<b>14</b>	6,89	118,07	7,10	121,90	6,88	117,99	7,09	121,66
<b>15</b>	6,76	119,72	6,93	122,38	6,76	119,69	6,92	122,32
<b>16</b>	7,03	120,27	7,22	125,15	7,02	120,36	7,21	124,99
<b>N–H</b>	12,31	–	–	–	12,26	–	–	–
<b>12–OH</b>	10,86	–	–	–	10,96	–	–	–
<b>13–OH</b>	9,31	–	9,51	–	9,29	–	9,49	–

## 4.2. Koordinacijski polimeri

### 4.2.1. Sinteza i karakterizacija koordinacijskih polimera

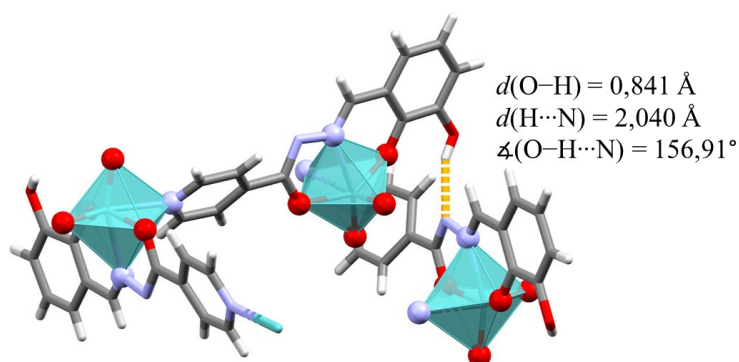
Reakcijom liganada  $\text{H}_2\text{L}^3$  i  $\text{H}_2\text{L}^4$  s  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  u stehiometrijskom omjeru 1:1, pri čemu je kao otapalo korišten aceton, nastali su koordinacijski polimeri  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^3)\} \cdot \text{aceton}]_n$  (**3 · aceton**) i  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^4)\} \cdot \text{aceton}]_n$  (**4 · aceton**) prikazani na shemi 2. Istom reakcijom uz ligande  $\text{H}_2\text{L}^1$  i  $\text{H}_2\text{L}^2$  nastali su i koordinacijski polimeri  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^1)\} \cdot \text{aceton}]_n$  i  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^2)\} \cdot \text{aceton}]_n$ .<sup>22</sup> Kristali polimera **3 · aceton** dobiveni su reakcijom provedenom pri sobnoj temperaturi što je u pojedinim slučajevima rezultiralo izolacijom smjese produkata, konkretno polimera **3 · aceton** i hibrida  $[\text{H}_3\text{L}^3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Hibridni polioksometalat nastao je polaganim isparavanjem acetona pri sobnoj temperaturi što je zbog izloženosti reakcijske smjese vlazi iz zraka omogućilo koordiniranje vode na *cis*-dioksomolibdensku jezgru, te oksolaciju novonastalih akva građevnih jedinica u Lindqvistov polioksometalatni anion  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ .



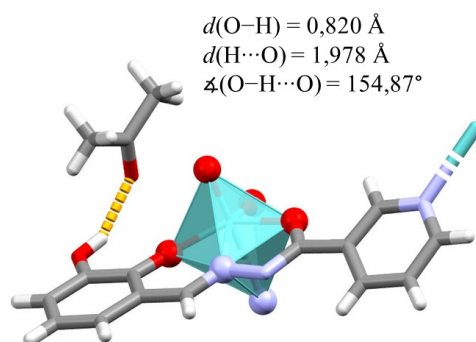
Shema 2. Shematski prikaz dobivanja koordinacijskih polimera **3 · aceton** i **4 · aceton** te hibrida  $[\text{H}_3\text{L}^3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Isprekidanim linijama označena su premoštenja. Zbog jednostavnosti prikaza  $[\text{H}_3\text{L}^3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  uklonjene su molekule acetona.

Za razliku od prethodno navedenog, sinteza jediničnih kristala polimera **4 · acetone** provedena je zagrijavanjem uz refluks, te je **4 · acetone** jedini produkt reakcije za čiji nastanak nije bilo potrebno isparavati otapalo. Ono što je svakako važno uočiti je nastanak solvata zbog kompatibilnosti akceptorskih i donorskih svojstava acetona i koordinacijskih polimera za stvaranje vodikovih veza.

Difrakcijom rentgenskog zračenja u monokristalima **3 · acetone** i **4 · acetone** utvrđena je oktaedarska geometrija oko molibdena. Prvu koordinacijsku sferu u oba slučaja čine 2 okso atoma kisika međusobno u *cis* položaju, tridentatno koordinirani dvostruko deprotonirani hidrazon (preko *ONO* donorskih atoma) i premošćujući piridinski atom dušika (izo)nikotinhidrazidne podjedinice (slike 22 i 23).



Slika 22. Cik-cak lanci koordinacijskog polimera **3 · acetone** povezani vodikovom vezom.

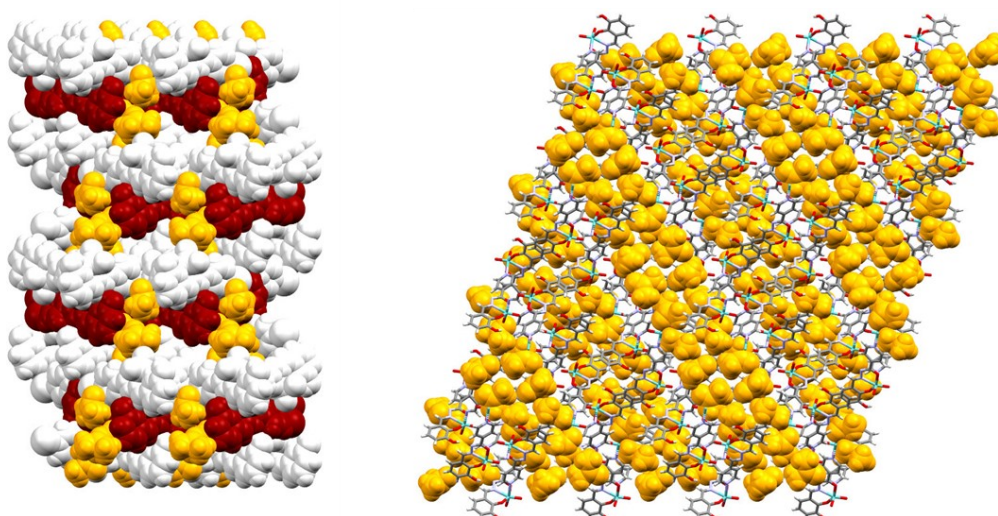


Slika 23. Prikaz monomerne podjedinice koordinacijskog polimera **4 · acetone** i O··H kontakta.

Premoštenja podjedinica prikazana su isprekidanom linijom.

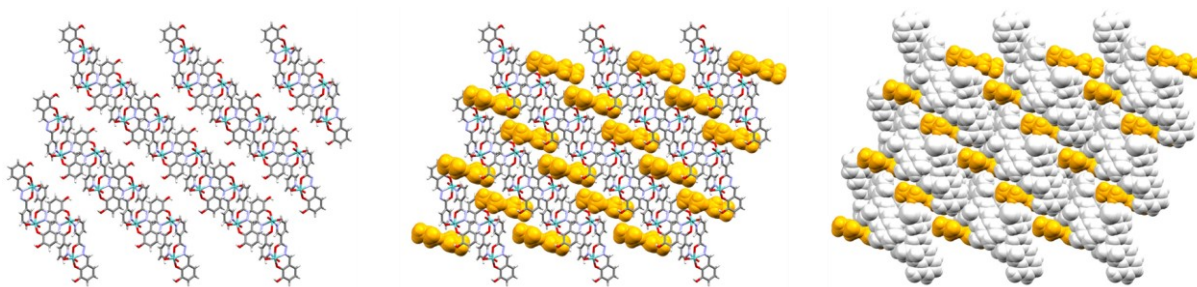


Prikazom pakiranja  $3 \cdot \text{aceton}$  uočeni su slojevi nastali povezivanjem cik-cak lanaca vodikovim vezama između hidroksilne skupine benzaldehidne podjedinice hidrazona i atoma dušika azometinske skupine susjednog lanca (slika 24). Takvo slaganje omogućilo je nastanak kanala u koje su smještene molekule acetona. Ono što je zanimljivo uočiti je kako ne postoje jake vodikove veze s molekulama acetona, već su određene molekule acetona na koordinacijske polimere vezane iznimno slabim vodikovim vezama. Prema rentgenskoj strukturnoj analizi na svaku monomernu podjedinicu polimera dolazi 1,3 molekula acetona.



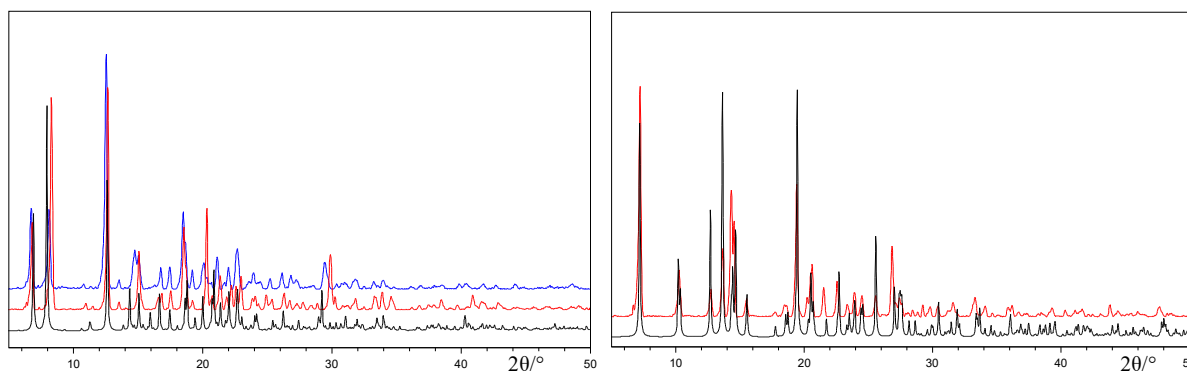
Slika 24. Pakiranje  $3 \cdot \text{aceton}$  duž kristalografskih osi  $a$  i  $b$ . Lanci su na slici lijevo prikazani crvenom i sivom bojom dok su molekule acetona narančasto obojane. Na slici desno su radi uočavanja kanala lanci polimera prikazani štapićima, a molekula acetona kalotnim modelom.

Šupljine između slojeva cik-cak koordinacijskih polimera  $4 \cdot \text{aceton}$  popunjene su molekulama acetona čiji je atom kisika karbonilne skupine vodikovom vezom vezan na hidroksilnu skupinu liganda (slika 25). U ovom slučaju, prema rentgenskoj strukturnoj analizi, svakoj monomernoj podjedinici pripada po jedna molekula acetona.



Slika 25. Na prvoj slici lijevo molekule acetona su zbog lakše vizualizacije šupljina izostavljene, dok su na preostale dvije slike pakiranja duž kristalografske osi  $b$  one prikazane narančastom bojom.

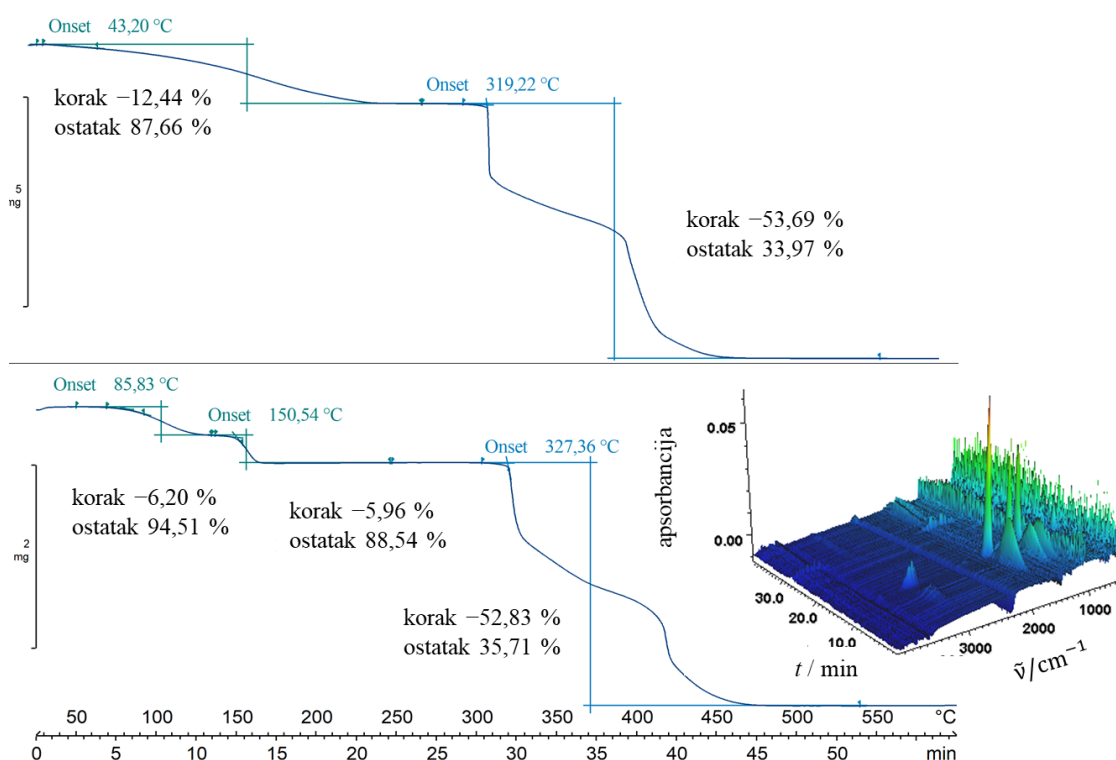
Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnim uzorcima ukazala je na djelomično narušavanje kristalne strukture uslijed mljevenja zbog izlaska acetona, a isto je najizraženije kod spoja **3 · acetone**. Na slici 26 lijevo vidljivo je kako difraktogram uzorka **3 · acetone** odmah po filtraciji (crveno) odgovara onome posušenom na zraku (plavo), a pokazuje određeno odstupanje od izračunatog. Takvo ponašanje, iako manje izraženo, vidljivo je i kod **4 · acetone**.



Slika 26. Računati difraktogrami prahova spojeva **3 · acetone** (lijevo) i **4 · acetone** (desno) prikazani su crnom bojom. Crvenom bojom prikazani su difraktogrami praha uzorka **3 · acetone** i **4 · acetone** snimljeni odmah nakon filtriranja. Difraktogram uzorka **3 · acetone** snimljen nakon sušenja na zraku prikazan je plavom bojom.

Termogravimetrijskom analizom spojeva određene su termičke stabilnosti kompleksa i udio kristalizacijskog otapala. Pretpostavka o poticanju izlaska acetona mljevenjem uzroka potvrđena je na temelju *onset* temperatura prvog koraka termičkog raspada koji je pripisan acetonu na osnovu IR spektara i spregnutih TG-IR mjerenja (43 °C za **3 · acetone** i 86 °C za **4 · acetone**, slika 27). Na svaku monomernu podjedinicu polimera kod obaju spojeva dolazi 0,9

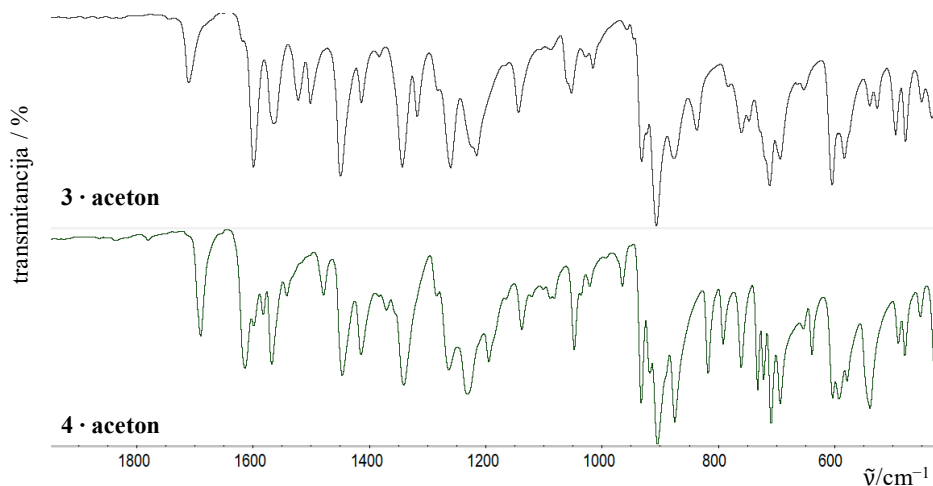
molekula acetona što je u dosta dobrom slaganju sa rentgenskom strukturnom analizom za **4 · acetone** dok je za **3 · acetone** odstupanje nešto veće. Vjerojatni razlog tome je izlazak acetona već tijekom punjenja lončića za termogravimetrijsku analizu. Koordinacijski polimer **4 · acetone** gubi acetone u dva jasno razlučena koraka, dok se kod spoja **3 · acetone** taj proces odvija u jednom koraku. Pad mase kod oba spoja pri temperaturama  $\approx 320$  °C pripisan je raspadu liganda nakon kojeg dolazi do nastanka  $\text{MoO}_3$  koji je konačni produkt termičke razgradnje.



Slika 27. Termogrami raspada spojeva **3 · acetone** (gore) i **4 · acetone** (dolje). Dan je i prikaz IR spektara produkata termičkog raspada spoja **4 · acetone** (isto nije dano za **3 · acetone** jer je analizirana premala masa uzorka zbog čega su spektri pokazivali samo  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ ).

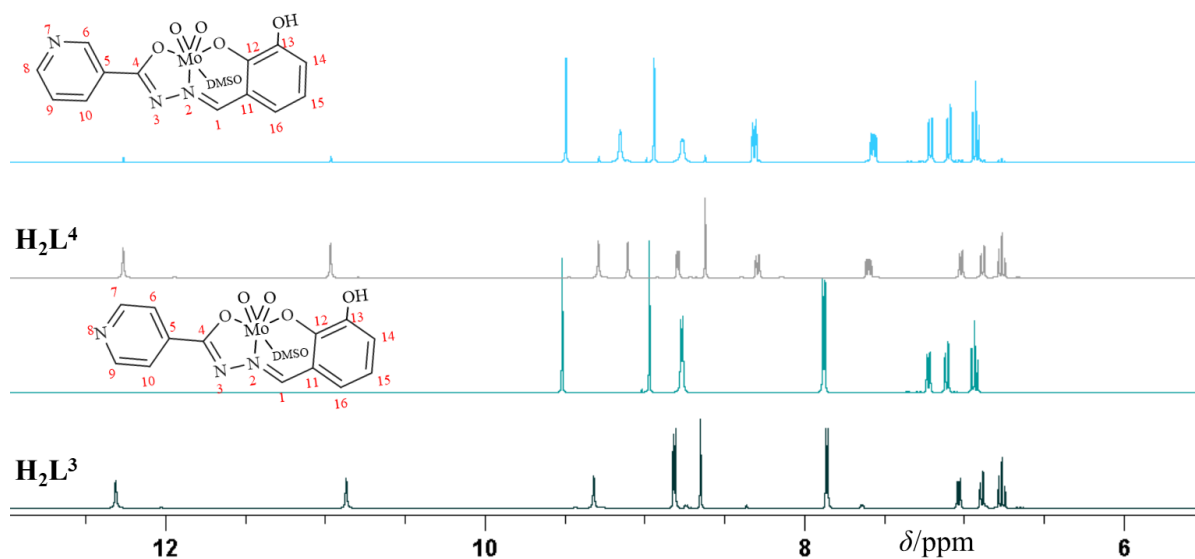
IR spektri polimera (slika 28) pokazali su apsorpcijske maksimume karakteristične za istežanje karbonilne skupine acetona ( $\approx 1700$   $\text{cm}^{-1}$ ). Energija navedene vibracije je u spoju **4 · acetone** manja nego u **3 · acetone** što također upućuje na postojanje međumolekulske interakcije sa karbonilnom skupinom acetona u spoju **4 · acetone**. Istežanje *cis*-dioksomolibdenske jezgre uočeno je u karakterističnom području valnih brojeva 950-900  $\text{cm}^{-1}$ . Vibracije  $\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$  nalaze se pri  $\approx 1620$   $\text{cm}^{-1}$  što je usprkos premoštenju usporedivo s

onima kod čistih hidrazona. Kako nije opažena dodatna vrpca istezanja karbonilne veze koja bi odgovarala keto formi, ustanovljeno je da se ligand veže u hidrazidatnoj formi.



Slika 28. Uvećani prikazi IR spektara koordinacijskih polimera.

Vezanje hidrazona u dvostruko deprotoniranoj formi pretpostavljeno je na temelju spektroskopije NMR (slika 29). Protoni čiji su signali izostali u spektrima mononuklearnih kompleksa **3DMSO** i **4DMSO** pripadali su hidroksilnoj skupini vezanoj na atom C12, te N–H skupini.

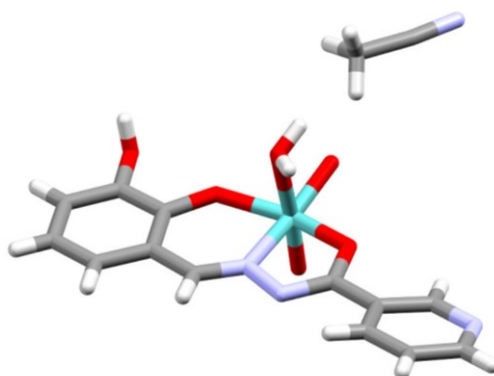


Slika 29. Uvećani prikaz usporedbe  $^1\text{H}$  NMR spektara hidrazona i kompleksa s pripadnom asignacijom.

Koordinacija hidrazona na  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  jezgru odsjenila je protone benzaldehidnih prstenova kao i pripadne im atome ugljika. Isto je opaženo za atome C1 i C4 dok je jedini zasjenjeniji u odnosu na hidrazon atom C5. Ostatak atoma piridinske podjedinice nije pokazao velike razlike u kemijskim pomacima liganda u odnosu na hidrazon. Prisutnost mononuklearnih umjesto polinuklearnih vrsta u otopini pretpostavljena je na temelju dobrih donorskih svojstava dimetilsulfoksida, te slabe Mo–N<sub>py</sub> veze zbog *trans* utjecaja atoma kisika.

#### 4.2.2. Strukturne transformacije

Strukturna transformacija koordinacijskog polimera **4** · **aceton** ispitana je uranjanjem jediničnih kristala u 2 mL acetonitrila bez njihovog otapanja. Stajanjem u acetonitrilu došlo je do narušavanja jediničnih kristala. Iz praškastog žutog produkta su nakon nekoliko tjedana nastali crveni jedinični kristali  $[\text{MoO}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  čija je molekulska struktura prikazana na slici 30. Nastali mononuklearni spoj,  $[\text{MoO}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ , potvrdio je iznimnu važnost strukture ishodnog polimera za uspješnost reakcija desolvatacije. Naime, kako je prikazano na slici 25 (pakiranje **4** · **aceton**), struktura posjeduje iznimno velike šupljine između slojeva. Kako su u preglednom radu naveli Kitagawa i suradnici<sup>1b</sup>, vakuum između slojeva u kristalnoj strukturi je iznimno nepovoljan zbog čega sustav teži stabilizaciji povećanjem gustoće pakiranja kroz međumolekulske interakcije. Slojevi u strukturi su dosta razmaknuti pa umjesto stvaranja vodikovih veza između lanaca u vlažnom acetonitrilu dolazi do popunjavanja šupljina molekulama acetonitrila i vode. Pri tome kisik vode kao bolji donor supstituira atom dušika piridinskog prstena dok molekule acetonitrila u strukturi ostaju kao kristalizacijsko otapalo. Zamjena je vjerojatno potaknuta i usmjerena hidroksilnom skupinom hidrazona koja se nalazi u neposrednoj blizini molibdena.



Slika 30. Molekulska struktura spoja  $[\text{MoO}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ .

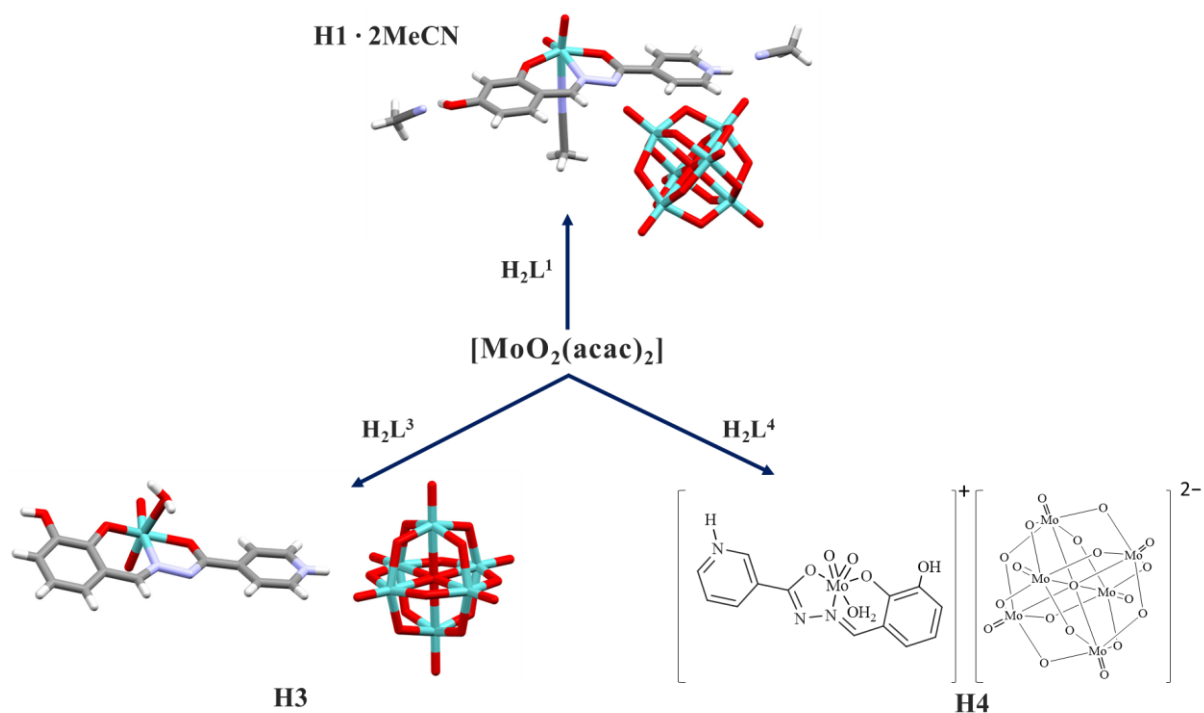
### 4.3. Hibridni polioksometalati

#### 4.3.1. Sinteza hibridnih heksamolibdata i oktamolibdata

Hibridni polioksometalati najčešće se sintetiziraju u vodi zbog lakše kontrole pH vrijednosti. U ovom radu oni su sintetizirani u acetonitrilu što nudi mogućnosti otapanja nekih organskih liganada koji su netopljivi ili se pak raspadaju u vodi. Priprava heksamolibdatnih soli provedena je pri sobnoj temperaturi u stehiometrijskom omjeru  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i  $\text{H}_2\text{L} = 3,3 : 1$  (shema 3) pri čemu su u slučaju  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  (**H3**) i  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  (**H4**) nastajali i polimeri  $\{\text{MoO}_2(\text{L}^3)\}_n$  (**3**) te  $\{\text{MoO}_2(\text{L}^4)\}_n$  (**4**). Polimeri su potvrđeni na temelju usporedbe IR spektara s **3 · acetone** i **4 · acetone** (slike D6 i D8).

S obzirom da je  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^1)(\text{MeCN})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$  (**H1 · 2MeCN**) nastao i u reakcijama drugačijeg stehiometrijskog omjera (iz drugog filtrata reakcija 7:1 i 10:1) zaključeno je kako stehiometrijski omjeri nemaju veliki značaj na konačan ishod reakcije. Sinteza kompleksne soli **H3** provedena je s i bez dodatka octene kiseline što je uputilo na pretpostavku kako ni dodatak male količine kiseline (200  $\mu\text{L}$ ) uvelike ne utječe na nastajanje polioksomolibdatnih vrsta u acetonitrilu.

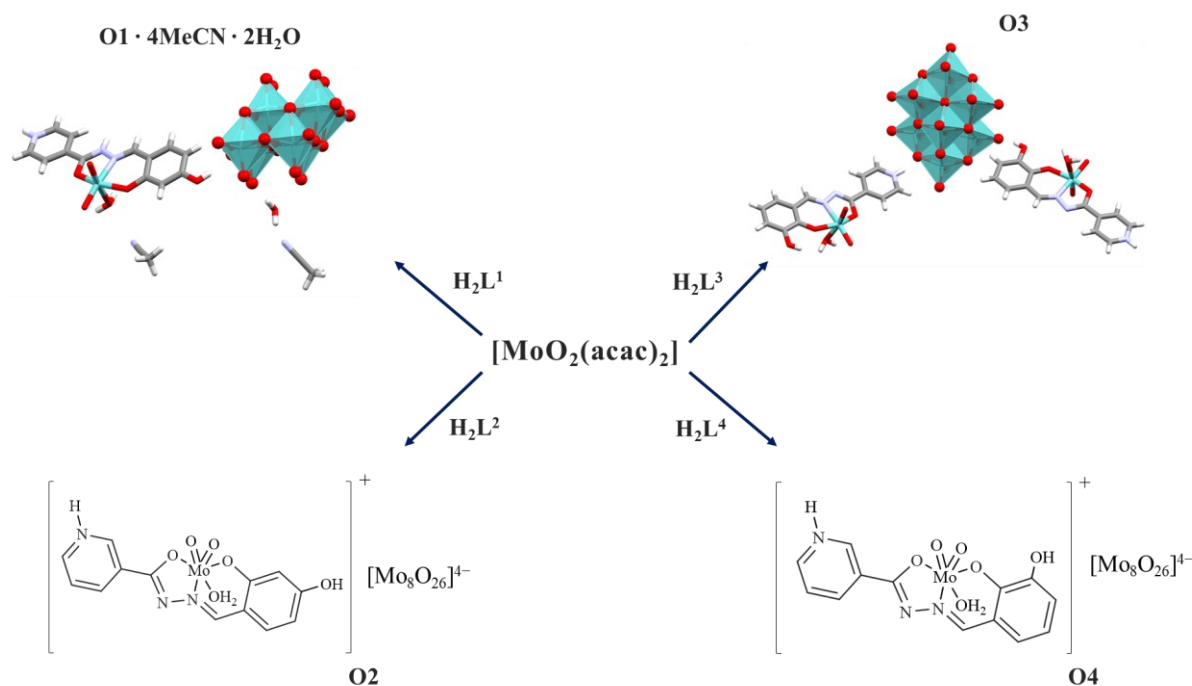
Iste reakcije provedene su i s ligandom  $\text{H}_2\text{L}^2$ . Nakon izolacije smeđeg praha koordinacijskog polimera  $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_n$  (premoštenog preko okso atoma kisika) iz filtrata je iskristalizirala smjesa tri morfološki i bojom različite vrste koje nije bilo moguće razdvojiti.



Shema 3. Hibridni heksamolibdati sintetizirani u acetonitrilu.

Preostali faktori koji utječu na pH, a posljedično i na prisutne polioks vrste te na stupanj protonacije liganda, su koncentracija metala i udio vode. Veći naboj i manji radijus iona metala povećava kiselost akva kompleksa zbog čega dolazi do deprotonacije koordinirane vode, nastanka hidrokso kompleksa koji kondenziraju u različite polioks vrste. Što je koncentracija iona metala u otopini u kojoj ima vode veća to će i koncentracija disociranih protona biti veća, a time pH otopine niže vrijednosti. Izlaganjem reakcijskih smjesa vlazi iz zraka, te dodatno istovremenim isparavanjem acetonitrila, povećava se udio vode u acetonitrilnoj otopini. Tako se povećanjem količine vode u reakcijskim smjesama povećava vjerojatnost nastajanja akva kompleksa i polioksometalata. S tim na umu pristupilo se sintezi hibridnih oktamolibdata koji su redom nastajali nakon iznimno dugih vremena izloženosti filtrata vlazi iz zraka i u malim volumenima otopina (shema 4).





Shema 4. Prikaz sintetiziranih oktamolibdatnih soli.

Tako su reakcijama provedenim u stehiometrijskom omjeru 10:1 nakon dulje izloženosti filtrata vlazi iz zraka nastale soli oktamolibdata. Produkti su u tri slučaja bili smjese i to kod  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**O1** · **4MeCN** · **2H<sub>2</sub>O**),  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  (**O3**) i  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  (**O4**) dok je kod  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  (**O2**) nastao homogeni produkt. Nastanak više produkata vjerojatno je posljedica redukcije Mo(VI) zbog dugotrajnog stajanja reakcijskih smjesa. Kako bi se vrijeme kristalizacije smanjilo provedene su sinteze s dvostruko manjim volumenom acetonitrila, tj. dvostruko većom koncentracijom građevnih blokova. Rezultat je nastanak oktamolibdata u nekoliko tjedana (sinteze i provedene analize dane su u dodatku).

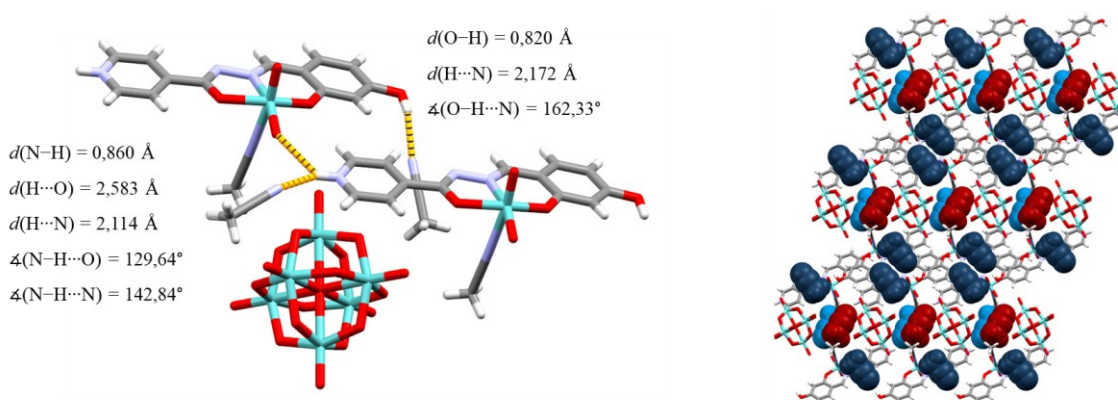
Sve sinteze oktamolibdata provedene su i u acetonu pri čemu je u svim reakcijama došlo do nastanka plavog produkta. Plavi produkt vjerojatno je spoj molibdena u nižem oksidacijskom stanju zbog čega je zaključeno kako aceton nije dobro otapalo za sintezu oktamolibdata.



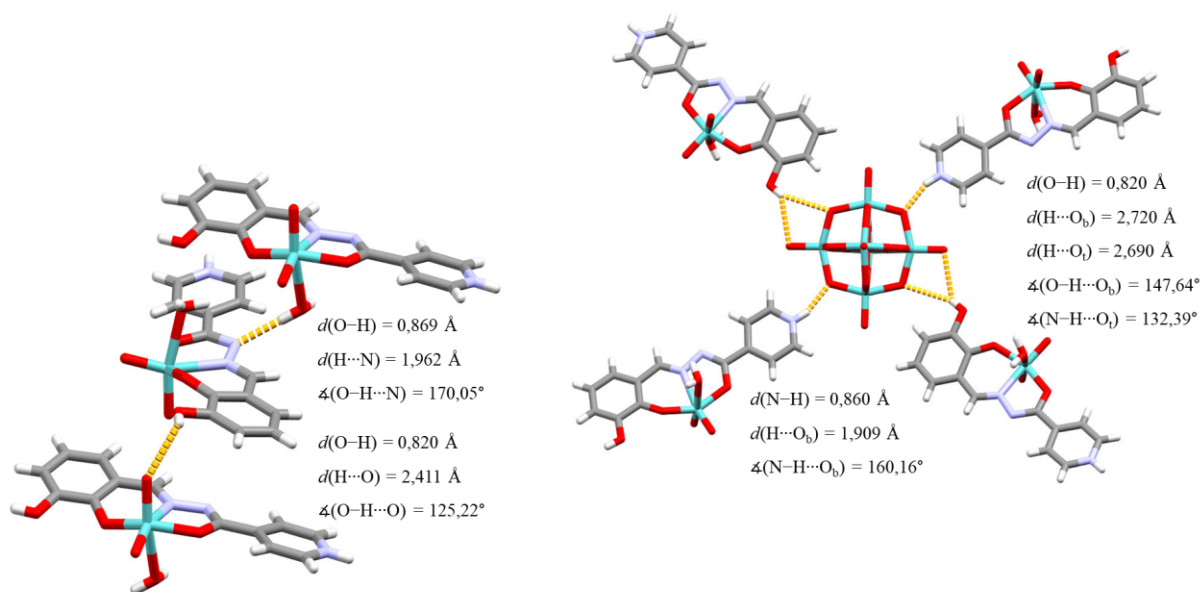
## 4.3.2. Karakterizacija heksamolibdatnih soli

Difrakcijom rentgenskog zračenja u monokristalu određene su strukture **H1** · **2MeCN** i **H3** (slike 31 i 32). Utvrđeno je kako je *cis*-{MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> jezgra u kompleksnim kationima koordinirana različitim donorima. Naime, u oba se slučaja hidrazon veže u jednostruko deprotoniranoj hidrazidatnoj formi, preko *ONO* donorskih atoma, dok šesto koordinacijsko mjesto zauzima acetonitril (**H1** · **2MeCN**), odnosno voda (**H3**). Kod heksamolibdata **H1** · **2MeCN** se za razliku od **H3** molekule acetonitrila javljaju i kao kristalizacijsko otapalo zbog čega su kristali iznimno nepostojani nakon izdvajanja iz matične otopine. U odnosu na hidrazon uočena je deprotonacija azometinskog atoma dušika i hidroksilne skupine dihidroksibenzaldehida na položaju 2, te protonacija piridinskog atoma dušika.

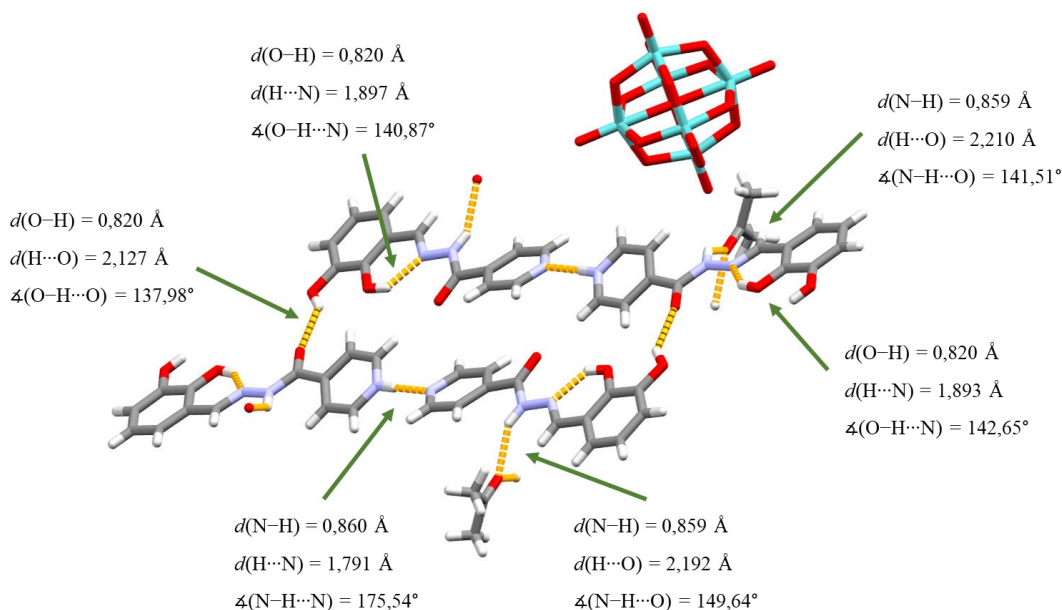
Najznačajnije međumolekulske interakcije i pakiranje spoja **H1** · **2MeCN** prikazano je na slici 31. Iz nje je vidljivo kako heksamolibdat ne ostvaruje vodikove veze s ligandom kompleksnog kationa ni acetonitrilom. Vodikovim vezama međusobno su povezani kompleksni kationi, te kompleksni kationi i kristalizacijske molekule acetonitrila. Pakiranje je ukazalo na prisutnost antiparalelnog slaganja molekula acetonitrila (svjetloplava i crvena boja) koje pridonosi stabilizaciji strukture. Spoj **H3** pokazuje drugačije motive povezivanja vodikovim vezama. Pored vodikovih veza među kompleksnim kationima prisutne su i one između kationa i aniona (slika 32). Zbog postojanosti uzrokovane pakiranjem spoja i izostankom kristalizacijskog otapala, struktura **H3** potvrđena je difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (slika D37), a udio vode termogravimetrijskom analizom (slika D35).



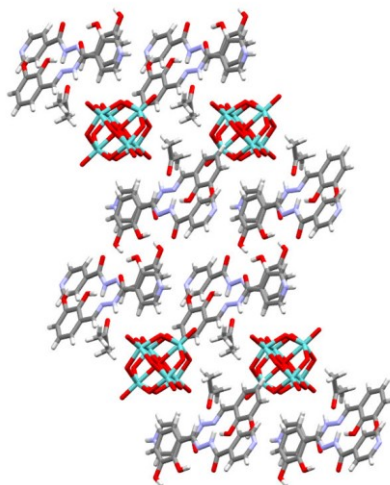
Slika 31. Vodikove veze u spoju **H1** · **2MeCN** (lijevo) i pakiranje duž kristalografske osi *a* pri čemu su molekule acetonitrila prikazane crvenom i dvjema nijansama plave boje.

Slika 32. Vodikove veze u spoju **H3**.

Hibridni heksamolibdat,  $[\text{H}_3\text{L}^3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , za kation ima jednostruko protonirani hidrazon. Dodatno su u strukturi i dvije molekule neutralnog hidrazona, te dvije molekule kristalizacijskog acetona (slike 33 i 34). Za razliku od prethodno predstavljenih spojeva, obje vrste hidrazona ovdje se nalaze u keto formi. Pored intramolekulskih vodikovih veza hidroksilne skupine aldehidne podjedinice na položaju 2 s iminskim atomom dušika, kation i neutralni hidrazon pokazuju zanimljive intermolekulske motive povezivanja. Tako je najznačajnija ona piridinija s piridinskim dušikom neutralnog hidrazona s kutom od  $175,54^\circ$ . Nastala diskretna vrsta dalje se preko hidroksilne skupine aldehidne podjedinice na položaju 3 povezuje s karbonilnim atomom kisika hidrazona čime nastaje supramolekulski prsten sastavljen od 2 neutralna i 2 jednostruko protonirana hidrazona. Prstenovi se nadalje slažu u slojeve tako što aceton djeluje kao akceptor vodikovih veza s N–H funkcijskom skupinom hidrazona susjednih slojeva prstenova. Kako su sve tri predstavljene strukture hibridnih heksamolibdata soli, stabilizaciji kristalne rešetke pridonose i elektrostatske interakcije.



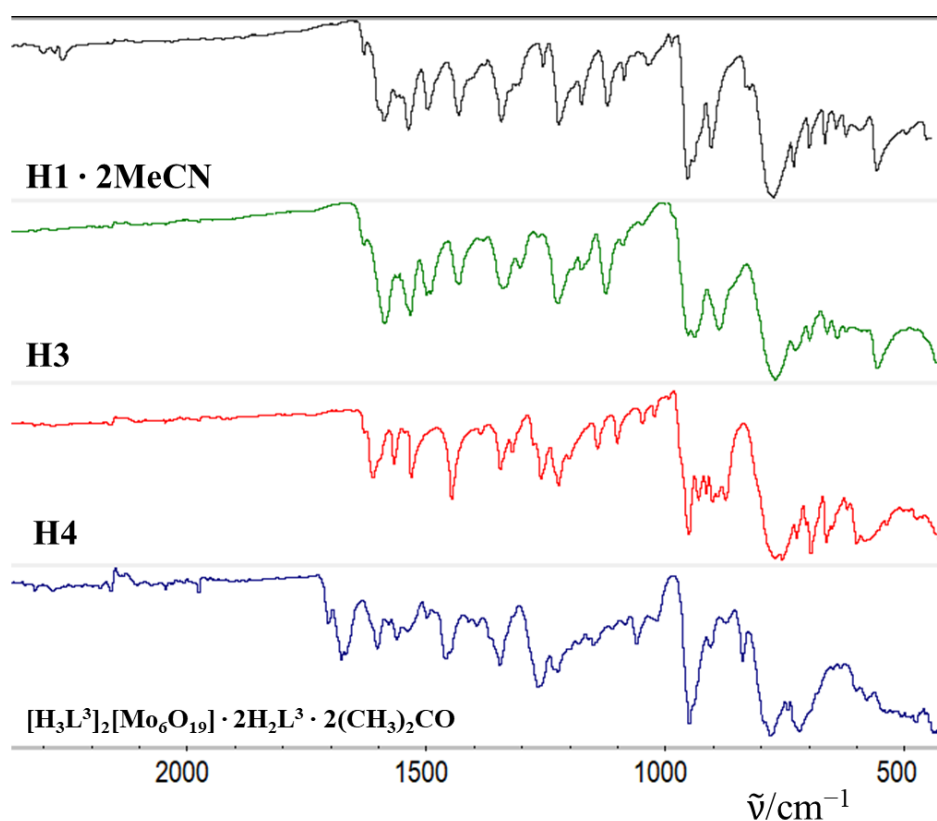
Slika 33. Vodikove veze u spoju  $[\text{H}_3\text{L}^3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .



Slika 34. Pakiranje  $[\text{H}_3\text{L}^3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  duž osi  $a$ .

IR spektri heksamolibdata pokazali su za njih karakteristične vrpce asimetričnog istežanja  $\text{Mo}-\text{O}_b$  u području od  $780 \text{ cm}^{-1}$  do  $800 \text{ cm}^{-1}$ , te savijanja  $\text{O}_b-\text{Mo}=\text{O}_t$  u području  $560 \text{ cm}^{-1}$  do  $600 \text{ cm}^{-1}$  (slika 35, slike IR spektara svih spojeva zasebno dane su u dodatku). IR spektar spoja **H1** · **2MeCN** pokazao je apsorpcijski maksimum pri  $\approx 2200 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$  acetonitrila) koji izostaje u spektrima ostalih heksamolibdata. Koordinacija vode na kompleksni kation u spoju **H4** utemeljena je izostankom vrpce za acetonitril. Spektar  $[\text{H}_3\text{L}^3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{L}^3 \cdot$

$2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  je za razliku od ostalih pokazao apsorpcijske maksimume istezanja C=O, jedan koji odgovara acetonu ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) i jedan koji odgovara keto formi hidrazona ( $1683\text{ cm}^{-1}$ ). Zbog izostanka spomenute vrpce u spojevima **H1** · 2MeCN, **H3** i **H4** potvrđena je pretpostavka o hidrazidatnom vezanju liganda na kompleksni kation.

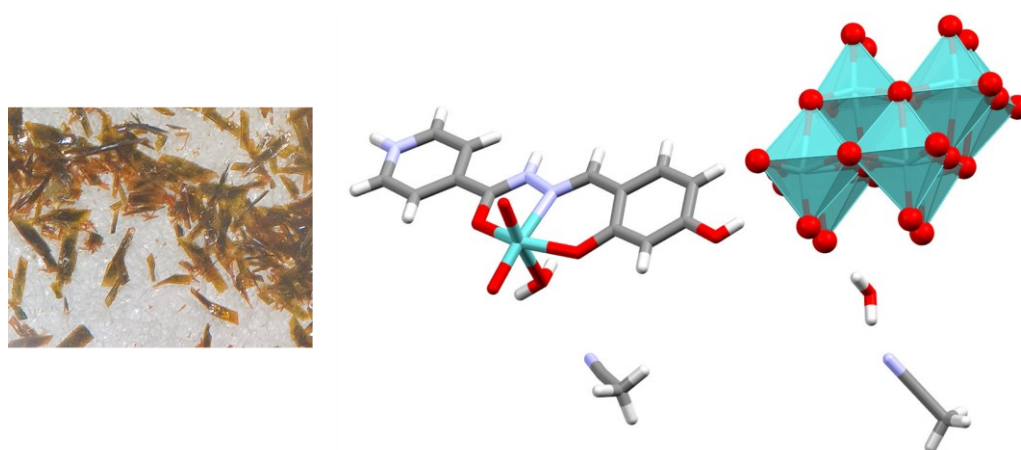


Slika 35. Uvećani prikaz usporedbe IR spektara heksamolibdata

## 4.3.3. Karakterizacija oktamolibdatnih soli

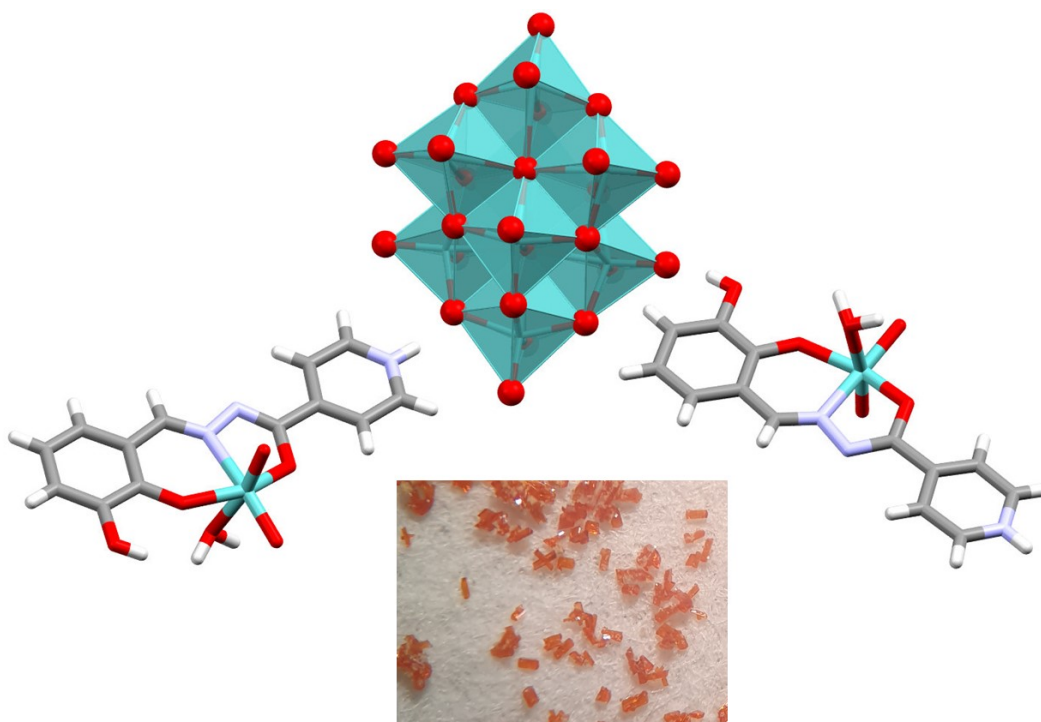
Strukture spojeva  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**O1** · **4MeCN** · **2H<sub>2</sub>O**) i  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^3)(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  (**O3**) određene su difrakcijom rentgenskog zračenja u monokristalnim uzorcima. Na slici 36 vidi se kako je Mo u kompleksnom kationu spoja **O1** · **4MeCN** · **2H<sub>2</sub>O** tridentatno koordiniran neutralnim hidrazonom. Hidrazon nije u keto formi što je ustanovljeno na temelju usporedbe duljine veze C–O<sub>hidrazidato</sub> (1,323 Å) s duljinama veza spojeva za koje je utvrđena koordinacija Mo hidrazidatnom formom (**3** · **aceton** 1,300 Å, **1,322** Å, **1,328** Å (tri neekvivalentne monomerne podjedinice), **H3** 1,317 Å, **O3** 1,308 Å i 1,329 Å (dva neekvivalentna kompleksna kationa)). Dodatno, tipična duljina jednostruke veze C–O benzaldehidnog dijela liganda koji je preko kisika koordiniran na Mo iznosi  $\approx 1,35$  Å, a duljina karbonilne veze hidrazona (C=O)  $\approx 1,21$  Å. Literaturno je opisan heksamolibdatni hibrid  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$  čiji je ligand protoniran i deprotoniran na istim mjestima kao i  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Međutim, duljina veze C–O u tom spoju iznosi 1,267 Å zbog čega je pretpostavljena keto forma karbohidrazidnog liganda, a čemu u prilog ide i apsorpcijski maksimum pri  $1674\text{ cm}^{-1}$  u IR spektru.<sup>5</sup>

Ono što je svakako zanimljivo primijetiti je crnožuta boja kristala **O1** · **4MeCN** · **2H<sub>2</sub>O**. Mogući razlozi su pojava Mo u više oksidacijskih stanja ili pak strukturne promjene liganda (ako je jedan tautomer u velikom suvišku u odnosu na drugi, tj. moguća prisutnost keto forme koordiniranog neutralnog hidrazona).



Slika 36. Žuto-crni kristali i molekulska struktura **O1** · **4MeCN** · **2H<sub>2</sub>O**. Na slici lijevo mogu se uočiti i smeđi kristali koji nisu analizirani difrakcijom rentgenskog zračenja u monokristalu jer su bili premali.

Za razliku od spoja **O1** · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O, u strukturi spoja **O3** se uz oktamolibdat nalaze 4 kompleksna kationa pri čemu je tridentatno koordinirani ligand u hidrazidatnoj HL<sup>-</sup> formi (slika 37). Molibden je u oba slučaja dodatno koordiniran atomima kisika koji se međusobno nalaze u *cis* položaju, te vodom. Za oba spoja određene strukture utvrđen je β izomer oktamolibdata.

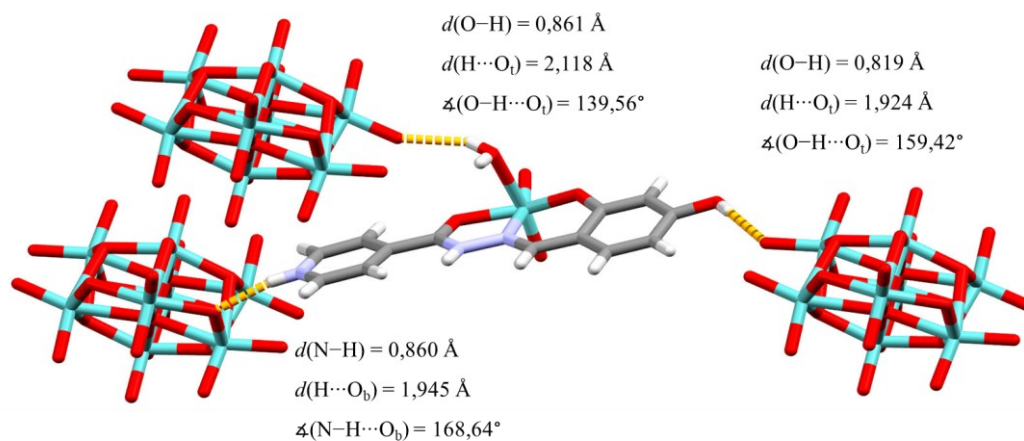


Slika 37. Molekulska struktura kristala **O3** i slika smjese smeđih **O3** sa sljepljenim neidentificiranim bijelim kristalima.

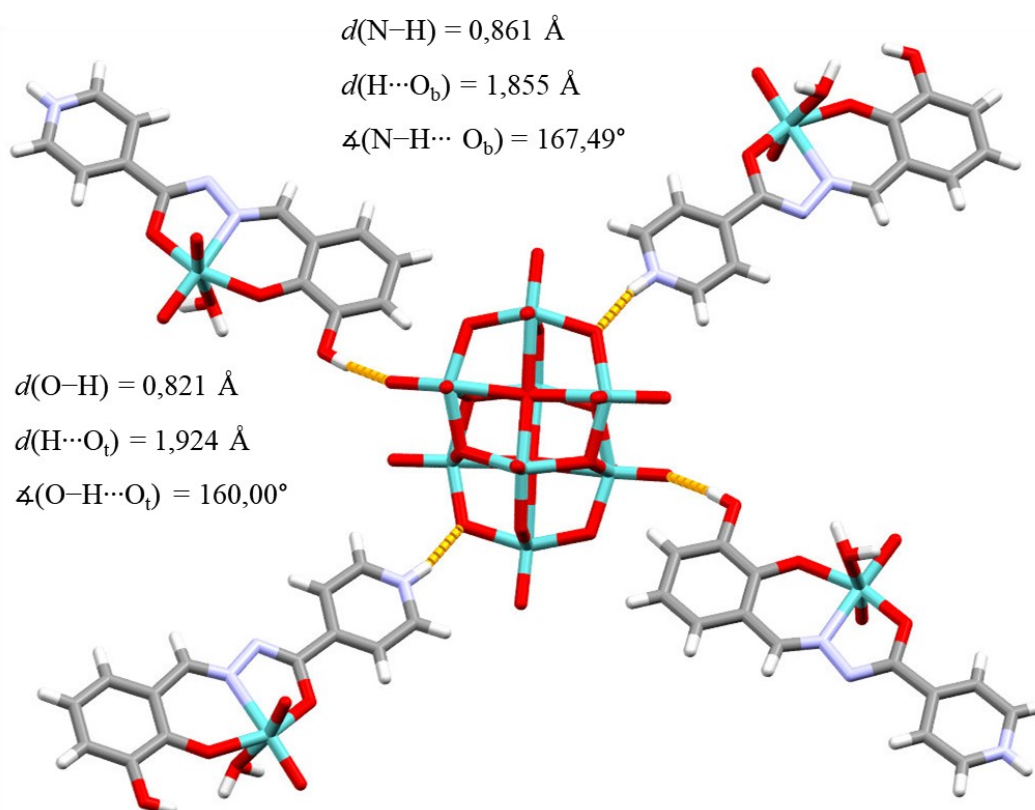
Oktamolibdat iz spoja **O1** · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O sudjeluje u vodikovim vezama s kompleksnim kationima (slika 38), te solvatiranim i koordiniranim molekulama vode, dok acetonitril ne sudjeluje u vodikovim vezama ni sa kojom od vrsta u kristalnoj rešetci.

Vodikove veze oktamolibdata s kompleksnim kationom spoja **O3** prikazane su na slici 39. Kao donori se javljaju hidroksilna i piridinijeva skupina kompleksnog kationa, a kao akceptori premošćujući i terminalni atom kisika oktamolibdata. Dodatno su prisutne i vodikove veze između kompleksnih kationa, a koje se ostvaruju povezivanjem vode i iminskog atoma dušika, te vode i hidroksilne skupine. One su zaslužne za slaganje kompleksnih kationa u slojeve.



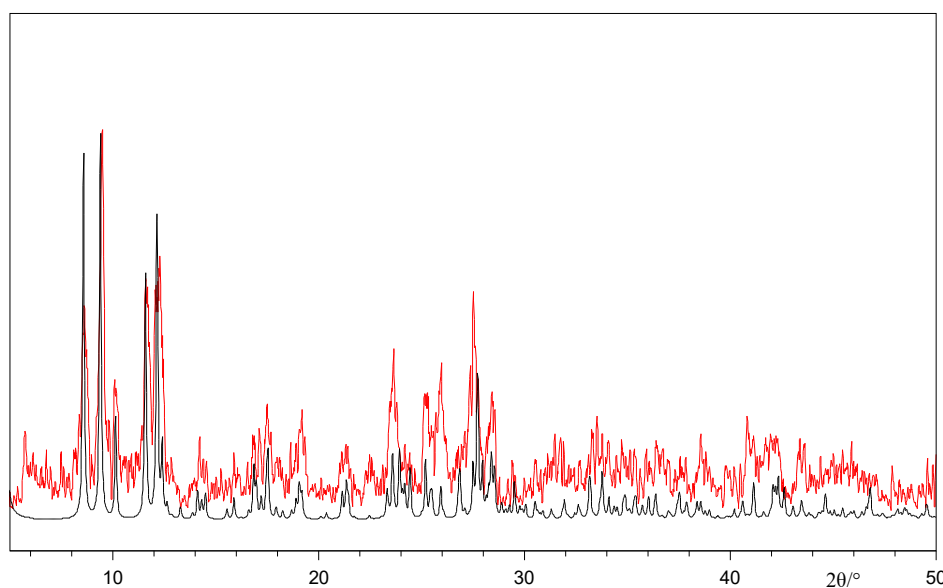


Slika 38. Vodikove veze kompleksnog kationa i oktamolibdata u spoju  $\text{O1} \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Solvatirane molekule otapala su radi jednostavnosti uklonjene, iako su solvatirane molekule vode vodikovim vezama povezane s oktamolibdatim anionima.



Slika 39. Vodikove veze između oktamolibdata i kompleksnih kationa u spoju  $\text{O3}$ . Vodikove veze između kompleksnih aniona nisu prikazane.

Smjesa crnožutih **O1** · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O i smeđih kristala izolirana iz iste reakcijske smjese je usitnjena nakon čega je snimljen difraktogram praha kako bi se ispitala mogućnost da se zapravo radi o jednoj fazi. Dobiveni difraktogram praha djelomično se slaže sa simuliranim za **O1** · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O, međutim tijekom usitnjavanja dolazi do značajne amorfizacije uzorka što je popraćeno velikim šumom u podacima (slika 40). Zbog navedenog se ne može sa sigurnošću zaključiti kako se radi samo o jednoj fazi.



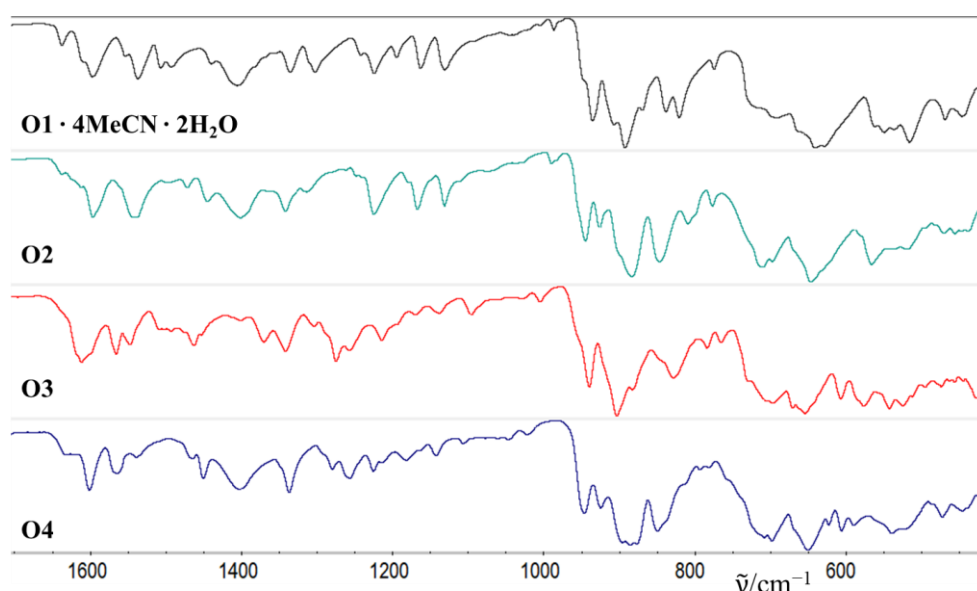
Slika 40. Računati (crno) i izmjereni (crveno) difraktogram praha **O1** · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O.

IR spektri spojeva **O1** · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O, **O2**, **O3** i **O4** pokazali su izuzetnu sličnost (slika 41) pa je zbog određenih struktura **O1** · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O i **O3** pretpostavljeno kako su i spojevi **O2** i **O4** soli oktamolibdata i hidrazonskih kompleksa dioksomolibdena(VI). Za spoj **O1** · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O jasno je uočena vrpca pri  $\approx 2200\text{ cm}^{-1}$  koja je pripisana vibraciji  $\text{C}\equiv\text{N}$  acetonitrila (prikaz cijelog spektra u dodatku), a ista izostaje kod ostalih spojeva. Time je opravdana pretpostavka da ostali spojevi ne posjeduju koordinirane niti solvatirane molekule acetonitrila. Područje spektra anorganskog dijela hibrida (od  $800\text{ cm}^{-1}$  do  $600\text{ cm}^{-1}$ ) toliko se ističe sličnošću što utvrđivanje prisutnosti oktamolibdata čini iznimno jednostavnim kada je poznata struktura referentnog spoja.

Problemi se javljaju kod određivanja stupnja protoniranosti hidrazona, odnosno utvrđivanja je li kompleksni kation jednostruko ili dvostruko nabijen. Tako je za spojeve **O2** i **O4** pretpostavljena jednostruka protoniranost samo na temelju sličnosti boja kristala sa

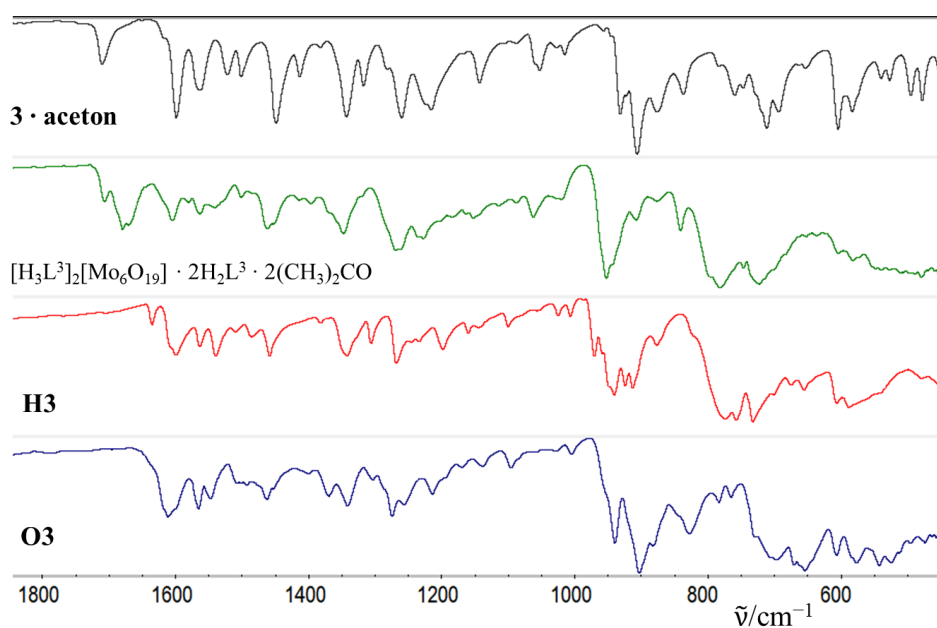


kristalima **O3**. Spektri svih spojeva pokazuju izostanak vrpce istezanja karbonilne veze, a apsorpcijski maksimumi u području  $1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  pripisani su vibraciji  $\text{C}=\text{N}_{\text{py}}$ . Izostanak apsorpcijskog maksimuma za vibraciju karbonilne veze u hibridnim spojevima s kompleksnim kationima uočljiviji je na prikazu usporedbe spektara svih spojeva nastalih u reakcijama s  $\text{H}_2\text{L}^3$  (slika 42). Iz iste slike vidi se i pomak apsorpcijskih maksimuma asimetričnog istezanja  $\text{Mo}-\text{O}_b$  i savijanja  $\text{O}_t=\text{Mo}-\text{O}_b$  oktamolibdata prema nižim valnim brojevima u odnosu na heksamolibdate. Prilično dobro preklapanje dijela spektra koji pripada vibracijama organskih skupina ( $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ) za spojeve **H3** i **O3** posljedica je koordinacije molibdena istom hidrazidatnom formom.

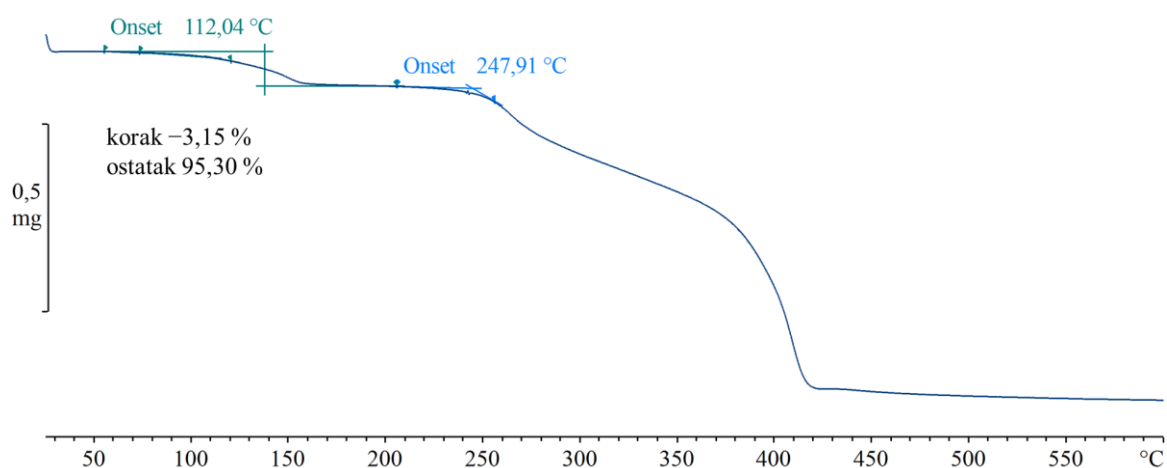


Slika 41. Uvećani prikaz usporedbe IR spektara oktamolibdatnih soli.

Termogram raspada **O2** sastoji se od dva koraka (slika 43). Ako se pretpostavi da je sastav spoja  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ , omjer vode i ostatka nakon prvog koraka ( $\text{H}_2\text{O} : [\text{MoO}_2(\text{HL}^2)]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ ) iznosi  $5,0 : 1,0$ . Račun upućuje na moguće prisustvo solvativane vode, ali za konačan sastav spoja nužno je poznavati strukturu. Drugi korak s početkom pri  $248\text{ }^\circ\text{C}$  pripisan je raspadu spoja i nastanku konačnog produkta zagrijavanja  $\text{MoO}_3$ . Snimljen je i termogram spoja **O1 · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O**, no on pokazuje raspad u samo jednom koraku koji počinje pri  $89\text{ }^\circ\text{C}$  (slika D36). Korak izlaska vode i acetonitrila stoga se ne može razlučiti od koraka u kojem se raspada ligand. Termogrami spojeva **O3** i **O4** nisu snimljeni jer se radilo o smjesi produkata koje nije bilo moguće razdvojiti.



Slika 42. Uvećani prikaz usporedbe IR spektara svih spojeva nastalih reakcijom s ligandom **H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>**.



Slika 43. Termogram raspada **O2**. Pad mase na početku mjerenja (ispod 50 °C) pripisan je nedovoljnoj posušenosti uzorka zbog kojeg je zbroj postotaka pada mase u prvom koraku i ostatka manji od 100 %.

## § 5. ZAKLJUČAK

Koordinacijski polimeri i polioksometalatni hibridi sintetizirani su reakcijama hidrazona s  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ . Odabirom otapala na temelju mogućnosti ostvarivanja vodikovih veza s monomernim podjedinicama polimera osigurani su uvjeti za sintezu poroznih materijala. Pri tome je utvrđena mogućnost kristalizacije soli monoprotiranog hidrazona i heksamolibdata oksolacijom akva kompleksa molibdena, koji pak nastaju ukoliko je reakcijska smjesa izložena vlazi iz zraka. Strukturna transformacija polimera  $[\{\text{MoO}_2(\text{L}^4)\} \cdot \text{aceton}]_n$  postignuta je uranjanjem jediničnih kristala u acetonitril što je rezultiralo nastankom mononuklearnog kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ . Time je pokazano kako je velika udaljenost između slojeva polimera u strukturi razlog popunjavanja šupljina molekulama otapala. Ako su pored velikih šupljina u koje mogu ući druge male molekule prisutni i bolji donori od izo(nikotinhidrazidnog) atoma dušika, može doći i do zamjene liganada na metalu te promjene dimenzionalnosti produkta.

Hibridne soli heksa-  $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{D})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  i oktamolibdata  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  koje za kation imaju hidrazonski kompleks molibdena sintetizirane su u acetonitrilu, a ključni parametri su koncentracija oksomolibdenskih građevnih jedinica i udio vode u acetonitrilnim otopinama. Hibridi s Lindqvistovim heksamolibdatom na šestom koordinacijskom mjestu kompleksnog kationa mogu biti koordinirani molekulama vode ili acetonitrila. Kada je  $\text{MoO}_2^{2+}$  jezgra koordinirana acetonitrilom nastaju spojevi koji gube otapalo nedugo nakon izdvajanja iz matične otopine. Hidrazon je na dioksomolibdensku jezgru najčešće vezan u monodeprotoniranoj formi dok je kod hibridnih oktamolibdata moguće vezanje hidrazona u neutralnoj formi.

Ono što ostaje za istražiti je strukturna raznolikost koordinacijskih polimera i polioksometalata što nezasvisno, a što međusobnom funkcionalizacijom. Variranjem uvjeta vjerojatno je moguće postići i višedimenzijske strukture u kojima polioksometalat premošćuje više lanaca koordinacijskih polimera.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

acac = acetilacetonatni anion

$H_2L^1 = N'$ -(2,4-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazid

$H_2L^2 = N'$ -(2,4-dihidroksibenziliden)nikotinhidrazid

$H_2L^3 = N'$ -(2,3-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazid

$H_2L^4 = N'$ -(2,3-dihidroksibenziliden)nikotinhidrazid

EtOH = etanol

IR = infracrveno

MeCN = acetonitril

MeOH = metanol

NMR = nuklearna magnetska rezonancija

POM = polioksometalat

py = piridin

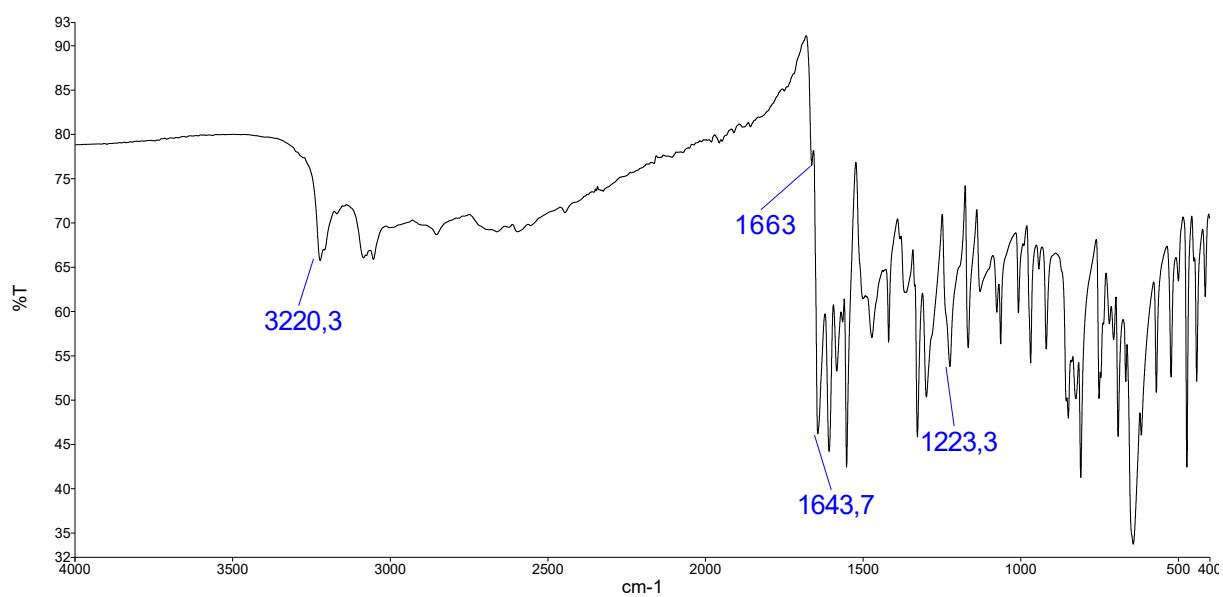
## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. a) X. Xu, X. Gao, T. Lu, X. Liua, X. Wang, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 198–206 b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2334–2375, c) A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **44** (2008) 1821–1936, d) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 3644–3662, e) D. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 1736–1758
2. V. Vrdoljak, M. Mandarić, T. Hrenar, I. Đilović, J. Pisk, G. Pavlović, M. Cindrić, D. Agustin, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 3000–3011
3. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, R. Dreos, P. Siega, C. Tavagnacco, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 1373–1382
4. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, J. Pisk, *CrystEngComm* **13** (2011) 4382–4390
5. E. Topić, I. Landripet, M. Duguin, J. Pisk, I. Đilović, V. Vrdoljak, M. Rubčić, *New J. Chem.* **44** (2020) 44 13357–13367
6. H. Qian, S. Pramanik, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 9140-9143
7. V. K. Gupta, A. K. Singh, S. Bhardwaj, K. R. Bandi, *Sens. Actuators B* **197** (2014) 264-273
8. S. Rollas, S. Güniz Küçükgülzel, *Molecules* **12** (2007) 1910-1939
9. R. C. Stoufer, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 6016–6019
10. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963-1981
11. R. Pichon, J. Le Saint, P. Courtot, *Tetrahedron* **37** (1981) 1517–1524
12. M. N. Chaur, D. Collado, J. M. Lehn, *Chem.–Eur. J.* **17** (2011) 17 248–258
13. J. Y. Lu, A. M. Babb, *Chem. Commun.* (2002) 1340-1341
14. K. Takaoka, M. Kawano, M. Tominaga, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 2151 –2154
15. Y. Wu, J. He, S. Wang, L. Zou, X. Wu, *Inorg. Chim. Acta* **458** (2017) 218-223
16. J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1768-1771
17. M. Cindrić, V. Vrdoljak, N. Strukan, B. Kamenar, *Polyhedron* **24** (2005) 369–376
18. M. H. Rosnes, C. Yvon, D. Long, L. Cronin, *Dalton Trans.* **41** (2012) 10071–10079
19. A. J. Bridgeman, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 12151-12160
20. a) L. Wang, H. Jiang, Y. Wang, K. Shao, Z. Su, *Acta Crystallogr., Sect. E* **63** (2007) 584–586, b) M. Niven, J. J. Cruywagen, J. B. B. Heyns, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 2007-2011, c) X. Wang, S. Zhang, X. Wang, G. Liu, H. Lin, H. Zhang, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 16580–16588, d) E. Burkholder, J. Zubieta, *Solid State Sci.*, **6** (2004) 1421-1428, e) D. Xiao, Y. Enbo, W. Shutao, W. Yangguang, L. Xu, C. Hu, *Inorg. Chim. Acta*, **357** (2004) 2525-2531, f) D. G. Allis, E. Burkholder, J. Zubieta, *Polyhedron*, **23** (2004) 1145-1152.

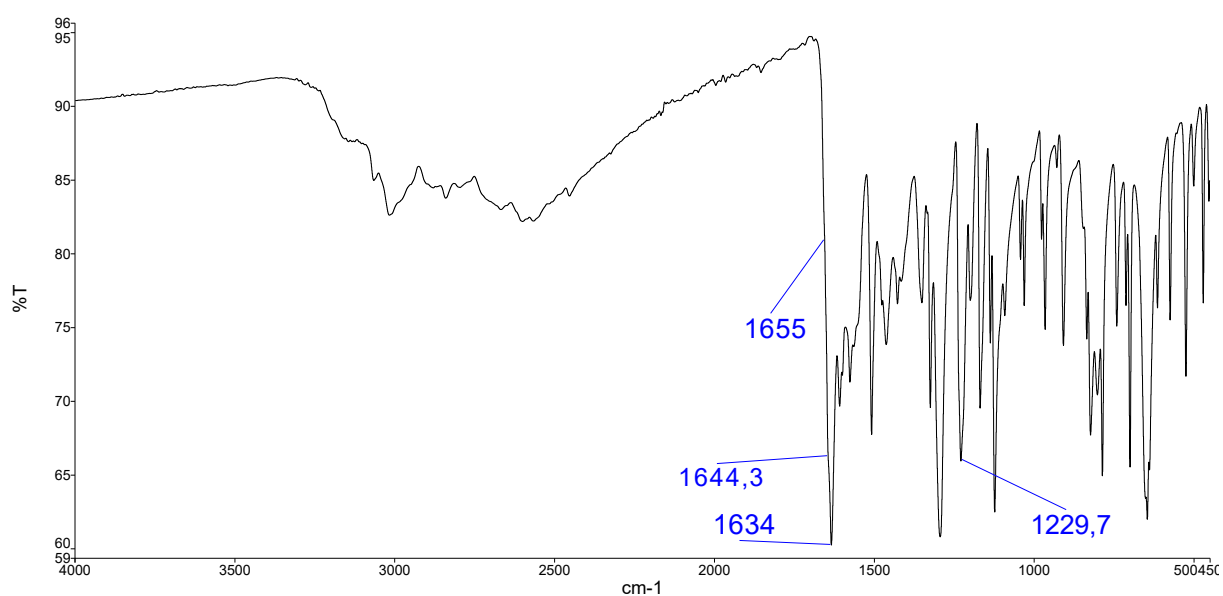
21. M. Mandarić, B. Prugovečki, D. Cvijanović, J. Parlov Vuković, J. Lovrić, M. Skočibušić, R. Odžak, M. Cindrić, V. Vrdoljak, *CrystEngComm*, **21** (2019) 6281–6292
22. N. Bebić, Rad predan na natječaj za Rektorovu nagradu za akad. god. 2019./2020.
23. C. D. Wu, C. Z. Lu, H. H. Zhuang, J. S. Huang, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 5636–5637
24. Y. Li, Y. Wang, Y. Li, E. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **12** (2009) 112–115
25. V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220
26. N. H. Hur, W. G. Klemperer, R. C. Wang, *Inorganic Syntheses*, 27 (1990) John Wiley and Sons
27. J. Pisk, I. Đilović, T. Hrenar, D. Cvijanović, G. Pavlović, V. Vrdoljak, *RSC Adv.* prihvaćen za publiciranje
28. N. Galić, I. Brođanac, D. Kontrec, S. Miljanić, *Spectrochim. Acta, Part A*, **107** (2013) 236–270
29. T. Benković, A. Kendel, J. Parlov-Vuković, D. Kontrec, V. Chiş, S. Miljanić, N. Galić, *Spectrochim. Acta Part A* **190** (2018) 259–267
30. E. Tecer, N. Dege, A. Zülfikaroglu, N. Senyüz, H. Bati, *Acta Crystallogr., Sect. E* **66** (2010) 3369–3370
31. N. Dege, N. Senyüz, H. Bati, N. Günay, D. Avci, Ö. Tamer, Y. Atalay, *Spectrochim. Acta, Part A*, **120** (2014) 323–331
32. J. Pisk, T. Hrenar, M. Rubčić, G. Pavlović, V. Damjanović, J. Lovrić, M. Cindrić, V. Vrdoljak, *CrystEngComm*, **20** (2018) 1804–1817

## § 8. DODATAK

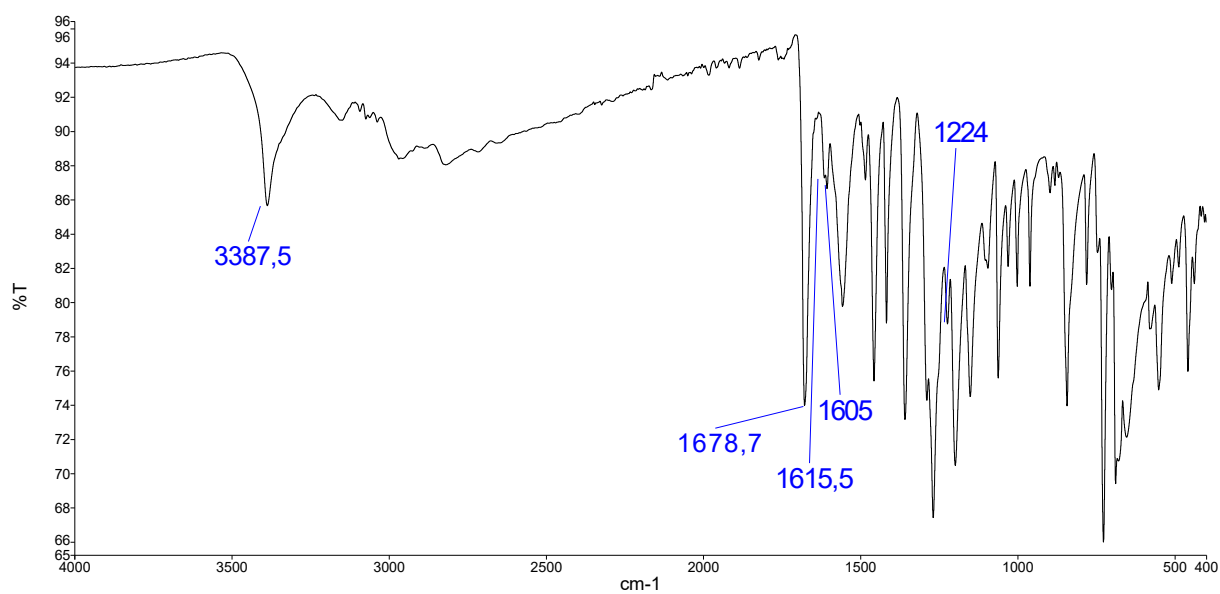
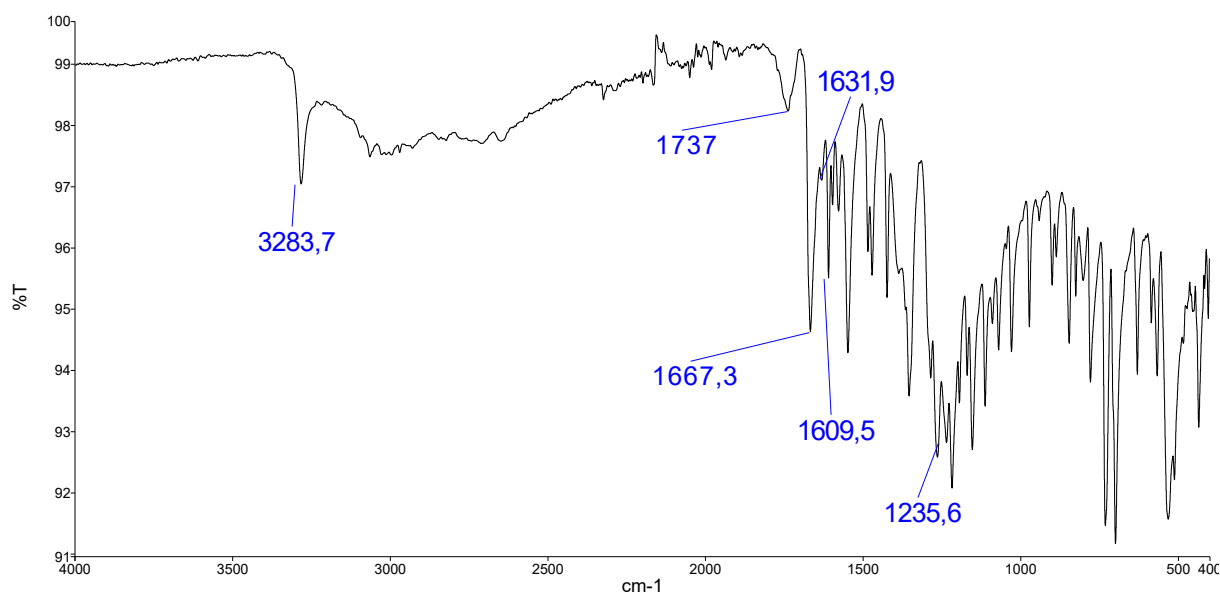
### 8.1. IR spektri spojeva



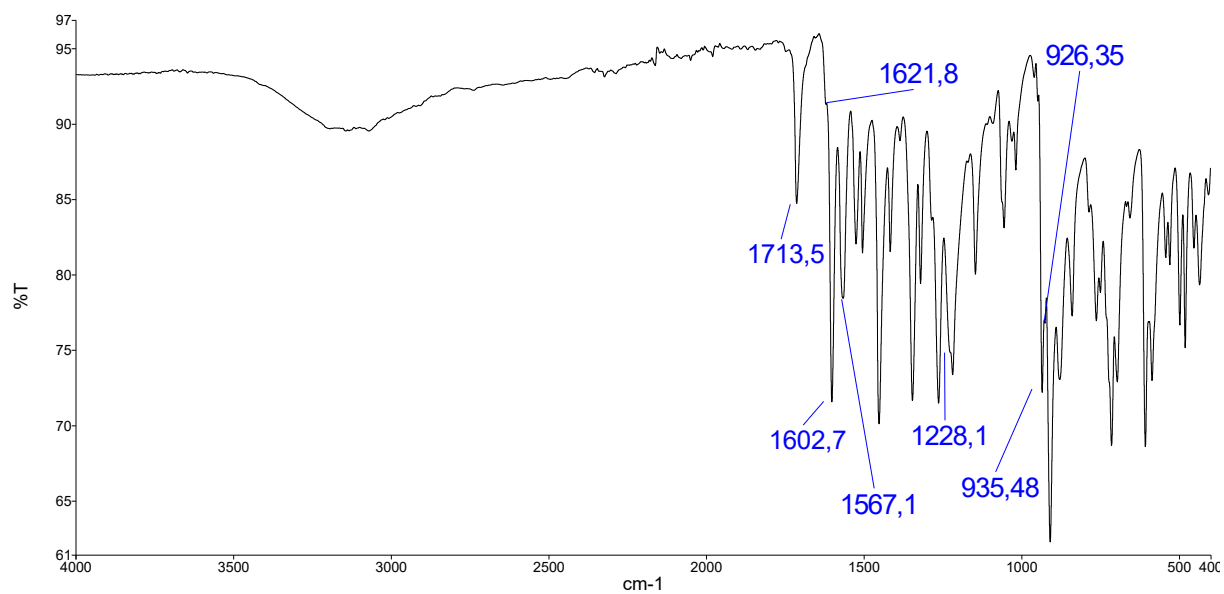
Slika D1. IR spektar  $H_2L^1$ .



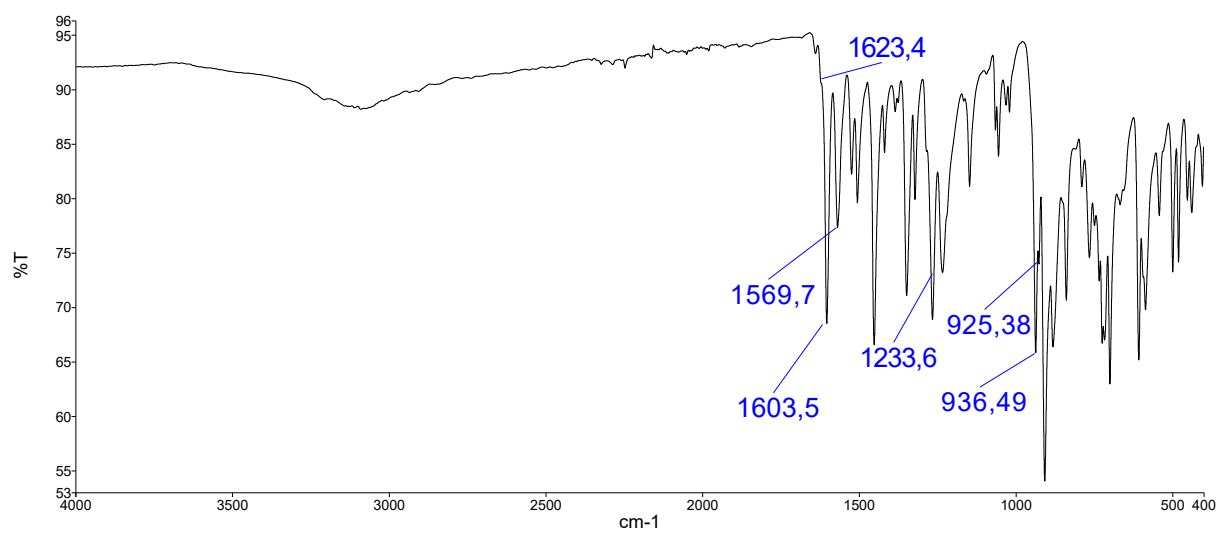
Slika D2. IR spektar  $H_2L^2$ .

Slika D3. IR spektar  $H_2L^3$ .Slika D4. IR spektar  $H_2L^3$ . ApSORPCIJSKI maksimum pri 1737  $cm^{-1}$  je vjerojatno posljedica nečistoće.

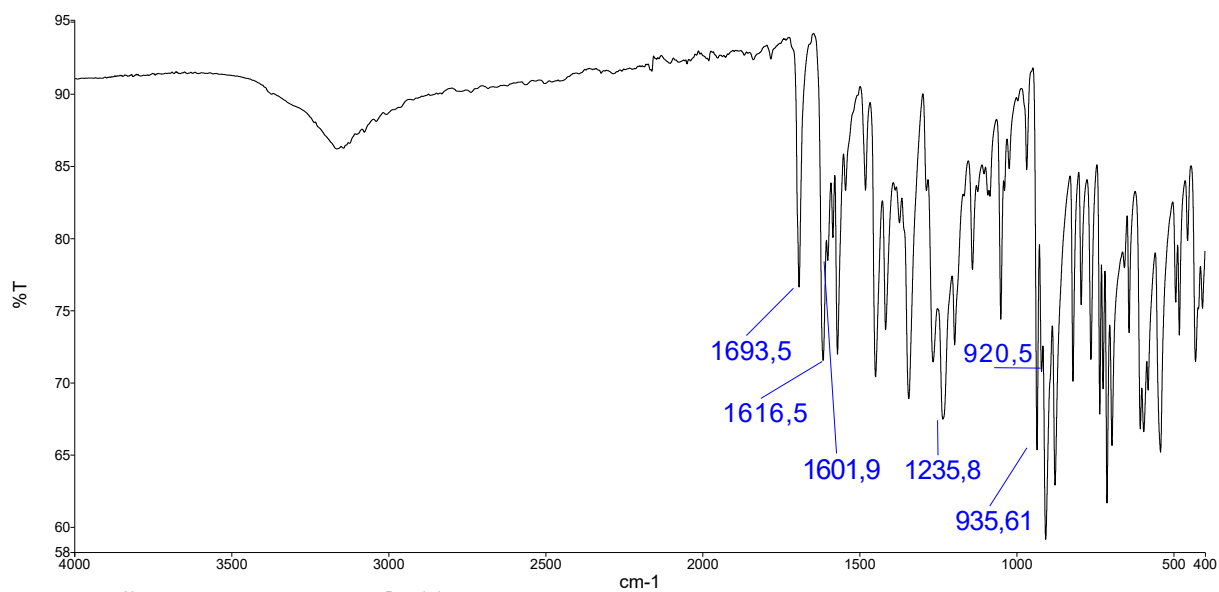




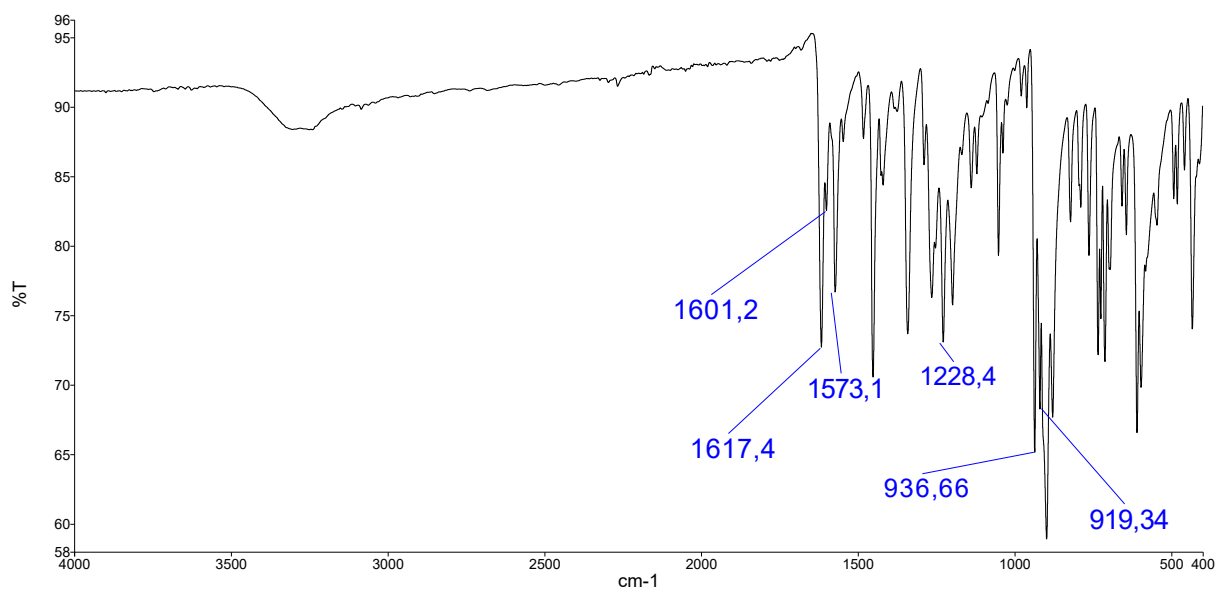
Slika D5. IR spektar spoja 3 · aceton.



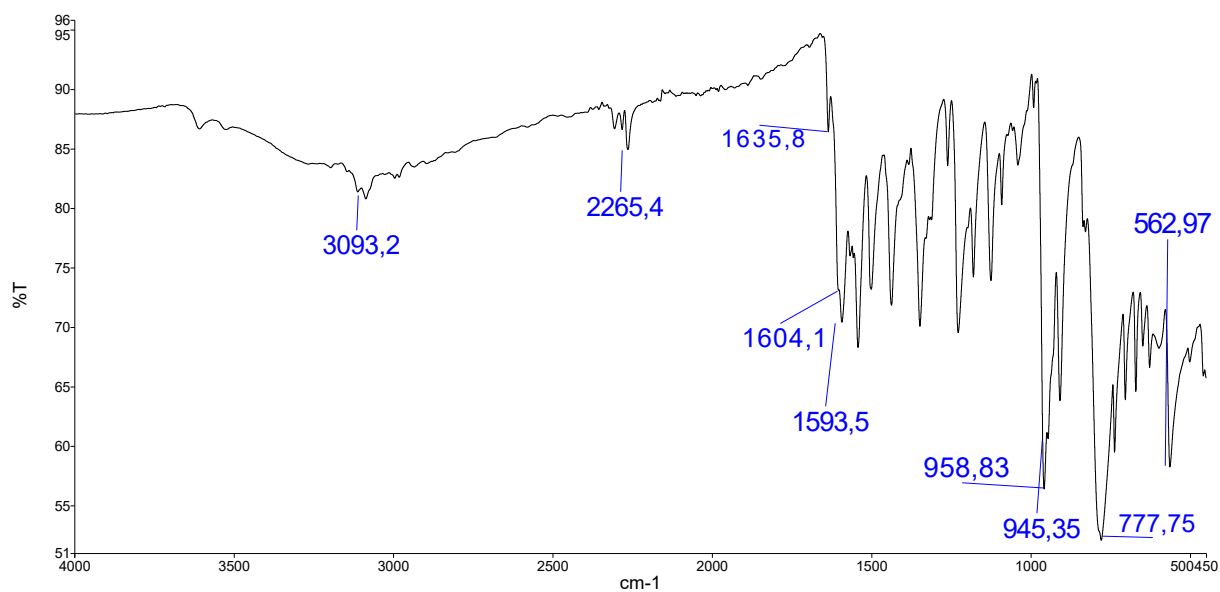
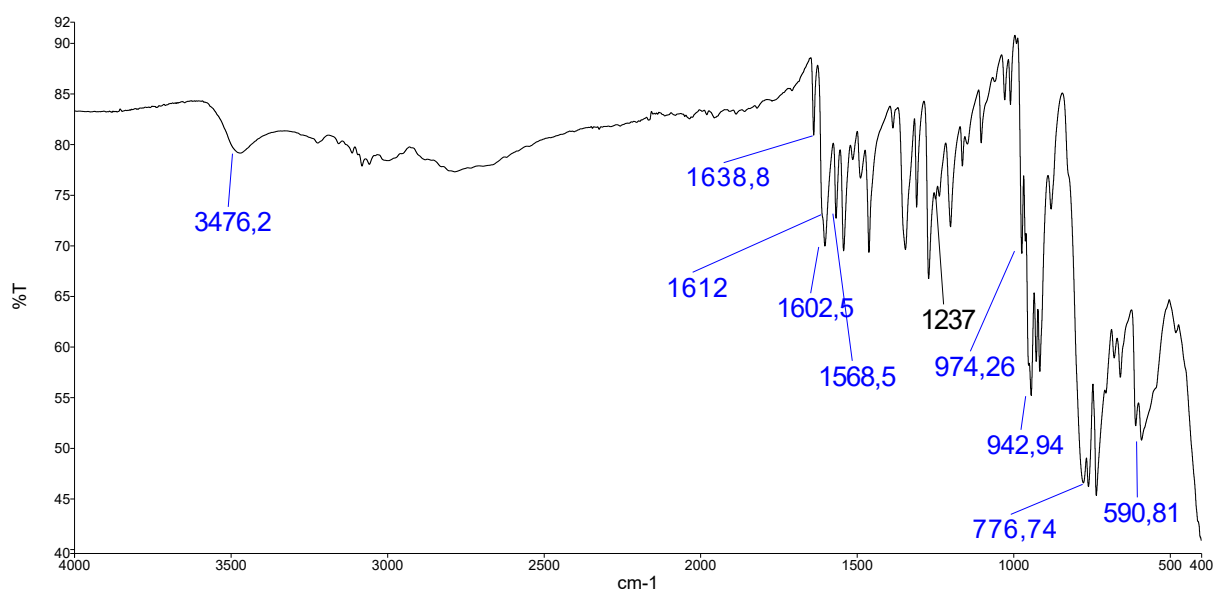
Slika D6. IR spektar spoja 3.

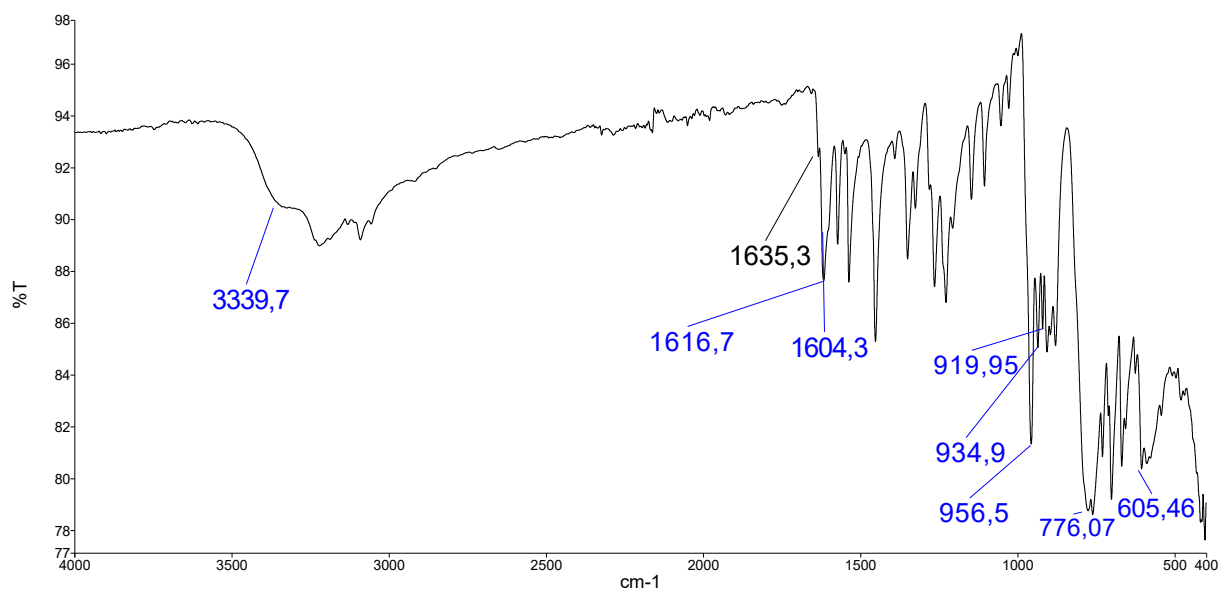


Slika D7. IR spektar spoja 4 · aceton.

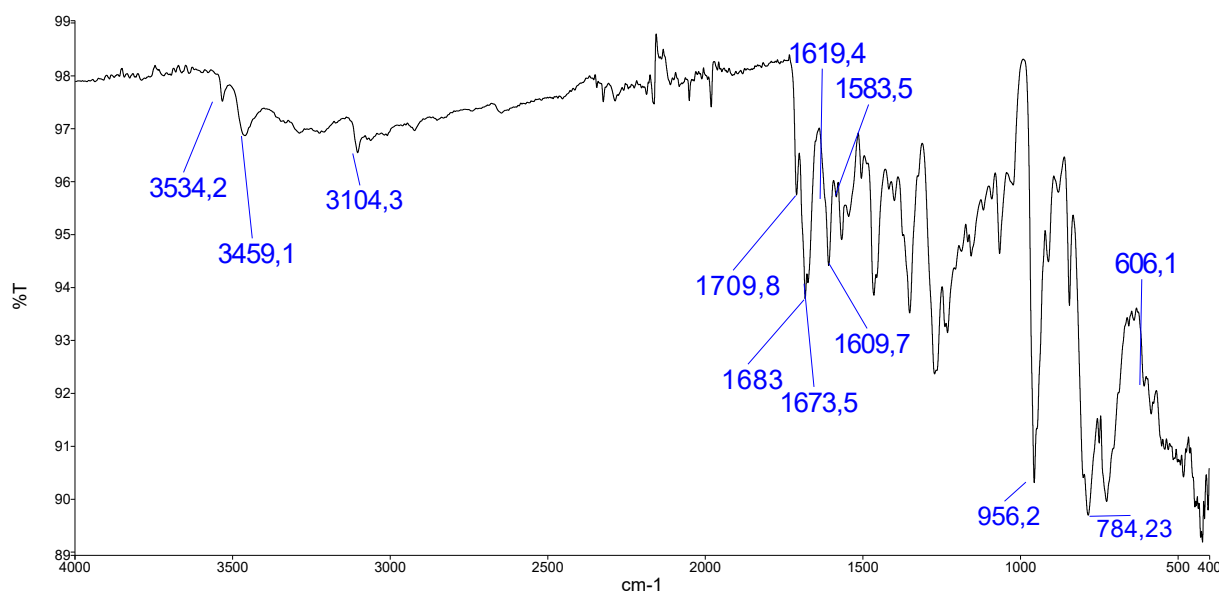


Slika D8. IR spektar spoja 4.

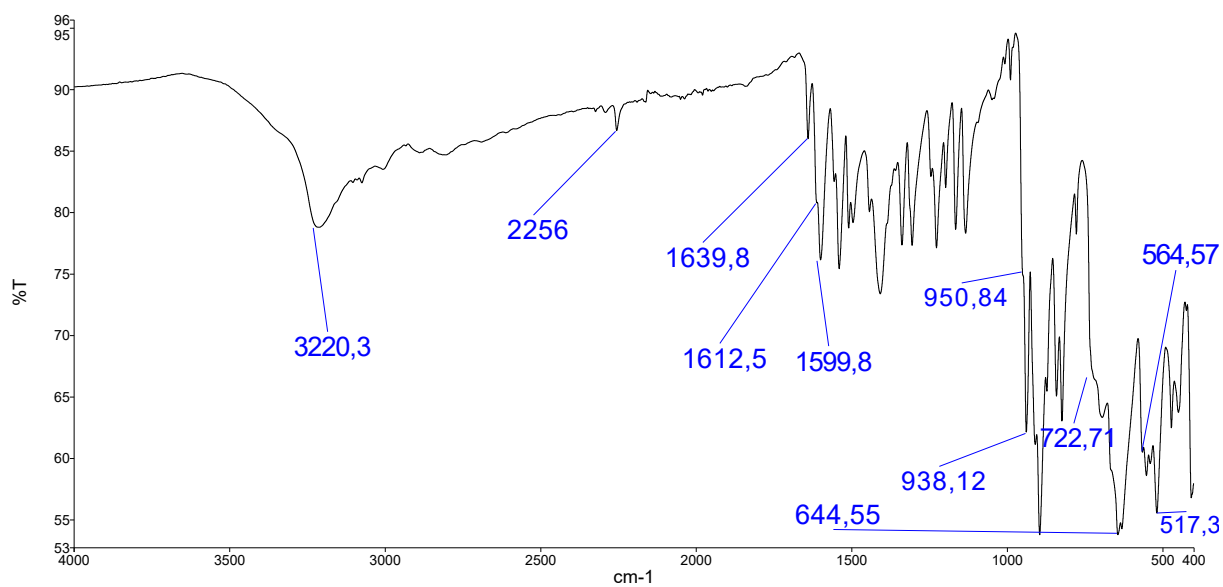
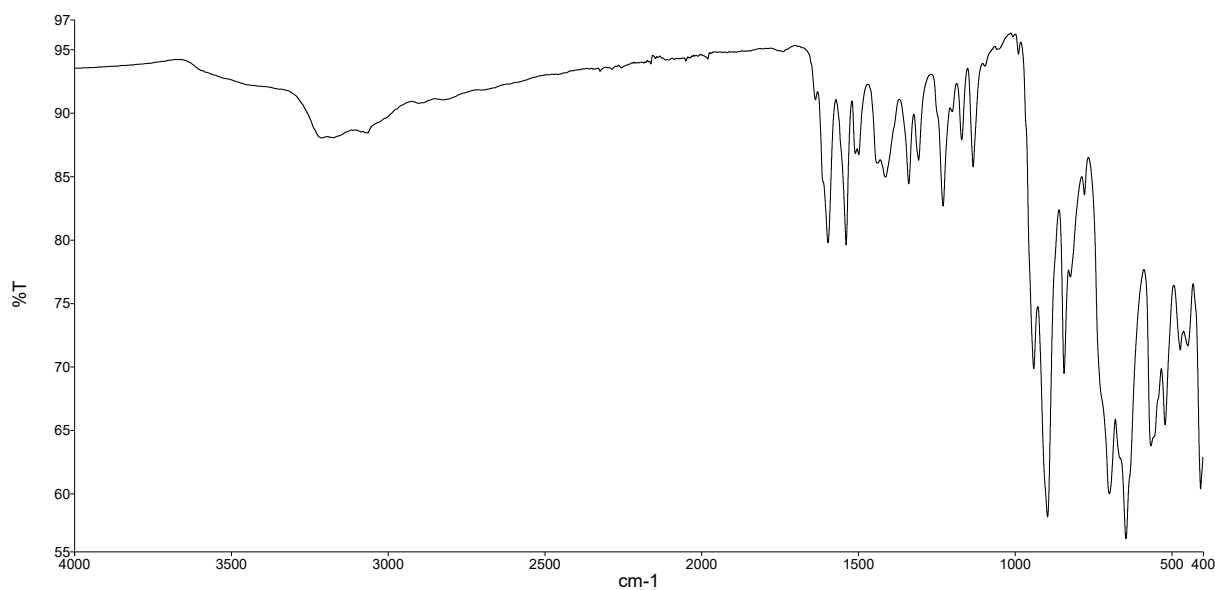
Slika D9. IR spektar spoja **H1 · 2MeCN**Slika D10. IR spektar spoja **H3**.

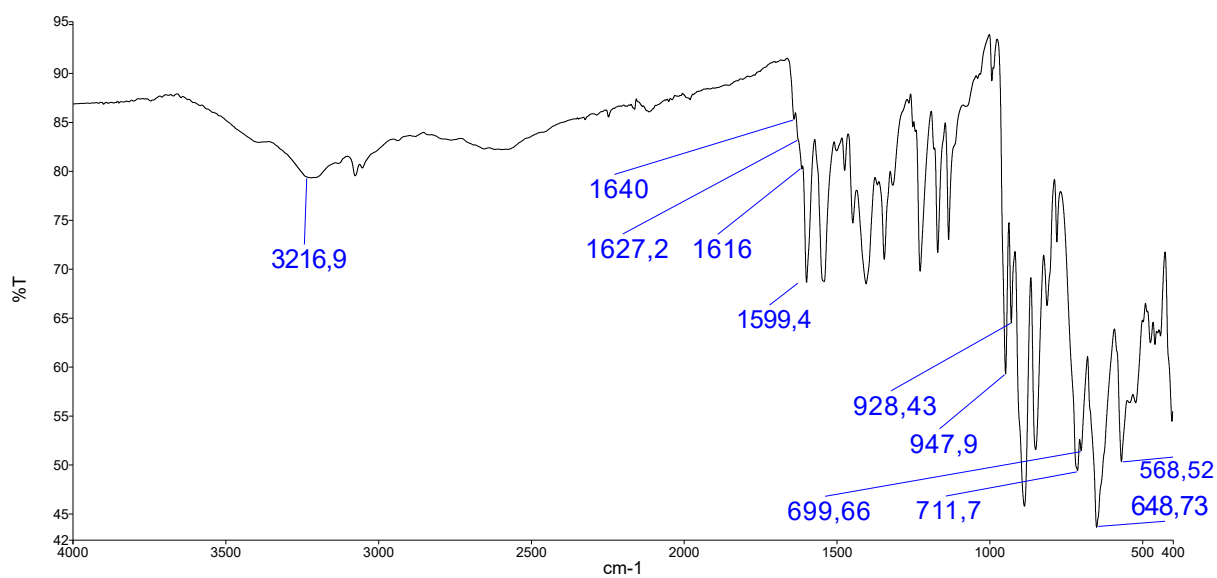


Slika D11. IR spektar spoja H4.

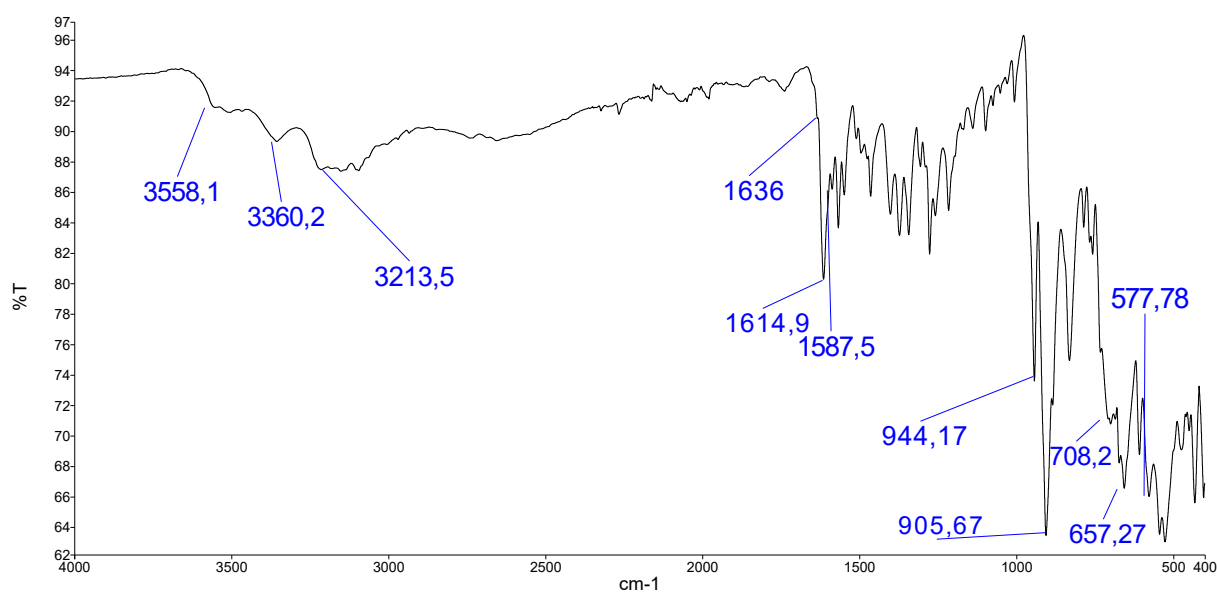


Slika D12. IR spektar spoja  $[\text{H}_3\text{L}^3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{L}^3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Podaci imaju veliki šum jer je analizirana mala masa uzorka.

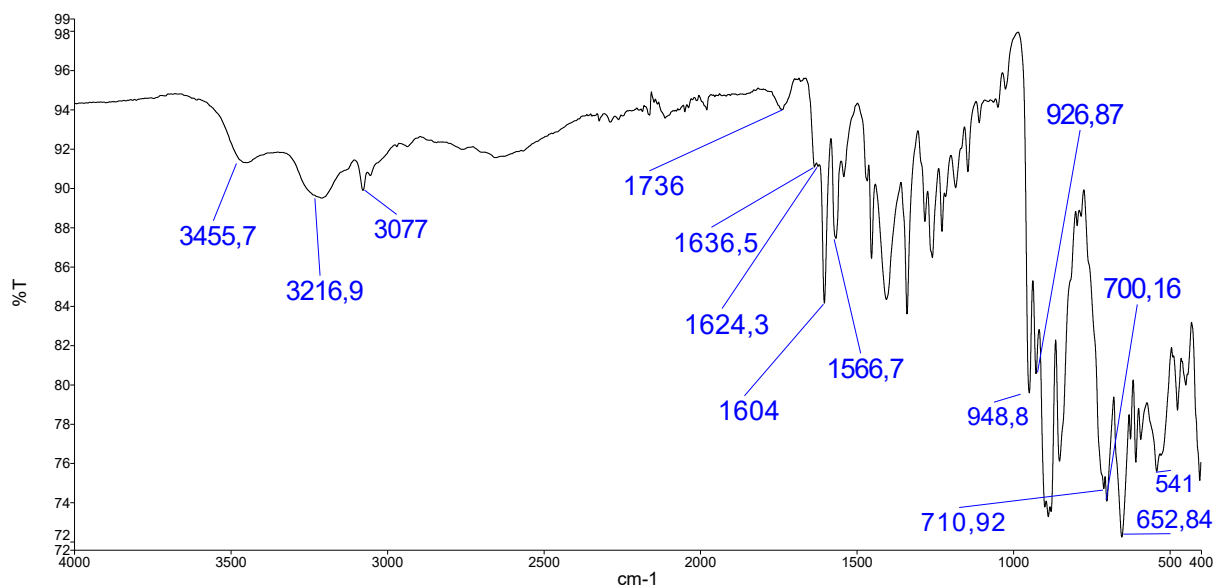
Slika D13. IR spektar spoja **O1 · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O**.Slika D14. IR spektar uzorka spoja **O1 · 4MeCN · 2H<sub>2</sub>O** nakon snimanja difraktograma praha. Može se uočiti kako usitnjavanjem dolazi do izlaska acetonitrila i vode.



Slika D15. IR spektar spoja O2.

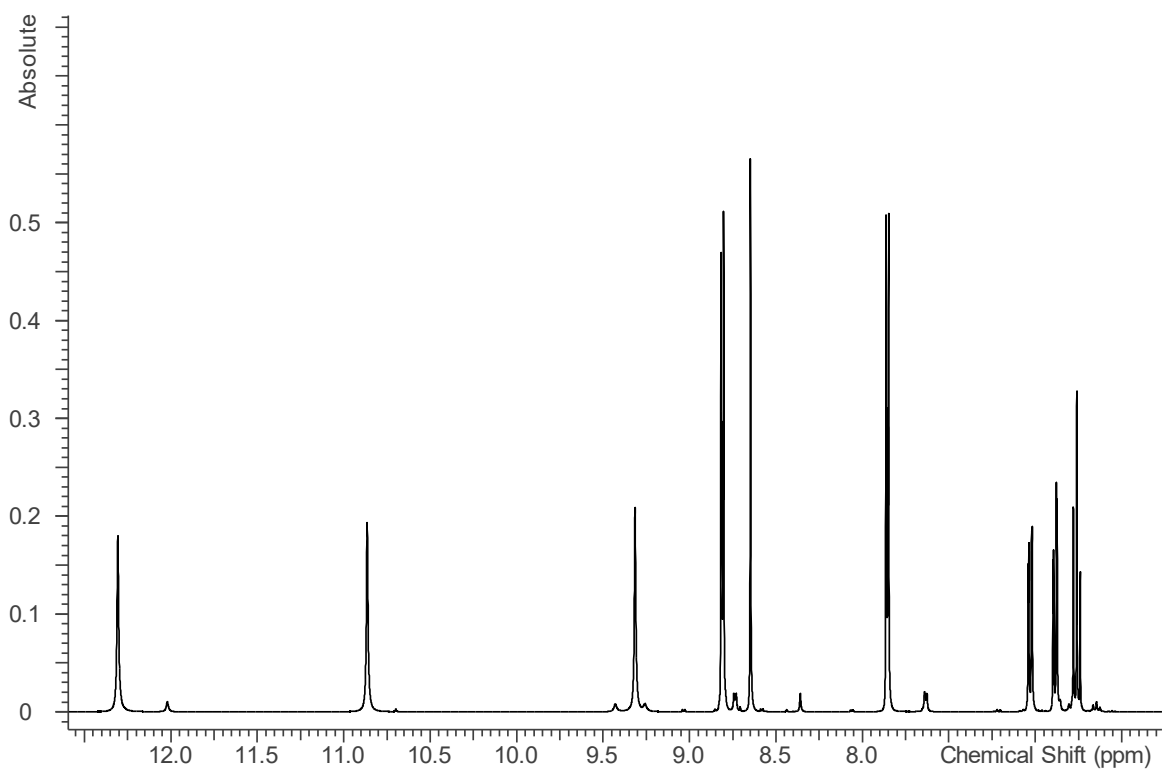


Slika D16. IR spektar spoja O3.

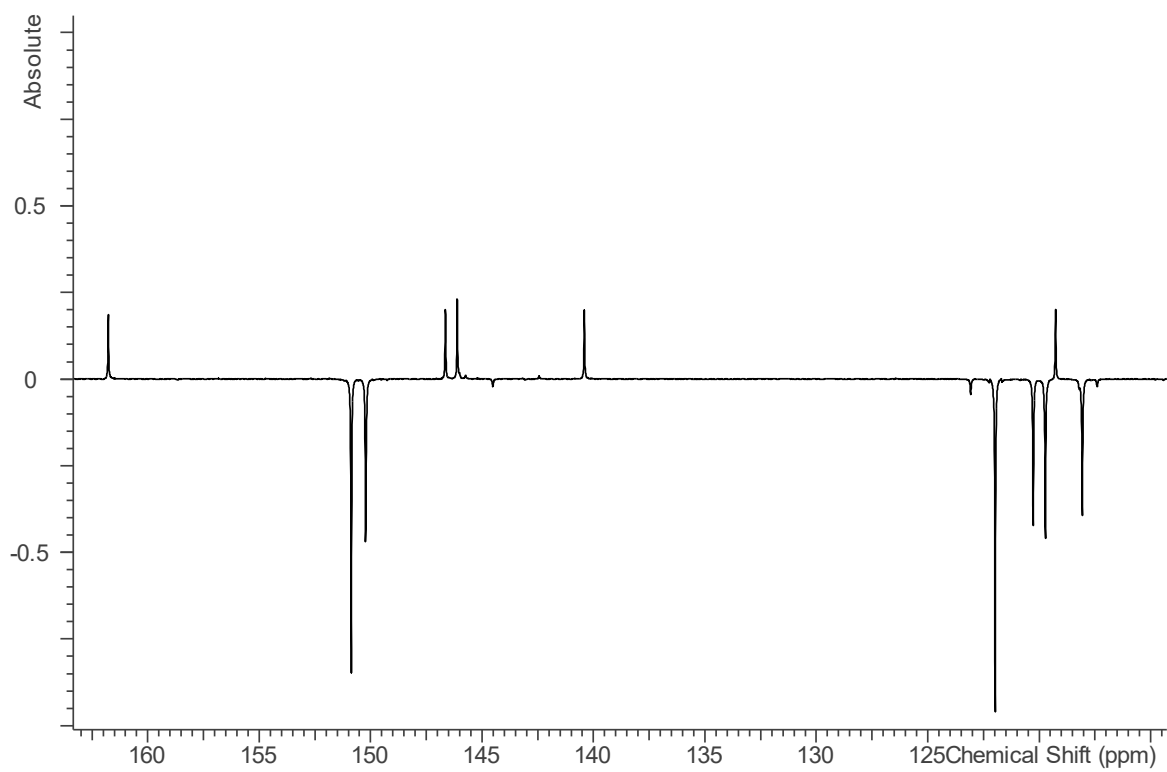
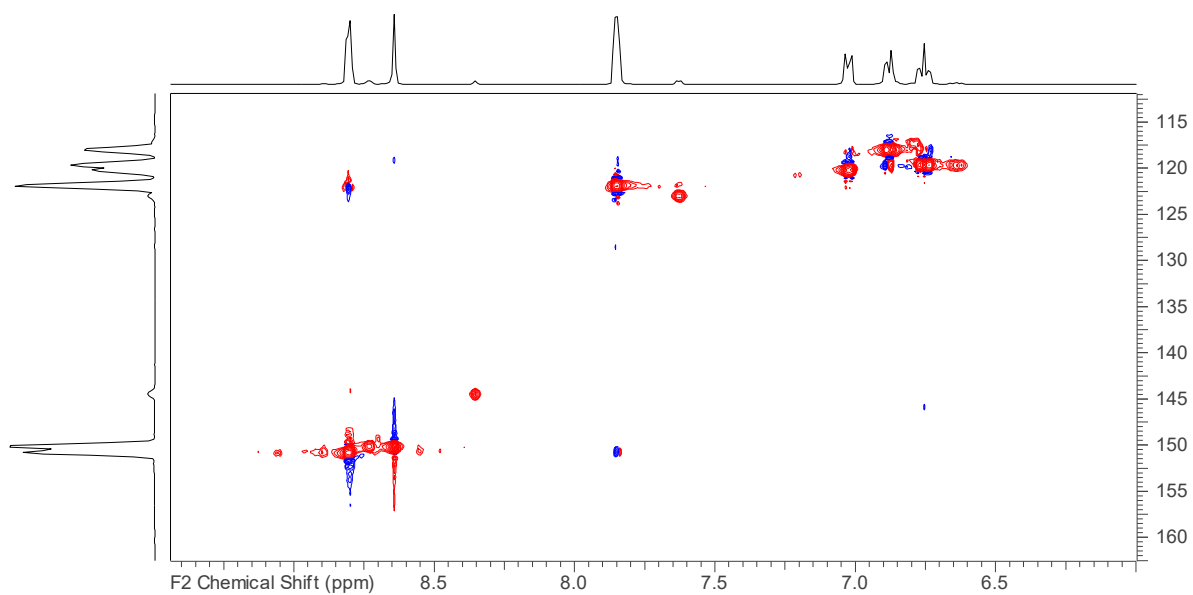


Slika D16. IR spektar spoja O4. S obzirom da je su smeđi kristali imali sljepljene bijele, vrpca pri 1736 cm<sup>-1</sup> vjerojatno pripada bijelim kristalima.

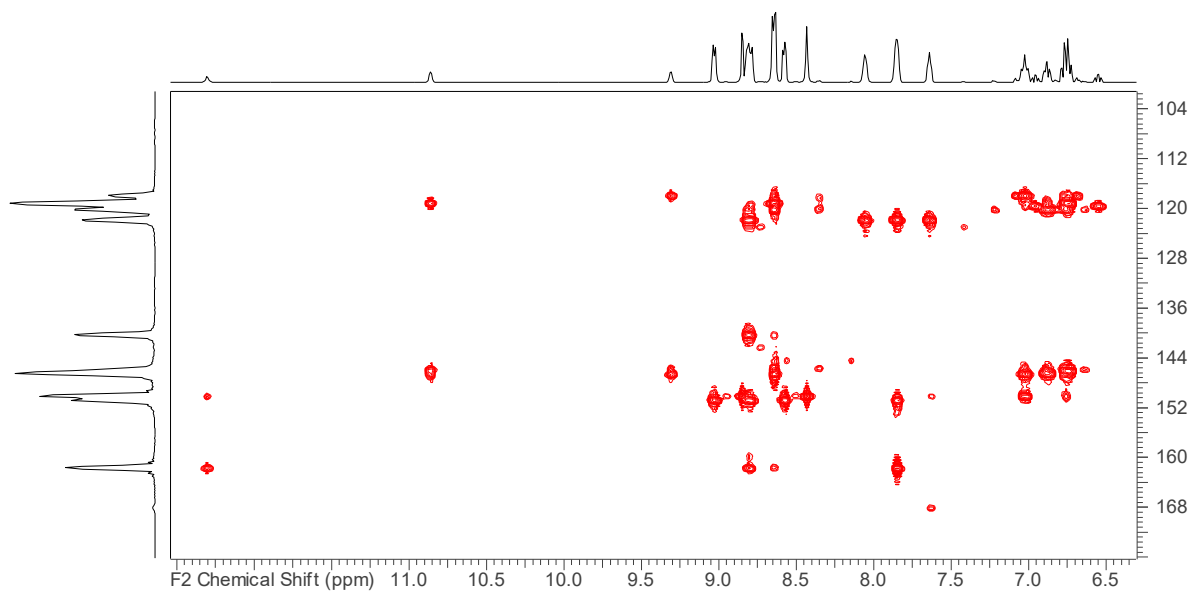
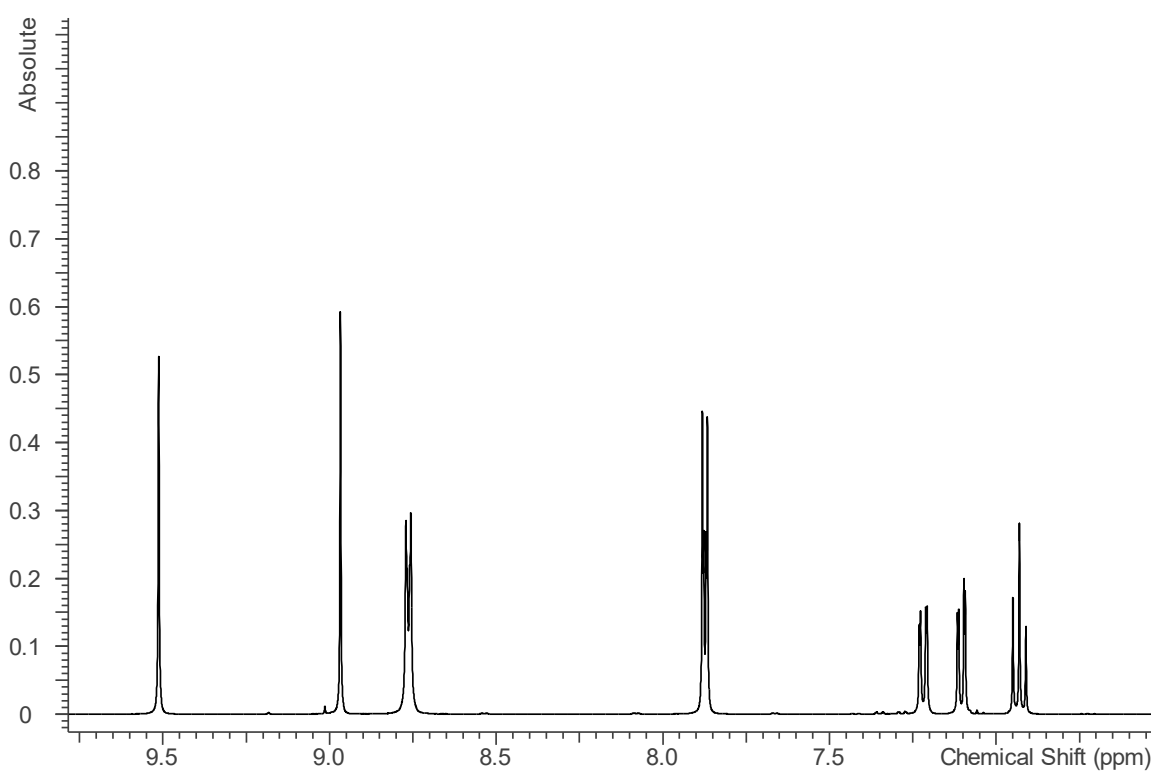
## 8.2. Spektri NMR

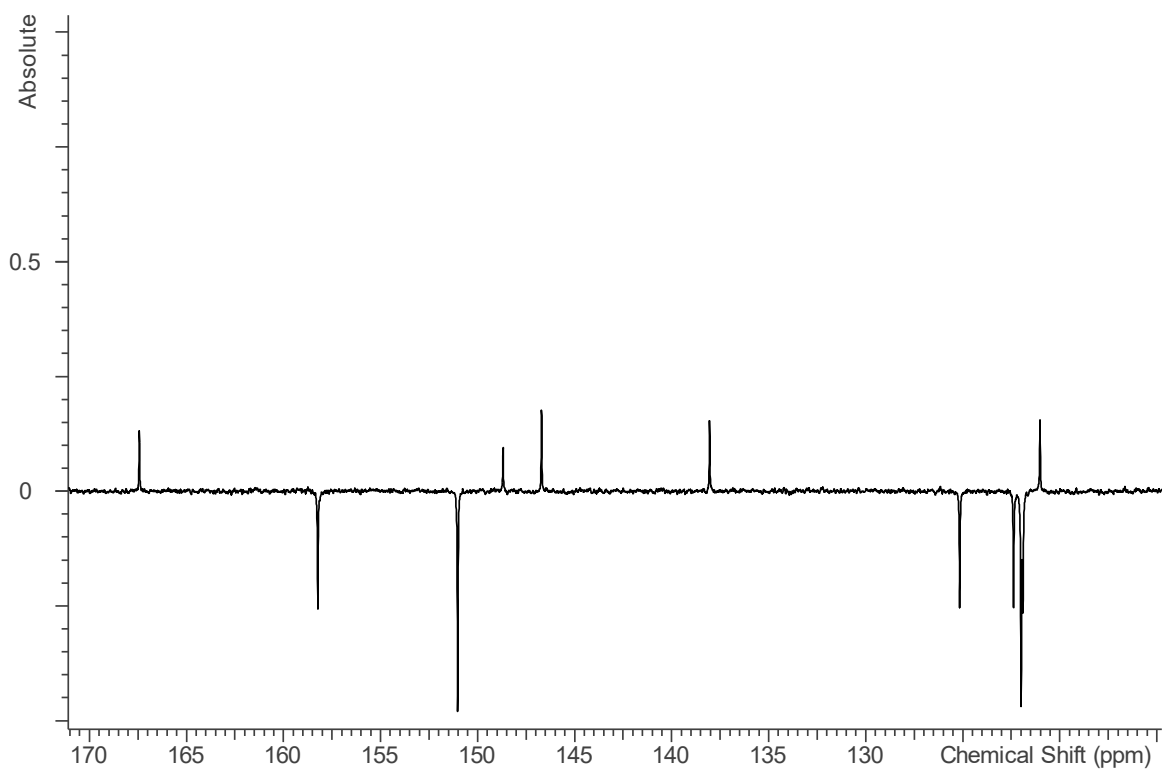
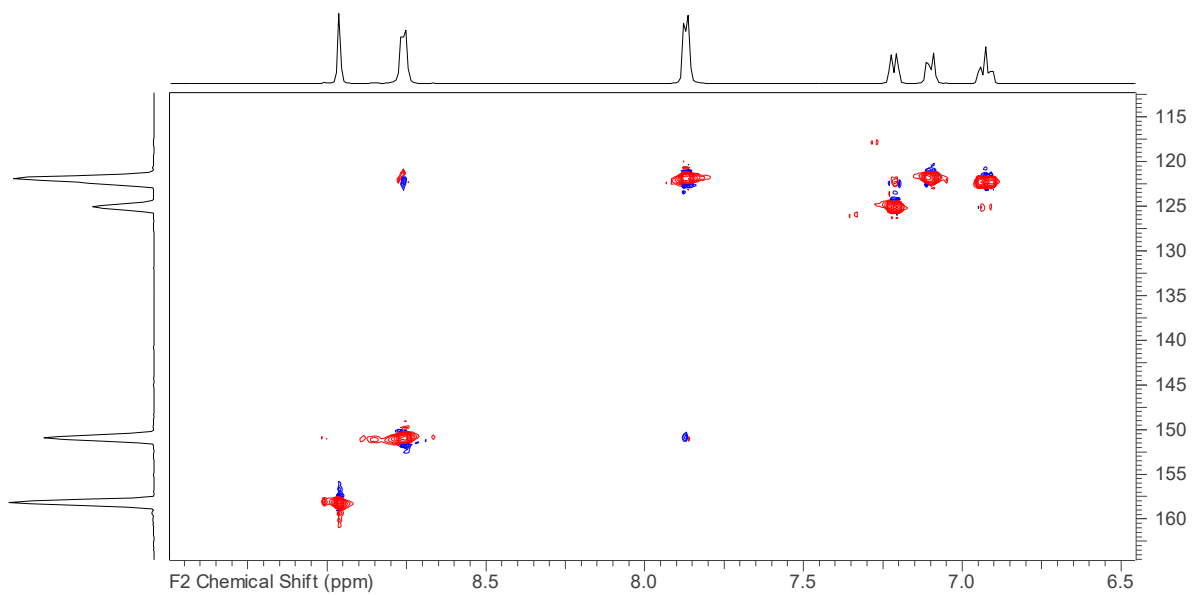


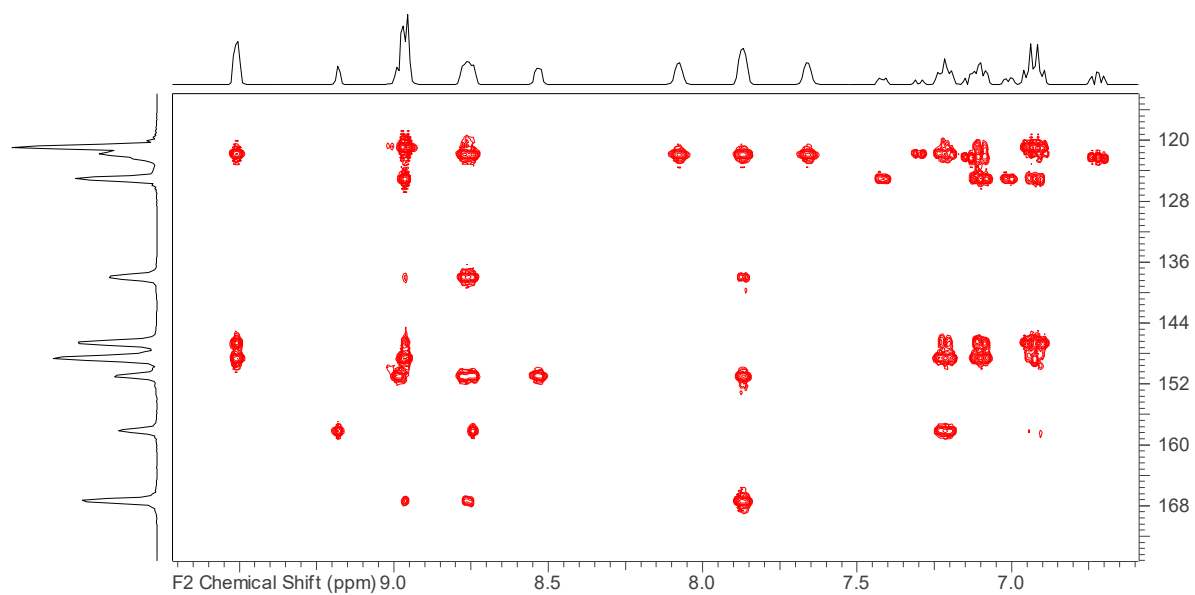
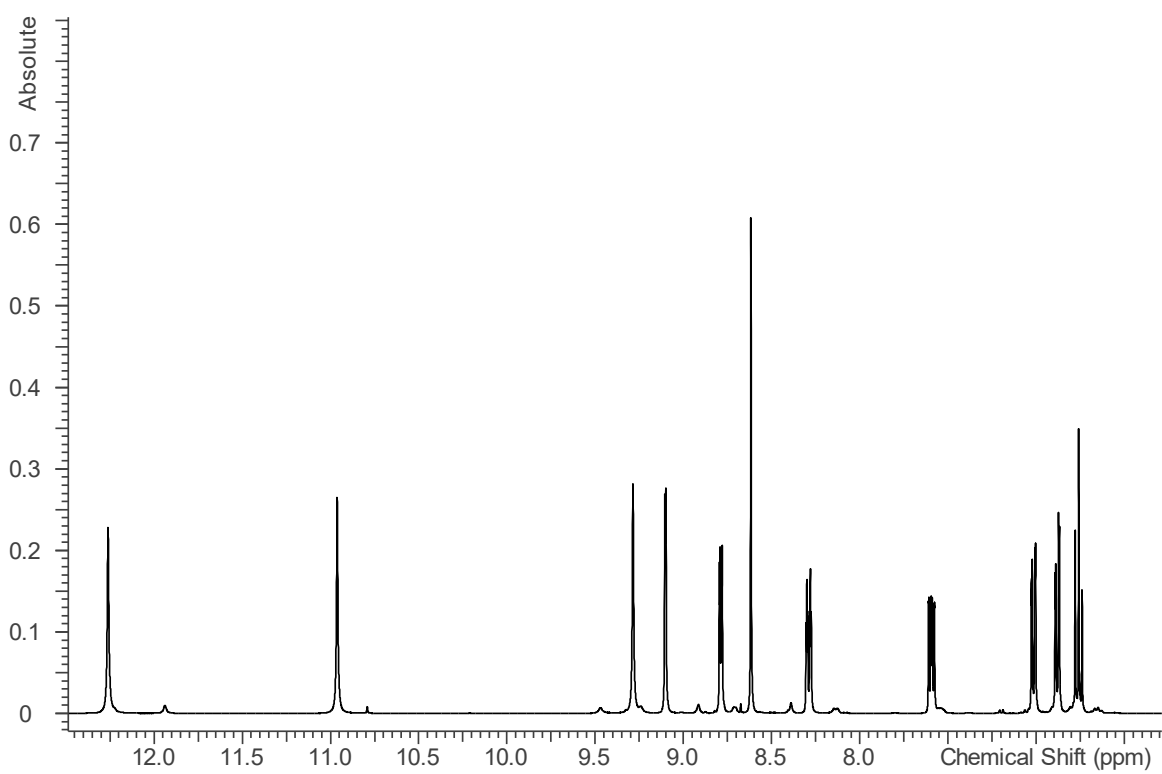
Slika D17. Uvećani prikaz <sup>1</sup>H spektra H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>

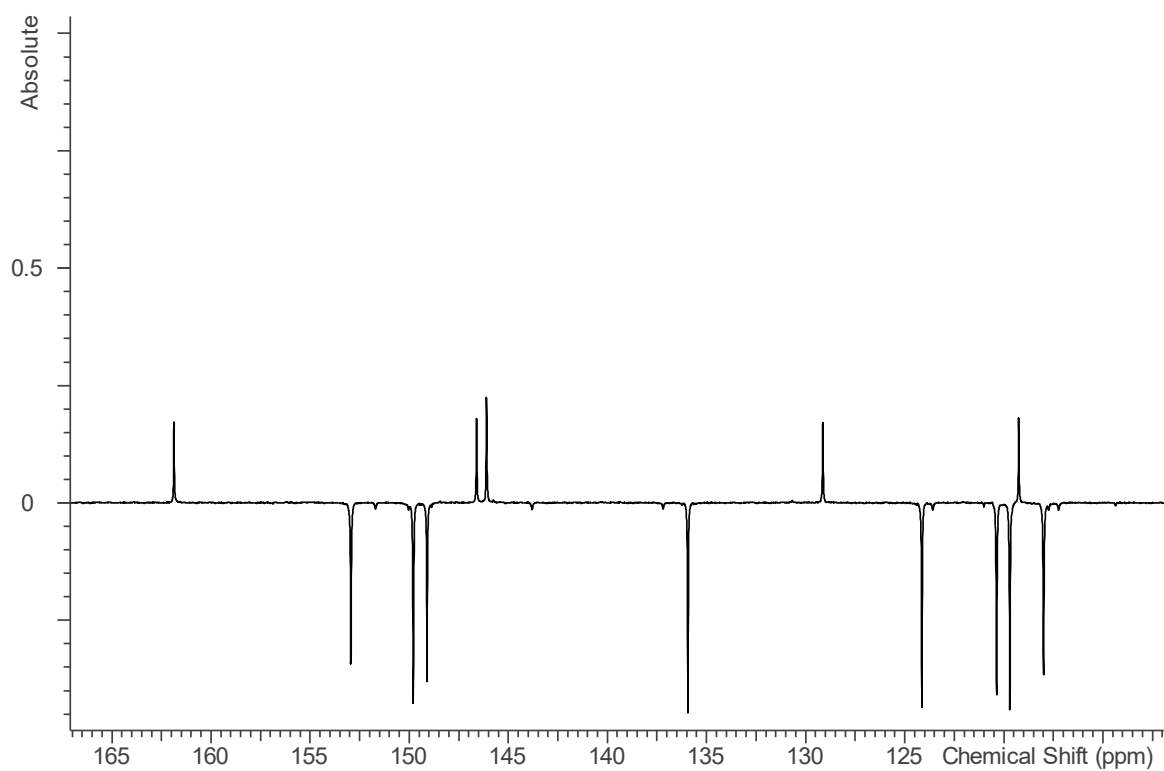
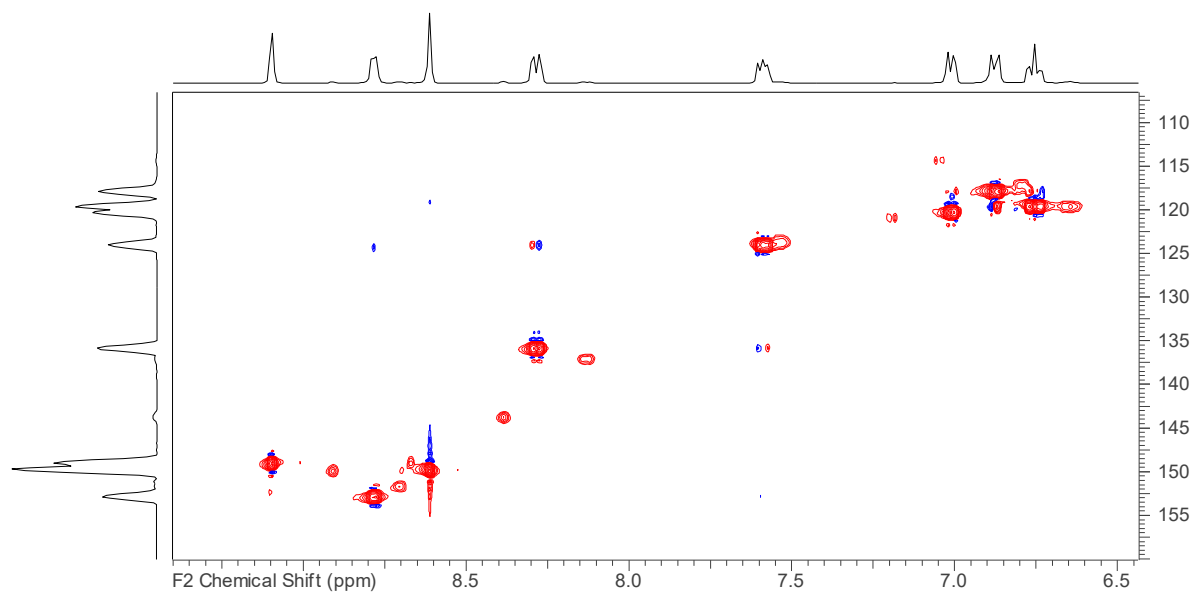
Slika D18. Uvećani prikaz  $^{13}\text{C}$  spektra  $\text{H}_2\text{L}^3$ Slika D19. Uvećani prikaz HMQC spektra  $\text{H}_2\text{L}^3$

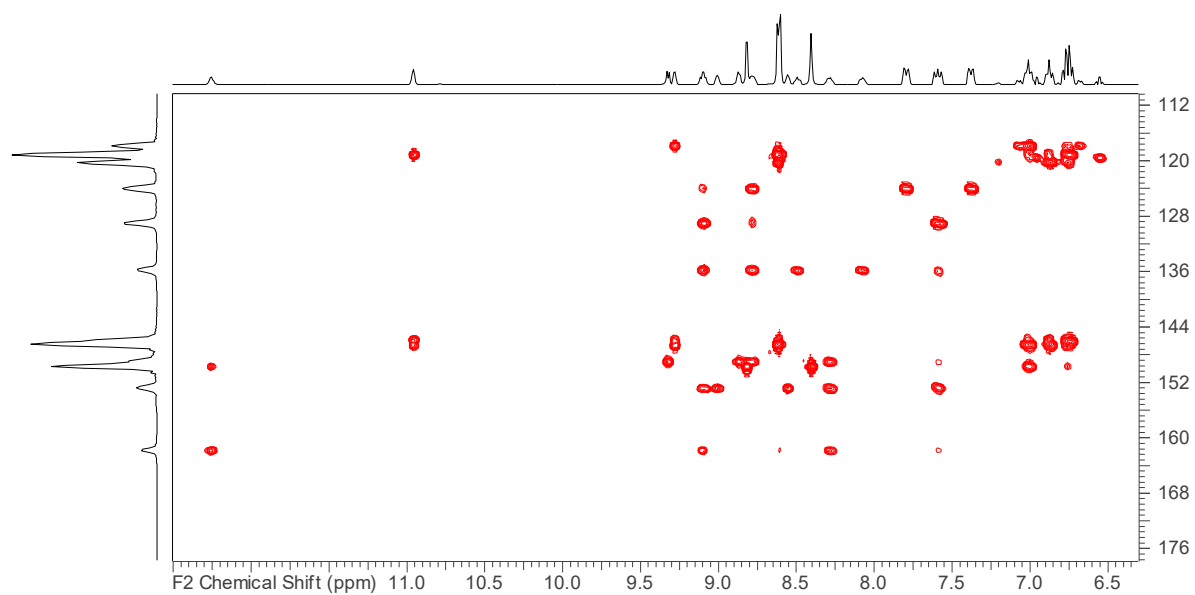
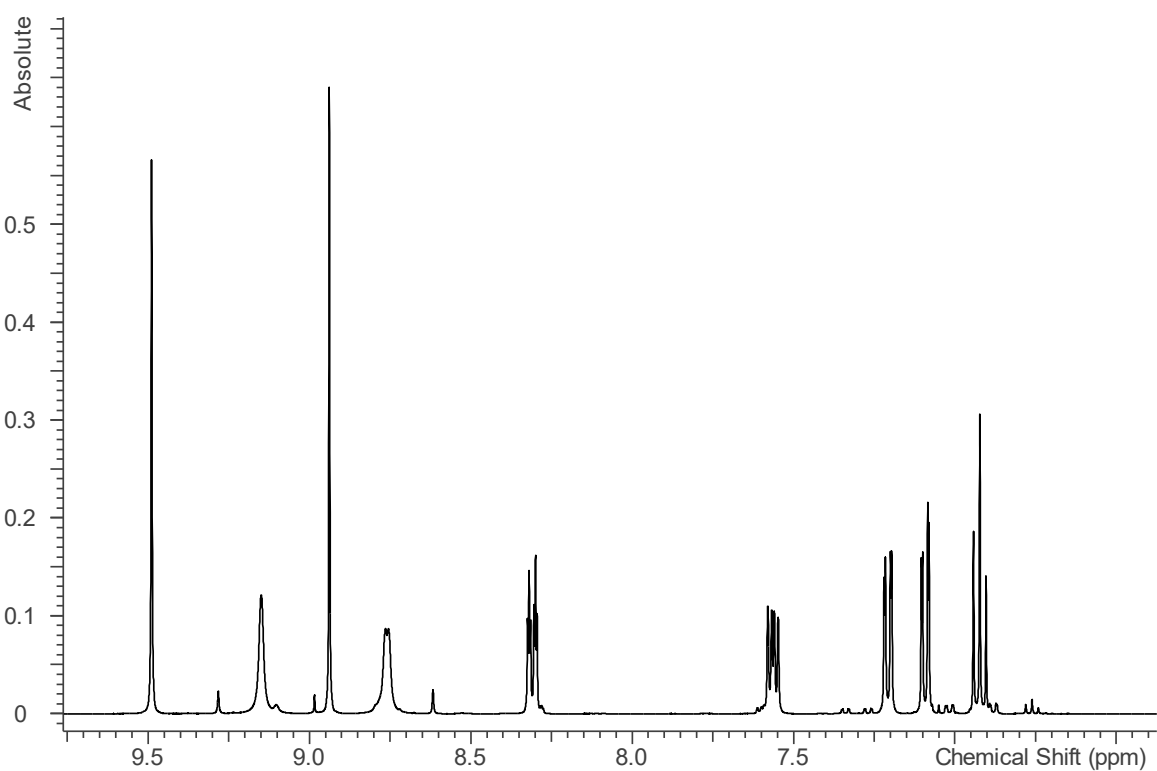


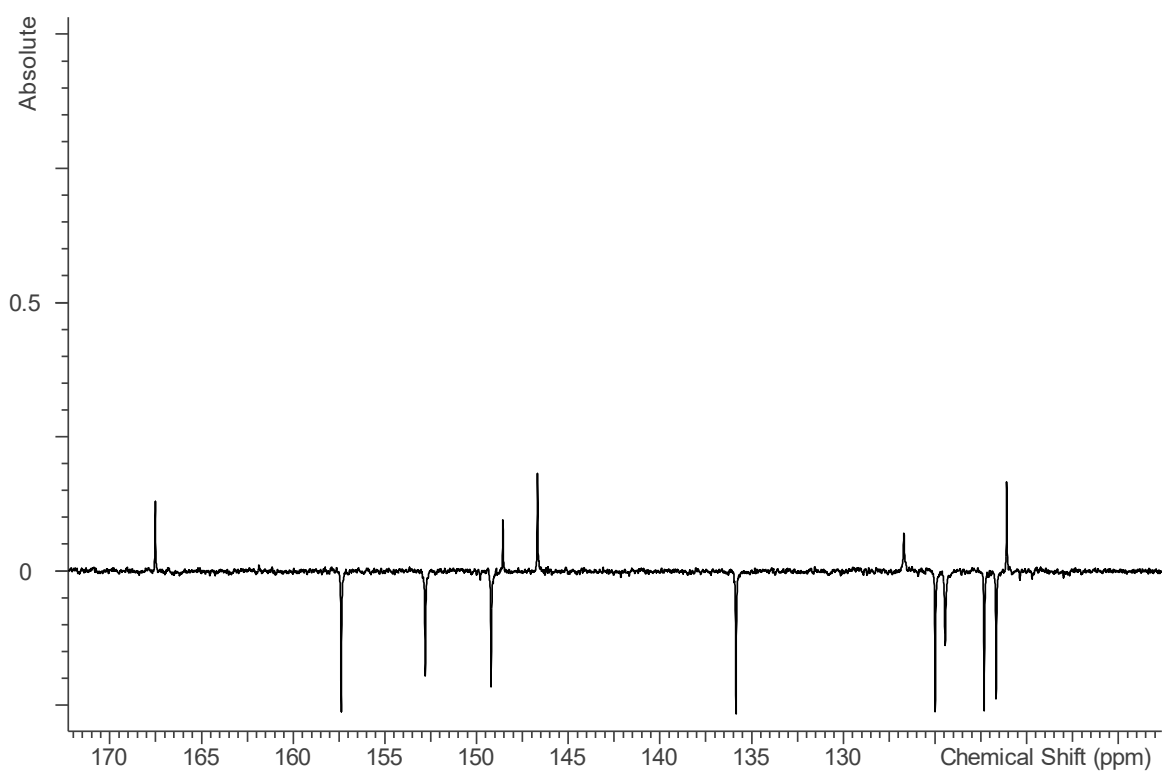
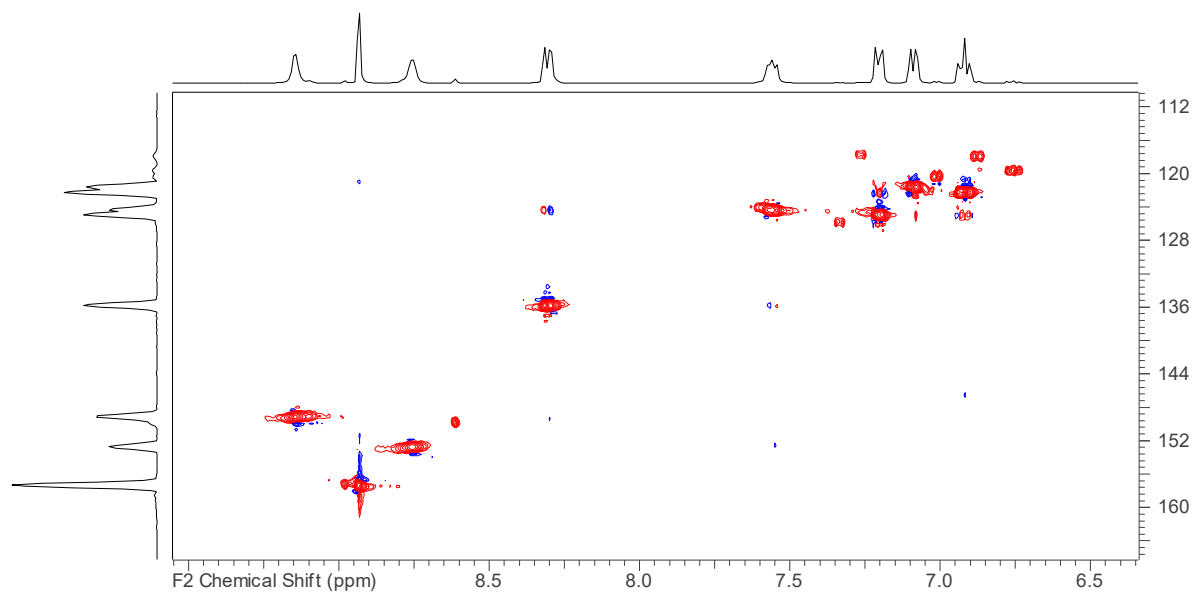
Slika D20. Uvećani prikaz HMBC spektra **H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>**Slika D21. Uvećani prikaz <sup>1</sup>H spektra **3 · acetone**

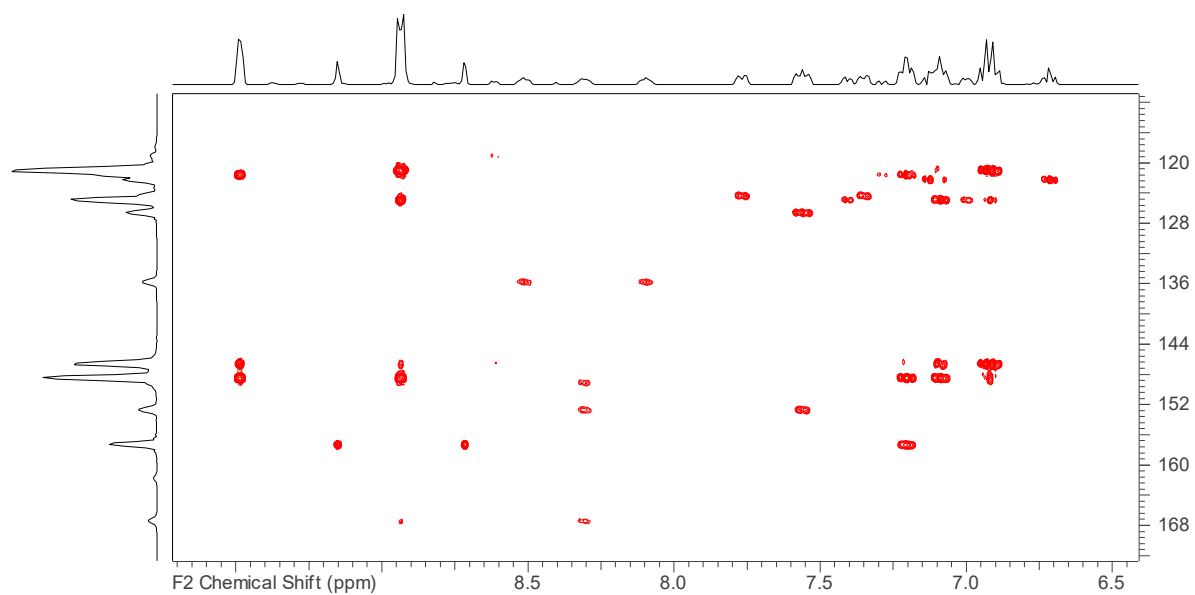
Slika D22. Uvećani prikaz  $^{13}\text{C}$  spektra **3** · acetonSlika D23. Uvećani prikaz HMQC spektra **3** · aceton

Slika D24. Uvećani prikaz HMBC spektra **3** · acetonSlika D25. Uvećani prikaz <sup>1</sup>H spektra **H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>**

Slika D26. Uvećani prikaz  $^{13}\text{C}$  spektra  $\text{H}_2\text{L}^4$ Slika D27. Uvećani prikaz HMQC spektra  $\text{H}_2\text{L}^4$

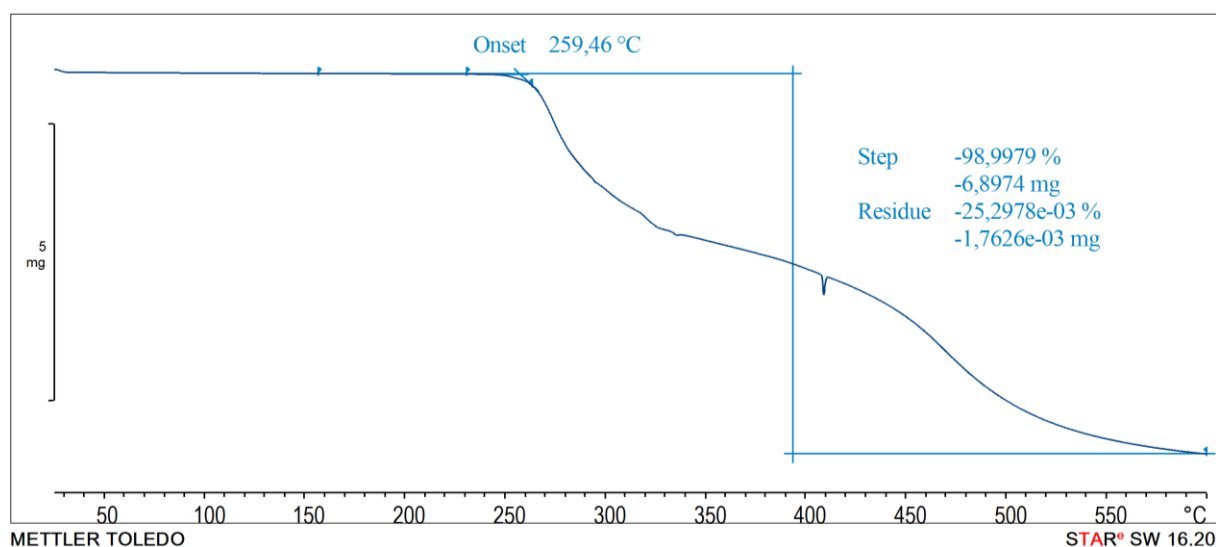
Slika D28. Uvećani prikaz HMBC spektra **H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>**Slika D29. Uvećani prikaz <sup>1</sup>H spektra **4 · acetone**

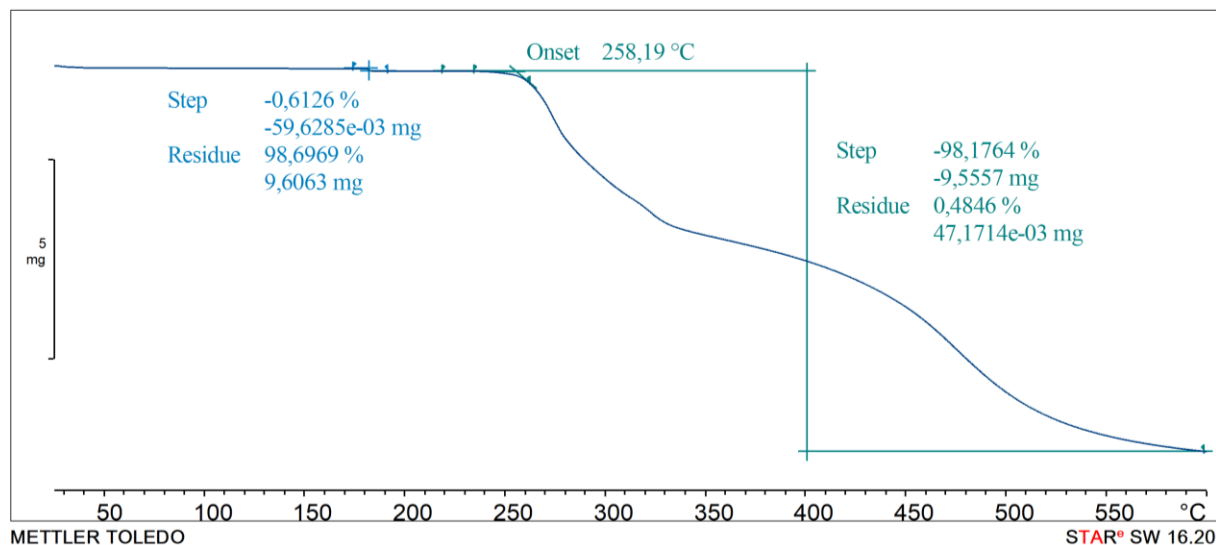
Slika D30. Uvećani prikaz  $^{13}\text{C}$  spektra **4** · acetonSlika D31. Uvećani prikaz HMBC spektra **4** · aceton



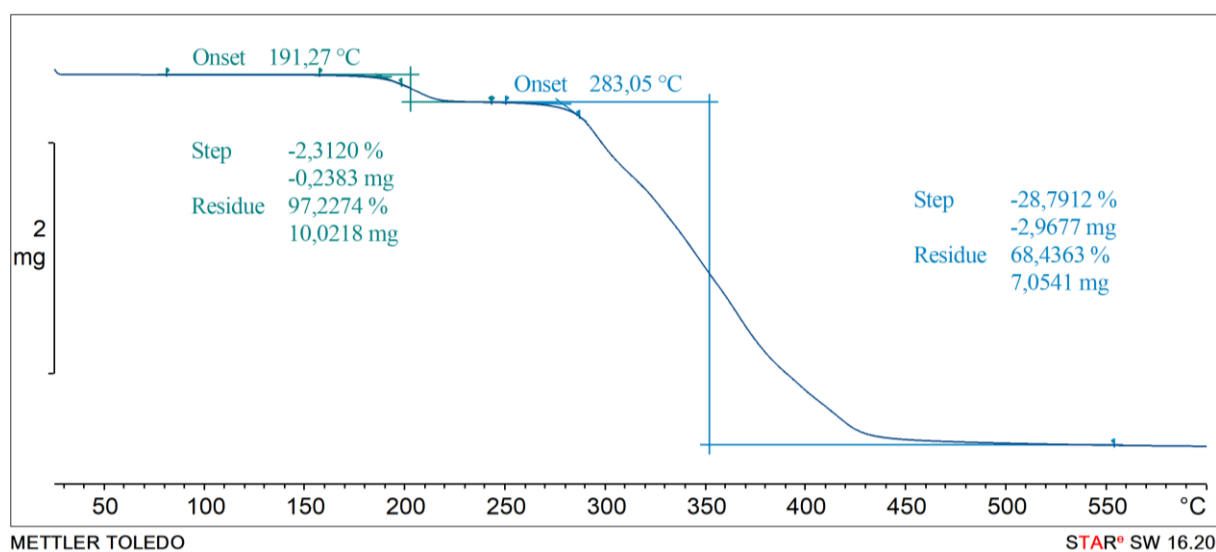
Slika D32. Uvećani prikaz HMBC spektra 4 · aceton

### 8.3. Termogravimetrijska analiza

Slika D33. Termogram raspada  $H_2L^3$ . Pad i uravnoteženje mase na  $\approx 415$  °C može se pripisati osjetljivosti termovage

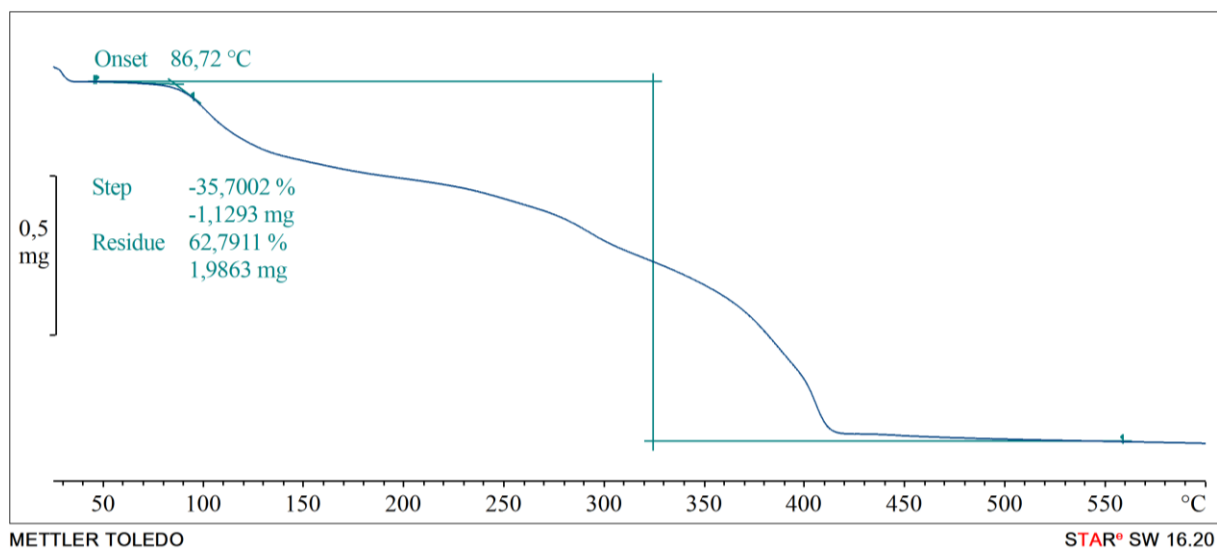


Slika D34.. Termogram raspada **H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>**. Mogući uzrok prvog koraka pri  $\approx 180$  °C je prisutnost nečistoće u smislu neizreagiranih 2,3-dihidroksibenzaldehida ili nikotinhidrazida. Isto tako moguć je zaostatak iznimno male količine kristalizacijskog otapala (etanol/voda)

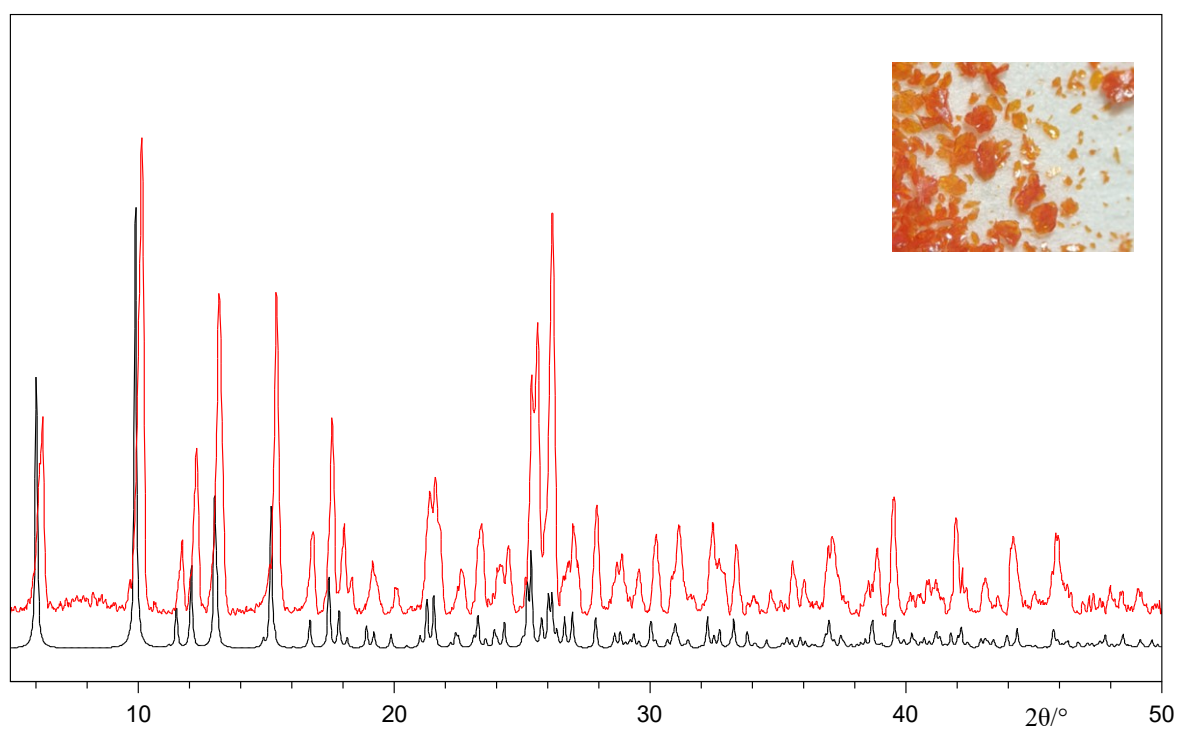


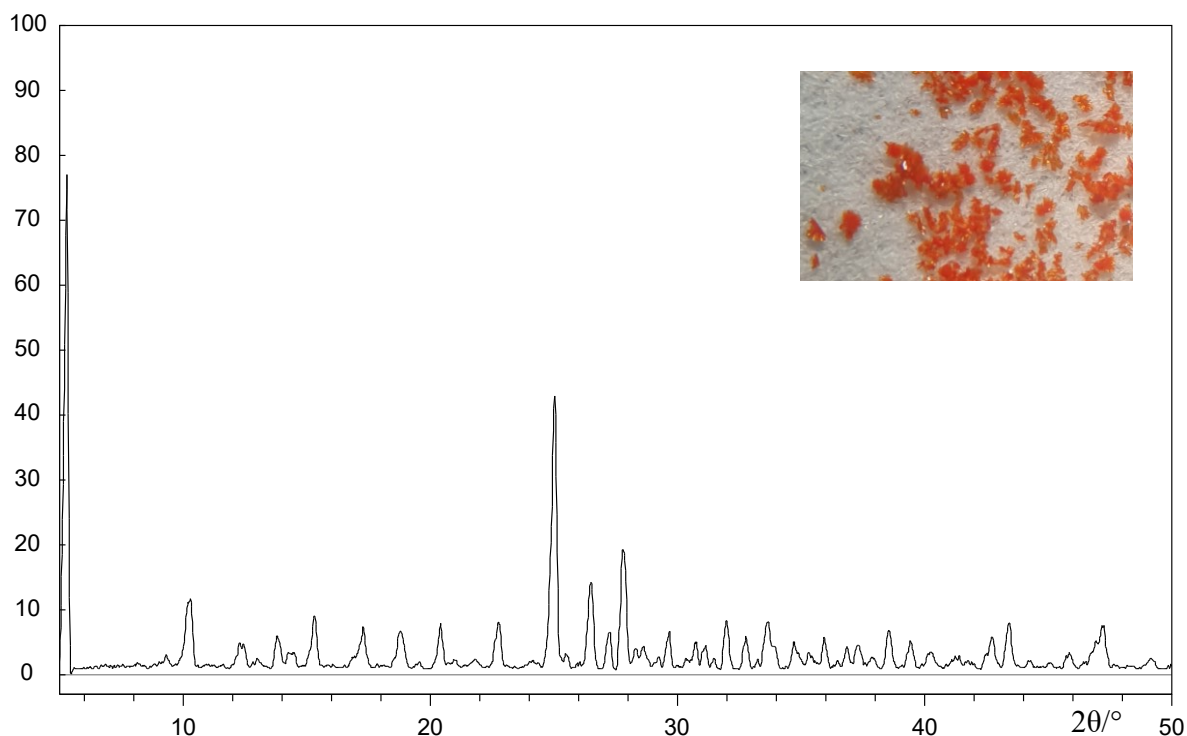
Slika D35. Termogram raspada spoja **H<sub>3</sub>**



Slika D36. Termogram raspada spoja  $O1 \cdot 4MeCN \cdot 2H_2O$ 

#### 8.4. Difraktogrami

Slika D37. Usporedba izračunatog (crno) i izmjenog (crveno) difraktograma praha spoja  $H3$  sa slikom kristala prije usitnjavanja



Slika D38. Difraktogram praha spoja **O2** i slika kristala prije usitnjavanja

## 8.5. Sinteze i analize hibridnih oktamolibdata

### 8.5.1. *Sinteza s H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>*

#### Oktamolibat **O1-a**

##### Metoda A

U čašu od 200 mL dodano je 80 mL acetonitrila i 200  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,652 g, 2,000 mmol). Kada se  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  otopio dodan je **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** (0,051 g, 0,198 mmol), a čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Po završetku miješanja u mutnoj narančastoj reakcijskoj smjesi uočen je i narančasti talog koji je do sljedećeg dana posmeđio, te je zajedno sa transparentnim kristalima odfiltriran. Mutni filtrat je dodatno profiltriran kroz spojene dvije plave vrpce čime se dobila bistra narančasta otopina koja je zaštićena od svjetla i izložena atmosferskoj vlazi ostavljena da polagano isparava. Nakon nekoliko dana otopina je promijenila boju u smeđu. Duljim stajanjem

iskristalizirali su smeđi kristali prikazani na slici D39 (preostali volumen matične otopine bio je oko 35 mL).

#### Metoda B

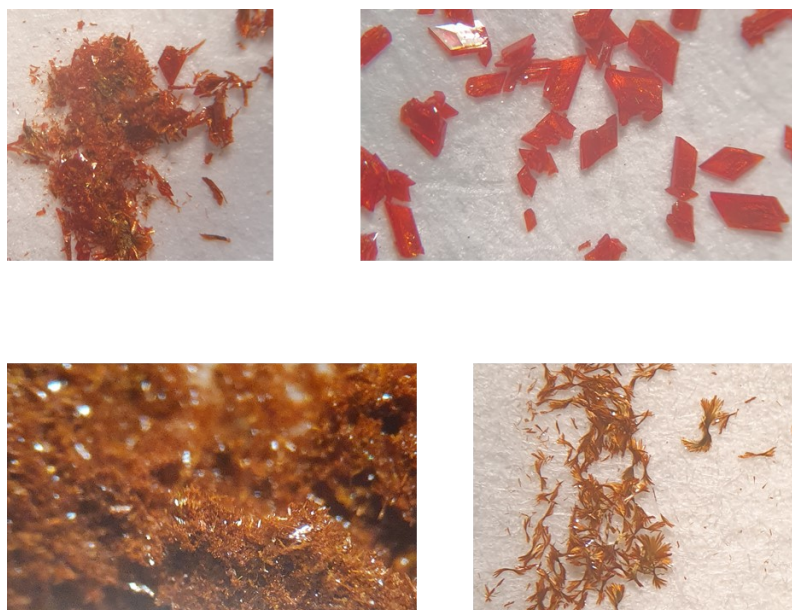
U čašu od 100 mL dodano je 40 mL acetonitrila i 100  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,650 g, 2,000 mmol). Kada se većina  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  otopila dodan je **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** (0,050 g, 0,194 mmol), a čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Po završetku miješanja u mutnoj narančastoj reakcijskoj smjesi uočeni su neidentificirani narančasti talog i žuti kristali koji su ofiltrirani, ali nisu analizirani jer ih nije bilo moguće razdvojiti. Bistri narančasti filtrat je zaštićen od svjetla ostavljen da polagano isparava. Nakon 4 dana uočena je mala količina crvenog produkta po stijenkama čaše, te na dnu čaše sitni bijeli talog. Šest dana poslije, kad je volumen reakcijske smjese iznosio oko 25 mL, uočen je smeđi talog, a nakon stajanja dodatnih 10 dana izolirani su tamno- i svjetlosmeđi kristali **O1-a**. Filtrat je zaštićen od svjetla i ponovno ostavljen da polagano isparava. Poslije 5 dana izolirani su crveni kristali **O1-a** (slika D39) i posušeni u ledenici iznad kalcijevog klorida.

#### Metoda C

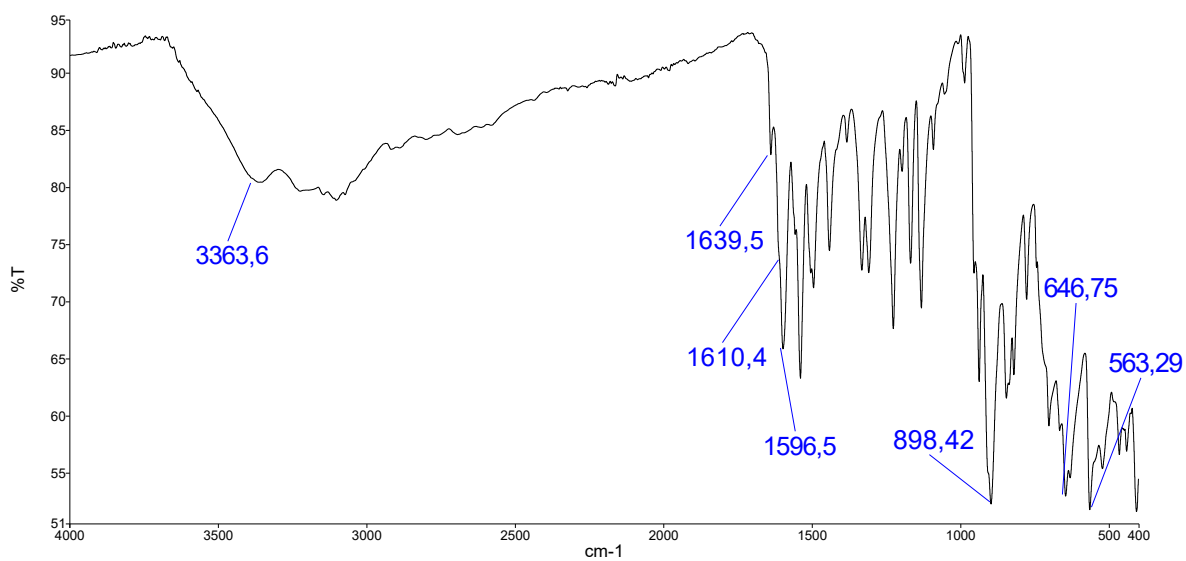
U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL dodano je 80 mL acetonitrila i 200  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,457 g, 1,400 mmol). Kada se  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  otopio dodan je **H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>** (0,050 g, 0,194 mmol), a čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Po završetku miješanja uočen je smeđi talog u mutnoj matičnici koji je sljedeći dan ofiltriran. Filtrat je zaštićen od svjetla izložen atmosferskoj vlazi da polako isparava. Nakon 7 dana nastali su transparentni crveni kristali **H1 · 2MeCN** koji su ofiltrirani, a filtrat je ponovno izložen atmosferskoj vlazi i zaštićen od svjetla. Duljim stajanjem nastali su smeđi kristali **O1-a** prikazani na slici D39.

#### Metoda D

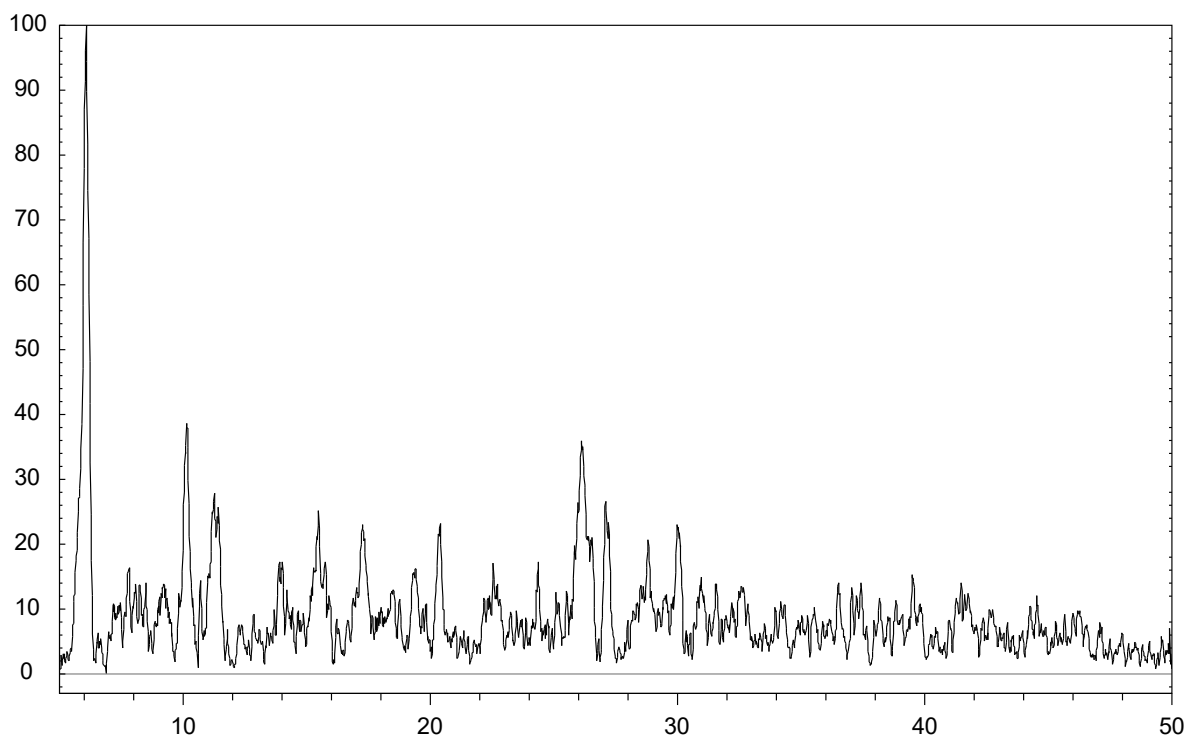
Filtrat iz odjeljka 3.6.2. je nakon izolacije **H1 · 2MeCN** ostavljen da polako isparava. Nakon duljeg stajanja izoliran je smeđi produkt **O1-b**.



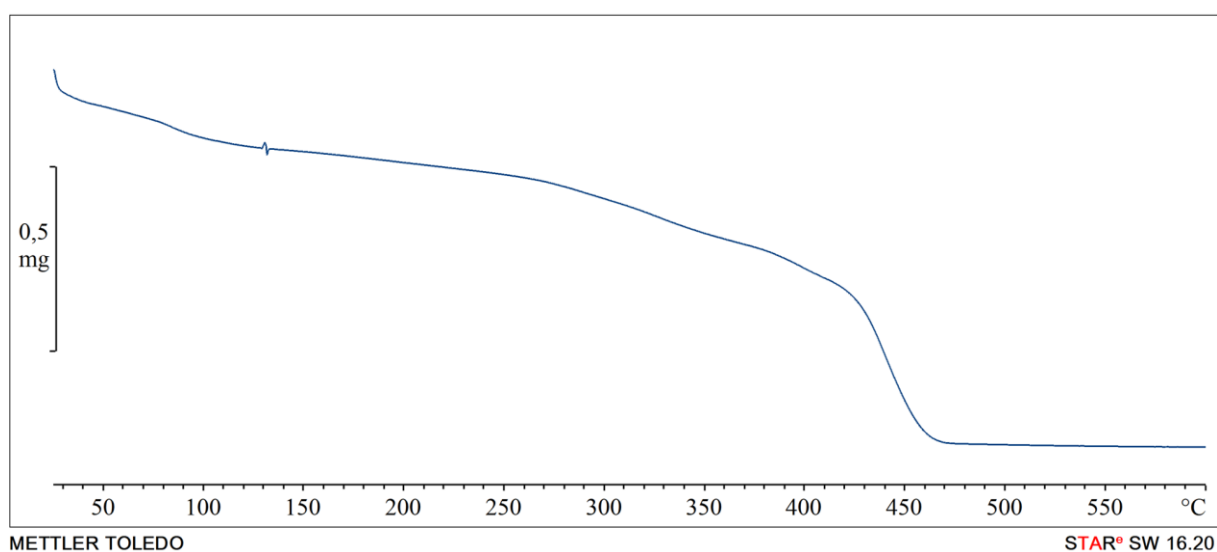
Slika D39. Oktamolibdat **O1-a** dobiven metodama A (1. red lijevo), B (1. red desno), C (2. red lijevo) i D (2. red desno).



Slika D40. IR spektar spoja **O1-a**



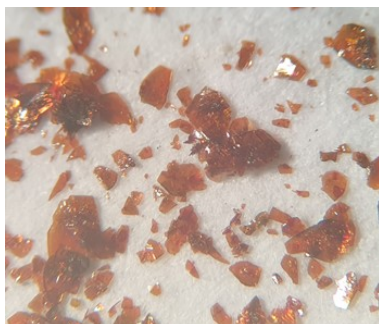
Slika D41. Difraktogram praha uzorka **O1-a** dobivenog metodom D.



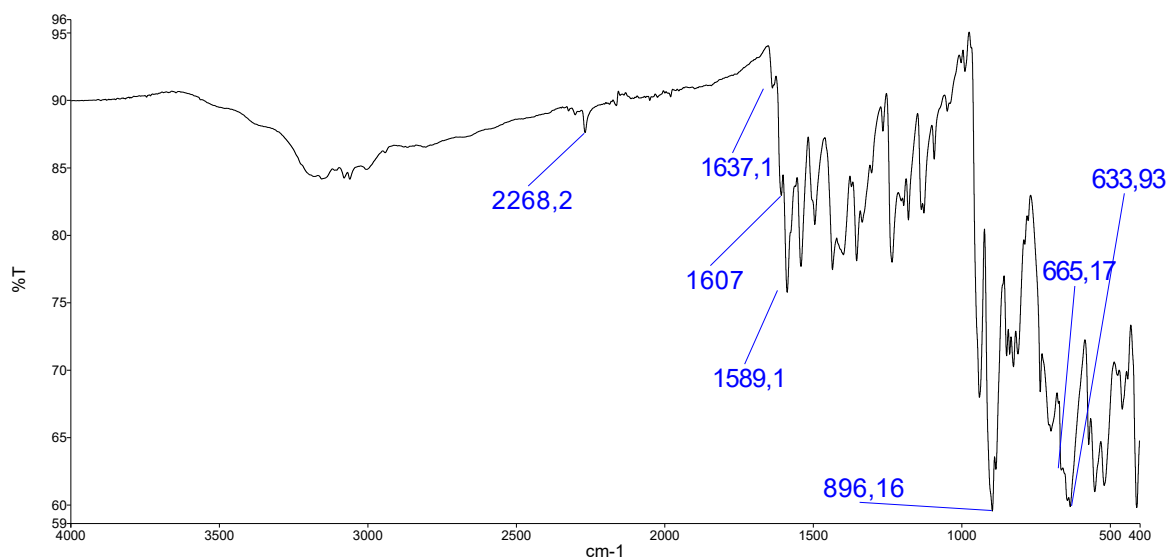
Slika D42. Termogram raspada uzorka **O1-a** posušenog u ledenici iznad kalcijevog klorida.  
Dobiven metodom D.

Oktamolibdat O1-b

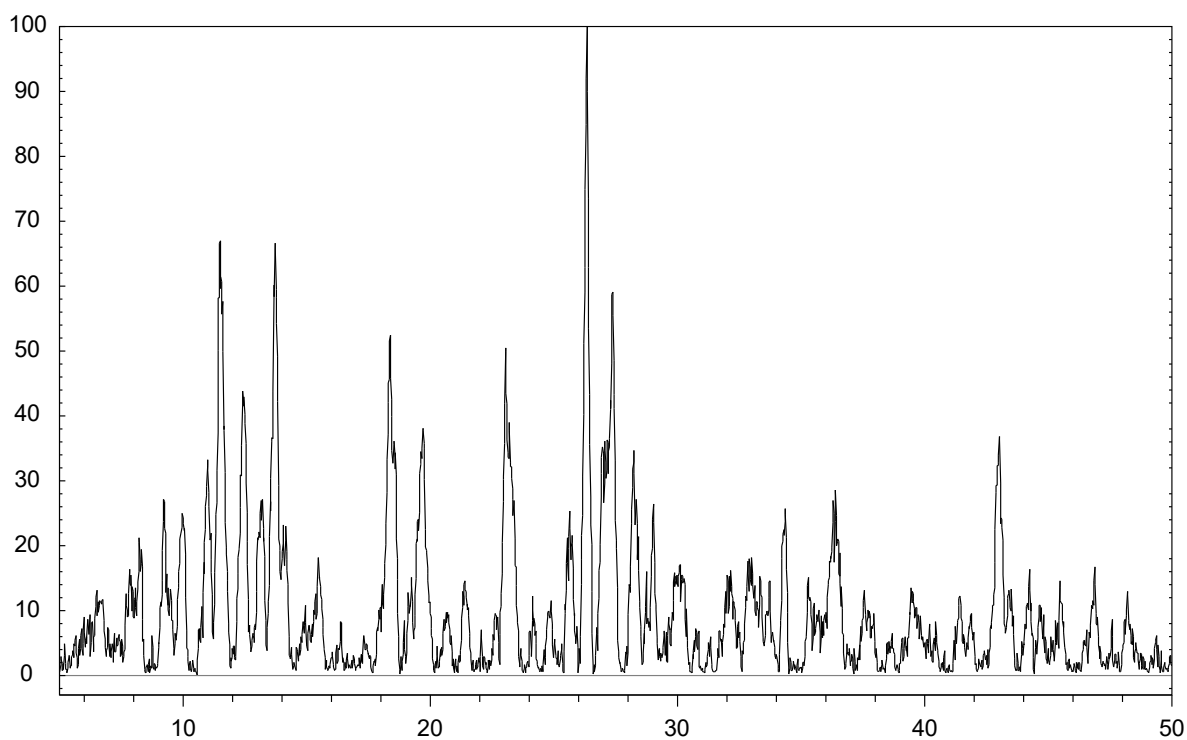
U čašu od 100 mL dodano je 40 mL acetonitrila i 100  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,652 g, 2,000 mmol). Kada se većina  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  otopila dodan je  $\text{H}_2\text{L}^1$  (0,051 g, 0,198 mmol), a čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Po završetku miješanja u narančastoj reakcijskoj smjesi uočeni su neidentificirani smeđi i žuti talog koji su sljedeći dan ofiltrirani. Mutni žuti filtrat je zaštićen od svjetla ostavljen da polagano isparava. Nakon duljeg stajanja uočeni su crveni sraslaci koji su se u roku od nekoliko dana transformirali u smeđe kada su ofiltrirani i posušeni u ledenici iznad kalcijevog klorida i kao takvi dalje analizirani ( $m = 0,0593$  g).



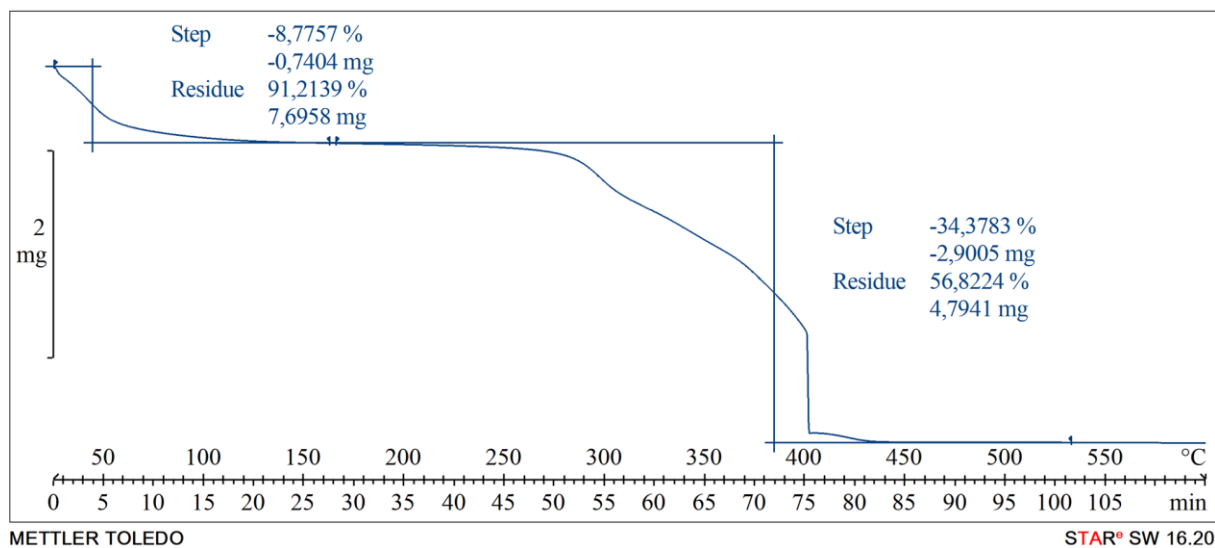
Slika D43. Oktamolibdat O1-b



Slika D44. IR spektar spoja O1-b



Slika D45. Difraktogram praha uzorka **O1-b**



Slika D46. Termogram raspada spoja **O1-b**

8.5.2. *Sinteza s  $H_2L^2$* Oktamolibat O2 – sinteza u dvostruko manjem volumenu otapala

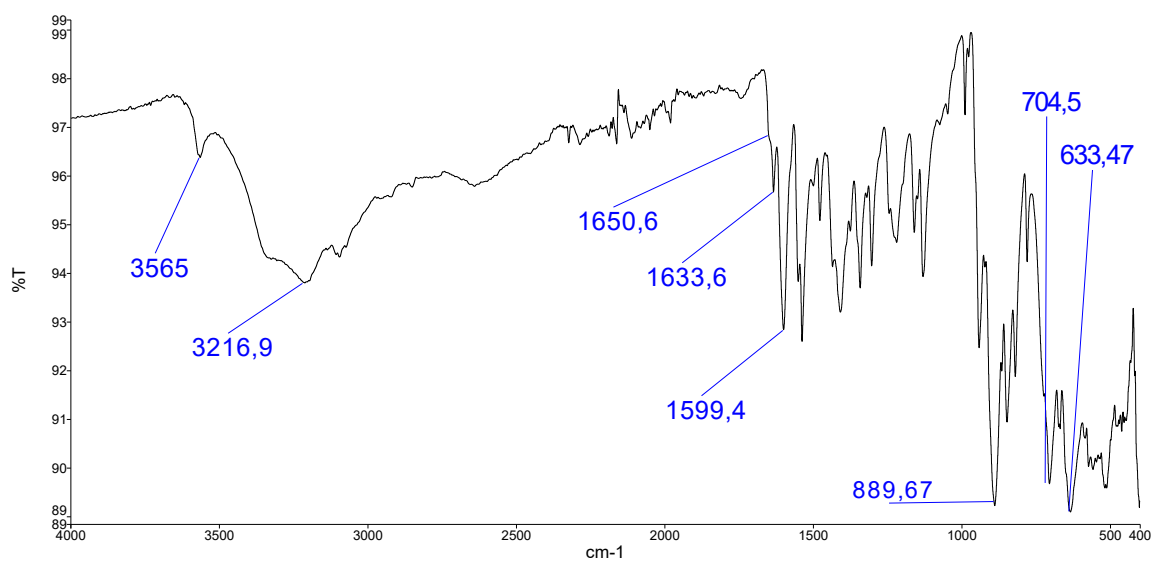
U čašu od 100 mL dodano je 40 mL acetonitrila i 100  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,650 g, 2,000 mmol). Kada se većina  $[MoO_2(acac)_2]$  otopila dodan je  $H_2L^2 \cdot 0,4H_2O$  (0,051 g, 0,193 mmol), a čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Po završetku miješanja je u žutoj narančastoj smjesi uočen narančasti talog koji je ofiltriran. Bistri žutosmeđi filtrat je zaštićen od svjetla ostavljen da polako isparava. Nakon tri dana nastalo je jako malo smeđeg taloga koji je ofiltriran, a filtrat je ponovo zaštićen od svjetla i ostavljen da polako isparava. Tri tjedna poslije uočeni su i izolirani igličasti narančasti kristali ( $m = 0,0335$  g).

Oktamolibat O2-a

U čašu od 200 mL dodano je 80 mL acetonitrila i 200  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[MoO_2(acac)_2]$  (0,211 g, 0,647 mmol). Kada se  $[MoO_2(acac)_2]$  otopio dodan je  $H_2L^2$  (0,049 g, 0,190 mmol), te je čaša začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Nakon 2 dana ofiltriran je smeđi prah polimera premoštenog preko okso kisika. Filtrat je ostavljen duže vrijeme da polako isparava. Nakon godinu dana iskristalizirala je smjesa narančastih kristala **O2-a** i crvenosmeđeg monomera  $[MoO_2(L^2)(H_2O)]$ . Nekoliko kristala je izdvojeno te im je snimljen IR spektar.

Slika D47. Kristali spoja **O2-a**



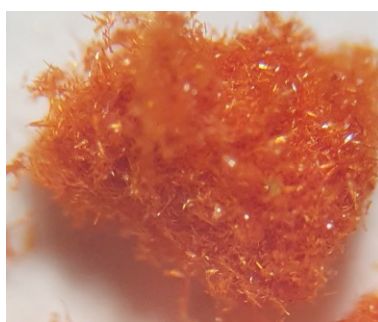
Slika D48. IR spektar spoja **O2-a**

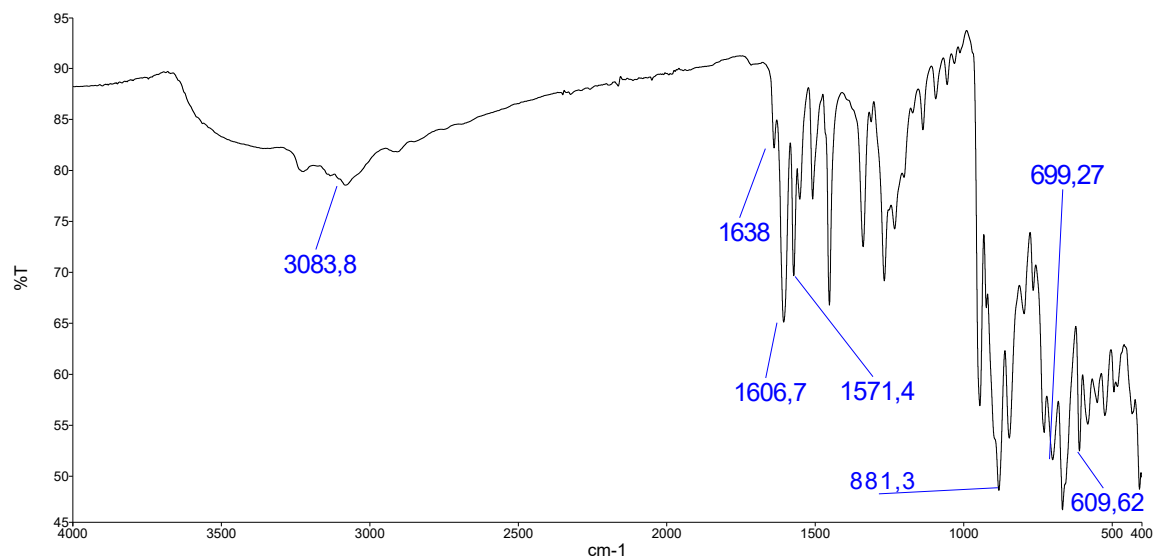
### 8.5.3. *Sinteza s H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>*

#### Hibridni polioksometalat

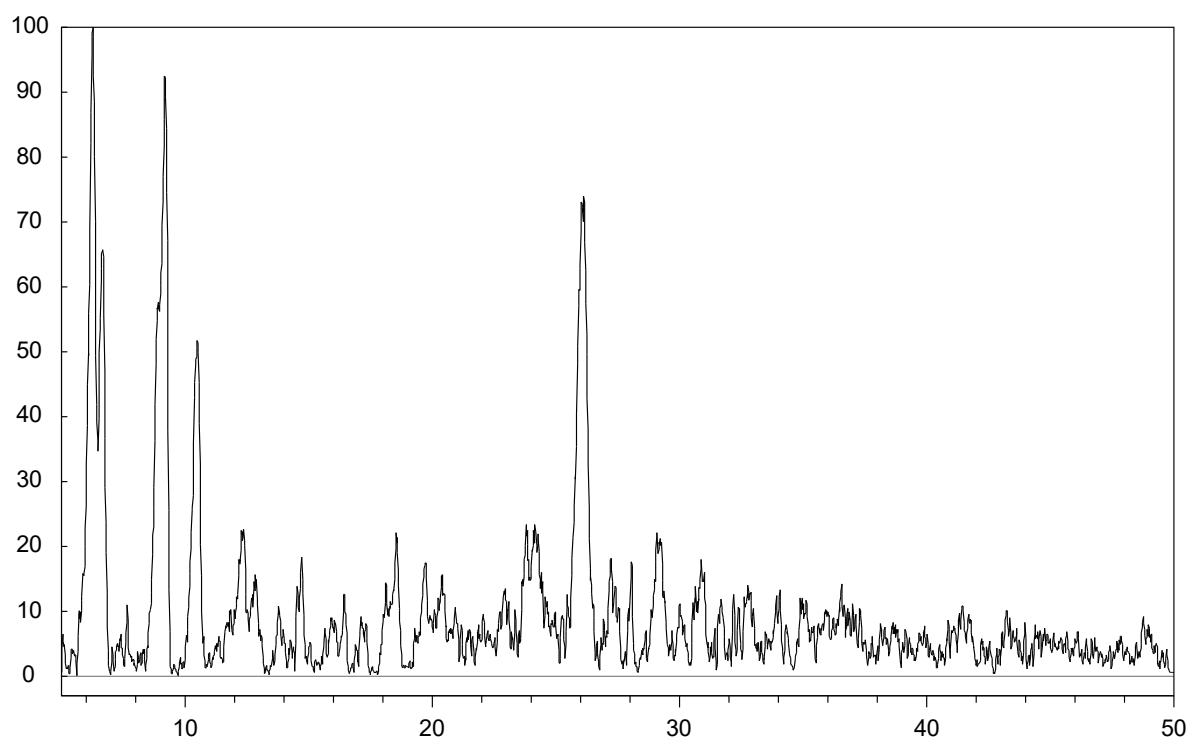
##### Metoda A

Odjeljak 3.6.6., produkt izoliran iz prvog filtrata.

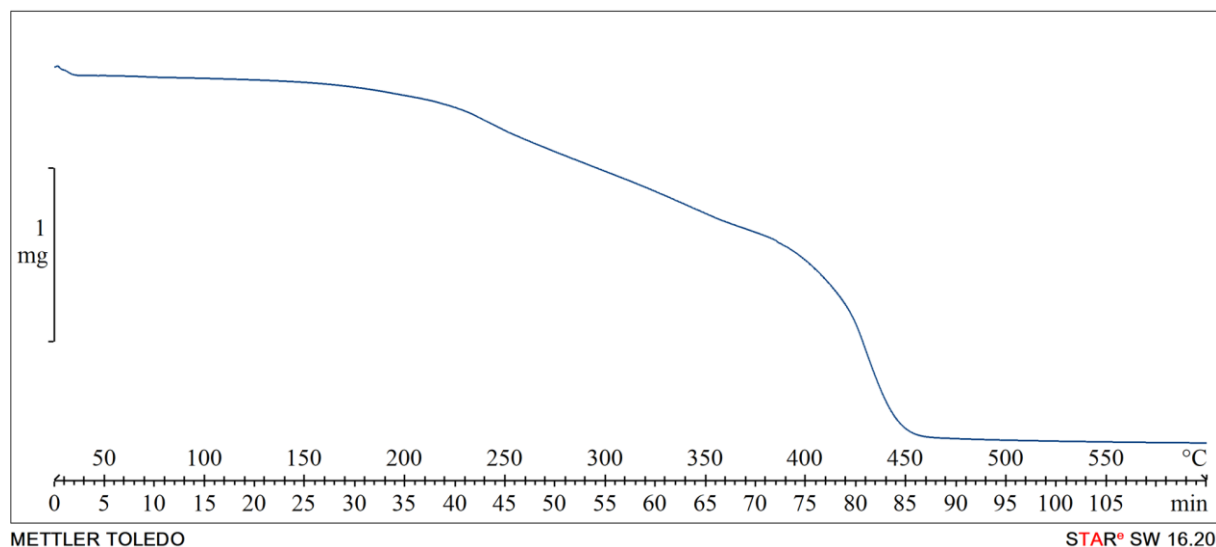
Slika D49. Hibridni polioksometalat nastao u reakciji s **H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>**



Slika D50. IR spektar hibridnog polioksometalata nastalog u reakciji s  $\text{H}_2\text{L}^3$



Slika D51. Difraktogram praha uzorka hibridnog polioksometalata koji je posušen u ledenici iznad kalcijevog klorida



Slika D52. Termogram raspada uzorka hibridnog polioksometalata koji je posušen u ledenici iznad kalcijevog klorida

#### 8.5.4. *Sinteza s H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>*

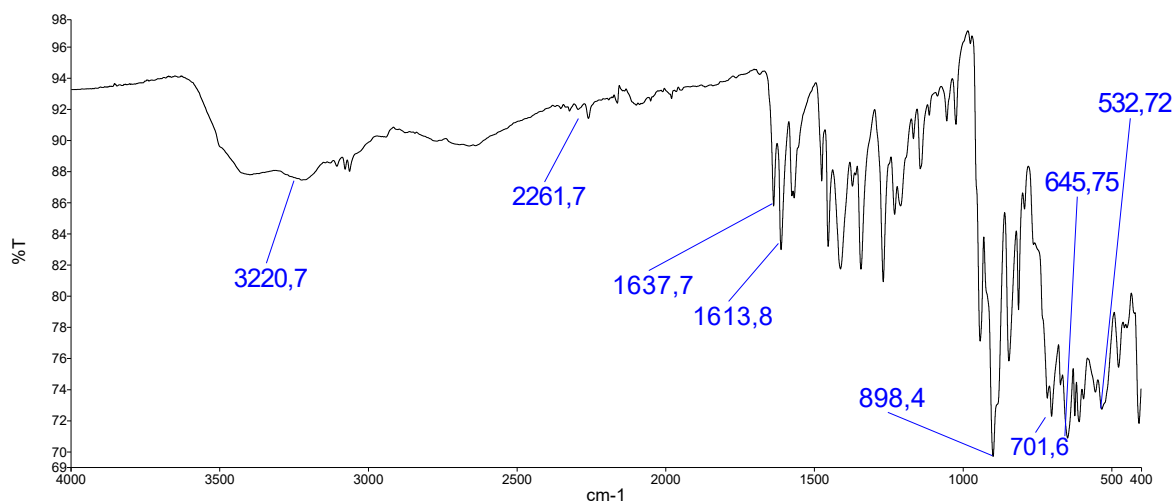
##### Oktamolibat **O4** – drugi način sinteze

U čašu od 100 mL dodano je 40 mL acetonitrila i 100  $\mu$ L koncentrirane octene kiseline. Nakon što je promiješano čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,652 g, 2,000 mmol). Kada se većina  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  otopila dodan je **H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>** (0,051 g, 0,198 mmol), a čaša je začepljena parafilmom i zaštićena od svjetla stavljena na tresilicu 3 sata (200 rpm). Po završetku miješanja u žutosmeđoj reakcijskoj smjesi uočen je smeđi talog koji je sljedeći dan ofiltriran. Mutni žuti filtrat je zaštićen od svjetla ostavljen da polako isparava. Nakon mjesec dana uočen je narančasti produkt koji se duljim stajanjem u matičnoj otopini transformirao u smeđi pri čemu je nastala smjesa s plavim kristalima.

##### Oktamolibat **O4-a**

U čašu od 200 mL dodano je 80 mL acetonitrila, čaša je zaštićena od svjetla te je dodan  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  (0,650 g, 1,992 mmol). Kada se veći dio  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  otopio dodan je **H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>** (0,050 g, 0,194 mmol), te je čaša začepljena parafilmom i stavljena na tresilicu 3 sata (200

rpm). Sljedeći dan je smjesa produkata odfiltrirana, a filtrat zaštićen od svjetla ostavljen da polako isparava. Nakon 10 dana uočen je plavi talog koji je odfiltriran, a filtrat je ponovno ostavljen da polako isparava. Nakon nekoliko tjedana odfiltrirana je smjesa produkata iz koje je izoliran narančasti kristal oktamolibdata **O4-a**.



Slika D53. IR spektar oktamolibdata **O4-a**

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Nikol Bebić

Datum rođenja: 10. studenoga 1994.

Mjesto rođenja: Hannover, Savezna Republika Njemačka

### Obrazovanje

2001–2009 Osnovna škola Ivane Brlić-Mažuranić, Humac

2009–2013 Srednja škola Gimnazija Ljubuški

2013–2018 Preddiplomski studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015 Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2016 Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2017 Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2019 Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. N. Bebić, E. Topić, V. Vrdoljak, *Sinteza i karakterizacija koordinacijskih polimera dioksomolibdena(VI) s hidrazonskim ligandima*, 6. simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019, Zbornik radova str. 57.