

Strukturalna raznolikost kompleksnih spojeva molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima - od diskretnih do metalosupramolekulskih i polioksometalatnih struktura

Mandarić, Mirna

Doctoral thesis / Disertacija

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:712316>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-18**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Mirna Mandarić

**Strukturalna raznolikost i transformacije
koordinacijskih spojeva molibdena(VI) s
hidrazonskim ligandima – od diskretnih do
metalosupramolekulskih i polioksometalnih
struktura**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Zagreb, 2022.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Mirna Mandarić

**Structural diversity and transformations of
molybdenum(VI) coordination compounds with
hydrazone ligands – from
discrete to metallosupramolecular and
polyoxometalate structures**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Zagreb, 2022.

Ova disertacija izrađena je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, pod vodstvom prof. dr. sc. Višnje Vrdoljak, u sklopu Poslijediplomskog sveučilišnog studija Kemija na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te u sklopu HRZZ projekta (IP-2016-06-4221) pod nazivom Metalosupramolekulske strukture i anorgansko-organski polioksometaladni hibridi (voditelj prof. dr. sc. V. Vrdoljak). Doktorska disertacija financirana je iz „Projekta razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ Hrvatske zaklade za znanost koji je financirala Europska unija iz Europskog socijalnog fonda.

Zahvale

Prve osobe koje želim spomenuti u ovoj disertaciji, bez kojih ne bi bilo niti rezultata opisanih na stranicama niže je moja obitelj. HVALA VAM na svakom obliku pomoći, od riječi, djela, savjeta...ali najviše od svega ljubavi i potpore koju ste mi davali. Mama, tata, Mislave, ovo je naš zajednički uspjeh!

Sljedeća osoba koja je jednako bitna za ovaj cjelokupni uspjeh je moja mentorica Višnja Vrdoljak. Titula je namjerno izostavljena zbog toga što je prvenstveno bila osoba koja je bila puna razumjevanja, savjeta, lijepih i toplih riječi kada je bilo najpotrebnije. Nakon toga u aspektu školovanja želim Vam zahvaliti što ste u svakom obliku pomoći Vi zaslužni šta sam ovo privela kraju. Veliko Vam hvala!

Riječ obitelj moram proširiti na tetke, kiku, ujnu, kumove, sestrične i bratića. Tko me poznaje zna što mi obitelj predstavlja i koliko mi njihove riječi i potpora znače. Hvala vam što znam koliko ste ponosni i šta se uvijek veselite mom uspjehu.

Ova bi zahvala bila veća od disertacije da idem pojedinačno navoditi svakoga tko je ostavio trag u mom životu tijekom izrade doktorata, ali ne bi bilo niti u redu da vas ne spomenem. Ana, Kjerin, Sović, Radman, Zlatan, Nea, Juraj, Zoe, Danijela, Mihelec, David, Marko, Nikola hvala Vam što ste prvenstveno bili prijatelji, a tek nakon toga kolege!

Dat ću si to pravo da istaknem Dinu i Edija, moji dečki iz labosa, ali samo da „otpjevamo“
zadnji stih ...*ajme meni što me snađe, di baš takav mene nađe...*

Veliko hvala mojoj drugoj, ne manje bitnoj, obitelji...Copak, Filip, Jakov i Tea jednostavno ste ušli u moj život i ostavili TRAG.

Hvala Ljubici na svoj pomoći u laboratoriji, ali najviše na svim razgovorima i savjetima. Ljubić moći ćeš ti i bez mene!

Škola mi nikada nije bila najdraža, ali održala sam svoje obećanje: „*Školovat ću se dok se ne udam*“.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XIII
ABSTRACT	XV
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Hidrazonski ligandi.....	3
2.1.1. <i>Sinteza hidrazona.....</i>	<i>4</i>
2.1.2. <i>Tautomerija i izomerija hidrazona</i>	<i>5</i>
2.1.3. <i>Hidrazoni kao ligandi</i>	<i>7</i>
2.2. Koordinacijski spojevi molibdena(VI)	11
2.2.1. <i>Hidrazonski kompleksi molibdena(VI).....</i>	<i>13</i>
2.3. Koordinacijski polimeri.....	15
2.3.1. <i>Građevni blokovi.....</i>	<i>16</i>
2.3.2. <i>Dimenzionalnost i motivi</i>	<i>18</i>
2.3.3. <i>Koordinacijski polimeri prijelaznih metala i njihove strukturne transformacije</i>	<i>19</i>
2.4. Hibridni polioksometalati (POM).....	23
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. Materijali i metode.....	31
3.1.1. <i>Termogravimetrijska analiza</i>	<i>31</i>
3.1.2. <i>Razlikovno pretražna kalorimetrija</i>	<i>32</i>
3.1.3. <i>Infracrvena spektroskopija</i>	<i>32</i>
3.1.4. <i>Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije</i>	<i>32</i>
3.1.5. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.....</i>	<i>32</i>
3.1.6. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....</i>	<i>33</i>
3.1.7. <i>Elementna analiza.....</i>	<i>33</i>
3.1.8. <i>Katalitička istraživanja.....</i>	<i>33</i>
3.1.9. <i>Biološka istraživanja.....</i>	<i>33</i>
3.2. Sinteza	34
3.2.1. <i>Priprava ishodnih spojeva</i>	<i>34</i>
3.2.2. <i>Priprava i strukturne transformacije diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera s nikotinhidrazonskim ligandima.....</i>	<i>35</i>
3.2.3. <i>Priprava soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s izonikotinhidrazonskim ligandima</i>	<i>37</i>
3.2.3.1. <i>Priprava soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂3OMeSIH.....</i>	<i>37</i>

3.2.3.2.	<i>Priprava soli, solvata, diskretnih spojeva i koordinacijskih polimera s 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂4OMeSIH</i>	41
3.2.4.	<i>Priprava organsko-anorganskih polioksometalatnih hibrida s izonikotin- i nikotinhidrazonskim ligandima</i>	48
3.2.4.1.	<i>Priprava organsko-anorganskih polioksometalatnih hibrida s izonikotinhidrazonskim ligandima</i>	48
3.2.4.2.	<i>Priprava organsko-anorganskih polioksometalatnih hibrida s nikotinhidrazonskim ligandima</i>	50
3.2.5.	<i>Priprava metalosupramolekulskih struktura s izonikotin- i nikotinhidrazonskim ligandima te 2- i 4- aminobenzhidrazonskim ligandima</i>	55
3.2.5.1.	<i>Priprava metalosupramolekulskih struktura s 5-metoksisalicilald izonikotin- i nikotinhidrazonskim ligandima te 2- i 4- aminobenzhidrazonskim ligandima</i>	55
3.2.5.2.	<i>Priprava supramolekulskih struktura s 2,5-dihidroksibenzaldehid i izonikotin- i nikotinhidrazonskim ligandima te 2- i 4- aminobenzhidrazonskim ligandima</i>	58
§ 4.	REZULTATI I RASPRAVA	63
4.1.	Dizajn, sinteza, karakterizacija i strukturne transformacije diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera	65
4.1.1.	<i>Sinteza, strukturne transformacije i karakterizacija diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera s nikotinhidrazonskim ligandima</i>	65
4.1.1.1.	<i>Sinteza i strukturne transformacije diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera s nikotinhidrazonskim ligandima</i>	65
4.1.1.2.	<i>Karakterizacija diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera s nikotinhidrazonskim ligandima</i>	72
4.2.	Dizajn, sinteza i karakterizacija soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva	79
4.2.1.	<i>Sinteza, strukturne transformacije i karakterizacija soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂3OMeSIH</i>	79
4.2.1.1.	<i>Sinteza i strukturne transformacije soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂3OMeSIH</i>	79
4.2.1.2.	<i>Karakterizacija soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂3OMeSIH</i>	86
4.2.2.	<i>Sinteza, strukturne transformacije i karakterizacija soli, solvata, diskretnih spojeva i koordinacijskih polimera s 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂4OMeSIH</i>	97
4.2.2.1.	<i>Sinteza i strukturne transformacije soli, solvata, diskretnih spojeva i koordinacijskih polimera s 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂4OMeSIH</i>	97
4.2.2.2.	<i>Karakterizacija soli, solvata, diskretnih spojeva i koordinacijskih polimera s 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂4OMeSIH</i>	105
4.3.	Dizajn, sinteza i karakterizacija organsko-anorganskih polioksometalatnih hibrida	115
4.3.1.	<i>Sinteza i karakterizacija organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s izonikotinskim hidrazonima</i>	115
4.3.1.1.	<i>Sinteza organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s izonikotinskim hidrazonima</i>	115

4.3.1.2.	<i>Karakterizacija organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s izonikotinskim hidrazonima</i>	118
4.3.2.	<i>Sinteza i karakterizacija organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s nikotinskim hidrazonima</i>	131
4.3.2.1.	<i>Sinteza organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s nikotinskim hidrazonima</i>	131
4.3.2.2.	<i>Karakterizacija organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s nikotinskim hidrazonima</i>	134
4.4.	Dizajn, sinteza i karakterizacija supramolekulskih struktura s obzirom na utjecaj supstituenta na ligandu	143
4.4.1.	<i>Sinteza i karakterizacija supramolekulskih struktura s 5-metoksisalicilaldehidima i različitim hidrazidima</i>	143
4.4.1.1.	<i>Sinteza supramolekulskih struktura s 5-metoksisalicilaldehidima i različitim hidrazidima</i>	143
4.4.1.2.	<i>Karakterizacija supramolekulskih struktura s 5-metoksisalicilaldehidom i različitim hidrazidima</i>	146
4.4.2.	<i>Sinteza i karakterizacija supramolekulskih struktura s 2,5-dihidroksibenzaldehid i različitim hidrazidima</i>	151
4.4.2.1.	<i>Sinteza supramolekulskih struktura s 2,5-dihidroksibenzaldehid i različitim hidrazidima</i>	151
4.4.2.2.	<i>Karakterizacija supramolekulskih struktura s 2,5-dihidroksibenzaldehid i različitim hidrazidima</i>	154
§ 5.	ZAKLJUČAK	165
§ 6.	POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	169
§ 7.	LITERATURNI IZVORI	171
§ 8.	DODATAK	XVII
8.1.	Dizajn, sinteza, karakterizacija i strukturne transformacije diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera s nikotinhidrazonskim ligandima	xvii
8.2.	Dizajn, sinteza i karakterizacija soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom	xxvi
8.3.	Dizajn, sinteza i karakterizacija soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom	xxxi
8.4.	Dizajn, sinteza i karakterizacija organsko-anorganskih polioksometalatnih hibrida s izonikotin hidrazonskim ligandima	xxxix
8.5.	Dizajn, sinteza i karakterizacija organsko-anorganskih polioksometalatnih hibrida s nikotin hidrazonskim ligandima	xlii
8.6.	Dizajn, sinteza i karakterizacija supramolekulskih struktura s 5-metoksisalicilaldehidima i različitim hidrazidima	xlvi
8.7.	Dizajn, sinteza i karakterizacija supramolekulskih struktura s 2,5-dihidroksibenzaldehid i različitim hidrazidima	xlix
§ 9.	ŽIVOTOPIS	LIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

STRUKTURNA RAZNOLIKOST I TRANSFORMACIJE KOORDINACIJSKIH SPOJEVA MOLIBDENA(VI) S HIDRAZONSKIM LIGANDIMA – OD DISKRETNIH DO METALOSUPRAMOLEKULSKIH I POLIOKSOMETALATNIH STRUKTURA

Mirna Mandarić
Horvatovac 102a, Zagreb, 10000

Ova doktorska disertacija temelji se na istraživanju (i) diskretnih i metalocikličkih spojeva, koordinacijskih polimera Mo^{VI} s nikotinhidrazonskim ligandima, (ii) soli, solvata i kokristala koordinacijskih spojeva Mo^{VI} s izonikotinhidrazonskim ligandima, (iii) organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida, i konačno (iv) metalosupramolekulskih spojeva temeljenih na različitim supstituentima i hidrazidnim komponentama liganda. Opisani su čimbenici koji utječu na njihovo nastajanje, specifični uvjeti pri kojima dolazi do nastajanja različitih izomera ili polimorfa kao i strukturne transformacije u čvrstom stanju i u otopini. Naglasak je dan na strukturnu raznolikost navedenih spojeva s obzirom na (i) protonaciju i deprotonaciju liganda, (ii) kristalizaciju različitih polimorfa; (iii) zamjenu liganada; (iv) procese samoudruživanja i kristalni rast; (v) reakcije transmetalacije i (vi) zamjene aniona. Dobiveno je 64 novih spojeva te su karakterizirani na temelju kemijske analize, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku te spektroskopskim i termičkim metodama, a 55 spojeva identificirano je na temelju difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

(175+lvi stranica, 112 slika, 18 tablica, 88 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: hidrazoni, koordinacijski spojevi, polioksomolibdatni hibridi, polimorfi, sinteza, strukturne transformacije.

Mentor: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Rad prihvaćen: 12. prosinca 2022.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović
2. prof. dr. sc. Predrag Novak.
3. dr. sc. Ana Šantić, v. zn. sur.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

STRUCTURAL DIVERSITY AND TRANSFORMATIONS OF MOLYBDENUM(VI) COORDINATION COMPOUNDS WITH HYDRAZONIC LIGANDS – FROM DISCRETE TO METALLOSUPRAMOLECULAR AND POLYOXOMETALATE STRUCTURES

Mirna Mandarić
Horvatovac 102a, Zagreb, 10000

This doctoral thesis is based on the research of (i) Mo^{VI} discrete, metallocyclic compounds and coordination polymers with nicotinic hydrazone ligands, (ii) salts, solvates, and co-crystals of Mo^{VI} coordination compounds with isonicotinhydrazone ligands, (iii) organic-inorganic polyoxomolybdate hybrids, and finally (iv) metallosupramolecular architectures based on different ligand substituents and hydrazide components. The factors that influence their formation, specific conditions that lead to the formation of different isomers or polymorphs, as well as structural transformations in the solid state and solution, are described. Emphasis is given on the structural diversity concerning (i) the ligand protonation and deprotonation, (ii) crystallization of different polymorphs, (iii) substitutions of ligands, (iv) processes of self-association and crystal growth, (v) transmetalation reactions and (vi) anion exchange. 64 new compounds were obtained and characterized by chemical analysis, powder X-ray diffraction, spectroscopic and thermal methods, and 55 monocrystalline samples were identified by the single crystal X-ray diffraction method.

(175+lvi pages, 112 figures, 18 tables, 88 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: hydrazine, coordination compounds, polyoxomolybdate hybrids, polymorphs, synthesis, structural transformations.

Supervisor: Dr. Višnja Vrdoljak, Professor

Thesis accepted: the 12th of December, 2022

Reviewers:

1. Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Professor
2. Dr. Predrag Novak, Professor
3. Dr. Ana Šantić, Senior Research Associate

§ 1. UVOD

Metalosupramolekulska kemija je u središtu interesa brojnih istraživanja s ciljem dobivanja novih kristalnih funkcionalnih materijala radi njihovih zanimljivih fizikalnih i kemijskih svojstava. Omogućuje nebrojene mogućnosti u dizajnu i sintezi te su u središtu pažnje spojevi složenih struktura s obzirom na njihova zanimljiva senzorska, magnetska, optička i katalitička svojstva.^{1,2} Područje intenzivnog proučavanja odnosi se i na kontrolu nastajanja njihovih različitih izomernih i polimorfnih formi.^{3,4} Tu posebice dolaze do izražaja dva područja: supramolekulski koordinacijski kompleksi (SCC) i metalo-organske mreže (MOF).

Dizajniranje i raznolikost koordinacijskih polimera željenih struktura i svojstava kreće odabirom iona metala koji se nazivaju spojnice (engl. *connectors*), te odabirom premošćujućih liganada koji mogu poslužiti kao poveznice (engl. *linkers*). Koordinacijski broj i preferirana geometrija metala, kao i dentantnost te razgranatost liganda uveliko određuju vrstu koordinacijskog polimera. Njihovim povezivanjem koordinacijskim vezama i ostalim slabim interakcijama mogu nastati beskonačne jedno-, dvo- i trodimenzijske strukture.⁵ Proučavaju se kako zbog njihove atraktivne strukture tako i zbog svoje potencijalne primjene.^{6,7} Postupci njihove pripreme uglavnom podrazumijevaju uobičajenu sintezu u otopini. Dodatna mogućnost nastajanja različitih struktura te vrste spojeva je transformacijom već priređenih kompleksnih spojeva u otopini ili u čvrstom stanju.^{8,9} Reakcije u čvrstom stanju nude jedinstvenu priliku za sintezu složenih molekula s nevjerojatnom regio- i stereospecifičnošću koju je inače teško postići konvencionalnim metodama.¹⁰ Priprava metalosupramolekulskih spojeva reakcijama transmetalacije najmanje je istražena budući da mora doći do pucanja svih koordinacijskih veza ostvarenih između metala i donornih atoma polidentatnog liganda te do nastajanja novih veza s drugim metalom.¹¹

Polioksoetalati (POM) predstavljaju važnu skupinu oksoklastera, koji u svom sastavu obično sadrže prijelazne metale u visokim oksidacijskim stanjima (npr. V, Mo i W).¹² Ako je njihova struktura građena od samo okso vrste jednog metala tada spadaju u izopolianione. Dva su načina funkcionalizacije POM-ova, jedan je organskim ili metalo-organskim kationom što rezultira nastajanjem anorgansko-organskih hibrida, a drugi je zamjenom okso atoma POM-a organskom molekulom.^{13,14} Takva funkcionalizacija POM-ova s kompleksima prijelaznih metala vrlo je važna budući da omogućuje fino podešavanje njihovih elektronskih,

elektrokemijskih i kiselinsko-baznih svojstava i na taj način čini ih primjenjivim u različitim područjima od katalize do magnetokemije.

Nastajanje polioksomolibdatnih vrsta može se potaknuti zakiseljavanjem otopine koja sadrži $[\text{MoO}_4]^{2-}$ anion ili neutralizacijom otopine molibdenova trioksida.¹⁵ Jedan od svakako najinteresantnijih aspekata kemije polioksometalata je kontrola nastajanja jednog, određenog polioksometalatnog klustera u specifičnim reakcijskim i kristalizacijskim uvjetima. Bitni čimbenici koji utječu na njihovo nastajanje su temperatura, ionska jakost, koncentracija monomernog prekursora i pH vrijednost otopine.¹⁶

Transformacije u čvrstom stanju izazvane vanjskim utjecajima posebno su interesantne ako se zbivaju u uzorku bez narušavanja jediničnog kristala (engl. *single-crystal-to-single-crystal*, SCSC). SCSC reakcije svojstvene su i koordinacijskim polimerima i metalo-organskim mrežama. Porozne strukture s kanalima i šupljinama u čvrstom stanju omogućuju manjim molekulama da ulaze i izlaze iz strukture bez njenog narušavanja. Takve transformacije moguće je provesti izlaganjem kristala parama otapala ili plinu, zamjenom ili uklanjanjem molekula otapala ili molekula gosta u strukturi spoja i to najčešće termički izazvanim reakcijama i fotokemijskim reakcijama.¹⁷ U nekim slučajevima otpuštanje ili vezanje malih molekula također uključuje i stvaranje ili pucanje kovalentnih veza.¹⁸

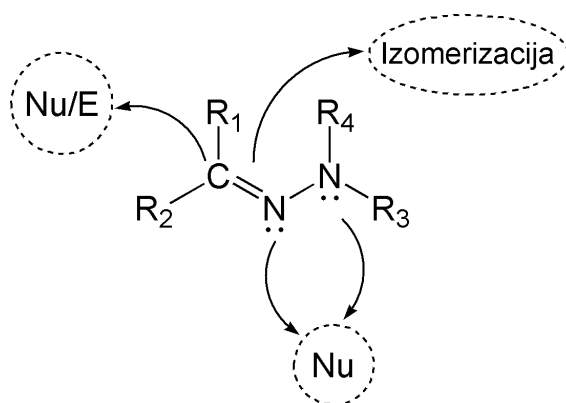
Za pripravu prethodno navedenih spojeva potrebno je odabrati ligande čije će funkcijske skupine omogućiti nastanak poroznih struktura. Isto tako, moraju imati više donornih skupina i biti stabilni u širem području pH vrijednosti kako bi mogle nastati soli polioksomolibdata. U tu svrhu do izražaja dolaze hidrazoni koji mogu imati različit stupanj protonacije, više donornih atoma i stabilnost u različitim sintetskim uvjetima.

Metalosupramolekulski i polioksometalatni hibridni materijali koji sadrže *cis*- MoO_2^{2+} jezgru i hidrazonske ligande još su vrlo nedovoljno istraženi. Budući da su značajni zbog potencijalne primjene, primjerice kao katalizatori, biološki važne molekule i dr., istraživanja njihove pripreme, svojstava i primjene mogu dati važna nova saznanja.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Hidrazonski ligandi

Hidrazoni su skupina organskih spojeva opće formule $R_1R_2C=NNR_3R_4$ (slika 1) koji u svom sastavu sadrže dva dušikova atoma (dušikovi atomi amino i imino skupine). Oba dušikova atoma su nukleofilna (Nu), međutim, dušik amino skupine je reaktivniji. Također, u svojoj strukturi sadrže $-C=N-$ skupinu, a u odgovarajućim uvjetima rotacijom oko dvostruke veze dolazi do nastajanja izomera. Ugljikov atom hidrazonske skupine može imati elektrofilna i nukleofilna svojstva. Svi navedeni motivi su odgovorni za kemijsku i biološku aktivnost ovih spojeva.¹⁹

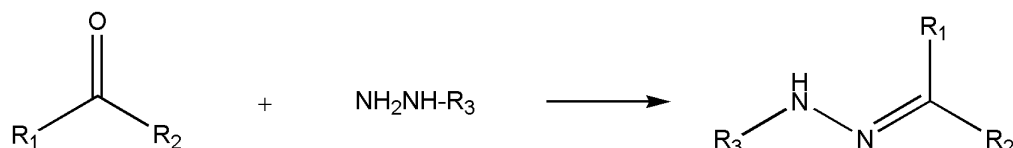


Slika 1. Shematski prikaz hidrazona sa strukturnim motivima.

Hidrazoni nalaze primjenu u organskoj²⁰ i supramolekularnoj sintezi,²¹ medicinskoj kemiji²² te u industriji. No, hidrazoni se koriste i u koordinacijskoj kemiji. Navedeni donorni atomi omogućavaju koordinaciju hidrazona na katione metala i to rezultira nastankom struktura različitih dimenzija (vidi odlomak 2.1.3). Razlog odabira hidrazona kao liganda može se pripisati jednostavnoj sintezi, postojanosti u širokom rasponu pH vrijednosti te jedinstvenim strukturnim svojstvima. Najčešće se hidrazonima i njihovim koordinacijskim spojevima istražuje biološka aktivnost kao i potencijalna primjena za razvoj novih lijekova.²³ Oni pokazuju antibakterijsku,²⁴ antifungicidnu,²⁵ antituberkuloznu,²⁶ anti-HIV,²⁷ antimalarijsku²⁸ i antitumorsku²⁹ aktivnost.

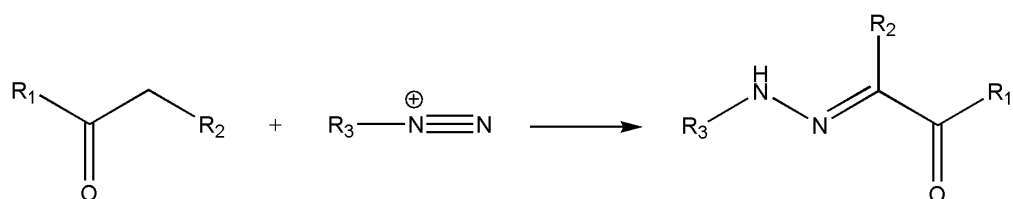
2.1.1. Sinteza hidrazona

Jedan od načina dobivanja hidrazona je reakcijom aldehida ili ketona s hidrazidom ili njegovim derivatima (slika 2).¹⁹ Mehanizam nastajanja dvostruke veze C=N ide u dva koraka. U prvom koraku nukleofilni dušikov atom amina napada elektrofilni ugljikov atom karbonilne skupine. Kao međuprodukt nastaje karbinolamin koji u drugom koraku uz nastajanje vode daje hidrazon. Drugi korak je sporiji, te određuje brzinu kemijske reakcije.



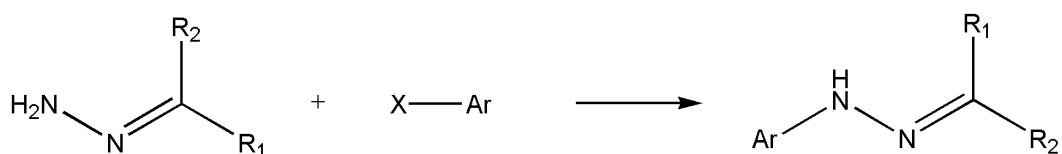
Slika 2. Dobivanje hidrazona reakcijom aldehida ili ketona s hidrazidima.

U reakcijama karbonilni spojevi s hidrazidima mogu reagirati u omjeru 1 : 1 ili 2 : 1 i posljedično tome mogu nastati hidrazoni ili azini. Osim navedene sinteze, hidrazone je moguće dobiti i drugim sintetskim putevima kao na primjer reakcija diazonijeve soli s β -keto esterom ili karboksilnom kiselinom, te se taj tip sinteze naziva još i Japp-Klingemannova reakcija (slika 3).¹⁹



Slika 3. Dobivanje hidrazona Japp-Klingemann-ovom reakcijom.

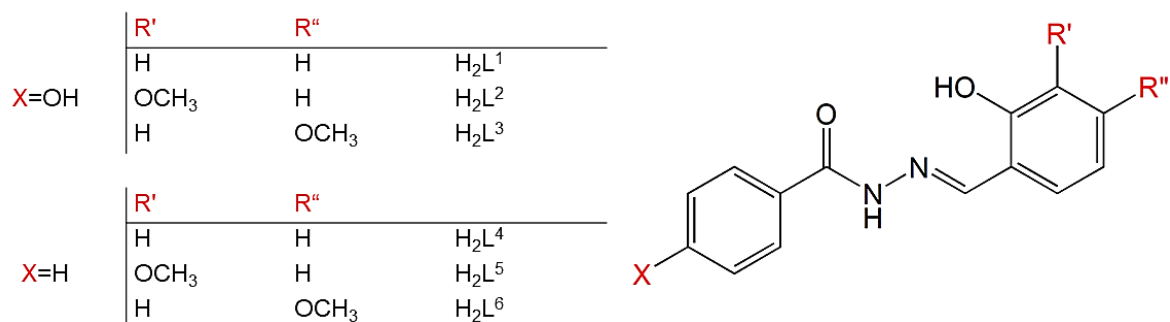
Na slici 4 je prikazan način sinteze hidrazona koji uključuje reakciju aril-halogenida s nesupstituiranim hidrazidom.¹⁹



Slika 4. Dobivanje hidrazona reakcijom aril-halogenida s nesupstituiranim hidrazidima.

Hidrazoni dobiveni iz aroilhidrazida najčešće se dobivaju koristeći ekvimolarne količine odgovarajućeg hidrazida i aldehida ili ketona u prikladnom otapalu kao što su metanol i etanol ili smjesa etanola i vode. Osim otopinske sinteze hidrazoni se uspješno mogu pripraviti i

mehanokemijskom sintezom. Koristeći stehiometrijski odgovarajuće količine hidrazida (4-hidroksibenzhidrazida ili benzhidrazida) i aldehida (salicilaldehida, 3-metoksisalicilaldehida ili 4-metoksisalicilaldehida) u mehanokemijskim uvjetima dobiveni su ligandi prikazani na slici 5.³⁰

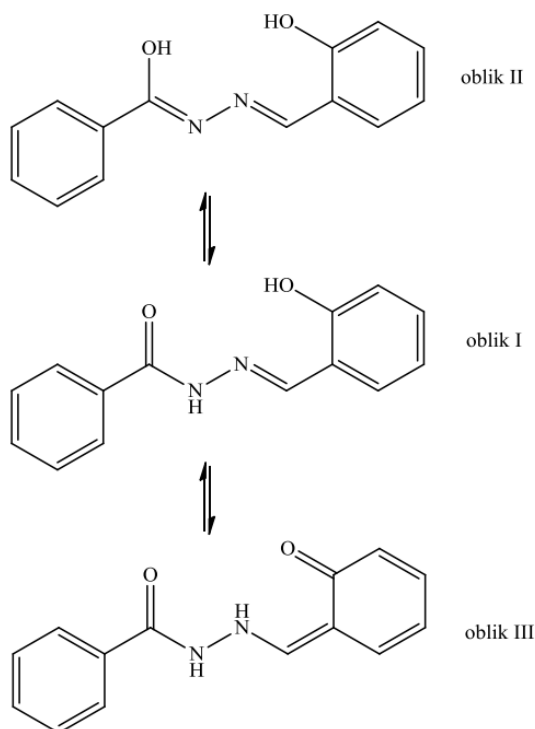


Slika 5. Strukture sintetiziranih hidrazonskih liganada.³⁰

2.1.2. Tautomerija i izomerija hidrazona

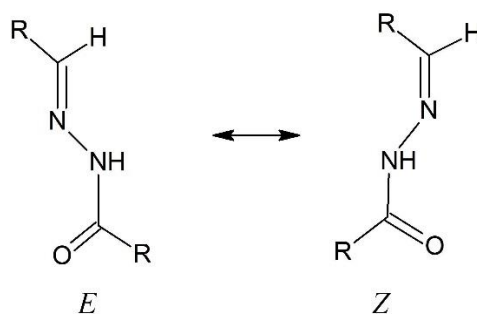
Hidrazoni u otopini mogu biti u tautomernim oblicima =N–N=C(OH)– ili =N–NH–(C=O)– ili mogu postojati kao izomeri u *E* ili *Z* formi. Navedeni ravnotežni procesi tautomerije i izomerije događaju se zbog iminske funkcijske skupine. Zbog različitih spektralnih svojstava tautomerni i izomerni oblici mogu se razlikovati na temelju njihovih ATR-IR, UV-Vis i NMR spektara.^{31,32}

Na slici 6 prikazani su keto-enolni tautomerni ravnotežni procesi u kojima mogu biti uključeni aroilhidrazoni. Ketoamin tautomer (oblik I) obično je najstabilniji oblik u otopini i u čvrstom stanju. Koordinacijom liganda na metalni centar prvo prethodi konverzija u enolni tautomer (oblik II), a potom deprotonacija. Treća moguća tautomerna forma (oblik III) aroilhidrazona prikazana na slici 6 moguća je ukoliko se hidroksilna skupina nalazi u *ortho* položaju obzirom na –C=N– vezu.



Slika 6. Mogući tautomerni oblici hidrazona.³²

Mogućnost E/Z izomerije (slika 7) potaknula je brojna istraživanja hidrazona kao molekularnih senzora pod utjecajem aktivacije UV zračenja ili kiselinsko-baznih uvjeta.

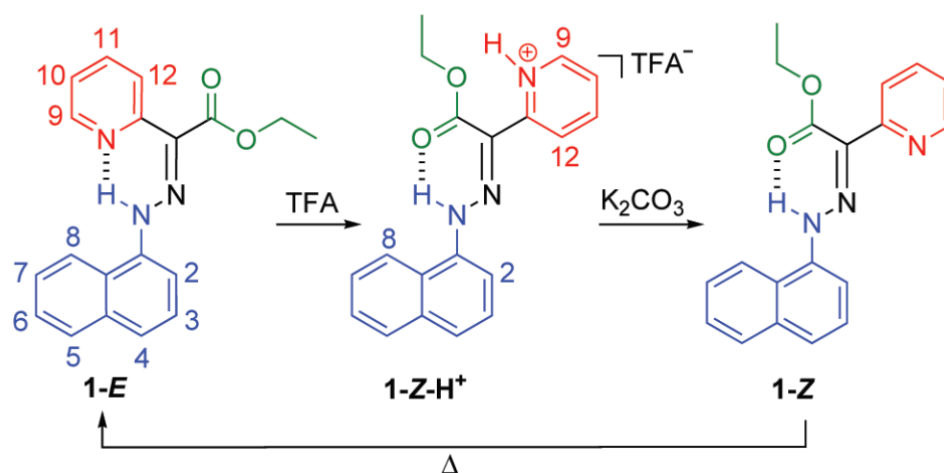


Slika 7. Shematski prikaz konformacijskih izomera hidrazonskog liganda.

Stabilizacija jednog od izomera intramolekulskim vodikovim vezama uvjetovana je odgovarajućim strukturnim obilježjima. To je primjerice postignuto kod piridin-2-karbaldehid 2-piridilhidrazona i piridin-2-karbaldehid 2-fenilhidrazona.³³

Također, ovisno o pH vrijednosti otopine, moguća je kemijski kontrolirana izomerija protonacijom hidrazona tj. "proton akceptorskog" dušikovog atoma u dijelu molekule kao što je piridinski prsten. Na slici 8 prikazana je izomerija hidrazona kod kojeg u otopini prvenstveno prevladava E izomer (97%) koji se može kvantitativno prevesti u Z-H⁺ TFA⁻ sol dodatkom

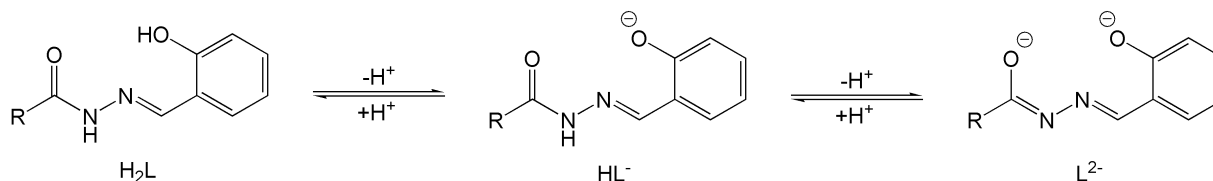
trifluoroctene kiseline. Zatim $Z\text{-H}^+$ TFA^- s bazom (kalijev karbonatom ili trietilaminom) daje "metastabilni" 1-Z izomer koji je u ravnoteži s E izomerom. Stajanjem pri sobnoj temperaturi 2 h uspostavlja se početni omjer E i Z izomera 97:3. Promjene konformacija mogu se pratiti spektroskopijom NMR. Primijećene su promjene u kemijskim pomacima hidrazonskog N-H protona dvaju izomera, te protona u piridinskom prstenu u navedenim izomerima.



Slika 8. Prikaz izomerije hidrazona kontrolirane trifluorocetnom kiselinom (TFA) i kalijevim karbonatom.³⁴

2.1.3. Hidrazoni kao ligandi

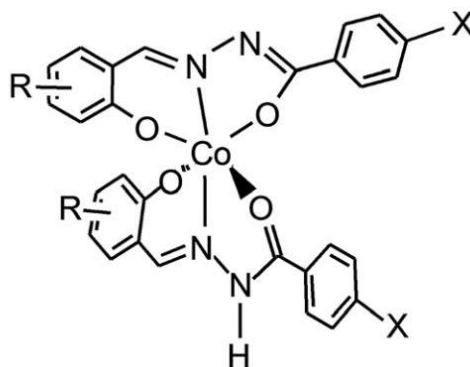
Zbog specifičnih svojstava hidrazona, primjerice mogućnosti uvođenja različitih supstituenata, njihove fleksibilnosti koja ovisi o strukturi hidrazona, te stabilnosti u širokom pH području, u literaturi je opisan velik broj koordinacijskih spojeva prijelaznih metala s hidrazonima. Posebice se ističu hidrazoni koji mogu imati različit stupanj protonacije (slika 9), više donornih atoma te su stabilni u različitim sintetskim uvjetima. Pri tome mogu nastati različiti diskretni koordinacijski spojevi, kao i metalosupramolekulski odnosno hibridni organsko-anorganski spojevi.



Slika 9. Reverzibilne deprotonacije hidrazonskih liganada.

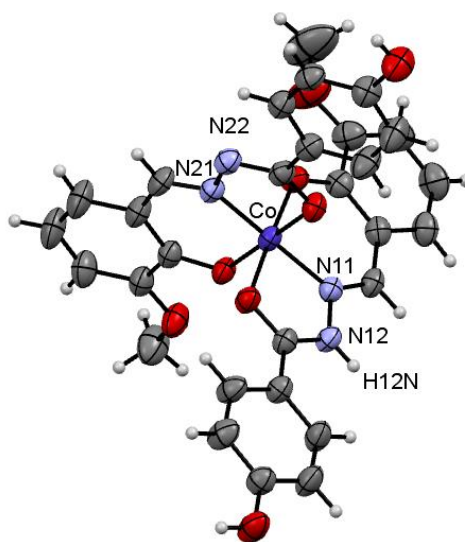
Aroilhidrazoni su najčešće koordinirani na ion prijelaznog metala kao potpuno deprotonirani ligandi. No, moguća je i koordinacija liganda različitog stupnja deprotonacije.

Kao primjer prikazani su mononuklearni kompleksi kobalta(III) opće formule $[\text{Co}(\text{HL}^{1-6})(\text{L}^{1-6})]$ (slika 10). Dobiveni su solvotermalnom sintezom u metanolu reakcijom tris(pentan-2,4-dionato)kobalta(III), $[\text{Co}(\text{acac})_3]$, s odgovarajućim hidrazonskim ligandom, H_2L^{1-6} prikazanim na slici 5 u odlomku 2.1.1, u omjeru 1 : 2.



Slika 10. Strukturna formula $[\text{Co}(\text{HL})(\text{L})]$.

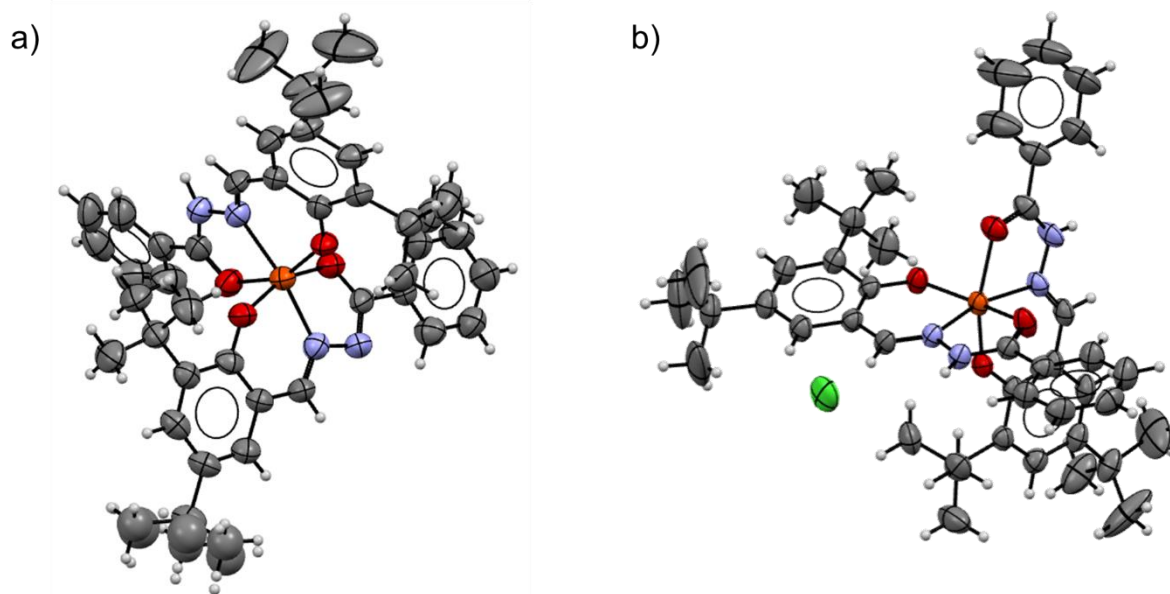
U dobivenim spojevima kobaltov(III) ion je oktaedarski kordiniran s dva tridentantna liganda preko O, N, O donornih atoma u HL^- formi i drugi u dvostruko deprotoniranoj L^{2-} formi. Na slici 11 prikazana je struktura jednog od dobivenih kompleksa.



Slika 11. Struktura kompleksa $[\text{Co}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)]$.³⁰

Reakcijom $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s hidrazonskim ligandom 3,5-di-*tert*-butilsaliciliden benzoilhidrazina (H_2L) u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 sintetizirana su dva kompleksa željeza(III). U prisutnosti baze (triethylamina) nastaje kompleks formule $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{L})] \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

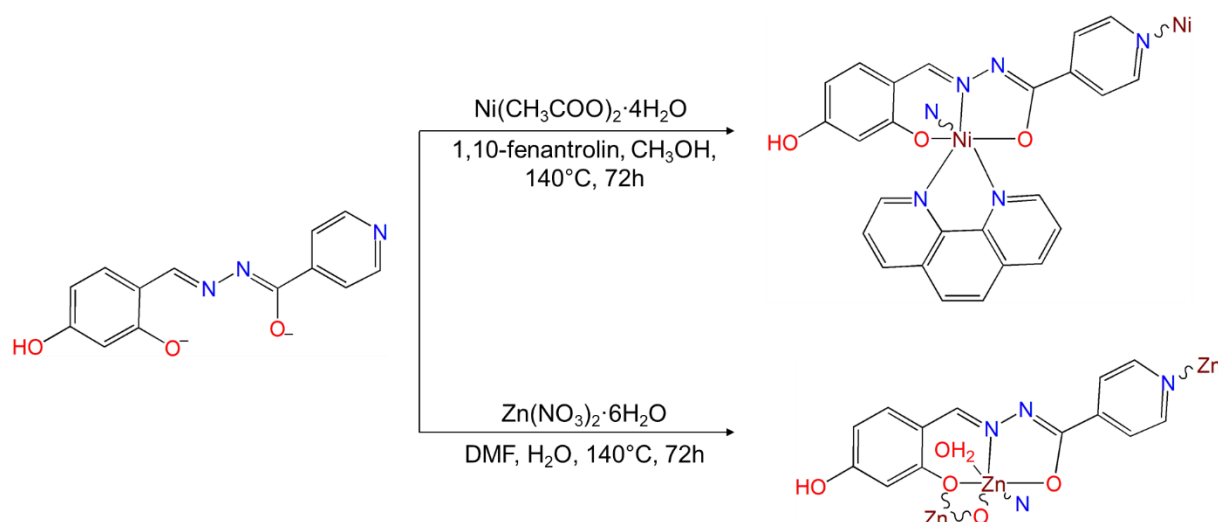
(slika 12a). Dva liganda, jedan u keto, drugi u enolnoj formi, vežu se tridentatno preko *O,N,O* donornih atoma tvoreći oktaedarsku geometriju oko metalnog centra. Analognim postupkom ali bez prisutnosti baze nastaje kompleksna sol $[\text{Fe}(\text{HL})_2]\text{Cl}\cdot 1,5\text{MeOH}\cdot 0,5\text{EtOH}$ (slika 12b) kod kojeg su oba liganda vezana na željezo(III) ion u keto formi.³⁵



Slika 12. Struktura kompleksa: a) $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{L})]\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ i b) $[\text{Fe}(\text{HL})_2]\text{Cl}\cdot 1,5\text{MeOH}\cdot 0,5\text{EtOH}$ pri čemu su radi jednostavnosti prikaza uklonjene molekule otapala.

Pretraživanjem kristalografske baze podataka s *O,N,O* donornim atomima hidrazonskih liganda može se zaključiti da su najviše istraženi koordinacijski polimeri s metalima *d* bloka (Zn, Cd, Ni, W, V, Mn, Mo), zatim metalima *p* bloka (Sn, Pb) te s lantanoidima (Dy, Gd).

Reakcijom *N'*-(2,4-dihidroksibenziliden)izonikotinhidrazida (H_2L) s odgovarajućim solima cinka i nikla sintetizirani su koordinacijski polimeri. Uvjeti sinteze dobivenih produkata prikazane su na slici 13.

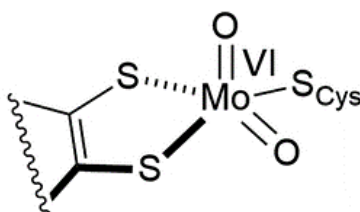


Slika 13. Prikaz sintetskih puteva dva koordinacijska polimera.

U jednodimenzijском cik-cak koordinacijskom polimeru nikla, $[\{\text{Ni}(\text{L})(\text{phen})\} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ (phen = 1,10-fenantrolin), nikel je oktaedarski koordiniran. Ligand je tridentatno koordiniran na metalni centar preko O, N, O donornih atoma u dvostruko deprotoniranoj formi, fenantrolin je didentatno vezan preko dvaju atoma dušika, a šesto koordinacijsko mjesto zauzima dušikov atom susjedne monomernе podjedinice. Kod koordinacijskog polimera $[\{\text{Zn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2\text{dmf}]_n$ (dmf = dimetilformamid), cink je oktaedarski koordiniran s tri kisikova atoma iz dva različita liganda, jednog dušikovog atoma u ekvatorijalnom položaju, te se u aksijalnim položajima vežu dušikov atom iz piridinskog dijela liganda i molekula vode.³⁶

2.2. Koordinacijski spojevi molibdena(VI)

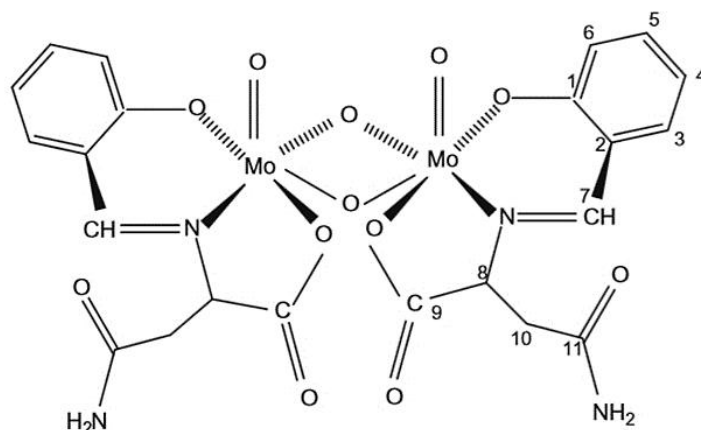
Molibden se može javljati u širokom rasponu oksidacijskih stanja, od +II do +VI. Najstabilnije oksidacijsko stanje molibdena je +VI, te posljedično i spojevi molibdena u tom oksidacijskom stanju su najbrojniji. Najčešći koordinacijski broj molibdena je šest pri čemu se najčešće nalazi u deformiranom oktaedarskom okruženju. Kao posljedica steričkih smetnji uzrokovanih veličinom liganada postoje i pentakoordinirani kompleksi molibdena(VI). Na slici 14 prikazan je strukturni prikaz pentakoordiniranog molibdena(VI) u aktivnom mjestu nitrat reduktaze.



Slika 14. Strukturni prikaz pentakoordiniranog kompleksa molibdena(VI) u aktivnom mjestu nitrat reduktaze.³⁷

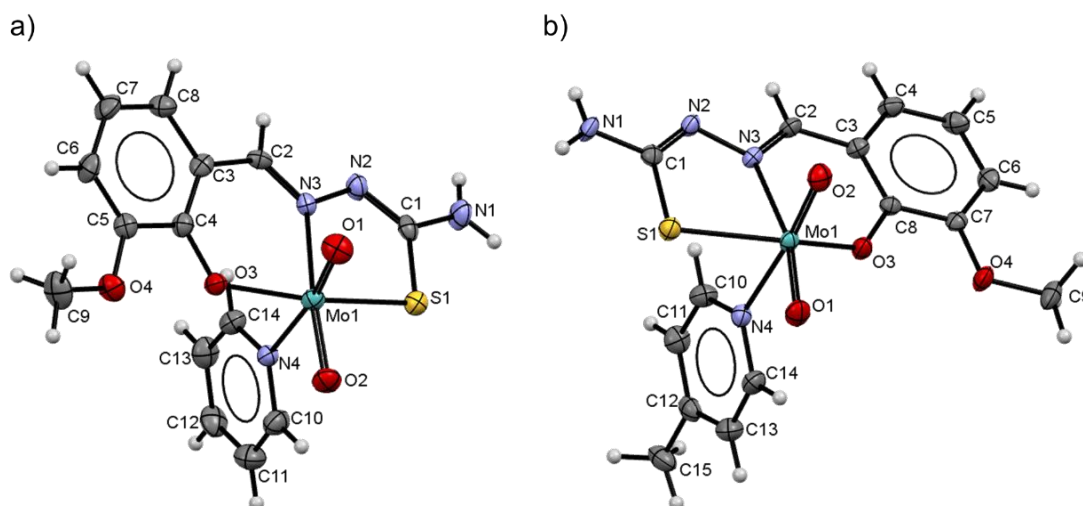
Pretraživanjem literature ustanovljeno je da je do sada poznat relativno mali broj strukturno karakteriziranih hidrazonskih metalosupramolekulskih koordinacijskih spojeva molibdena(VI). Razlog tome je velika tendencija nastajanja dinuklearnih i polinuklearnih spojeva koji su premošteni kisikovim atomima. Jednak trend je i s neutralnim hidrazonskim kompleksima gdje se na šesto koordinacijskom mjesto veže molekula otapala. U literaturi su nešto brojniji i to najviše karakteriziranih struktura je s izonikotin hidrazidom najvjerojatnije zbog toga što su najmanje steričke smetnje.

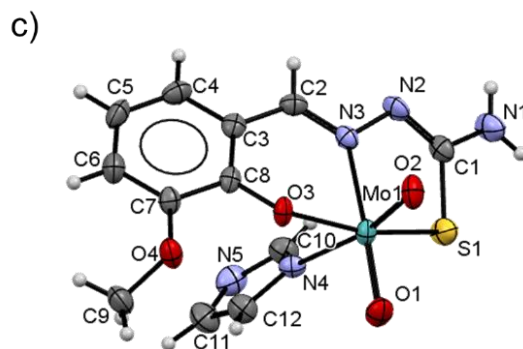
Kod većine spojeva kako bi se zadovoljila koordinacija dolazi do nastajanja dinuklearnih i polinuklearnih vrsta. Na slici 15 prikazan je dinuklearni kompleks molibdena(VI) kod kojeg su dva atoma molibdena premoštena kisikovim atomima.³⁸



Slika 15. Strukturni prikaz dinuklearnog kompleksa molibdena(VI).

U koordinacijskim spojevima molibden(VI) može sadržavati MoO_2^{2+} , MoO_3 i MoO^{4+} jezgre, a najčešće sadrži MoO_2^{2+} jezgru u kojoj su dva atoma kisika u *cis* položaju te ostvaruju kratke veze s molibdenom. Ostale četiri veze koje ostvaruje molibden znatno su dulje i zbog toga dolazi do već spomenutoga deformiranog oktaedarskog okruženja. Takvi kompleksi su najčešće tipa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{D})]$ gdje L predstavlja ligand, a D monodentatni ligand poput molekule alkohola. Poznati su mnogi mononuklearni kompleksi koji sadrže MoO_2^{2+} jezgru na koju su koordinirani tridentatni ligandi, a šesto koordinacijsko mjesto zauzima molekula otapala. Na slici 16 prikazane su neke vrste mononuklearnih kompleksa molibdena(VI).³⁹



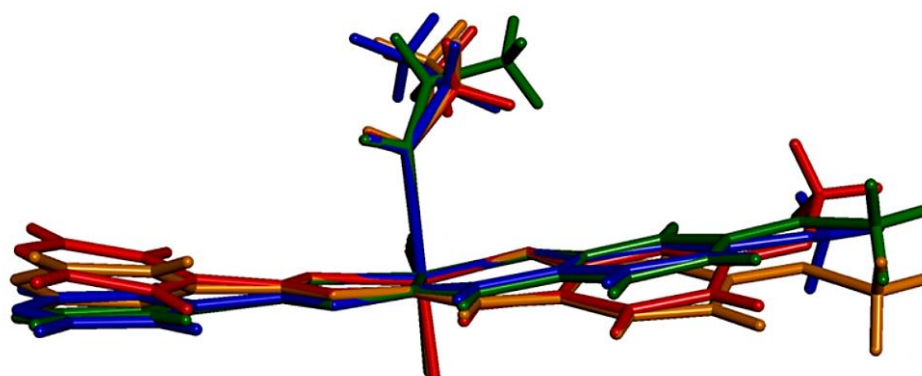


Slika 16. Strukture mononuklearnih kompleksa molibdena(VI): $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{py})]$ (py = piridin), $[\text{MoO}_2\text{L}(\gamma\text{-pic})]$ ($\gamma\text{-pic}$ = γ -pikolin) i $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{im})]$ (im = imidazol), L = 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehd tiosemikarbazon.

Molekule na šestom koordinacijskom mjestu relativno su labilno vezane te se mogu ukloniti ili izmijeniti s drugim ligandima pri relativno blagim uvjetima. To svojstvo čini ovu klasu spojeva zanimljivima iz perspektive katalitičkih istraživanja. Kompleksi tipa $[\text{MoO}_2(\text{L})_n]$ najčešće predstavljaju polimerne komplekse u kojem se polimerizacija ostvaruje putem $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$ interakcija. Takvi spojevi nastaju koordinacijom jednog oksokompleksa molibdena preko atoma kisika na molibden susjedne molekule.⁴⁰

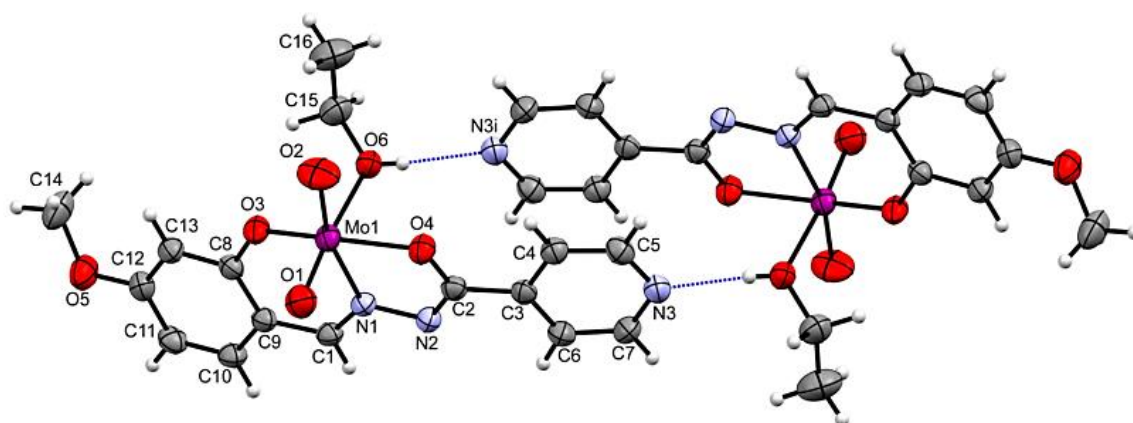
2.2.1. Hidrazonski kompleksi molibdena(VI)

Kada je riječ o hidrazonima kao ligandu, najčešće dolazi do njihovog koordiniranja u dianionskom obliku, kao tridentatni ligandi. Reakcijom 4-metoksi-2-hidroksibenzaldehida derivata izonikotinhidrazida (H_2L) s dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI), $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ sintetizirani su mononuklearni kompleksi kod kojih je opažena pojava polimorfizma. Mononuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ kristalizira u tri polimorfna oblika (α , β i γ) ovisno o uvjetima reakcije i kristalizacije. Na slici 17 prikazane su razlike u molekulskoj strukturi polimorfa.⁴¹



Slika 17. Preklapanje molekula kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ (α (crveno), β (plavo), γ molekula 1 i 2 (zeleno i žuto)).

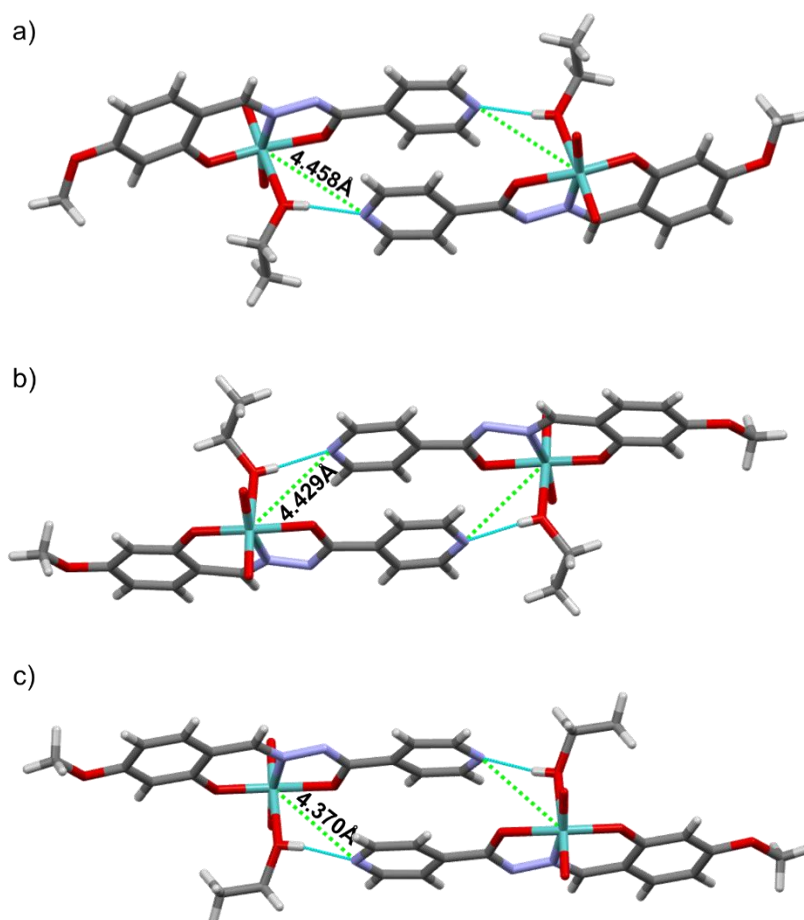
Ligand je koordiniran na MoO_2^{2+} jezgru u dvostruko deprotoniranoj formi preko O,N,O donorskih atoma (slika 18).



Slika 18. Prikaz okruženja molibdena(VI) u kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$.

Sva tri polimorfa su podvrgnuta mljevenjem u čvrstom stanju pri sobnoj temperaturi. Kristalični uzorci pri tome gube koordiniranu molekulu etanola. Uzročno im je smanjena kristaliničnost, te polimorfi β i γ prelaze u amorfnu tvar. Izlaganjem dobivenih uzoraka parama etanola dokazano je da je transformacija polimorf α reverzibilna te da prelazi u početni produkt, dok polimorf β i γ prelaze u koordinacijski polimer, $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$. Mononuklearni kompleksi podvrgnuti su i termički induciranim reakcija. Krajnjem produktu snimljen je difraktogram rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku (PXRD) te je potvrđeno da je dobiven koordinacijski polimer bez obzira iz kojeg polimorfa se krenulo. Nastanak polinuklearnog

produkta može se objasniti zbog kratke udaljenosti između atoma molibdena jednog monomera i atoma dušika susjednog monomera (slika 19).



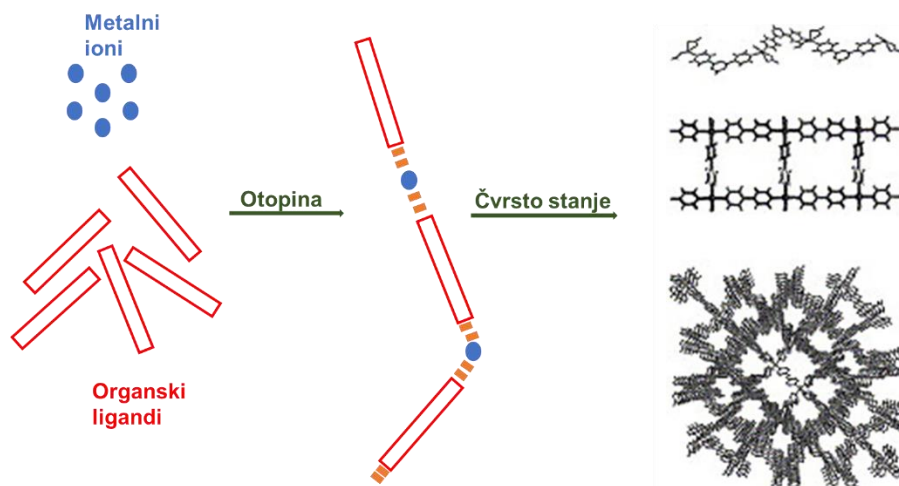
Slika 19. Prikaz najkraćih udaljenosti Mo \cdots N u polimorfima α (a), β (c), γ (d).

2.3. Koordinacijski polimeri

U posljednjim desetljećima intenzivirala su se istraživanja pripreve i svojstava metal-organskih mreža (MOF) i supramolekulskih koordinacijskih kompleksa (SCC).⁴² To su koordinacijski spojevi u kojima se metalni centri ili anorganski klasteri, koji se nazivaju spojnice (engl. *connectors*), premošteni organskim ligandima, koji se nazivaju poveznice (engl. *linkers*). Samoudruživanjem građevnih blokova mogu nastati tzv. koordinacijski polimeri beskonačne jedno-, dvo- i trodimenzijske strukture (slika 20).⁵ Nastajanje koordinacijskog polimera prvenstveno je usmjereno koordinacijskim vezama. Koordinacijska veza nastaje doniranjem slobodnog elektronskog para liganda (Lewisova baza) metalnom kationu (Lewisova kiselina) i

elektrostatskim privlačenjem između pozitivno nabijenog metalnog iona i negativno polariziranog ili nabijenog donornog atoma liganda.⁴³

Ukoliko je njihova struktura uređena onda se nazivaju metal-organske mreže (MOF).

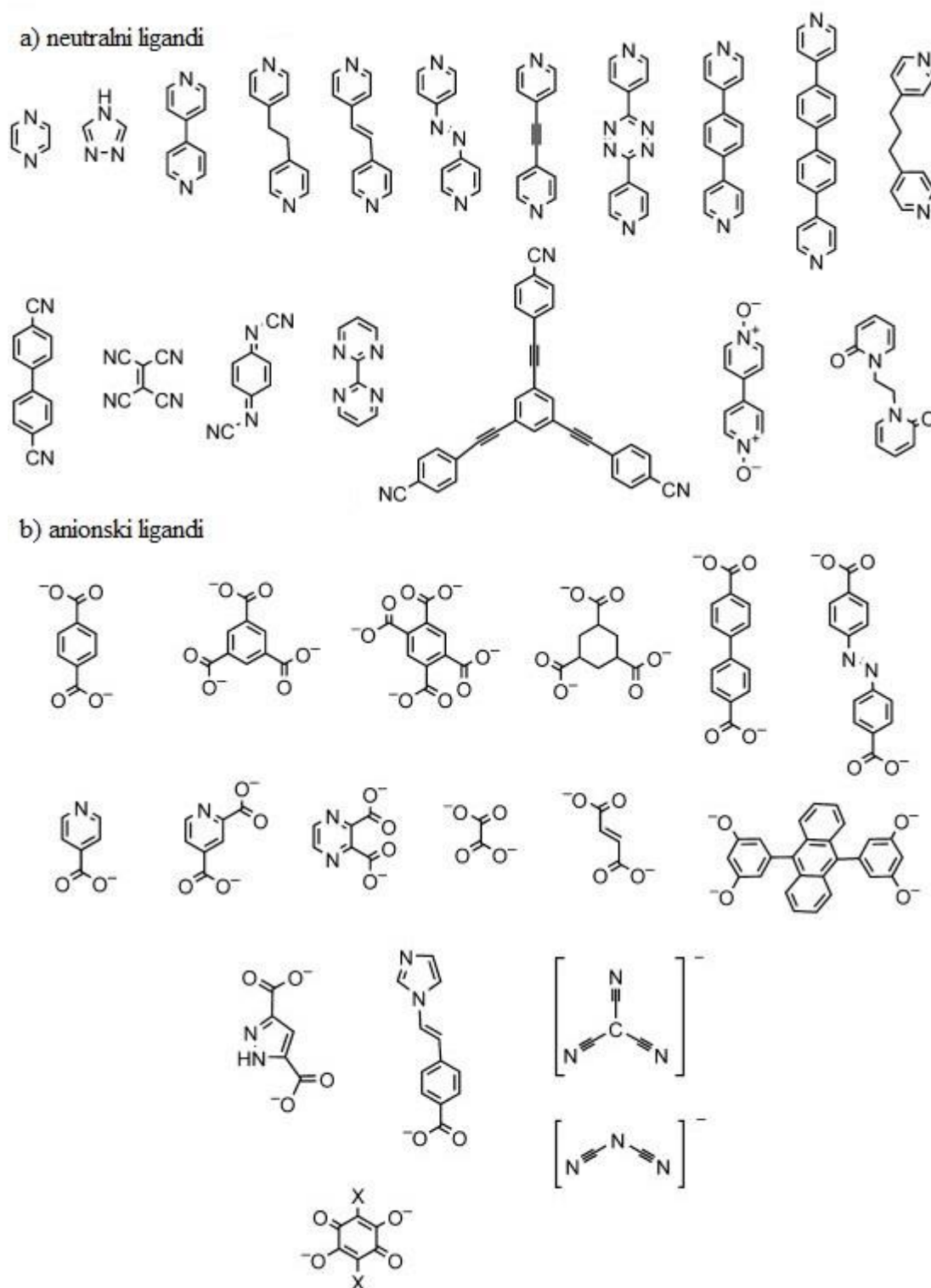


Slika 20. Nastajanje koordinacijskih polimera.^{44,45}

2.3.1. Građevni blokovi

Preferirana koordinacija metala, kao i dentatnost i razgranatost liganda uveliko utječu na strukturu koordinacijskog polimera. Pored njih se u strukturama mogu naći i drugi ligandi, molekule gosta te protuioni.

Ligandi djeluju kao premošćujuće organske skupine između metalnih centara. Molekule liganda su najčešće polidentatne, odnosno imaju najmanje dva donorna atoma i to najčešće *N*-, *O*- ili *S*-donore. Bitno svojstvo liganada je i njegov oblik, je li ligand rigidan ili ne, te udaljenost između funkcijskih skupina i funkcionalnost (prisutnost heteroatoma, aromatskih prstena...). Većina liganada koji se koriste u sintezama koordinacijskih polimera su neutralne molekule ili anioni (slika 21).⁴⁶



Slika 21. Primjeri liganada korištenih u sintezi koordinacijskih polimera.⁵

Raznolikost struktura koordinacijskih polimera uvjetovana je odabirom metala. Ovisi o njihovoj veličini, energiji stabilizacije polja liganda te o koordinacijskom i oksidacijskom broju.

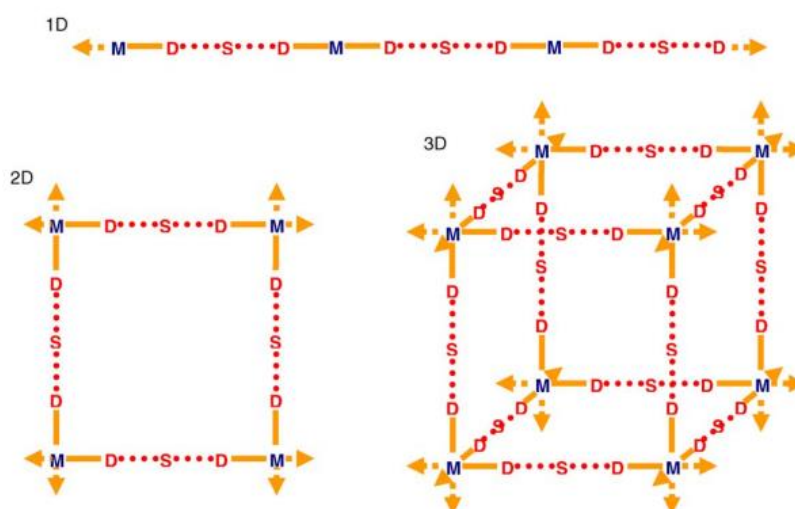
Najčešće se koriste ioni prijelaznih metala - ovisno o vrsti metala tj. odabiru koordinacijske geometrije mijenja se izgled spojnice, a uzročno i svojstva budućih materijala.

Ako su na središnji metalni ion koordinirani neutralni ligandi u strukturi su prisutni i protuioni. Oni mogu utjecati na okruženje metalnog centra, te samim time i na cjelokupnu strukturu povezujući se neveznim interakcijama ili mogu sudjelovati kao molekule gosta u šupljinama u strukturi.

Ako koordinacijski polimeri u kristalnim strukturama imaju kanale i šupljine oni mogu biti potencijalni katalizatori i sorbensi na što izravno utječe izbor molekule gosta koji bi trebao biti odgovarajuće veličine, hlapljivosti te pogodan za izmjene.⁵ Ključnu ulogu u konstrukciji visokoporoznih materijala imaju molekule otapala, koje djeluju kao molekule gosta, u slobodnom prostoru u strukturi. Također, molekule otapala mogu kokristalizirati povećavajući broj mogućih slabih interakcija u konačnom pakiranju u čvrstom stanju.

2.3.2. Dimenzionalnost i motivi

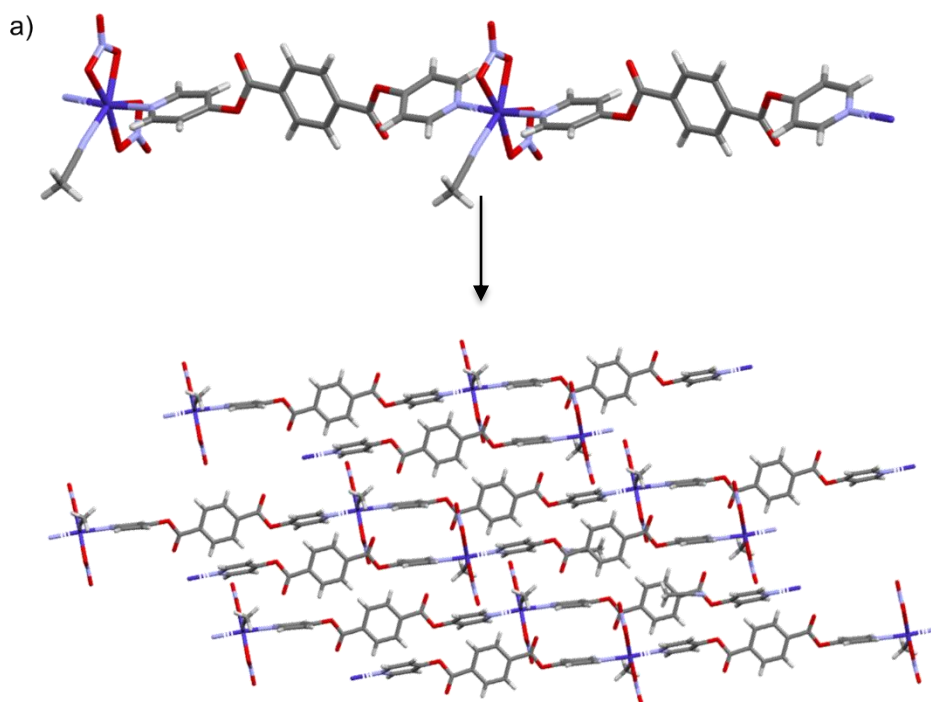
Koordinacijski polimeri mogu se protezati beskonačno u jednoj (1D), dvije (2D) ili tridimenzije (3D). Na slici 22 prikazani su primjeri najjednostavnijih načina povezivanja kojima se postiže izgradnja tri strukturalna tipa. Dimenzionalnost je najčešće određena metalnim centrima. Kod jednodimenzionalnih motiva metalni ion je koordiniran s dvije molekule liganda, te se metalni ion i ligand beskonačno izmjenjuju stvarajući lanac. Koordiniranjem tri ili četiri molekule liganda na metalni centar nastaju dvodimenzionalne strukture, a upotrebom metalnih iona većih koordinacijskih brojeva mogu se izgraditi trodimenzionalne strukture.⁴⁷

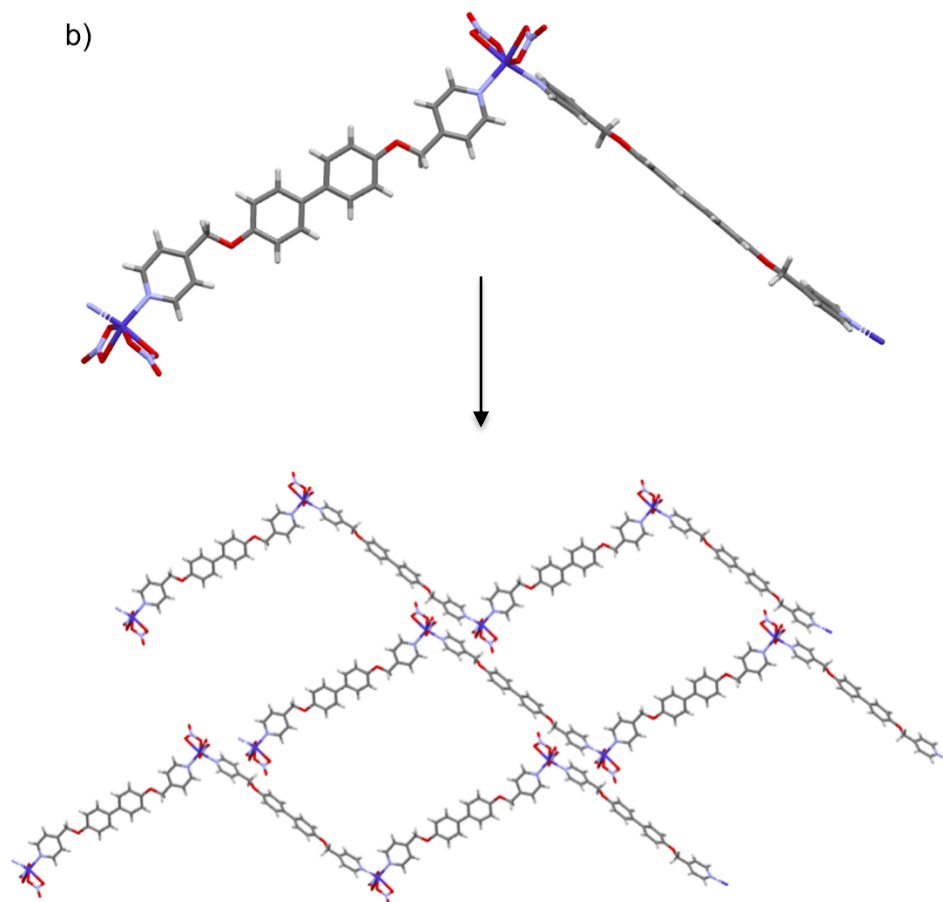


Slika 22. Shematski prikaz izgradnje tri strukturalna tipa koordinacijskih polimera (M – metalni ion, D – donorni atom liganda, S – razmaknica unutar liganda).⁴²

2.3.3. Koordinacijski polimeri prijelaznih metala i njihove strukturne transformacije

Kako se već prije spominjalo, česti primjeri su koordinacijski polimeri s polidentantnim ligandima koji sadrže piridinske skupine. Jedan takav primjer je dobiven reakcijom kobaltova(II) nitrata heksahidrata s ligandima bis(4-piridil)tereftalatom (L^2) i 4,4'-bis(piridin-4-ilmetoksi)bifenilom (L^5). Sintetizirani su jednostavni jednodimenzijski koordinacijski polimeri $[\{Co(L^2)(NO_3)_2(MeCN)\} \cdot MeCN]_n$ i $[Co(L^5)(NO_3)_2]_n$ (slika 23).⁴⁸



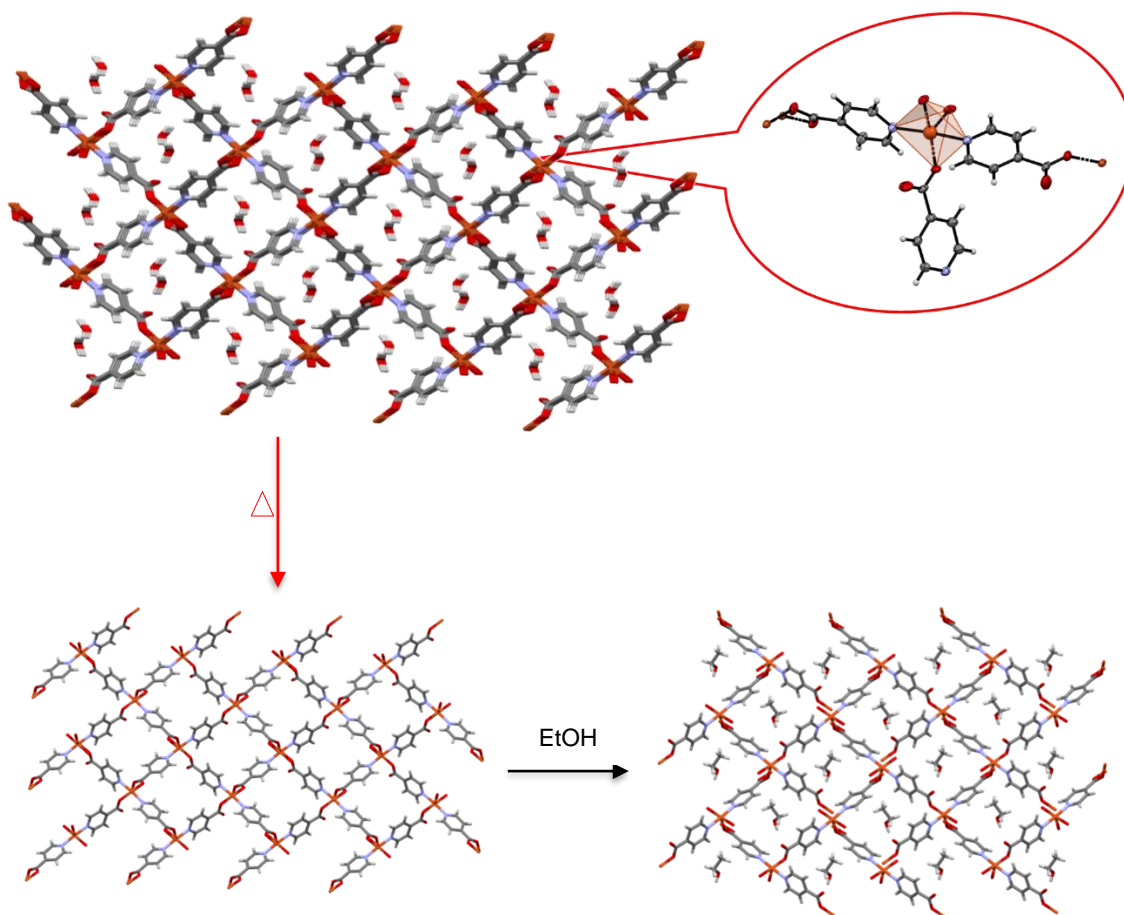


Slika 23. Prikaz polimernog lanca i njegovog pakiranja u: a) $[\{Co(L^2)(NO_3)_2(MeCN)\} \cdot MeCN]_n$; b) $[Co(L^5)(NO_3)_2]_n$.

U koordinacijskom polimeru $[\{Co(L^2)(NO_3)_2(MeCN)\} \cdot MeCN]_n$ su na kobaltov(II) ion vezana dva liganda u aksijalnom položaju preko dušikovog atoma iz piridinskog dijela liganda tvoreći tako linearni lanac, dok su u ekvatorijalnoj ravnini vezana dva nitratna iona didentatno preko kisikovih atoma te molekula acetonitrila. Geometrija oko metalnog centra je deformirana pentagonska bipiramida (slika 23a). Za razliku od prvog prikazanog polimera, na metalni centar u koordinacijskom polimeru $[Co(L^5)(NO_3)_2]_n$ nije vezana molekula otapala te su ligandi vezani u *cis* položaju zbog čega se lanac slaže u cik-cak motiv. Dva nitratna iona su također vezana didentatno na metalni centar preko kisikovih atoma što geometriju oko kobalta(II) čini deformiranom oktaedarskom (slika 23b).

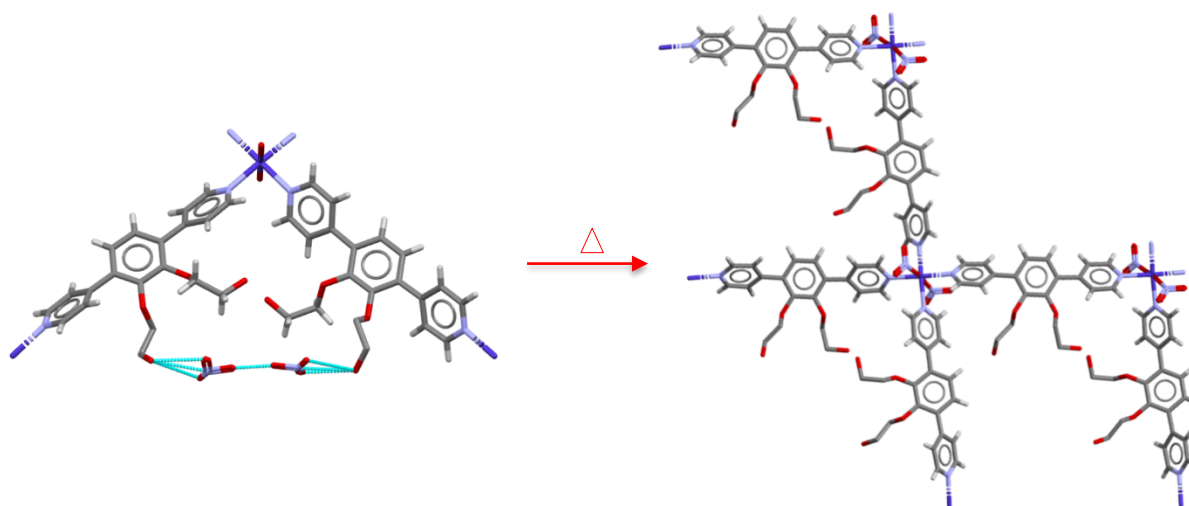
Zanimljiv primjer je porozni koordinacijski polimer koji je nastao reakcijom samoudruživanja Cu(II) iona i izonikotinatnog aniona (IN). U ekvatorijalnom položaju dva se liganda vežu monodetatno preko dušikova atoma izonikotinata, a dva preko kisikovog atoma karboksilne grupe. Peto koordinacijsko mjesto, u aksijalnom položaju, zauzima još jedan

kisikov atom karboksilne skupine. Geometrija oko bakrova atoma je kvadratno piramidalna (slika 24). Sintetiziran spoj $[\{\text{Cu}(\text{IN})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (IN = izonikotinat) u svojim kanalima ima molekulu vode. Zanimljivo je da je struktura toliko termički stabilna da kristali nakon uklanjanja molekule gosta zadržavaju kristaličnost te im se može riješiti struktura difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku (SCXRD). Reakcije u kojima se iz monokristalnog uzorka dobije monokristalni produkt nazivaju se SCSC (engl. *single-crystal-to-single-crystal*) reakcijama. Desolvatiran polimer, $[\text{Cu}(\text{IN})_2]_n$ istražen je i kao adsorbens. Tako se prilikom uranjanja kristala u smjesu etanola i pentana, te etanola i propan-1-ola dobiveni solvati te su iz obje smjese izolirani jedinični kristali $[\{\text{Cu}(\text{IN})_2\} \cdot \text{EtOH}]_n$ kojima je također bilo moguće odrediti molekulsku i kristalnu strukturu.⁴⁹



Slika 24. U prvom redu prikazan je koordinacijski polimer $[\{\text{Cu}(\text{IN})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ i desno uvećan prikaz Cu(II) iona okružen izonikotinatnim ligandom. Na donjem dijelu slike prikazana su pakiranja koordinacijskog polimera bez vode i s molekulama etanola.

Za razliku od predhodno prikazanog polimera, u primjeru koordinacijskog polimera $[\{\text{Co}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{L}=2,2'-((3,6\text{-di}(\text{piridin-4-il})\text{-}1,2\text{-fenilen})\text{bis}(\text{oksi}))\text{-bis}(\text{etanol}))$) ne dolazi do zamjene kristalizacijskog otapala nego dolazi do zamjene liganada na metalnom centru pri čemu se također očuva kristaličnost. Dvije molekule vode koordinirane su u aksijalnom položaju na metalni centar, dok su dva liganda didetatno vezana u ekvatorijalnom položaju preko dušikovih atoma piridilnih skupina. Dva nitratna iona vezana su za etilenglikolne skupine liganda vodikovom vezom (slika 25). Pri zagrijavanju jediničnih kristala, koordinirane molekule vode se uklanjaju te se nitratni ioni monodentatno, preko atoma kisika, vežu na metalni centar tvoreći $[\{\text{Co}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2\} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]_n$. Koordinacijski broj $\text{Co}(\text{II})$ atoma ostao je isti nakon transformacije, ali je došlo do promjene boje iz žute u rozu.⁵⁰



Slika 25. Dehidratacija i vezanje nitratnog aniona na $\text{Co}(\text{II})$. Molekule vode su izostavljene radi jednostavnijeg prikaza.

Porozne strukture koordinacijskim polimerima i metal-organskim mrežama s kanalima i praznim šupljinama u čvrstom stanju omogućuju strukturne transformacije bez narušavanja kristaličnosti (SCSC). Takve transformacije moguće je provesti izlaganjem parama otapala ili plinovima, zamjenom ili uklanjanjem otapala ili molekula gosta te zagrijavanjem.¹⁷

2.4. Hibridni polioksometalati (POM)

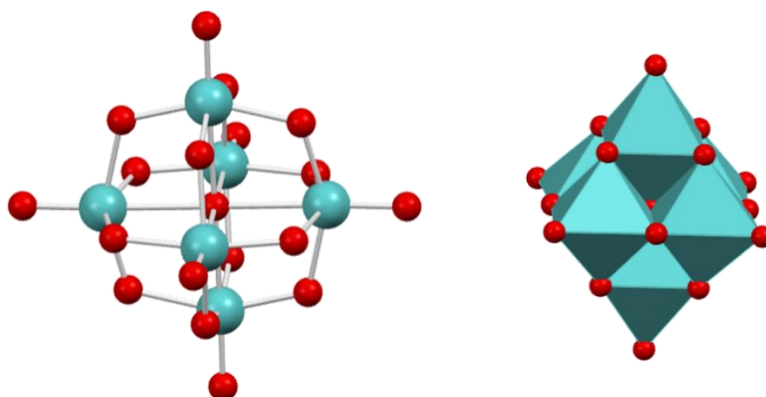
U 19. stoljeću počela su istraživanja u području kemije polioksometalata iako se tada nije znalo da je riječ o novoj vrsti spojeva. Berzelius je primjetio da reakcijom amonijeva molibdata i fosforne kiseline nastaje žuti talog amonijeva fosfomolibdata $(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ kojem je kemijski sastav naknadno potvrđen zahvaljujući Marignacu. Tek 1933. godine Keggin, na temelju pretpostavke Paulinga (1929. godine), uspio riješiti kristalnu strukturu jednog volframovog polioksometalata $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ koristeći metodu difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. I danas su te vrste spojeva poznate kao Kegginove strukture.^{51,52}

Polioksometalati (POM) predstavljaju važnu skupinu oksoklastera koji se obično sastoje od prijelaznih metala u visokim oksidacijskim stanjima (npr. V, Mo i W). Često se definiraju kao oligomerni agregati $\{\text{MO}_x\}$ metalnih kationa koji su međusobno povezani kisikovim ionima.¹² U njihovoj strukturi, osim polioksoksoaniona navedenih metala, mogu sadržavati i druge anionske vrste, npr. sulfate, te takve vrste spadaju u heteropolianione polioksometalata. Ako je njihova struktura građena od samo okso vrste jednog metala tada spadaju u izopolianione. Polioksometalati nastaju u kiselim uvjetima mehanizmom protoniranja i nastajanja složenijih vrsta udruživanjem monomernih jedinica u veće anionske nakupine, tzv. klastere preko jednog ili više atoma kisika.⁵³

Nastajanje polioksometalatnih vrsta može se potaknuti zakiseljavanjem vodene otopine koja sadrži $[\text{MoO}_4]^{2-}$ anion ili neutralizacijom otopine molibdenova trioksida.¹⁵ Jedan od svakako najinteresantnijih aspekata kemije polioksometalata je kontrola nastajanja jednog, određenog polioksometalatnog klustera u specifičnim reakcijskim i kristalizacijskim uvjetima. Na vrstu polioksomolibdata značajno utječu temperatura, ionska jakost, koncentracija monomernog prekursora i pH vrijednost otopine.¹⁶

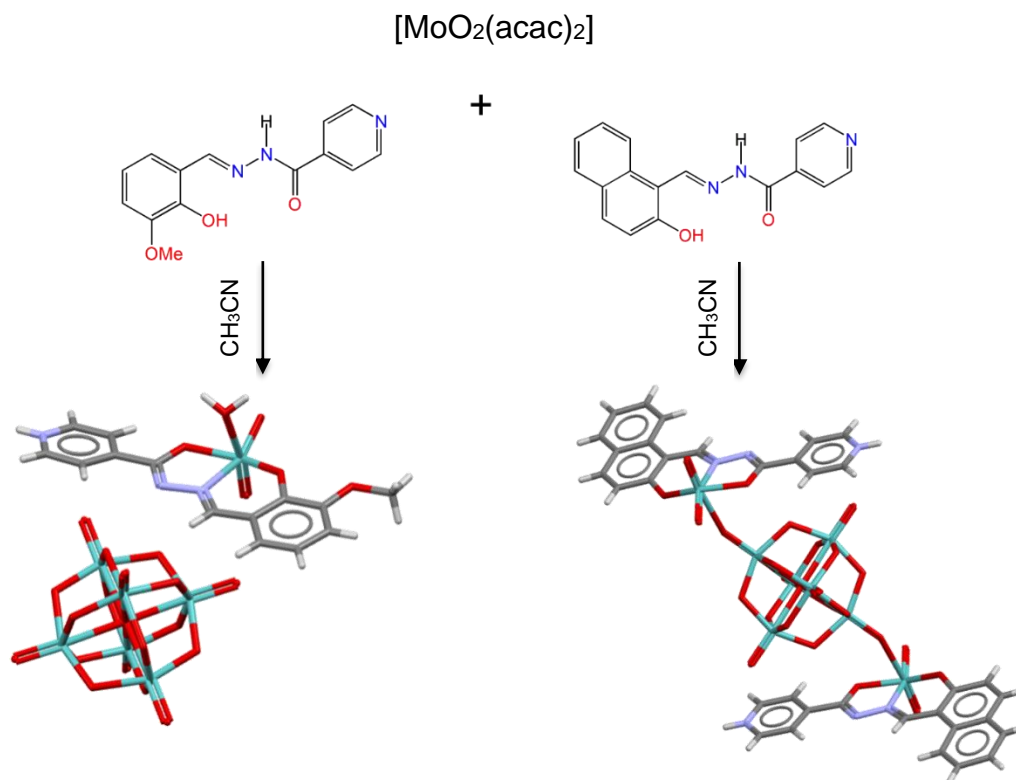
Dva su načina funkcionalizacije POM-ova, jedan je organskim ili metalo-organskim kationom što rezultira nastajanjem anorgansko-organskih hibrida, a drugi je zamjenom okso atoma POM-a organskom molekulom.^{13,14} Takva funkcionalizacija POM-ova s kompleksima prijelaznih metala vrlo je važna budući da omogućuje fino podešavanje njihovih elektronskih, elektrokemijskih i kiselinsko-baznih svojstava i na taj način čini ih primjenjivim u različitim područjima od katalize do magnetokemije, te u medicini kao protutumorski i antivirusni reagensi.

Struktura polioksometalata Lindqvistovog tipa, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ sastoji se od šest $\{\text{MoO}_6\}$ oktaedara povezanih bridom (slika 26).



Slika 26. Strukturni prikaz polioksomolibdata Lindqvistovog tipa.

Prvi primjer hibrida hidrazonskog kompleksnog spoja molibdena s Lindqvistovim anionom dobiven je reakcijom dvaju derivata izonikotinhidrazona, ($\text{H}_2\text{NIH} = 2$ -hidroksi-1-naftaldehid izonikotinhidrazon i $\text{H}_2\text{VIH} = 3$ -metoksi-2-hidroksibenzaldehid izonikotinhidrazon). Za nastajanje hibrida presudan je omjer reaktanata te nastaju ako su u sintezi $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i liganda u omjeru 7:1 u acetonitrilu. U ovim hibridnim spojevima $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ i $[\{\text{MoO}_2(\text{HNIH})\}\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2$ na metalni centar vezan je ligand u HL^- formi tridentatno gdje su hidroksilne skupine deprotonirane, a atom dušika izonikotinhidrazidne podjedinice protoniran. U slučaju heksamolibdatne soli šesto koordinacijsko mjesto na molibdenu zauzima molekula vode, dok u drugom primjeru imamo direktno vezanje terminalnog kisikova atoma Lindquistova aniona na Mo(VI) jezgre između dva oktaedarska hidrazonska kompleksa (slika 27).⁵⁴



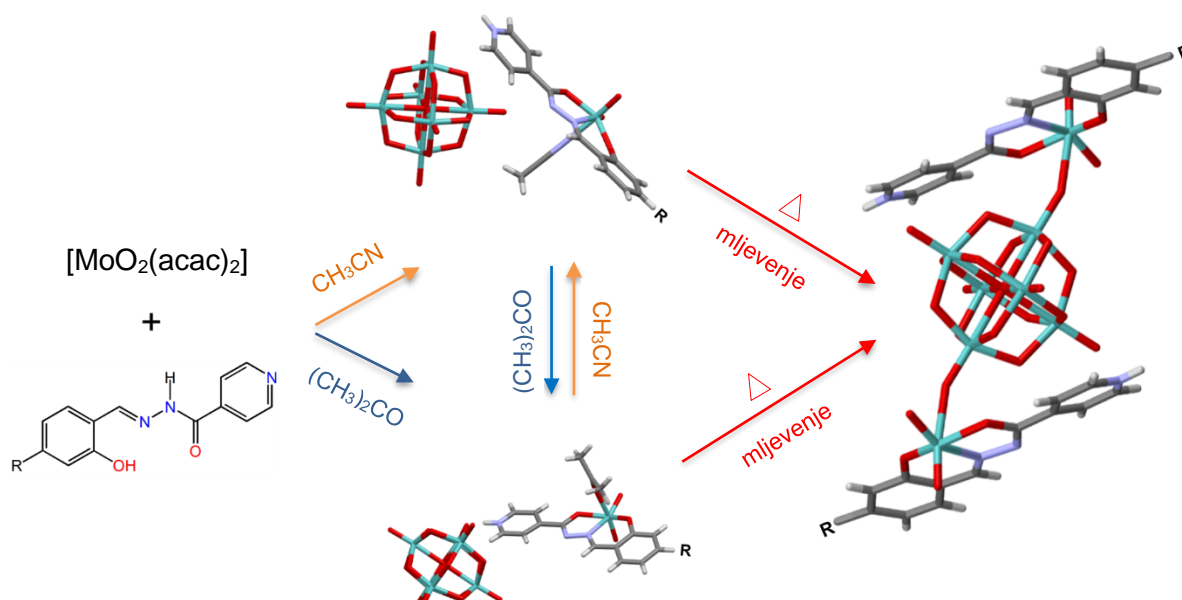
Slika 27. Strukture $[\text{MoO}_2(\text{HVIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ i $[\{\text{MoO}_2(\text{HNIH})\}\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2$.

Nastajanje Lindqvistova aniona posljedica je reakcije hidrolize $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ u vlažnom acetonitrilu. U infracrvenom spektru prisutne su vrpce koje pripadaju asimetričnom istežanju $\text{Mo}-\text{O}_b$ veze pri 797 cm^{-1} i 786 cm^{-1} .

Kako bi se istražio utjecaj otapala i liganda na nastajanje navedenih hibrida istražene su i reakcije s hidrazonima koji se razlikuju samo u aldehidnom dijelu (H_2SIH = salicilaldehid izonikotinhidrazon, $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$ = 4-metoksisalicilaldehid izonikotinhidrazon i $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ = 4-(*N,N*-dietilamino)salicilaldehid izonikotinhidrazon) u slabim donorskim otapalima (acetonitril ili aceton). Dobiveni su solvatirani kompleksni spojevi opće formule $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{solv})_2]\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ ($\text{solv}=(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ili CH_3CN) pri čemu je naboj polioksomolibdatnih aniona kompenziran hidrazonskim kompleksnim kationom molibdena u kojem je na šesto koordinacijsko mjesto vezan labilni ligand u aksijalnoj položaju (aceton ili acetonitril). Jedino reakcija u kojoj se koristio ligand $\text{H}_2\text{Et}_2\text{NSIH}$ u acetonitrilu daje produkt $[\{\text{MoO}_2(\text{HL})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kod kojeg su dva kompleksa kationa $[\text{MoO}_2(\text{HL})]^+$ premoštena heksamolibdatnim anionom. Međutim, kada se kao otapalo koristio aceton oktaedarska koordinacija oko metalnog centra upotpunjena je molekulom vode. Ustanovljeno je da koordinirano otapalo u kompleksnim solima stvara slabe interakcije s metalom što posljedično

omogućava ispitivanje strukturnih transformacija i zamjenu liganada. Labilnost molekula otapala u kompleksima tipa $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{solv})]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ omogućuje zamjenu otapala na šestom koordinacijskom mjestu, molekule acetonitrila s acetonom i obrnuto.

Poznate su i termički te mehanički inducirane reakcije (slika 28). U svim spojevima u kojima je vezana molekula otapala na metalni centar dolazi do pretvorbe u $[\{\text{MoO}_2(\text{HL})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ako se početni spoj zagrije na temperaturu izlaženja otapala. Labilnost molekule otapala omogućuje stvaranje desolvatiranog međuprodukta mljevenjem koji može stupiti u reakciju s otapalom ili Lindqvistovim polioksomolibdatnim anionom. Nastajanje $[\{\text{MoO}_2(\text{HL})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ može se objasniti koordinacijom povoljno orijentirang Mo_6O_{19} aniona na središnji metal dvaju kationa $[\text{MoO}_2(\text{HL})]^+$.⁵⁵

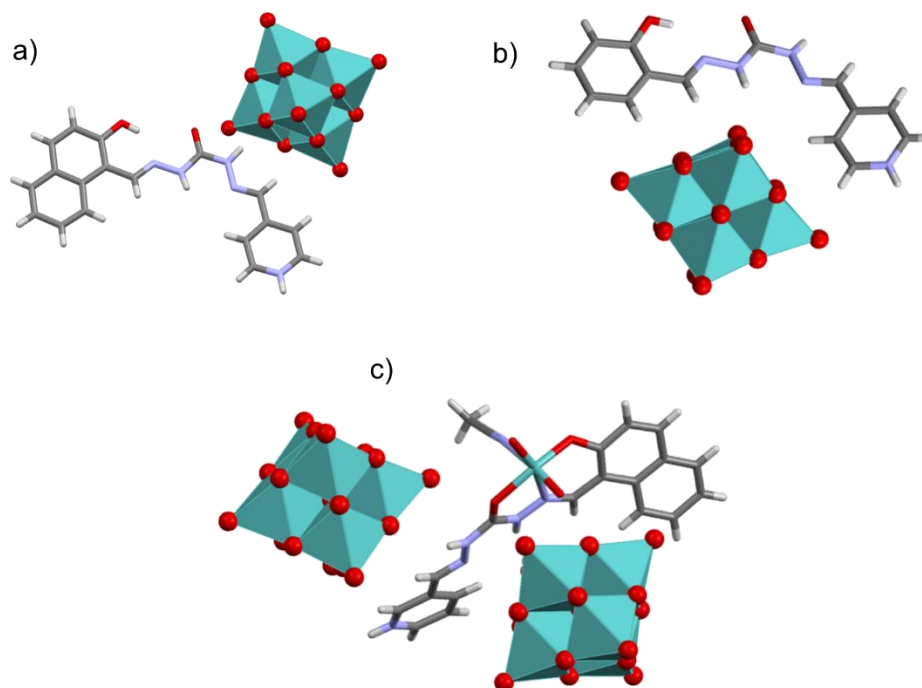


Slika 28. Shematski prikaz nastajanja heksamolibdatske soli $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{solv})]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ ($\text{HL} = \text{H}_2\text{SIH}/\text{H}_2\text{4OMeSIH}$; $\text{solv} = \text{CH}_3\text{CN}/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) i kompleksa $[\{\text{MoO}_2(\text{HL})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$. Molekule kristalizacijskog otapala nisu prikazane radi jednostavnosti prikaza.

Navedena dva primjera hibrida gdje polioksomolibdatni anion premošćuje metalne centre su jedini u kristalografskoj bazi koji su do sada karakterizirani. Pretraživanjem literature ustanovljeno je da je i poznat relativno mali broj i heksamolibdatnih hibrida s molibdenskim hidrazonskim kompleksnim kationom. Strukturno ih je karakterizirano samo sedam.^{54–56}

Poznata je sinteza dobivanja polioksomolibdata gdje se kao početni reaktant koristila smjesa $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ u omjeru 1 : 1, a za ligande se su se koristili različiti karbohidrazidi dobiveni reakcijom 3- ili 4-piridinkarboksaldehida (3/4py), karbohidrazida i

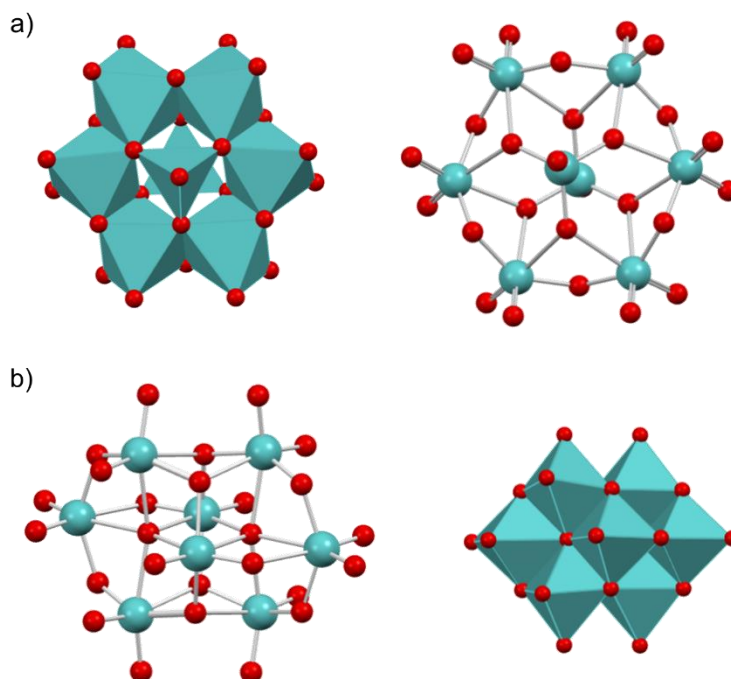
aldehida (salicilaldehid ili 2-hidroksinaftaldehid, (sal/naph). Dobivene su redom heksamolibdatne soli $(\text{H}_3\text{L}^{4\text{pysal}})_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$, $(\text{H}_3\text{L}^{4\text{pynaph}})_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ i hibridna sol $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L}^{3\text{pynaph}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ prikazane na slici 29.



Slika 29. Heksamolibdatne soli: a) $(\text{H}_3\text{L}^{4\text{pynaph}})_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ i b) $(\text{H}_3\text{L}^{4\text{pysal}})_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$, te hibridna sol c) $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L}^{3\text{pynaph}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (radi jednostavnijeg prikaza nisu prikazane molekule acetonitrila).

Osim toga ove kompleksne soli razlikuju se od predhodno prikazanih po tome što se ligand nalazi u protoniranoj keto formi. Također, kompleks $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L}^{3\text{pynaph}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ je zanimljiv zbog toga što se sastoji od kompleksnog kationa $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L}^{3\text{pynaph}})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, dva simetrično neovisna heksamolibdatna aniona i dvije simetrično neovisne molekule acetonitrila. Ligand se na metalni centar veže u svom zwitterionskom neutralnom obliku (H_2L) s deprotoniranom hidroksilnom skupinom i protoniranim piridinskim dušikom.⁵⁷

Poznato je osam izomera oktamolibatnog aniona $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, koji se razlikuju u načinu slaganja oktaedara, a literaturno su najzastupljeniji α i β izomer (slika 30).⁵⁸



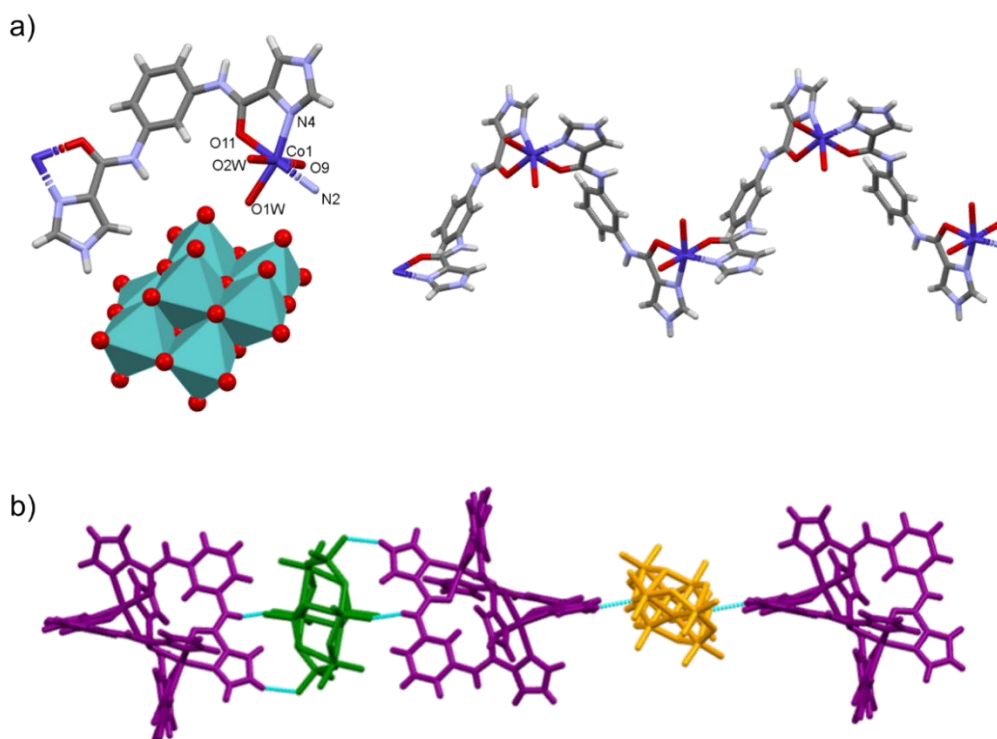
Slika 30. Strukturni prikazi α (a) i β (b) izomera $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$.¹⁶

Pretraživanjem literature ustanovljeno je da je do sada nisu poznati, niti strukturno karakteriziranih hibridi oktamolibdata u kojima je kation koordinacijski spoj molibdena(VI), kao niti hibridi u kojima je oktamolibdat koordiniran na molibdenu jezgru. Osim toga nije pronađen niti oktamolibdat s hidrazonima kao kationima ili s metalnim hidrazonskim kompleksnim kationom na kojeg je koordiniran hidrazon kao ligand. U kristalografskoj bazi najviše je karakterizirano struktura hibrida oktamolibdata s metalima *d* bloka kao što su Cu, Co, Ni, Ag, Zn...

Sintezom $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2L ($\text{L} = 1,3\text{-bis}(1\text{-imidazol-4-karboksamid})\text{fenilen}$) i $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dobivena su dva hibridna oktamolibdata. Pokazali su da se polioksomolibdatne vrste mogu transformirati iz $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ promjenom reakcijskih uvjeta. Sol koordinacijskog polimera i oktamolibdata $[\{\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]_n[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ dobivena je zakiseljavanjem reakcijske smjese s HCl do pH 2,7, te grijanjem 4 dana na 120 °C. Drugi dobiveni produkt $[\text{Co}_2\text{L}_3]_2[\delta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}][\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ dobiven je grijanjem reaktanata 4 dana na 85 °C u smjesi etanola i vode.

Na slici 31a prikazana je struktura oktamolibdatnog hibrida s jednodimenzijskim koordinacijskim polimerom kobalta(III). 1D lanci se povezuju vodikovim vezama za oktamolibdatni anion tvoreći tako 2D supramolekulske slojeve. U spoju prikazanom na slici

31b, za razliku od prvog primjera, ligandi se kelatno vežu za metalni centar i premošćuju dva Co(II) tvoreći tako metalo-organski kationski kavez. Nadalje, u strukturi se nalaze dvije vrste izomera oktamolibdata $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ i $[\delta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ koji se vodikovim vezama povezuju s kationskim kavezima tvoreći tako supramolekulski 1D lanac.¹⁶

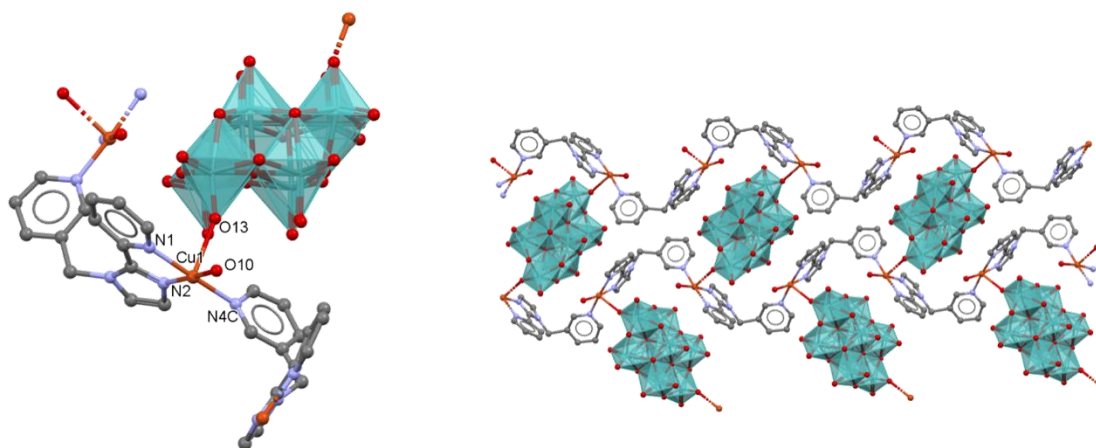


Slika 31. a) prikaz okruženja oko Cu(II) centra u spoju $\{[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}_n[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (lijevo) i prikaz metal-organskog lanca $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (desno);
b) 1D supramolekulski lanac u spoju $[\text{Co}_2\text{L}_3]_2[\delta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}][\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$.

Sljedeći primjeri su hibridni spojevi bakra u kojima imamo direktno vezanje terminalnog kisikova atoma oktamolibdata i koordinacijskih polimera. Cu(II) zbog različite mogućnosti koordinacije i geometrije nudi različitu mogućnost povezivanja organskih liganada i polioksaniona. Kao neutralni organski ligand korišten je 2-(1-(piridin-3-ilmetil)-1*H*-imidazol-2-il)piridin (H_2L), a podešavanjem pH i temperature dobiveni su $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})_{0.5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})(\gamma\text{-Mo}_8\text{O}_{26})_{0.5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Interesantno je da su dva dobivena spoja supramolekulski izomeri.

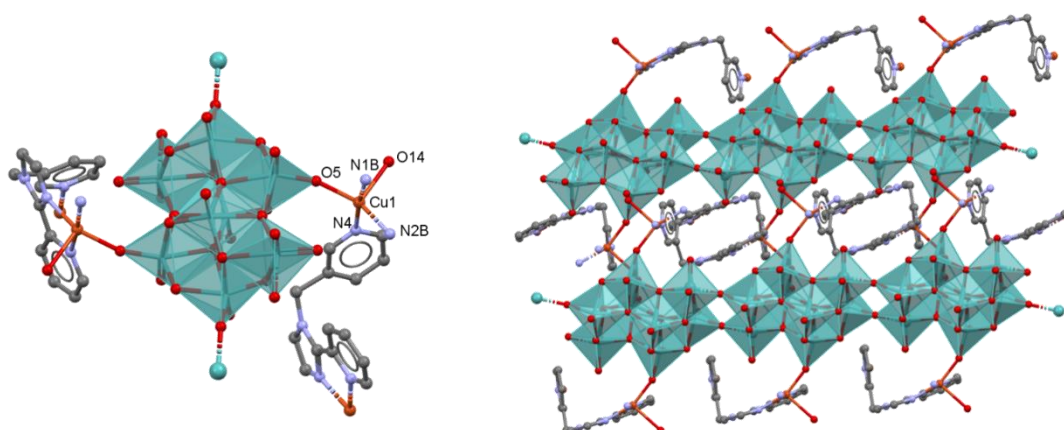
Promjena pH vrijednosti uzrokovala je da se atom N iz piridina ne može protonirati i koordinirati na metalne ione, te su posljedično dobiveni koordinacijski polimeri. Svaki metalni centar u poju $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})_{0.5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ okružen je s tri atoma N iz dva liganda, dva terminalna atoma kisika (O_t) iz dva $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ aniona i na šesto koordinacijsko mjesto vezala

se molekula vode tvoreći deformirani oktaedar. Ligand se veže didetatno i monodetatno povezujući tako dva susjedna Cu(II) atoma kako bi se stvorio metalo-organski lanac. U spoju $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})_{0.5}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ β -izomer oktamolibdatnog aniona djeluje kao tetradentatni ligand koji povezuje dva susjedna lanca kako bi se izgradila 2D mreža (slika 32).



Slika 32. Koordinacija oko Cu(II) iona u spoju $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})_{0.5}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 2D mreža koju čine metalo-organski polimer i oktamolibdatni anioni.

U spoju $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})(\gamma\text{-Mo}_8\text{O}_{26})_{0.5}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksni kation također tvori 1D lanac, jedino što je Cu(II) ion pentakoordiniran, u njegovom slučaju $[\gamma\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ anion se veže samo preko jednog terminalnog atoma kisika (slika 33). Nadalje, svaki oktamolibdat djeluje kao most između dva susjedna oktamolibdata tvoreći tako beskonačne anorganske lance. Povezivanjem tih lanaca nastaju 3D mreže.¹⁶



Slika 33. Koordinacija oko Cu(II) iona u spoju $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})(\gamma\text{-Mo}_8\text{O}_{26})_{0.5}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i mreža koju čine metalo-organski polimer i oktamolibdatni anioni.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Komercijalno dostupne kemikalije: amonijev heptamolibdat tetrahidrat $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$, molibden(VI) oksid, natrijev molibdat dihidrat $(\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ acetilaceton, hidrazid nikotinske kiseline, hidrazid izonikotinske kiseline, 2-aminobenzhidrazid, 4-aminobenzhidrazid, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehid, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehid, 2,5-dihidroksibenzaldehid, acetanhidrid, dietileter, dimetilformamid, tetrabutilamonij bromid, klorovodična ($w = 37\%$), bromovodična ($w = 47\%$), dušična ($w = 63\%$), sumporna ($w = 50\%$), octena ($w = 99,5\%$), 2,5-dikloro-3,6-dihidroksibenzokinon (H_2ClA) i 2,5-dibromo-3,6-dihidroksibenzokinon (H_2BrA) kiselina kao i otapala kupljeni su od Alfa Aesar ili Aldrich. Komercijalne kemikalije korištene su bez prethodnog pročišćavanja, osim ako nije drugačije navedeno. Suha otapala su dobivena sljedećim postupcima: metanol je sušen upotrebom magnezija i joda, acetonitril i diklormetan upotrebom fosforova pentoksida (P_2O_5), a aceton je sušen bezvodnim kalijevim karbonatom (K_2CO_3) najmanje 48 h, te su zatim destilirani.

3.1.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska (TG) analiza provedena je na instrumentima *Mettler Toledo TG/DSC 3+ Stare System* i *Mettler-Toledo TGA/SDTA851e*. Uzorci su snimani u aluminijskim lončićima volumena 40 μL ili u lončićima od Al_2O_3 volumena 70 μL bez prethodnog mljevenja. Prije TG mjerenja uzorci su zbog svoje nestabilnosti sušeni iznad kalcijeva klorida pri $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Analize su provedene u struji kisika (50 mL/min), u temperaturnom rasponu između $25\text{ }^\circ\text{C}$ i $600\text{ }^\circ\text{C}$. Brzina zagrijavanja za analizu liganada bila je podešena na $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, dok je za analizu kompleksa i polioksomolibdata iznosila $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Podatci TG mjerenja analizirani su pomoću programa *Mettler Toledo STAR^e 16.30*.⁵⁹ Termičkom razgradnjom, kompleksi su prevedeni u molibdenov(VI) oksid, MoO_3 iz čije se mase računaju udjeli molibdena u priređenim kompleksima.

3.1.2. Razlikovno pretražna kalorimetrija

Razlikovno pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) provedena je na instrumentu *TA DSC 25* u temperaturnom rasponu od 25 °C do 300 °C u atmosferi dušika (50 mL/min) koristeći aluminijske lončice (40 µL). Brzina zagrijavanja bila je podešena na 10 °C min⁻¹.

3.1.3. Infracrvena spektroskopija

Svi ATR-IR spektri snimljeni su pri sobnoj temperaturi na instrumentu *Perkin Elmer Spectrum Two* FTIR spektrometru s dijamantnim dodatkom. Snimljeni su metodom prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR) u rasponu valnih brojeva od 4000 do 400 cm⁻¹. Podatci su prikazani programom *OMNIC 9*⁶⁰ ili *Spectrum*⁶¹ kao ovisnost transmitancije uzorka o valnom broju.

3.1.4. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije

Jednodimenzijski (¹H i ¹³C APT) te dvodimenzijski (COSY, HSQC i HMBC) NMR spektri snimljeni su na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu. Spektri u čvrstom stanju snimljeni su u suradnji s INA-Industrija nafte d.d.

NMR spektri snimljeni su pri sobnoj temperaturi na spektrometrima *Bruker Ascend* spektrometru frekvencije 400 MHz te je kao otapalo korišten DMSO-d₆. Tetrametilsilan (TMS) korišten je kao unutarnji standard. NMR spektri čvrstog stanja snimljeni su na spektrometru *Bruker Avance Neo 300* na sobnoj temperaturi u 4 mm rotorima.

3.1.5. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Podatci difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (engl. *single crystal X-ray diffraction*, SCXRD) prikupljeni su na *Oxford Diffraction Xcalibur 3CCD* difraktometru uz grafitno monokromirano MoK_α zračenje ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ili na *XtaLAB Synergy-S* difraktometru korištenjem CuK_α zračenja ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) uz grafitni monokromator, pri sobnoj ili sniženoj temperaturi. Za prikupljanje i redukciju podataka korišten je programski paket *CrysAlis*.⁶² Kristalne strukture riješene su programom *SHELXT*⁶³ i utočnjene programom *SHELXL*⁶⁴. Vizualizacija struktura napravljena je programima *PLATON*⁶⁵ i *MERCURY*.⁶⁶

3.1.6. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Podatci difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD) prikupljeni su na *Phillips X'Change* difraktometaru praha Bragg-Brentano geometrije i na *Malvern Panalytical Aeris* difraktometra praha geometrije Bragg-Brentano koristeći CuK_α zračenje ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Uzorci su nanešeni na nosač od silicija, a intenzitet difraktiranog zračenja mjereni u rasponu od $2\theta = 5 - 40^\circ$ s korakom od $0,03^\circ$ i ekspozicijom 1,5 s po koraku. Podatci su prikupljeni i vizualizirani pomoću programa *Malvern Panalytical HighScore Software Suite*.⁶⁷ Difraktogrami su prikazani kao ovisnosti relativnog intenziteta difrakcijskih maksimuma o kutu 2θ .

3.1.7. Elementna analiza

Kemijska analiza ugljika, vodika i dušika provedena je u Laboratoriju za analitičku kemiju Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

3.1.8. Katalitička istraživanja

Katalitička istraživanja epoksidacije ciklooktena s *tert*-butilhidroperoksidom kao oksidansom (vodena otopina TBHP (70 % w/w, 40 mmol) te otopina TBHP u dekanu ($5,5 \text{ mol dm}^{-3}$, 40 mmol)) u prisustvu Mo^{VI} -katalizatora (0,05 mol) provedena su u suradnji sa Sveučilištem u Toulouseu.⁶⁸

3.1.9. Biološka istraživanja

In vitro istraživanja citotoksičnosti i antibakterijske aktivnosti koordinacijskih spojeva molibdena provedena su u suradnji s Medicinskim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu. Istraživanja su provedena na ljudskim staničnim linijama akutne monocitne leukemije (THP-1, ATCC TIB-202) i staničnim linijama hepatocelularnog karcinoma (HepG2, ATCC HB-8065). Antibakterijsko istraživanje provedeno je na gram-pozitivnim (*Bacillus cereus*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*) i gram-negativnim bakterijama (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*).^{69,70}

3.2. Sinteza

3.2.1. Priprava ishodnih spojeva

Dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI) ($[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$),⁷¹ dibromo bis(dimetilformamid)dioksomolibden(VI) ($[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{dmf})_2]$),⁷² diklorodioksomolibden(VI) ($[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$),⁷³ tetrabutylamonijev oktamolibdat ($(\text{NBu}_4)_4(\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26})$),⁷⁴ salicilaldehid nikotinoilhidrazon (SalNH),⁷⁵ 3-metoksisalicilaldehid nikotinoilhidrazon ($\text{H}_2\text{3OMeSalNH}$),⁷⁵ 4-metoksisalicilaldehid nikotinoilhidrazon ($\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$),⁷⁵ 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazon ($\text{H}_2\text{3OMeSIH}$),⁷⁵ 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazon ($\text{H}_2\text{4OMeSIH}$),⁷⁵, 5-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazon ($\text{H}_2\text{5OMeSIH}$),⁷⁶ *o*-vanillin azine (VA) sintetizirani su prema literaturnim metodama.⁷⁷ Dobiveni produkti su karakterizirani i potvrđeni ATR-IR spektroskopijom, DSC i PXRD metodama.

Priprava liganada s nikotin- i izonikotinhidrazidom

Smjesa aldehida (5,0 mmol), nikotin- ili izonikotinhidrazida (5,0 mmol) i metanola (100 mL) stavi se zagrijavati uz refluks tri sata uz miješanje. Reakcijskoj smjesi upari se volumen na 1/4 i ostavi pri sobnoj temperaturi. Nakon par dana izolira se žuti produkt $\text{H}_2\text{5OMeSalNH}$ ($m = 1140$ mg, $\eta = 84$ %), $\text{H}_2\text{5OHSalNH}$ ($m = 1091$ mg, $\eta = 84,84$ %) ili $\text{H}_2\text{5OHSIH}$ ($m = 1100$ mg, $\eta = 85,54$ %).

Priprava liganada s 2- i 4-aminobenzhidrazidom

Aldehid (5,0 mmol) otopljen u 40 mL metanola dokapava se u metanolnu otopinu 2- ili 4-aminobenzhidrazida (5,0 mmol, u 75 mL metanola) pri sobnoj temperaturi uz miješanje 30 minuta. Zatim se temperatura povisi na 40 °C te uz miješanje grije 4 sata i ostavi pri sobnoj temperaturi. Idući dan volumen reakcijske smjese upari se na 10 mL. Nakon par dana izolira se žuti produkt $\text{H}_2\text{5OMeSal-2HBNH}_2$ ($m = 990$ mg, $\eta = 70$ %), $\text{H}_2\text{5OMeSal-4HBNH}_2$ ($m = 1150$ mg, $\eta = 81$ %), crvenosmeđi produkt $\text{H}_2\text{5OHSal-2HBNH}_2$ ($m = 1086$ mg, $\eta = 80,1$ %) i bijeli produkt $\text{H}_2\text{5OHSal-4HBNH}_2$ ($m = 1044$ mg, $\eta = 76,98$ %).

Ligand $\text{H}_2\text{5OMeSal-4HBNH}_2$ stajanjem na zraku prelazi u literaturnu poznati solvat s vodom (CCD: LEDVUN).⁷⁸

3.2.2. Priprava i strukturne transformacije diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera s nikotinhidrazonskim ligandima

[MoO₂(SalNH)(MeOH)]

Hidrazonski ligand H₂SalNH·H₂O (0,08 g, 0,31 mmol) se otopi u 25 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava uz refluks četiri sata i ostavi pri sobnoj temperaturi. Idući dan izolira se žuti produkt [MoO₂(SalNH)(MeOH)] ($m = 102$ mg, $\eta = 83,3$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(SalNH)(MeOH)] (C₁₄H₁₃MoN₃O₅, Mr = 399,21 g mol⁻¹) nađeno je: C, 42,01; H, 3,09; N, 10,38 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 42,12; H, 3,28; N, 10,53 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(SalNH)(MeOH)] utvrđeno je: CH₃OH, 7,79; MoO₃, 35,82 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 8,03; MoO₃, 36,05 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1627, 1614 (CN), 1336 (CO_{fenolat}), 1265 (CO_{hidr.}), 936, 911 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(SalNH)]_n

U autoklav se dodaju [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol), hidrazonski ligand H₂SalNH·H₂O (0,08 g, 0,31 mmol) i etanol (25 mL). Reakcijska smjesa se grije dva sata pri 110 °C i potom polagano hladi preko noći do sobne temperature. Idući dan izolira se žutonarančasti produkt [MoO₂(SalNH)]_n ($m = 81$ mg, $\eta = 71,1$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(SalNH)]_n (C₁₃H₉MoN₃O₄, Mr = 367,168 g mol⁻¹) nađeno je: C, 42,28; H, 2,23; N, 11,53 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 42,53; H, 2,47; N, 11,44 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(SalNH)]_n utvrđeno je: MoO₃, 38,98 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 39,20 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1619, 1608 (CN), 1328 (CO_{fenolat}), 1269 (CO_{hidr.}), 930, 911 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(3OMeSalNH)]_n

Hidrazonski ligand H₂3OMeSalNH·H₂O (0,09 g, 0,31 mmol) se otopi u 20 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava uz refluks jedan sat i ostavi pri sobnoj temperaturi. Idući dan izolira se narančasti produkt [MoO₂(3OMeSalNH)]_n ($m = 90$ mg, $\eta = 73,9$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(3OMeSalNH)]_n (C₁₄H₁₁MoN₃O₅, Mr = 397,19 g mol⁻¹) nađeno je: C, 42,11; H, 2,57; N, 10,29 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 42,33; H, 2,79; N, 10,58 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(3OMeSalNH)]_n utvrđeno je: MoO₃, 36,12 %, a

izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 36,24 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1619, 1607 (CN), 1347 (CO_{fenolat}), 1259 (CO_{hidr.}), 934, 904 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(4OMeSalNH)]_n

Hidrazonski ligand H₂4OMeSalNH·H₂O (0,09 g, 0,31 mmol) se otopi u 20 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava uz refluks jedan sat i ostavi pri sobnoj temperaturi. Idući dan izolira se narančasti produkt **[MoO₂(4OMeSalNH)]_n** (*m* = 90 mg, *η* = 73,9 %).

Elementnom analizom **[MoO₂(4OMeSalNH)]_n** (C₁₄H₁₁MoN₃O₅, Mr = 397,19 g mol⁻¹) nađeno je: C, 42,09; H, 2,56; N, 10,36 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 42,33; H, 2,79; N, 10,58 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(4OMeSalNH)]_n** utvrđeno je: MoO₃, 36,04 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 36,24 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1619, 1607 (CN), 1336 (CO_{fenolat}), 1226 (CO_{hidr.}), 936, 904 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(4OMeSalNH)]₄·0,5MeCN

Hidrazonski ligand H₂4OMeSalNH·H₂O (0,09 g, 0,31 mmol) se otopi u 135 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Reakcijska smjesa grije se tri sata na 50 °C i ostavi na sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana izolira se narančasti produkt **[MoO₂(4OMeSalNH)]₄·0,5MeCN** i suši pri -15 °C (*m* = 65 mg, *η* = 53,3 %).

Elementnom analizom **[MoO₂(4OMeSalNH)]₄** (C₅₆H₄₄Mo₄N₁₂O₂₀, Mr = 1588,77 g mol⁻¹) nađeno je: C, 42,08; H, 2,56; N, 10,40 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 42,33; H, 2,79; N, 10,58 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(4OMeSalNH)]₄·0,5MeCN** utvrđeno je: CH₃CN, 1,28; MoO₃, 35,96 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃CN, 0,98; MoO₃, 38,78 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1621, 1606 (CN), 1334 (CO_{fenolat}), 1234 (CO_{hidr.}), 930, 905 (MoO₂)²⁺.

3.2.3. Priprava soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s izonikotinhidrazonskim ligandima

3.2.3.1. Priprava soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂3OMeSIH

[MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Cl·MeOH

Hidrazonski ligand H₂3OMeSIH (0,17 g, 0,60 mmol) se otopi u 50 mL suhog metanola. Otopina se prebaci u posudu od kvarca te se doda [MoO₂Cl₂] (0,12 g, 0,60 mmol). Reakcijska smjesa izloži se UV zračenju valne duljine 254 nm na 2 sata i ostavi na sobnoj temperaturi. Nakon 5 dana izolira se narančasti kristalični produkt [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Cl·MeOH i suši pri -15 °C ($m = 101$ mg, $\eta = 33,6$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Cl·MeOH (C₁₆H₂₀MoClN₃O₇, Mr = 497,74 g mol⁻¹) nađeno je: C, 38,78; H, 3,79; N, 8,78 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 38,61; H, 4,05; N, 8,44 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Cl·MeOH utvrđeno je: CH₃OH + HCl, 19,53; MoO₃, 28,87 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH + HCl, 20,20; MoO₃, 28,92 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1608 (CN), 1346 (CO_{fenolat}), 1261 (CO_{hidr.}), 945,920 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Br

Hidrazonski ligand H₂3OMeSIH (0,17 g, 0,60 mmol) se otopi u 50 mL suhog metanola te se doda [MoO₂Br₂(dmf)₂] (0,26 g, 0,60 mmol). Reakcijska smjesa se ostavi preko noći na sobnoj temperaturi. Idući dan otopina se upari na pola volumena. Dolazi do nastajanja narančastog kristaličnog produkta [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Br koji se nakon dva dana profiltrira i suši pri -15 °C ($m = 180$ mg, $\eta = 58,8$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Br (C₁₅H₁₆MoBrN₃O₆, Mr = 510,15 g mol⁻¹) nađeno je: C, 35,08; H, 2,89; N, 7,89 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 35,32; H, 3,16; N, 8,24 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Br utvrđeno je: CH₃OH, 6,23; MoO₃, 27,85 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 6,28; MoO₃, 28,22 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1603 (CN), 1342 (CO_{fenolat}), 1258 (CO_{hidr.}), 971, 925 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)](ClA)_{0,5}·2MeOH

H₂ClA (0,0940 g, 0,45 mmol) se otopi u 20 mL suhog metanola te se doda [MoO₂Br₂(dmf)₂] (0,1302 g, 0,30 mmol). Reakcijska smjesa se ostavi na sobnoj temperaturi nekoliko sati te se zatim doda ligand H₂3OMeSIH (0,0814 g, 0,30 mmol). Nakon par dana u reakcijskoj smjesi pojave se bakrenocrveni kristali. Nakon tjedan dana izolira se kristalični produkt **[MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)](ClA)_{0,5}·2MeOH**, ispere malom količinom metanola i suši pri -15 °C (*m* = 45 mg, *η* = 28,1 %).

Elementnom analizom **[MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)](ClA)_{0,5}** (C₁₈H₁₆MoClN₃O₈, Mr = 533,73 g mol⁻¹) nađeno je: C, 40,26; H, 2,75; N, 7,52 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 40,51; H, 3,02; N, 7,87 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)](ClA)_{0,5}·2MeOH** (Mr = 597,81 g mol⁻¹) utvrđeno je: CH₃OH, 15,21; MoO₃, 24,08 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 16,08; MoO₃, 24,08 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1603 (CN), 1494 (CO)_{ClA}, 1339 (CO)_{fenolat}, 1263 (CO)_{hidr.}, 938,913 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)](BrA)_{0,5}·2MeOH

H₂BrA (0,1341 g, 0,45 mmol) se otopi u 20 mL suhog metanola te se doda [MoO₂Br₂(dmf)₂] (0,1302 g, 0,30 mmol). Reakcijska smjesa se ostavi na sobnoj temperaturi nekoliko sati te se zatim doda ligand H₂3OMeSIH (0,0814 g, 0,30 mmol). Nakon par dana u reakcijskoj smjesi pojave se crvenosmeđi kristali. Nakon tjedan dana izolira se kristalični produkt **[MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)](BrA)_{0,5}·2MeOH**, ispere malom količinom metanola i suši pri -15 °C (*m* = 25 mg, *η* = 13,0 %).

Elementnom analizom **[MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)](BrA)_{0,5}** (C₁₈H₁₆MoBrN₃O₈, Mr = 578,17 g mol⁻¹) nađeno je: C, 37,12; H, 3,00; N, 6,94 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 37,39; H, 2,79; N, 7,27 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)](BrA)_{0,5}·2MeOH** (Mr = 642,26 g mol⁻¹) utvrđeno je: CH₃OH, 13,83; MoO₃, 23,12 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 14,97; MoO₃, 22,41 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1604 (CN), 1497 (CO)_{BrA}, 1343 (CO)_{fenolat}, 1263 (CO)_{hidr.}, 937,909 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)]Cl·0.5VA

Hidrazonski ligand H₂3OMeSIH (0,0814 g, 0,30 mmol) se otopi u 20 mL suhog metanola te se doda [MoO₂Cl₂] (0,0597 g, 0,30 mmol). U reakcijsku otopinu se doda *o*-vanilin azin (0,1352 g, 0,45 mmol) otopljen u 20 mL suhog CH₂Cl₂ i ostavi se pri sobnoj temperaturi. Nakon dva dana izolira se crveni kristalični produkt [MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)]Cl·0.5VA, ispere malom količinom diklormetana i suši pri -15 °C ($m = 110$ mg, $\eta = 61,1$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)]Cl·0.5VA (C₂₃H₂₄MoClN₄O₈, Mr = 615,85 g mol⁻¹) nađeno je: C, 44,75; H, 3,72; N, 9,49 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 44,86; H, 3,93; N, 9,10 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)]Cl·0.5VA utvrđeno je: CH₃OH, 5,02; MoO₃, 23,78 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 5,20; MoO₃, 23,37 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1623, 1599 (CN), 1336 (CO_{fenolat}), 1264 (CO_{hidr.}), 947, 922 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)]Br·0.5VA

Hidrazonski ligand H₂3OMeSIH (0,0814 g, 0,30 mmol) se otopi u 20 mL suhog metanola te se doda [MoO₂Br₂(dmf)₂] (0,1302 g, 0,30 mmol). U reakcijsku otopinu se doda *o*-vanilin azin (0,1352 g, 0,45 mmol) otopljen u 20 mL suhog CH₂Cl₂ i ostavi se pri sobnoj temperaturi. Nakon dva dana izolira se crveni kristalični produkt [MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)]Br·0.5VA, ispere malom količinom diklormetana i suši pri -15 °C ($m = 102$ mg, $\eta = 52,8$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)]Br·0.5VA (C₂₃H₂₄MoBrN₄O₈, Mr = 660,30 g mol⁻¹) nađeno je: C, 41,63; H, 3,53; N, 8,54 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 41,84; H, 3,66; N, 8,49 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(H₃OMeSIH)(MeOH)]Br·0.5VA utvrđeno je: CH₃OH, 4,73; MoO₃, 22,02 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 4,85; MoO₃, 21,80 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1622, 1598 (CN), 1329 (CO_{fenolat}), 1266 (CO_{hidr.}), 938, 908 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H₃OMeSIH)Cl]·MeOH

Hidrazonski ligand H₂3OMeSIH (0,090 g, 0,31 mmol) se otopi u 20 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Temperatura reakcijske smjese se spusti na 15 °C, doda se 150 µL HCl ($w = 37\%$) i stavi miješati pola sata pri navedenoj temperaturi. Zatim se ostavi na sobnoj temperaturi. Nakon pet dana izoliraju se tamnocrveni kristali

[MoO₂(H3OMeSIH)Cl]·MeOH, isperu malom količinom metanola i suše pri $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($m = 75$ mg, $\eta = 55,8\%$).

Elementnom analizom **[MoO₂(H3OMeSIH)Cl]·MeOH** (C₁₅H₁₆MoClN₃O₆, Mr = 465,70 g mol⁻¹) nađeno je: C, 38,46; H, 3,12; N, 9,32 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 38,69; H, 3,46; N, 9,02 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H3OMeSIH)Cl]·MeOH** utvrđeno je: CH₃OH, 6,65; MoO₃, 32,49 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 6,88; MoO₃, 30,91 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1604, 1593 (CN), 1342 (CO_{fenolat}), 1260 (CO_{hidr.}), 928, 917, 900 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H3OMeSIH)Cl]

Ponovi se postupak pripreve **[MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Cl·MeOH**, u suhoj komori se dekantira otopina iznad kristala, te se na njih doda 25 mL suhog acetonitrila. Reakcijska smjesa se ostavi pri sobnoj temperaturi bez miješanja. Postepeno dolazi do kristalizacije tamno crvenih kristala. Nakon 10-ak dana izoliraju se kristali **[MoO₂(H3OMeSIH)Cl]** ($m = 82$ mg, $\eta = 32,5\%$).

Elementnom analizom **[MoO₂(H3OMeSIH)Cl]** (C₁₄H₁₂MoClN₃O₅, Mr = 433,66 g mol⁻¹) nađeno je: C, 38,64; H, 2,54; N, 9,42 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 38,77; H, 2,79; N, 9,69 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H3OMeSIH)Cl]** utvrđeno je: MoO₃, 32,82 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 33,19 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1616 (CN), 1337 (CO_{fenolat}), 1259 (CO_{hidr.}), 919, 894 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H3OMeSIH)Br]·0.5MeCN

Ponovi se postupak pripreve **[MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Br**, u suhoj komori se dekantira otopina iznad kristala, te se na njih doda 25 mL suhog acetonitrila. Reakcijska smjesa se ostavi pri sobnoj temperaturi bez miješanja. Postepeno dolazi do kristalizacije smeđih kristala. Nakon 10-ak dana izoliraju se kristali **[MoO₂(H3OMeSIH)Br]·0.5MeCN** ($m = 75$ mg, $\eta = 25,1\%$).

Elementnom analizom **[MoO₂(H3OMeSIH)Br]·0.5MeCN** (C₁₅H_{13,5}MoBrN_{3,5}O₅, Mr = 498,64 g mol⁻¹) nađeno je: C, 35,85; H, 2,34; N, 9,72 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 36,13; H, 2,73; N, 9,83 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H3OMeSIH)Br]·0.5MeCN** utvrđeno je: CH₃CN, 3,73; MoO₃, 29,11 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃CN, 4,11; MoO₃, 28,87 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1612 (CN), 1346 (CO_{fenolat}), 1259 (CO_{hidr.}), 911, 891 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(3OMeSIH)(MeOH)]

Smjesa suhog metanola (50 mL) i Et₃N (35 µL) ohladi se na 0 °C te se doda [MoO₂(H3OMeSIH)Cl]·MeOH (0,045 g, 0,10 mmol). Reakcijska smjesa se ostavi u hladnjaku pri 5 °C. Nakon tjedan dana izolira se narančasti kristalični produkt [MoO₂(3OMeSIH)(MeOH)] (*m* = 31 mg, *η* = 72,2 %).

Elementnom analizom [MoO₂(3OMeSIH)(MeOH)] (C₁₅H₁₅MoN₃O₆, Mr = 429,24 g mol⁻¹) nađeno je: C, 41,66; H, 3,24; N, 9,46 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 41,97; H, 3,52; N, 9,79 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(3OMeSIH)(MeOH)] utvrđeno je: CH₃OH, 7,57; MoO₃, 33,10 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 7,46; MoO₃, 33,53 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1621, 1600 (CN), 1347 (CO_{fenolat}), 1263 (CO_{hidr.}), 942, 918, 908 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(3OMeSIH)]_n

U autoklav se dodaju [MoO₂(acac)₂] (0,080 g, 0,25 mmol), hidrazonski ligand H₂3OMeSIH (0,067 g, 0,25 mmol) i acetonitril (10 mL). Reakcijska smjesa se grije 1,5 sata pri 110 °C i potom polagano hladi preko noći do sobne temperature. Idući dan izolira se dobivena smjesa [MoO₂(3OMeSIH)]_n i [MoO₂(3OMeSIH)]₄. Kristali [MoO₂(3OMeSIH)]_n se mehanički odvoje za analize.

Elementnom analizom [MoO₂(3OMeSIH)]_n (C₁₄H₁₁MoN₃O₅, Mr = 397,190 g mol⁻¹) nađeno je: C, 42,06; H, 2,58; N, 10,23 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 42,33; H, 2,79; N, 10,58 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1621, 1600 (CN), 1347 (CO_{fenolat}), 1263 (CO_{hidr.}), 942, 918, 894 (MoO₂)²⁺.

3.2.3.2. Priprava soli, solvata, diskretnih spojeva i koordinacijskih polimera s 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂4OMeSIH**[MoO₂(4OMeSIH)]_n**

Hidrazonski ligand H₂4OMeSIH (0,090 g, 0,31 mmol) se otopi u 25 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava uz refluks jedan sat i ostavi pri sobnoj temperaturi. Idući dan izolira se žuti prah [MoO₂(4OMeSIH)]_n (*m* = 110 mg, *η* = 89 %).

Elementnom analizom [MoO₂(4OMeSIH)]_n (C₁₄H₁₁MoN₃O₅, Mr = 397,190 g mol⁻¹) nađeno je: C, 42,12; H, 2,46; N, 10,34 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 42,33; H, 2,79; N, 10,58 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(4OMeSIH)]_n utvrđeno je: MoO₃, 35,97 %, a

izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 36,24 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1610, 1599 (CN), 1343 (CO_{fenolat}), 1243 (CO_{hidr.}), 926, 897 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (α)

Hidrazonski ligand H₂4OMeSIH (0,090 g, 0,31 mmol) se otopi u 20 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Reakcijskoj smjesi snizi se temperatura na 0 °C uz konstantno miješanje. Nakon 3,5 sata konstantnog miješanja i uz održavanje temperature, reakcijska smjesa se ostavi preko noći u hladnjaku pri 5 °C. Idući dan izolira se crveni prah [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (α) (*m* = 108 mg, *η* = 81 %).

Elementnom analizom [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (α) (C₁₅H₁₅MoN₃O₆, Mr = 429,24 g mol⁻¹) nađeno je: C, 41,78; H, 3,39; N, 9,63 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 41,97; H, 3,52; N, 9,79 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (α) utvrđeno je: CH₃OH, 7,14; MoO₃, 33,61 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 7,46; MoO₃, 33,53 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1612, 1595 (CN), 1332 (CO_{fenolat}), 1228 (CO_{hidr.}), 926, 908 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (β)

Hidrazonski ligand H₂4OMeSIH (0,090 g, 0,31 mmol) se otopi u smjesi suhog metanola (50 mL) i acetanhidrida (200 μL) te se ostavi na sobnoj temperaturi tri sata. Reakcijskoj smjesi snizi se temperatura na 0 °C te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol) i ostavi 24 sata u hladnjaku pri 5 °C bez miješanja. Crveni kristali [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (α) forme i žuti kristali [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (β) forme kristaliziraju istovremeno. Kristali [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (β) mehanički se odvoje za analize.

Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1614, 1595 (CN), 1337 (CO_{fenolat}), 1236 (CO_{hidr.}), 929, 911 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (γ)

Smjesa suhog metanola (30 mL) i Et₃N (35 μL) ohladi se na 0 °C te se doda [MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]NO₃·MeOH (0,05 g, 0,10 mmol). Reakcijska smjesa ostavi se u hladnjaku pri 5 °C bez miješanja. Nakon tri dana izolira se narančasti kristalični produkt [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (γ) (*m* = 22 mg, *η* = 51 %).

Elementnom analizom **[MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (γ)** (C₁₅H₁₅MoN₃O₆, Mr = 429,24 g mol⁻¹) nađeno je: C, 41,68; H, 3,33; N, 9,61 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 41,97; H, 3,52; N, 9,79 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (γ)** utvrđeno je: CH₃OH, 7,26; MoO₃, 33,37 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 7,46; MoO₃, 33,53 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1614, 1598 (CN), 1337 (CO_{fenolat}), 1217 (CO_{hidr.}), 929, 911 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]Cl

a) Hidrazonski ligand H₂4OMeSIH (0,090 g, 0,31 mmol) otopi se u 20 mL metanola, reakcijskoj smjesi snizi se temperatura na 15 °C, te se uz miješanje doda 150 μL klorovodične kiseline (*w* = 37 %). [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol) se doda i smjesa se grije dva sata na temperaturi od 35 °C sve do nastanka čiste homogene otopine. Nakon nekoliko dana izolira se narančasti kristalični produkt **[MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]Cl** i suši pri -15 °C (*m* = 82 mg, *η* = 57 %).

b) **[MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)]** (0,043 g, 0,10 mmol) otopi se u smjesi metanola (25 mL) i klorovodične kiseline (*w* = 37 %, 45 μL). Reakcijska smjesa grije se pet sati na 50 °C sve do nastanka čiste homogene otopine, te se zatim ostavi u hladnjaku pri 5 °C. Nakon nekoliko dana izolira se narančasti kristalični produkt **[MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]Cl** i suši pri -15 °C (*m* = 36 mg, *η* = 77 %).

Elementnom analizom **[MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]Cl** (C₁₅H₁₆MoClN₃O₆, Mr = 465,70 g mol⁻¹) nađeno je: C, 38,75; H, 3,52; N, 8,89 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 38,69; H, 3,46; N, 9,02 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]Cl** utvrđeno je: CH₃OH + HCl, 14,52; MoO₃, 31,02 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH + HCl, 14,71; MoO₃, 30,91 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1636, 1607 (CN), 1332 (CO_{fenolat}), 1222 (CO_{hidr.}), 940, 927, 903 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]Br

a) Hidrazonski ligand H₂4OMeSIH (0,090 g, 0,31 mmol) se otopi u 20 mL metanola, reakcijskoj smjesi snizi se temperatura na 15 °C, te se uz miješanje doda 200 μL bromovodične kiseline (*w* = 47 %). [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol) se doda i smjesa se grije dva sata na temperaturi od 35 °C sve do nastanka čiste homogene otopine. Nakon nekoliko dana izolira se

narančasti kristalični produkt $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ i suši pri $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ($m = 75\text{ mg}$, $\eta = 47\text{ }%$).

b) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (0,043 g, 0,10 mmol) otopi se u smjesi metanola (25 mL) i bromovodične kiseline ($w = 47\text{ }%$, 57 μL). Reakcijska smjesa grije se pet sati na $50\text{ }^\circ\text{C}$ sve do nastanka čiste homogene otopine, te se zatim ostavi u hladnjaku pri $5\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon nekoliko dana izolira se narančasti kristalični produkt $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ i suši pri $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ($m = 34\text{ mg}$, $\eta = 67\text{ }%$).

Elementnom analizom $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{MoBrN}_3\text{O}_6$, $M_r = 510,15\text{ g mol}^{-1}$) nađeno je: C, 35,12; H, 2,87; N, 8,02 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 35,32; H, 3,16; N, 8,24 %. Termogravimetrijskom analizom $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ utvrđeno je: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HBr}$, 21,95; MoO_3 , 28,44 %, a izračunate vrijednosti iznose: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}$, 22,14; MoO_3 , 28,22 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm^{-1}): 1635, 1606 (CN), 1331 ($\text{CO}_{\text{fenolat}}$), 1222 ($\text{CO}_{\text{hidr.}}$), 937, 927, 901 (MoO_2)²⁺.

$[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$

a) Hidrazonski ligand H_24OMeSIH (0,090 g, 0,31 mmol) otopi se u 20 mL metanola, reakcijskoj smjesi snizi se temperatura na $15\text{ }^\circ\text{C}$, te se uz miješanje doda 125 μL dušične kiseline ($w = 63\text{ }%$). $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,10 g, 0,31 mmol) se doda i smjesa se grije dva sata na temperaturi od $35\text{ }^\circ\text{C}$ sve do nastanka čiste homogene otopine. Nakon nekoliko dana izolira se narančasti kristalični produkt $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ i suši pri $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ($m = 80\text{ mg}$, $\eta = 49\text{ }%$).

b) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (0,043 g, 0,10 mmol) otopi se u smjesi metanola (25 mL) i dušične kiseline ($w = 63\text{ }%$, 35 μL). Reakcijska smjesa grije se pet sati na $50\text{ }^\circ\text{C}$ sve do nastanka čiste homogene otopine, te se zatim ostavi u hladnjaku pri $5\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon nekoliko dana izolira se narančasti kristalični produkt $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ i suši pri $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ($m = 40\text{ mg}$, $\eta = 76\text{ }%$).

Elementnom analizom $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{MoN}_4\text{O}_9$, $M_r = 492,24\text{ g mol}^{-1}$) nađeno je: C, 36,35; H, 3,02; N, 11,15 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 36,60; H, 3,28; N, 11,38 %. Termogravimetrijskom analizom $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ utvrđeno je: CH_3OH , 11,93; MoO_3 , 27,63 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH_3OH , 12,22; MoO_3 , 27,45 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm^{-1}): 1638, 1606 (CN), 1332 ($\text{CO}_{\text{fenolat}}$), 1225 ($\text{CO}_{\text{hidr.}}$), 932, 908 (MoO_2)²⁺.

[MoO₂(H₄OMeSIH)(MeOH)]MeOSO₃

[MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (0,043 g, 0,10 mmol) otopi se u smjesi metanola (25 mL) i sumporne kiseline ($w = 50\%$, 70 μL). Reakcijska smjesa grije se pet sati na 50 °C sve do nastanka čiste homogene otopine, te se zatim ostavi u hladnjaku pri 5 °C. Nakon nekoliko dana izolira se narančasti kristalični produkt **[MoO₂(H₄OMeSIH)(MeOH)]MeOSO₃** i suši pri -15 °C ($m = 40\text{ mg}$, $\eta = 74\%$).

Elementnom analizom **[MoO₂(H₄OMeSIH)(MeOH)]MeOSO₃** (C₁₆H₁₉MoN₃O₁₀S, Mr = 541,35 g mol⁻¹) nađeno je: C, 35,23; H, 3,34; N, 7,55 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 35,50; H, 3,54; N, 7,76 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H₄OMeSIH)(MeOH)]MeOSO₃** utvrđeno je: CH₃OH, 5,82; MoO₃, 26,24 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 5,92; MoO₃, 26,59 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1640, 1605 (CN), 1329 (CO_{fenolat}), 1224 (CO_{hidr.}), 937, 928, 906 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(4OMeSIH)(H₂O)] (α)

Izlaganjem kristali **[MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (α)** vodenoj pari došlo je do strukturne transformacije u **[MoO₂(4OMeSIH)(H₂O)] (α)**.

Elementnom analizom **[MoO₂(4OMeSIH)(H₂O)] (α)** (C₁₄H₁₃MoN₃O₆, Mr = 415,224 g mol⁻¹) nađeno je: C, 40,23; H, 3,05; N, 9,93 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 40,49; H, 3,16; N, 10,12 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(4OMeSIH)(H₂O)] (α)** utvrđeno je: H₂O, 4,15; MoO₃, 34,28 %, a izračunate vrijednosti iznose: H₂O, 4,34; MoO₃, 34,67 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1618, 1595 (CN), 1332 (CO_{fenolat}), 1224 (CO_{hidr.}), 926, 888 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(4OMeSIH)(H₂O)] (γ)

Izlaganjem kristali **[MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (γ)** vodenoj pari došlo je do strukturne transformacije u **[MoO₂(4OMeSIH)(H₂O)] (γ)**.

Elementnom analizom **[MoO₂(4OMeSIH)(H₂O)] (γ)** (C₁₄H₁₃MoN₃O₆, Mr = 415,224 g mol⁻¹) nađeno je: C, 40,19; H, 2,95; N, 9,87 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 40,49; H, 3,16; N, 10,12 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(4OMeSIH)(H₂O)] (γ)** utvrđeno je: H₂O, 4,15; MoO₃, 34,33 %, a izračunate vrijednosti iznose: H₂O, 4,34; MoO₃, 34,67 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1620, 1596 (CN), 1336 (CO_{fenolat}), 1227 (CO_{hidr.}), 932, 894 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]Cl

Izlaganjem kristali **[MoO₂(H₄OMeSIH)(MeOH)]Cl** vodenoj pari došlo je do strukturne transformacije u **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]Cl**.

Elementnom analizom **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]Cl** (C₁₄H₁₄MoN₃O₆Cl, Mr = 451,674 g mol⁻¹) nađeno je: C, 36,95; H, 3,19; N, 8,95 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 37,22; H, 3,12; N, 9,30 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]Cl** utvrđeno je: H₂O, 3,76; MoO₃, 31,63 %, a izračunate vrijednosti iznose: H₂O, 3,99; MoO₃, 31,87 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1638, 1597 (CN), 1334 (CO_{fenolat}), 1238 (CO_{hidr.}), 937, 895 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]Br

Izlaganjem kristali **[MoO₂(H₄OMeSIH)(MeOH)]Br** vodenoj pari došlo je do strukturne transformacije u **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]Br**.

Elementnom analizom **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]Br** (C₁₄H₁₄MoN₃O₆Br, Mr = 496,124 g mol⁻¹) nađeno je: C, 33,51; H, 2,74; N, 8,33 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 33,89; H, 2,84; N, 8,46 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]Br** utvrđeno je: H₂O, 3,35; MoO₃, 28,82 %, a izračunate vrijednosti iznose: H₂O, 3,63; MoO₃, 29,01 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1638, 1596 (CN), 1334 (CO_{fenolat}), 1238 (CO_{hidr.}), 938, 894 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]NO₃

Izlaganjem kristali **[MoO₂(H₄OMeSIH)(MeOH)]NO₃** vodenoj pari došlo je do strukturne transformacije u **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]NO₃**.

Elementnom analizom **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]NO₃** (C₁₄H₁₄MoN₄O₉, Mr = 478,232 g mol⁻¹) nađeno je: C, 35,45; H, 2,61; N, 11,80 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 35,16; H, 2,95; N, 11,72 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]NO₃** utvrđeno je: H₂O, 3,65; MoO₃, 30,31 %, a izračunate vrijednosti iznose: H₂O, 3,77; MoO₃, 30,10 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1638, 1594 (CN), 1326 (CO_{fenolat}), 1224 (CO_{hidr.}), 931, 905 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]MeOSO₃

Izlaganjem kristali **[MoO₂(H₄OMeSIH)(MeOH)]MeOSO₃** vodenoj pari došlo je do strukturne transformacije u **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]MeOSO₃**.

Elementnom analizom **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]MeOSO₃** (C₁₅H₁₇MoN₃O₁₀S, Mr = 527,323 g mol⁻¹) nađeno je: C, 34,04; H, 2,98; N, 8,15 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 34,16; H, 3,25; N, 7,97 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]MeOSO₃** utvrđeno je: H₂O, 3,20; MoO₃, 27,05 %, a izračunate vrijednosti iznose: H₂O, 3,42; MoO₃, 27,30 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1640, 1591 (CN), 1331 (CO_{fenolat}), 1224 (CO_{hidr.}), 931, 901 (MoO₂)²⁺.

3.2.4. Priprava organsko-anorganskih polioksometalatih hibrida s izonikotin- i nikotinhidrazonskim ligandima

3.2.4.1. Priprava organsko-anorganskih polioksometalatih hibrida s izonikotinhidrazonskim ligandima

[Mo₂O₂(μ-O)₂(H3OMeSIH)₂][Mo₆O₁₉]

U autoklav se dodaju [MoO₂(acac)₂] (0,14 g, 0,43 mmol), hidrazonski ligand H₂3OMeSIH (0,016 g, 0,043 mmol) i acetonitril (20 mL). Reakcijska smjesa se grije 3 sata pri 110 °C i potom polagano hladi preko noći do sobne temperature. Idući dan izolira se crvenosmeđi kristalični produkt [[Mo₂O₂(μ-O)₂(H3OMeSIH)₂][Mo₆O₁₉] i suši pri -15 °C (*m* = 32 mg, *η* = 88,8 %).

Elementnom analizom [Mo₂O₂(μ-O)₂(H3OMeSIH)₂][Mo₆O₁₉] (C₂₈H₂₄Mo₈N₆O₂₉, Mr = 1676,03 g mol⁻¹) nađeno je: C, 19,70; H, 1,12; N, 4,95 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 20,07; H, 1,44; N, 5,01 %. Termogravimetrijskom analizom [Mo₂O₂(μ-O)₂(H3OMeSIH)₂][Mo₆O₁₉] utvrđeno je MoO₃, 67,16 %, a izračunata vrijednost iznosi MoO₃, 68,70 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1605 (CN), 1340 (CO_{fenolat}), 952 (MoO_t)_{POM}, 924 (MoO₂), 908 (O=Mo-O), 777 (MoO_{b-as})_{POM}, 579 δ(O_bMoO_t)_{POM}.

[Mo₂O₂(μ-O)₂(H5OMeSIH)₂][Mo₆O₁₉]·2MeCN****

[MoO₂(acac)₂] (0,65 g, 2,0 mmol) se otopi u smjesi 80 mL acetonitrila i 200 μL octene kiseline te se doda ligand H₂5OMeSIH (0,054 g, 0,2 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 3 sata i ostavi preko noći. Narančastosmeđa praškasta supstancija se profiltrira, a bistra narančasta otopina ostavi pri sobnoj temperaturi. Polaganim isparavanjem otapala nastaje crveni kristalični produkt [Mo₂O₂(μ-O)₂(H5OMeSIH)₂][Mo₆O₁₉]**·2MeCN**, koja se nakon 10 dana profiltrira i suši pri -15 °C (*m* = 31 mg, *η* = 84,0 %).

Termogravimetrijskom analizom [Mo₂O₂(μ-O)₂(H5OMeSIH)₂][Mo₆O₁₉] (C₂₈H₂₄Mo₈N₆O₂₉, Mr = 1676,03 g mol⁻¹) utvrđeno je MoO₃, 66,36 %, a izračunata vrijednost iznosi MoO₃, 68,70 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1604 (CN), 1338 (CO_{fenolat}), 952 (MoO_t)_{POM}, 923 (MoO₂), 907 (O=Mo-O), 777 (MoO_{b-as})_{POM}, 577 δ(O_bMoO_t)_{POM}.

[MoO₂(H4OMeSIH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]·4MeCN****

[MoO₂(acac)₂] (0,65 g, 2,0 mmol) se otopi u smjesi 80 mL acetonitrila i 200 μL octene kiseline te se doda ligand H₂4OMeSIH (0,054 g, 0,2 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 3 sata i ostavi preko noći. Narančastosmeđa praškasta supstancija se profiltrira, a

bistra narančasta otopina ostavi pri sobnoj temperaturi. Polaganim isparavanjem otapala nastaje crveni kristalični produkt $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$, koja se nakon dva tjedna profiltrira i suši pri $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ($m = 120\text{ mg}$, $\eta = 64,0\%$).

Elementnom analizom $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Mo}_8\text{N}_6\text{O}_{29}$, $M_r = 1676,03\text{ g mol}^{-1}$) nađeno je: C, 19,50; H, 1,05; N, 4,85 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 20,07; H, 1,44; N, 5,01 %. Termogravimetrijskom analizom $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ ($M_r = 1876,28\text{ g mol}^{-1}$) utvrđeno je: $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$, 10,94; MoO_3 , 60,98 %, a izračunate vrijednosti iznose: $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$, 10,70; MoO_3 , 61,38 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm^{-1}): 2293, 2254 (CN)_{acetonitril}, 1595 (CN), 1334 ($\text{CO}_{\text{fenolat}}$), 953 (MoO_t)_{POM}, 940 (MoO_2), 902 ($\text{O}=\text{Mo}-\text{O}$), 788 (MoO_b)_{POM}, 561 $\delta(\text{O}_b\text{MoO}_t)$ _{POM}.

$[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$

$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,65 g, 2,0 mmol) se otopi u smjesi 80 mL acetonitrila i 200 μL octene kiseline te se doda ligand $\text{H}_2\text{5OMeSIH}$ (0,054 g, 0,2 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 3 sata i ostavi preko noći. Narančastosmeđa praškasta supstancija se profiltrira, a bistra narančasta otopina ostavi pri sobnoj temperaturi. Polaganim isparavanjem otapala nastaje crveni kristalični produkt $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$, koja se nakon dva mjeseca profiltrira i suši pri $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ($m = 67\text{ mg}$, $\eta = 36,0\%$).

Termogravimetrijskom analizom $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$ ($M_r = 1794,19\text{ g mol}^{-1}$) utvrđeno je: $2\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O}$, 6,46; MoO_3 , 61,09 %, a izračunate vrijednosti iznose: $2\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O}$, 6,58; MoO_3 , 61,38 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm^{-1}): 2294, 2264 (CN)_{acetonitril}, 1602 (CN), 1335 ($\text{CO}_{\text{fenolat}}$), 957 (MoO_t)_{POM}, 937 (MoO_2), 892 ($\text{O}=\text{Mo}-\text{O}$), 777 (MoO_b)_{POM}, 583 $\delta(\text{O}_b\text{MoO}_t)$ _{POM}.

$[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ponovi se postupak pripreve $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$, kristali se profiltriraju, a filtrat ostavi pri sobnoj temperaturi da polagano dalje isparava. Dolazi do nastajanja male količine narančastosmeđeg kristaličnog produkta. Kristali $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se nakon dva tjedna profiltriraju i suše pri $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ($m = 2\text{ mg}$, $\eta = 1,0\%$). Odabrani ATR-IR podatci (cm^{-1}): 2255 (CN)_{acetonitril}, 1616 (CN), 1331 ($\text{CO}_{\text{fenolat}}$), 951 (MoO_t)_{POM}, 932 (MoO_2), 910,896 ($\text{O}=\text{Mo}-\text{O}$), 669, 651, 626 (MoO_b)_{POM}, 525 $\delta(\text{O}_b\text{MoO}_t)$ _{POM}.

[MoO₂(H₂4OMeSIH)(H₂O)]₂[Mo₈O₂₆]·3MeCN·4H₂O

[MoO₂(acac)₂] (0,46 g, 1,40 mmol) otopi se u smjesi 80 mL acetonitrila i 200 μL octene kiseline te se doda ligand H₂4OMeSIH (0,054 g, 0,2 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 3 sata i ostavi preko noći. Narančastosmeđa praškasta supstancija se profiltrira, a bistra narančasta otopina ostavi pri sobnoj temperaturi. Polaganim isparavanjem otapala nastaje narančasti kristalični produkt [MoO₂(H₄OMeSIH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]·4MeCN, koja se nakon dva tjedna profiltrira, a filtrat ostavi pri sobnoj temperaturi da polagano dalje isparava. Dolazi do nastajanja narančastosmeđeg kristaličnog produkta. Kristali [MoO₂(H₂4OMeSIH)(H₂O)]₂[Mo₈O₂₆]·3MeCN·4H₂O se nakon pet mjeseci profiltriraju i suše pri –15 °C (*m* = 5 mg, *η* = 2,2 %).

Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(H₂4OMeSIH)(H₂O)]₂[Mo₈O₂₆]·3MeCN·4H₂O (C₃₄H₄₇Mo₁₀N₉O₄₂, Mr = 2213,21 g mol⁻¹) utvrđeno je: CH₃CN + H₂O, 8,87; MoO₃, 64,29 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃CN + H₂O, 8,82; MoO₃, 65,04 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 2328, 2266 (CN)_{acetonitril}, 1612 (CN), 1334 (CO_{fenolat}), 948 (MoO_t)_{POM}, 933 (MoO₂), 908 (O=Mo–O), 668, 646 (MoO_b)_{POM}, 523 δ(O_bMoO_t)_{POM}.

3.2.4.2. Priprava organsko-anorganskih polioksometalnih hibrida s nikotinhidrazonskim ligandima

[MoO₂(H₃OMeSalNH)(CH₃COCH₃)]₂[Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃

[MoO₂(acac)₂] (0,2 g, 0,61 mmol) otopi se u acetonu (80 mL) te se doda ligand H₂3OMeSalNH (0,05 g, 0,18 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 3 sata. Nakon 3 sata nastala je narančasta praškasta supstancija koja se profiltrira, a bistra narančasta otopina ostavi pri sobnoj temperaturi da polagano isparava. Nakon tjedan dana profiltrira se narančasti kristalični produkt [MoO₂(H₃OMeSalNH)(CH₃COCH₃)]₂[Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃ i suši pri –15 °C (*m* = 59 mg, *η* = 35,8 %).

Elementnom analizom [MoO₂(H₃OMeSalNH)(CH₃COCH₃)]₂[Mo₆O₁₉] (C₃₄H₃₆Mo₈N₆O₃₁, Mr = 1792,19 g mol⁻¹) nađeno je: C, 22,54; H, 1,78; N, 4,36 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 22,79; H, 2,02; N, 4,69 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(H₃OMeSalNH)(CH₃COCH₃)]₂[Mo₆O₁₉] utvrđeno je: CH₃COCH₃, 6,66 %; MoO₃, 63,66 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃COCH₃, 6,48; MoO₃, 64,25 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1614 (CN), 1348 (CO_{fenolat}), 957 (MoO_t)_{POM}, 942, 920, 908 (MoO₂), 777, 755 (MoO_{b_as})_{POM}, 600 δ(O_bMoO_t)_{POM}.

[MoO₂(H4OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃

[MoO₂(acac)₂] (0,2 g, 0,61 mmol) otopi se u acetonu (80 mL) te se doda ligand H₂4OMeSalNH (0,05 g, 0,18 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 3 sata. Nakon 3 sata nastala je narančasta praškasta supstancija koja se profiltrira, a bistra narančasta otopina ostavi pri sobnoj temperaturi da polagano isparava. Nakon tjedan dana profiltrira se crveni kristalični produkt **[MoO₂(H4OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃** i suši pri – 15 °C (*m* = 71 mg, *η* = 42,3 %).

Elementnom analizom **[MoO₂(H4OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃** (C₃₄H₄₀Mo₈N₆O₃₃, Mr = 1828,22 g mol⁻¹) nađeno je: C, 22,12; H, 1,98; N, 4,43 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 22,34; H, 2,21; N, 4,60 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H4OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃** utvrđeno je: CH₃COCH₃ + H₂O, 8,24 %; MoO₃, 62,88 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃COCH₃ + H₂O, 8,32; MoO₃, 62,99 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1607 (CN), 1357 (CO_{fenolat}), 959 (MoO_t)_{POM}, 939, 926, 908 (MoO₂), 789, 761 (MoO_{b_as})_{POM}, 591 δ(O_bMoO_t)_{POM}.

[MoO₂(H5OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃

[MoO₂(acac)₂] (0,2 g, 0,61 mmol) otopi se u acetonu (80 mL) te se doda ligand H₂5OMeSalNH (0,05 g, 0,18 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 3 sata. Nakon 3 sata nastala je narančasta praškasta supstancija koja se profiltrira, a bistra narančasta otopina ostavi pri sobnoj temperaturi da polagano isparava. Nakon tjedan dana profiltrira se crveni kristalični produkt **[MoO₂(H5OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃** i suši pri – 15 °C (*m* = 71 mg, *η* = 42,3 %).

Elementnom analizom **[MoO₂(H5OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃** (C₃₄H₄₀Mo₈N₆O₃₃, Mr = 1828,22 g mol⁻¹) nađeno je: C, 22,10; H, 2,12; N, 4,45 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 22,34; H, 2,21; N, 4,60 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H5OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃** utvrđeno je: CH₃COCH₃ + H₂O, 8,03 %; MoO₃, 62,87 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃COCH₃ + H₂O, 8,32; MoO₃, 62,99 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1605 (CN), 1338 (CO_{fenolat}), 957 (MoO_t)_{POM}, 927, 903, 895 (MoO₂), 776, 712 (MoO_{b_as})_{POM}, 584 δ(O_bMoO_t)_{POM}.

[MoO₂(H3OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]

[MoO₂(acac)₂] (0,65 g, 2,0 mmol) otopi se u smjesi acetonitrila (80 mL) i octene kiseline (200 µL) te se doda ligand H₂3OMeSalNH (0,054 g, 0,20 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 3 sata. Nakon 3 sat nastala je narančasta praškasta supstancija koja se profiltrira, a bistra narančasta otopina ostavi pri sobnoj temperaturi da polagano isparava. Nakon mjesec dana profiltrira se crveni kristalični produkt **[MoO₂(H3OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]** i suši pri – 15 °C (*m* = 32 mg, *η* = 18,1 %).

Elementnom analizom **[MoO₂(H3OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]** (C₂₈H₂₈Mo₈N₆O₃₁, Mr = 1712,06 g mol⁻¹) nađeno je: C, 19,54; H, 1,32; N, 4,77 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 19,64; H, 1,65; N, 4,91 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(H3OMeSalNH)(H₂O)]₂[Mo₆O₁₉]** utvrđeno je: H₂O, 2,42 %; MoO₃, 66,89 %, a izračunate vrijednosti iznose: H₂O, 2,10; MoO₃, 67,25 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1607 (CN), 1349 (CO_{fenolat}), 950 (MoO_t)_{POM}, 938, 922, 909, 886 (MoO₂), 776, 759, 730 (MoO_{b_as})_{POM}, 600 δ(O_bMoO_t)_{POM}.

[{MoO₂(H₂4OMeSalNH)}₂MoO₂(4OMeSalNH)Mo₈O₂₆]·MeCN·H₂O

[MoO₂(acac)₂] (0,65 g, 2,0 mmol) otopi se u smjesi acetonitrila (80 mL) i octene kiseline (200 µL) te se doda ligand H₂4OMeSalNH (0,054 g, 0,20 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 3 sata. Nakon 3 sata nastala je narančasta praškasta supstancija koja se profiltrira, a bistra narančasta otopina ostavi pri sobnoj temperaturi da polagano isparava. Nakon mjesec dana profiltrira se narančastosmeđi kristalični produkt **[{MoO₂(H₂4OMeSalNH)}₂MoO₂(4OMeSalNH)Mo₈O₂₆]·MeCN·H₂O** i suši pri – 15 °C (*m* = 25 mg, *η* = 15,8 %).

Elementnom analizom **[{MoO₂(H₂4OMeSalNH)}₂MoO₂(4OMeSalNH)Mo₈O₂₆]·MeCN·H₂O** (C₄₂H₃₇Mo₁₁N₉O₄₁, Mr = 2379,11 g mol⁻¹) nađeno je: C, 21,03; H, 1,24; N, 5,13 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 21,20; H, 1,57; N, 5,30 %. Termogravimetrijskom analizom **[{MoO₂(H₂4OMeSalNH)}₂MoO₂(4OMeSalNH)Mo₈O₂₆]·MeCN·H₂O** utvrđeno je: MoO₃, 66,43 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 67,25 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1616 (CN), 1354 (CO_{fenolat}), 948 (MoO_t)_{POM}, 934, 907 (MoO₂), 856, 838 (O=Mo–O), 734, 689, 664, 649, 642 (MoO_b)_{POM}, 555 (δ(O_bMoO_t)_{POM}).

[{MoO₂(H5OMeSalNH)}₂Mo₆O₁₉]·2CH₃CN

[MoO₂(acac)₂] (0,65 g, 2,0 mmol) otopi se u smjesi acetonitrila (80 mL) i octene kiseline (200 µL) te se doda ligand H₂5OMeSalNH (0,054 g, 0,20 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 3 sata. Nakon 3 sata nastala je narančasta praškasta supstancija koja se profiltrira, a bistra narančasta otopina ostavi pri sobnoj temperaturi da polagano isparava. Nakon dva mjeseca profiltrira se crveni kristalični produkt **[{MoO₂(H5OMeSalNH)}₂Mo₆O₁₉]·2CH₃CN** i suši pri – 15 °C (*m* = 68,5 mg, *η* = 40,7 %).

Elementnom analizom **[{MoO₂(H5OMeSalNH)}₂Mo₆O₁₉]·2CH₃CN** (C₃₂H₃₀Mo₈N₈O₂₉, Mr = 1757,87 g mol⁻¹) nađeno je: C, 21,68; H, 1,53; N, 4,72 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 21,86; H, 1,72; N, 6,37 %. Termogravimetrijskom analizom **[{MoO₂(H5OMeSalNH)}₂Mo₆O₁₉]·2CH₃CN** utvrđeno je: CH₃CN, 4,84 %; MoO₃, 65,28 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃CN, 4,88 %; MoO₃, 65,50 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1607 (CN), 1343 (CO_{fenolat}), 959, 951 (MoO_t)_{POM}, 916, 907, 891 (MoO₂), 777 (MoO_b)_{POM}, 575 (δ(O_bMoO_t)_{POM}).

[{MoO₂(H3OMeSalNH)}₂Mo₆O₁₉]

Ponovi se postupak pripreve **[MoO₂(H3OMeSalNH)(CH₃COCH₃)₂][Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃**, kristali se profiltriraju u suhim uvjetima, prebace u autoklav te se doda 25 mL suhog acetonitrila. Reakcijska smjesa se grije 24 sata pri 125 °C i potom polagano hladi preko noći do sobne temperature. Idući dan izolira se crveni kristalični produkt **[{MoO₂(H3OMeSalNH)}₂Mo₆O₁₉]** (*m* = 39 mg, *η* = 25,2 %).

Elementnom analizom **[{MoO₂(H3OMeSalNH)}₂Mo₆O₁₉]** (C₂₈H₂₄Mo₈N₆O₂₉, Mr = 1676,03 g mol⁻¹) nađeno je: C, 19,79; H, 1,15; N, 4,87 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 20,07; H, 1,44; N, 5,01 %. Termogravimetrijskom analizom **[{MoO₂(H3OMeSalNH)}₂Mo₆O₁₉]** nađeno je MoO₃, 68,50 %, a izračunata vrijednost iznosi MoO₃, 68,70 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1604 (CN), 1350 (CO_{fenolat}), 952 (MoO_t)_{POM}, 918, 901 (MoO₂), 869 (O=Mo-O), 782,754, 731 (MoO_b)_{POM}, 577 (δ(O_bMoO_t)_{POM}).

[{MoO₂(H4OMeSalNH)}₂Mo₆O₁₉]

Ponovi se postupak pripreve **[MoO₂(H4OMeSalNH)(H₂O)₂][Mo₆O₁₉]·2CH₃COCH₃**, kristali se profiltriraju u suhim uvjetima, prebace u autoklav te se doda 25 mL suhog acetonitrila. Reakcijska smjesa se grije 24 sata pri 125 °C i potom polagano hladi preko noći do sobne

temperature. Idući dan izolira se crveni kristalični produkt $[\{\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ($m = 37 \text{ mg}$, $\eta = 23,9 \%$).

Elementnom analizom $[\{\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Mo}_8\text{N}_6\text{O}_{29}$, $M_r = 1676,03 \text{ g mol}^{-1}$) nađeno je: C, 19,90; H, 1,16; N, 4,92 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 20,07; H, 1,44; N, 5,01 %. Termogravimetrijskom analizom $[\{\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ nađeno je MoO_3 , 68,40 %, a izračunata vrijednost iznosi MoO_3 , 68,70 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm^{-1}): 1606 (CN), 1354 ($\text{CO}_{\text{fenolat}}$), 955, 951 (MoO_i)_{POM}, 931, 908, 891 (MoO_2), 862 ($\text{O}=\text{Mo}-\text{O}$), 761, 729 (MoO_b)_{POM}, 558 ($\delta(\text{O}_b\text{MoO}_t)$)_{POM}.

$[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$

Ponovi se postupak pripreve $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]\cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$, kristali se profiliraju u suhim uvjetima, prebace u autoklav te se doda 25 mL suhog acetona i 200 μL octene kiseline. Reakcijska smjesa se grije 24 sata pri 125 °C i potom polagano hladi preko noći do sobne temperature. Idući dan izolira se crveni kristalični produkt $[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ($m = 32 \text{ mg}$, $\eta = 20,0 \%$).

Elementnom analizom $[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Mo}_8\text{N}_6\text{O}_{29}$, $M_r = 1676,03 \text{ g mol}^{-1}$) nađeno je: C, 19,87; H, 1,22; N, 4,91 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 20,07; H, 1,44; N, 5,01 %. Termogravimetrijskom analizom $[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ nađeno je MoO_3 , 68,42 %, a izračunata vrijednost iznosi MoO_3 , 68,70 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm^{-1}): 1609 (CN), 1357 ($\text{CO}_{\text{fenolat}}$), 953 (MoO_i)_{POM}, 921, 910, 886 (MoO_2), 866 ($\text{O}=\text{Mo}-\text{O}$), 764, 722 (MoO_b)_{POM}, 573 ($\delta(\text{O}_b\text{MoO}_t)$)_{POM}.

3.2.5. Priprava metalosupramolekulskih struktura s izonikotin- i nikotinhidrazonskim ligandima te 2- i 4- aminobenzhidrazonskim ligandima

3.2.5.1. Priprava metalosupramolekulskih struktura s 5-metoksisalicilald izonikotin- i nikotinhidrazonskim ligandima te 2- i 4- aminobenzhidrazonskim ligandima

[MoO₂(5OMeSalNH)]_n

[MoO₂(acac)₂] (0,05 g, 0,15 mmol) se otopi u 50 mL diklormetana te se doda ligand H₂5OMeSalNH (0,042 g, 0,15 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 6 sati i ostavi preko noći. Idući dan izolira se crveni produkt [MoO₂(5OMeSalNH)]_n i ispere malom količinom diklormetana ($m = 38$ mg, $\eta = 31$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(5OMeSalNH)]_n (C₁₄H₁₁MoN₃O₅, Mr = 397,19 g mol⁻¹) nađeno je: C, 42,14; H, 2,55; N, 10,36 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 42,33; H, 2,79; N, 10,58 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(5OMeSalNH)]_n utvrđeno je: MoO₃, 36,02 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 36,24 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1615, 1601 (CN), 1334 (CO_{fenolat}), 1265 (CO_{hidr.}), 934, 915 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(5OMeSIH)]_n

[MoO₂(acac)₂] (0,05 g, 0,15 mmol) se otopi u 50 mL diklormetana te se doda ligand H₂5OMeSIH (0,042 g, 0,15 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 6 sati i ostavi preko noći. Idući dan izolira se crveni produkt [MoO₂(5OMeSIH)]_n i ispere malom količinom diklormetana ($m = 42$ mg, $\eta = 34$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(5OMeSIH)]_n (C₁₄H₁₁MoN₃O₅, Mr = 397,19 g mol⁻¹) nađeno je: C, 42,19; H, 2,57; N, 10,39 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 42,33; H, 2,79; N, 10,58 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(5OMeSIH)]_n utvrđeno je: MoO₃, 36,05 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 36,24 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1600 (CN), 1344 (CO_{fenolat}), 1270 (CO_{hidr.}), 935, 917 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)]₂

[MoO₂(acac)₂] (0,05 g, 0,15 mmol) se otopi u 50 mL diklormetana te se doda ligand H₂5OMeSal-2HBNH₂ (0,087 g, 0,15 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 6 sati i ostavi preko noći. Idući dan izolira se crveni produkt [MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)]₂ i ispere malom količinom diklormetana ($m = 48$ mg, $\eta = 38$ %).

Elementnom analizom **[MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)₂]** (C₃₀H₂₆Mo₂N₆O₁₀, Mr = 822,440 g mol⁻¹) nađeno je: C, 43,65; H, 3,02; N, 10,03 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 43,81; H, 3,19; N, 10,22 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)₂]** utvrđeno je: MoO₃, 35,18 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 35,00 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 3285, 3227 (NH₂), 1610, 1598 (CN), 1330 (CO_{fenolat}), 1270 (CO_{hidr.}), 925, 917 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(5OMeSal-4HBNH₂)₂]

[MoO₂(acac)₂] (0,05 g, 0,15 mmol) se otopi u 50 mL diklormetana te se doda ligand H₂5OMeSal-4HBNH₂ (0,087 g, 0,15 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 6 sati i ostavi preko noći. Idući dan izolira se crveni produkt **[MoO₂(5OMeSal-4HBNH₂)₂]** i ispere malom količinom diklormetana ($m = 46$ mg, $\eta = 37$ %).

Elementnom analizom **[MoO₂(5OMeSal-4HBNH₂)₂]** (C₃₀H₂₆Mo₂N₆O₁₀, Mr = 822,440 g mol⁻¹) nađeno je: C, 43,58; H, 2,89; N, 10,05 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 43,81; H, 3,19; N, 10,22 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(5OMeSal-4HBNH₂)₂]** utvrđeno je: MoO₃, 34,74 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 35,00 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 3334, 3257 (NH₂), 1613, 1602 (CN), 1324 (CO_{fenolat}), 1266 (CO_{hidr.}), 919, 908 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(5OMeSalNH)(MeOH)]

Hidrazonski ligand H₂5OMeSalNH (0,08 g, 0,31 mmol) se otopi u 20 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava uz refluks dva sata i ostavi pri sobnoj temperaturi. Idući dan izolira se crveni produkt **[MoO₂(5OMeSalNH)(MeOH)]** i ispere malom količinom metanola ($m = 85$ mg, $\eta = 64$ %).

Elementnom analizom **[MoO₂(5OMeSalNH)(MeOH)]** (C₁₅H₁₅MoN₃O₅, Mr = 429,241 g mol⁻¹) nađeno je: C, 41,72; H, 3,29; N, 9,63 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 41,97; H, 3,52; N, 9,79 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(5OMeSalNH)(MeOH)]** utvrđeno je: CH₃OH, 7,34; MoO₃, 33,42 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 7,46; MoO₃, 33,53 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1621, 1601 (CN), 1341 (CO_{fenolat}), 1275 (CO_{hidr.}), 925, 913 (MoO₂)²⁺ 897 (O=Mo-O_{MeOH}).

[MoO₂(5OMeSIH)(MeOH)]

Hidrazonski ligand H₂5OMeSiH (0,08 g, 0,31 mmol) se otopi u 20 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava uz refluks dva sata i ostavi pri sobnoj temperaturi. Idući dan izolira se crveni produkt [MoO₂(5OMeSIH)(MeOH)] i ispere malom količinom metanola ($m = 108$ mg, $\eta = 82$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(5OMeSIH)(MeOH)] (C₁₅H₁₅MoN₃O₅, Mr = 429,241 g mol⁻¹) nađeno je: C, 41,76; H, 3,30; N, 9,65 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 41,97; H, 3,52; N, 9,79 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(5OMeSIH)(MeOH)] utvrđeno je: CH₃OH, 7,62; MoO₃, 33,17 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 7,46; MoO₃, 33,53 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1620, 1607 (CN), 1333 (CO_{fenolat}), 1267 (CO_{hidr.}), 923, 913 (MoO₂)²⁺, 900 (O=Mo–OMeOH).

[MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)(MeOH)]

Hidrazonski ligand H₂5OMeSal-2HBNH₂ (0,087 g, 0,31 mmol) se otopi u 20 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava pri 40 °C dva sata i ostavi pri sobnoj temperaturi. Idući dan izolira se crveni produkt [MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)(MeOH)] i ispere malom količinom metanola ($m = 120$ mg, $\eta = 89$ %).

Elementnom analizom [MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)(MeOH)] (C₁₆H₁₇MoN₃O₆, Mr = 443,262 g mol⁻¹) nađeno je: C, 43,18; H, 3,66; N, 9,28 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 43,35; H, 3,87; N, 9,48 %. Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)(MeOH)] utvrđeno je: CH₃OH, 6,89; MoO₃, 32,65 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 7,23; MoO₃, 32,47 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 3344, 3267 (NH₂), 1611, 1599 (CN), 1328 (CO_{fenolat}), 1263 (CO_{hidr.}), 926, 914 (MoO₂)²⁺, 895, 874 (O=Mo–OMeOH).

[MoO₂(5OMeSal-4HBNH₂)(MeOH)]

Hidrazonski ligand H₂5OMeSal-4HBNH₂ (0,087 g, 0,31 mmol) se otopi u 20 mL metanola te se doda [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava pri 40 °C dva sata i ostavi pri sobnoj temperaturi. Idući dan izolira se crveni produkt [MoO₂(5OMeSal-4HBNH₂)(MeOH)] i ispere malom količinom metanola ($m = 110$ mg, $\eta = 81$ %).

Elementnom analizom **[MoO₂(5OMeSal-4HBNH₂)(MeOH)]** (C₁₆H₁₇MoN₃O₆, Mr = 443,262 g mol⁻¹) nađeno je: C, 43,12; H, 3,63; N, 9,24 %, a izračunate vrijednosti iznose: C, 43,35; H, 3,87; N, 9,48 %. Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(5OMeSal-4HBNH₂)(MeOH)]** utvrđeno je: CH₃OH, 6,95; MoO₃, 32,69 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 7,23; MoO₃, 32,47 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 3456, 3356 (NH₂), 1628, 1600 (CN), 1321 (CO_{fenolat}), 1275 (CO_{hidr.}), 923, 914 (MoO₂)²⁺, 896, 868 (O=Mo–OMeOH).

3.2.5.2. Priprava supramolekulskih struktura s 2,5–dihidroksibenzaldehid i izonikotin- i nikotinhidrazonskim ligandima te 2- i 4- aminobenzhidrazonskim ligandima

[MoO₂(5OHSalNH)(MeOH)]

Hidrazonski ligand H₂5OHSalNH (0,078 g, 0,31 mmol) se otopi u 25 mL metanola uz refluks. U ohlađenu otopinu doda se [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol) i reakcijska smjesa se grije 3 sata uz refluks. Nakon dva dana u reakcijskoj smjesi se pojave crveni kristali. Nakon tjedan dana izolira se kristalični produkt **[MoO₂(5OHSalNH)(MeOH)]** i suši pri –15 °C (*m* = 83,3 mg, *η* = 64,72 %).

Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(5OHSIH)(MeOH)]** (C₁₄H₁₃MoN₃O₆, Mr = 415,21 g mol⁻¹) utvrđeno je: CH₃OH, 8,33; MoO₃, 34,08 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 7,72; MoO₃, 34,67 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1612, 1603 (CN), 1331 (CO_{fenolat}), 1254 (CO_{hidr.}), 929, 913 (MoO₂)²⁺, 895 (O=Mo–OMeOH).

[MoO₂(5OHSIH)(MeOH)]·MeOH

Hidrazonski ligand H₂5OHSIH (0,039 g, 0,150 mmol) i [MoO₂(acac)₂] (0,05 g, 0,150 mmol) dodaju se u 25 mL metanola i bez miješanja ostave na sobnoj temperaturi. Nakon tri dana u reakcijskoj smjesi pojave se crveni talog. Nakon 10 dana izolira se crveni kristalični produkt **[MoO₂(5OHSIH)(MeOH)]·MeOH** i suši pri –15 °C (*m* = 44,3 mg, *η* = 69,44 %).

Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(5OHSIH)(MeOH)]·MeOH** (C₁₅H₁₇MoN₃O₇, Mr = 447,25 g mol⁻¹) utvrđeno je: CH₃OH, 14,02; MoO₃, 31,66 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 14,33; MoO₃, 32,18 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1618, 1605 (CN), 1336 (CO_{fenolat}), 1260 (CO_{hidr.}), 937, 918 (MoO₂)²⁺, 903 (O=Mo–OMeOH).

[MoO₂(5OHSIH)(MeOH)]

Hidrazonski ligand H₂5OHSIH (0,064 g, 0,250 mmol) doda se u smjesu 25 mL metanola i 200 µL octene kiseline te se grije jedan sat uz refluks. Ligand se djelomično otopio, smjesa se ohladi na sobnu temperaturu te se doda ((NBu₄)₄(α-Mo₈O₂₆)) (0,069 g, 0,032 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava pri 40 °C 15 minuta i ostavi pri sobnoj temperaturi. Dolazi do nastajanja crvenog kristaličnog produkta. Idući dan izoliraju se kristali **[MoO₂(5OHSIH)(MeOH)]** i suše pri -15 °C (*m* = 66,7 mg, *η* = 64,11 %).

Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(5OHSIH)(MeOH)]** (C₁₄H₁₃MoN₃O₆, Mr = 415,21 g mol⁻¹) utvrđeno je: CH₃OH, 8,11; MoO₃, 34,49 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 7,72; MoO₃, 34,67 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1613, 1605 (CN), 1335 (CO_{fenolat}), 1263 (CO_{hidr.}), 935, 918 (MoO₂)²⁺, 904 (O=Mo-O_{MeOH}).

[MoO₂(5OHSal-2HBNH₂)]₂·2MeOH

Hidrazonski ligand H₂5OHSal-2HBNH₂ (0,128 g, 0,47 mmol) doda se u smjesu 25 mL metanola i 400 µL octene kiseline te se grije 25 minuta uz refluks. Reakcijska otopina se ohladi na sobnu temperaturu, te se doda ((NBu₄)₄(α-Mo₈O₂₆)) (0,138 g, 0,064 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava 40 minuta uz refluks i ostavi pri sobnoj temperaturi. Idući dan crvena otopina se upari na volumen od 5-6 mL. Dolazi do nastajanja tamnocrvenog kristaličnog produkta. Idući dan izoliraju se kristali **[MoO₂(5OHSal-2HBNH₂)]₂·2MeOH** i suše pri -15 °C (*m* = 51,3 mg, *η* = 50,98 %).

Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(5OHSal-2HBNH₂)]₂·2MeOH** (C₁₅H₁₅MoN₃O₆, Mr = 429,24 g mol⁻¹) utvrđeno je: CH₃OH, 8,11; MoO₃, 34,49 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 7,46; MoO₃, 33,53 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 3464, 3295 (NH₂), 1609, 1597 (CN), 1326 (CO_{fenolat}), 1287 (CO_{hidr.}), 932, 915 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(5OHSal-2HBNH₂)]_n·MeOH

Hidrazonski ligand H₂5OHSal-2HBNH₂ (0,084 g, 0,31 mmol) se otopi u 25 mL metanola uz refluks. U ohlađenu otopinu doda se [MoO₂(acac)₂] (0,10 g, 0,31 mmol) i reakcijska smjesa se grije 3 sata uz refluks. Otopina se upari na 1-3 mL. Nakon dva dana izolira se kristalični produkt **[MoO₂(5OHSal-2HBNH₂)]_n·MeOH** i suši pri -15 °C (*m* = 57,2 mg, *η* = 42,99 %).

Termogravimetrijskom analizom **[MoO₂(5OHSal-2HBNH₂)]_n·MeOH** (C₁₅H₁₅MoN₃O₆, Mr = 429,24 g mol⁻¹) utvrđeno je: CH₃OH, 5,87; MoO₃, 33,36 %, a izračunate vrijednosti iznose:

CH₃OH, 7,46; MoO₃, 33,53 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 3528, 3194 (NH₂), 1613, 1605 (CN), 1334 (CO_{fenolat}), 1290 (CO_{hidr.}), 935, 916 (MoO₂)²⁺.

[MoO₂(5OHSal-4HBNH₂)(MeOH)]·MeOH (α)

[MoO₂(acac)₂] (0,05 g, 0,15 mmol) se otopi u 50 mL diklormetana te se doda ligand H₂5OHSal-4HBNH₂ (0,042 g, 0,15 mmol). Reakcijska smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi 2 sata i ostavi preko noći. Idući dan doda se dodatno još 5 mL metanola. Nakon dva tjedna izolira se tamnocrveni produkt [MoO₂(5OHSal-4HBNH₂)(MeOH)]·MeOH (α) i suši pri – 15 °C (*m* = 44,2 mg, *η* = 64,03 %).

Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(5OHSal-4HBNH₂)(MeOH)]·MeOH (α) (C₁₆H₁₉MoN₃O₇, Mr = 461,28 g mol⁻¹) utvrđeno je: CH₃OH, 13,67; MoO₃, 30,87 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 13,89; MoO₃, 31,20 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 3484, 3390 (NH₂), 1603 (CN), 1344 (CO_{fenolat}), 1278 (CO_{hidr.}), 929, 917 (MoO₂)²⁺, 899 (O=Mo–O_{MeOH}).

[MoO₂(5OHSal-4HBNH₂)(MeOH)]·MeOH (β)

Hidrazonski ligand H₂5OH-4HBNH₂ (0,1 g, 0,369 mmol) doda se u smjesu 39 mL metanola i 310 μL octene kiseline te se grije pola sata uz refluks. Reakcijska smjesa se ohladi na 5 °C, te se prebaci u hladnjak na –18 °C. Na toj temperaturi doda se ((NBu₄)₄(α–Mo₈O₂₆)) (0,108 g, 0,05 mmol) i ostavi u hladnjaku. Nakon dva tjedna izoliraju se crvene iglice [MoO₂(5OHSal-4HBNH₂)(MeOH)]·MeOH (β) i suše pri –15 °C (*m* = 137,5 mg, *η* = 80,97 %).

Termogravimetrijskom analizom [MoO₂(5OHSal-4HBNH₂)(MeOH)]·MeOH (β) (C₁₆H₁₉MoN₃O₇, Mr = 461,28 g mol⁻¹) utvrđeno je: CH₃OH, 14,20; MoO₃, 30,67 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH₃OH, 13,89; MoO₃, 31,20 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 3327, 3241 (NH₂), 1606 (CN), 1330 (CO_{fenolat}), 1275 (CO_{hidr.}), 920, 908 (MoO₂)²⁺, 895 (O=Mo–O_{MeOH}).

[MoO₂(5OHSalNH)]_n

Kristali [MoO₂(5OHSalNH)(MeOH)] se profiltriraju u suhoj komori te se na njih doda 25 mL suhog acetonitrila. Reakcijska smjesa se grije dva sata pri 110 °C i potom polagano hladi preko

noći do sobne temperature. Idući dan izolira se narančasti produkt $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})]_n$ ($m = 40,2$ mg).

Termogravimetrijskom analizom $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})]_n$ ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{MoN}_3\text{O}_7$, $M_r = 383,17$ g mol⁻¹) utvrđeno je: MoO₃, 30,67 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 37,56 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1619, 1599 (CN), 1346 (CO_{fenolat}), 1276 (CO_{hidr.}), 916, 908 (MoO₂)²⁺.

$[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})]_n$

Kristali $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})] (\alpha)$ se profiltriraju u suhoj komori te se na njih doda 25 mL suhog acetonitrila i ostavi na sobnoj temperaturi. Odmah je vidljiva promjena boje kristala. Nakon tjedan dana izolira se crni produkt $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})]_n$ ($m = 34,5$ mg).

Termogravimetrijskom analizom $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})]_n$ ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{MoN}_3\text{O}_7$, $M_r = 383,17$ g mol⁻¹) utvrđeno je: MoO₃, 36,59 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 37,56 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 1619, 1602 (CN), 1340 (CO_{fenolat}), 1267 (CO_{hidr.}), 937, 931 (MoO₂)²⁺.

$[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_2$

Kristali $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ se profiltriraju u suhoj komori te se na njih doda 25 mL suhog acetonitrila. Reakcijska smjesa se grije dva sata pri 110 °C i potom polagano hladi preko noći do sobne temperature. Idući dan izolira se narančasti produkt $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_2$ ($m = 77,4$ mg).

Termogravimetrijskom analizom $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_2$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{MoN}_3\text{O}_5$, $M_r = 397,20$ g mol⁻¹) utvrđeno je: MoO₃, 39,59 %, a izračunata vrijednost iznosi: MoO₃, 36,24 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm⁻¹): 3325, 3242 (NH₂), 1615, 1590 (CN), 1338 (CO_{fenolat}), 1270 (CO_{hidr.}), 935, 917 (MoO₂)²⁺.

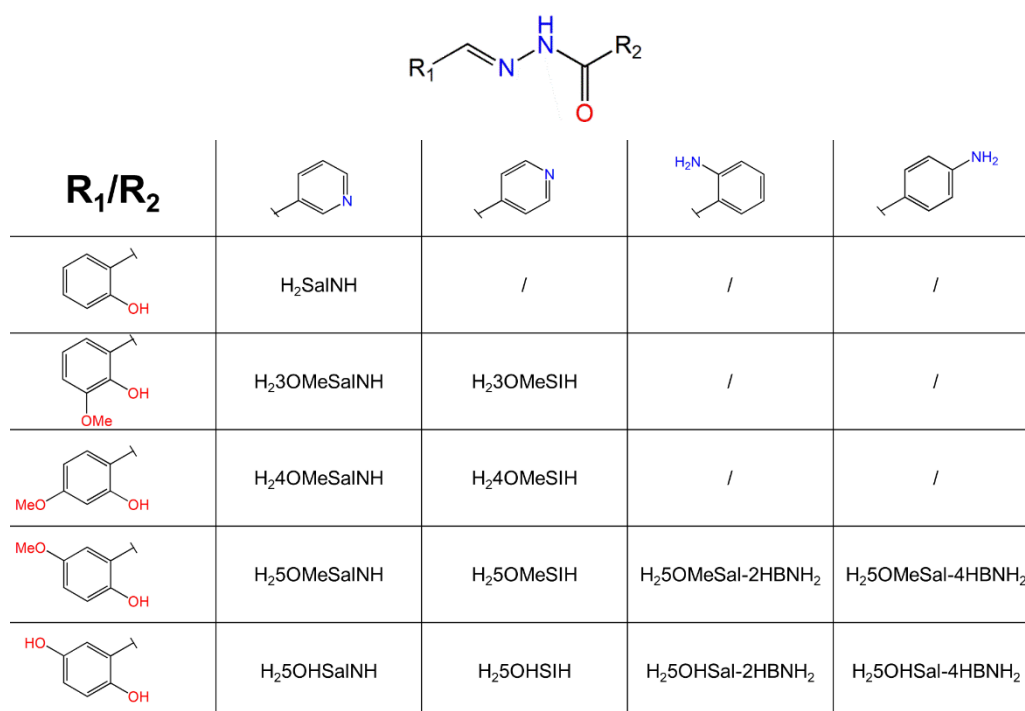
$[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Kristali $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH} (\beta)$ se profiltriraju u suhoj komori te se na njih doda 25 mL suhog acetonitrila. Reakcijska smjesa se grije dva sata pri 110 °C i potom polagano hladi preko noći do sobne temperature. Idući dan izolira se narančastocrveni produkt $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 19,4$ mg).

Termogravimetrijskom analizom $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_7$, $M_r = 433,23 \text{ g mol}^{-1}$) utvrđeno je: CH_3OH , 7,81; MoO_3 , 33,20 %, a izračunate vrijednosti iznose: CH_3OH , 8,32; MoO_3 , 33,22 %. Odabrani ATR-IR podatci (cm^{-1}): 3326, 3240 (NH_2), 1605 (CN), 1330 ($\text{CO}_{\text{fenolat}}$), 1226 ($\text{CO}_{\text{hidr.}}$), 920, 908 (MoO_2)²⁺.

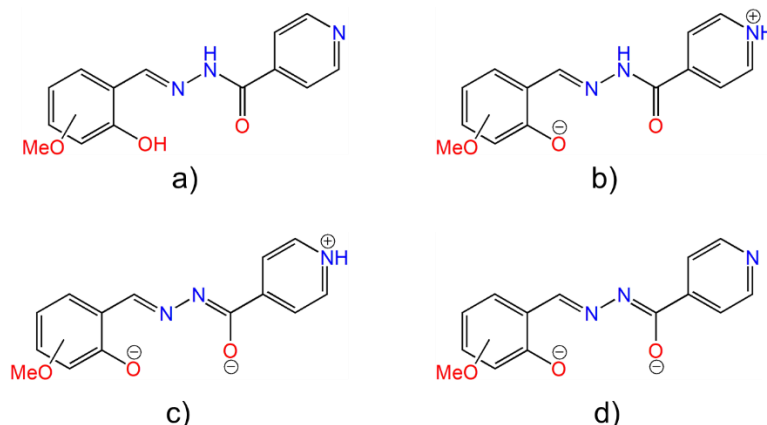
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom doktorskom radu tijekom istraživanja sintetizirano je više *O,N*-hidrazonskih liganada. Svi ligandi priređeni su reakcijom aromatskih aldehida i različitih aromatskih hidrazida u svrhu podešavanja strukturnih karakteristika i funkcionalnosti hidrazona. Uvođenjem različitih supstituenata ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) (slika 34) modificirana su elektronska i donorska svojstva liganada i njihova koordinacijska svojstva vezanja na metalne ione.



Slika 34. Hidrazonski ligandi korišteni u doktorskoj disertaciji.

Navedeni ligandi zanimljivi su zbog mogućnosti različite dentatnosti ali isto tako i različitih stupnjeva protonacije, te se na metalni centar mogu vezati u neutralnom obliku (H_2L), zwitterionskom neutralnom obliku (H_2L), jednostruko (HL^-) i dvostruko deprotoniranom obliku (L^{2-}). Na slici 35 prikazan je primjer izonikotinhidrazonskog liganda ($\text{H}_2\text{3OMeSIH}$, $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$ i $\text{H}_2\text{5OMeSIH}$) u sva četiri oblika.



Slika 35. Shematski prikaz liganda u: a) neutralnom obliku (H₂L), b) zwitterionskom neutralnom obliku (H₂L), c) jednostruko (HL⁻) i d) dvostruko deprotoniranom obliku (L²⁻).

Rezultati ove doktorske disertacije podijeljeni su u četiri cjeline. U prvom dijelu opisane su sinteze s nikotinhidrazonskim ligandima u svrhu pripreve diskretnih i metalocikličkih spojeva, te koordinacijskih polimera. Navedeni su faktori koji utječu na njihovo nastajanje, specifični uvjeti kojima dolazi do nastajanja različitih izomera i strukturne transformacije u čvrstom stanju. U drugom dijelu opisana je priprava soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s izonikotinhidrazonskim ligandima te strukturne transformacije u čvrstom stanju i u otopini. Objasnjeni su specifični reakcijski i kristalizacijski uvjeti kojima dolazi do nastajanja različitih supramolekulskih izomera. Treća cjelina se odnosi na dizajn, sintezu i karakterizaciju organsko-anorganskih polioksometalatnih hibrida. Definirani su čimbenici koji mogu utjecati na njihovo nastajanje, mogućnost modifikacije strukture hibrida ovisno o svojstvima otapala i njihova utjecaja na morfologiju i kristalnu fazu, te strukturne transformacije u čvrstom stanju i otopini. U zadnjem dijelu objašnjeni su faktori koji utječu na nastajanje supramolekulskih struktura uzimajući u obzir svojstva metalnog centra i utjecaj supstituenata na ligandu.

Sinteza metalosupramolekulskih spojeva i hibridnih polioksometalatnih materijala (POM) temeljena je na “*bottom-up*” pristupu kombiniranjem komplementarnih građevnih jedinica {MoO₂}²⁺ s polidentatnim ligandima. Osim otopinske sinteze provedene su reakcije u čvrstom stanju te su istražene transformacije koje se zbivaju ili kemijskim reakcijama među građevnim jedinkama ili zamjenom dijela strukture s drugim molekulama odnosno s drugim metalom.

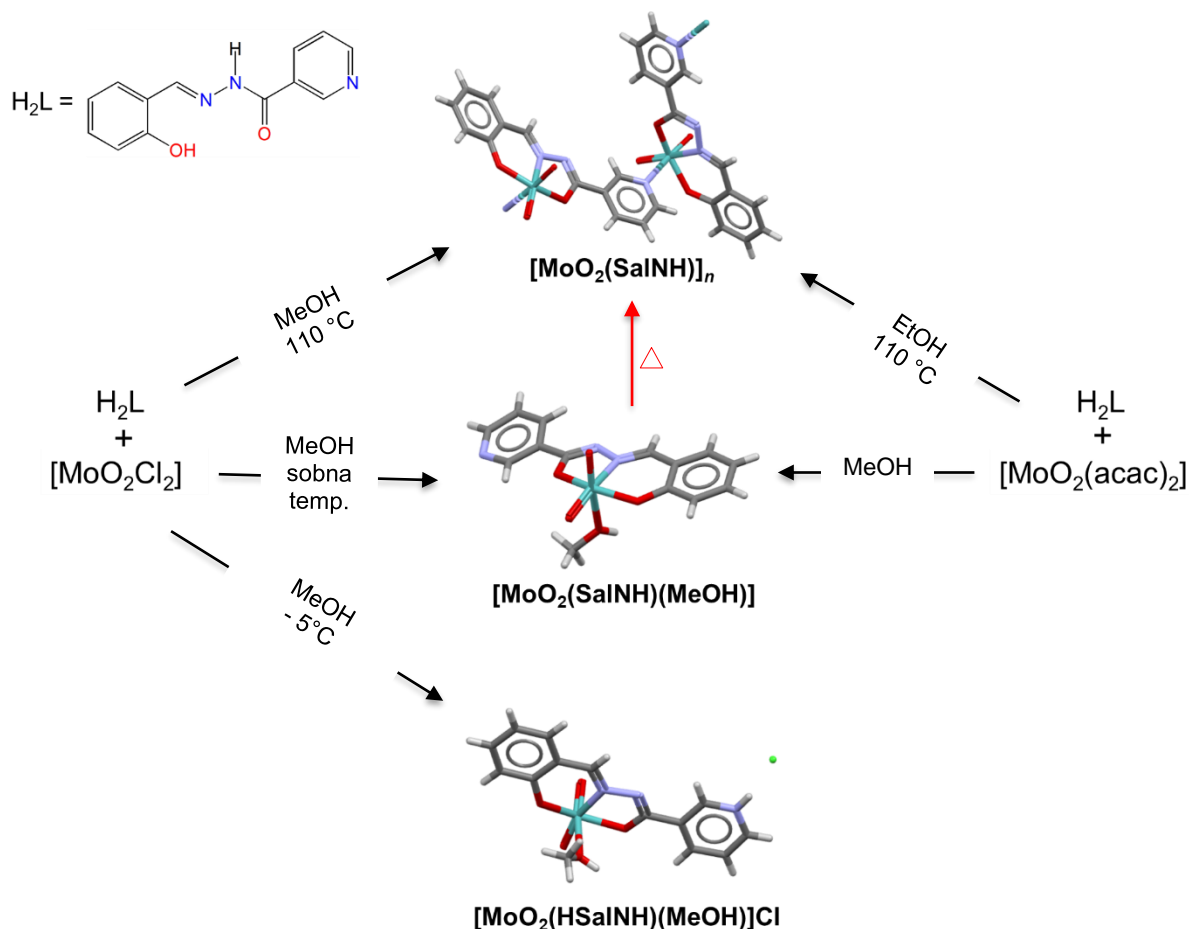
4.1. Dizajn, sinteza, karakterizacija i strukturne transformacije diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera

U ovom dijelu rada cilj je bio istražiti uvjete pogodne za nastajanje diskretnih metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera reakcijama u otopini i u čvrstom stanju. Uobičajeni sintetski postupci nastajanja metalosupramolekulskih spojeva uključuju sintezu u otopini. Reakcije i transformacije u čvrstom stanju znatno su rjeđe jer uključuju pucanje i stvaranje novih veza, a pokretljivost molekula je ograničena. Stoga je bilo za očekivati da će se takve reakcije dogoditi samo između molekula s reaktivnim funkcijskim skupinama koje su povoljno orijentirane. Njih je moguće potaknuti izlaganjem uzoraka parama otapala, zamjenom ili uklanjanjem otapala ili molekula gosta, zagrijavanjem itd.

4.1.1. Sinteza, strukturne transformacije i karakterizacija diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera s nikotinhidrazonskim ligandima

4.1.1.1. Sinteza i strukturne transformacije diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera s nikotinhidrazonskim ligandima

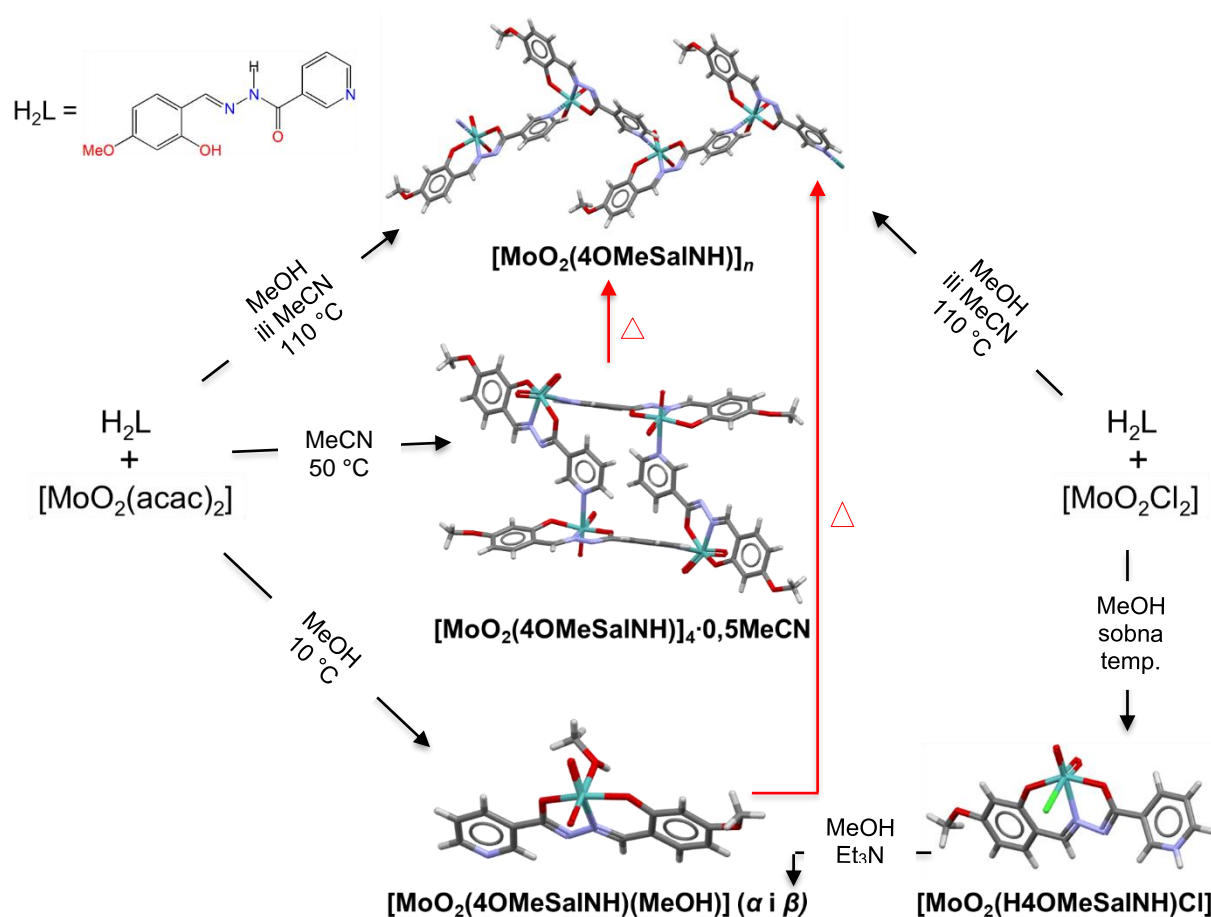
Nizom reakcija u metanolu, koristeći $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ i odgovarajući ligand (H_2SalNH , $\text{H}_2\text{3OMeSalNH}$ ili $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$), ovisno o uvjetima sinteze, uspješno su priređeni koordinacijski polimeri i mononuklearni kompleksi (slike 36 - 38). Jedinični kristali svih polimernih vrsta ($[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSalNH})]_n$ ili $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSalNH})]_n$) dobiveni su solvotermalnom sintezom pri $110\text{ }^\circ\text{C}$ (slika D1). Analogne reakcije pri sobnoj temperaturi rezultirale su nastajanjem mononuklearnih kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\text{Cl}]$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ i $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$. Polazeći od istih ishodnih supstancija, ali pri nižoj temperaturi ($\sim -5\text{ }^\circ\text{C}$), jedino je u slučaju s $\text{H}_2\text{3OMeSalNH}$ dobiven kao čisti produkt $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})\text{Cl}]$. Za razliku od toga, kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HSalNH})(\text{MeOH})\text{Cl}]$ uvijek je nastajao u smjesi s polimerom, dok mononuklearni kompleks tog tipa s ligandom $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ nije bilo moguće dobiti. Za kompleks $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})\text{Cl}]$ ustanovljeno je da kristali na zraku, nakon par dana, gube koordinirani metanol i pri tome dolazi do strukturne transformacije, odnosno nastaje kompleks $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\text{Cl}]$. Koordinacijski polimer moguće je dobiti i deprotonacijom kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\text{Cl}]$ trietilaminom (Et_3N).



Slika 36. Reakcijski putevi dobivanja kompleksa različite nuklearnosti s ligandom H_2SalNH , crvenom strelicom su prikazani smjerovi transformacije u čvrstom stanju.

Kao što je na slici 36 prikazano, $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$ uspješno je dobiven iz etanola polazeći od $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i liganda u solvotermalnim uvjetima. Analognom reakcijom u metanolu priređen je $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ bez obzira u kojim uvjetima je provedena reakcija (slika D2).

Provedene su i reakcije $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s ligandima $\text{H}_2\text{3OMeSalNH}$ i $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ (slike 37 i 38). Koordinacijski polimeri $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSalNH})]_n$ i $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSalNH})]_n$ priređeni su iz metanola ili acetonitrila u solvotermalnim uvjetima ili pri sobnoj temperaturi, ali svaki put je produkt izoliran kao kristalični prah. Ciklički tetramer $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSalNH})]_4 \cdot 0,5\text{MeCN}$ dobiven je iz acetonitrila u jako razrijeđenoj otopini. Smjesa dvaju polimorfa monomernog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α i β) dobivena je direktnom reakcijom pri 10°C u metanolu, dok je čista α forma izolirana tako da se u početnu reakcijsku smjesu doda par kristala navedene α forme. Čista β forma priređena je deprotonacijom $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ trietilaminom (Et_3N) u metanolu (slika D3).⁷⁹



Slika 37. Reakcijski putevi dobivanja kompleksa različite nuklearnosti s $H_24OMeSalNH$, crvenom strelicom su prikazani smjerovi transformacije u čvrstom stanju.

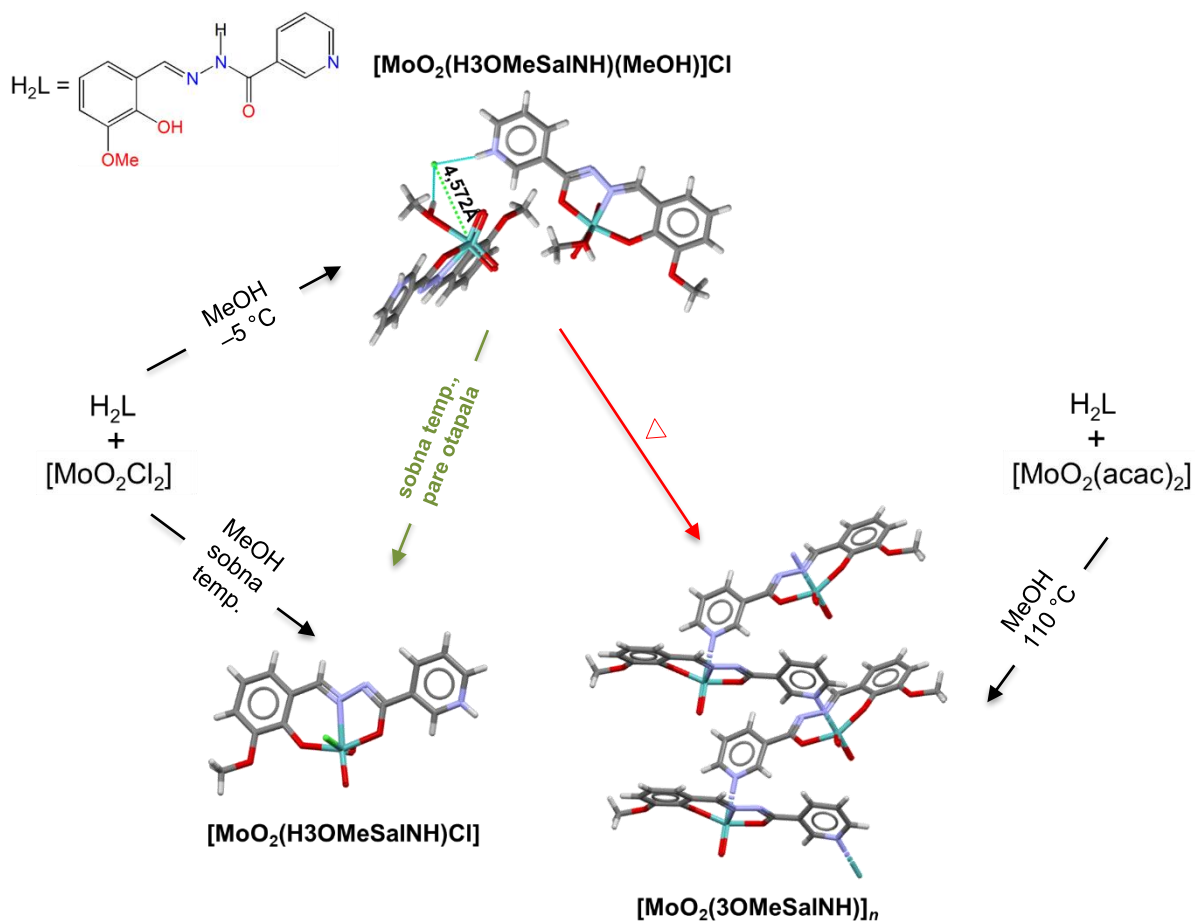
a) Parom inducirane strukturne transformacije u čvrstom stanju

Daljnji tijek istraživanja bio je potaknut temeljem specifičnog ponašanja kompleksa u otopini. Prvo su istražene transformacije izlaganjem kristala parama otapala. Ustanovljeno je da izlaganjem kristala $[MoO_2(H3OMeSalNH)(MeOH)]Cl$ parama (vode, acetonitrila, diklormetana ili *i*-propanola) dolazi do strukturne transformacije (slika 38). Parom inducirane reakcije u čvrstom stanju praćene su ATR-IR spektroskopijom tako što je uzorak iz svakog seta nakon određenog vremena izdvojen i analiziran. U konačnici difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) potvrđeno je da je došlo do zamjene liganda, te je kao konačni produkt izoliran $[MoO_2(H3OMeSalNH)Cl]$ bez obzira koje su pare otapala korištene. Vremena transformacije nisu jednaka (tablica 1), najbrža transformacija bila je u slučaju vodene pare (3 h), a najsporija u parama diklormetana (48 h).

Tablica 1. Korištena otapala i vremena izlaganja kristala $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ prilikom parom induciranih reakcija u čvrstom stanju

Pare otapala	Vrijeme izlaganja / h
voda	3
acetonitril	24
diklormetan	48
<i>i</i> -propanol	12

Može se zaključiti da se takve transformacije u čvrstom stanju odvijaju samo ako su funkcijske skupine blizu i u povoljnoj orijentaciji. Osim toga, bitnu ulogu u strukturnim transformacijama imaju i međumolekulske interakcije. Opaženo je da najkraća udaljenost između molibdena i kloridnog iona iznosi $4,57 \text{ \AA}$, te da koordinirani metanol stvara vodikove veze s kloridnim ionom o čemu će detaljnije biti opisano u odlomku 4.1.2.



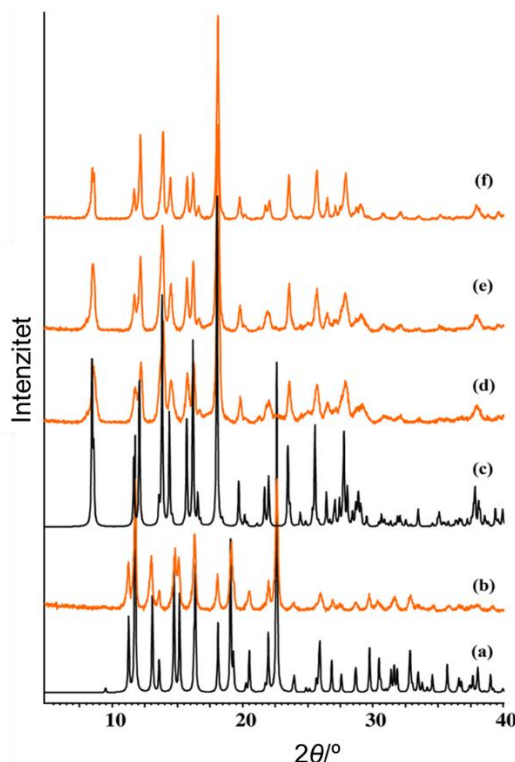
Slika 38. Strukturna transformacija $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ u čvrstom stanju inducirana parama otapala (zelena strelica) i termički inducirana (crvena strelica).

Analogno gore prikazanoj transformaciji, mononuklearni kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α i β) također su izloženi parama otapala. Transformacija je išla znatno sporije te su nastali odgovarajući polimeri.

b) Termički inducirane strukturne transformacije u čvrstom stanju

Osim spomenutih transformacija istražene su i termički inducirane transformacije. Mononuklearni kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α i β) zagrijavani su pri 250 °C, odnosno pri temperaturi izlaženja koordiniranog otapala, a dobiveni produkt potvrđen je PXRD metodom (slika 39). Šesto koordinacijsko mjesto na metalnom centru zauzeo je dušikov atom nikotinoilnog dijela susjedne monomerne podjedinice čime su nastali koordinacijski polimeri. Nastanak polimera $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ može se objasniti povoljnom orijentacijom susjedne monomerne podjedinice. Uspoređivanjem udaljenosti između metalnog centra i dušikova atoma nikotinoilnog dijela susjednog monomera uočeno je značajno skraćivanje udaljenosti: s 4,31 Å na 2,47 Å (kod $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$), s 4,56 Å na 2,50 Å (kod $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α)) i s 4,09 Å do 2,50 Å (kod $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (β)). Također, bitnu ulogu u ovoj transformaciji ima i vodikova veza koju stvara dušikov atom nikotinoilnog dijela jedne podjedinice s koordiniranom molekulom metanola druge mononuklearne podjedinice.

U slučaju cikličkog tetramera $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_4 \cdot 0,5\text{MeCN}$ također je došlo do njegove transformacije i nastanka polimera pri 250 °C. Prilikom ove termički inducirane reakcije prvo dolazi do izlaženja acetonitrila, zatim do pucanja već postojećih i nastajanja novih veza.



Slika 39. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i dobivenog termički induciranim reakcijama (narančasto): a) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$, b) produkt dobiven zagrijavanjem $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ 1h na $250\text{ }^\circ\text{C}$, c) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$, d-f) produkti dobiveni zagrijavanjem $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α i β) i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_4 \cdot 0,5\text{MeCN}$ 1h na $250\text{ }^\circ\text{C}$.

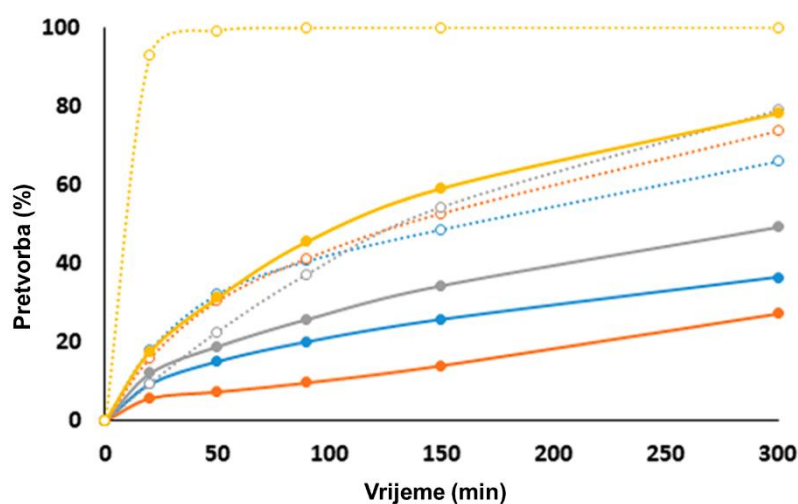
Termički raspad kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ ide u dva odvojena koraka. Pri $160\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do izlaženja koordinirane molekule metanola i nastanka kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\text{Cl}]$, a pri $220\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do nastanka koordinacijskog polimera $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$. Dobiveni kompleksi identificirani su na temelju PXRD metode (slika D4). U slučaju kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ nije bilo moguće ponoviti analogan postupak zbog toga što je otpuštanje molekule HCl popraćeno razgradnjom liganda bez stvaranja stabilnog intermedijera.

c) Katalitička istraživanja

Na kraju, kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_4 \cdot 0,5\text{MeCN}$ ispitani su kao katalizatori u reakcijama epoksidacije ciklooktana korištenjem *tert*-butil hidroperoksida (TBHP) kao oksidansa u vodi ili dekanu. Može se zaključiti da prisutnost vode u oksidansu negativno utječe na katalitičku aktivnost

molibdenskih kompleksa u usporedbi s dekanom. Na slici 40 prikazano je kako metalociklički spoj doseže svoj maksimum aktivnosti nakon samo 20 minuta od početka reakcije. Dekan svakako pomaže u katalitičkim reakcijama na dva načina. Prvo, spojevi moraju imati slobodno šesto koordinacijsko mjesto kako bi se vezao TBHP, te posljedično kako bi došlo do prijenosa kisika do olefina. To je najvjerojatniji razlog zašto voda može imati negativan učinak tj. smanjiti reaktivnost.

Nadalje, važan parametar je topljivost samih kompleksa. Kompleksni spojevi su puno topljiviji prilikom korištenja otopine TBHP u dekanu što se očituje u istraživanim katalitičkim parametrima. Tetranuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})_4 \cdot 0,5\text{MeCN}]$ je najaktivniji katalizator koji postiže maksimalnu pretvorbu ciklooktena (99% uz TBHP u dekanu tj. 78% uz TBHP u vodi) i selektivnost prema epoksidu (94% uz TBHP u dekanu tj. 85% uz TBHP u vodi).⁶⁸



Slika 40. Pretvorba ciklooktena u odnosu na vrijeme s Mo(VI) kompleksima. Kompleksi: $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$ (plava linija), $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$ (narančasta linija), $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ (siva linija) i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})_4 \cdot 0,5\text{MeCN}]$ (žuta linija). Puna linija označava reakciju s vodenom otopinom TBHP, dok isprekidana linija označava reakciju uz upotrebu TBHP u dekanu.

4.1.1.2. Karakterizacija diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera s nikotinhidrazonskim ligandima

a) Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD)

Molekulske i kristalne strukture svih koordinacijskih spojeva određene su difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Kristalografski podaci za dobivene spojeve prikazani su u tablici 2 i 3.

Tablica 2. Kristalografski podatci za: $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{HSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_4 \cdot 0,5\text{MeCN}$

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{HSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$	$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_4 \cdot 0,5\text{MeCN}$
Empirijska formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{MoN}_3\text{O}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClMoN}_3\text{O}_5$	$\text{C}_{28,5}\text{H}_{23,5}\text{Mo}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$
M_r	399,21	435,67	801,91
T/K	296(2)	296(2)	296(2)
Kristalni sustav	monoklinski	rompski	triklinski
Prostorna grupa	$P2_1$	$Pbca$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	7,3211(5)	15,1693(3)	10,5837(8)
$b/\text{Å}$	10,1465(5)	14,1476(4)	11,4272(7)
$c/\text{Å}$	10,1294(7)	15,2619(3)	14,0749(9)
$\alpha/^\circ$	90	90	98,815(5)
$\beta/^\circ$	98,242(6)	90	111,963(6)
$\gamma/^\circ$	90	90	92,169(5)
$V/\text{Å}^3$	744,68(8)	3275,34(13)	1551,63(19)
Z	2	8	2
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1,780	1,767	1,716
μ/mm^{-1}	0,911	0,994	0,875
$F(000)$	400,0	1744,0	801,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,18 \times 0,21 \times 0,24$	$0,32 \times 0,33 \times 0,38$	$0,09 \times 0,09 \times 0,15$
Zračenje	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	8,42 do 59,99	8,30 do 56,00	8,24 do 53,99
Raspon indeksa refleksa	$-10 \leq h \leq 9,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-14 \leq l \leq 13$	$-21 \leq h \leq 21,$ $-18 \leq k \leq 19,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-13 \leq h \leq 11,$ $-14 \leq k \leq 10,$ $-17 \leq l \leq 17$
Broj prikupljenih refleksa	7896	18790	13353
Broj neovisnih refleksa	4027 [$R_{\text{int}} = 0,0527,$ $R_{\text{sigma}} = 0,0911$]	4757 [$R_{\text{int}} = 0,0241,$ $R_{\text{sigma}} = 0,0226$]	6751 [$R_{\text{int}} = 0,0331,$ $R_{\text{sigma}} = 0,0601$]

Broj podataka/ograničenja /parametara	4027/2/212	4757/2/226	6751/5/440
Prikladnost modela na F^2	1,024	1,047	1,011
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma$ (I)]	$R_1 = 0,0542$, $wR_2 = 0,0840$	$R_1 = 0,0278$, $wR_2 = 0,0635$	$R_1 = 0,0431$, $wR_2 = 0,1244$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0824$, $wR_2 = 0,0921$	$R_1 = 0,0380$, $wR_2 = 0,0679$	$R_1 = 0,0718$, $wR_2 = 0,1333$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$	0,88/-0,50	0,46/-0,42	2,16/-0,39
Flackov parametar	0,08(5)		

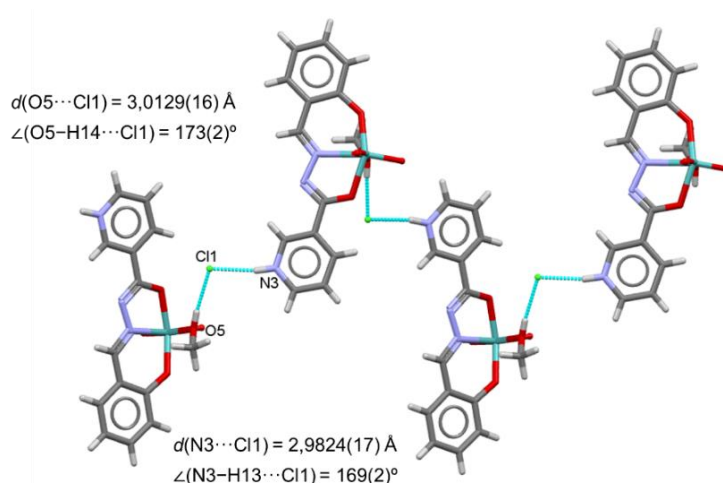
Tablica 3. Kristalografski podatci za: $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$	$[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$	$[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$
Empirijska formula	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{MoN}_3\text{O}_4$	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{MoN}_3\text{O}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{MoN}_3\text{O}_5$
M_r	367,17	397,20	397,20
T/K	296(2)	296(2)	296(2)
Kristalni sustav	rompski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	8,8268(5)	10,5635(3)	7,3037(10)
$b/\text{\AA}$	11,3276(7)	7,5384(3)	18,4121(18)
$c/\text{\AA}$	12,6398(10)	18,6104(6)	10,8282(6)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	105,633(4)	90,983(8)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1263,81(15)	1427,16(9)	1455,9(3)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1,930	1,849	1,812
μ/mm^{-1}	1,058	0,950	0,931
$F(000)$	728,0	792,0	792,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,15 \times 0,18 \times 0,18$	$0,20 \times 0,29 \times 0,35$	$0,05 \times 0,12 \times 0,28$
Zračenje	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	8,55 do 60,00	8,71 do 60,00	8,10 do 58,00
Raspon indeksa refleksa	$-9 \leq h \leq 12$, $-10 \leq k \leq 15$, $-13 \leq l \leq 17$	$-14 \leq h \leq 14$, $-6 \leq k \leq 10$, $-26 \leq l \leq 16$	$-9 \leq h \leq 7$, $-25 \leq k \leq 25$, $-7 \leq l \leq 14$

Broj prikupljenih refleksa	4765	7970	8579
Broj neovisnih refleksa	3297 [$R_{\text{int}} = 0,0225$, $R_{\text{sigma}} = 0,0478$]	4150 [$R_{\text{int}} = 0,0228$, $R_{\text{sigma}} = 0,0400$]	3723 [$R_{\text{int}} = 0,0464$, $R_{\text{sigma}} = 0,0700$]
Broj podataka/ograničenja /parametara	3297/0/190	4150/0/209	3723/0/209
Prikladnost modela na F^2	1,024	0,908	1,034
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0386$, $wR_2 = 0,0844$	$R_1 = 0,0291$, $wR_2 = 0,0718$	$R_1 = 0,0506$, $wR_2 = 0,0850$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0473$, $wR_2 = 0,0885$	$R_1 = 0,0402$, $wR_2 = 0,0801$	$R_1 = 0,0834$, $wR_2 = 0,0943$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$	0,78/−0,47	0,61/−0,57	0,54/−0,46
Flackov parametar	−0,04(3)		

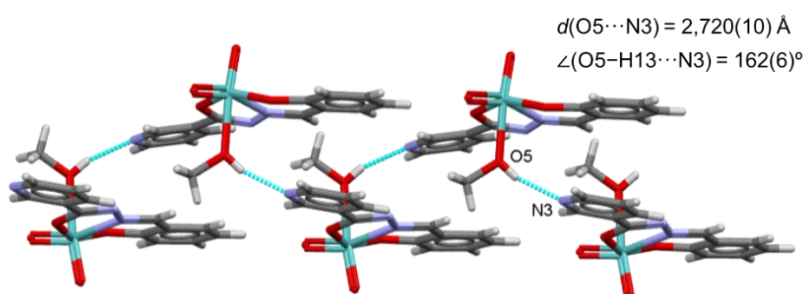
Kao u gotovo svim koordinacijskim spojevima s MoO_2^{2+} jezgrom atom molibdena nije u središtu oktaedra i ima deformiranu oktaedarsku geometriju. Molibden ostvaruje dvije kraće veze s kisikovim atomima iz *cis*- MoO_2^{2+} jezgre, što je i očekivano jer se radi o dvostrukim vezama i tri dulje s donornim atomima hidrazonskog liganda. Također, vezni kutevi u *cis*- MoO_2^{2+} jezgri znatno su veći. Šesto koordinacijsko mjesto zauzima atom kisika iz molekule metanola, kloridni ion ili atom dušika iz nikotinoilnog dijela susjedne molekule, te je ona i najdulja, a posljedično i slabija od ostalih ostvarenih veza.

U spojevima $[\text{MoO}_2(\text{HSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\text{Cl}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Cl}]$ dušikov atom nikotinoilnog dijela je protoniran te se ukupni naboj kompenzira prisutnošću klorida, bilo kao slobodnih ili koordiniranih iona. U mononuklearnom kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{HSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ kloridni ion sudjeluje kao bifurkirani akceptor vodikove veze tvoreći tako beskonačne lance u smjeru kristalografsku os *b* (slika 41).



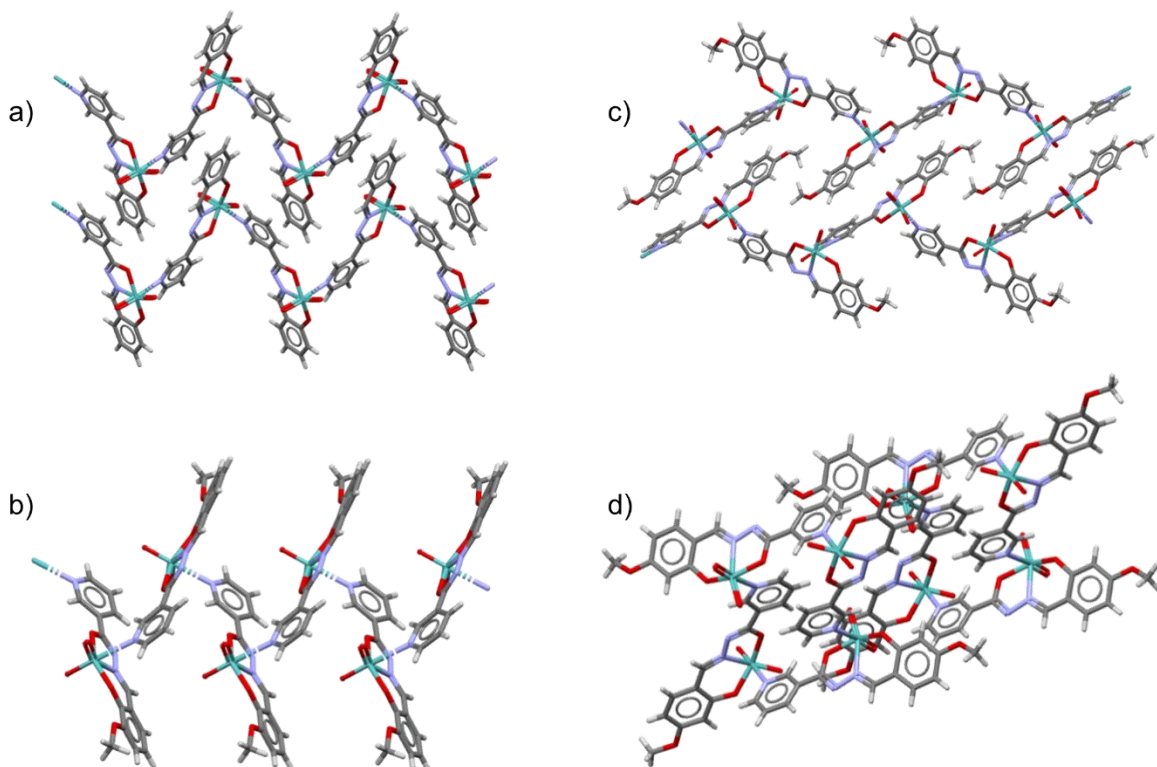
Slika 41. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{HSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$.

U mononuklearnim kompleksima $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α i β) i $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ vodikova veza se ostvaruje između atoma dušika nikotinoilnog dijela i hidroksilnog atoma vodika molekule metanola. Dodatno, među molekulama djeluju i slabe međumolekulske interakcije. Na slici 42 prikazan je supramolekulski lanac $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ koji čine monomerne jedinice povezane vodikovim vezama ($\text{O5-H13}\cdots\text{N3}$).



Slika 42. Prikaz vodikove veze u spoju $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ (lanci okomiti na kristalografsku os c).

Kod koordinacijskih polimera $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ i cikličkog tetramera $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_4 \cdot 0,5\text{MeCN}$ dušikov atom nikotinoilnog prstena nije protoniran te u tim slučajevima dolazi do njegove koordinacije na atom molibdena susjedne molekule (slika 43).



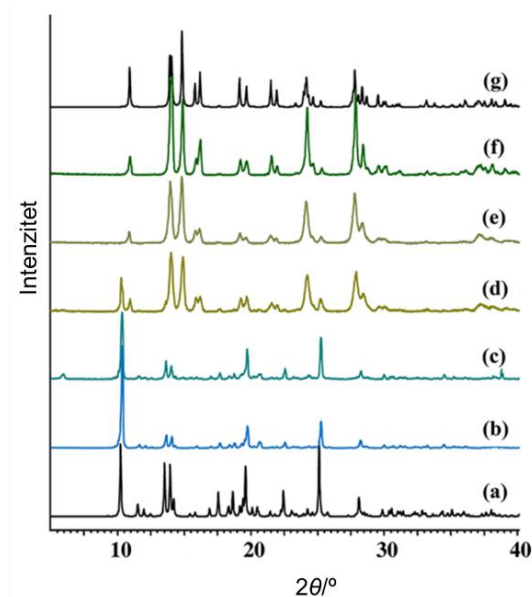
Slika 43. Prikaz pakiranja koordinacijskih polimera: a) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$ (paralelne s kristalografskom osi c); b) $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$ (paralelne s kristalografskom osi a); c) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ (paralelne s kristalografskom osi b) i d) cikličkog tetramera $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})_4] \cdot 0,5\text{MeCN}$ (paralelne s kristalografskom osi b).

Termički inducirana transformacija $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ dala je polimer $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$ koji je drugi polimorf ovog spoja (CSD: ZILVOH).⁸⁰ Detaljniji pregled kristalnih struktura otkriva neka zanimljiva zapažanja. Oba polimorfa kristaliziraju u istoj prostornoj grupi ($P2_12_12_1$), a razlikuju se u pakiranju i u zakrivljenosti podjedinica. Hipotetski govoreći, kada bi transformacija išla u ZILVOH prilikom izlaska molekule metanola monomerna jedinica morala bi biti translatairana i zarotirana kako bi se postigao pravilan položaj.

b) Termogravimetrijska analiza (TG), infracrvena spektroskopija (ATR-IR), spektroskopija NMR i difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Istražena je termička stabilnost dobivenih spojeva. Kristali svih mononuklearnih kompleksa čuvani su pri sobnoj temperaturi u suhoj atmosferi. Termogravimetrijska krivulja $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ pokazuje da se termički raspad odvija u dva koraka. Prvi korak započinje pri 134 °C i završava pri 164 °C što odgovara gubitku metanola. Nakon toga, raspad desolvatiranog kompleksa započinje pri 350 °C. U slučaju koordinacijskih polimera raspad se odvija u jednom koraku. Temperaturni intervali započinju oko 300 °C, a završavaju oko 480 °C (slika D5). Kod cikličkog tetramera $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_4 \cdot 0,5\text{MeCN}$ pri 80 °C struktura se nepovratno urušava nakon samo djelomičnog uklanjanja molekule gosta.

Svim spojevima snimljeni su difraktogrami praha i uspoređeni s izračunatim difraktogramima kako bi se potvrdilo da se radi o čistim produktima. Isto tako, već spomenuto u poglavlju 4.1.1 difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku bila je glavna metoda za provjeru potpunosti termički inducirane transformacije i parom inducirane strukturne transformacije u čvrstom stanju. Na slici 44 prikazani su difraktogrami praha kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ te uzorci analizirani tokom izlaganja uzorka vodenoj pari u različitim vremenima.



Slika 44. Usporedba eksperimentalno dobivenih i izračunatih difraktograma praha: a) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (izračunati), b) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ nakon usitnjavanja, (c-f) uzorci $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ nakon izlaganja vodenoj pari 1 h (c), 2 h (d), 3 h (e), 5 h (f) i g) $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$ (izračunati).

U svim ATR-IR spektrima kompleksa uočene su jake vrpce pri $890 - 900 \text{ cm}^{-1}$ i pri $920 - 930 \text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju $\nu(\text{MoO}_2)$ istezanju. Apsorpcijske vrpce koje pripadaju $\text{C}=\text{N}_{\text{imino}}$ i $\text{C}-\text{O}_{\text{hidrazon}}$ skupini (pri $1603 - 1614 \text{ cm}^{-1}$ odnosno pri $1232 - 1289 \text{ cm}^{-1}$) također su prisutne u svim spojevima. Odsutnost vrpce karakteristične za $\text{N}-\text{H}$ i $\text{C}=\text{O}$ u spektrima $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$ ($\text{L} = \text{SalNH}$, 3OMeSalNH i 4OMeSalNH), $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ (slika D6) i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_4 \cdot 0,5\text{MeCN}$ ukazuje na deprotonaciju liganda i koordinaciju preko atoma kisika, te se pojavljuje nova vrpca oko 1340 cm^{-1} koja odgovara $\text{C}-\text{O}$ skupini hidrazonskog dijela. Kod koordinacijskih polimera također se može uočiti izostanak širokog apsorpcijskog maksimuma u području oko 850 cm^{-1} što ukazuje da molibden nije premošten preko atoma kisika diksomolibdenske jezgre. Apsorpcijski maksimum istezanja veze $\text{O}-\text{H}_{\text{MeOH}}$ uočen je kod spoja $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ pri 3300 cm^{-1} .

Pripravljene ligandi i koordinacijski spojevi identificirani su i okarakterizirani na temelju spektroskopije NMR, a podatci te ^1H i ^{13}C spektri nalaze se u dodatku (slike D7 - D9, tablica D1).

4.2. Dizajn, sinteza i karakterizacija soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva

U drugom dijelu disertacije cilj je bio ustanoviti može li uvođenje dodatnih organskih i anorganskih komponenata rezultirati nastajanjem soli, solvata ili kookristala koji imaju još veću strukturnu raznolikost te omogućuju podešavanje već postojećih svojstava spojeva. Kako su za njihovo nastajanje izuzetno važne nekovalentne interakcije, analizirane su vodikove veze, π -interakcije i njihov utjecaj na strukturu i svojstva spojeva.

4.2.1. Sinteza, strukturne transformacije i karakterizacija soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, $H_23OMeSIH$

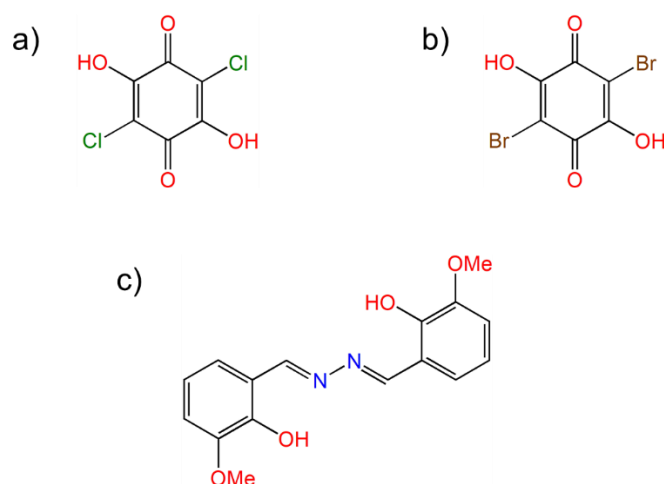
4.2.1.1. Sinteza i strukturne transformacije soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, $H_23OMeSIH$

Sintetski postupak uključuje reakciju odabranih liganada ($H_23OMeSIH$) i $[MoO_2(acac)_2]$, $[MoO_2Cl_2]$ ili $[MoO_2Br_2(dmf)_2]$ kao polaznim supstancijama Mo(VI) u suhom metanolu ili acentonitrilu.

Spoj $[MoO_2(H_3OMeSIH)(MeOH)]Cl \cdot MeOH$ uspješno je dobiven iz $[MoO_2Cl_2]$ kad je reakcijska smjesa bila izložena ultraljubičastom zračenju pri sobnoj temperaturi. U istim uvjetima, ali bez UV zračenja, priređen je kompleks $[MoO_2(H_3OMeSIH)Cl] \cdot MeOH$. Navedeni solvat dobiven je i iz reakcije $[MoO_2(acac)_2]$ s ligandom u molarnom omjeru 1 : 1 uz dodatak male količine klorovodične kiseline u metanolu. Analognom reakcijom $[MoO_2Br_2(dmf)_2]$ s ligandom izoliran je kompleks $[MoO_2(H_3OMeSIH)(MeOH)]Br$ gdje je molekula otapala vezana na metalni centar. Bez obzira na uvjete sinteze, direktnom reakcijom nije bilo moguće dobiti mononuklearni kompleks u kojem je bromidni ion vezan na metalni centar što se može pripisati drugačijim donorskim svojstvima bromida.

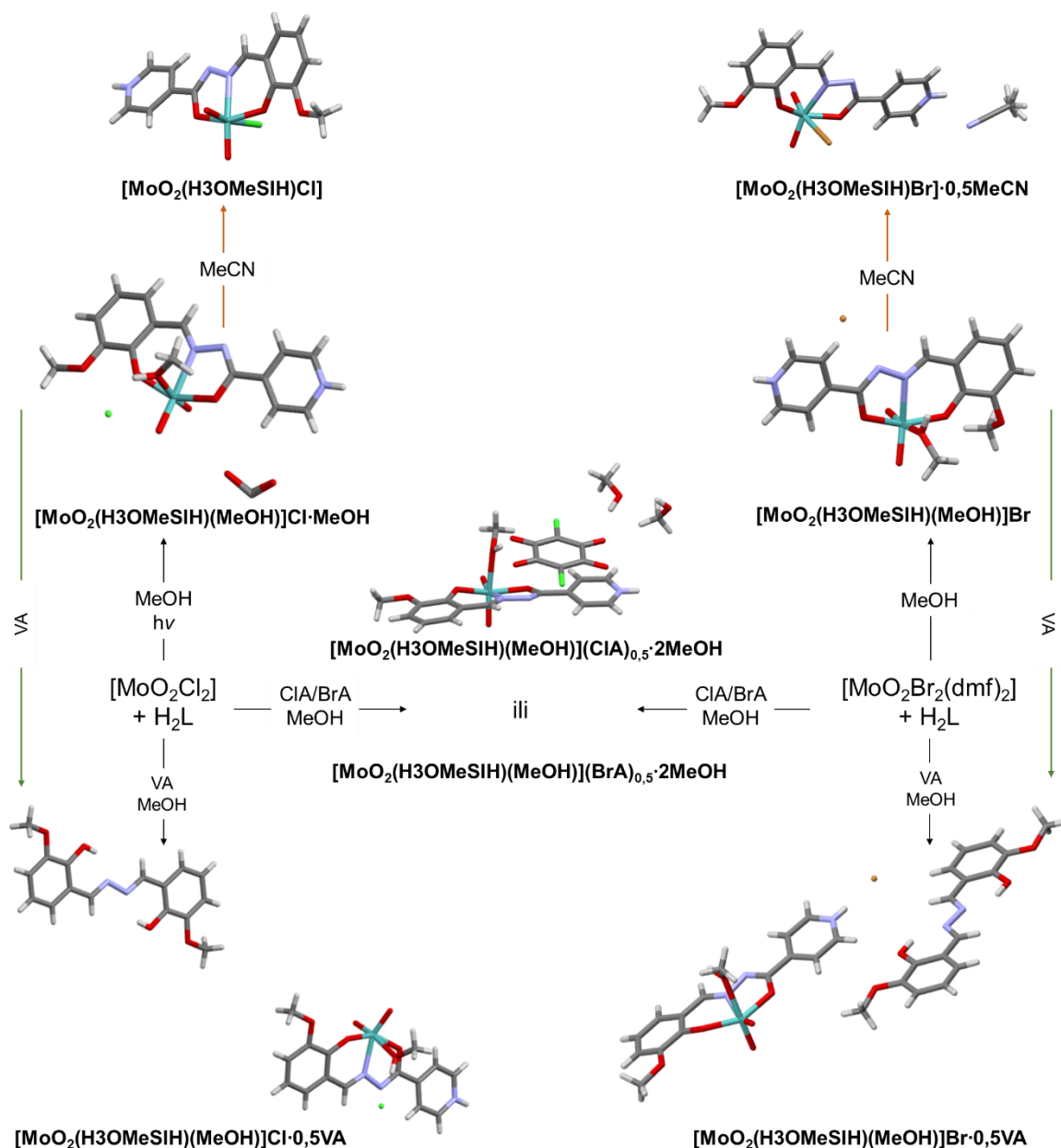
Reakcijom $[MoO_2Cl_2]$ ili $[MoO_2Br_2(dmf)_2]$ i liganda u molarnom omjeru 1 : 1 u prisutnosti kloranilinske (H_2ClA) ili bromanilinske (H_2BrA) kiseline (slika 45 a i b) dobiveni su koordinacijski spojevi $[MoO_2(H_3OMeSIH)(MeOH)](ClA)_{0,5} \cdot 2MeOH$ ili $[MoO_2(H_3OMeSIH)(MeOH)](BrA)_{0,5} \cdot 2MeOH$. Usporedbom ATR-IR spektara, što je kasnije potvrđeno i SCXRD metodom, ustanovljeno je da se radi o kompleksnim solima, a ne o neutralnim kookristalima. Ovaj tip spojeva je prvi takav primjer kompleksne soli Mo(VI) s

ovim anionima. Reakcije su provedene i u različitim molarnim omjerima (od 1 : 1,5 do 1 : 5) ali su uvijek rezultirale nastajanjem istog produkta.



Slika 45. Prikaz struktura: a) kloranilinska kiselina (H₂ClA), b) bromanilinska kiselina (H₂BrA) i c) *o*-vanilin azin (VA).

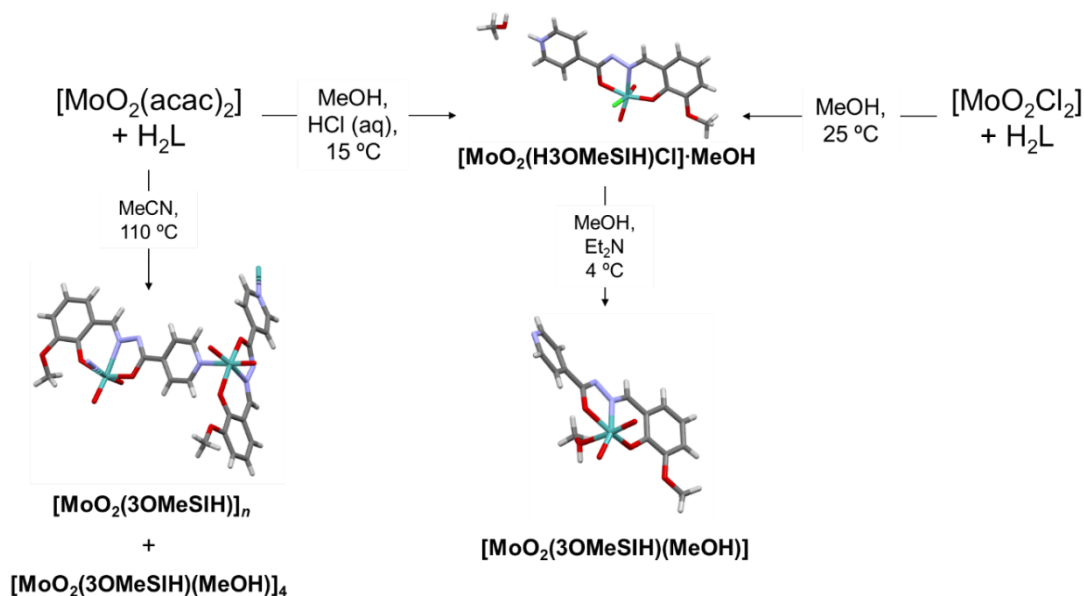
Kako bi se ispitala mogućnost nastajanja višekomponentnih materijala provedene su sinteze i s *o*-vanilin azinom (VA) (slika 45 c). Reakcije su izvedene mehanokemijskom sintezom (LAG) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ ili $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ i VA u molarnom omjeru 1 : 1,5 uz dodatak malog volumena metanola te su dobiveni kokristali soli $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot 0,5\text{VA}$ odnosno $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}\cdot 0,5\text{VA}$. Kokristale je moguće prirediti i otopinskom sintezom, reakcijom H₂3OMeSIH, [MoO₂Cl₂] ili [MoO₂Br₂(dmf)₂] i VA te su uspješno dobiveni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za provedbu rendgenske strukturne analize. Usporedbom difraktograma praha pokazalo se da se radi o istom produktu (slika D10). Prikaz svih sintetskih puteva prikazan je na slici 46.



Slika 46. Sintetski putevi nastajanja soli, solvata i kokristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s $\text{H}_2\text{3OMeSIH}$ (zeleno strelica označava mehanokemijsku sintezu, a narančasta strukturu transformaciju u otopini) (VA = vanilin azin).

Osim već prije objavljenog neutralnog mononuklearnog kompleksa ($[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α) (CSD refcode: KANYIJ, KANYIJ01, KANYIJ02))^{81–83} dobivenog reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i $\text{H}_2\text{3OMeSIH}$ u metanolu, uspješno je dobiven i njegov drugi polimorf β . Priređen je reakcijom deprotonacije, odnosno dodatkom Et_3N u metanolnu otopinu $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ (slika 47) ili $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}] \cdot 0,5\text{MeCN}$ pri sniženoj temperaturi (slika D11).

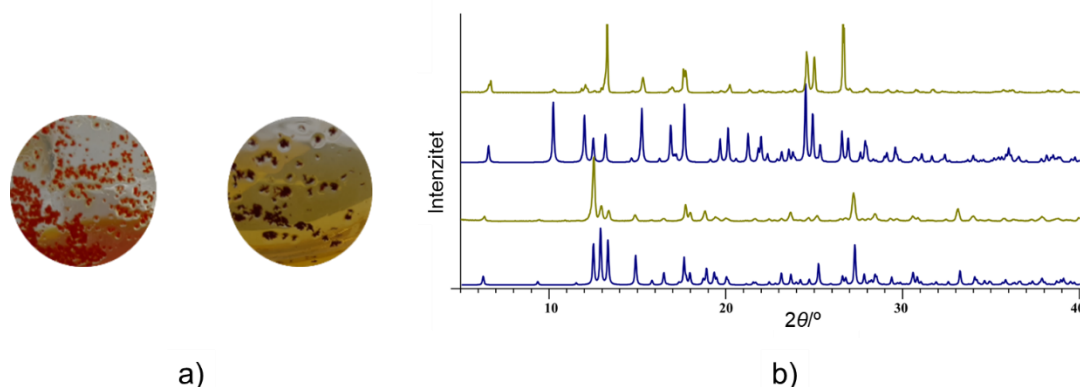
U solvotermalnim uvjetima, reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i $\text{H}_2\text{3OMeSIH}$ u acetonitrilu izolirana je smjesa kristala za koje je ustanovljeno da se radi o prethodno objavljenom tetranuklearnom spoju⁵⁴, $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]_4$ i polinuklearnom spoju, $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})]_n$. Bez obzira na uvjete reakcije nije bilo moguće dobiti čisti polinuklearni spoj (slika 47).



Slika 47. Shematski prikaz sinteze $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})]_n$.

a) Strukturne transformacije u otopini

Kompleksne soli $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ izrazito su nestabilne na zraku. Kad se kristali tih soli urone u suhi acetonitril i ostave pri sobnoj temperaturi bez otapanja postupno dolazi do strukturne transformacije i nastajanja $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]$ odnosno $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}] \cdot 0,5\text{MeCN}$ (slika 46). Kod konačnih produkata koordinacija halogenida na metalni centar popraćena je promjenom boje kristala iz narančaste u tamnocrvenu u slučaju klorida ili iz narančaste u crvenosmeđu kod bromida što je potvrđeno PXRD metodom (slika 48).

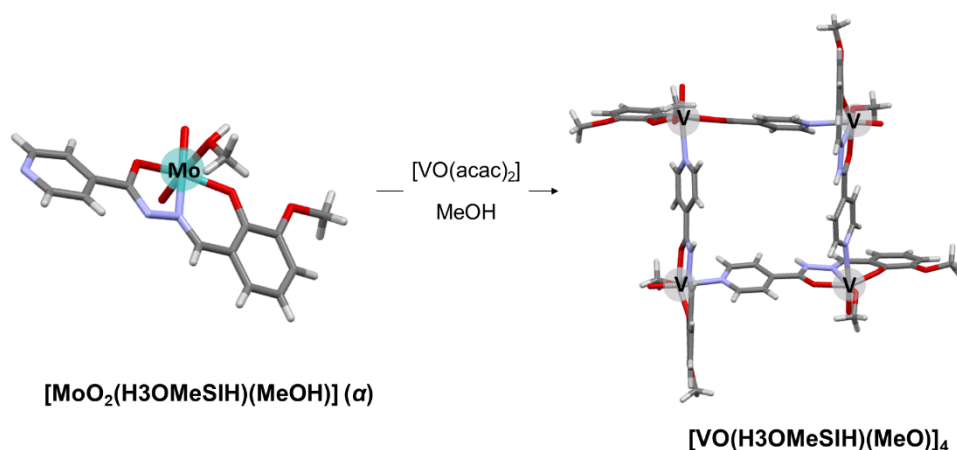


Slika 48. a) Fotografija kristala $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ (lijevo) i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}] \cdot 0,5\text{MeCN}$ u acetonitrilu (desno).
 b) Usporedba eksperimentalno dobivenog (zeleno) i izračunatog (plavo) difraktograma praha: $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ (gore) i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}] \cdot 0,5\text{MeCN}$ (dole).

S druge strane kad se $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{ClA})_{0,5} \cdot 2\text{MeOH}$ ili $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{BrA}_{0,5} \cdot 2\text{MeOH}$ urone u acetonitril kompleksne soli izgube solvatirane molekule otapala, ali ne dolazi do zamjene koordinirane molekule metanola što je uvjetovano nepovoljnim položajima aniona u kristalnoj strukturi (vidi odjeljak 4.2.2).

b) Reakcije transmetalacije

Osim strukturne transformacije izlaganjem kristala acetonitrilu, istražene su i reakcije transmetalacije. U metanolnu otopinu kompleksa $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α) dodao se $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ što je rezultiralo zamjenom metala i nastajanjem cikličkog tetramera $[\text{VO}(3\text{OMeSIH})(\text{MeO})]_4$ (slika 49). Ovom reakcijom došlo je do pucanja svih koordinacijskih veza ostvarenih između molibdena i donornih atoma liganda te do nastajanja novih veza s vanadijem. Dobiven ciklički tetramer karakteriziran je na temelju PXRD metode i ATR-IR spektroskopije.⁸⁴ Ovo je prvi primjer metalosupramolekulskog spoja vanadija priređen reakcijom transmetalacije.



Slika 49. Prikaz reakcije transmetalacije te nastajanje cikličkog tetramera $[\text{VO}(\text{3OMeSIH})(\text{MeO})]_4$.

c) Citotoksičnost spojeva na staničnim linijama THP-1 i HepG2

In vitro ispitivanje citotoksičnosti $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot 0,5\text{VA}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{ClA})_{0,5}$ provedeno je na ljudskim staničnim linijama THP-1 (akutna monocitna leukemija) i HepG2 (hepatocelularni karcinom). Vijabilnost stanica nakon izlaganja ispitivanim spojevima određena je kolorimetrijskim testom MTS^{85,86} u kojem redukcijom MTS-a (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-karboksimetoksifenil)-2-(4-sulfofenil)-2H-tetrazolija) nastaje ljubičasti formazan. Intenzitet ljubičaste boje razmjeran je broju živih stanica u kulturi jer metabolički neaktivne stanice nemaju sposobnost redukcije reagensa MTS. Koncentracija formazana u pojedinoj se kulturi stanica netretiranih ili tretiranih ispitivanim spojem određuje spektrofotometrijski pri čemu se vijabilnost stanica izračunava kao omjer apsorbancije tretiranih stanica i apsorbancije netretiranih stanica, tj. kontrole.

Rezultati analize stanične vijabilnosti prikazani su u tablici 4. Na temelju visoke vrijednosti IC_{50} (*engl.* half-maximal inhibitory concentration), tj. koncentracija spoja koja smanjuje vijabilnost stanica za 50%, svi testirani spojevi mogu se smatrati necitotoksičnim za staničnu liniju HepG2. Citotoksična aktivnost utvrđena je i na THP-1 stanicama. Spojevi $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]$ pokazali su sličnu aktivnost protiv HepG2 i THP-1 stanica. Supstitucijom kloranilata kao i uvođenje *o*-vanilin azina rezultiralo je donekle smanjenjem citotoksičnosti.⁷⁰

Tablica 4. Citotoksičnost odabranih spojeva

Spojevi	IC ₅₀ /μmol L ⁻¹	
	HepG2	THP-1
[MoO ₂ (H3OMeSIH)(MeOH)]Cl	98,33	2,77
[MoO ₂ (H3OMeSIH)(MeOH)](ClA) _{0,5}	>100	26,7
[MoO ₂ (H3OMeSIH)(MeOH)]Cl·0,5VA	>100	29,2
[MoO ₂ (H3OMeSIH)Cl]	>100	3,21
[MoO ₂ (3OMeSIH)(MeOH)]	>100	4,54
staurosporin	14,31	0,18

4.2.1.2. Karakterizacija soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂3OMeSIH

a) Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD)

Difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalima određene su strukture 10 koordinacijskih spojeva te su kristalografski podatci prikazani u tablicama 5 i 6.

Tablica 5. Kristalografski podatci za: [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Cl·MeOH, [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Br, [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Cl·0,5VA, [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)]Br·0,5VA i [MoO₂(H3OMeSIH)(MeOH)](ClA)_{0,5}·2MeOH

Spoj	[MoO ₂ (H3OMeSIH)(MeOH)]Cl·MeOH	[MoO ₂ (H3OMeSIH)(MeOH)]Br	[MoO ₂ (H3OMeSIH)(MeOH)]Cl·0,5VA	[MoO ₂ (H3OMeSIH)(MeOH)]Br·0,5VA	[MoO ₂ (H3OMeSIH)(MeOH)](ClA) _{0,5} ·2MeOH
Empirijska formula	C _{15,5} H ₁₈ ClMoN ₃ O _{6,5}	C ₁₅ H ₁₆ BrMoN ₃ O ₆	C ₂₃ H ₂₄ ClMoN ₄ O ₈	C ₂₃ H ₂₄ BrMoN ₄ O ₈	C ₂₀ H ₂₄ ClMoN ₃ O ₁₀
M _r	481,72	510,16	615,85	660,31	597,81
T/K	150	293(2)	293(2)	150(2)	150
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	monoklinski	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	C2/c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
a/Å	19,5865(10)	7,7808(3)	10,2441(3)	10,2544(2)	9,0075(4)
b/Å	7,3199(4)	8,7660(3)	18,6524(3)	18,8197(3)	11,9859(5)
c/Å	25,7421(14)	13,9414(3)	13,6683(3)	13,5337(2)	12,5361(7)
α°	90	90,693(2)	90	90	66,790(5)
β°	99,207(5)	105,309(2)	103,818(2)	104,976(2)	72,504(4)
γ°	90	99,391(3)	90	90	77,916(4)
V/Å ³	3643,1(3)	903,34(5)	2536,11(10)	2523,09(8)	1179,96(11)
Z	8	2	4	4	2
ρ _{teor} /(g/cm ³)	1,757	1,876	1,613	1,738	1,683
μ/mm ⁻¹	0,909	2,975	0,678	2,159	0,730
F(000)	1928,0	504,0	1252,0	1324,0	608,0
Dimenzije kristala/mm ³	0,29 × 0,15 × 0,1	0,360 × 0,290 × 0,120	0,382 × 0,240 × 0,184	0,460 × 0,300 × 0,120	0,4 × 0,3 × 0,1
Zračenje	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)
2θ raspon prikupljanja refleksa/°	8,39 do 60,00	8,78 do 58,00	7,54 do 57,96	8,23 do 58,00	8,28 do 65,79
Raspon indeksa refleksa	-27 ≤ h ≤ 27, -10 ≤ k ≤ 10, -36 ≤ l ≤ 35	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 13, -25 ≤ k ≤ 24, -18 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 13, -25 ≤ k ≤ 25, -18 ≤ l ≤ 18	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 19
Broj prikupljenih refleksa	18423	19126	27991	25267	14736

Broj neovisnih refleksa	5309 [$R_{\text{int}} = 0,0386$, $R_{\text{sigma}} = 0,0401$]	4774 [$R_{\text{int}} = 0,0212$, $R_{\text{sigma}} = 0,0179$]	6064 [$R_{\text{int}} = 0,0522$, $R_{\text{sigma}} = 0,0777$]	6667 [$R_{\text{int}} = 0,0300$, $R_{\text{sigma}} = 0,0278$]	7681 [$R_{\text{int}} = 0,0611$, $R_{\text{sigma}} = 0,1038$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	5309/2/253	4774/0/236	6064/1/349	6667/1/345	7681/3/329
Prikladnost modela na F^2	1,055	1,027	0,864	1,048	1,004
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0339$, $wR_2 = 0,0769$	$R_I = 0,0232$, $wR_2 = 0,0540$	$R_I = 0,0345$, $wR_2 = 0,0542$	$R_I = 0,0255$, $wR_2 = 0,0540$	$R_I = 0,0512$, $wR_2 = 0,0841$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_I = 0,0477$, $wR_2 = 0,0837$	$R_I = 0,0274$, $wR_2 = 0,0558$	$R_I = 0,0831$, $wR_2 = 0,0601$	$R_I = 0,0325$, $wR_2 = 0,0563$	$R_I = 0,0929$, $wR_2 = 0,0967$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$	0,97/-0,57	0,48/-0,61	0,45/-0,35	0,40/-0,44	0,79/-0,73

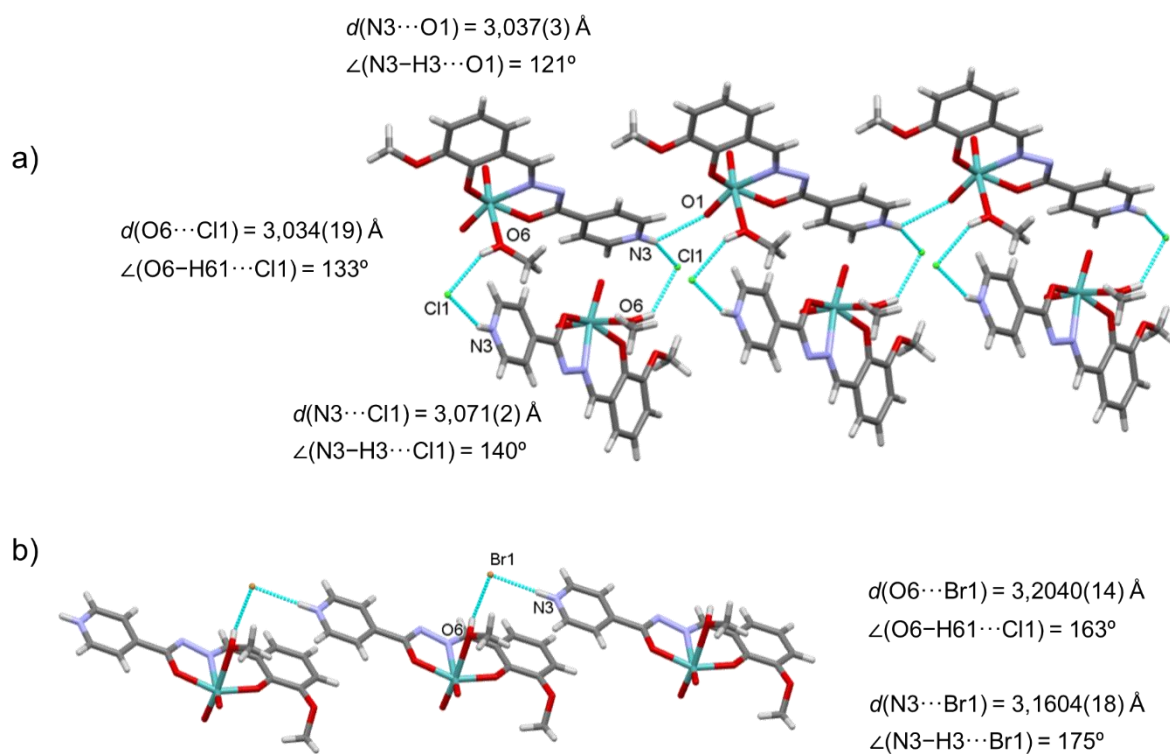
Tablica 6. Kristalografski podaci za: $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$, $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]$, $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}] \cdot 0,5\text{MeCN}$, $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSIH})]_n$

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$	$[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]$	$[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}] \cdot 0,5\text{MeCN}$	$[\text{MoO}_2(3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(3\text{OMeSIH})]_n$
Empirijska formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClMoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClMoN}_3\text{O}_5$	$\text{C}_{15}\text{H}_{13,5}\text{BrMoN}_{3,5}\text{O}_5$	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Mo}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$
M_r	465,70	433,66	498,64	429,24	794,39
T/K	293(2)	170,15	170,15	293(2)	298,0
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$I2/a$	$P2_1/n$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	7,4772(2)	9,9104(2)	11,9498(3)	10,0868(16)	30,4098(14)
$b/\text{\AA}$	8,9766(3)	12,8572(2)	10,0809(2)	12,596(2)	10,1021(4)
$c/\text{\AA}$	13,9858(4)	12,9601(3)	28,4503(6)	13,206(2)	21,7234(12)
$\alpha/^\circ$	89,486(2)	90	90	90	90
$\beta/^\circ$	79,735(2)	109,353(2)	93,341(2)	110,462(14)	90,095(5)
$\gamma/^\circ$	74,303(2)	90	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	888,49(5)	1558,06(6)	3421,43(13)	1572,1(5)	6673,5(5)
Z	2	4	8	4	8
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1,741	1,849	1,936	1,814	1,581
μ/mm^{-1}	0,926	8,766	9,325	0,874	0,813
$F(000)$	468,0	864,0	1960,0	864,0	3168,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,19 \times 0,15 \times 0,08$	$0,33 \times 0,16 \times 0,11$	$0,14 \times 0,09 \times 0,02$	$0,290 \times 0,276 \times 0,140$	$0,6 \times 0,2 \times 0,2$
Zračenje	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)

2 θ raspon prikupljanja refleksa/ $^{\circ}$	8,39 do 55,00	9,82 do 155,70	6,22 do 155,38	8,63 do 57,20	8,28 do 54,00
Raspon indeksa refleksa	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -18 \leq l \leq 18$	$-11 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$	$-15 \leq h \leq 14, -12 \leq k \leq 12, -35 \leq l \leq 35$	$-12 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 15$	$-38 \leq h \leq 38, -12 \leq k \leq 12, -27 \leq l \leq 25$
Broj prikupljenih refleksa	14677	13155	15036	6030	32276
Broj neovisnih refleksa	4058 [$R_{\text{int}} = 0,0316, R_{\text{sigma}} = 0,0286$]	3268 [$R_{\text{int}} = 0,0550, R_{\text{sigma}} = 0,0424$]	3587 [$R_{\text{int}} = 0,0375, R_{\text{sigma}} = 0,0287$]	3446 [$R_{\text{int}} = 0,0474, R_{\text{sigma}} = 0,0584$]	7266 [$R_{\text{int}} = 0,1049, R_{\text{sigma}} = 0,0879$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	4058/0/238	3268/0/219	3587/0/235	3446/1/230	7266/0/417
Prikladnost modela na F^2	1,059	1,053	1,133	1,065	1,039
Konačne R vrijednosti [$I >= 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0268, wR_2 = 0,0614$	$R_1 = 0,0354, wR_2 = 0,0940$	$R_1 = 0,0264, wR_2 = 0,0713$	$R_1 = 0,0325, wR_2 = 0,0754$	$R_1 = 0,0547, wR_2 = 0,1260$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0318, wR_2 = 0,0633$	$R_1 = 0,0370, wR_2 = 0,0954$	$R_1 = 0,0279, wR_2 = 0,0731$	$R_1 = 0,0448, wR_2 = 0,0836$	$R_1 = 0,1095, wR_2 = 0,1515$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$	0,42/-0,35	0,86/-1,09	0,49/-0,58	0,69/-0,97	1,06/-0,42

U svim dobivenim solima $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$, $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{ClA})_{0,5}\cdot 2\text{MeOH}$, kao i u kookristalima $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot 0,5\text{VA}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}\cdot 0,5\text{VA}$ prisutan je kompleksni kation $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]^+$. Ligand je u HL^- formi (slika 35 c) i koordiniran je tridentantno preko O, N, O donornih atoma na *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ jezgru. Šesto koordinacijsko mjesto zauzima atom kisika iz molekule metanola, te je ta udaljenost ujedno i najdulja unutar deformiranog oktaedra.

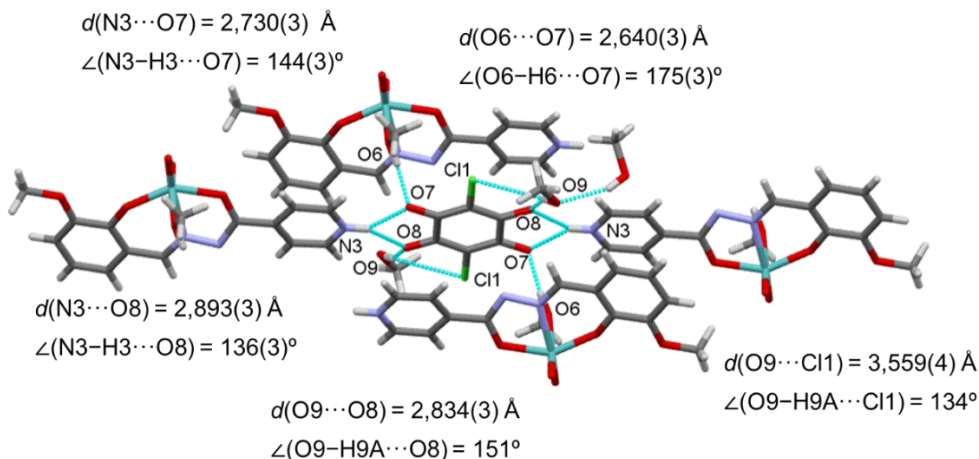
U kristalnim strukturama soli $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ kompleksni kation i halogenid povezani su vodikovim vezama (slika 50).



Slika 50. Prikaz vodikovih veza u: a) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$, te slaganje u dimere i b) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ i slaganje u beskonačne 1D lance.

Kloridni i bromidni ioni u spojevima $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ sudjeluju kao bifurkirani akceptori vodikove veze tvoreći tako dimere, odnosno beskonačni 1D lanac. Dimeri u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ dalje su povezani vodikovim vezama tvoreći beskonačnu 2D mrežu, dok su susjedni lanci kod $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ dodatno stabilizirani slabim vodikovim vezama i π -interakcijama između piridilnog i fenilnog prstena.

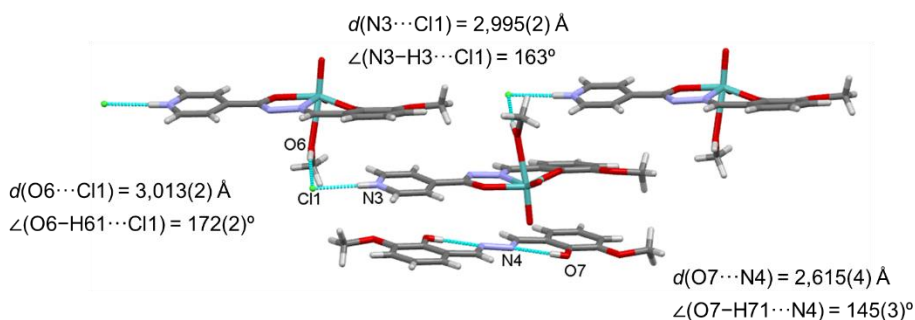
U kompleksnoj soli $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{ClA})_{0,5}\cdot 2\text{MeOH}$ asimetrična jedinica sadrži jedan kompleksni kation, pola molekule kloranilatnog aniona i dvije molekule kristalizacijskog metanola (slika 51).



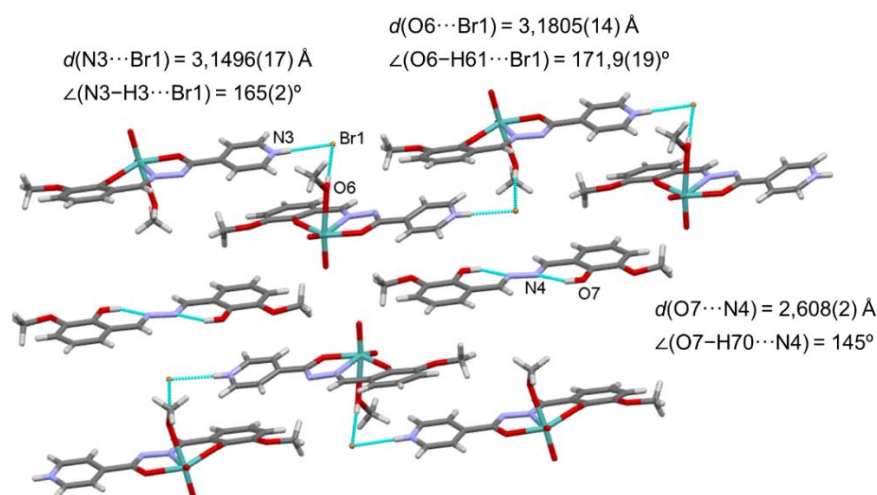
Slika 51. Prikaz vodikovih veza u 2D mreži $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{ClA})_{0,5}\cdot 2\text{MeOH}$.

Dva kompleksna kationa povezana su s ClA^{2-} preko atoma dušika izonikotinskog dijela koji je bifurkirani donor vodikove veze, te se povezuje na dva kisikova atoma iz ClA^{2-} . Druga dva kompleksna kationa povezuju se s anionom preko atoma kisika molekule metanola koordinirane na metalni centar. Takvim povezivanjem nastaju 2D slojevi koji se slabim vodikovim vezama i π -interakcijama slažu u 3D supramolekulsku strukturu.

Asimetrična jedinica oba izostruktura spoja $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot 0,5\text{VA}$ (slika 52) i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}\cdot 0,5\text{VA}$ (slika 53) sadrži kompleksni kation, halogenidni ion i pola molekule *o*-vanilin azina. Molekula VA sadrži centar inverzije, gotovo je planarna u $\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{C}$ dijelu, te se nalazi u (*E, E*) konformaciji što se podudara s prethodno objavljenim strukturama. U molekuli VA ostvaruju se intramolekulske vodikove veze $\text{O7-H70}\cdots\text{N4}$.



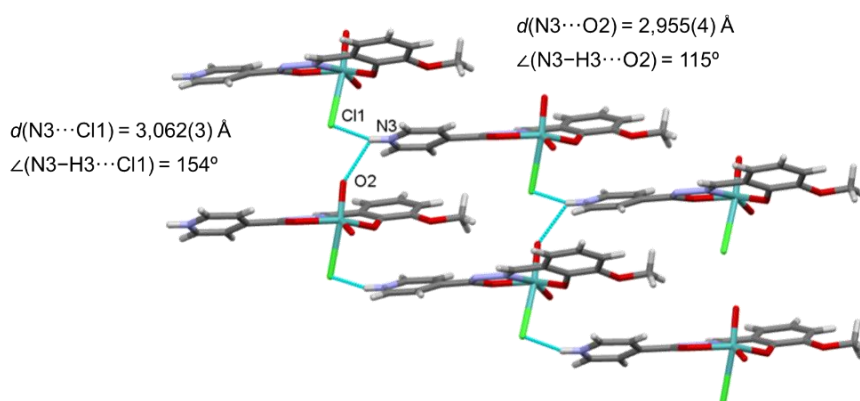
Slika 52. Prikaz vodikovih veza u $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot 0,5\text{VA}$.



Slika 53. Prikaz vodikovih veza u $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}\cdot 0,5\text{VA}$.

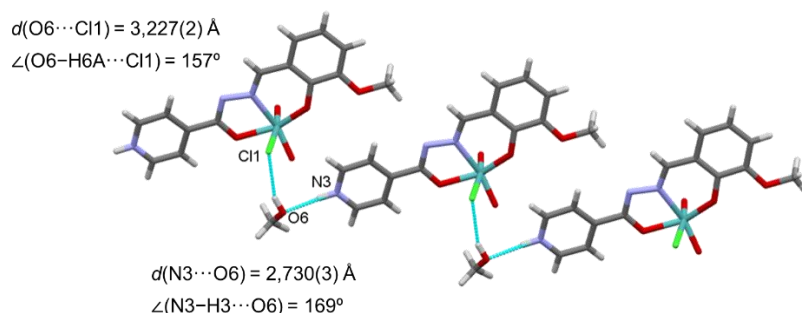
U kokristalima $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot 0,5\text{VA}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}\cdot 0,5\text{VA}$ halogenidni ion sudjeluje kao bifurkirani akceptor vodikove veze povezujući dva kompleksna kationa i tako tvori beskonačni 1D lanac. U obje kristalne strukture molekule VA smještene su između lanac kationa i aniona i stabilizirani su π -interakcijama.

U sva tri halogenidom koordinirana kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]$, $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}]\cdot 0,5\text{MeCN}$ vodikovim vezama formira se 2D mreža. U spoju $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]$ protonirani dušikov atom izonikotinoilnog dijela molekule djeluje kao bifurkirani doner vodikove veze dok su akceptori koordinirani kloridni ion i terminalni kisikov atom (slika 54).



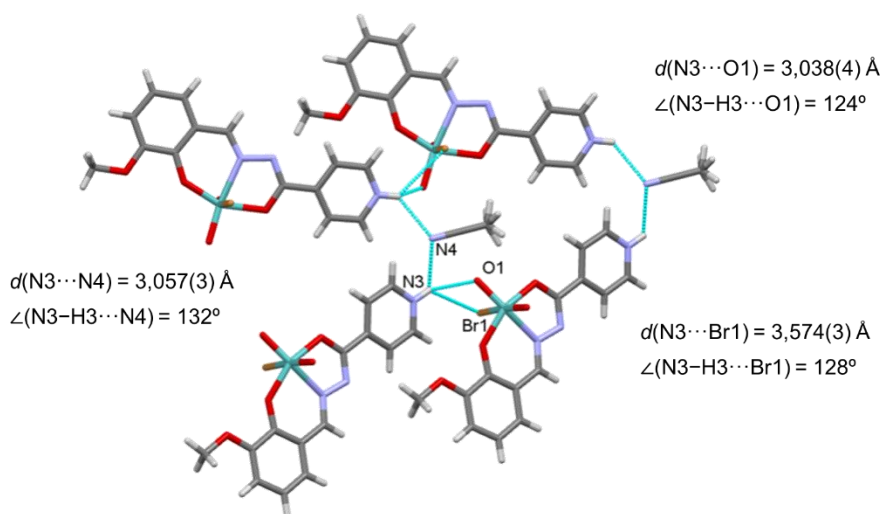
Slika 54. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]$.

U spoju $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ kristalizacijska molekula metanola vodikovim vezama povezuje dva kompleksa preko atoma dušika piridilnog prstena i preko koodiniranog kloridnog iona tvoreći tako beskonačne 1D lance (slika 55). Susjedni lanci povezani su slabim interakcijama $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C-H}\cdots\text{O}$ i π -interakcijama između piridilnog i fenilnog prstena tvoreći 2D mrežu.



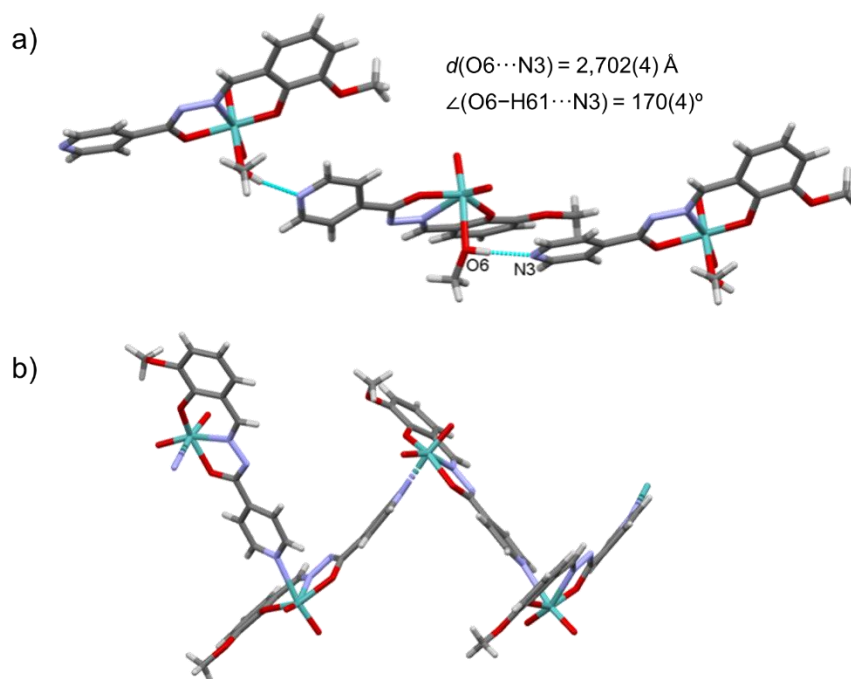
Slika 55. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$.

U $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}]\cdot 0,5\text{MeCN}$ dva kompleksa su povezana vodikovim vezama preko protoniranoga dušikovog atoma izonikotinoila, te on sudjeluje kao donor vodikove veze, dok su terminalni kisikov atom i koordinirani bromidni ion akceptori vodikove veze (slika 56). Takvim povezivanjem nastaje 1D lanac koji se dalje povezuju bifurkiranom vodikovom vezom atom dušika iz molekule acetonitrila s protoniranim atomom dušika piridina stvarajući beskonačnu 2D mrežu. Nadalje, 2D mreže su dalje stabilizirane π -interakcijama između fenilnog i piridilnog prstena ili između dva fenilna prstena, te pomoću interakcija $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ i $\text{C-H}\cdots\text{O}$.



Slika 56. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}]\cdot 0,5\text{MeCN}$.

Šesto koordinacijskom mjesto u spojevima $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})]_n$ zauzima atom kisika iz molekule metanola, odnosno dušik izonikotinoilnog dijela molekule. Navedene veze su slabije od prethodno prikazanih što se odražava na produljenje udaljenosti Mo–O6 i Mo–N30. U mononuklearnom kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$ hidoksilna skupina koordinirane molekule metanola ostvaruje vodikovu vezu s atomom dušika piridinskog prstena stvarajući tako 1D lanac (slika 57a). Za usporedbu, u prethodno objavljenom polimorfu molekule tvore diskretne centrosimetrične dimere. Koordinacijski polimer $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})]_n$ sastoji se od beskonačnih 1D cik-cak lanaca (slika 57b). U prikazanoj kristalnoj strukturi polimera nema klasičnih vodikovih veza nego su polimerni lanci stabilizirani slabim međumolekulskim C–H \cdots O vezama.



Slika 57. a) Beskonačni 1D lanci u $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$ i b) beskonačni cik-cak lanci u $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})]_n$.

b) Termogravimetrijska analiza (TG), infracrvena spektroskopija (ATR-IR) i difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Termogravimetrijska krivulja $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ (slika D12a) pokazuje da u istom koraku dolazi do gubitka koordinirane i kristalizacijske molekule metanola i oslobađanja molekula HCl i HBr u temperaturnom rasponu 109 – 144 °C, odnosno 170 – 190 °C. Međutim, u slučaju kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot 0,5\text{VA}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}\cdot 0,5\text{VA}$ (slika D12b) prvi gubitak mase odgovara samo gubitku koordinirane molekule metanola u rasponu 78 – 118 °C, odnosno 100 – 138 °C. Gubitak HCl/HBr i raspad VA popraćeni su raspadom hidrazonskog liganda u drugom koraku zbog toga što se VA nalazi između lanaca kompleksnih kationa i halogenida, te je struktura kokristala dodatno stabilizirana π -interakcijama odnosno vrlo kratkim udaljenostima između fenilnih i piridilnih prstenova. Molekula metanola koja je vezana na metalni centar stvara najdulju, te ujedno i najslabiju vezu što posljedično dovodi i do najlakšeg otpuštanja. To je u skladu sa supramolekulskim motivima koji se javljaju u strukturama kao što je opisano u poglavlju 4.2.2.

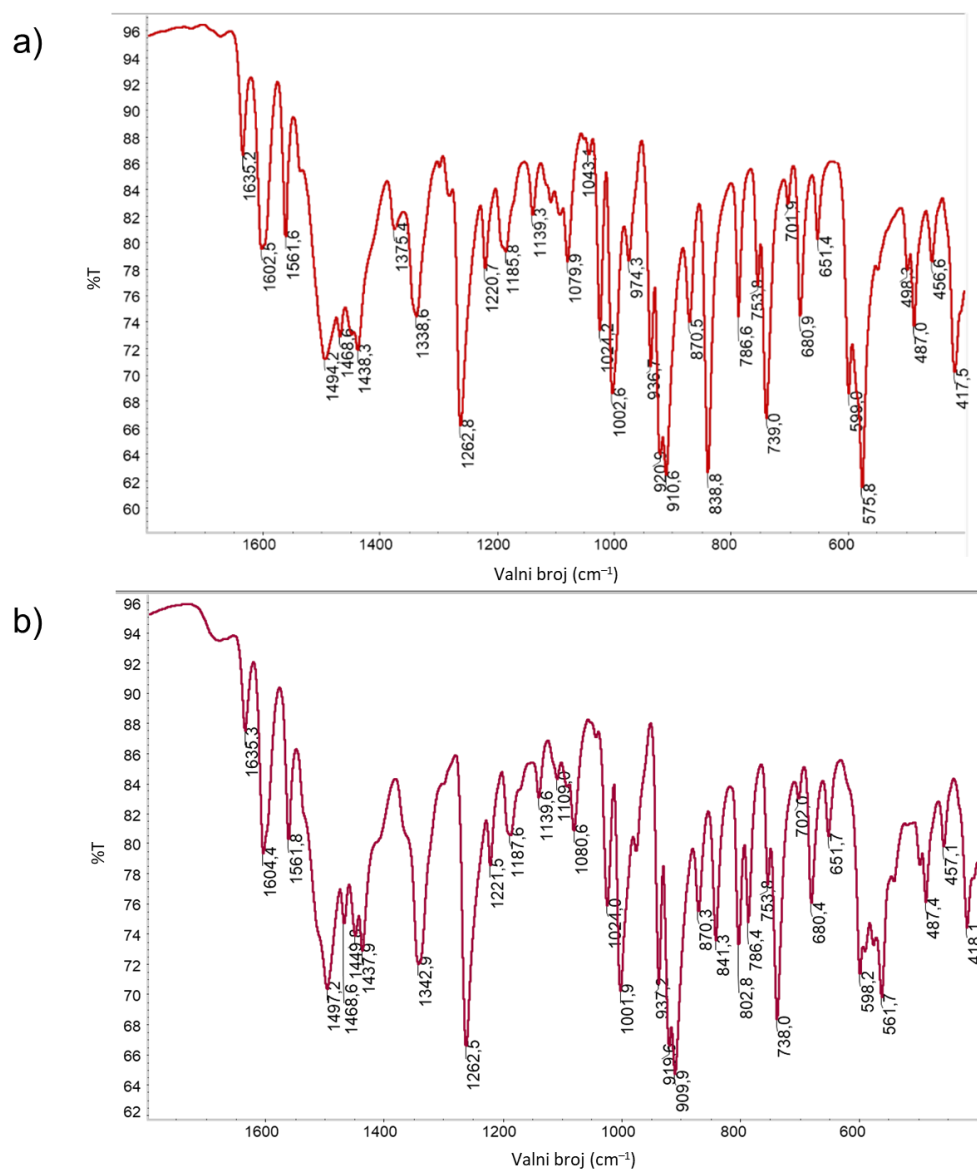
Kompleksne soli $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{ClA})_{0,5}\cdot 2\text{MeOH}$ (slika D12c) ili $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{BrA})_{0,5}\cdot 2\text{MeOH}$ gube kristalizacijske molekule metanola već pri sobnoj temperaturi, te se transformiraju u soli $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{ClA})_{0,5}$ ili $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{BrA})_{0,5}$. Njihovim zagrijavanjem u atmosferi kisika raspad se odvija u jednom koraku. Dolazi do gubitka molekula metanola i raspada liganda u temperaturnom rasponu 25 – 207 °C, odnosno 25 – 171 °C.

Raspad $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ (slika D12d), $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}]\cdot 0,5\text{MeCN}$ i $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$ odvija se u dva koraka, prvi korak odgovara izlaženju koordiniranog ili kristalizacijskog otapala u temperaturnom rasponu 117 – 142 °C, 172 – 195 °C odnosno 139 – 160 °C. Razgradnja ostatka odvija se u rasponu 206 – 503 °C za komplekse $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]$ i $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}]$ te u rasponu 267 – 531 °C za $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$.

ATR-IR spektri svih kompleksa pokazuju karakteristične vrpce istezanja *cis*-dioksomolibdenske jezgre u rasponu od 890 cm^{-1} do 950 cm^{-1} . Također, u svim spojevima pojavljuju se vrpce C=N_{imino} i C-O_{hidrazon} skupina pri 1590 – 1621 cm^{-1} odnosno pri 1259 – 1266 cm^{-1} . ATR-IR spektri kokristalima $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot 0,5\text{VA}$

(slika D13a) i $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}\cdot 0,5\text{VA}$ pokazuju vrpce $-\text{CH}=\text{N}_{\text{VA}}$ i $\text{C}-\text{O}_{\text{VA}}$ na 1632 cm^{-1} odnosno na 1243 cm^{-1} što odgovara *o*-vanilin azinu.

U ATR-IR spektrima kompleksnih soli $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{CIA})_{0,5}\cdot 2\text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{BrA})_{0,5}\cdot 2\text{MeOH}$ nađen je apsorpcijski maksimum koji oko 1495 cm^{-1} koji se može pripisati $\text{C}=\text{O}_{\text{XA}}$ istežanju što ukazuje na delokalizaciju π elektrona u anionima. To je u skladu s kratkim duljinama $\text{C}-\text{O}$ veza. Ove kompleksne soli pokazuju slične ATR-IR spektre (slika 58), kao i difraktograme rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.



Slika 58. Usporedba ATR-IR spektra kompleksnih soli:
a) $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{CIA})_{0,5}\cdot 2\text{MeOH}$ i
b) $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{BrA})_{0,5}\cdot 2\text{MeOH}$.

Transformacija $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ ili $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Br}]\cdot 0,5\text{MeCN}$ u polimorf $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$ jasno je vidljiva u ATR-IR spektru (slika D13b i D13c). Široka vrpca u rasponu od $2400\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, koja izostaje kod $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSIH})(\text{MeOH})]$, a odgovara $\text{N}_{\text{py}}\text{-H}$ istežanju, pokazatelj je da se ligand u tim kompleksima nalazi u jednostruko deprotoniranoj formi.

4.2.2. *Sinteza, strukturne transformacije i karakterizacija soli, solvata, diskretnih spojeva i koordinacijskih polimera s 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂4OMeSIH*

4.2.2.1. *Sinteza i strukturne transformacije soli, solvata, diskretnih spojeva i koordinacijskih polimera s 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂4OMeSIH*

Različita strukturna svojstva liganda potaknula su daljnje istraživanje kako bi se postiglo bolje razumijevanje supramolekulskih struktura i reaktivnosti u čvrstom stanju.

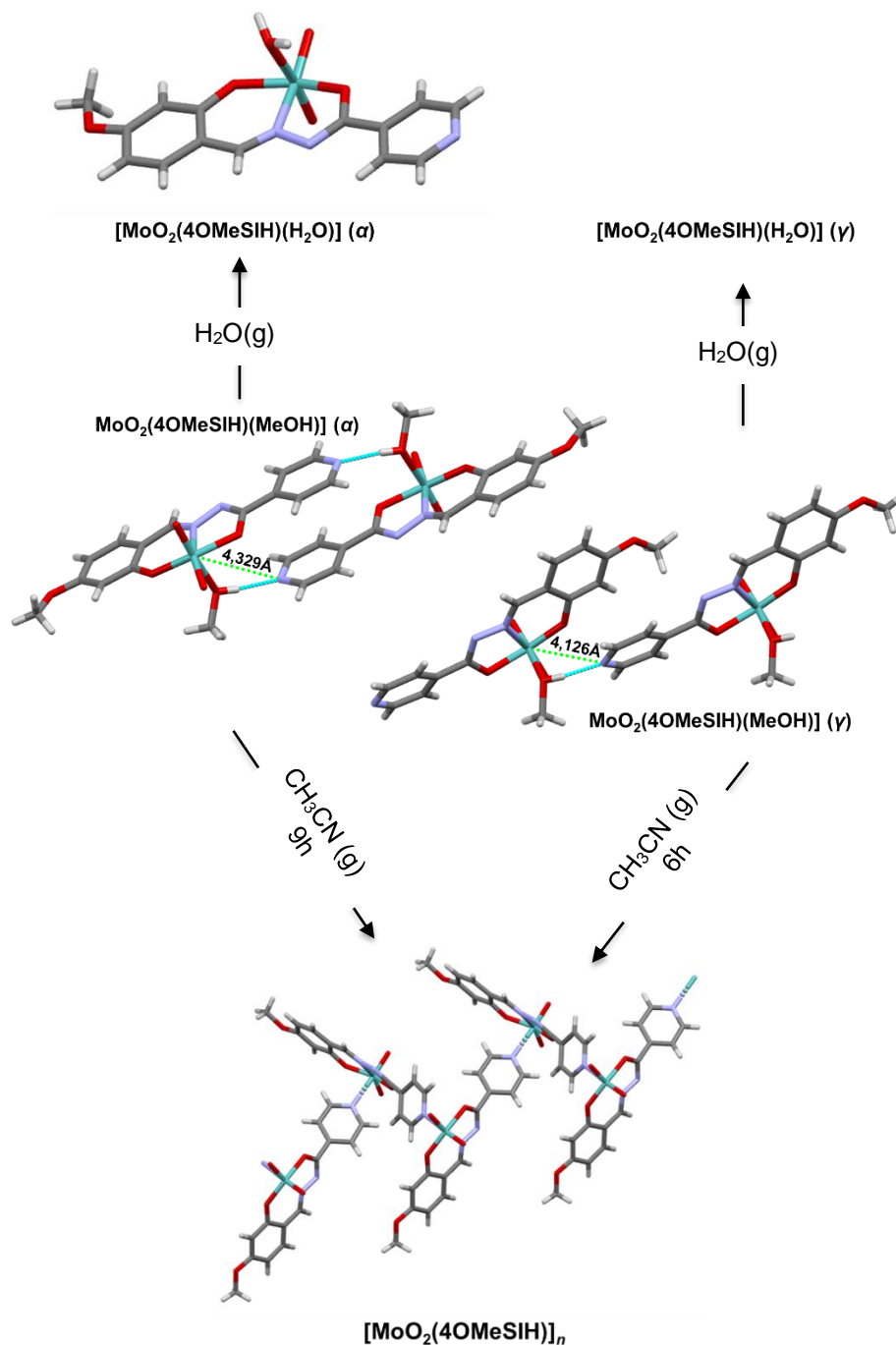
Sinteza koordinacijskog polimera [MoO₂(4OMeSIH)]_n provedena je pri sobnoj temperaturi ili refluksiranjem [MoO₂(acac)₂] i H₂4OMeSIH u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 pri čemu je kao otapalo korišten metanol. Analognom reakcijom, ali pri sniženoj temperaturi i uz dodatak acetanhidrida, bez miješanja, nastala je smjesa plimorfa mononuklearnog kompleksa [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (α i β). Reakcija je uglavnom rezultirala kristalizacijom tamnocrvenih kristala α forme, te vrlo male količine tamnožutih kristala β forme. Čisti α polimorf dobiven je koristeći ekvimolarne količine [MoO₂(acac)₂] i H₂4OMeSIH u metanolu uz miješanje pri 0 °C. Dobivena je i treća polimorfna forma narančasta kristalna supstancija γ forme, ali nju nije bilo moguće prirediti polazeći od [MoO₂(acac)₂] na analogan način. Njegova sinteza provedena je deprotonacijom kompleksne soli [MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]NO₃·MeOH ili [MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]MeOSO₃ trietilaminom (Et₃N).

Direktnom reakcijom [MoO₂(acac)₂], H₂4OMeSIH i odgovarajuće kiseline u metanolu izolirane su mononuklearne soli [MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]Cl, [MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]Br i [MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]NO₃·MeOH (slika D14). Navedene soli dobivene su i reakcijom [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] s odgovarajućom kiselinom u metanolu. Međutim, analogni sintetski put, dodatkom sumporne kiseline, rezultirao je nastajanjem [MoO₂(H4OMeSIH)(MeOH)]MeOSO₃, gdje je anion nastao *in situ* reakcijom sumporne kiseline i metanola (slika D14).

a) Parama inducirane strukturne transformacije u čvrstom stanju

Izlaganje mononuklearnih kompleksa [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (α i γ) parama različitim otapalima (slika 59) praćen je difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku. Izlaganjem parama suhih organskih otapala (acetona, diklormetan ili acetonitril) mononuklearni kompleksi izgubili su koordiniranu molekulu metanola, te je potvrđeno da je dobiven koordinacijski polimer [MoO₂(4OMeSIH)]_n (slika D15). Određivanjem molekulske i kristalne

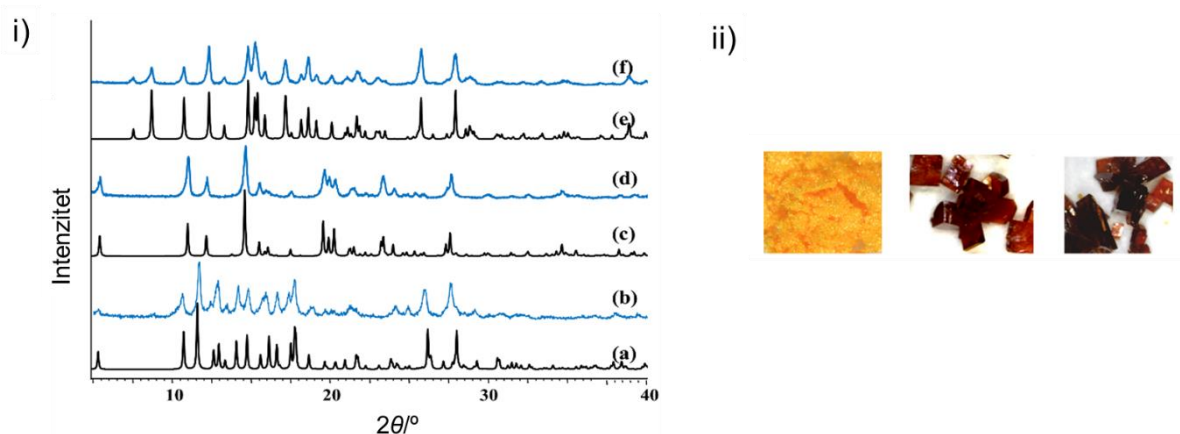
strukture spojeva (vidi poglavlje 4.2.5) ustanovljeno je da tijekom reakcije u čvrstom stanju, izonikotinoilni dušikov atom, koji je u početku bio vezan vodikovim vezama s koordiniranom molekulom metanola druge podjedinice, sada premošćuje dva metalna centra. Važno je napomenuti da unatoč različitom pakiranju polimorfa α i γ nastaje isti produkt, najvjerojatnije zbog relativno malih udaljenosti između najbližih reakcijskih centara.



Slika 59. Strukturna transformacija dvaju polimorfa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α i γ) u čvrstom stanju inducirana parama organskog otapala i SC-SC transformacija izazvana vlagom.

Opažena je brža transformacija u slučaju γ forme, što bi se moglo objasniti zbog kraće udaljenosti između atoma molibdena jednog monomera i atoma dušika susjednog monomera, a najbrža je bila u acetonitrilu. Također, na brzinu reakcije utjecali su i dodatni čimbenici, kao što su veličina kristala i vrste otapala. Transformacija je sporija što je otapalo manje polarosti. Za razliku od strukturne transformacije izazvane parama polarnih otapala, kristali ova dva polimorfa pokazali su stabilnost u parama suhih nepolarnih otapala kao što su benzen, toluen ili cikloheksan. Kao što je i očekivano, ista transformacija nastaje i zagrijavanjem α i γ polimorfa pri 220 °C.

S druge strane, kad su mononuklearni kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α i γ) bili u prisustvu vlage pri sobnoj temperaturi došlo je do promjene boje, odnosno kristali su postali tamniji. Došlo je do zamjene liganada, te su nastali kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]$ (α i γ) što se može pripisati donorskim svojstvima vode. Posebno je značajna transformacija $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α) u mononuklearni kompleks s vodom (slika 59 i 60) zbog toga što su to odvalo uz očuvanje jediničnog kristala što je prvi takav primjer kod molibdenskih kompleksa s neporoznom strukturom. Kristali $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (γ) bili su reaktivniji u prisutnosti vodene pare, ali nažalost nastali kristali nisu bili zadovoljavajuće kvalitete za određivanje strukture difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. ATR-IR spektroskopijom i PXRD metodom potvrđena je zamjena otapala te je to prikazano na slici 59.

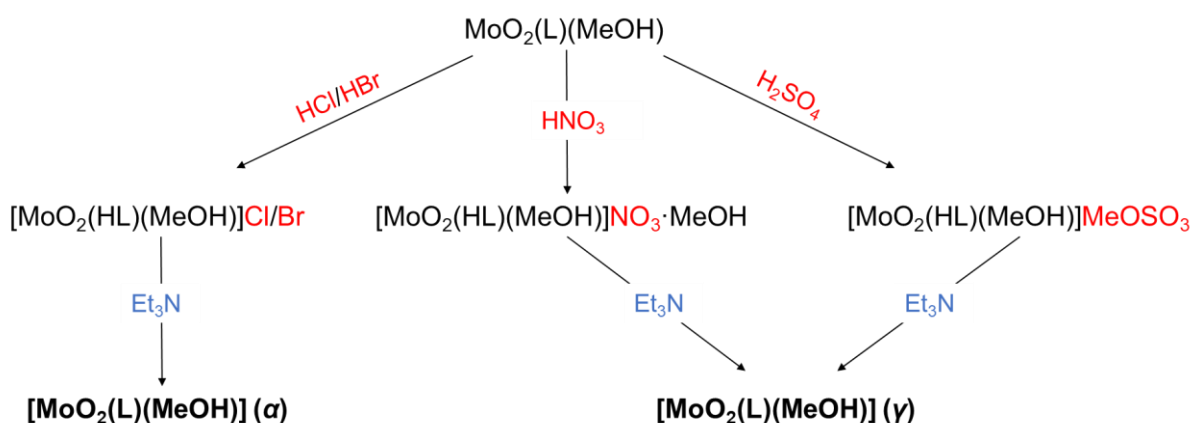


Slika 60. i) Usporedba eksperimentalno dobivenih i izračunatih difraktograma praha na temelju SCXRD metode: a) $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α) (izračunati), b) $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α) (eksperimentalno dobiven kako je opisano u 3.2.3.2), c) $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})_n]$ (izračunati), d) $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})_n]$ (dobiven izlaganjem α forme parama acetonitrila), e) $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]$ (α) (izračunati) i f) $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]$ (α) (dobiven izlaganjem α forme vodenoj pari); ii) fotografije eksperimentalno dobivenih produkata $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})_n]$, $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α) i $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]$ (α) (s lijeva na desno).

Dobivene soli $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]_x$ ($x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ili MeSO_4) termički su poprilično stabilne, ali utvrđeno je da tijekom izlaganja uzoraka zraku, nakon nekoliko dana, dolazi do zamijene koordiniranog metanola vodom i nastaju $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_x$ ($x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ili MeSO_4) i ti su rezultati potvrđeni elementnom analizom.

b) Deprotonacije soli $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]_X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ili MeSO_4)

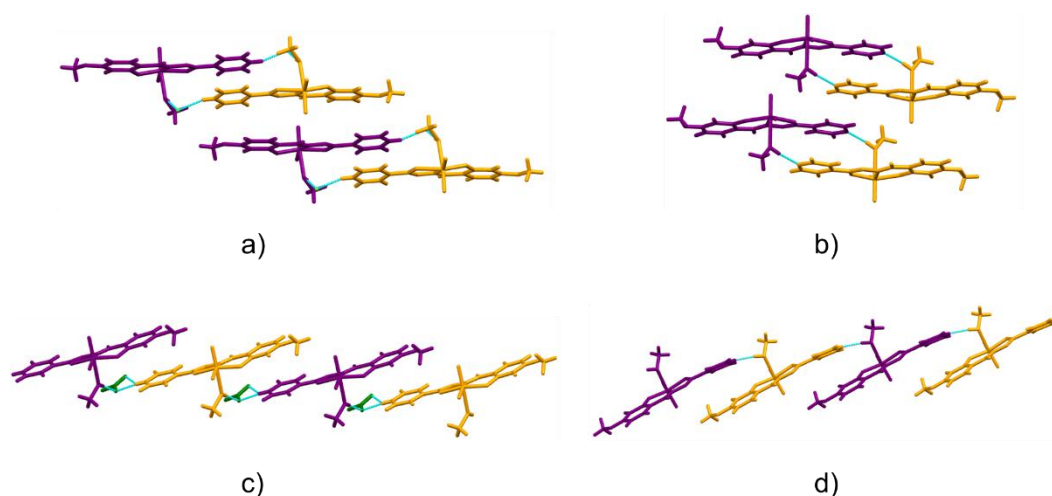
Sintetizirane kompleksne soli imaju različite načine pakiranja, te je ta spoznaja potaknula daljnje istraživanje hoće li to utjecati na daljnji tijek kristalizacije. Napravljene su reakcije deprotonacije, tako što su kristali $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]_X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ili MeSO_4) uronjeni u metanolnu otopinu trietilamina pri 5°C . Nakon završetka reakcije i kristalizacije krajnjih produkata sve kompleksne soli dale su neutralne produkte. Soli $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]_X$ ($X = \text{Cl}$ ili Br) dale su kao krajnji produkt $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α), dok se strukturna transformacija kompleksnih soli $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]_X$ ($X = \text{NO}_3$ ili MeSO_4) odvila drugačije dajući polimorf $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (γ) (slika 61).



Slika 61. Sintetski put dobivanja kompleksnih soli, te strukturna transformacija deprotonacijom u neutralne komplekse.

Budući da su ove transformacije provedene uranjanjem kristala u otopinu baze, pretpostavlja se da se deprotonacija nije dogodila u čvrstom stanju. Vjerojatnije je da se dogodila heterogena kristalizacija na templatima kompleksnih soli što se može uočiti na temelju sličnosti u pakiranju polaznih soli i konačne kristalne strukture neutralnog kompleksa. Naime, u strukturama $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α) diskretni dimeri povezani su vodikovim vezama, dok su u

$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (γ) povezani vodikovim vezama u 1D lance (slika 62).

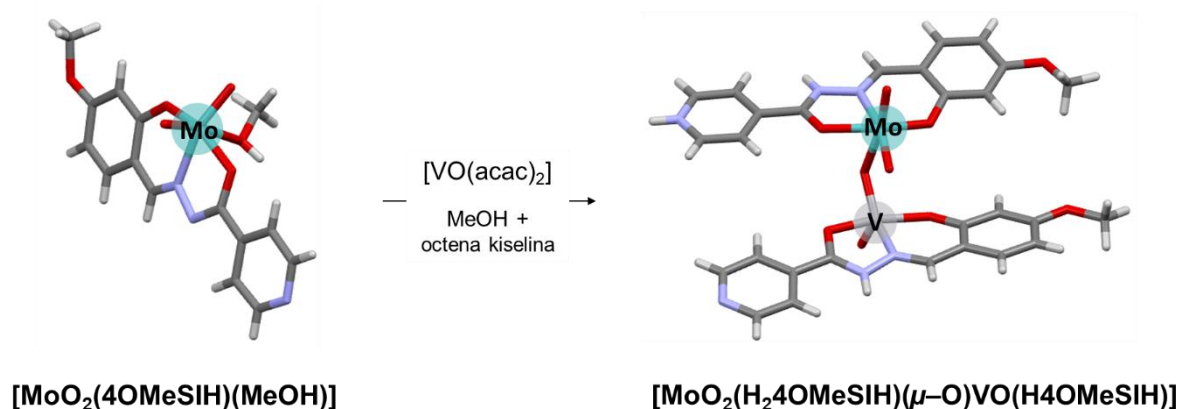


Slika 62. Usporedba kristalnih struktura: a) $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, b) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α), c) $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ (molekule kristalizacijske molekule metanola su uklonjene radi jednostavnijeg prikaza) i d) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (γ).

Također, treba napomenuti da postoji značajna razlika u parametrima jedinične ćelije između povezanih kristalnih struktura. Prilikom reakcije deprotonacije kompleksnih soli nije došlo do nastajanja β forme što je i razumno budući da ta forma ima najmanju gustoću. Naime, veća gustoća kristalnog pakiranja odgovara stabilnijem polimorfu (tablica 9).⁸⁷

c) Reakcije transmetalacije

Iako je priprava metalosupramolekulskih spojeva reakcijama transmetalacije najmanje istražena, uspješno je priređen i karakteriziran heterometalni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\mu\text{-O})\text{VO}(\text{H4OMeSIH})]$. Došlo je do pucanja svih koordinacijskih veza ostvarenih između metala i liganda te do kristalizacije najmanje topljivijeg produkta. Reakcija je provedena tako da se u metanolnu otopinu $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$, zakiseljenu octenom kiselinom, doda $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (slika 63). Kristalizacijom iz otopine priređen je dinuklearni koordinacijski spoj.



Slika 63. Prikaz reakcije transmetalacije te nastajanje dinuklearnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\mu\text{-O})\text{VO}(\text{H4OMeSIH})]$.

d) Ispitivanje antibakterijske aktivnosti na odabranim bakterijskim sojevima i citotoksičnosti na staničnim linijama THP-1 i HepG2

Antibakterijska aktivnost

In vitro ispitivanje antibakterijske aktivnosti izabranih spojeva ($[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{X}$ ($x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ i MeOSO_3)) provedeno je metodom mikrodilucije na Gram-pozitivne bakterije osjetljive na antibiotike (*Bacillus cereus*, *Enterococcus faecalis* i *Staphylococcus aureus*), kao i Gram-negativne bakterije otporne na antibiotike (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* i *Pseudomonas aeruginosa*) prema smjernicama CLSI-a kao što je prethodno opisano.⁸⁸ Učinkovitost pojedinog spoja u inhibiciji rasta bakterija izražena je njegovom minimalnom inhibicijskom koncentracijom (MIC), tj. najmanjom koncentracijom spoja pri kojoj je u potpunosti zaustavljen rast bakterija. Gentamicin je korišten kao referentni spoj za usporedbu i provjeru pouzdanosti metode.

Svi ciljani spojevi pokazali su snažno djelovanje protiv odabranih mikroorganizama. U nekim primjerima, spojevi su pokazali sličnu ili veću aktivnost od referentnog spoja gentamicina. Rezultati u tablici 7 pokazali su da ciljani spojevi pokazuju snažno djelovanje protiv odabranih mikroorganizama s vrijednostima MIC u rasponu od 0,39 do 50,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Tablica 7. Minimalne inhibicijske koncentracije odabranih spojeva i gentamicina. Podebljane vrijednosti označavaju vrlo snažno antimikrobno djelovanje

Spojevi	MIC ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	Bc ^a	Ef ^a	Sa ^a	Ec ^b	Kp ^b	Pa ^b
$[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$	3,10	12,50	12,50	25,00	25,00	12,50
$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$	50,00	50,00	25,00	50,00	50,00	25,00
$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$	50,00	25,00	25,00	6,25	25,00	25,00
$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3$	0,39	25,00	6,25	25,00	25,00	25,00
$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$	50,00	12,50	12,50	50,00	50,00	25,00
gentamicin	4,00	4,00	1,00	32,00	8,00	64,00

^aGram-pozitivne bakterije: Bc: *Bacillus cereus*; Ef: *Enterococcus faecalis*; Sa: *Staphylococcus aureus*.

^bGram-negativne bakterije: Ec: *Escherichia coli*; Kp: *Klebsiella pneumoniae*; Pa: *Pseudomonas aeruginosa*.

Među njima se pokazao kao najučinkovitiji $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$. Posjeduje izvrsnu aktivnost protiv Gram-pozitivnog *Bacillus cereusa* (MIC = 3,10 $\mu\text{g mL}^{-1}$), *Enterococcus faecalis* i *Staphylococcus aureus* s jednakim MIK vrijednostima (12,50 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Također,

pokazao je dobre rezultate i za *Pseudomonas aeruginosa* (MIC = 12,50 $\mu\text{g mL}^{-1}$) s približno peterostruko većom aktivnošću od referentnog antibiotika gentamicina.⁶⁹

Citotoksičnost

In vitro ispitivanje citotoksičnosti spojeva ($[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{X}$ ($x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ i MeOSO_3)) provedeno je na ljudskim staničnim linijama THP-1 (akutna monocitna leukemija) i HepG2 (hepatocelularni karcinom). Protokol za određivanje citotoksičnosti opisan je u odlomku 4.2.1.1.c.

Rezultati citotoksičnosti prikazani u tablici 8. pokazuju da se svi testirani spojevi mogu smatrati necitotoksičnim za staničnu liniju HepG2, dok je znatno veća citotoksičnost utvrđena na staničnoj liniji THP-1. Slične vrijednosti IC_{50} pokazuju da promjena aniona nema utjecaja na citotoksičnost, te da svi molibdenski spojevi pokazuju 5 - 10 puta veću citotoksičnost od slobodnog hidrazona.⁶⁹

Tablica 8. Citotoksičnost odabranih spojeva

Spojevi	$\text{IC}_{50}/\mu\text{mol L}^{-1}$	
	HepG2	THP-1
$\text{H}_2\text{4OMeSIH}$	>100	37,81
$[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$	>100	4,64
$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$	>100	4,37
$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$	>100	4,66
$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3$	>100	7,97
$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$	>100	3,85
staurosporin	13,82	0,12

4.2.2.2. Karakterizacija soli, solvata, diskretnih spojeva i koordinacijskih polimera s 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom, H₂4OMeSIH

a) Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD)

Kristalografski podaci svih kompleksa kojima je molekulska i kristalna struktura određena difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku prikazani su u tablici 9 i 10.

Tablica 9. Kristalografski podatci za: [MoO₂(4OMeSIH)]_n, [MoO₂(4OMeSIH)(MeOH)] (α, β i γ) i [MoO₂(4OMeSIH)(H₂O)] (α)

Spoj	[MoO ₂ (4OMeSIH)] _n	[MoO ₂ (4OMeSIH)(MeOH)] (α)	[MoO ₂ (4OMeSIH)(MeOH)] (β)	[MoO ₂ (4OMeSIH)(MeOH)] (γ)	[MoO ₂ (4OMeSIH)(H ₂ O)] (α)
Empirijska formula	C ₁₄ H ₁₁ MoN ₃ O ₅	C ₁₅ H ₁₅ MoN ₃ O ₆	C ₁₅ H ₁₅ MoN ₃ O ₆	C ₁₅ H ₁₅ MoN ₃ O ₆	C ₁₄ H ₁₃ MoN ₃ O ₆
M _r	397,20	429,24	429,24	429,24	415,21
T/K	298,15	293(2)	150(2)	150(2)	293(2)
Kristalni sustav	rompski	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a/Å	8,0702(3)	6,6351(3)	7,2390(3)	7,6639(4)	6,6377(4)
b/Å	10,9452(4)	7,6159(3)	10,6694(4)	9,7687(4)	10,1622(6)
c/Å	31,8143(12)	16,3967(8)	11,8410(4)	11,6636(4)	11,6931(6)
α°	90	91,525(3)	106,795(3)	76,424(3)	97,524(5)
β°	90	93,644(4)	95,133(3)	76,154(4)	94,078(4)
γ°	90	95,790(3)	104,217(3)	89,268(6)	93,698(5)
V/Å ³	2810,16(18)	822,21(6)	835,94(6)	823,28(6)	777,80(8)
Z	8	2	2	2	2
ρ _{teor} /(g/cm ³)	1,878	1,734	1,705	1,732	1,773
μ/mm ⁻¹	0,965	0,836	0,822	0,835	0,880
F(000)	1584,0	432,0	432,0	432,0	416,0
Dimenzije kristala/mm ³	0,36 × 0,29 × 0,12	0,58 × 0,34 × 0,24	0,32 × 0,22 × 0,12	0,78 × 0,42 × 0,24	0,56 × 0,42 × 0,20
Zračenje	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)	MoK _α (λ = 0,71073)
2θ raspon prikupljanja refleksa/°	8,38 do 54,00	8,61 do 54,00	8,32 do 53,99	8,41 do 53,99	8,60 do 54,00
Raspon indeksa refleksa	-10 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 12, -39 ≤ l ≤ 40	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14	-8 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14
Broj prikupljenih refleksa	10923	7686	14008	13777	12804
Broj neovisnih refleksa	3048 [R _{int} = 0,0342, R _{sigma} = 0,0338]	3576 [R _{int} = 0,0280, R _{sigma} = 0,0376]	3630 [R _{int} = 0,0292, R _{sigma} = 0,0261]	3580 [R _{int} = 0,0392, R _{sigma} = 0,0340]	3364 [R _{int} = 0,0709, R _{sigma} = 0,0644]

Broj podataka/ograničenja/parametara	3048/0/208	3576/2/230	3630/2/230	3580/2/231	3364/1/223
Prikladnost modela na F^2	1,060	1,045	1,052	1,067	1,126
Konačne R vrijednosti [$I > 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0298, wR_2 = 0,0671$	$R_I = 0,0301, wR_2 = 0,0727$	$R_I = 0,0231, wR_2 = 0,0541$	$R_I = 0,0246, wR_2 = 0,0593$	$R_I = 0,0565, wR_2 = 0,1260$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_I = 0,0398, wR_2 = 0,0714$	$R_I = 0,0343, wR_2 = 0,0749$	$R_I = 0,0288, wR_2 = 0,0559$	$R_I = 0,0296, wR_2 = 0,0612$	$R_I = 0,0776, wR_2 = 0,1319$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / e Å ⁻³	0,48/-0,34	0,79/-0,73	0,23/-0,32	0,56/-0,38	0,93/-0,68

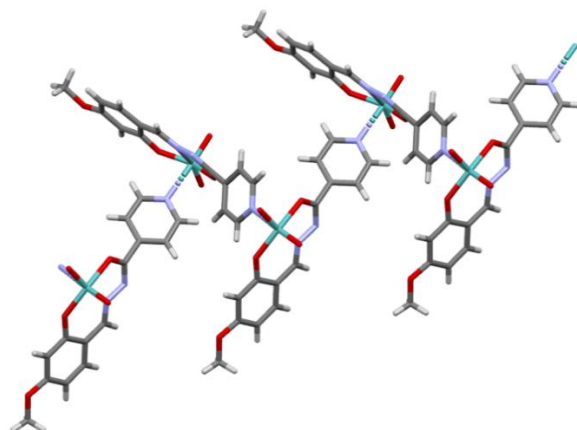
Tablica 10. Kristalografski podatci za: $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ i MeOSO_3), $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$, i $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\mu\text{-O})\text{VO}(\text{H}_4\text{OMeSIH})]$

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$	$[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$	$[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$	$[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$	$[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\mu\text{-O})\text{VO}(\text{H}_4\text{OMeSIH})]$
Empirijska formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClMoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{BrMoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{MoN}_4\text{O}_{10}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{MoN}_3\text{O}_{10}\text{S}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{MoN}_6\text{O}_{10}\text{V}$
M_r	465,70	510,16	524,30	541,34	752,42
T/K	293(2)	293(2)	150(2)	150(2)	169,98(10)
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	8,9395(4)	8,9754(2)	7,6699(2)	7,2340(3)	15,1351(6)
$b/\text{Å}$	12,0713(4)	12,0144(9)	13,2183(3)	13,8890(6)	13,6898(5)
$c/\text{Å}$	16,8359(6)	16,8807(6)	10,0377(2)	10,4510(5)	13,6968(5)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	90	90
$\beta/^\circ$	95,768(4)	96,192(3)	92,579(2)	100,841(4)	90,047(3)
$\gamma/^\circ$	90	90	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	1807,59(12)	1809,69(16)	1016,62(4)	1031,30(8)	2837,93(18)
Z	4	4	2	2	4
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1,711	1,872	1,713	1,743	1,761
μ/mm^{-1}	0,910	2,970	0,708	0,797	7,007
$F(000)$	936,0	1008,0	532,0	548,0	1520,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,42 \times 0,28 \times 0,08$	$0,68 \times 0,24 \times 0,06$	$0,46 \times 0,28 \times 0,16$	$0,50 \times 0,32 \times 0,14$	$0,185 \times 0,069 \times 0,058$
Zračenje	MoK_α ($\lambda = 0,71073$)	MoK_α ($\lambda = 0,71073$)	MoK_α ($\lambda = 0,71073$)	MoK_α ($\lambda = 0,71073$)	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)

2 θ raspon prikupljanja refleksa/ ^o	7,78 do 54,00	8,34 do 57,93	8,99 do 54,00	8,47 do 54,00	5,84 do 160,54
Raspon indeksa refleksa	$-8 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 21$	$-12 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 13$	$-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 16, -12 \leq l \leq 12$	$-9 \leq h \leq 9, -17 \leq k \leq 17, -13 \leq l \leq 13$	$-19 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 16$
Broj prikupljenih refleksa	15313	10292	4901	7173	42570
Broj neovisnih refleksa	3928 [$R_{\text{int}} = 0,0405, R_{\text{sigma}} = 0,0608$]	4235 [$R_{\text{int}} = 0,0223, R_{\text{sigma}} = 0,0313$]	3476 [$R_{\text{int}} = 0,0158, R_{\text{sigma}} = 0,0258$]	4281 [$R_{\text{int}} = 0,0172, R_{\text{sigma}} = 0,0260$]	6021 [$R_{\text{int}} = 0,0891, R_{\text{sigma}} = 0,0488$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	3928/2/239	4235/2/239	3476/5/289	4281/3/290	6021/0/418
Prikladnost modela na F^2	0,837	1,036	1,084	1,052	1,093
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0289, wR_2 = 0,0502$	$R_I = 0,0260, wR_2 = 0,0536$	$R_I = 0,0204, wR_2 = 0,0501$	$R_I = 0,0207, wR_2 = 0,0508$	$R_I = 0,0761, wR_2 = 0,2095$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_I = 0,0539, wR_2 = 0,0530$	$R_I = 0,0335, wR_2 = 0,0562$	$R_I = 0,0210, wR_2 = 0,0507$	$R_I = 0,0212, wR_2 = 0,0511$	$R_I = 0,0865, wR_2 = 0,2331$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / e \AA^{-3}	0,29/-0,26	0,45/-0,41	0,26/-0,54	0,78/-0,26	1,68/-1,80

U svim spojevima ligand je koordiniran na $cis\text{-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ jezgru preko O,N,O donornih atoma. Šesto koordinacijsko mjesto zauzima izonikotinoilni dušikov atom susjedne molekule u slučaju koordinacijskog polimera $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})]_n$ ili kisikov atom koordinirane molekule metanola u kompleksima $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α , β i γ), $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$, te kisikov atom koordinirane molekule vode u spoju $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]$ (α). Udaljenost između metalnog centra i navedenih atoma predstavlja najveću udaljenost unutar deformiranog oktaedra.

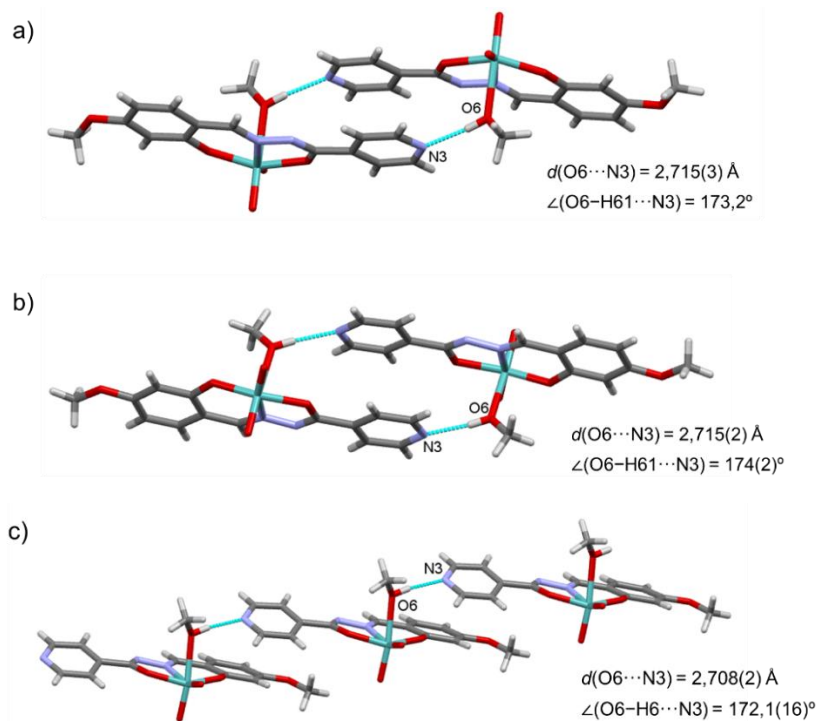
Koordinacijskom polimeru $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})]_n$ sastoji od beskonačnih 1D cik-cak lanaca koji su paralelni s osi b (slika 64).



Slika 64. Prikaz beskonačnog cik-cak lanaca u strukturi $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})]_n$.

U strukturi ne postoje klasične vodikove veze, nego se polimerni lanci stabiliziraju, te se međusobno povezuju slabim međumolekulskim vezama.

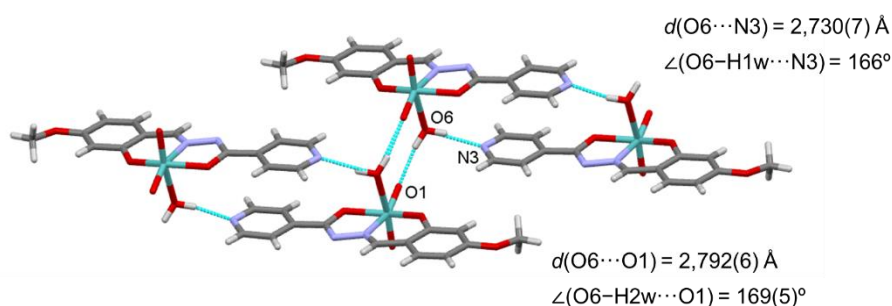
Kod α i β polimorfa $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ molekule se povezuju vodikovim vezama u diskretne centrosimetrične dimere, dok se u polimorfu γ molekule povezuju vodikovim vezama u beskonačne lance (slika 65).



Slika 65. a) Vodikove veze u dimeru $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α), b) vodikove veze u dimeru $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (β) i c) beskonačni lanac formiran vodikovim vezama u polimorfu $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (γ).

U polimorfima α i β dimeri su dodatno stabilizirani π -interakcijama između dva piridinska prstena. Susjedni dimeri se dodatno stabiliziraju π -interakcijama između fenilnih prstenova, te šesteročlanog kelatnog prstena i fenilnog prstena kod polimorfa α , odnosno između fenilnog i piridinskog prstena u slučaju polimorfa β tvoreći tako beskonačne lance. Lanci dimera kod polimorfa α i β , odnosno lanci monomera kod polimorfa γ dodatno su povezani slabim C–H \cdots O interakcijama.

Slično mononuklearnom kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α), u strukturi $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]$ (α) molekule su povezane u centrosimetrične dimere pomoću vodikove veze. Dva dimera su međusobno povezani vodikovom vezom formirajući beskonačne lance (slika 66).

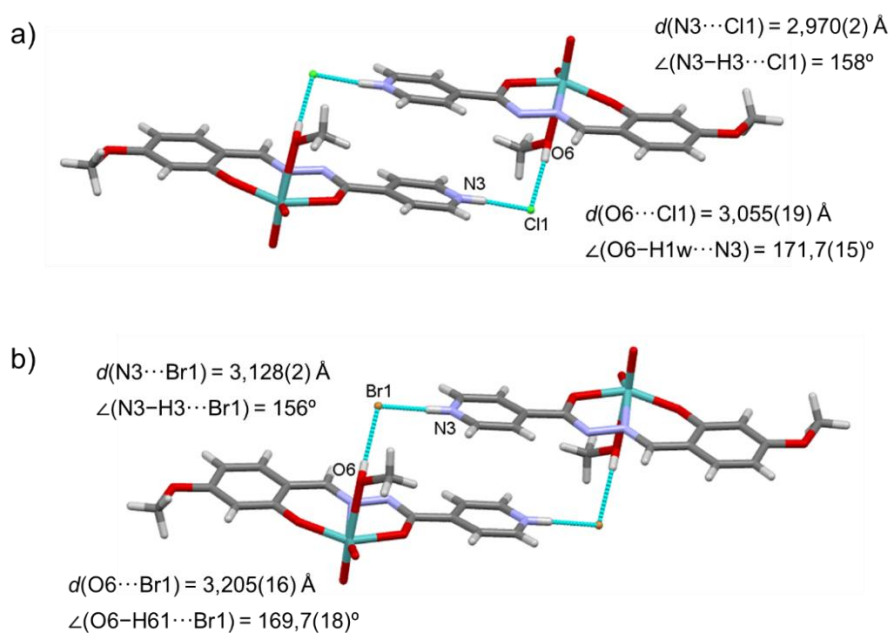


Slika 66. Prikaz vodikovih veza u mononuklearnom kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]$ (α).

Centrosimetrični dimeri su međusobno povezuje i π -interakcijama između dva piridinska prstena. Susjedni lanci su dalje povezani π -interakcijama između dva fenilna prstena i između fenilnog i piridilnog prstena. Dalje su lanci povezani slabim C–H \cdots O vezama tvoreći tako 3D mrežu.

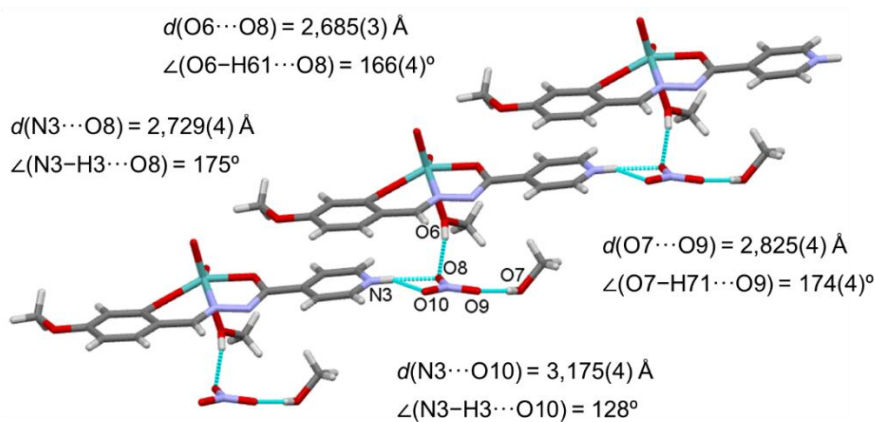
Strukture $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3\cdot\text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$ predstavljaju hibridne organsko-anorganske. U svim kompleksnim solima ligand je koordiniran u jednostruko deprotoniranoj (HL^-) formi gdje je protoniran atom dušika piridinskog prstena.

Kristalne strukture izostrukturnih spojeva $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ prikazuju da soli kristaliziraju u centrosimetrične diskretne dimere u omjeru kation/anion 1 : 1 pomoću vodikovih veza (slika 67). Dimeri se dodatno stabiliziraju π -interakcijama između piridinskih prstenova, dok su susjedni dimeri povezani slabim C–H \cdots O i C–H \cdots Cl/Br vezama tvoreći 3D mrežu.



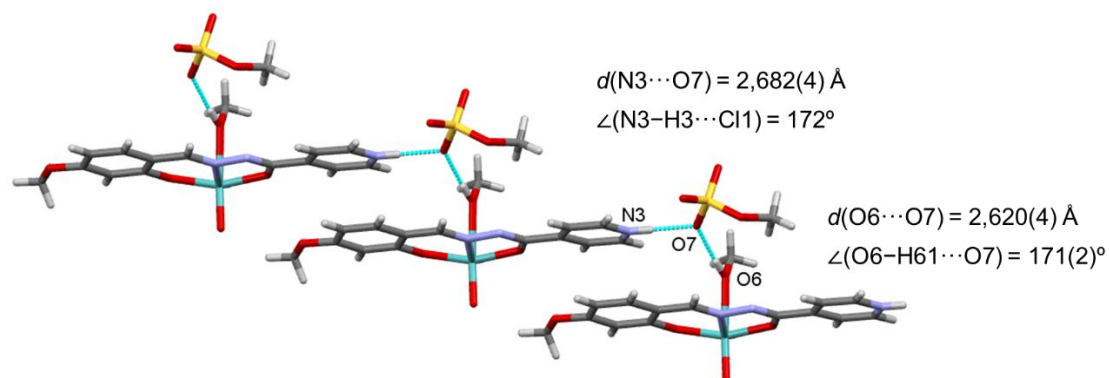
Slika 67. Prikaz vodikovih veza u centrosimetričnim diskretnim dimerima:
 a) $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ i b) $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$.

Asimetrična jedinica soli $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3\cdot\text{MeOH}$ sadrži kompleksni kation, nitratni anion i jednu molekulu metanola u kristalnoj rešetci. Nitratni anion sudjeluje kao bifurkirani akceptor vodikove veze te povezuje dva kompleksna kationa. Povezuje kompleksne katione preko atoma dušika piridinskog prstena jedne podjedinice i preko atoma kisika hidroksilne skupine koordinirane molekule metanola tvoreći tako beskonačni 1D lanac duž osi c (slika 68). Dodatno, nitratni anion vodikovom vezom povezuje kristalnu molekulu metanola. Lanci su dodatno stabilizirani π -interakcijama između piridinskog i fenilnog prstena, dok su susjedni lanci povezani u 3D mrežu slabim $\text{C-H}\cdots\text{O}$ vodikovi vezama.



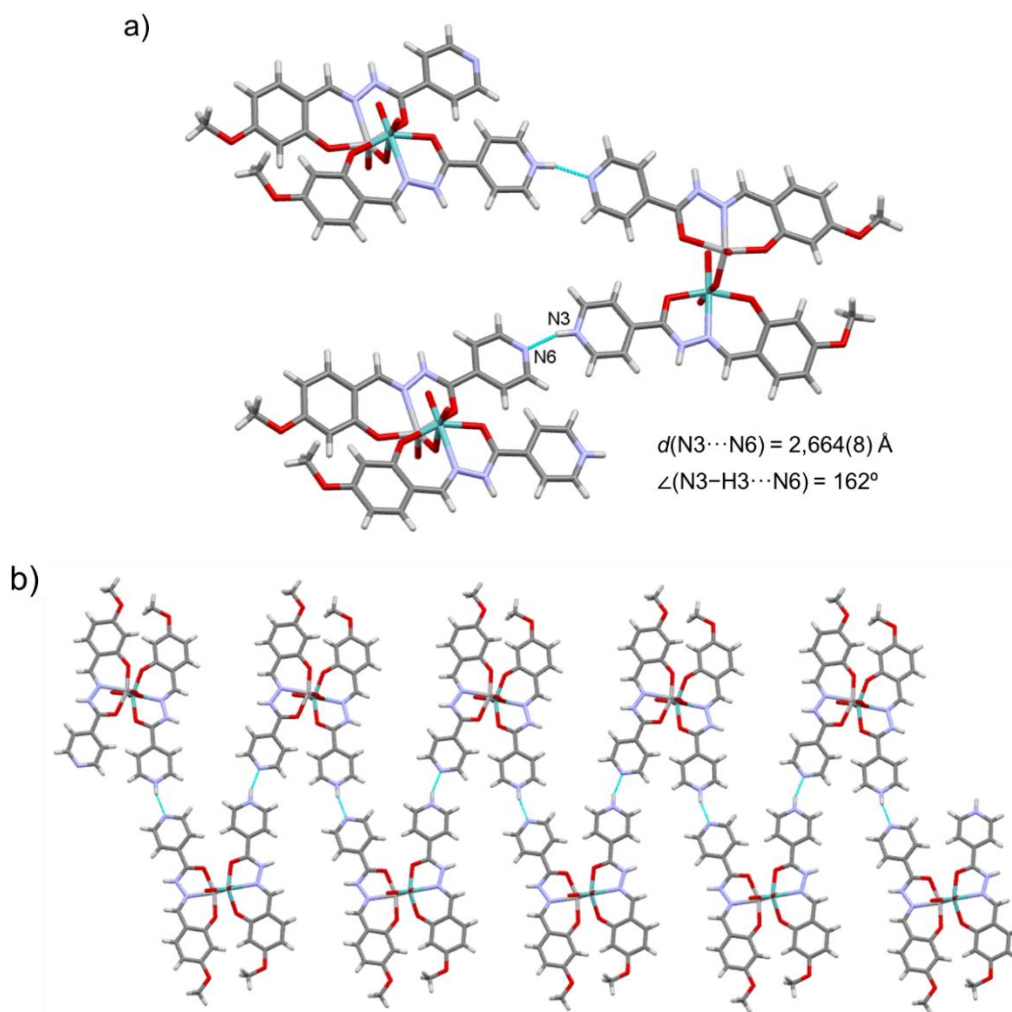
Slika 68. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3\cdot\text{MeOH}$.

Asimetrična jedinica kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$ sadrži kompleksni kation i metilsulfatni anion. Metilsulfatni anion povezuje dva kompleksna kationa tvoreći vodikovu vezu s atomom dušika piridinskog prstena i s atomom kisika hidroksilne skupine koordinirane molekule metanola, tvoreći tako 1D lanac duž osi c (slik 69). Lanci se povezuju i π -interakcijama između piridinskog i fenilnog prstena. Susjedni lanci se povezuju slabim $\text{C-H}\cdots\text{O}$ vodikovim vezama u 3D mrežu.



Slika 69. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$.

Dinuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\mu\text{-O})\text{VO}(\text{H}_4\text{OMeSIH})]$ sadrži dva metalna centra koja su međusobno premoštena preko atoma kisika. Na molibdenu ligand se nalazi u zwitterionskom neutralnom obliku (H_2L), dok se na vanadiju nalazi u jednostruko deprotoniranom obliku (HL^-). Protonirani piridinski prsten liganda na molibdenu ostvaruje vodikovu vezu s deprotoniranim piridinskim prstenom liganda na vanadiju (slika 70a) tvoreći tako cik-cak beskonačne 1D lance (slika 70b).



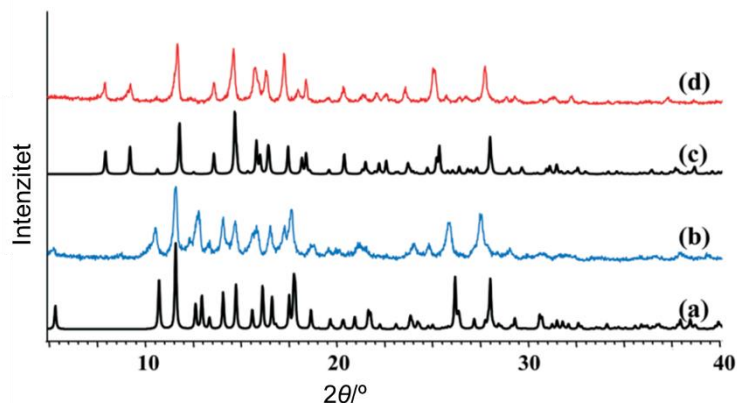
Slika 70. a) Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\mu\text{-O})\text{VO}(\text{H}_4\text{OMeSIH})]$; b) prikaz cik-cak beskonačne 1D lance.

b) Termogravimetrijska analiza (TG), infracrvena spektroskopija (ATR-IR), spektroskopija NMR i difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Termogravimetrijska analiza napravljena je svim dobivenim koordinacijskim spojevima. Termogravimetrijska krivulja polimera $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})]_n$ sastoji se od jednog koraka, gdje dolazi do raspada liganda oko $290\text{ }^\circ\text{C}$ što je i očekivano zbog odsustva koordiniranog i solvatiranog otapala. Termički raspad $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α i γ) (slika D16a) odvija se u dva koraka, prvi odgovara izlaženju koordinirane molekule metanola u temperaturnom raspadu od $127 - 154\text{ }^\circ\text{C}$ i $94 - 170\text{ }^\circ\text{C}$. Drugi korak oba mononuklearna kompleksa započinje oko $291\text{ }^\circ\text{C}$. Prvo dolazi do izlaženja najlabilnijeg liganda što je koordinirana molekula metanola. U solima $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ (slika D16b) desolvatacija je popraćena izlaženjem molekule HCl, odnosno HBr bez stvaranja stabilnog intermedijera u temperaturnom rasponu od $167\text{ }^\circ\text{C}$ do $178\text{ }^\circ\text{C}$, odnosno od $173\text{ }^\circ\text{C}$ do $186\text{ }^\circ\text{C}$. U primjeru kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ (slika D16c) izlaženje MeOH i HNO_3 dogodilo se u dva odvojena koraka u rasponu od $46\text{ }^\circ\text{C}$ do $107\text{ }^\circ\text{C}$ odnosno od $192\text{ }^\circ\text{C}$ do $228\text{ }^\circ\text{C}$. U slučaju $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$ (slika D16d) gubitak MeOH popraćen je s djelomičnom razgradnjom MeOSO_3 u temperaturnom rasponu od $169\text{ }^\circ\text{C}$ do $198\text{ }^\circ\text{C}$ nakon čega slijedi gubitak SO_4 i razgradnja liganda.

Kompleksne soli su poprilično termički stabilne, ali prilikom pripreme uzorka za PXRD analizu dolazi do smanjenja kristalichnosti u slučaju $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$ najvjerojatnije zbog djelomičnog gubitka koordiniranog metanola. Međutim u soli $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ dolazi do potpunog gubitka kristalichnosti i nastaje amorfna faza.

Produkti dobiveni deprotonacijom kompleksnih soli također su analizirani PXRD metodom te se ustanovilo da je prisutna mala količina amorfne faze, najvjerojatnije zbog djelomičnog gubitka koordiniranog metanola prilikom pripreme uzorka (slika 71). To je također potvrđeno i termičkom analizom.



Slika 71. Difraktogrami praha $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α) a) izračunati, b) eksperimentalni i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (γ) c) izračunati i d) eksperimentalni.

ATR-IR spektri potvrdili su zamjenu metanola molekulom vode u slučaju $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]$ (α) i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]$ (γ). Spektri su ostali dosta slični početnim polimorfima, jedino što se pojavila karakteristična vrpca za O–H_{H₂O} istežanje pri 3350 cm⁻¹. ATR-IR spektroskopijom brzo se može identificirati stvaranje neutralnih i protoniranih kompleksa. U ATR-IR spektrima neutralnih mononuklearnih kompleksa i koordinacijskog polimera uočena je vrpca koja odgovara istežanju C=N_{py} pri 1610 cm⁻¹, odnosno pri 1640 cm⁻¹ u slučaju kompleksnih soli. Također, karakteristične vrpce istežanja *cis* dioksomolibdenske jezgre pronađena je oko 925 cm⁻¹ kod $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ i polimera $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})]_n$, dok je kod $[\text{MoO}_2(\text{H}4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{H}4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$, $[\text{MoO}_2(\text{H}4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$ pronađena oko 940 cm⁻¹ (slika D17). Široka vrpca u rasponu od 2430 – 2680 cm⁻¹ može se pripisati N_{py}–H vibraciji.

Pripravljeni ligandi i koordinacijski spojevi identificirani su i okarakterizirani na temelju spektroskopije NMR, a podatci te ¹H i ¹³C spektri nalaze se u dodatku (slike D18 – D20, tablica D2).

4.3. Dizajn, sinteza i karakterizacija organsko-anorganskih polioksometalatnih hibrida

Kao što je to u prethodnom dijelu opisano protonacija hidrazona omogućuje nastajanje kompleksnih kationa koji s anionima daju odgovarajuće soli. U nastavku istraživanja proučavani su hibridi s polioksomolibdatima $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{D})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (D = otapalo). Stoga su istraženi uvjeti za nastanak polioksomolibdatnih vrsta kao što su izbor i stehiometrijski omjer reaktanata, temperatura, otapalo i pH. POM hibridi ovog tipa su izuzetno nestabilni, te je njihova upotreba ograničena. Posebna pažnja povećana je iznalaženju uvjeta u kojima može doći do nastajanja stabilnije vrste hibrida s premošćujućim polioksomolibdatnim anionima $[\{\text{MoO}_2(\text{HL})\}_2\{\text{Mo}_6\text{O}_{19}\}]$. Do sada su uspješno dobiveni termički induciranim reakcijama. Podatci o njihovoj pripravi otopinskom sintezom su rijetki što pokazuje činjenica da su do danas strukturno opisana samo dva organsko-anorganska polioksomolibdatna hibrida kod kojih anion povezuje dva molibdenska kationa.

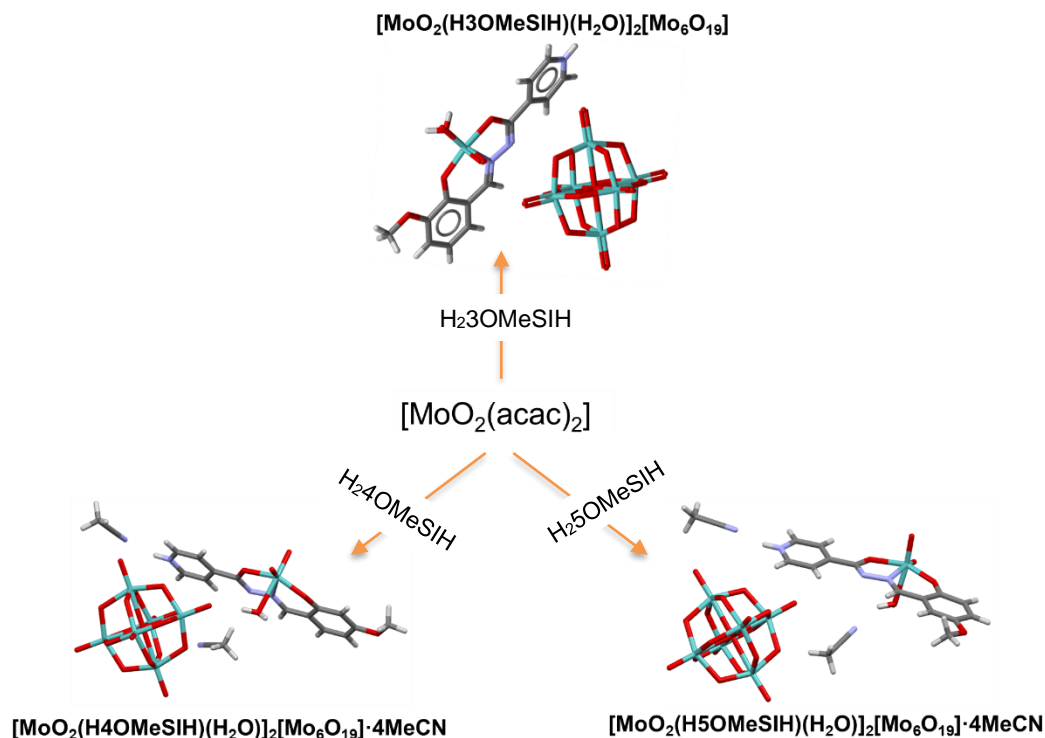
Polioksometalatni hibridi priređeni su reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i izonikotinhidrazonskim ($\text{H}_2\text{3OMeSIH}$, $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$ ili $\text{H}_2\text{5OMeSIH}$) odnosno nikotinhidrazonskim ($\text{H}_2\text{3OMeSalNH}$, $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$ ili $\text{H}_2\text{5OMeSalNH}$) ligandima. Reakcije su provedene u acetonitrilu ili acetonu u prisustvu tragova vlage zbog mogućnosti *in situ* nastajanja polioksomolibdatnih vrsta $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ i $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$.

4.3.1. Sinteza i karakterizacija organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s izonikotinskim hidrazonima

4.3.1.1. Sinteza organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s izonikotinskim hidrazonima

Svi dobiveni hibridni polioksomolibdati s izonikotinhidrazonskim ligandima ($\text{H}_2\text{3OMeSIH}$, $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$ ili $\text{H}_2\text{5OMeSIH}$) dobiveni su pri sobnoj temperaturi. Istražen je utjecaj stehiometrijskog omjera H_2L i $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. Reakcije u omjeru 1 : 3,5, u blagim uvjetima, rezultirale su nastajanjem značajne količine odgovarajućeg polimera, $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n$, a potom je iz otopine postupnim uparavanjem i kristalizacijom dobivena manja količina heksamolibdatnih vrsta $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (CUVYOI)⁵⁴, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ (slika D21). Priprava hibrida bila je boljeg iskorištenja povećavanjem molarnog omjera na 1 : 7 ili 1 : 10, a kao prvi produkt također je

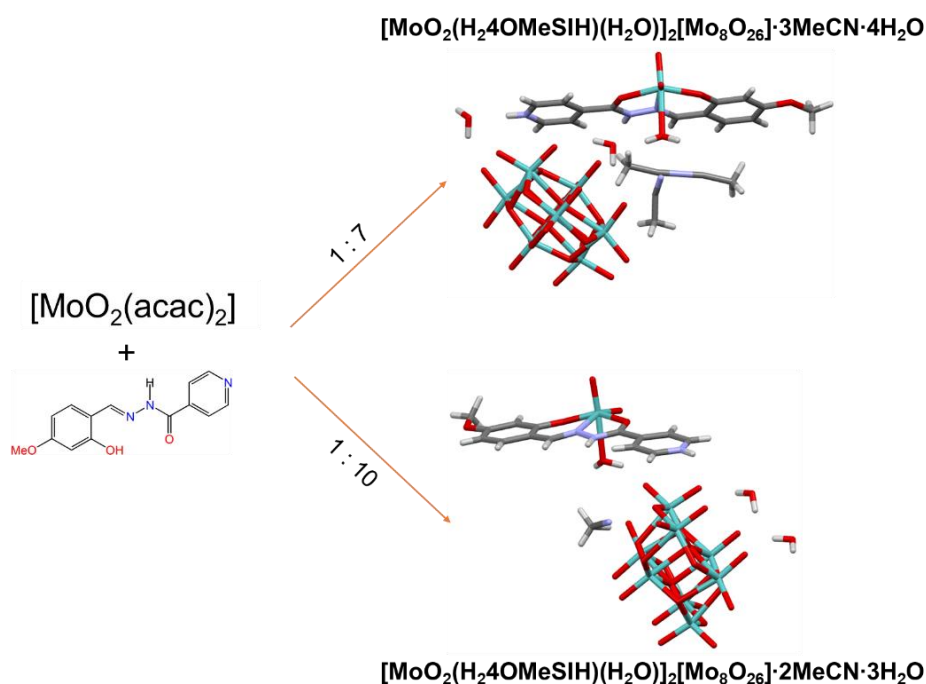
dobivena polimerna vrsta (slika 72). Polioksomolibdatni hibrid s dinuklearnim kompleksnim kationom $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}3\text{OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$ uspješno je izoliran u slučaju omjera 1 : 10 uz manji udio vode u acetonitrilnoj otopini.



Slika 72. Prikaz sintetiziranih heksamolibdatnih soli $[\text{MoO}_2(\text{H}3\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (CUVYOD)⁵⁴, $[\text{MoO}_2(\text{H}4\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}5\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$.

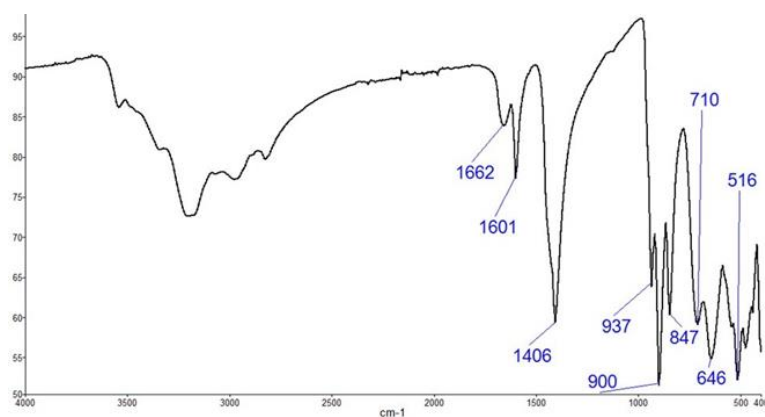
Provedene su i reakcije u molarnom omjeru 1 : 10, ali u solvotermalnim uvjetima te su uspješno sintetizirani heksamolibdatni hibridi $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}3\text{OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ i $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}5\text{OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$. Analogne reakcije s H_24OMeSIH nisu dale hibrid s dinuklearnim kompleksnim kationom, već s kationom u čijem je sastavu koordinirana molekula vode ($[\text{MoO}_2(\text{H}4\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$).

Ponovljene su sve gore opisane reakcije, ali uz dodatak octene kiseline. Dobivene su već navedene vrste, ali daljnjom sintezom uspješno su izolirane i hibridne soli oktamolibdata s H_24OMeSIH . Veći molarni omjer reaktanata (1 : 7 ili 1 : 10) dao je različite solvate oktamolibdatnih soli $[\text{MoO}_2(\text{H}_24\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_24\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (slika 73).



Slika 73. Prikaz sintetiziranih oktamolibdatnih hibrida $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

U svim reakcijama osim oktamolibdatnih hibrida, duljim stajanjem otopine kristaliziraju bezbojni kristali za koje se uspostavilo da su soli oktamolibdata, ali sadrže acetamidijev kation ($\text{CH}_3\text{CONH}_3^+$) (slika 74). Nastajanje bezbojnog produkta može se objasniti pretvorbom acetonitrila u acetamid u danim reakcijskim uvjetima.



Slika 74. ATR-IR spektar acetamidijevog oktamolibdata.

Međutim, bez obzira na uvjete reakcije nije bilo moguće prirediti oktamolibdatne hibride s ligandoma $\text{H}_2\text{3OMeSiH}$ i $\text{H}_2\text{5OMeSiH}$. Najvjerojatniji razlog tome je mala topljivost heksamolibdatnog hibrida.

Osim navedenih, faktori za koje je utvrđeno da utječu na nastajanje oktamolibdatnih hibrida su vrijeme reakcije i razina vlažnosti. Duljim izlaganjem reakcijske smjese vlage u zraku dolazi do isparavanja acetonitrila, a isto tako i do povećanja udjela vode u acetonitrilnoj otopini. Povećanjem količine vode u reakcijskim smjesama, dovodi do nastajanja hibrida koji sadrže kompleksne katione s koordiniranim molekulama vode.

Usporedbom iskorištenja u odnosu na reakcijske uvjete nastajanja hibridnih soli heksamolibdata ustanovljeno je kako su optimalni uvjeti za njihovo nastajanje molarni omjer reaktanata 1 : 10, uz dodatak octene kiseline u acetonitrilnu otopinu.

4.3.1.2. Karakterizacija organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s izonikotinskim hidrazonima

a) Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD)

Difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku određene su molekulske i kristalne strukture $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSiH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H3OMeSiH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H5OMeSiH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$, $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSiH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSiH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSiH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (tablica 11 i 12).

Tablica 11. Kristalografski podatci za heksamolibdatne soli

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSiH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$	$[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H3OMeSiH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	$[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H5OMeSiH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$	$[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSiH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$
Empirijska formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Mo}_8\text{N}_{10}\text{O}_{31}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Mo}_8\text{N}_6\text{O}_{29}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Mo}_8\text{N}_8\text{O}_{29}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Mo}_8\text{N}_{10}\text{O}_{31}$
M_r	1876,3	1676,05	1758,16	1876,30
T/K	150(2)	298(2)	170,15	169,99(10)
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	10,8617(4)	7,5406(6)	8,37865(4)	10,48060(10)
$b/\text{Å}$	10,9074(4)	8,6650(15)	11,60963(6)	10,60410(10)
$c/\text{Å}$	13,8765(6)	17,325(3)	13,36614(6)	13,32980(10)
$\alpha/^\circ$	97,652(3)	103,429(14)	99,7011(4)	99,8430(10)
$\beta/^\circ$	107,915(3)	90,359(9)	91,2893(4)	100,1150(10)

$\gamma/^\circ$	114,577(4)	89,999(10)	109,7072(5)	95,0010(10)
$V/\text{Å}^3$	1356,26(10)	1101,0(3)	1202,093(11)	1426,42(2)
Z	1	1	1	1
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,297	2,528	2,429	2,184
μ/mm^{-1}	1,891	2,307	17,461	1,798
$F(000)$	910	802	846,0	910,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,21 \times 0,13 \times 0,11$	$0,5 \times 0,02 \times 0,008$	$0,26 \times 0,17 \times 0,13$	$0,21 \times 0,07 \times 0,06$
Zračenje	MoK α ($\lambda = 0,71073$)	MoK α ($\lambda = 0,71073$)	CuK α ($\lambda = 1,54184$)	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	8,52 do 60,00	8,01 do 65,45	6,73 do 155,47	4,55 do 76,74
Raspon indeksa refleksa	$-15 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 19$	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -25 \leq l \leq 26$	$-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16$	$-18 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 18, -22 \leq l \leq 22$
Broj prikupljenih refleksa	22244	9183	46650	43526
Broj neovisnih refleksa	7891 [$R_{\text{int}} = 0,0315, R_{\text{sigma}} = 0,0426$]	9183 [$R_{\text{int}}, R_{\text{sigma}} = 0,2860$]	5093 [$R_{\text{int}} = 0,0746, R_{\text{sigma}} = 0,0283$]	15124 [$R_{\text{int}} = 0,0238, R_{\text{sigma}} = 0,0271$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	7891/2/395	9183/0/323	5093/0/363	15124/0/390
Prikladnost modela na F^2	1,136	0,780	1,138	1,059
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0335, wR_2 = 0,0772$	$R_I = 0,0765, wR_2 = 0,1486$	$R_I = 0,0286, wR_2 = 0,0768$	$R_I = 0,0261, wR_2 = 0,0601$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_I = 0,0464, wR_2 = 0,0847$	$R_I = 0,1783, wR_2 = 0,1747$	$R_I = 0,0289, wR_2 = 0,0771$	$R_I = 0,0336, wR_2 = 0,0625$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ Å}^{-3}$	1,44/-0,96	3,61/-1,41	0,82/-0,60	1,73/-1,69

Tablica 12. Kristalografski podatci za oktamolibdatne soli

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Empirijska formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{Mo}_{10}\text{N}_9\text{O}_{42}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Mo}_{10}\text{N}_8\text{O}_{42}$
M_r	2213,21	2154,13
T/K	170(1)	170(1)
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	10,2611(2)	10,5703(2)
$b/\text{Å}$	10,5249(2)	11,3121(2)
$c/\text{Å}$	15,9967(2)	14,2003(2)
$\alpha/^\circ$	100,3730(10)	107,1590(10)
$\beta/^\circ$	104,041(2)	102,4120(10)

$\gamma/^\circ$	106,410(2)	105,877(2)
$V/\text{\AA}^3$	1549,28(6)	1477,54(5)
Z	1	1
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,372	2,421
μ/mm^{-1}	17,002	17,804
$F(000)$	1070	1038
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,11 \times 0,09 \times 0,08$	$0,15 \times 0,11 \times 0,08$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	9,09 do 161,49	6,88 do 160,27
Raspon indeksa refleksa	$-13 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -20 \leq l \leq 19$	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 18$
Broj prikupljenih refleksa	44714	40227
Broj neovisnih refleksa	6624 [$R_{\text{int}} = 0,0559, R_{\text{sigma}} = 0,0301$]	6253 [$R_{\text{int}} = 0,0529, R_{\text{sigma}} = 0,0294$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	6624/27/452	6253/2/433
Prikladnost modela na F^2	1,087	1,105
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0342, wR_2 = 0,0927$	$R_1 = 0,0315, wR_2 = 0,0835$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0368, wR_2 = 0,0944$	$R_1 = 0,0353, wR_2 = 0,0850$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{\AA}^{-3}$	1,40/-1,01	0,88/-0,85

Svi hibridni spojevi pokazuju sličnost s već prethodno opisanim spojevima koji sadrže *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ jezgru. Ligand je u kompleksnom kationu koordiniran tridentatno preko *O,N,O* donorskih atoma. Šesto koordinacijsko mjesto na metalnom centru zauzima molekula vode, osim u slučaju $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ i $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_5\text{OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$, gdje su dvije *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ jezgre premoštene preko dva atoma kisika. U svim dobivenim heksamolibdatnim hibridima anionski dio odgovara Lindqvistovom polioksomolibdatu. U hibridima $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nalaze se β -oktamolibdatne jedinice.

U kompleksnim solima heksamolibdata i oktamolibdata kation i anion nalaze se u omjeru 2 : 1. Kako bi cijela sol imala izjednačen naboj, kation u heksamolibdatnoj soli mora imati naboj +1, što implicira da je ligand jednostruko deprotoniranom (HL^-) obliku. Isto vrijedi i za

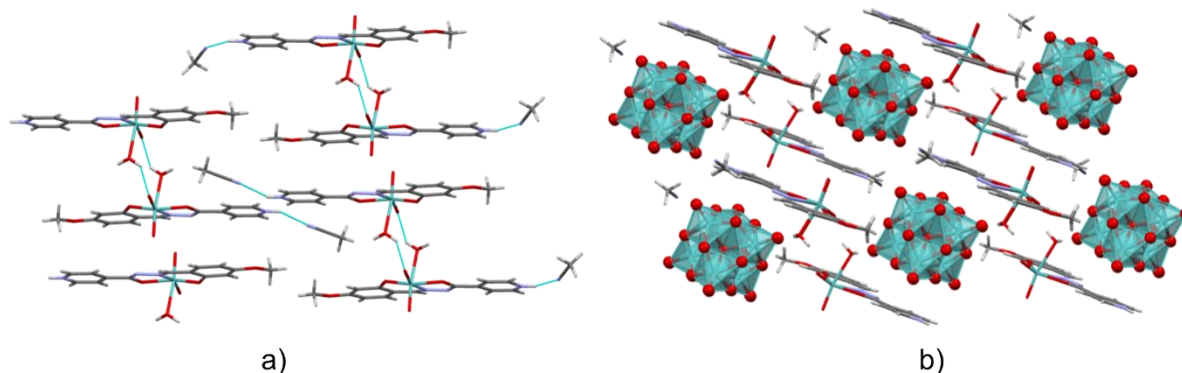
oktamolibdatne soli, odnosno kation mora imati naboj +2, a to je postignuto ako se ligand nalazi u zwitterionskom neutralnom obliku (slika 35 b).

U tablici 13 prikazane su duljine veza hidrazonskog dijela koje upućuju da se ligand nalazi u enol-imino tautomernom obliku u svim spojevima. Ako bi ligand bio koordiniran u keto-amino obliku trebao bi imati kraću vezu C=O i dulju vezu C–N.

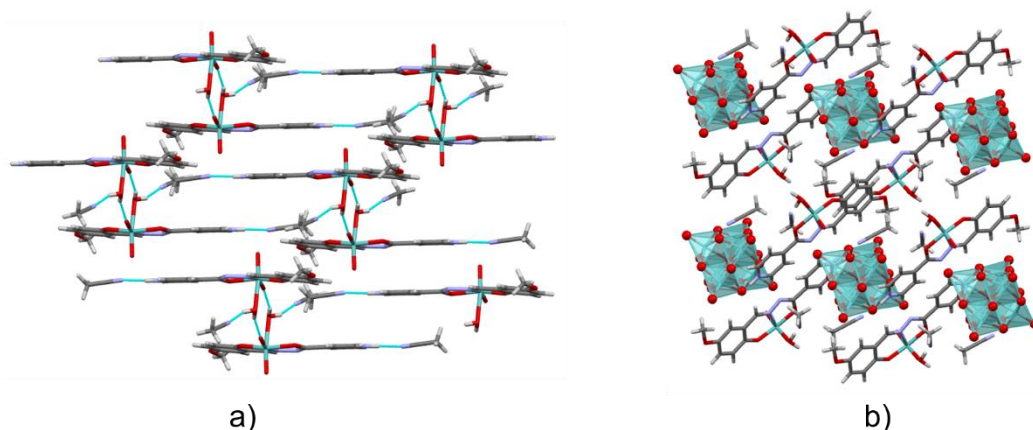
Tablica 13. Odabrane duljine veza navedenih spojeva

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$	$[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H3OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	$[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H5OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$	$[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$	$[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
d(C8–O2)/Å	1,32	1,31	1,32	1,32	1,32	1,33
d(C8–N2)/Å	1,29	1,28	1,29	1,29	1,29	1,29

Kod kristalnih struktura solvatiranih hibrida $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$, kationi zajedno s acetonitrilom tvore supramolekulsku mrežu koja se sastoji od dimera (slika 75 i 76). Kompleksni kationi međusobno se povezuju vodikovim vezama koje stvaraju koordinirane molekule vode s terminalnim kisikovim atomom, a protonirani dušikov atom izonikotinoilnog dijela molekule ostvaruje vodikovu vezu s atomom dušika acetonitrila.

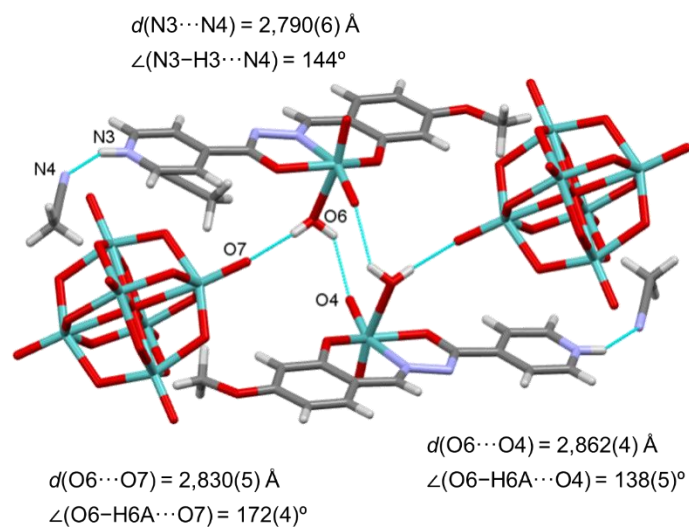


Slika 75. a) Prikaz supramolekulske mreže kationa u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ i b) pakiranje duž osi *a*.

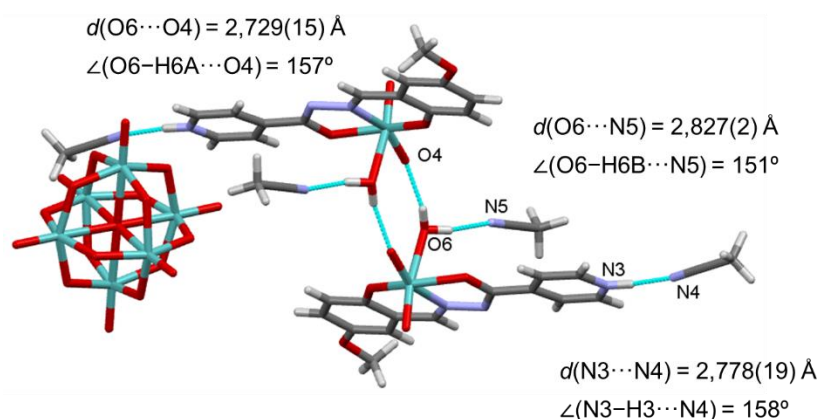


Slika 76. a) Prikaz supramolekulske mreže kationa u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ i b) pakiranje duž osi b .

U spoju $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ Lindqvistov anion dodatno je povezan vodikovom vezom s atomom dušika izonikotinoilnog dijela (slika 77), dok Lindqvistov anion u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ ne ostvaruje vodikovu vezu s kompleksnim kationom (slika 78).

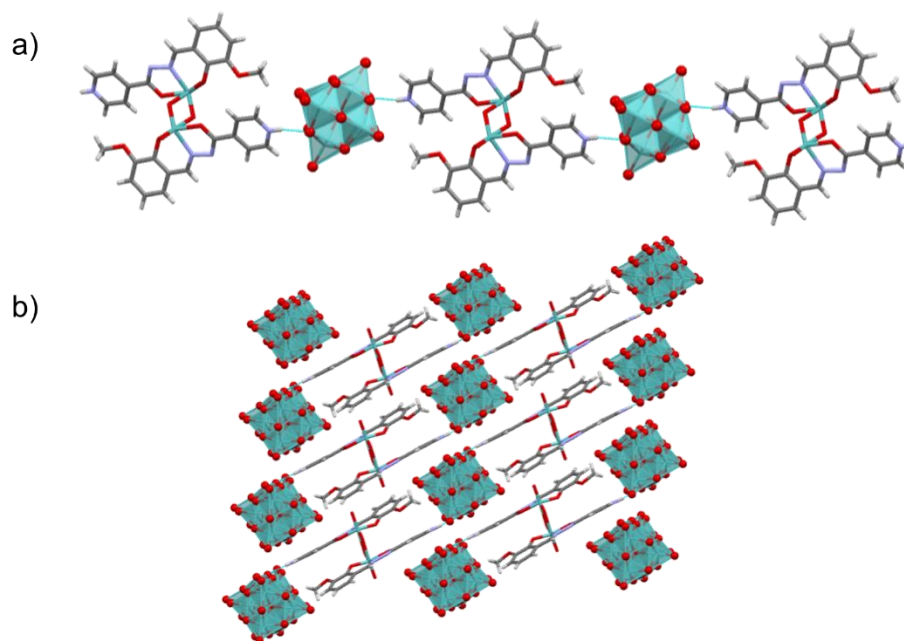


Slika 77. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$.

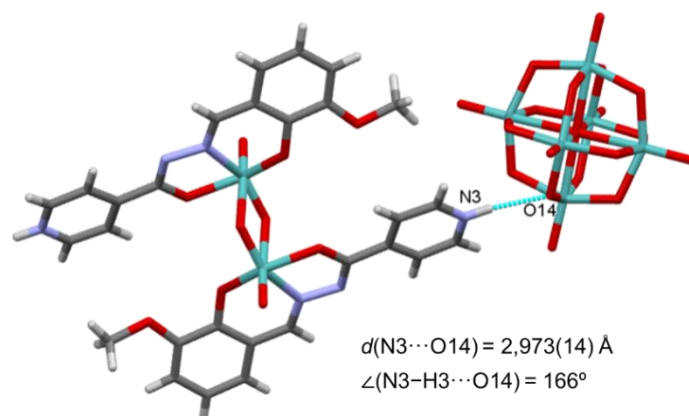


Slika 78. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$.

Kristalna struktura nesolvatiranog hibrida $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H3OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ pokazuje jednostavnu mrežu vodikovih veza samo između kationa i aniona (slika 79) te oni tvore jednostavan supramolekulski lanac koji je povezan preko vodikove veze $\text{N3-H3}\cdots\text{O14}$ (slika 80). Za razliku od solvatiranih soli heksamolibdata, ova struktura nema kristalizacijsko otapalo zbog čega su kristali stabilni nakon izdvajanja iz matične otopine.

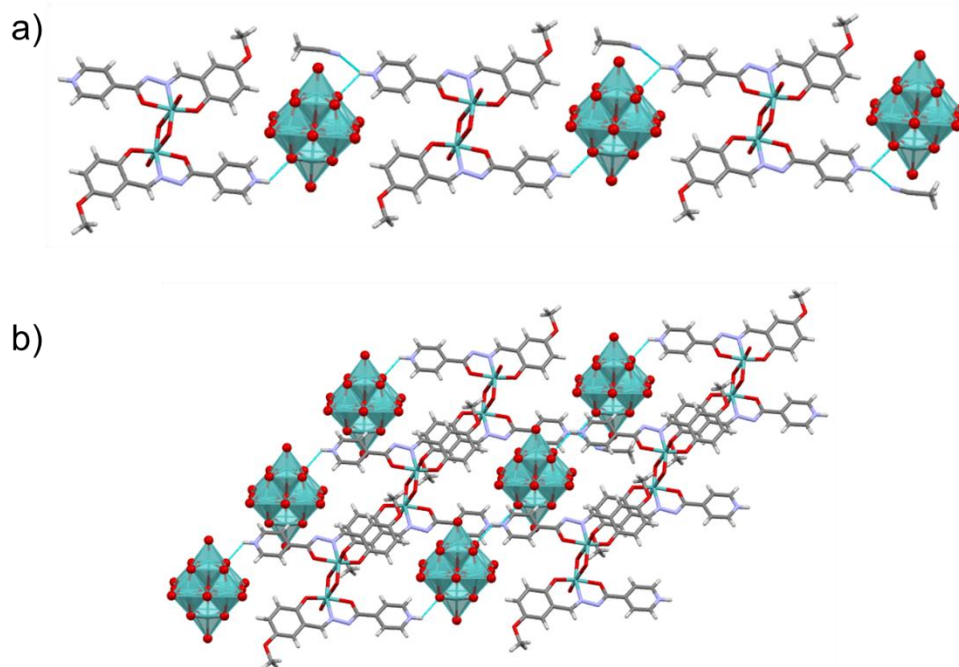


Slika 79. a) Jednostavni supramolekulski lanac u spoju $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H3OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ koji tvore kationi i anioni; b) pakiranje duž osi a .

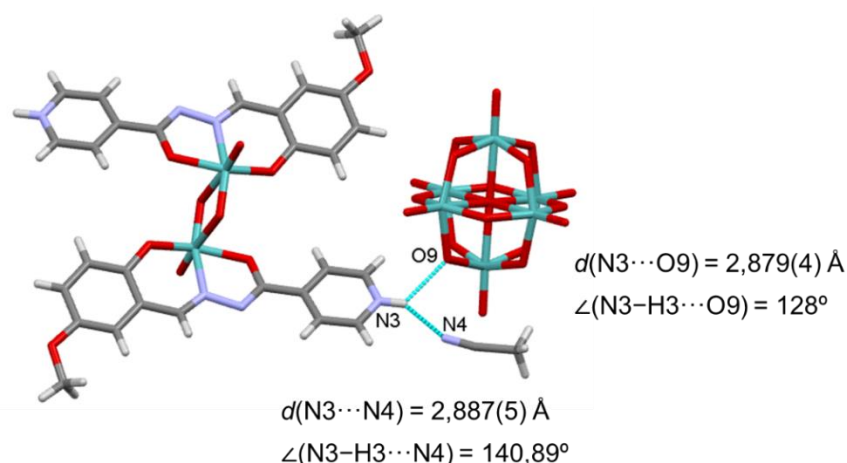


Slika 80. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H3OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$.

U kristalnoj strukturi solviranog hibrida $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H5OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$ jednostavni supramolekulski lanac nastaje povezivanjem kationa, aniona i kristalizacijskog otapala vodikovom vezom (slika 81). Protonirani dušikov atom izonikotinoilnog dijela molekule djeluje kao bifurkirani donor vodikove veze dok su akceptori terminalni atom kisika Lindqvistova polioksomolibdata i atom dušika molekule acetonitrila (slika 82).

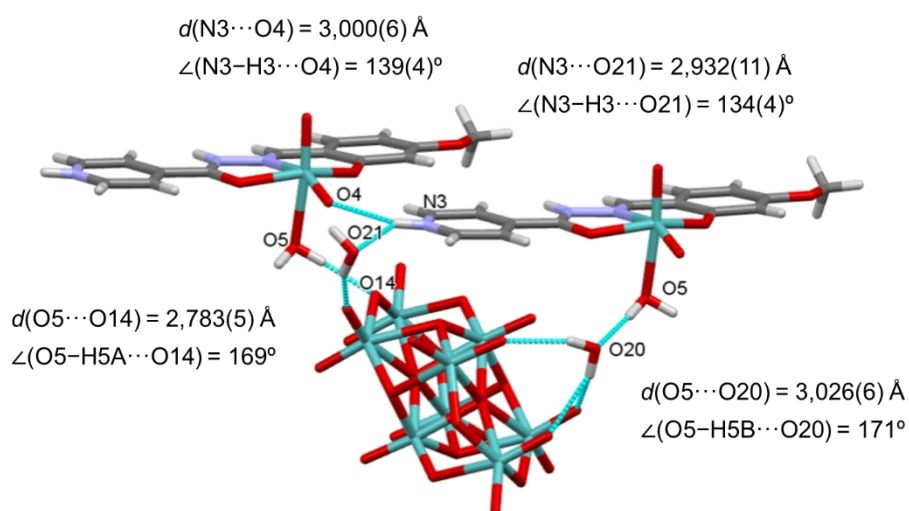


Slika 81. a) Jednostavni supramolekulski lanac u spoju $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H5OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$ koji tvore kationi, anioni i kristalizacijsko otapalo; b) pakiranje duž osi a .

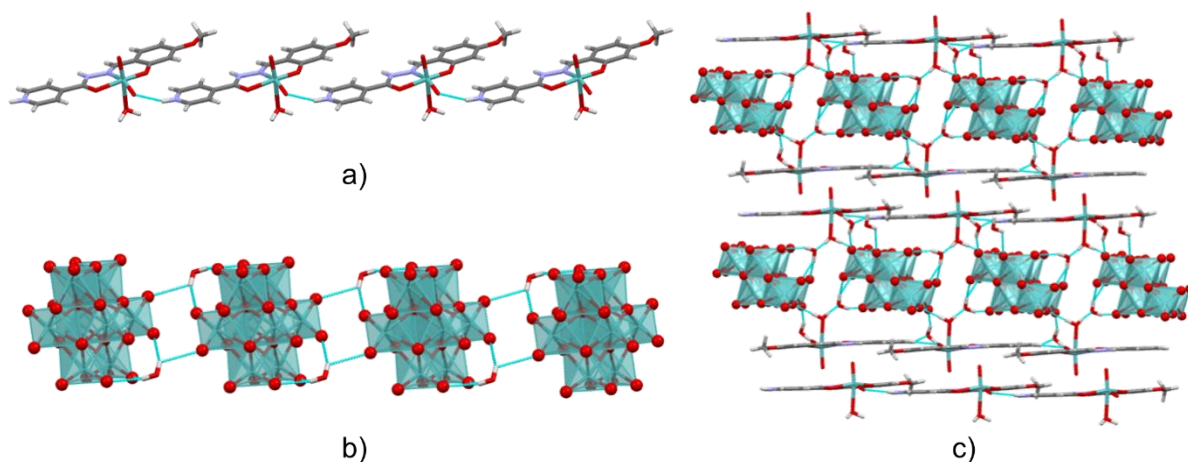


Slika 82. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H5OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]\cdot 2\text{MeCN}$.

Najznačajnije međumolekulske interakcije u oktamolibdatu $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot 3\text{MeCN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ prikazane su na slici 83. Na njoj je prikazan supramolekulski lanac kationa koji se povezuje vodikovim vezama preko terminalnog kisika i piridinskog atoma dušika ($\text{N3-H3}\cdots\text{O4}$). Nadalje, dodatno se povezuju polimerni lanac kompleksnog kationa i β -oktamolibdatne jedinice direktno preko koordinirane molekule vode i terminalnog atoma kisika oktamolibdata, ili preko kristalne vode. Anioni međusobno formiraju 1D lanac povezujući se vodikovim vezama preko kristalizacijske molekule vode (slika 84).

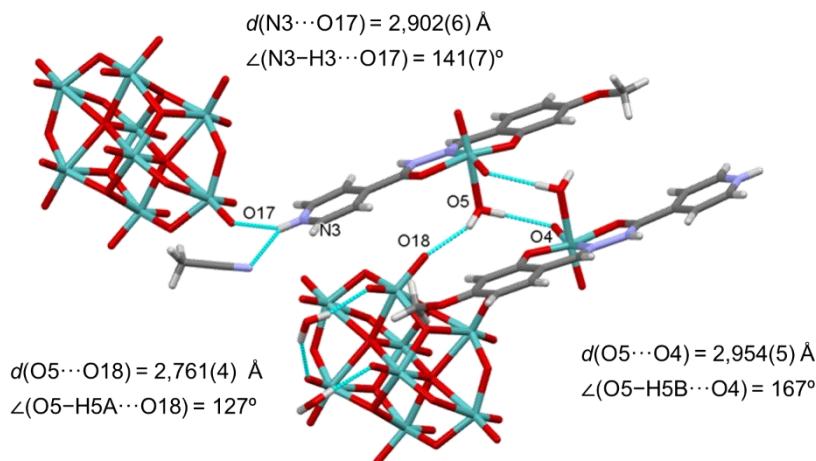


Slika 83. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot 3\text{MeCN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

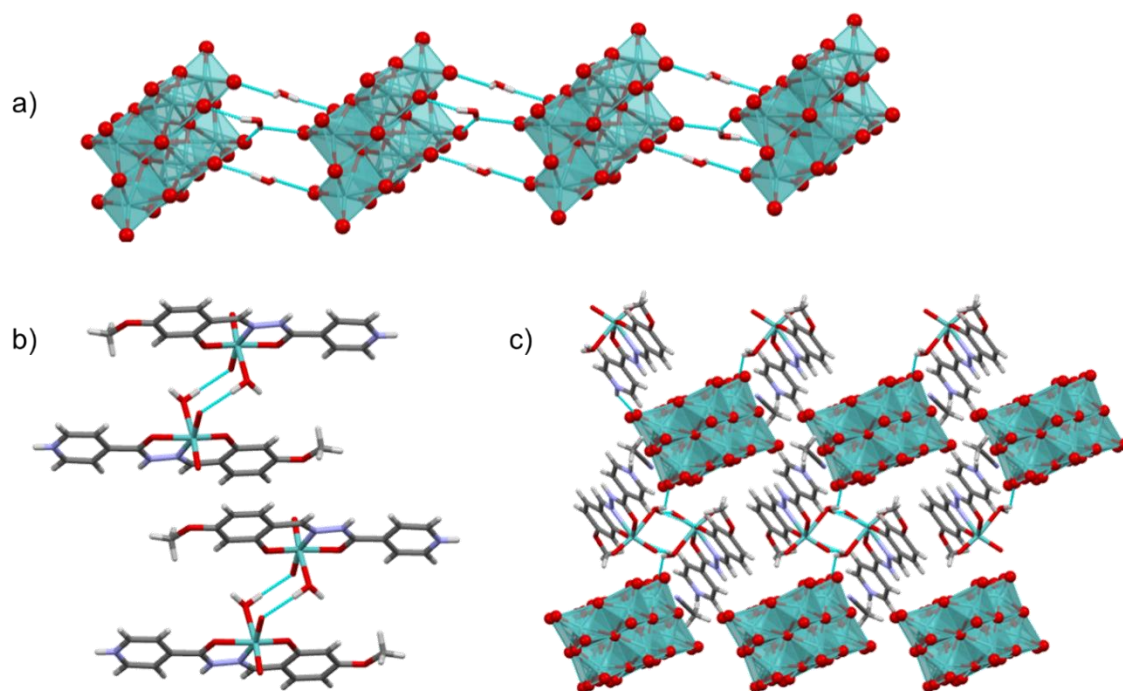


Slika 84. a) Prikaz supramolekuskog lanac kationa; b) 1D lanac aniona povezanih preko molekula vode; c) Prikaz pakiranja duž osi a u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H}_24\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kristalizacijske molekule otapala koje ne stvaraju vodikove veze su izostavljene radi jednostavnijeg prikaza).

Vodikove veze u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H}_24\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ prikazane su na slici 85. Kompleksni kationi se međusobno povezuju u dimere vodikovim vezama između koordinirane molekule vode i terminalnog kisikovog atoma. Oni dalje stupaju u interakciju preko dušikovog atoma izonikotinoilnog dijela molekule s terminalnim atomom kisika oktamolibdatnog aniona (slika 86). Dodatno se pojavljuju vodikove veze između kompleksnog kationa i molekula acetonitrila i između oktamolibdata i molekula vode, kao i u prethodnom primjeru.



Slika 85. Prikaz vodikovih veza u $[\text{MoO}_2(\text{H}_24\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



Slika 86. a) Povezivanje oktamolibdatnih jedinica preko kristalizacijske vode u 1D lance b) dimer kompleksnog kationa c) prikaz pakiranja duž osi a u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (na zasebnim slikama izostavljene su kristalizacijske vode radi jednostavnijeg prikaza).

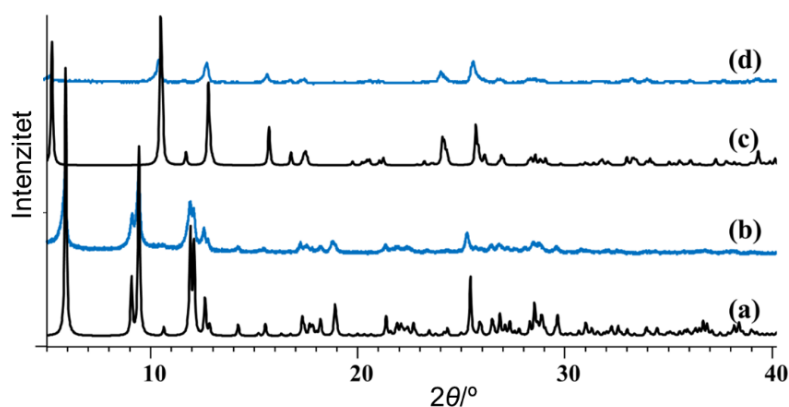
b) Termogravimetrijska analiza (TG), infracrvena spektroskopija (ATR-IR) i difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Dobiveni polioksomolibdatni hibridi pokazali su različitu termičku stabilnost. Kompleksne soli oktamolibdata su nestabilne što se može pripisati kristalnom pakiranju, oktamolibdatni anion je manje simetričan od heksamolibdatnog aniona, te to posljedično rezultira da molekule otapala zauzimaju preostali prostor. Najstabilnija se pokazala kristalna struktura nesolvatiranog hibrida $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (slika D22a). Termogravimetrijska krivulja sastoji se samo od jednog koraka i temperaturni raspad počinje oko 320 °C. U jednom koraku dolazi do raspada spoja što se moglo i očekivati s obzirom da nema kristalizacijskog niti koordiniranog otapala. Isto tako stabilniji je i pri sobnoj temperaturi dok su se ostali hibridi morali čuvati pri niskoj temperaturi.

Za termičku analizu $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$, $[\text{MoO}_2(\text{H}_5\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ (slika D22b) i $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, zbog nestabilnosti uzorke je potrebno čuvati u frizeru pri -15 °C. U njihovim termogramima vide se dva koraka. Kod $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ prvi korak započinje odmah na početku zagrijavanja i odgovara masenom udjelu za četiri molekule acetonitrila i dvije molekule vode. Drugi korak započinje oko 300 °C i završava oko 410 °C što odgovara raspadu liganda. Grijanjem uzorka $[\text{MoO}_2(\text{H}_5\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$ prvi korak započinje oko 110 °C što odgovara dvije molekule acetonitrila i dvije molekule vode, a raspad liganda započinje oko 200 °C. Kod $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (slika D22c) raspad započinje oko 60 °C i odgovara masenom udjelu za 4 molekula vode i tri molekule acetonitrila, a raspad liganda započinje na oko 190 °C. Kristali produkta $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ uvijek su dobiveni u smjesi pa za njih nije napravljena niti termička niti PXRD analiza.

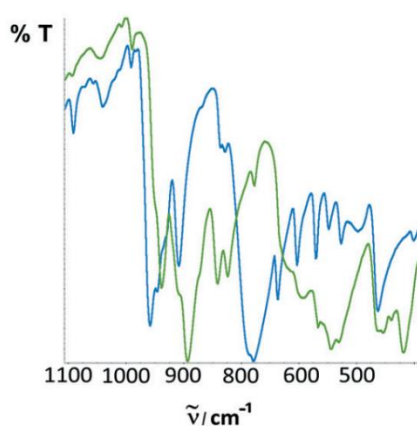
Svim uzorcima snimljen je difraktogram praha i uspoređen s računatim na temelju podataka dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu. Eksperimentalno dobiveni difraktogram praha $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ vrlo se dobro preklapa s računatim, dok kod ostalih uzoraka dolazi do manjih odstupanja. Kao što je već spomenuto, svi ostali hibridi su nestabilni pa prilikom usitnjavanja uzoraka dolazi do djelomičnog otpuštanja kristalizacijskog otapala, te značajne amorfizacije uzorka. To je najviše izraženo kod

$[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gdje se difraktogrami praha djelomično slažu s izračunatim (slika 87).



Slika 87. Usporedba eksperimentalno dobivenog i izračunatog (crno) difraktograma praha: $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a i b) i $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (c i d).

Usporedbom područja spektra od 1000 do 500 cm^{-1} vrlo lako se može odrediti radi li se o hibridima koji sadrže Lindqvistov anion ili o hibridima koji sadrže β -oktamolibdatne jedinice. Specifične vrpce koje se mogu vidjeti u ATR-IR spektrima heksamolibdatnih spojeva su oko 955 cm^{-1} i u području od 800 cm^{-1} do 730 cm^{-1} , dok su kod oktamolibdatnih vrsta istaknute vrpce oko 960 cm^{-1} i u području od 700 cm^{-1} do 650 cm^{-1} (slika 88).



Slika 88. Usporedba ATR-IR spektra heksamolibdatnih i oktamolibdatnih vrsta.

U svim kompleksnim kationima prisutne su vrpce oko 900 cm^{-1} koje odgovaraju $\text{Mo}=\text{O}$ istezanju kompleksnog kationa. Vrpce ispod 800 cm^{-1} odnose na $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ istezanje aniona, a karakteristična vrpca na oko 960 cm^{-1} pripisuje se $\text{Mo}=\text{O}_t$ istezanju. Spektralno područje

između 1700 cm^{-1} i 1000 cm^{-1} odgovara vibraciji hidrazonskog liganda. Analizom ATR-IR spektara može se uočiti da nedostaje vrpca koja odgovara istezanju C=O veze pri 1650 cm^{-1} , ali da se pojavila nova vrpca oko 1590 cm^{-1} što odgovara C=N istezanju i karakteristična vrpca oko 1350 cm^{-1} koja odgovara C–O istezanju, sve navedeno upućuje da je ligand vezan u enol-imino formi. Za spojeve $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$, $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ jasno je uočena vrpca oko 2250 cm^{-1} koja odgovara vibraciji C≡N vezi u molekuli acetonitrila (slika D23).

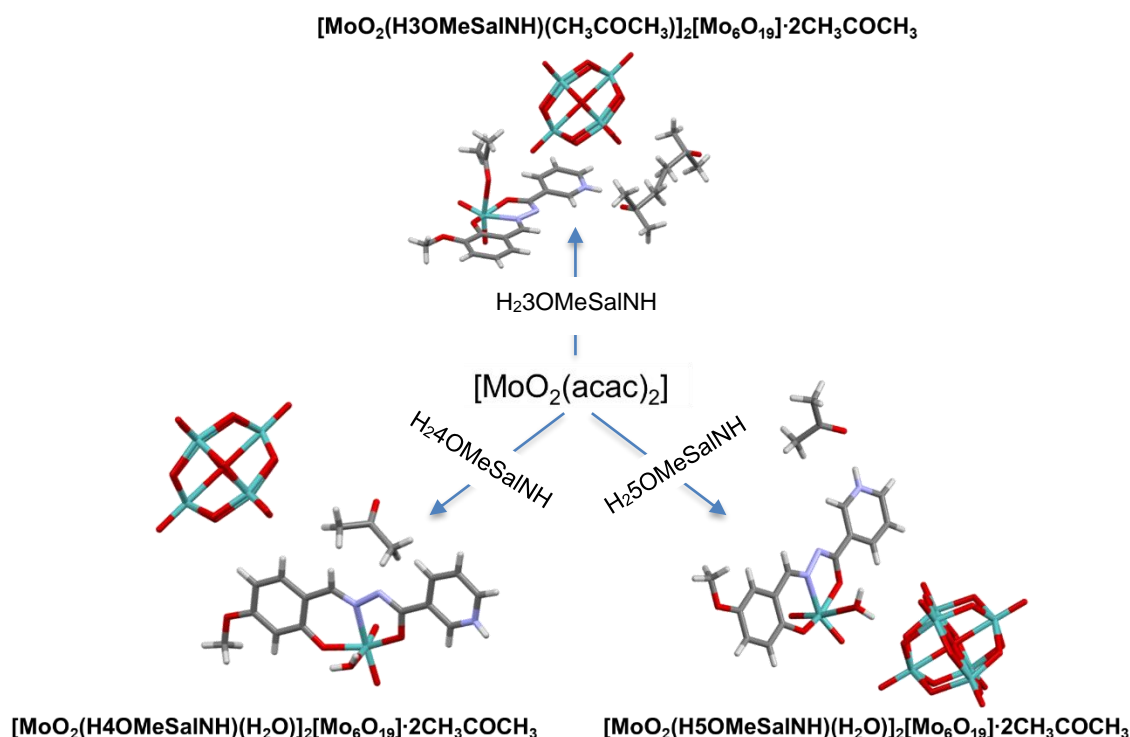
4.3.2. Sinteza i karakterizacija organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s nikotinskim hidrazonima

4.3.2.1. Sinteza organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s nikotinskim hidrazonima

Reakcijom H_2L ($H_23OMeSalNH$, $H_24OMeSalNH$ ili $H_25OMeSalNH$) i $[MoO_2(acac)_2]$ u acetonu u stehiometrijskom omjeru 1 : 3,3 pri sobnoj temperaturi prvo nastaje kompleks molibdena s hidrazonom, za koji se pokazalo da se radi o polimerima odgovarajućeg liganda ($MoO_2(3OMeSalNH)_n$, $MoO_2(4OMeSalNH)_n$ i $MoO_2(5OMeSalNH)_n$). Daljnjom reakcijom i isparavanjem otapala došlo je nastajanja polioksomolibdatnih vrsta nakon jednog do dva tjedna. Na slici 89 prikazane se reakcije s odgovarajućim ligandom u acetonu pri sobnoj temperaturi koje su dale hibridne soli heksamolibdata:

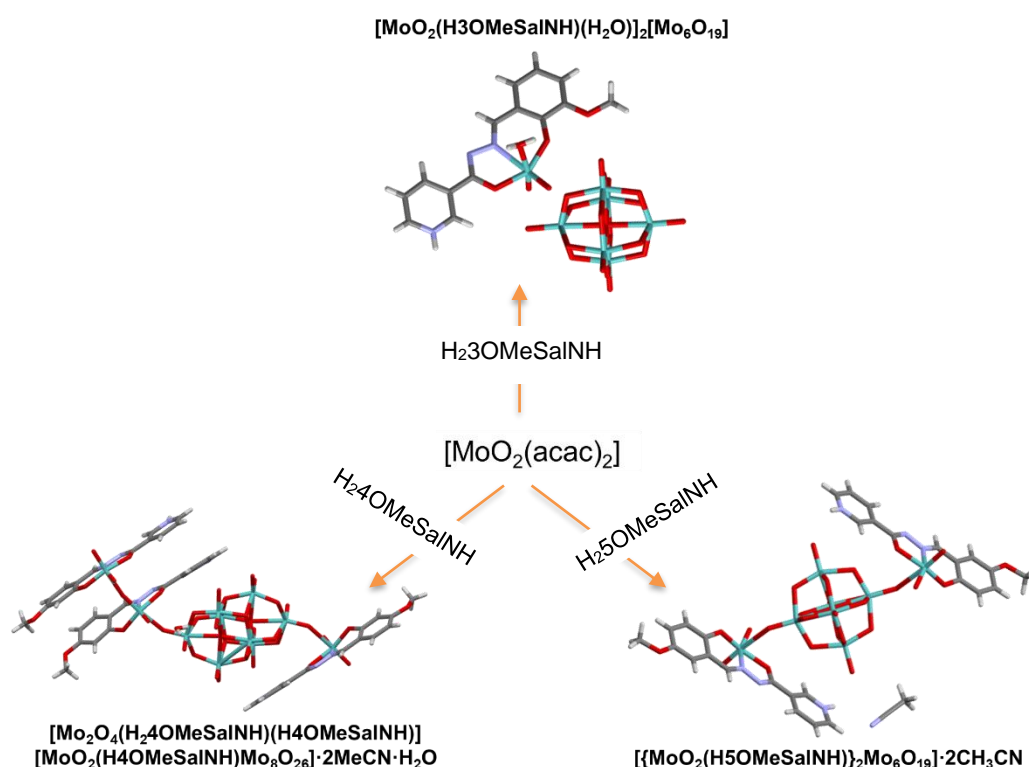
$[MoO_2(H3OMeSalNH)(CH_3COCH_3)]_2[Mo_6O_{19}] \cdot 2CH_3COCH_3$,
 $[MoO_2(H4OMeSalNH)(H_2O)]_2[Mo_6O_{19}] \cdot 2CH_3COCH_3$ i
 $[MoO_2(H5OMeSalNH)(H_2O)]_2[Mo_6O_{19}] \cdot 2CH_3COCH_3$.

Iste reakcije provedene su u stehiometrijskom omjeru 1:10, ali je svaki put dobiven želatinast produkt.



Slika 89. Prikaz sintetiziranih organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida u acetonu.

Reakcije H_2L i $[MoO_2(acac)_2]$ u acetonitrilu u stehiometrijskom omjeru 1 : 10 pri sobnoj temperaturi također su kao prvi produkt dale koordinacijski polimer s hidrazonom dok su daljnjim isparavanjem otopine dobiveni organsko-anorganski hibridi. U reakcijama s $H_23OMeSalNH$ i $H_25OMeSalNH$ priređene su heksamolibdatne soli $[MoO_2(H3OMeSalNH)(H_2O)]_2[Mo_6O_{19}]$ i $\{[MoO_2(H5OMeSalNH)]_2Mo_6O_{19}\} \cdot 2CH_3CN$, dok je u reakciji s $H_24OMeSalNH$ izoliran asimetrični oktamolibdatni hibrid $[Mo_2O_4(H_24OMeSalNH)(H_4OMeSalNH)][MoO_2(H_4OMeSalNH)Mo_8O_{26}] \cdot 2MeCN \cdot H_2O$ (slika 90). Pretraživanjem literature ustanovljeno je da je ovo prvi primjer hibrida u kojemu je oktamolibdatna jedinica kovalentno vezana za kompleksni kation.

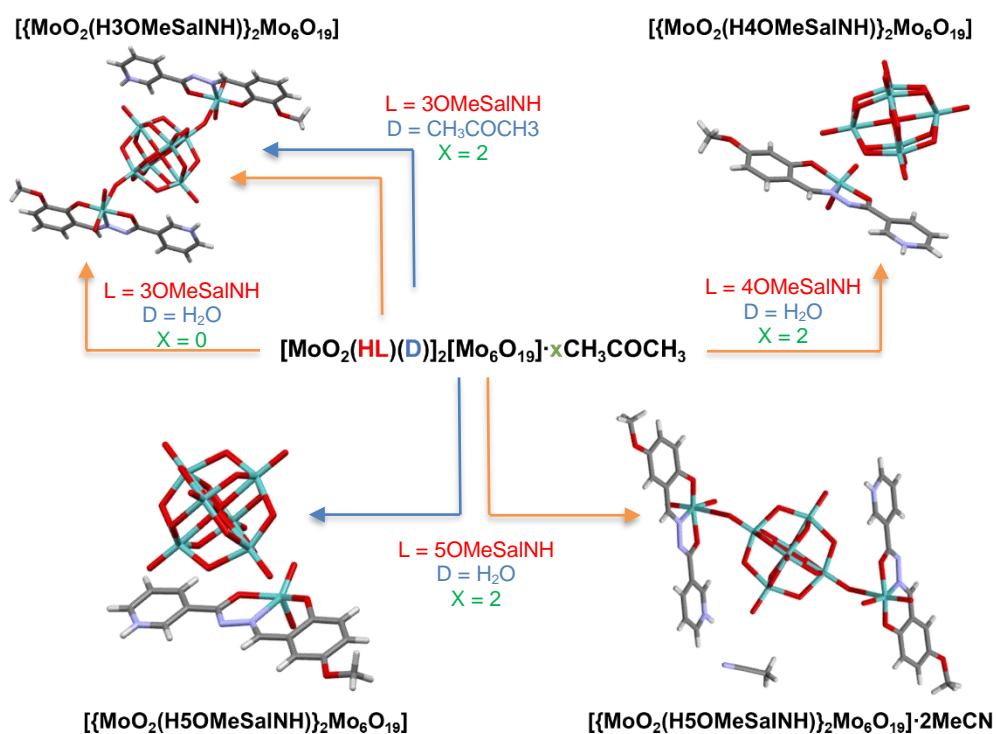


Slika 90. Prikaz sintetiziranih organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida u acetonitrilu.

U acetonitrilu su provedene i reakcije u stehiometrijskom omjeru 1 : 3,3, ali je dobivena smjesa produkata. Sinteza istih hibrida provedena je i uz dodatak octene kiseline. To je rezultiralo kraćim vremenom nastanka pojedinih vrsta i boljom čistoćom krajnjih produkata.

S ciljem dobivanja stabilnijih vrsta koordinacijom polioksaniona na kompleksni kation, provedene su reakcije u solvotermalnim uvjetima. Ovaj pristup rezultirao je nastankom novih hibridnih vrsta (slika 91). Svi heksamolibdatni hibridi grijanjem u suhom acetonitrilu prevedeni su otpuštanjem koordinirane molekule otapala (vode ili acetona) do

$[\{\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, $[\{\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ i
 $[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$. Ponovljena je ista reakcija i u suhom acetonu, a
 uspješnu transformaciju u novu vrstu hibrida dali su i
 $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ i
 $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$. U oba slučaja dobiveni su hibridni
 produkti s premošćujućim heksamolibdatnim anionom. Za razliku od reakcije u acetonitrilu u
 slučaju hibrida s $\text{H}_2\text{5OMeSalNH}$ ligandom, solvotermalnom reakcijom u acetonu nije dobiven
 solvat, već $[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$.



Slika 91. Sintetski put solvotermalnih reakcija. Plave strelice označavaju reakcije u acetonu, a narančaste u acetonitrilu.

4.3.2.2. Karakterizacija organsko-anorganskih polioksomolibdatnih hibrida s nikotinskim hidrazonima

a) Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD)

Svim dobivenim produktima određena je molekulska i kristalna struktura. U tablici 14 i 15 prikazani su eksperimentalni i kristalografski podatci priređenih produkata.

Tablica 14. Kristalografski podatci produkata opće formule $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{D})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot x\text{CH}_3\text{COCH}_3$,
(D = CH_3COCH_3 ili H_2O , x = 0 ili 2)

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$
Empirijska formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Mo}_8\text{N}_6\text{O}_{33}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Mo}_8\text{N}_6\text{O}_{33}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Mo}_8\text{N}_6\text{O}_{33}$	$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{Mo}_{16}\text{N}_{12}\text{O}_{62}$
M_r	1908,36	1828,24	1828,24	3424,16
T/K	169,99	150,0	169,99(10)	150
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	8,9721(3)	10,1475(4)	10,6083(8)	11,2569(3)
$b/\text{Å}$	10,7368(2)	10,3331(5)	10,7813(6)	9,2706(2)
$c/\text{Å}$	16,4964(4)	14,6331(5)	12,8485(6)	21,2974(5)
$\alpha/^\circ$	104,858(2)	108,527(4)	106,660(5)	90
$\beta/^\circ$	104,620(2)	92,219(3)	106,352(6)	103,717(2)
$\gamma/^\circ$	94,020(2)	110,565(4)	99,224(5)	90
$V/\text{Å}^3$	1470,73(7)	1342,45(11)	1303,61(15)	2159,17(9)
Z	1	1	1	1
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,155	2,261	2,329	2,633
μ/mm^{-1}	14,380	1,907	16,182	2,359
$F(000)$	930,0	886,0	886,0	1644,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,204 \times 0,089 \times 0,002$	$0,1 \times 0,04 \times 0,03$	$0,12 \times 0,09 \times 0,05$	$0,11 \times 0,08 \times 0,07$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	5,77 do 161,04	7,95 do 58,00	7,66 do 160,62	8,65 do 65,85
Raspon indeksa refleksa	$-10 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -20 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 19$	$-12 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 16$	$-16 \leq h \leq 12, -11 \leq k \leq 14, -30 \leq l \leq 32$
Broj prikupljenih refleksa	18183	17550	17776	15865
Broj neovisnih refleksa	6056 [$R_{\text{int}} = 0,0485, R_{\text{sigma}} = 0,0478$]	7018 [$R_{\text{int}} = 0,0540, R_{\text{sigma}} = 0,0874$]	5531 [$R_{\text{int}} = 0,0926, R_{\text{sigma}} = 0,0792$]	7131 [$R_{\text{int}} = 0,0292, R_{\text{sigma}} = 0,0451$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	6056/1/410	7018/3/376	5531/1/374	7131/3/348
Prikladnost modela na F^2	1,069	0,962	1,050	1,060

Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma$ (D)]	$R_I = 0,0453$, $wR_2 = 0,1229$	$R_I = 0,0517$, $wR_2 = 0,0789$	$R_I = 0,0634$, $wR_2 = 0,1747$	$R_I = 0,0347$, $wR_2 = 0,0709$
Konačne R vrijednosti [svi Podatci]	$R_I = 0,0477$, $wR_2 = 0,1252$	$R_I = 0,1054$, $wR_2 = 0,0898$	$R_I = 0,0673$, $wR_2 = 0,1820$	$R_I = 0,0500$, $wR_2 = 0,0793$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$	2,39/-2,46	0,78/-0,57	2,06/-2,04	0,88/-0,87

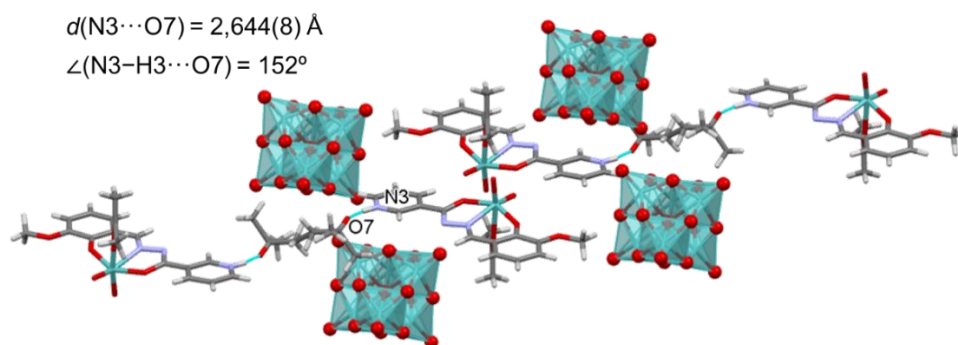
Tablica 15. Kristalografski podatci produkata opće formule $[\{\text{MoO}_2(\text{HL})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot x\text{MeCN}$ ($x = 0$ ili 2) $[\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{4OMeSalNH})(\text{H4OMeSalNH})\}[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Spoj	$[\{\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	$[\{\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{4OMeSalNH})(\text{H4OMeSalNH})][\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	$[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$
Empirijska formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Mo}_8\text{N}_6\text{O}_{29}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Mo}_8\text{N}_6\text{O}_{29}$	$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{Mo}_{11}\text{N}_{11}\text{O}_{42}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Mo}_8\text{N}_6\text{O}_{29}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Mo}_8\text{N}_8\text{O}_{29}$
M_r	1676,05	1676,05	2476,24	1676,05	1758,16
T/K	150(2)	170,0	170,15	169,99(10)	169,99(10)
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	10,0670(6)	8,8506(5)	10,83910(10)	8,8403(2)	10,02310(10)
$b/\text{Å}$	10,0808(6)	9,2538(5)	17,04750(10)	9,1695(2)	10,7273(3)
$c/\text{Å}$	11,2764(7)	14,0175(8)	18,70750(10)	14,0494(3)	12,9277(3)
$\alpha/^\circ$	90,460(5)	74,262(5)	88,5840(10)	106,381(2)	73,422(2)
$\beta/^\circ$	92,740(5)	72,168(5)	84,1140(10)	105,966(2)	72,752(2)
$\gamma/^\circ$	108,443(5)	88,125(4)	88,5150(10)	93,753(2)	66,204(2)
$V/\text{Å}^3$	1084,03(12)	1050,34(11)	3436,54(4)	1037,78(4)	1192,60(5)
Z	1	1	2	1	1
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,567	2,650	2,393	2,682	2,448
μ/mm^{-1}	2,343	19,916	16,844	20,157	17,600
$F(000)$	802,0	802,0	2386,0	802,0	846,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,23 \times 0,17 \times 0,08$	$0,09 \times 0,04 \times 0,01$	$0,123 \times 0,083 \times 0,073$	$0,097 \times 0,038 \times 0,022$	$0,166 \times 0,094 \times 0,031$
Zračenje	MoK_α ($\lambda = 0,71073$)	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)	CuK_α ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	8,21 do 66,00	6,89 do 160,02	6,96 do 160,80	10,18 do 156,00	7,29 do 155,42
Raspon indeksa refleksa	$-14 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 14$, $-15 \leq l \leq 17$	$-11 \leq h \leq 11$, $-11 \leq k \leq 11$, $-17 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13$, $-21 \leq k \leq 21$, $-23 \leq l \leq 23$	$-11 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 11$, $-17 \leq l \leq 17$	$-9 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-16 \leq l \leq 16$

Broj prikupljenih refleksa	15537	13693	136522	14341	17780
Broj neovisnih refleksa	7115 [$R_{\text{int}} = 0,0815$, $R_{\text{sigma}} = 0,1572$]	4450 [$R_{\text{int}} = 0,0635$, $R_{\text{sigma}} = 0,0534$]	14751 [$R_{\text{int}} = 0,0499$, $R_{\text{sigma}} = 0,0242$]	4320 [$R_{\text{int}} = 0,0590$, $R_{\text{sigma}} = 0,0529$]	4996 [$R_{\text{int}} = 0,0608$, $R_{\text{sigma}} = 0,0533$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	7115/1/326	4450/0/323	14751/58/1024	4320/0/323	4996/0/352
Prikladnost modela na F^2	0,934	1,128	1,082	1,172	1,047
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0598$, $wR_2 = 0,0615$	$R_1 = 0,0829$, $wR_2 = 0,2175$	$R_1 = 0,0389$, $wR_2 = 0,1029$	$R_1 = 0,0802$, $wR_2 = 0,1975$	$R_1 = 0,0360$, $wR_2 = 0,0942$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,1312$, $wR_2 = 0,0737$	$R_1 = 0,0844$, $wR_2 = 0,2197$	$R_1 = 0,0436$, $wR_2 = 0,1058$	$R_1 = 0,0818$, $wR_2 = 0,2002$	$R_1 = 0,0386$, $wR_2 = 0,0968$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$	1,17/-1,14	2,57/-0,94	1,51/-1,81	2,55/-1,14	1,48/-1,26

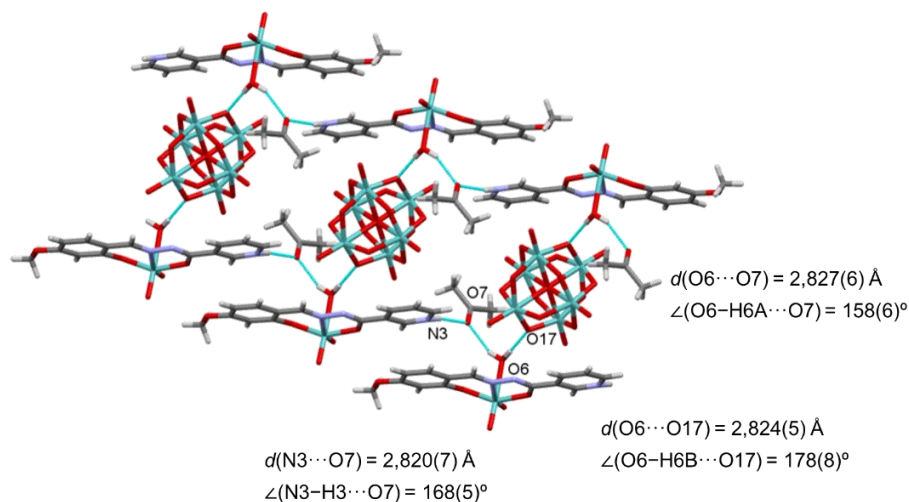
Strukture s Lindqvistovim anionom se mogu podijeliti u dvije skupine: one u kojima je kompleksni kation $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{D})]^+$, gdje D označava koordiniranu molekulu acetona ili vode i strukture u kojima kompleksni kation $[\text{MoO}_2(\text{HL})]^+$ premošćuje Lindqvistov anion U svim strukturno okarakteriziranim spojevima ligand je koordiniran na metalni centar u jednostruko deprotoniranoj (HL^-) formi. Također, u hibridima kation i anion nalaze se u omjeru 2 : 1.

Proučavanjem vodikovih veza u strukturi $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ uočeno je da jaku vodikovu vezu stvara piridinski atom dušika nikotinhidrazidne podjedinice s kristalizacijskom molekulom acetona, te se slažu u 1D lanac. Lanci se međusobno povezuju u slojeve slabim interakcijama među kojima su smješteni polioksomolibdatni anioni (slika 92).



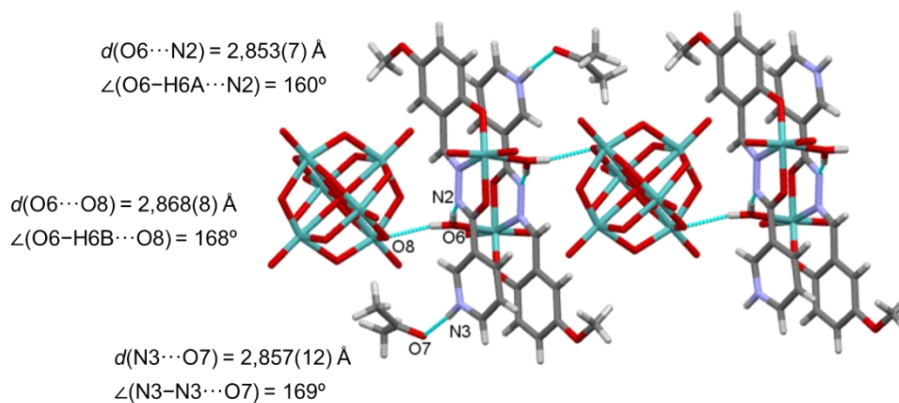
Slika 92. Prikaz vodikove veze u $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$, te slaganje polioksomolibdatnog aniona između slojeva.

Za razliku od prethodnog primjera $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ pored vodikovih veza između kompleksnih kationa s molekulama acetona prisutne su i one između kationa i aniona. Kompleksni kationi ostvaruju vodikovu vezu između koordinirane molekule vode i terminalnog atoma kisika polioksomolibdatne vrste (slika 93).



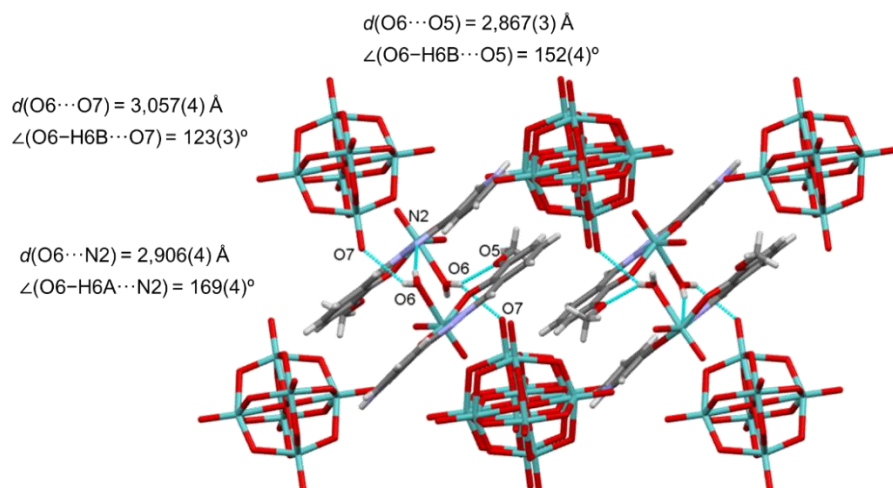
Slika 93. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$, te slaganje polioksomolibdatnog aniona između slojeva.

Koordinirana molekula vode u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ radi vodikove veze s hidrazonskim atomom dušika susjednog kompleksnog kationa i atomom kisika Lindqvistova polioksomolibdata. Kompleksni kationi se vodikovom vezom međusobno povezuju u dimere, a preko atoma dušika piridinskog prstena ostvaruju vodikovu vezu s kristalizacijskom molekulom acetona (slika 94).



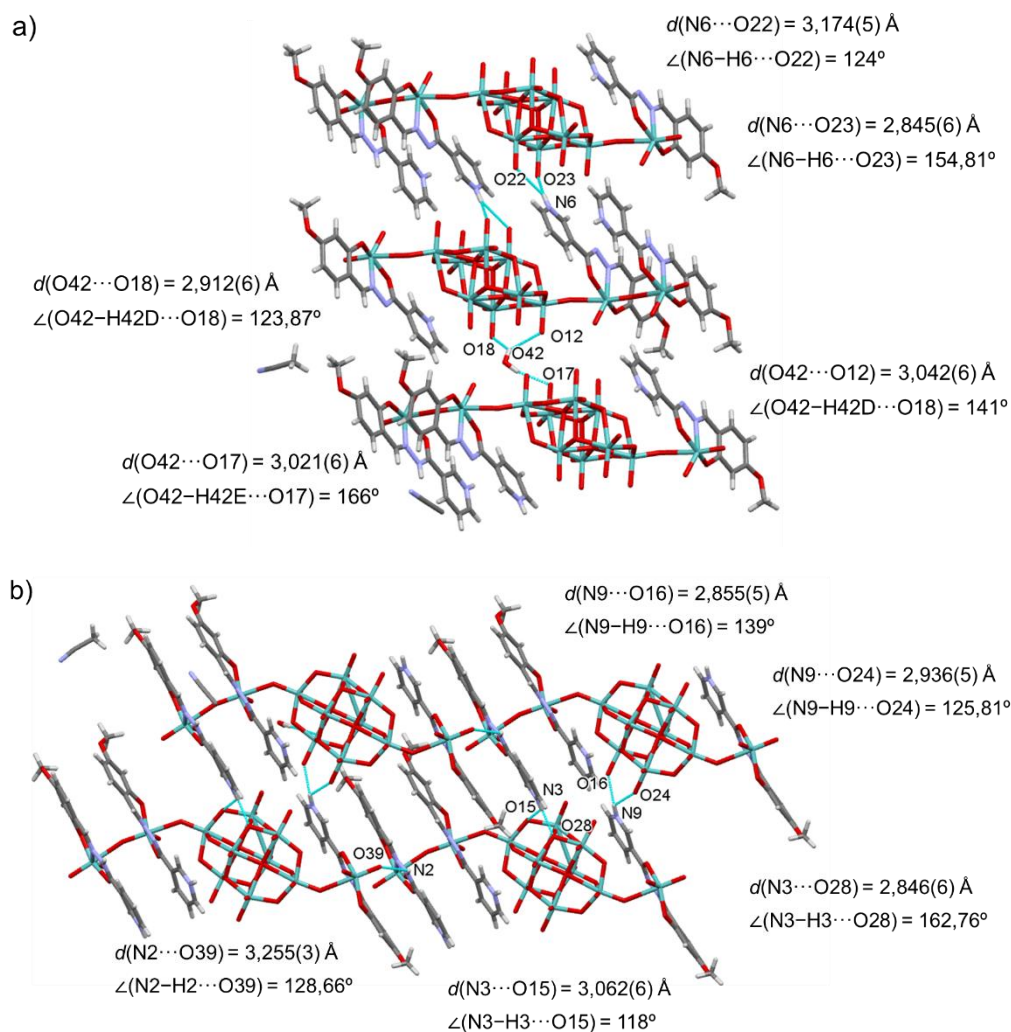
Slika 94. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$.

Na slici 95 prikazano je pakiranje nesolvatiranog hibrida $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$. Kompleksni kationi tvore međusobno vodikove veze, kao i vodikovu vezu s polioksomolibdatnim anionom.



Slika 95. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$.

$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{4OMeSalNH})(\text{H4OMeSalNH})][\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ima jedinstvenu strukturu zbog toga što Mo_8O_{26} anion premošćuje jedan dinuklearni $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]^{3+}$ i jedan mononuklearni $[\text{MoO}_2(\text{HL})]^+$ kation. U dinuklearnom kationu ligand se nalazi u jednostruko deprotoniranoj formi (HL^-) kao i u neutralnoj zwitterionskom formi (H_2L), dok u mononuklearnom kationu ligand je koordiniran u jednostruko deprotoniranoj formi. Proučavanjem vodikovih veza može se uočiti da atomi vodika protoniranog piridinskog prstena, sva tri koordinirana liganda, ostvaruju bifurkirane vodikove veze s oktamolibdatnim anionom. Dodatno, oktamolibdatni anion ostvaruje vodikove veze s kristalizacijskom molekulom vode. Hidrazonska N–H skupina neutralnog zwitterionskog liganda ostvaruje vodikovu vezu s atomom kisika $\text{cis-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ jezgre tvoreći tako složenu supramolekulsku mrežu (slika 96). Treba napomenuti da molekule acetonitrila ne sudjeluju u jakim međumolekulskim interakcijama.

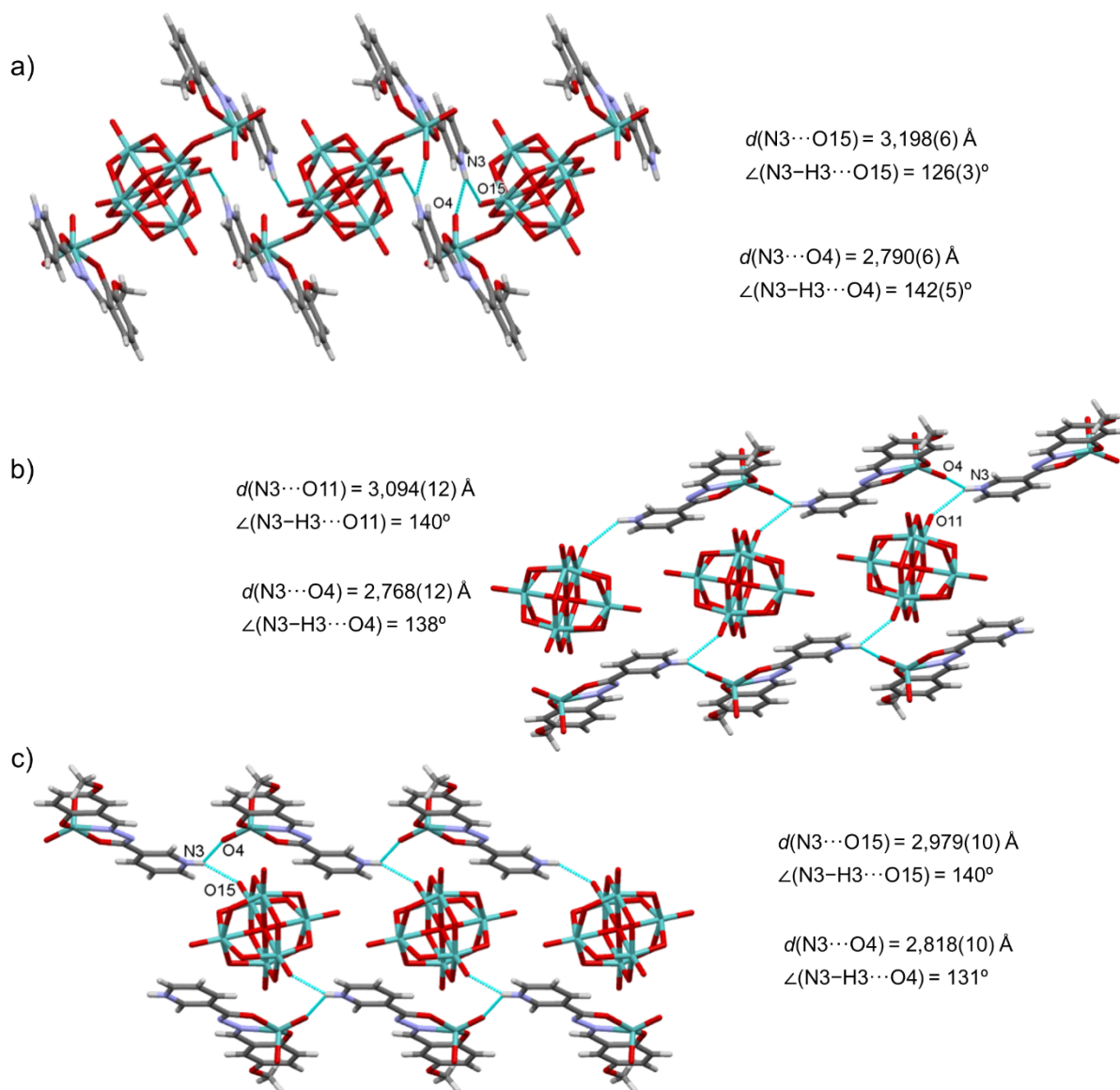


Slika 96. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_24\text{OMeSalNH})(\text{H}_4\text{OMeSalNH})][\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSalNH})\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ duž osi:
 a) a i b) b.

Proučavajući u svim do sada prikazanim strukturama udaljenosti između metalnog centra kompleksnog kationa i najbližeg kisikovog atoma POM, te uspoređujući literaturne podatke može se očekivati da će u reakcijama u čvrstom stanju doći do povezivanja Lindqvistovog polioksomolibdatnog aniona i kompleksnog kationa. Opažene udaljenosti između molibdena kompleksnog kationa i kisikovog iona POM-a iznose oko 4,5 Å, može se zaključiti da do takvih transformacija dolazi samo ako je Mo_6O_{19} anion dovoljno blizu i u povoljnoj orijentaciji. Isto tako, vodikove veze i/ili slabe molekulske interakcije mnogo toga nam otkrivaju i o termičkoj stabilnosti o kojoj će biti malo kasnije riječ.

Kod polioksomolibdatnih hibrida opće formule $[\{\text{MoO}_2(\text{HL})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (HL = H3OMeSalNH, H4OMeSalNH ili H5OMeSalNH) heksamolibdatni anion premošćuje

kompleksne katione. Na slici 97 su prikazane najznačajnije međumolekulske interakcije te je vidljivo je da se podjedinice, sastavljene od jednog polioksomolibdatnog aniona i dva kompleksna kationa, međusobno povezuju vodikovim vezama između atoma dušika piridinskog prstena s terminalnim atomom kisika kompleksnog kationa i s terminalnim atomom kisika POM-a.



Slika 97. Prikaz vodikovih veza u: a) $[\{\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ i pakiranje duž kristalografske osi a , b) $[\{\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ i pakiranje duž kristalografske osi a i c) $[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ i pakiranje duž kristalografske osi a .

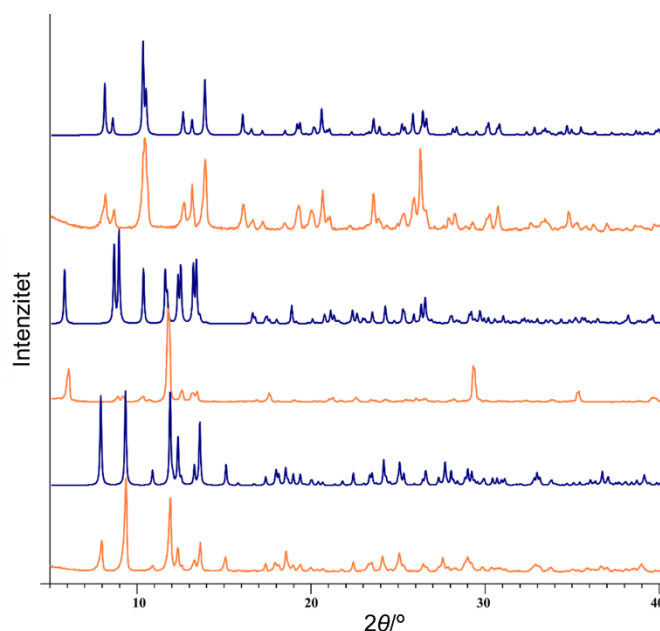
b) Termogravimetrijska analiza (TG), infracrvena spektroskopija (ATR-IR) i difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Termogravimetrijska analiza pokazala je da uzorci $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ i $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{4OMeSalNH})(\text{H4OMeSalNH})][\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ stajanjem pri sobnoj temperaturi gube kristalizacijsko otapalo. Kristalizacijska otapala ne ostvaruju jake međumolekulske interakcije te dolazi do njihovog otpuštanja već pri sobnoj temperaturi. Grijanjem uzorka $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (slika D24a) daljnji raspad odvija se u dva odvojena koraka. Prvi korak započinje pri 130 °C, a završava pri 157 °C gdje dolazi do gubitka mase koja odgovara gubitku koordinirane molekule acetona.

Temperaturni raspad $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ također se odvija u dva odvojena koraka. U temperaturnom intervalu od 182 °C do 213 °C dolazi do gubitka mase koja odgovara gubitku koordinirane molekule vode. Termogrami spojeva $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$, $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ i $\{[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}\} \cdot 2\text{MeCN}$ (slika D24b) upućuju na njihovu stabilnost pri sobnoj temperaturi. Prema termičkoj analizi oni gube, grijanjem u atmosferi kisika, u istom koraku, koordinirane i nekoordinirane molekule otapala. Prvi korak raspada $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ započinje pri 122 °C, završava pri 161 °C, što odgovara izlaženju acetona i vode. Slično u spoju $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ raspad započinje pri 158 °C, a završava pri 187 °C. Prvi korak raspada $\{[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}\} \cdot 2\text{MeCN}$ odvija se od 167 °C do 222 °C. Drugi korak kod sva tri POM hibrida započinje oko 290 °C.

Kao najstabilniji pokazali su se organsko-anorganski hibridi opće formule $\{[\text{MoO}_2(\text{HL})]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}\} \cdot x\text{MeCN}$ ($x = 0$ ili 2) sa sva tri liganda i $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{4OMeSalNH})(\text{H4OMeSalNH})][\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (slika D24c). Navedene strukture nemaju koordinirano niti solvatirano otapalo i te termogravimetrijske krivulje pokazuju raspad u jednom koraku koji počinje pri 275 °C, 243 °C, 295 °C odnosno 317 °C.

Eksperimentalno dobiveni difraktogrami praha se vrlo dobro preklapaju s računatim difraktogramima praha (slika D25 i D26), osim u slučaju već spomenuta dva solvatirana kompleksa koji na sobnoj temperaturi gube kristalizacijske molekule otapala (slika 98).



Slika 98. Usporedba eksperimentalno (narančasto) dobivenog i izračunatog (plavo) difraktograma praha: $[\{\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (dolje), $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (sredina), $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (gore).

ATR-IR spektri za sintetizirane hibride je u skladu s gore opisanim strukturama (slika D27). Karakteristične vrpce istezanja oko 950 cm^{-1} odgovaraju $\nu(\text{Mo}=\text{O})_t$ u POM anionu, dok istaknute vrpce od oko 940 cm^{-1} do 890 cm^{-1} odgovaraju $\nu(\text{Mo}=\text{O})_t$ u Mo-hidrazonatnom kompleksu. ATR-IR spektri heksamolibdata pokazali karakteristične vrpce istezanja $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ u rasponu od 790 cm^{-1} do 710 cm^{-1} , dok vrpce u rasponu od 690 cm^{-1} do 640 cm^{-1} odgovaraju $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ vibracijama klastera oktamolibdata.

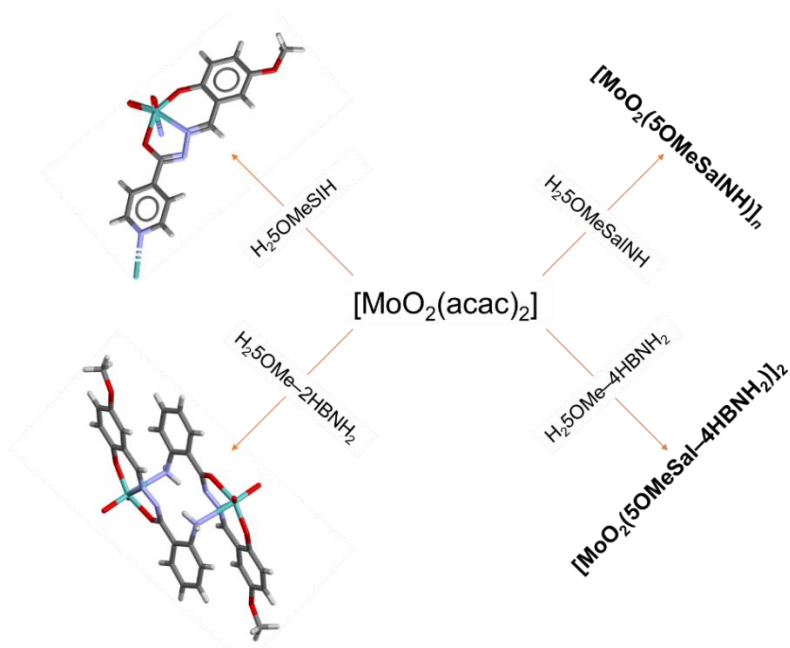
4.4. Dizajn, sinteza i karakterizacija supramolekulskih struktura s obzirom na utjecaj supstituenta na ligandu

4.4.1. Sinteza i karakterizacija supramolekulskih struktura s 5-metoksisalicilaldehidima i različitim hidrazidima

4.4.1.1. Sinteza supramolekulskih struktura s 5-metoksisalicilaldehidima i različitim hidrazidima

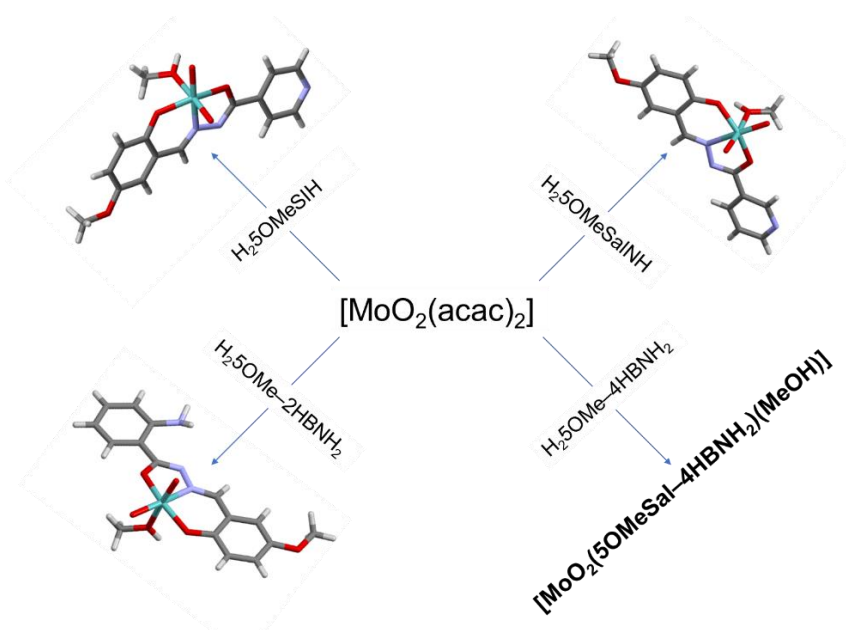
Cilj ovog dijela istraživanja bio je pripremiti koordinacijske sustave molibdena(VI) s hidrazonima priređenim iz 5-metoksisalicilaldehida i hidrazida (nikotin hidrazid, izonikotin hidrazid, 2- odnosno 4-aminobenzhidrazid) te ispitati utjecaj hidrazidnog djela na smjer kemijske reakcije. Hidrazoni $H_25OMeSalNH$ i $H_25OMeSIH$ dobiveni su refluksiranjem metanolne otopine, dok su sinteze $H_25OMeSal-2HBNH_2$ i $H_25OMeSal-4HBNH_2$ provedene pri temperaturi nižoj od $40\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se izbjegla reakcija sekundarne kondenzacije aldehida s aminskom funkcijskom skupinom. Izlaganjem liganda $H_25OMeSal-4HBNH_2$ zraku vremenom dolazi do transformacije u stabilniji hidrat $H_25OMeSal-4HBNH_2 \cdot H_2O$, dok kod ostalih liganada nema promjene.

Metalosupramolekulski kompleksi $[MoO_2(5OMeSalNH)]_n$, $[MoO_2(5OMeSIH)]_n$ (CCDC: ZILVIB),⁸⁰ $[MoO_2(5OMeSal-2HBNH_2)]_2$ i $[MoO_2(5OMeSal-4HBNH_2)]_2$ dobiveni su u diklormetanu reakcijom $[MoO_2(acac)_2]$ i odgovarajućeg liganda u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 pri sobnoj temperaturi. Sinteza s $H_25OMeSalNH$ i $H_25OMeSIH$ rezultirala je nastajanjem koordinacijskog polimera, dok su produkti s $H_25OMeSal-2HBNH_2$ i $H_25OMeSal-4HBNH_2$ bili ciklički dimer (slika 99).



Slika 99. Prikaz sintetiziranih polimernih struktura i cikličkih dimera u diklormetanu.

U reakcijama s istim polaznim supstancama, ali u metanolu nije došlo do koordinacije atoma dušika piridinskog prstena ili aminskog dušikovog atoma, nego je na metalni centar koordinirana molekula metanola. Dobiveni su mononuklearni spojevi sa sva četiri liganda $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ ($\text{L} = 5\text{OMeSalNH}$, 5OMeSIH , 5OMeSal-2HBNH_2 ili 5OMeSal-4HBNH_2) (slika 100).



Slika 100. Prikaz sintetiziranih mononuklearnih kompleksa u metanolu.

Sintetizirani mononuklearni kompleksi su stabilni na sobnoj temperaturi, međutim njihovim zagrijavanjem u acetonu ili acetonitrilu došlo je do strukturne transformacije u polimere ($[\text{MoO}_2(\text{5OMeSalNH})]_n$ ili $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSIH})]_n$), odnosno dimerne oblike ($[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ ili $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-4HBNH}_2)]_2$). Pri tome ne dolazi do koordinacije acetonitrila ili acetona na metalni centar te se tako omogućuje povezivanje dviju monomernih jedinica u metalosupramolekulske vrste.

4.4.1.2. Karakterizacija supramolekulskih struktura s 5-metoksisalicilaldehidom i različitim hidrazidima

a) Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD)

Molekulska i kristalna struktura određena je dinuklearnom kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ i mononuklearnim spojevima $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ ($\text{L} = \text{5OMeSalNH}$, 5OMeSIH , 5OMeSal-2HBNH_2). Dok je struktura ostalih kompleksa pretpostavljena na temelju spektroskopske i termičke analize. Kristalografski podatci prikazani su u tablici 16.

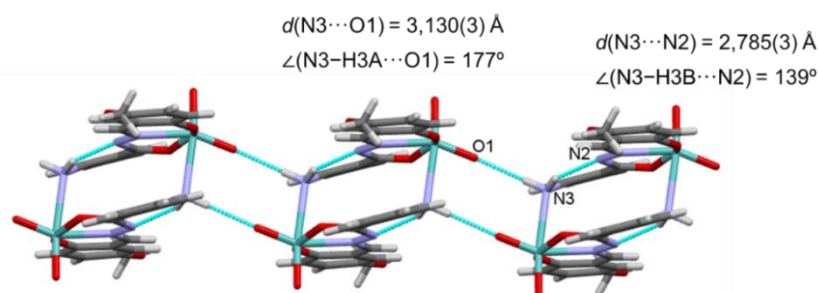
Tablica 16. Kristalografski podatci za $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ i $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ ($\text{L} = \text{5OMeSalNH}$, 5OMeSIH , 5OMeSal-2HBNH_2)

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$	$[\text{MoO}_2(\text{5OMeSalNH})(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{5OMeSIH})(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)(\text{MeOH})]$
Empirijska formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{MoN}_3\text{O}_5$	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{MoN}_3\text{O}_6$
M_r	411,22	429,24	429,24	443,26
T/K	170(2)	170,15	169,98(10)	170(2)
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	8,06221(12)	7,9094(3)	17,7236(4)	8,1385(3)
$b/\text{Å}$	9,71973(14)	12,4768(4)	12,4615(2)	9,7144(3)
$c/\text{Å}$	18,7390(3)	8,2941(2)	7,32534(17)	10,9563(4)
α°	90	90	90	78,178(3)
β°	93,5334(14)	95,092(3)	99,127(2)	88,831(3)
γ°	90	90	90	85,144(3)
$V/\text{Å}^3$	1465,64(4)	815,26(5)	1597,41(6)	844,79(5)
Z	4	2	4	2
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1,864	1,749	1,785	1,743
μ/mm^{-1}	7,641	6,943	7,087	6,722
$F(000)$	824,0	432,0	864,0	448,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,150 \times 0,120 \times 0,100$	$0,48 \times 0,14 \times 0,06$	$0,15 \times 0,1 \times 0,05$	$0,120 \times 0,080 \times 0,030$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	9,46 do 155,36	10,71 do 154,90	8,71 do 155,57	8,24 do 156,32
Raspon indeksa refleksa	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 12, -23 \leq l \leq 23$	$-9 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 15, -8 \leq l \leq 10$	$-22 \leq h \leq 22, -13 \leq k \leq 15, -8 \leq l \leq 9$	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$
Broj prikupljenih refleksa	15002	6361	17049	13040
Broj neovisnih refleksa	3095 [$R_{\text{int}} = 0,0769, R_{\text{sigma}} = 0,0461$]	2812 [$R_{\text{int}} = 0,0590, R_{\text{sigma}} = 0,0571$]	3395 [$R_{\text{int}} = 0,0758, R_{\text{sigma}} = 0,0545$]	3517 [$R_{\text{int}} = 0,0714, R_{\text{sigma}} = 0,0681$]

Broj podataka/ograničenja/parametara	3095/0/219	2812/4/231	3395/3/232	3517/5/246
Prikladnost modela na F^2	1,079	1,114	1,085	1,100
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma$ (I)]	$R_I = 0,0410$, $wR_2 = 0,1183$	$R_I = 0,0551$, $wR_2 = 0,1478$	$R_I = 0,0422$, $wR_2 = 0,1135$	$R_I = 0,0550$, $wR_2 = 0,1371$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_I = 0,0418$, $wR_2 = 0,1151$	$R_I = 0,0564$, $wR_2 = 0,1521$	$R_I = 0,0477$, $wR_2 = 0,1232$	$R_I = 0,0589$, $wR_2 = 0,1389$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$	1,38/-1,23	1,82/-1,79	1,23/-1,46	1,41/-1,06
Flackov parametar		0,00(2)		

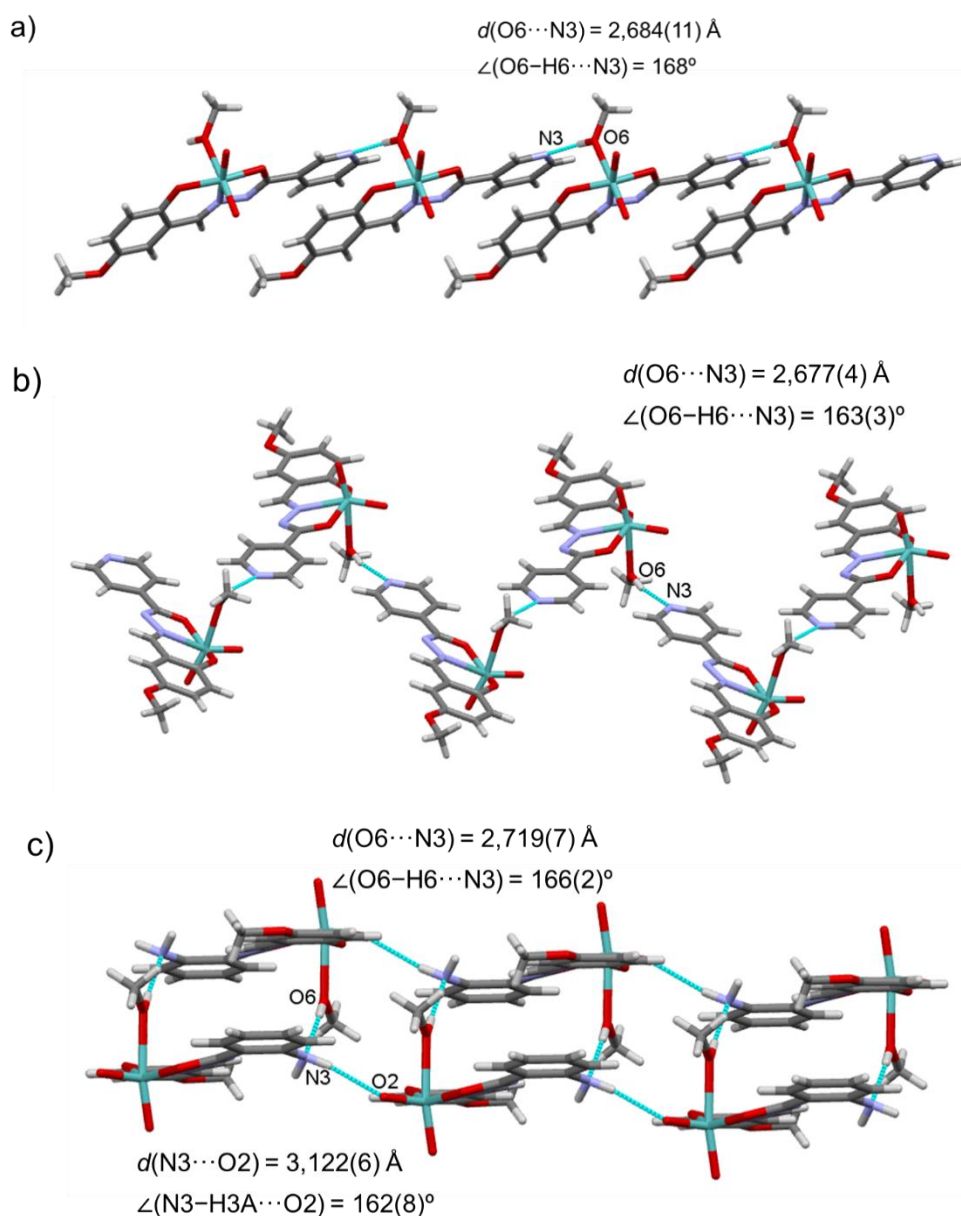
U svim dobivenim kompleksima ligand se nalazi u dvostruko deprotoniranoj formi i koordiniran je na metani centar tridentatno s *O,N,O* donornim atomima. Sinteza s $\text{H}_2\text{5OMeSalNH}$ i $\text{H}_2\text{5OMeSIH}$ u diklormetanu, kao slabom donorskom otapalu rezultirala je nastajanjem koordinacijskih polimera $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSalNH})]_n$ ili $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSIH})]_n$ kod kojih je na šestom koordinacijsko mjesto *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ jezgre vezan ligand susjedne monomerne podjedinice preko dušikova atoma piridinskog prstena. U analognim reakcijama, koristeći $\text{H}_2\text{5OMeSal-2HBNH}_2$ i $\text{H}_2\text{5OMeSal-4HBNH}_2$ dobiveni su ciklički dimeri $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ odnosno $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-4HBNH}_2)]_2$ kod kojih šesto koordinacijsko mjesto na metalnom centru zauzima atom dušika amino skupine. Koordinacijski nezasićeni Mo^{VI} kompleksi s aminobenzhidrazidima imaju tendenciju nastajanja dimera tako da nastaje molekula u kojoj oba metalna centra imaju zasićenu koordinaciju.

Molekulska i kristalna struktura određena je $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ i prikazana na slici 101. Ciklički dimeri su međusobno povezuju vodikovim vezama koje ostvaruju između dušikovog atoma amino skupine i terminalnog kisikovog atoma tvoreći tako beskonačni 1D lanac. Unutar dimerne molekule ustanovljena je i intramolekulska vodikova veza ($\text{N3-H3B} \cdots \text{N2}$).



Slika 101. Prikaz vodikovih veza kod cikličkog dimera s 5-metoksisalicilaldehidima i različitim hidrazidima.

Mononuklearni kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ ($\text{L} = 5\text{OMeSalNH}$, 5OMeSIH ili 5OMeSal-2HBNH_2) identificirani su i difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Za kompleks s ligandom $\text{H}_25\text{OMeSal-4HBNH}_2$ to nije bilo moguće budući da nije dobiven jedinični kristal dobre kvalitete. Prikaz struktura mononuklearnih kompleksa i vodikovih veza prikazani su na slici 102.



Slika 102. Prikaz vodikovih veza u mononuklearnim strukturama: a) $[\text{MoO}_2(5\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$, b) $[\text{MoO}_2(5\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ i c) $[\text{MoO}_2(5\text{OMeSal-2HBNH}_2)(\text{MeOH})]$.

Mononuklearni kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSIH})(\text{MeOH})]$ tvore beskonačne 1D lance povezujući se vodikovim vezama preko atoma dušika piridilnog prstena i koordinirane molekule metanola. Njihovom strukturnom transformacijom u acetonskoj ili acetonitrilnoj otopini, gubitkom molekule metanola, kao krajnji produkt dobiveni su koordinacijski polimeri što se moglo i pretpostaviti na temelju sličnosti u pakiranju. Za razliku od toga, mononuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ koji se vodikovim vezama povezuju u dimere, strukturnom transformacijom u acetonskoj ili acetonitrilnoj otopini, kao krajnji produkt daje ciklički dimer $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$.

b) Termogravimetrijska analiza (TG), infracrvena spektroskopija (ATR-IR) i difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Termogravimetrijska analiza polinuklearnih i dinuklearnih kompleksa pokazala je da se njihov raspad odvija nakon 300 °C u jednom koraku koji odgovara raspadu liganda (slika D28a). Termička razgradnja mononuklearnih kompleksa odvija se u dva koraka. U prvom koraku dolazi do izlaženja metanola oko 140 °C, dok u drugom koraku dolazi do raspada liganda s početnim temperaturama od 317 °C ([MoO₂(5OMeSalNH)(MeOH)] (slika D28b), 333 °C ([MoO₂(5OMeSIH)(MeOH)]), 286 °C ([MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)(MeOH)] i 281 °C ([MoO₂(5OMeSal-4HBNH₂)(MeOH)]). Termogravimetrijske analize u skladu su s riješenim i pretpostavljenim strukturama.

Svim dobivenim kompleksima snimljen je difraktogram praha i uspoređen s izračunatim u svrhu dodatne identifikacije kompleksa. Svi sintetizirani produkti su termički stabilni te im se difraktogrami praha dobro podudaraju s izračunatim (slika D29 i D30).

U infracrvenim spektrima koordinacijskih polimera i cikličkih dimera uočena je jaka vrpca u rasponu od 908 cm⁻¹ – 935 cm⁻¹ koja je karakteristična za Mo=O istezanje {MoO₂}²⁺ jezgre te slabije vrpce ispod 900 cm⁻¹ koje odgovaraju Mo–N vibracijama. Analizom infracrvenih spektara mononuklearnih kompleksa uočena je intenzivna vrpca koja se može pripisati istezanju Mo=O oko 900 cm⁻¹. Također, prisutnost metanola u kompleksima popraćena je i pojavom dodatne vrpce C–O_{MeOH} oko 1030 cm⁻¹. U svim ATR-IR spektrima pojavljuju se vrpce u području od 1600 cm⁻¹ do 1620 cm⁻¹ koje odgovaraju C=N istezanju te vrpce u području od 1318 cm⁻¹ do 1335 cm⁻¹ koja odgovaraju C–O istezanju i to je dodatni pokazatelj na vezanje liganda u L²⁻ formi. Dodatno kod kompleksa s ligandima H₂5OMeSal-2HBNH₂ ili H₂5OMeSal-4HBNH₂ pojavljuje se vrpce u rasponu od 3456 cm⁻¹ – 3227 cm⁻¹ a odgovaraju N–H istezanju (slika D31). Te su te vrpce veće energije kod mononuklearnih kompleksa.

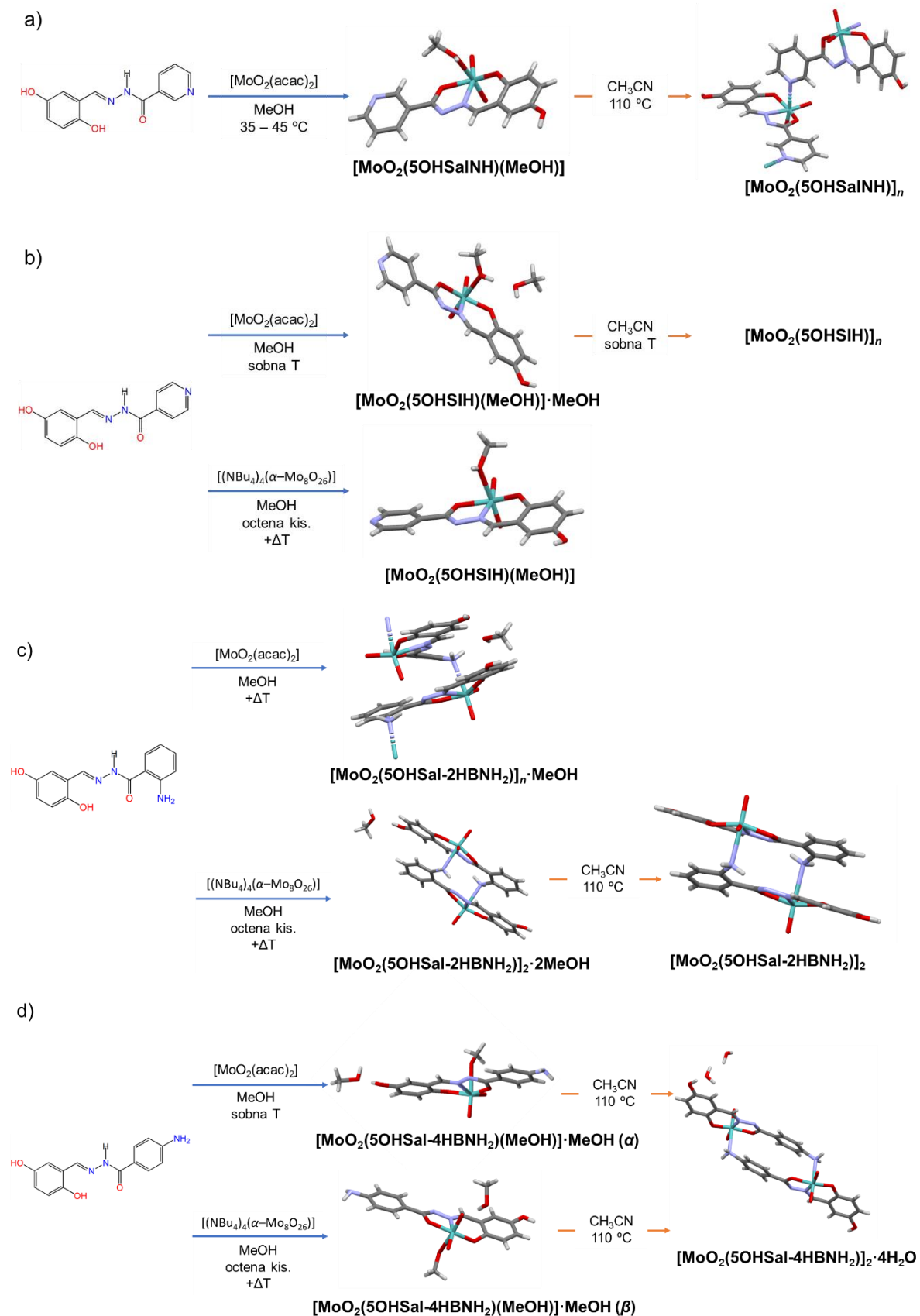
4.4.2. *Sinteza i karakterizacija supramolekulskih struktura s 2,5-dihidroksibenzaldehid i različitim hidrazidima*

4.4.2.1. *Sinteza supramolekulskih struktura s 2,5-dihidroksibenzaldehid i različitim hidrazidima*

Cilj ovog dijela istraživanja bio je ustanoviti kako reakcijski uvjeti utječu na nastajanje supramolekulskih struktura. Reakcijom ekvimolarnih količina 2,5-dihidroksibenzaldehida i hidrazida (nikotin hidrazid, izonikotin hidrazid, 2- odnosno 4-aminobenzhidrazid) u metanolnoj otopini priređeni su hidrazonski ligandi ($\text{H}_2\text{5OHSalNH}$, $\text{H}_2\text{5OHSIH}$, $\text{H}_2\text{5OHSal-2HBNH}_2$ i $\text{H}_2\text{5OHSal-4HBNH}_2$). Sinteza je provedena na analogan način kao što je to opisano u odjeljku s 5-metoksisalicilaldehidom.

Istražene su reakcije $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ ili $[(\text{NBu}_4)_4(\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26})]$ s navedenim ligandima u metanolu ili smjesi diklormetana i metanola (slika 103). Ovisno o uvjetima reakcije izolirani su različiti produkti. Reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s H_2L u metanolu uz blago grijanje izolirani su $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (slika D32) i $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (α). Isti navedeni kompleksi dobiveni su i pri sobnoj temperaturi, ali uz slabije iskorištenje. Ponovljene su analogne reakcije, ali refluksiranjem u metanolnoj otopini te su izolirane polimerne vrste $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})]_n$, i $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_n \cdot \text{MeOH}$. Dok u reakciji s ligandom $\text{H}_2\text{5OHSal-4HBNH}_2$ povišenje temperature rezultiralo je nastankom smjese polimorfa α i β .

Reakcijom $[(\text{NBu}_4)_4(\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26})]$ kao polazne supstancije i H_2L u zakiseljenoj metanolnoj otopini, uz zagrijavanje, nastali su kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_n \cdot \text{MeOH}$ odnosno smjesa α i β polimorfa $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (slika D33). Čisti polimorf β uspješno je izoliran analognom reakcijom ali pri sniženoj temperaturi ($\sim -15^\circ\text{C}$).



Slika 103. Prikaz svih sintetskih puteva dobivanja mononuklearnih, dinuklearnih i polinuklearnih kompleksa te strukturnih transformacija u otopini.

Osim reakcija sinteze kompleksnih spojeva molibdena s derivatima 2,5-dihidroksibenzaldehida ispitivane su i reakcije transformacije mononuklearnih spojeva u čvrstom stanju. Kristalni uzorci kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (β) izloženi su acetonitrilu te je došlo do strukturne transformacije u polimere ($[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})]_n$ ili $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})]_n$), odnosno dimerne oblike ($[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ ili $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-4HBNH}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (slika D34).

Koordinacijski spojevi s 2,5-dihidroksibenzaldehidom slično se ponašaju kao s 5-metoksisalicilaldehidom osim što se može primijetiti veća raznolikost solvata. Takav utjecaj na krajnji produkt može se pripisati hidroksilnoj skupini hidrazona koja potječe od aldehidne podjedinice koja ostvaruje vodikove veze s molekulama otapala.

4.4.2.2. Karakterizacija supramolekulskih struktura s 2,5-dihidroksibenzaldehid i različitim hidrazidima

a) Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD)

Difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima određene su molekulske i kristalne strukture 10 koordinacijskih spojeva (tablica 17 i 18). Struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})]_n$ pretpostavljena je na temelju spektroskopske i termičke analize.

Tablica 17. Kristalografski podatci za $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (α i β)

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$	$[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (α)	$[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (β)
Empirijska formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{MoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{MoN}_3\text{O}_7$	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{MoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{MoN}_3\text{O}_7$	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{MoN}_3\text{O}_7$
M_r	415,21	447,25	415,21	461,28	461,28
T/K	170,15	170,15	170,15	170(2)	170(2)
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	7,22670(10)	9,36480(10)	7,98970(10)	9,51739(5)	9,80363(13)
$b/\text{Å}$	10,37450(10)	17,6120(2)	12,1979(2)	8,66885(5)	7,56235(9)
$c/\text{Å}$	20,2229(2)	10,69840(10)	16,0797(3)	21,73583(12)	23,4709(3)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	90	90
$\beta/^\circ$	99,6390(10)	93,0570(10)	99,432(2)	100,8075(5)	90,1439(13)
$\gamma/^\circ$	90	90	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	1494,77(3)	1762,01(3)	1545,90(4)	1761,501(17)	1740,09(4)
Z	4	4	4	4	4
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1,845	1,686	1,784	1,739	1,761
μ/mm^{-1}	7,549	6,494	7,299	6,517	6,597
$F(000)$	832,0	904,0	832,0	936,0	936,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,13 \times 0,06 \times 0,04$	$0,2 \times 0,104 \times 0,094$	$0,08 \times 0,06 \times 0,035$	$0,830 \times 0,740 \times 0,260$	$0,860 \times 0,752 \times 0,320$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)
2θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	8,87 do 155,63	9,68 do 155,34	9,15 do 155,38	8,28 do 155,47	7,53 do 155,70
Raspon indeksa refleksa	$-8 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 13, -25 \leq l \leq 25$	$-11 \leq h \leq 11, -22 \leq k \leq 22, -13 \leq l \leq 12$	$-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 15, -20 \leq l \leq 20$	$-12 \leq h \leq 12, -9 \leq k \leq 10, -27 \leq l \leq 27$	$-12 \leq h \leq 12, -9 \leq k \leq 7, -29 \leq l \leq 29$
Broj prikupljenih refleksa	27683	20104	16781	39590	23292

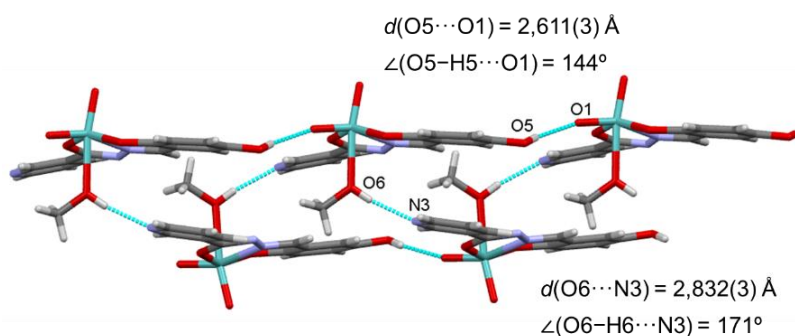
Broj neovisnih refleksa	3178 [$R_{\text{int}} = 0,0301$, $R_{\text{sigma}} = 0,0172$]	3747 [$R_{\text{int}} = 0,0393$, $R_{\text{sigma}} = 0,0293$]	3282 [$R_{\text{int}} = 0,0484$, $R_{\text{sigma}} = 0,0365$]	3737 [$R_{\text{int}} = 0,0556$, $R_{\text{sigma}} = 0,0230$]	3657 [$R_{\text{int}} = 0,0877$, $R_{\text{sigma}} = 0,0436$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	3178/0/221	3747/3/242	3282/3/222	3737/3/253	3657/3/252
Prikladnost modela na F^2	1,112	1,083	1,123	1,080	1,059
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0252$, $wR_2 = 0,0646$	$R_I = 0,0378$, $wR_2 = 0,1029$	$R_I = 0,0480$, $wR_2 = 0,1394$	$R_I = 0,0240$, $wR_2 = 0,0661$	$R_I = 0,0458$, $wR_2 = 0,1076$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_I = 0,0257$, $wR_2 = 0,0648$	$R_I = 0,0398$, $wR_2 = 0,1040$	$R_I = 0,0517$, $wR_2 = 0,1412$	$R_I = 0,0246$, $wR_2 = 0,0665$	$R_I = 0,0513$, $wR_2 = 0,1103$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$	0,68/-0,49	0,90/-0,78	1,59/-0,71	0,58/-0,53	0,76/-1,16

Tablica 18. Kristalografski podatci za $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{MeOH}$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_n \cdot \text{MeOH}$, $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ i $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-4HBNH}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Spoj	$[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{MeOH}$	$[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_n \cdot \text{MeOH}$	$[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})]_n$	$[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_2$	$[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Empirijska formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{MoN}_3\text{O}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{MoN}_3\text{O}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_7$
M_r	429,24	429,24	383,17	397,20	433,23
T/K	170(2)	170(2)	169,99(10)	170(2)	170,15
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	rompski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	Cc	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	8,34770(10)	17,26950(10)	8,94345(9)	11,43660(10)	19,7283(4)
$b/\text{Å}$	9,69170(10)	13,61870(10)	11,92894(10)	7,72280(10)	11,6895(2)
$c/\text{Å}$	18,6746(2)	6,93600(10)	12,18157(11)	15,5848(2)	6,72830(10)
α°	90	90	90	90	90
β°	89,9620(10)	94,8160(10)	90	97,5760(10)	91,674(2)
γ°	90	90	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	1510,84(3)	1625,51(3)	1299,60(2)	1364,47(3)	1550,98(5)
Z	4	4	4	4	4
$\rho_{\text{teor}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1,887	1,754	1,958	1,934	1,855
μ/mm^{-1}	7,493	6,964	8,561	8,180	7,354
$F(000)$	864,0	864,0	760,0	792,0	872,0
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,098 \times 0,051 \times 0,021$	$0,710 \times 0,140 \times 0,110$	$0,143 \times 0,082 \times 0,034$	$0,065 \times 0,058 \times 0,045$	$0,071 \times 0,048 \times 0,051$
Zračenje	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)

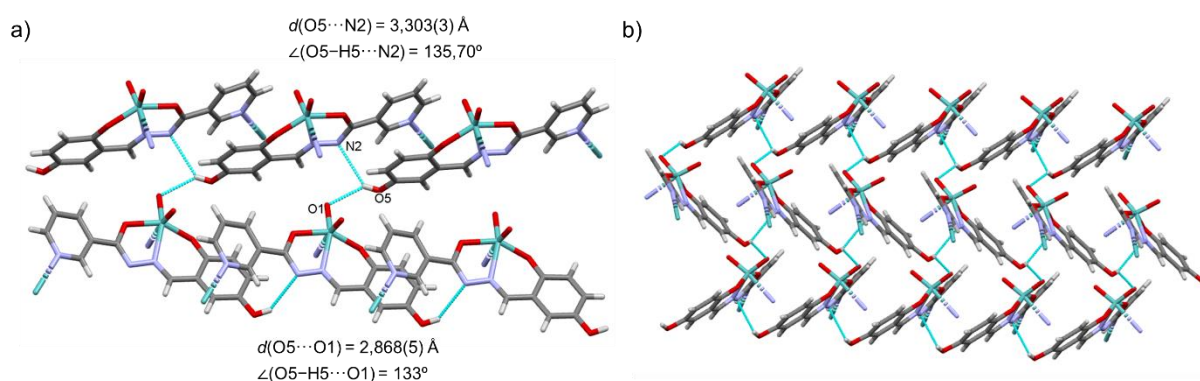
2 θ raspon prikupljanja refleksa/ $^{\circ}$	10,28 do 155,51	8,28 do 155,25	10,38 do 155,24	7,80 do 156,02	8,79 do 155,24
Raspon indeksa refleksa	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -23 \leq l \leq 21$	$-21 \leq h \leq 21, -17 \leq k \leq 17, -8 \leq l \leq 8$	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 12, -15 \leq l \leq 15$	$-14 \leq h \leq 7, -9 \leq k \leq 9, -19 \leq l \leq 19$	$-24 \leq h \leq 24, -14 \leq k \leq 14, -8 \leq l \leq 8$
Broj prikupljenih refleksa	8786	13104	12516	13324	5423
Broj neovisnih refleksa	2980 [$R_{\text{int}} = 0,0391, R_{\text{sigma}} = 0,0408$]	3159 [$R_{\text{int}} = 0,0563, R_{\text{sigma}} = 0,0363$]	2768 [$R_{\text{int}} = 0,0411, R_{\text{sigma}} = 0,0341$]	2880 [$R_{\text{int}} = 0,0360, R_{\text{sigma}} = 0,0298$]	5423 [$R_{\text{int}} = 0,0360, R_{\text{sigma}} = 0,0201$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	2980/0/231	3159/2/230	2768/0/201	2880/0/210	5423/2/234
Prikladnost modela na F^2	1,069	1,037	1,078	1,139	1,074
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0282, wR_2 = 0,0712$	$R_1 = 0,0834, wR_2 = 0,2027$	$R_1 = 0,0251, wR_2 = 0,0630$	$R_1 = 0,0287, wR_2 = 0,0770$	$R_1 = 0,0589, wR_2 = 0,1632$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0,0304, wR_2 = 0,0729$	$R_1 = 0,0834, wR_2 = 0,2028$	$R_1 = 0,0256, wR_2 = 0,0633$	$R_1 = 0,0305, wR_2 = 0,0781$	$R_1 = 0,0630, wR_2 = 0,1725$
Najveći max/min u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$	0,79/-0,79	1,04/-1,44	0,47/-0,67	0,70/-0,77	1,81/-0,52
Flackov parametar		0,00(2)	-0,009(7)		

U svim priređenim kompleksima koordinacijska geometrija oko molibdena(VI) je deformirani oktaedar. Na *cis*-dioksomolibdensku jezgru MoO_2^{2+} ligand je vezan tridentatno u L^{2-} formi. U mononuklearnim kompleksima dodatno je vezan metanol na šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI). Proučavajući strukturu mononuklearnog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})(\text{MeOH})]$ (slika 104) uočeno je da se lanci međusobno povezuju preko hidrosilne skupine i terminalnog kisikovoga atoma drugog monomera. Susjedni lanci se dalje međusobno povezuju preko molekule metanola i atoma dušika piridinskog prstena. Dodatno, susjedni lanci su povezani π -interakcijama između fenilnog i piridinskog prstena.



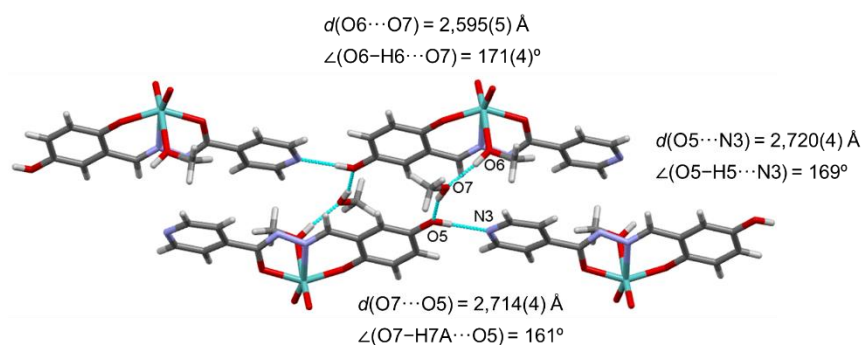
Slika 104. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})(\text{MeOH})]$.

Strukturna transformacija monomera $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})(\text{MeOH})]$ u suhom acetonitrilu rezultirala je nastankom koordinacijskog polimera $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})]_n$. Transformacija je ukazala na iznimnu važnost OH supstituenata liganda na konačni produkt. Hidroksilna skupina aldehidne podjedinice hidrazona sudjeluje kao bifurkirani donor vodikove veze s terminalnim kisikovim atomom jednog kompleksa i dušikovim atomom hidrazona drugog kompleksa tvoreći tako supramolekulsku 3D mrežu (slika 105). Monomeri unutar 1D lanca međusobno se stabiliziraju i π -interakcijama između fenilnog i piridinskog prstena.



Slika 105. Prikaz vodikovih veza u: a) $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})]_n$ i b) slaganje u supramolekulsku 3D mrežu.

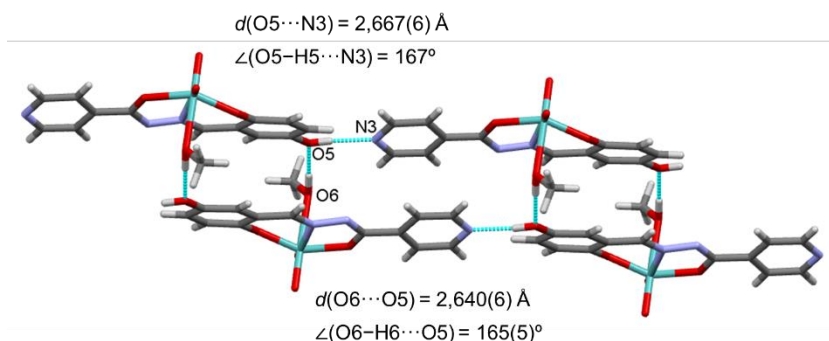
U mononuklearnom kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ molekule se međusobno povezuju u beskonačne supramolekulske 1D lance preko vodikove veze koje ostvaruju dušikov atom piridinskog prstena i hidroksilna skupina aldehidne podjedinice hidrazona. Lanci su međusobno povezuju preko molekule metanola u kristalnoj rešetci koja ostvaruje vodikove veze s OH supstituentom liganda (slika 106).



Slika 106. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$.

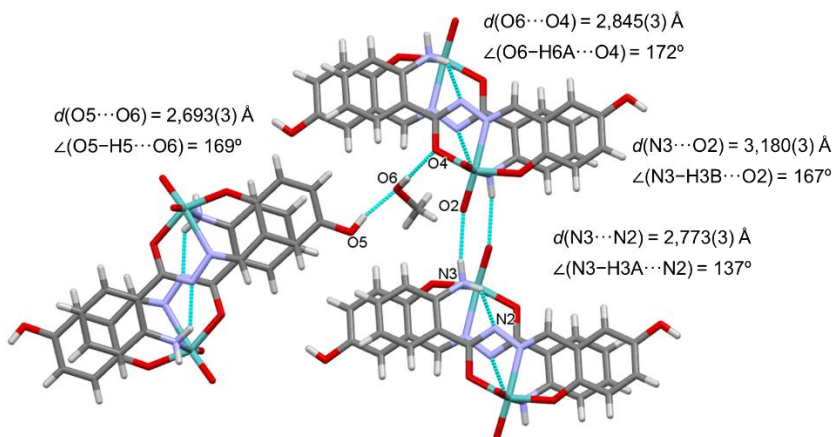
Analogni način povezivanja vodikovim vezama pojavljuje se i kod nesolvatiranog mononuklearnog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})]$ međutim dva beskonačna 1D lanca

se međusobno povezuju direktno preko koordiniranog metanola, a ne preko kristalizacijskog otapala kao što je to slučaj u prethodnom primjeru (slika 107).



Slika 107. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})]$.

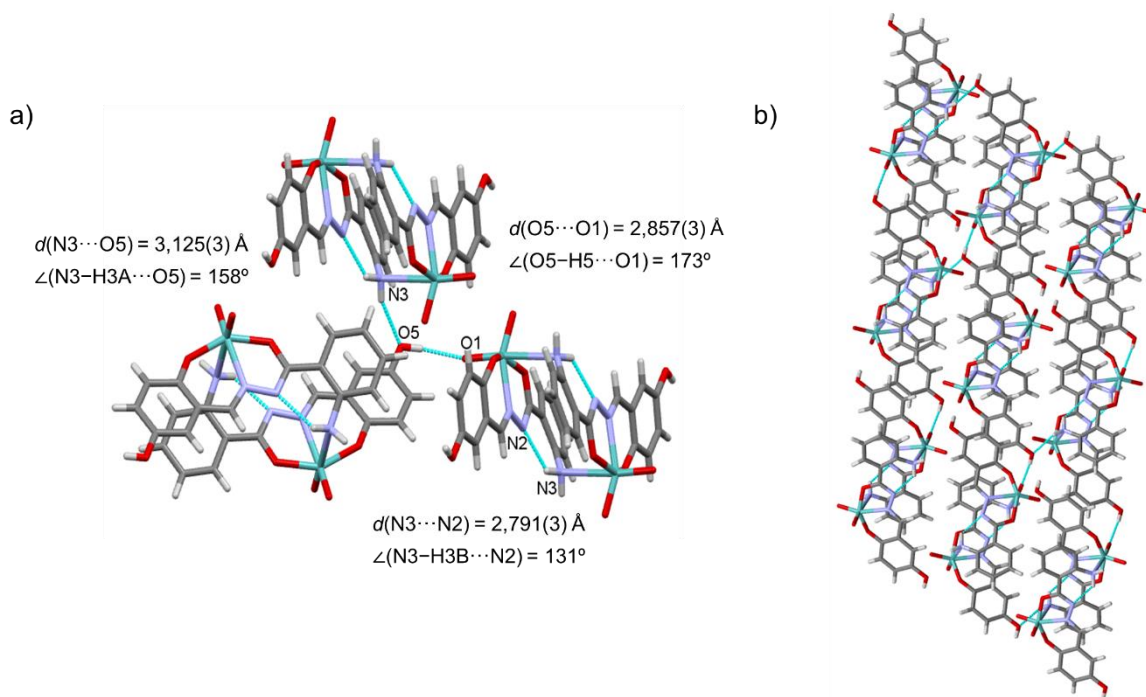
Molekulska i kristalna struktura određena je cikličkom dimeru $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (slika 108). Dimeri se međusobno povezuju vodikovim vezama koje ostvaruju između terminalnog kisikovog atoma i dušikovog atoma amino skupine tvoreći tako beskonačni 1D lanac. Unutar dimera nalazi se intramolekulska vodikova veza ($\text{N3-H3A}\cdots\text{N2}$). Zatim se 1D lanac cikličkih dimera povezuje vodikovim vezama u beskonačnu 2D mrežu preko kristalizacijskog metanola ($\text{O6-H6A}\cdots\text{O4}$ i $\text{O5-H5}\cdots\text{O6}$).



Slika 108. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{MeOH}$.

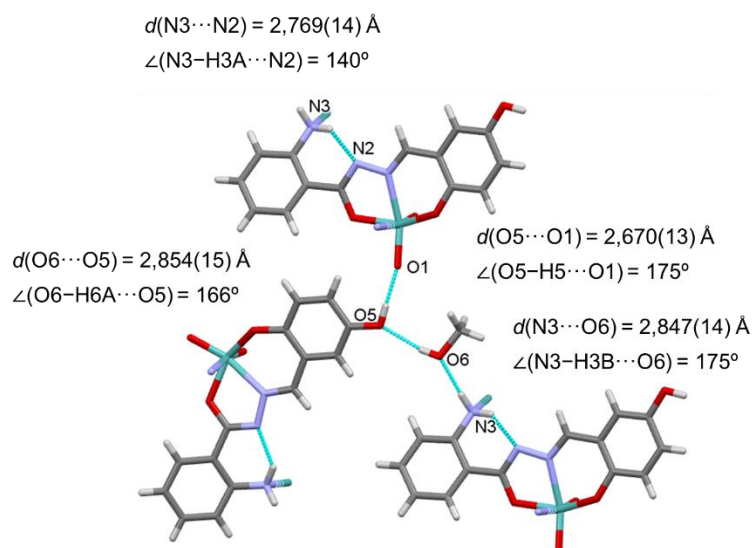
Strukturna transformacija cikličkog dimera $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ u acetonitrilu rezultirala je nastankom ne solvatiranog dimera $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$. Dimeri se u jednom smjeru povezuju vodikovim vezama preko OH skupine aldehidne podjedinice i terminalnog kisikovog atoma. Beskonačni 1D lanci se međusobno povezuju vodikovim vezama preko hidroksilne skupine i atom dušika amino skupine tvoreći beskonačnu

2D mrežu. Unutar dimernih struktura također je prisutna intramolekulska vodikova veza (N3–H3B···N2) (slika 109a i b).



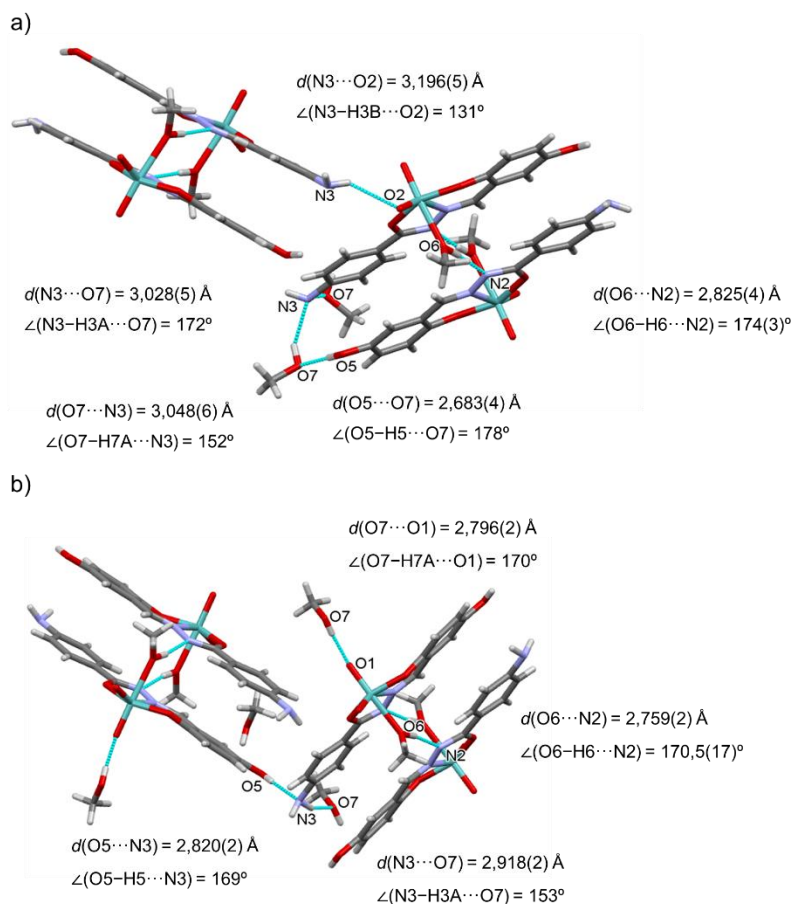
Slika 109. Prikaz vodikovih veza u: a) $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ i b) pakiranje duž osi *b*.

Provođenjem reakcije s $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i $\text{H}_2\text{5OHSal-2HBNH}_2$ uz refluks dobiven je polinuklearni spoj $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_n \cdot \text{MeOH}$ kojem je određena kristalna i molekulska struktura. Monomerne jedinice povezane su u polimer na način da se atom dušika amino skupine koordinira na atom molibdena drugog monomera. Unutar monomernih jedinica prisutna je intramolekulska vodikova veza (N3–H3B···N2). Polimerni lanci se povezuju u supramolekulsku 3D mrežu vodikovim vezama koje su naznačene na slici 110.



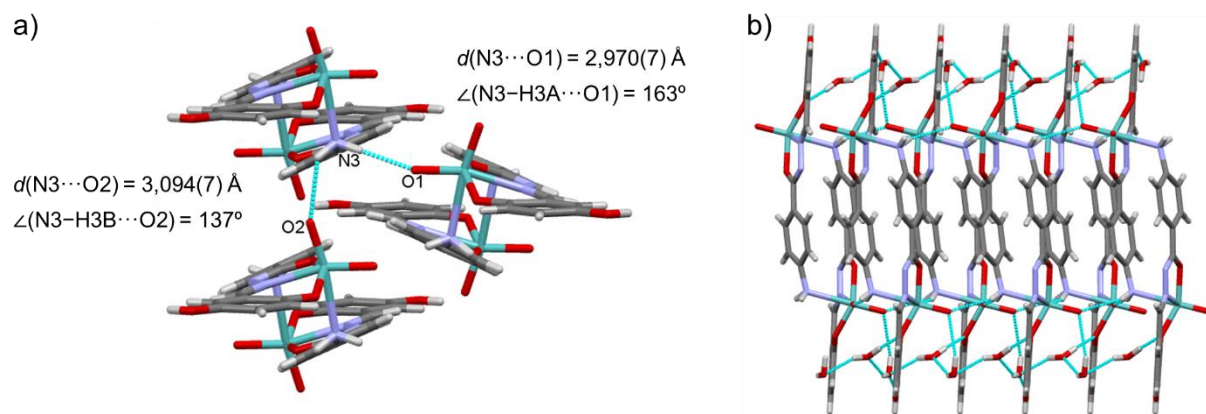
Slika 110. Prikaz vodikovih veza u spoju $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_n \cdot \text{MeOH}$.

U mononuklearnim kompleksima $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (α i β) monomerne jedinice povezuju se vodikovim vezama u supramolekulske dimere preko koordinirane molekule metanola i atoma dušika hidrazonskog liganda (slika 111). U β polimorfu dvije monomerne jedinice su dodatno stabilizirane preko kristalizacijske molekule metanola. Nadalje, dimeri se povezuju vodikovim vezama u cik-cak lanac preko terminalnog kisikovog atoma i atoma dušika amino skupine. U α polimorfu dimeri se također povezuju u cik-cak lanace ali preko atoma dušika amino skupine i preko OH skupine aldehidne podjedinice.



Slika 111. Prikaz vodikovih veza u: a) $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ (β) i b) $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ (α).

Strukturnom transformacijom u acetonitrilnoj otopini kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ (β) dobiven je ciklički dimer $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kod kojeg šesto koordinacijsko mjesto na metalnom centru zauzima atom dušika amino skupine. Dimeri se međusobno povezuju vodikovim vezama preko terminalnih kisikovih atoma i atoma dušika amino skupine koji sudjeluje kao bifurkirani donor vodikove veze. Dalje se povezuju preko kristalizacijskih molekula vode tvoreći tako supramolekulsku 3D mrežu (slika 112).



Slika 112. a) prikaz vodikovih veza u cikličkom dimeru $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (kristalizacijske molekule vode uklonjene radi jednostavnijeg prikaza) i b) prikaz pakiranja duž os b .

b) Termogravimetrijska analiza (TG), infracrvena spektroskopija (ATR-IR) i difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Termogravimetrijska analiza mononuklearnih kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})]$ (slika D35a) pokazala je da se njihov raspad odvija u dva koraka. U prvom koraku dolazi do izlaženja metanola oko $150\text{ }^\circ\text{C}$, dok u drugom koraku dolazi do raspada liganda s početnom temperaturom oko $265\text{ }^\circ\text{C}$. Za termičku analizu solvatiranih mononuklearnih kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ (α i β) (slika D35b), kao i solvatiranog polimera $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_n\cdot\text{MeOH}$ i solvatiranih dinuklearnih kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2\cdot 2\text{MeOH}$ i $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ uzorke je bilo potrebno čuvati u frizeru pri $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Njihov raspad započinje pri nižim temperaturama. U prvom koraku dolazi do izlaženja koordinirane i solvatirane molekule metanole pri temperaturama od oko $50\text{ }^\circ\text{C}$. Raspad liganda za svih šest kompleksa započinje oko $250\text{ }^\circ\text{C}$. Termička razgradnja polinuklearnih kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})]_n$ i $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})]_n$, odnosno dinuklearnog kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ (slika D35c) odvija se u jednom koraku koji odgovara raspadu liganda pri temperaturi oko $250\text{ }^\circ\text{C}$.

U infracrvenim spektrima svih dobivenih spojeva (slika D36) pojavljuje se intenzivna vrpca u rasponu od 908 cm^{-1} – 937 cm^{-1} koja je karakteristična za Mo=O istezanje $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ jezgre. Također, u svim kompleksima ligand je koordiniran u L^{2-} formi te se u ATR-IR spektrima pojavljuju vrpce u području od 1600 cm^{-1} do 1620 cm^{-1} koje odgovaraju C=N istezanju te vrpce u području od 1315 cm^{-1} do 1335 cm^{-1} koja odgovaraju C–O istezanju. Dodatno kod kompleksa s ligandima $\text{H}_2\text{5OHSal-2HBNH}_2$ ili $\text{H}_2\text{5OHSal-4HBNH}_2$ pojavljuje se vrpce koje odgovaraju N–H istezanju u rasponu od 3484 cm^{-1} – 3210 cm^{-1} . Kod mononuklearnih spojeva analizom infracrvenog spektra pojavljuje se dodatna vrpca koja se može pripisati koordiniranom metanolu na metalni centar, (O=Mo–O_{MeOH}) oko 900 cm^{-1} .

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji korišteni su polidentatni hidrazonski *N,O*-donorski ligandi. Sintetizirani su reakcijama kondenzacije aromatskih aldehida i različitih aromatskih hidrazida u svrhu podešavanja strukturnih karakteristika i funkcionalnosti hidrazona. Elektronska i donorska svojstva izonikotin- i nikotinhidrazonskih te 2- i 4-aminobenzhidrazonskih liganada podešavana su uvođenjem različitih supstituenata ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$).

U prvom dijelu korišteni su nikotinhidrazonski ligandi, te su opisane sinteze u svrhu pripreme diskretnih i metalocikličkih spojeva, te koordinacijskih polimera. Njihovo nastajanje može se kontrolirati temperaturom reakcijske smjese, koncentracijom otopine ili polarnošću otapala. Sintetizirana su tri koordinacijska polimera ($[\text{MoO}_2(\text{SalNH})_n]$, $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})_n]$ i $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})_n]$), dva mononuklearna spoja ($[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{HSalNH})(\text{MeOH})\text{Cl}]$) i jedan ciklički tetramer ($[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})_4 \cdot 0,5\text{MeCN}]$) kojima je određena molekulska i kristalna struktura difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku. Osim otopinske sinteze provedene su i reakcije u čvrstom stanju izlaganjem kristala parama otapala, te termički inducirane transformacije. Pokazano je da se takve reakcije događaju samo ako su reagirajuće skupine međusobno blizu i u povoljnoj orijentaciji molekula u kristalnoj rešetci. Transformacije su dodatno potpomognute međumolekulskim interakcijama, a posebice vodikovim vezama. Osim toga, isključivo nastajanje koordinacijskog polimera termički induciranim reakcijama u čvrstom stanju u skladu je s tendencijom njegovog nastajanja pri visokim koncentracijama građevnih jedinica. Katalitička istraživanja pokazala su da je tetranuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})_4 \cdot 0,5\text{MeCN}]$ najaktivniji i najselektivniji katalizator, što je povezano s njegovom molekulskom strukturom.

U drugom dijelu korišteni su izonikotinhidrazonski ligandi, te su opisane sinteze pripreve soli $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClA}$), solvata $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{X} \cdot \text{D}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{D} = \text{MeOH}$ ili MeCN) kokristala ($[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})\text{X} \cdot 0,5\text{VA}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.) i neutralnih kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]$, $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]_n$. Izbor otapala i temperature reakcije imao je važnu ulogu u nastajanju novih koordinacijskih spojeva. Istražene su reakcije u čvrstom stanju, uranjanjem kristala u suhi acetonitril što je rezultiralo zamjenom molekule metanola halogenidom. Ove

promjene u koordinacijskoj sferi molibdena rezultirale su značajnom promjenom boje. Prema rezultatima može se zaključiti da je tendencija koordinacije aniona na Mo(VI) najviše izražena kod klorida, a smanjuje se redom $\text{Cl} > \text{Br} > \text{XA}$. Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura triju polimorfa $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α , β i γ), jednog koordinacijskog polimera $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})]_n$ i četiri soli $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ i MeOSO_3) s ligandom $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$. Također je istražena strukturna transformacija potaknuta parama polarnih otapala gdje je iz mononuklearnog kompleksa nastao koordinacijski polimer. To je objašnjeno relativno kratkim udaljenostima između izonikotinoilnog atoma dušika i atoma molibdena susjedne molekule. Osim toga, kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α i γ) transformiraju se u prisutnosti vodene pare u odgovarajuće polimorfe spoja $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]$ (α i γ), a u slučaju α forme i uz očuvanje jediničnog kristala. Deprotonacijom soli $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{X}$ dobiveni su različiti polimorfi $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α i γ). Zanimljiva je sličnost motiva pakiranja soli gdje je anion $\text{X} = \text{Cl}$ i Br i kompleksa α , kao i sličnost pakiranja soli s anionom $\text{X} = \text{NO}_3$ i MeOSO_3 u odnosu na strukturu polimorfa γ . Može se zaključiti da su soli poslužile kao templatni za kristalizaciju odgovarajućeg polimorfa. S mononuklearnim kompleksima oba liganda napravljene su reakcije transmetalacije uz uspješnu kristalizaciju novih spojeva cikličkog tetramera $[\text{VO}(\text{3OMeSIH})(\text{MeO})]_4$ i dinuklearnog spoja $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\mu\text{-O})\text{VO}(\text{H}_4\text{OMeSIH})]$.

U trećem dijelu sintetizirano je i okarakterizirano 15 novih organsko-anorganskih polioksometalatnih hibrida. POM hibridi s Lindqvistovim anionom mogu se podijeliti na $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{D})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ($\text{D} = \text{otapalo}$), $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\text{HL})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ i $\{[\text{MoO}_2(\text{HL})]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}\}$, dok su se s β -oktamolibdatnim anionom dobile vrste $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{D})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ i asimetrični oktamolibdatni hibrid $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})][\text{MoO}_2(\text{HL})\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$. Podešavanje uvjeta reakcije ključan je faktor u nastajanju različitih POM-ova. Jedan od faktora za koje je utvrđeno da utječe na nastajanje različitih hibrida su vrijeme reakcije i stupanj vlažnosti otapala. Najbolji rezultati ostvareni su u reakcijama u zakiseljenim otopinama acetonitrila ili acetona. Gotovo sve reakcije dale su nestabilne solvate, te su stabilnije vrste $\{[\text{MoO}_2(\text{HL})]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}\}$ uspješno dobivene termički induciranim reakcijama.

U zadnjem dijelu sintetizirano je 14 novih metalosupramolekulskih spojeva temeljenih na različitim supstituentima i hidrazidnim komponentama ligandima. Otopinskom sintezom,

ovisno o otapalu, uspješno su sintetizirani polinuklearni ($[\text{MoO}_2(\text{L})_n]$), dinuklearni ($[\text{MoO}_2(\text{L})_2]$) i mononuklearni kompleksi ($[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$). Koordinacijski spojevi s 2,5-dihidroksibenzaldehidom slično se ponašaju kao s 5-metoksisalicilaldehidom osim što se može primijetiti veća zastupljenost solvata. Takav utjecaj na krajnji produkt može se pripisati hidroksilnoj skupini hidrazona koja potječe od aldehidne podjedinice koja ostvaruje vodikove veze s molekulama otapala. U svim dobivenim kompleksima ligand se nalazi u dvostruko deprotoniranoj formi i koordiniran je na metalni centar tridentatno s *O,N,O* donornim atomima. Strukturnom transformacijom koordinacijskih spojeva s izonikotin- i nikotinhidrazonskim ligandima u acetonskoj ili acetonitrilnoj otopini, gubitkom molekule metanola, kao krajnji produkti dobiveni su koordinacijski polimeri što se moglo i pretpostaviti na temelju sličnosti u pakiranju. Za razliku od toga, mononuklearni kompleksi s 2- i 4-aminobeznhidrazonskim ligandima, koji se vodikovim vezama povezuju u dimere, strukturnom transformacijom, kao krajnje produkte daju cikličke dimere.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Å – angstrom (10^{-10} m)

ATR – metodom prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance*)

acac – pentan-2,4-dionato

dmf – dimetilformamid

DSC – razlikovno pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*)

Et₃N – trietilaminom

HepG2 – hepatocelularni karcinom

H₂ClA – kloranilinska kiselina (2,5-dikloro-3,6-dihidroksibenzokinon)

H₂BrA – bromanilinska kiselina (2,5-dibromo-3,6-dihidroksibenzokinon)

H₂SalNH – salicilaldehid nikotinoilhidrazon

H₂3OMeSalNH – 3-metoksisalicilaldehid nikotinoilhidrazon

H₂3OMeSIH – 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazon

H₂4OMeSalNH – 4-metoksisalicilaldehid nikotinoilhidrazon

H₂4OMeSIH – 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazon

H₂5OHSalNH – 2,5-dihidroksibenzaldehid nikotinoilhidrazon

H₂5OHSIH – 2,5-dihidroksibenzaldehid izonikotinoilhidrazon

H₂5OHSal-2HBNH₂ – 2,5-dihidroksibenzaldehid 2-aminobenzhidrazon

H₂5OHSal-4HBNH₂ – 2,5-dihidroksibenzaldehid 4-aminobenzhidrazon

H₂5OMeSalNH – 5-metoksisalicilaldehid nikotinoilhidrazon

H₂5OMeSIH – 5-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazon

H₂5OMeSal-2HBNH₂ – 5-metoksisalicilaldehid 2-aminobenzhidrazon

H₂5OMeSal-4HBNH₂ – 5-metoksisalicilaldehid 4-aminobenzhidrazon

IC₅₀ – (engl. half-maximal inhibitory concentration),

LAG – mehanokemijska sinteza

MOF – metalo-organske mreže

NMR – nuklearna magnetska rezonanca

POM – polioksometalati

PXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*)

SCC – supramolekulski koordinacijski kompleksi

SCSC – engl. *single-crystal-to-single-crystal*

SCXRD – difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (engl. *single crystal X-ray diffraction*)

TBHP – *tert*-butil hidroperoksida

TG – termogravimetrijska analiza

UV-Vis – ultra ljubičasto-vidljivo

VA – *o*-vanillin azine

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. T.R. Cook, Y.-R. Zheng, P.J. Stang, *Chem. Rev.* **113** (2013) 734–777.
2. R. Chakrabarty, P.S. Mukherjee, P.J. Stang, *Chem. Rev.* **111** (2011) 6810–6918.
3. T.M. Ross, B. Moubaraki, S.M. Neville, S.R. Batten, K.S. Murray, *Dalt. Trans.* **41** (2012) 1512–1523.
4. C. Faulmann, P.Á. Szilágyi, K. Jacob, J. Chahine, L. Valade, *New J. Chem.* **33** (2009) 1268.
5. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chemie Int. Ed.* **43** (2004) 2334–2375.
6. B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **101** (2001) 1629–1658.
7. F. Würthner, C. C. You, C.R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 133–146.
8. K.D. Demadis, M. Papadaki, M.A.G. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, Y. Sanakis, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 357–364.
9. P. Mahata, A. Sundaresan, S. Natarajan, *Chem. Commun.* (2007) 4471.
10. K. Biradha, R. Santra, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 950–967.
11. J.J. Vittal, H.S. Quah, *Coord. Chem. Rev.* **342** (2017) 1–18.
12. A. V. Anyushin, A. Kondinski, T.N. Parac-Vogt, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 382–432.
13. M. Ammam, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 6291.
14. D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chemie Int. Ed.* **49** (2010) 1736–1758.
15. E. Ahmed, M. Ruck, *Angew. Chemie Int. Ed.* **51** (2012) 308–309.
16. X. Wang, S. Zhang, X. Wang, G. Liu, H. Lin, H. Zhang, *Dalt. Trans.* **46** (2017) 16580–16588.
17. J.J. Vittal, *Coord. Chem. Rev.* **251** (2007) 1781–1795.
18. I.J. Vitórica-Yrezábal, S. Libri, J.R. Loader, G. Mínguez Espallargas, M. Hippler, A.J. Fletcher, S.P. Thompson, J.E. Warren, D. Musumeci, M.D. Ward, L. Brammer, *Chem. - A Eur. J.* **21** (2015) 8799–8811.
19. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963.
20. R. Lazny, A. Nodzevska, *Chem. Rev.* **110** (2010) 1386–1434.
21. J.-M. Lehn, *Angew. Chemie Int. Ed.* **52** (2013) 2836–2850.
22. P. Vicini, M. Incerti, I.A. Doytchinova, P. La Colla, B. Busonera, R. Loddo, *Eur. J. Med. Chem.* **41** (2006) 624–632.

23. S. Rollas, S. Küçükgül, *Molecules* **12** (2007) 1910–1939.
24. S.K.S. L. Mitu, N.A.M. Farook, S.A. Iqbal, N. Raman, M. Imran, *Electron. J. Chem.* **7** (2010) 227–233.
25. K.S. Abou-Melha, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **70** (2008) 162–170.
26. C.F. Da Costa, A.C. Pinheiro, M. V. De Almeida, M.C.S. Lourenço, M.V.N. De Souza, *Chem. Biol. Drug Des.* **79** (2012) 216–222.
27. P. Vicini, M. Incerti, P. La Colla, R. Loddo, *Eur. J. Med. Chem.* **44** (2009) 1801–1807.
28. M.E. Acosta, L. Gotopo, N. Gamboa, J.R. Rodrigues, G.C. Henriques, G. Cabrera, A.H. Romero, *ACS Omega* **7** (2022) 7499–7514.
29. W.W. Wardakhan, E.-S. Nahed Nasser Eid, R.M. Mohareb, *Acta Pharm.* **63** (2013) 45–57.
30. V. Vrdoljak, G. Pavlović, T. Hrenar, M. Rubčić, P. Siega, R. Dreos, M. Cindrić, *RSC Adv.* **5** (2015) 104870–104883.
31. N. Galić, A. Dijanošić, D. Kontrec, S. Miljanić, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **95** (2012) 347–353.
32. N. Galić, I. Brođanac, D. Kontrec, S. Miljanić, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **107** (2013) 263–270.
33. M.N. Chaur, D. Collado, J.-M. Lehn, *Chem. - A Eur. J.* **17** (2011) 248–258.
34. S.M. Landge, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 18269–18271.
35. D. Matoga, J. Szklarzewicz, K. Stadnicka, M.S. Shongwe, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 9042–9044.
36. Y. Wu, J. He, S. Wang, L. Zou, X. Wu, *Inorganica Chim. Acta* **458** (2017) 218–223.
37. K. Fischer, G.G. Barbier, H.-J. Hecht, R.R. Mendel, W.H. Campbell, G. Schwarz, *Plant Cell* **17** (2005) 1167–1179.
38. M. Cindrić, G. Galin, D. Matković-Čalogović, P. Novak, T. Hrenar, I. Ljubić, T.K. Novak, *Polyhedron* **28** (2009) 562–568.
39. V. Vrdoljak, I. Đilović, M. Cindrić, D. Matković-Čalogović, N. Strukan, A. Gojmerac-Ivšić, P. Novak, *Polyhedron* **28** (2009) 959–965.
40. M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, T. Kajfež, B. Kamenar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2113–2117.
41. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Hrenar, R. Dreos, P. Siega,

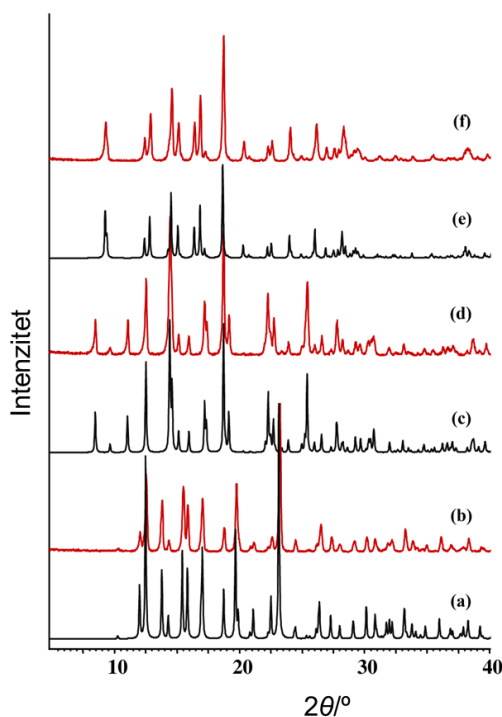
- Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 3773–3784.
42. C. Janiak, *Dalt. Trans.* (2003) 2781.
43. A.N. Khlobystov, A.J. Blake, N.R. Champness, D.A. Lemenovskii, A.G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **222** (2001) 155–192.
44. A.J. Blake, N.R. Brooks, N.R. Champness, M. Crew, L.R. Hanton, P. Hubberstey, S. Parsons, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1999) 2813–2817.
45. S.A. Barnett, N.R. Champness, *Coord. Chem. Rev.* **246** (2003) 145–168.
46. A.Y. Robin, K.M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 2127–2157.
47. K.M. Fromm, *Angew. Chemie Int. Ed.* **48** (2009) 4890–4891.
48. S. Banfi, L. Carlucci, E. Caruso, G. Ciani, D.M. Proserpio, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2002) 2714–2721.
49. J.Y. Lu, A.M. Babb, *Chem. Commun.* (2002) 1340–1341.
50. K. Takaoka, M. Kawano, M. Tominaga, M. Fujita, *Angew. Chemie* **117** (2005) 2189–2192.
51. J. Keggin, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **144** (1934) 75–100.
52. J.F. Keggin, *Nature* **132** (1933) 351–351.
53. M. Hutin, M.H. Rosnes, D.-L. Long, L. Cronin, in: *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier, 2013, pp. 241–269.
54. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, R. Dreos, P. Siega, C. Tavagnacco, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 1373–1382.
55. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, J. Pisk, *CrystEngComm* **13** (2011) 4382.
56. M. Ghorbanloo, R. Bikas, G. Małecki, *Inorganica Chim. Acta* **445** (2016) 8–16.
57. E. Topić, I. Landripet, M. Duguin, J. Pisk, I. Đilović, V. Vrdoljak, M. Rubčić, *New J. Chem.* **44** (2020) 13357–13367.
58. M.H. Rosnes, C. Yvon, D.-L. Long, L. Cronin, *Dalt. Trans.* **41** (2012) 10071.
59. STARE Evaluation Software Version 16.30; Mettler–Toledo, GmbH, (2020).
60. OMNIC 9; Version 9.9.471, (2018).
61. Spectrum; Version 10.42.279; PerkinElmer, (2014).
62. CrysAlisPro Software System, Version 1.171.38.41; Rigaku Oxford Diffraction, (2015).

63. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112–122.
64. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71** (2015) 3–8.
65. A.L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **65** (2009) 148–155.
66. C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466–470.
67. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
68. V. Vrdoljak, M. Mandarić, T. Hrenar, I. Đilović, J. Pisk, G. Pavlović, M. Cindrić, D. Agustin, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 3000–3011.
69. M. Mandarić, B. Prugovečki, D. Cvijanović, J.P. Vuković, J. Lovrić, M. Skočibušić, R. Odžak, M. Cindrić, V. Vrdoljak, *CrystEngComm* **21** (2019) 6281–6292.
70. M. Mandarić, B. Prugovečki, I. Kekez, D. Musija, J. Parlov Vuković, M. Cindrić, V. Vrdoljak, *Crystals* **12** (2022) 443.
71. G.J.J. Chen, J.W. McDonald, W.E. Newton, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2612–2615.
72. F.J. Arnáiz, R. Aguado, M.R. Pedrosa, J. Mahía, M.A. Maestro, *Polyhedron* **21** (2002) 1635–1642.
73. R.L. Graham, L.G. Hepler, *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 723–724.
74. J. Fuchs, H. Hartl, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **15** (1976) 375–376.
75. J. Pisk, T. Hrenar, M. Rubčić, G. Pavlović, V. Damjanović, J. Lovrić, M. Cindrić, V. Vrdoljak, *CrystEngComm* **20** (2018) 1804–1817.
76. H. Kargar, R. Kia, M. Akkurt, O. Büyükgüngör, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **66** (2010) o2982–o2982.
77. V.B. Kurteva, S.P. Simeonov, M. Stoilova-Disheva, *Pharmacol. & Pharm.* **02** (2011) 1–9.
78. H. Kargar, R. Kia, M.N. Tahir, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **68** (2012) o2321–o2322.
79. M. Mandarić, Strukturna raznolikost kompleksnih spojeva molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
80. W.-X. Xu, Y.-M. Yuan, W.-H. Li, *J. Coord. Chem.* **66** (2013) 2726–2735.
81. Y. Lei, C. Fu, *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **41** (2011) 704–709.
82. S. Alghool, C. Slobodnick, *Polyhedron* **67** (2014) 11–18.

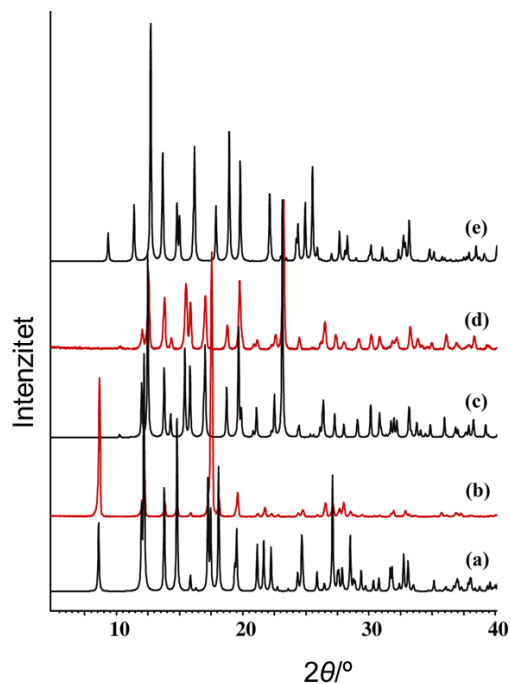
83. R. Bikas, V. Lippolis, N. Noshiranzadeh, H. Farzaneh-Bonab, A.J. Blake, M. Siczek, H. Hosseini-Monfared, T. Lis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017** (2017) 999–1006.
84. J. Hajduković, Strukturna raznolikost kompleksnih spojeva vanadija(V) s hidrazonskim ligandima, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
85. T. Mosmann, *J. Immunol. Methods* **65** (1983) 55–63.
86. G. Malich, B. Markovic, C. Winder, *Toxicology* **124** (1997) 179–192.
87. C.A. Beevers, *Acta Crystallogr.* **15** (1962) 622–623.
88. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, I. Primožič, T. Hrenar, D. Cvijanović, J. Parlov Vuković, R. Odžak, M. Skočibušić, S. Prugovečki, J. Lovrić, D. Matković-Čalogović, M. Cindrić, *New J. Chem.* **42** (2018) 11697–11707.

§ 8. DODATAK

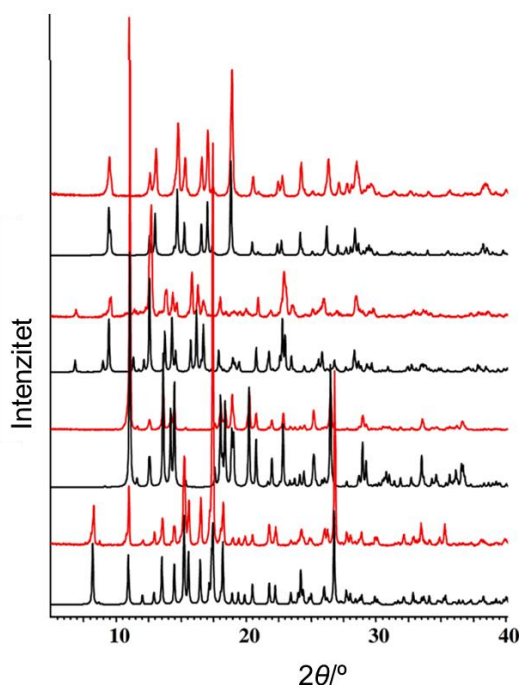
8.1. Dizajn, sinteza, karakterizacija i strukturne transformacije diskretnih i metalocikličkih spojeva te koordinacijskih polimera s nikotinhidrazonskim ligandima



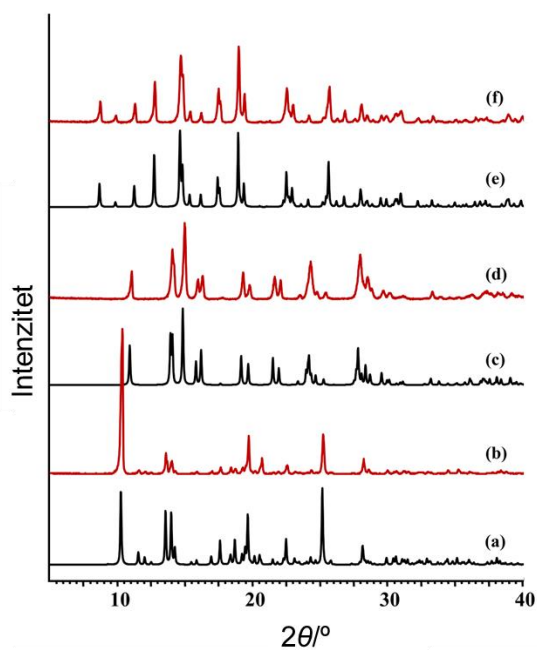
Slika D1. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i eksperimentalno dobivenih (crveno):
a) i b) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$, c) i d) $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$,
e) i f) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$.



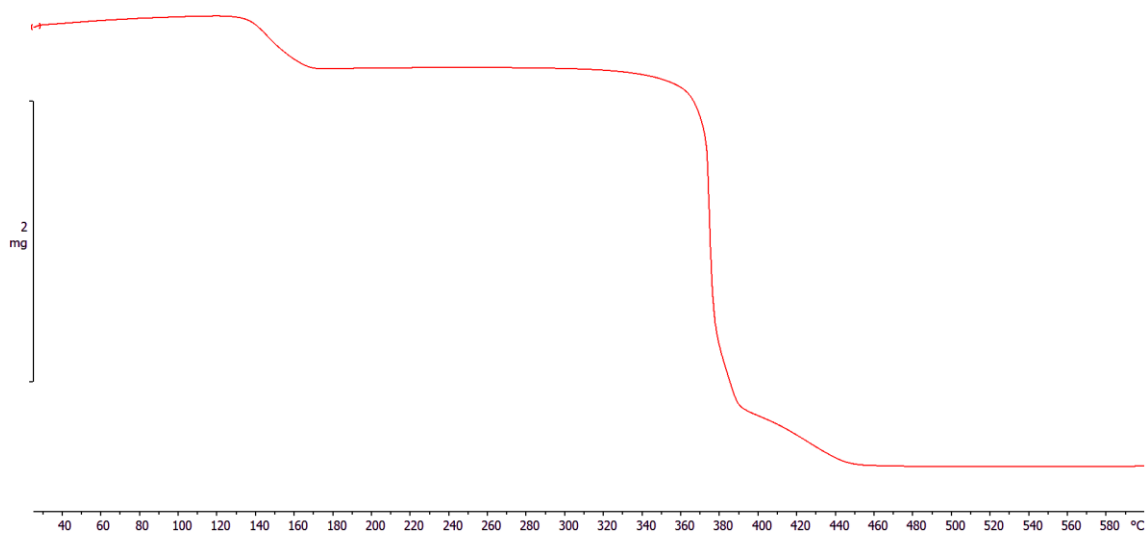
Slika D2. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i eksperimentalno dobivenih (crveno): a) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$, b) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ dobiven iz MeOH, c) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$, d) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$ dobiven iz EtOH i e) drugi polimorf polimera $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$ (CSD: ZILVOH).



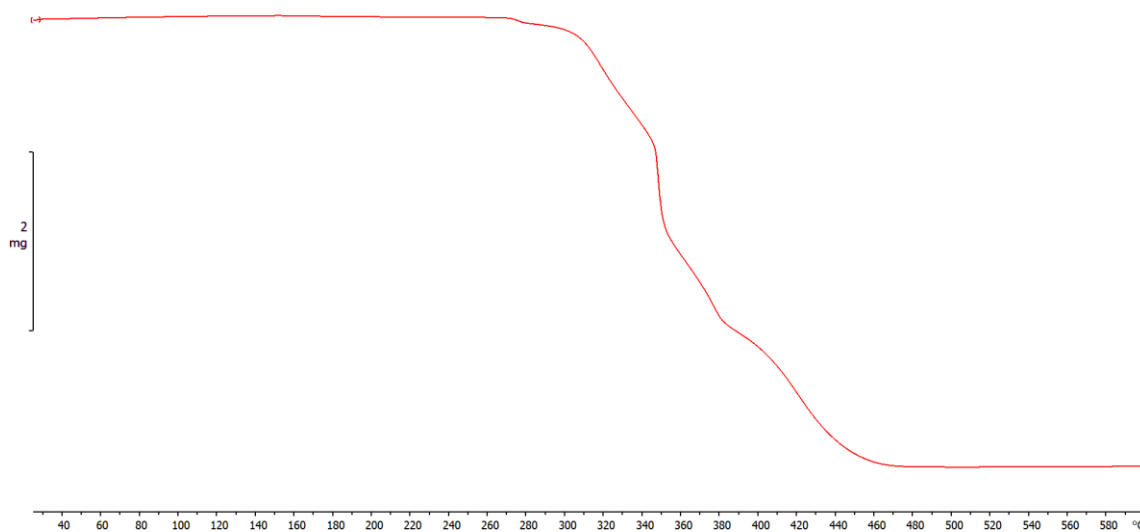
Slika D3. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i eksperimentalno dobivenih (crveno): $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_4 \cdot 0,5\text{MeCN}$, $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ (α i β) (od vrha prema dnu).



Slika D4. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i eksperimentalno dobivenih (crveno): a) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, b) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ dobiven iz $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ u MeOH, c) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\text{Cl}]$, d) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\text{Cl}]$ dobiven zagrijavanjem $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ na $160\text{ }^\circ\text{C}$, e) $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$ i f) $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})]_n$ dobiven zagrijavanjem $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ na $220\text{ }^\circ\text{C}$.

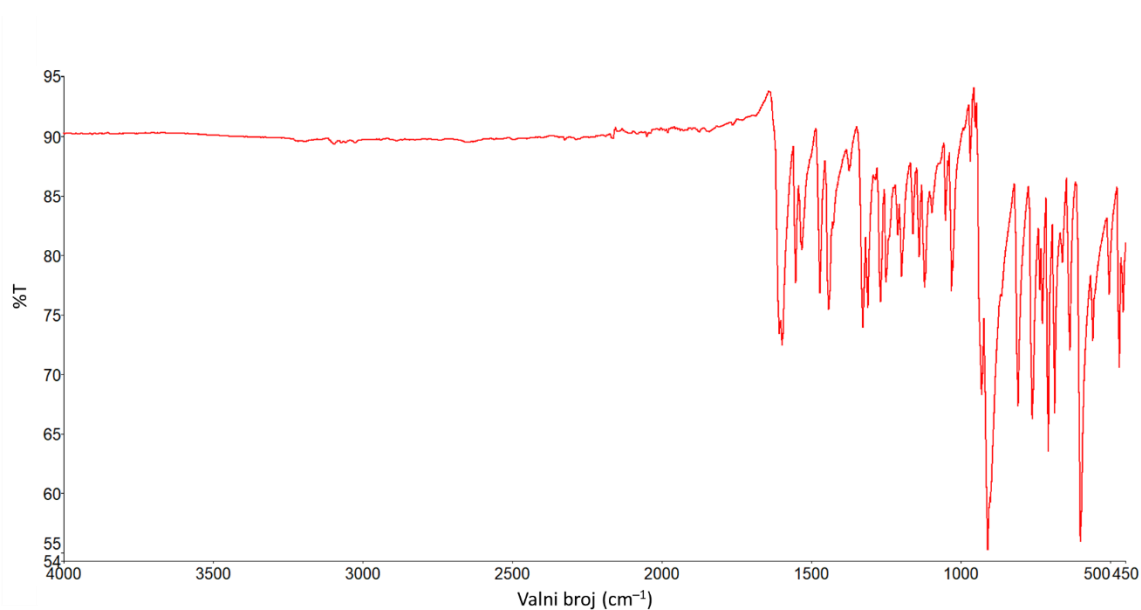


a)

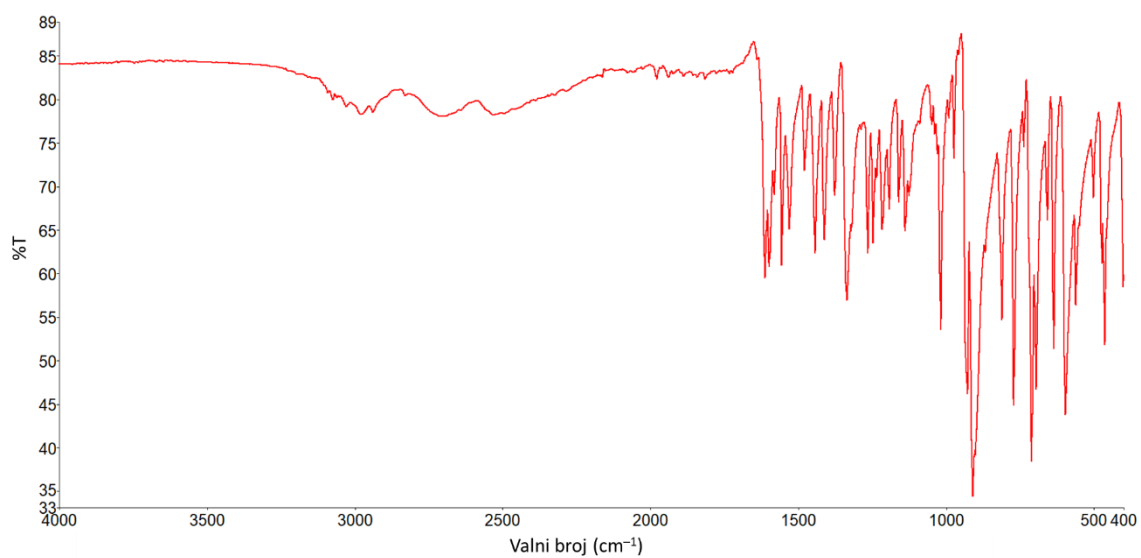


b)

Slika D5. Termogravimetrijska analiza kompleksa: a) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$ i b) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})]_n$ do 600 °C u struji O_2 brzinom 5 °C/min.



a)



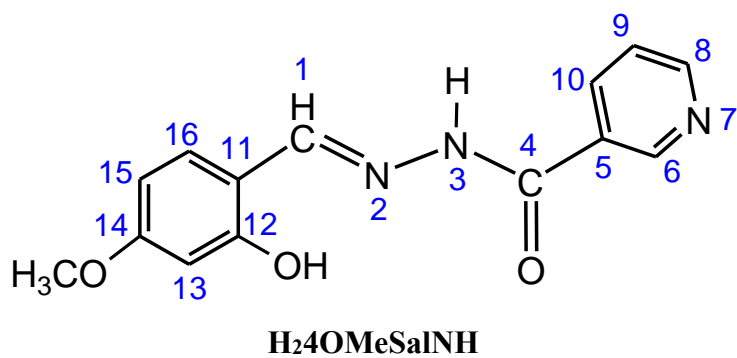
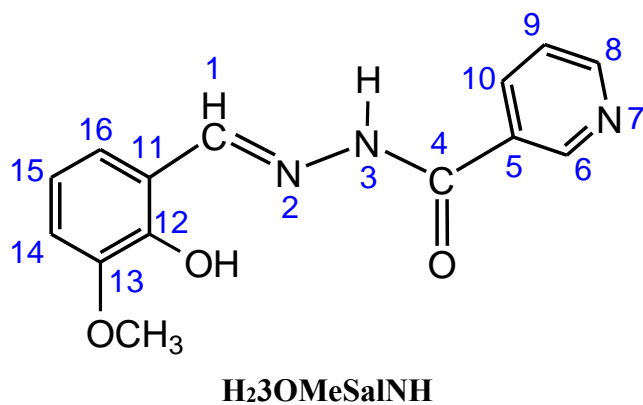
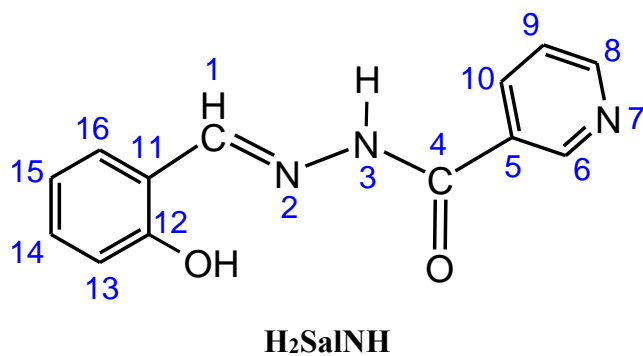
b)

Slika D6. ATR-IR spektri:
a) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})]_n$ i b) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{MeOH})]$.

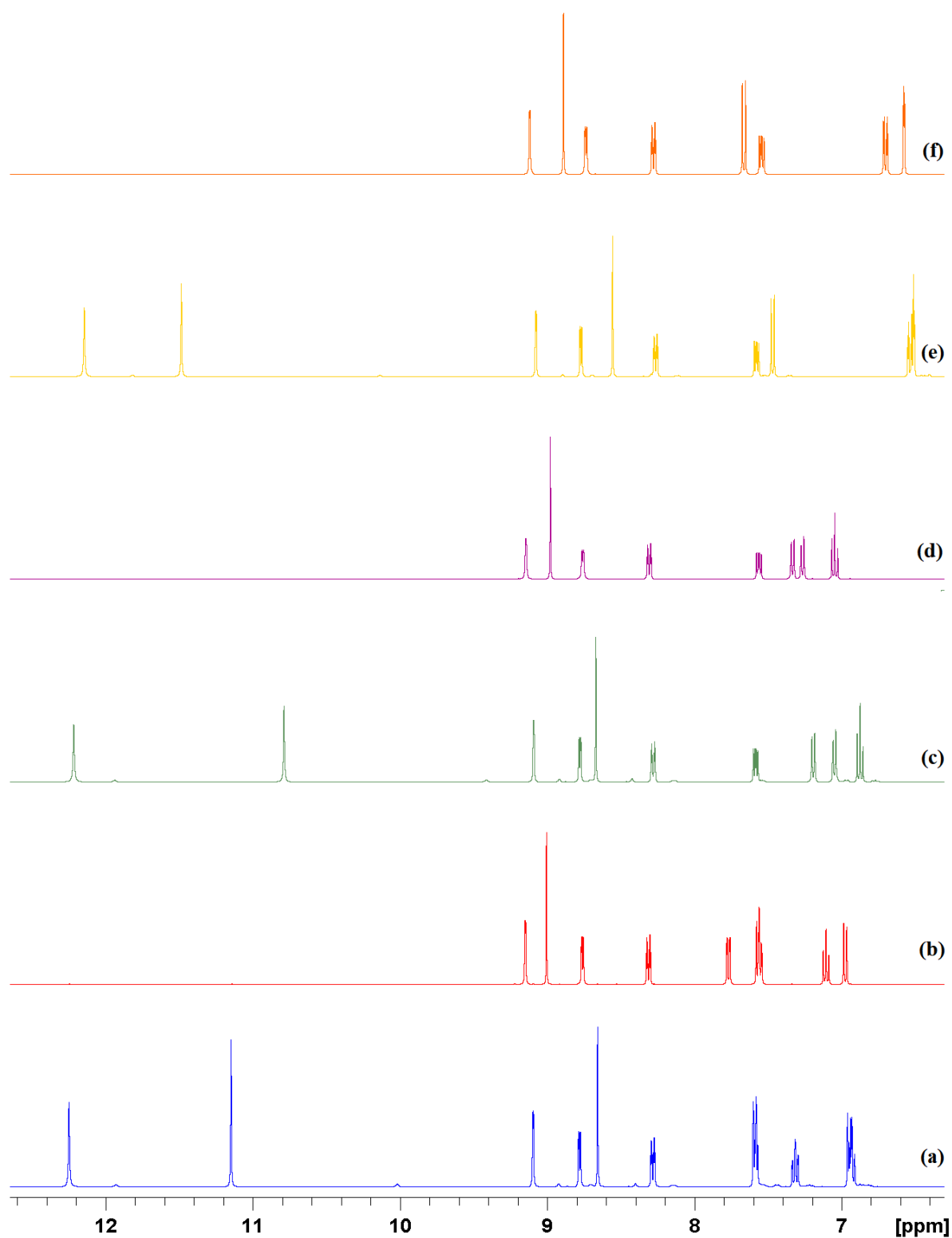
Tablica D1. ¹H i ¹³C kemijski pomaci (ppm) nikotinhidrazonskih liganada i njihovih koordinacijskih spojeva.

Atom	H₂SalNH		[MoO ₂ (SalNH)(D)]*		H₂3OMeSalNH		[MoO ₂ (3OMeSalNH)(D)]*		H₂4OMeSalNH		[MoO ₂ (4OMeSalNH)(D)]*	
	δ / ppm (¹ H)	δ / ppm (¹³ C)	δ / ppm (¹ H)	δ / ppm (¹³ C)	δ / ppm (¹ H)	δ / ppm (¹³ C)	δ / ppm (¹ H)	δ / ppm (¹³ C)	δ / ppm (¹ H)	δ / ppm (¹³ C)	δ / ppm (¹ H)	δ / ppm (¹³ C)
1	8,66	149,11	9,01	157,26	8,67	148,89	8,98	157,26	8,56	149,62	8,89	156,82
4	–	161,91	–	167,61	–	161,89	–	167,65	–	161,66	–	166,37
5	–	129,17	–	126,57	–	129,21	–	126,60	–	129,24	–	126,67
6	9,10	149,03	9,15	149,23	9,09	149,10	9,15	149,23	9,08	149,04	9,12	149,07
7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8	8,79	152,93	8,76	152,87	8,78	152,81	8,76	152,88	8,78	152,85	8,74	152,61
9	7,58	124,13	7,56	124,46	7,59	124,12	7,57	124,46	7,59	124,12	7,55	124,42
10	8,28	135,94	8,31	135,86	8,28	135,93	8,31	135,89	8,25	135,87	8,28	135,69
11	–	119,15	–	120,62	–	119,43	–	120,88	–	112,18	–	113,94
12	–	157,93	–	159,87	–	147,62	–	149,68	–	159,91	–	161,83
13	6,95	116,91	6,98	119,07	–	148,44	–	148,93	6,51	101,64	6,58	103,55
14	7,32	132,09	7,56	135,70	7,05	114,37	7,27	117,77	–	162,72	–	165,93
15	6,93	119,88	7,11	122,24	6,88	119,59	7,05	122,12	6,54	107,05	6,70	110,06
16	7,59	129,79	7,77	134,96	7,20	121,02	7,33	125,92	7,47	131,54	7,67	136,09
OH	11,15	–	–	–	10,79	–	–	–	11,49	–	–	–
NH	12,25	–	–	–	12,22	–	–	–	12,15	–	–	–
OMe	–	–	–	–	3,82	56,31	3,82	56,36	3,78	55,81	3,83	56,36

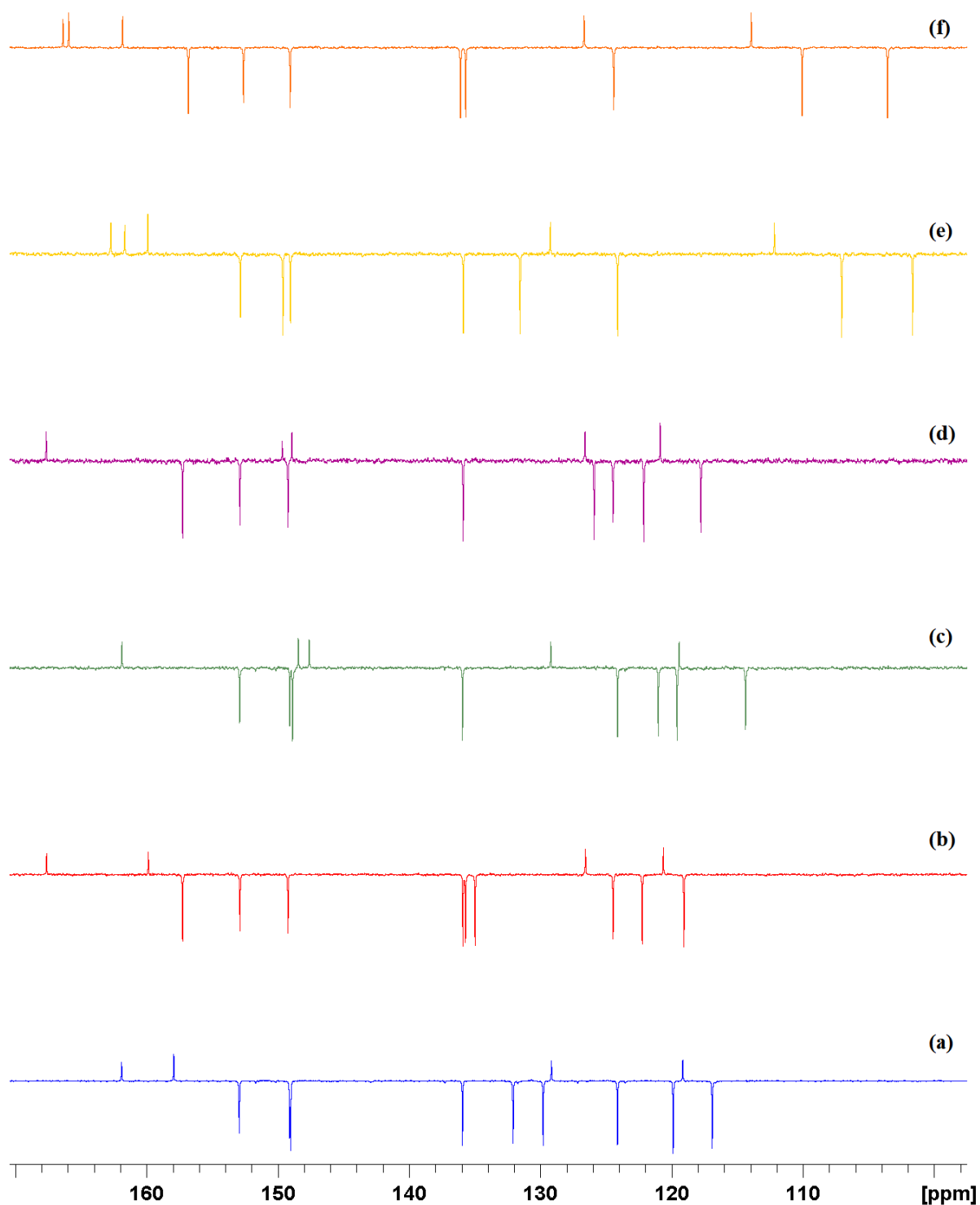
*D = DMSO



Slika D7. Strukturna formula nikotinhidrazonskih liganada i shema numeriranja.

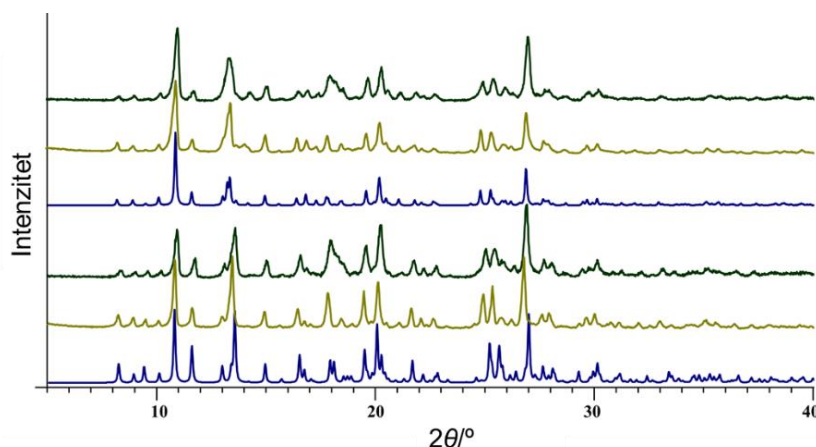


Slika D8. ^1H NMR spektar u $\text{DMSO-}d_6$: (a) H_2SalNH , (b) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{DMSO})]$, (c) $\text{H}_23\text{OMeSalNH}$, (d) $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSalNH})(\text{DMSO})]$, (e) $\text{H}_24\text{OMeSalNH}$, (f) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSalNH})(\text{DMSO})]$.



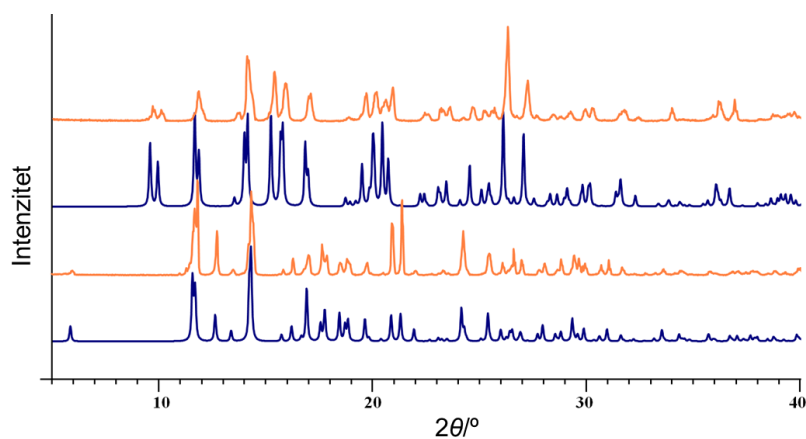
Slika D9. ^{13}C NMR spektar in $\text{DMSO-}d_6$: (a) H_2SalNH , (b) $[\text{MoO}_2(\text{SalNH})(\text{DMSO})]$, (c) $\text{H}_2\text{3OMeSalNH}$, (d) $[\text{MoO}_2(\text{3OMeSalNH})(\text{DMSO})]$, (e) $\text{H}_2\text{4OMeSalNH}$, (f) $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSalNH})(\text{DMSO})]$.

8.2. Dizajn, sinteza i karakterizacija soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s 3-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom

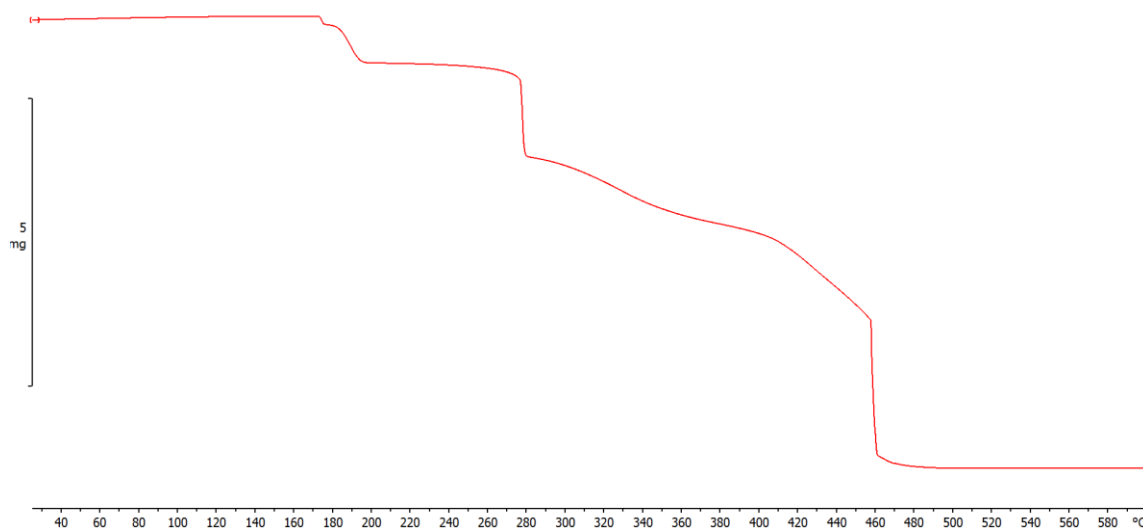


Slika D10. Usporedba izračunatog (plava) difraktograma praha, dobivenog mehanokemijskom sintezom (tamnozeleno) i dobivenog otopinskom sintezom (svijetlozeleno):

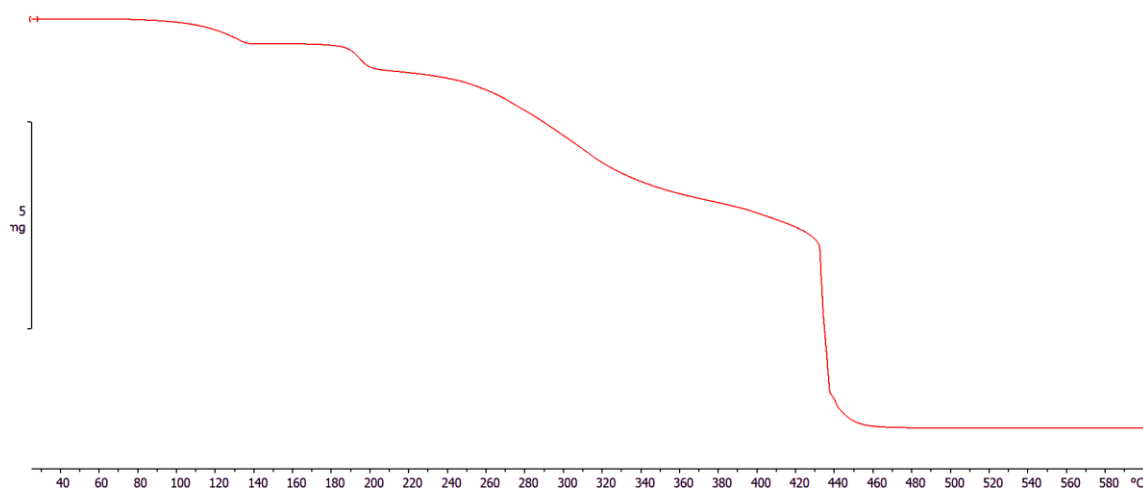
$[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}\cdot 0,5\text{VA}$ (tri od gore) i
 $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}\cdot 0,5\text{VA}$ (tri od dole).



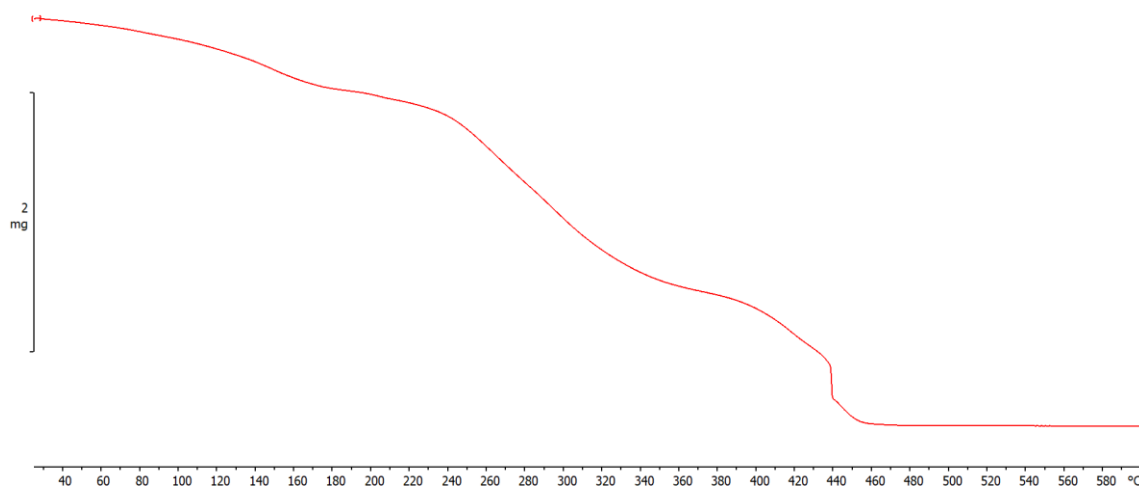
Slika D11. Usporedba izračunatog (plavo) difraktograma praha i eksperimentalno dobivenih (narančasto) ($[\text{MoO}_2(3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α i β): polimorf α dobiven reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ i H_23OMeSIH u metanolu (gore) i polimorf β dobiven deprotonacijom $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]\cdot \text{MeOH}$ (dole).



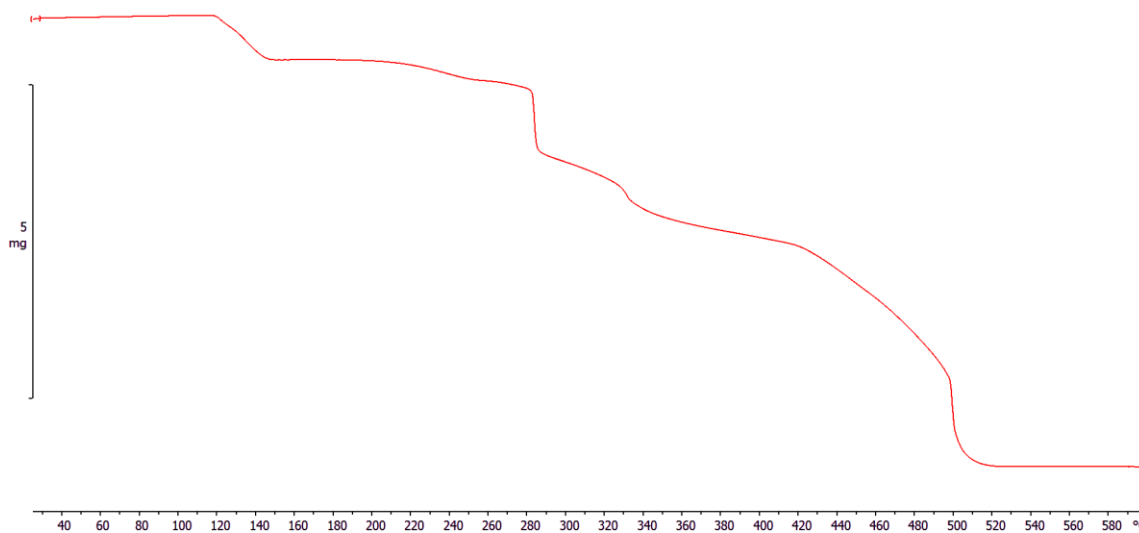
a)



b)

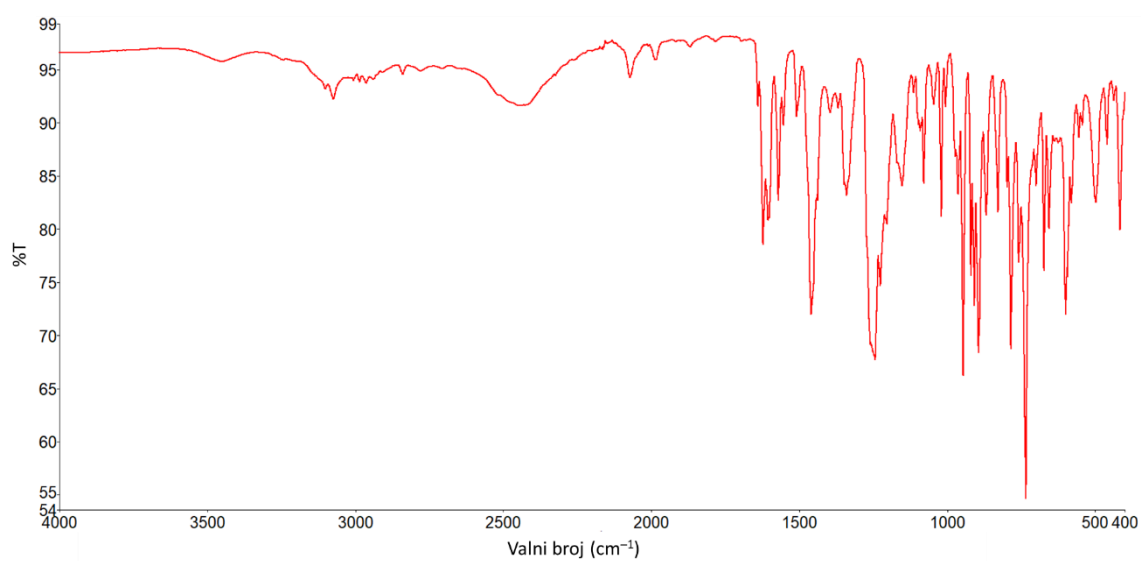


c)

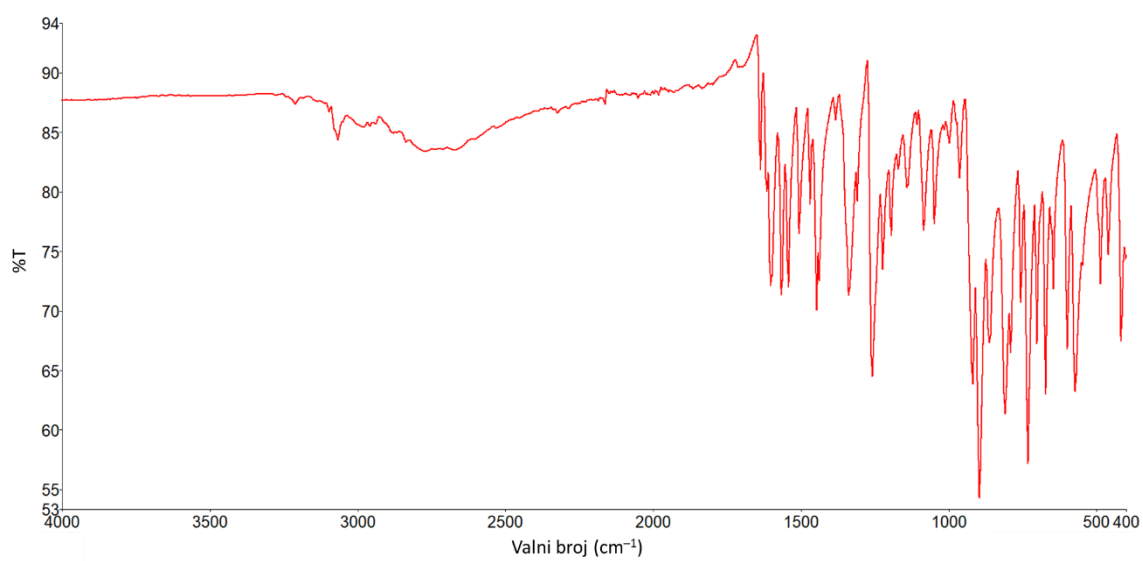


d)

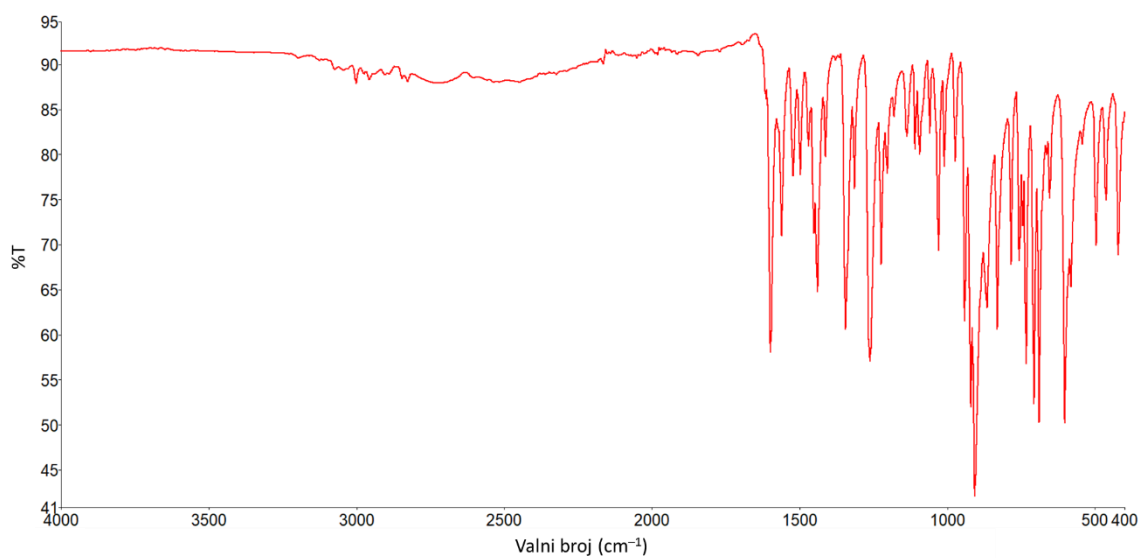
Slika D12. Termogravimetrijska analiza kompleksa: a) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$, b) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}\cdot 0,5\text{VA}$, c) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{MeOH})](\text{ClA})_{0,5}\cdot 2\text{MeOH}$ i d) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})\text{Cl}]\cdot \text{MeOH}$ do 600 °C u struji O_2 brzinom 5 °C/min.



a)



b)

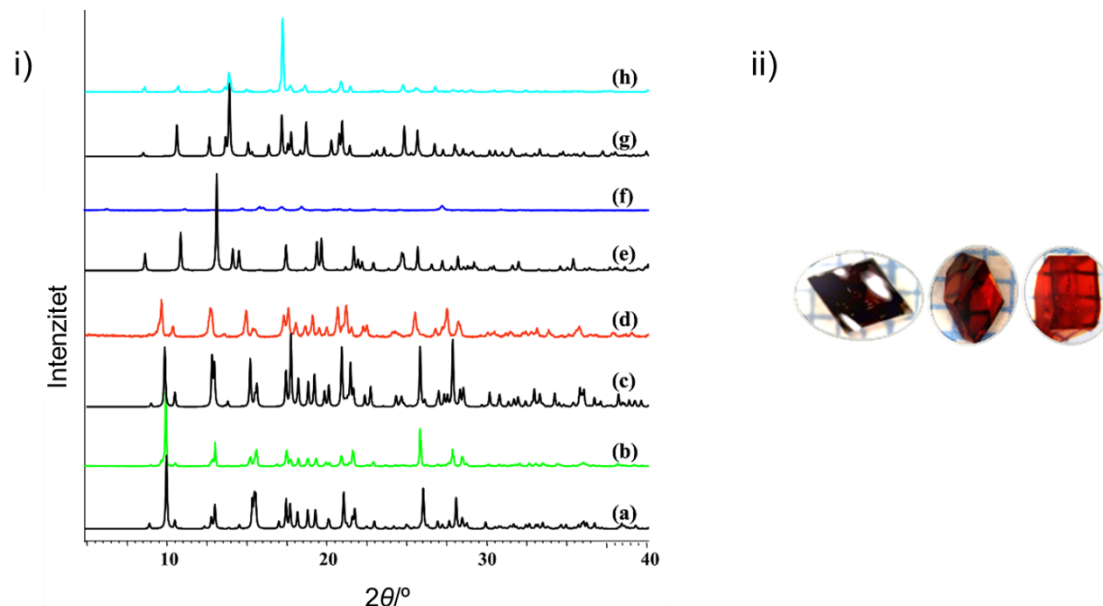


c)

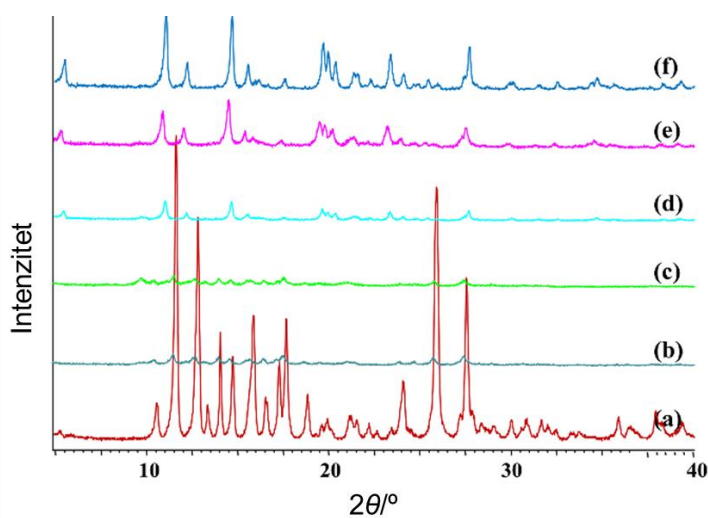
Slika D13. ATR-IR spektri:

- a) $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})\text{Cl}] \cdot 0,5\text{VA}$, b) $[\text{MoO}_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ i c) $[\text{MoO}_2(3\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$.

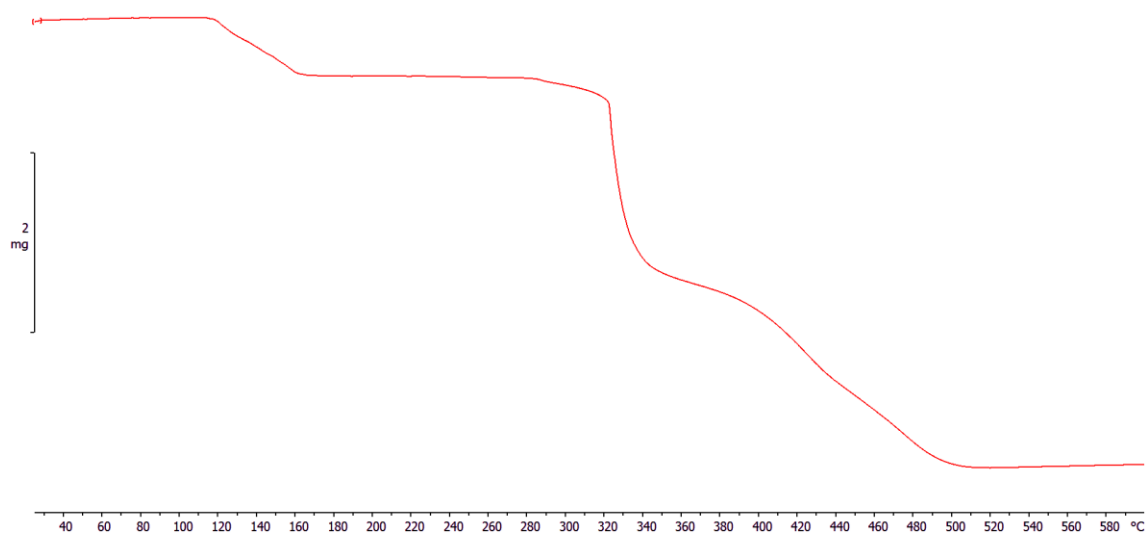
8.3. Dizajn, sinteza i karakterizacija soli, solvata i kookristala hidrazonskih koordinacijskih spojeva s 4-metoksisalicilaldehid izonikotinoilhidrazonom



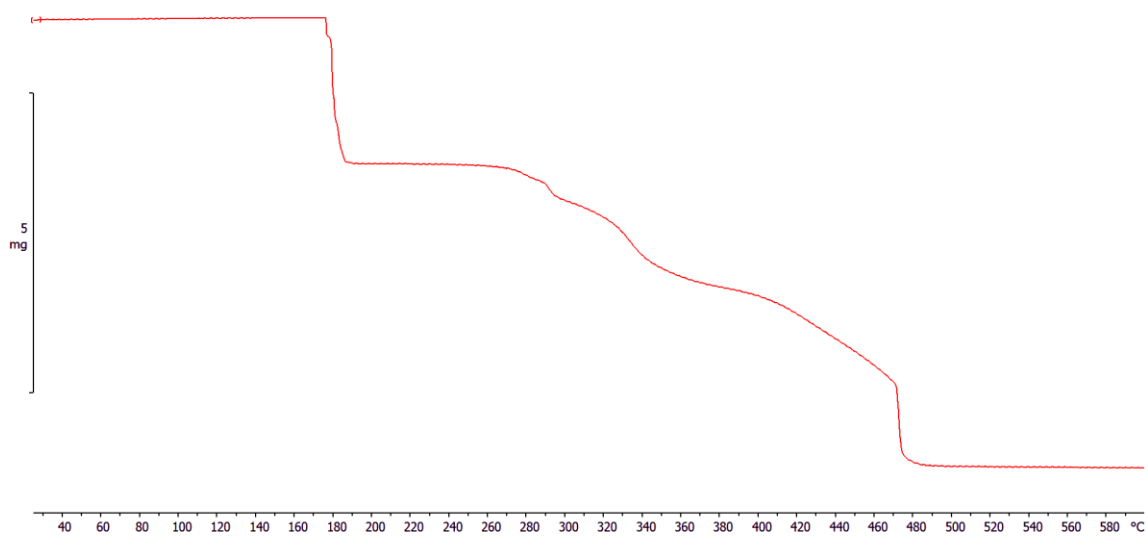
Slika D14. i) Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praša i eksperimentalno dobivenih: $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$ (a i b), $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ (c i d), $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ (e i f) i $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$ (g i h); ii) fotografije eksperimentalno dobivenih $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$ i $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$.



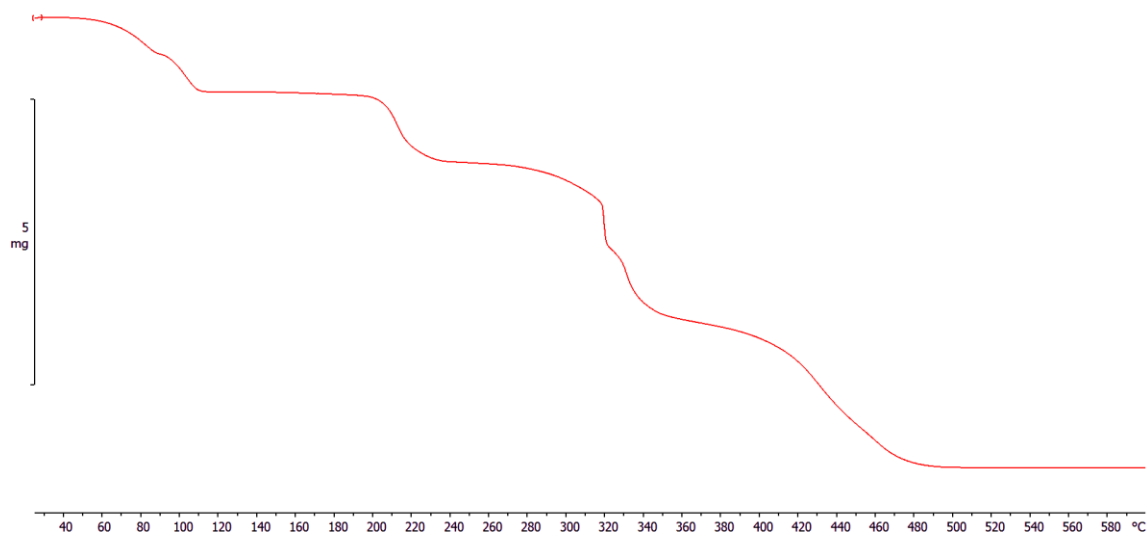
Slika D15. Eksperimentalno dobiveni difraktogrami praša $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α) (a) te dobiveni izlaganjem kristala $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (α) parama CH_3CN nakon: 1 h (b), 3 h (c), 6 h (d), 7 h (e) i 9 h (f).



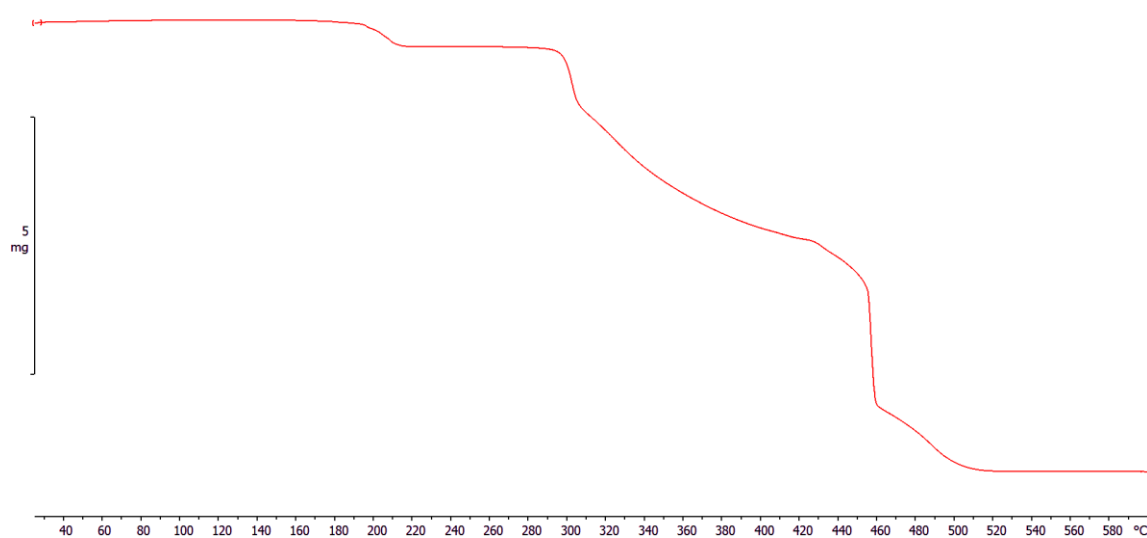
a)



b)

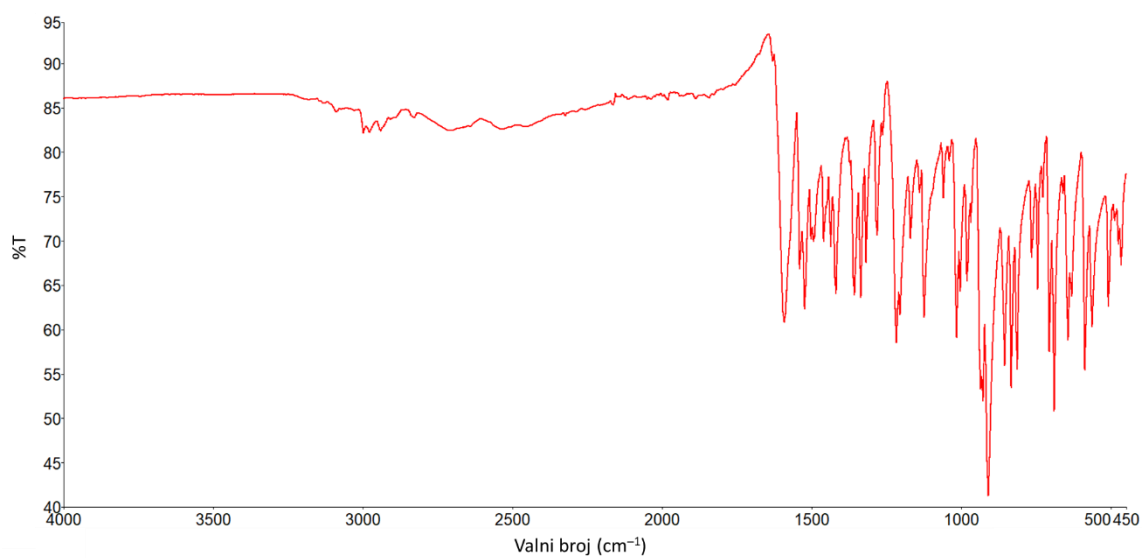


c)

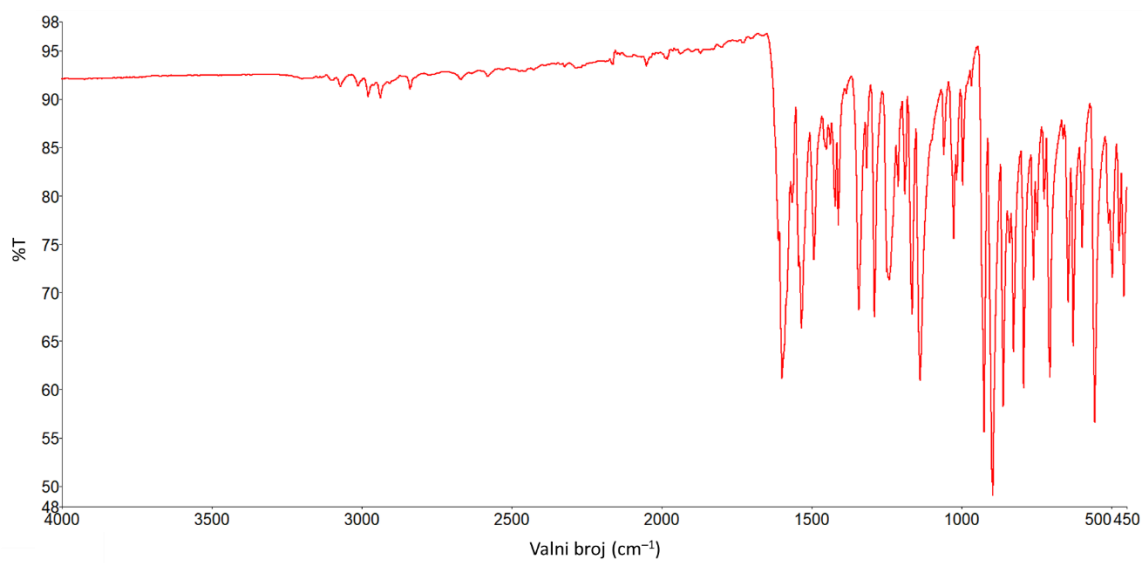


d)

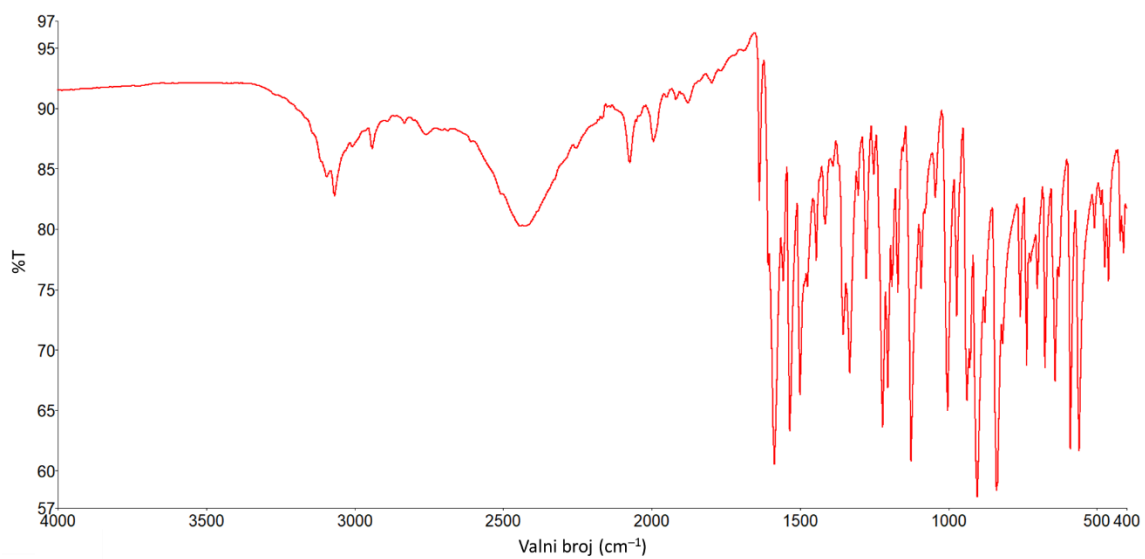
Slika D16. Termogravimetrijska analiza kompleksa: a) $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})(\text{MeOH})] (\gamma)$, b) $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$, c) $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ i d) $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$ do 600 °C u struji O_2 brzinom 5 °C/min.



a)



b)

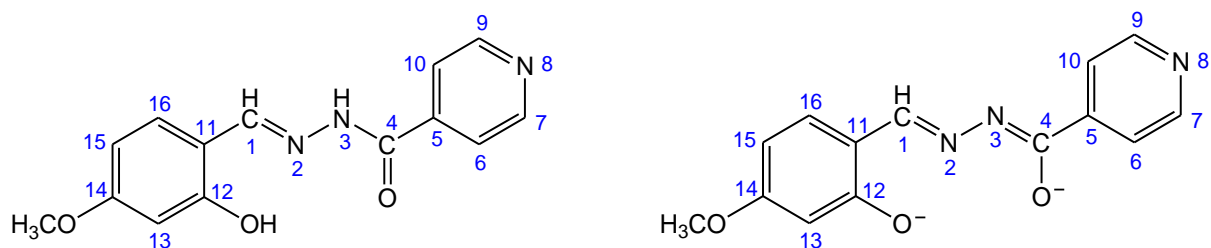


c)

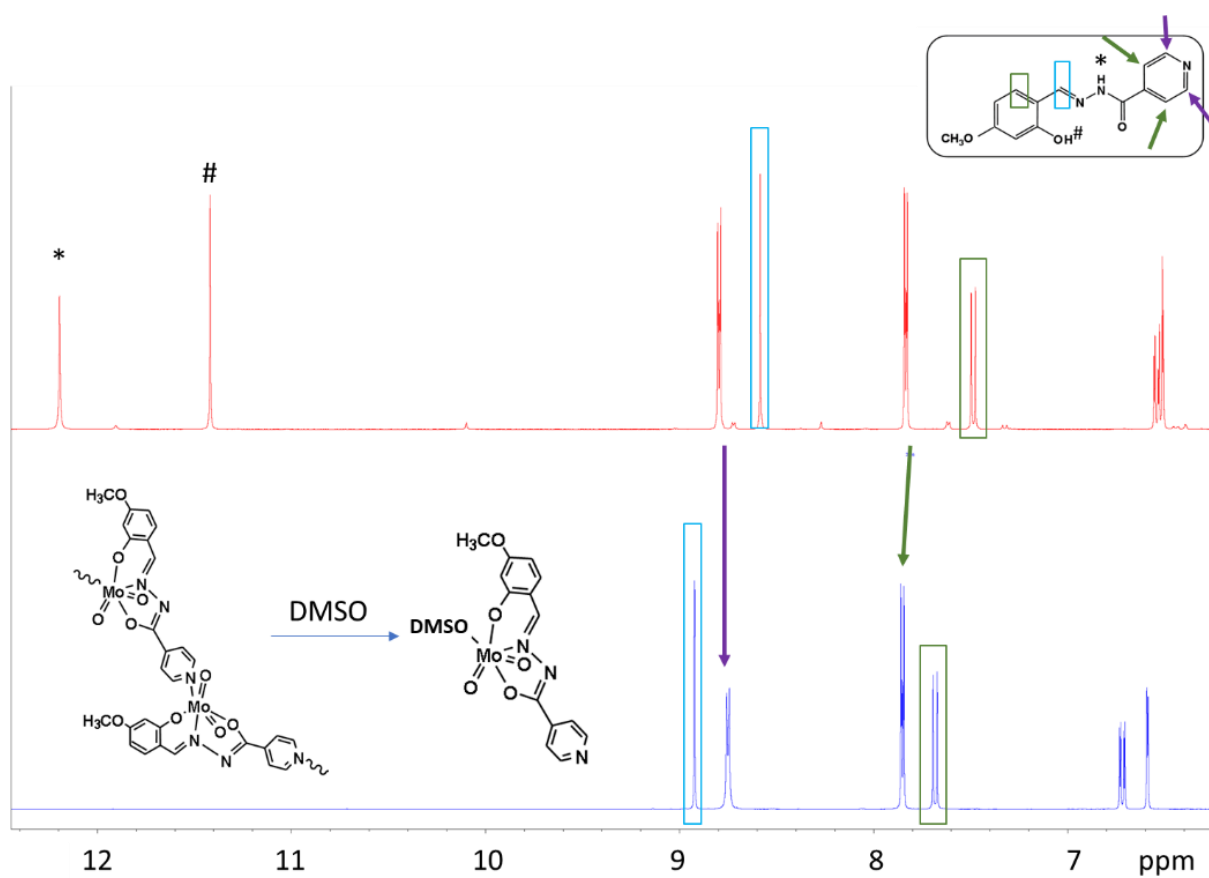
Slika D17. ATR-IR spektri: a) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]$ (γ), b) $[\text{MoO}_2(4\text{OMeSIH})]_n$ i c) $[\text{MoO}_2(\text{H}4\text{OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$.

Tablica D2. ^1H i ^{13}C kemijski pomaci (ppm) u spektrima $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$, $[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})]_n$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{Br}$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{NO}_3$, $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{MeOH})]\text{MeOSO}_3$

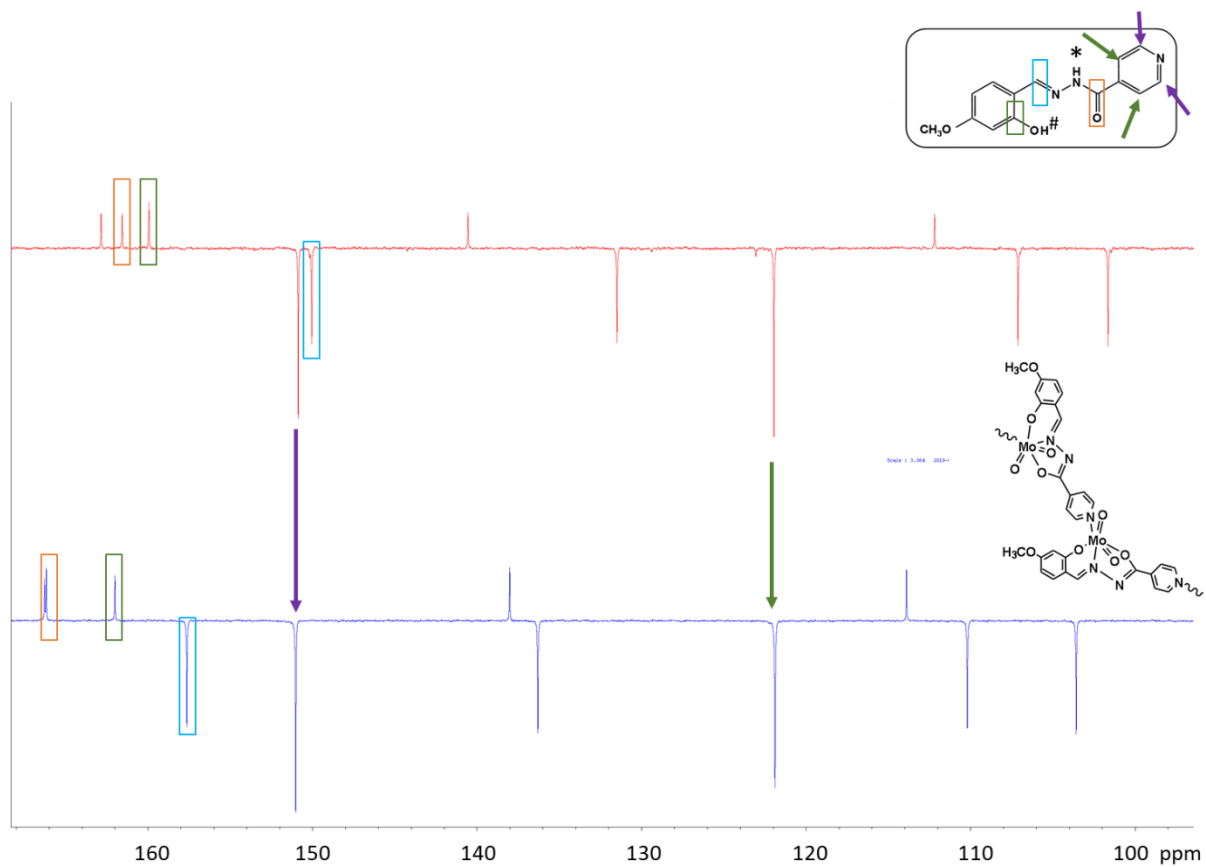
Atom	H₂L		$[\text{MoO}_2(\text{4OMeSIH})]_n$		$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{D})]\text{Cl}$		$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{D})]\text{Br}$		$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{D})]\text{Br}$		$[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{D})]\text{Br}$	
	δ / ppm (^1H)	δ / ppm (^{13}C)	δ / ppm (^1H)	δ / ppm (^{13}C)	δ / ppm (^1H)	δ / ppm (^{13}C)	δ / ppm (^1H)	δ / ppm (^{13}C)	δ / ppm (^1H)	δ / ppm (^{13}C)	δ / ppm (^1H)	δ / ppm (^{13}C)
1	8,58	150,01	8,92	157,61	8,93	143,07	8,98	143,94	8,97	144,16	8,87	141,75
4	–	161,52	–	166,26	–	164,76	–	164,54	–	164,54	–	165,20
5	–	140,50	–	137,99	–	146,57	–	145,70	–	145,70	–	148,11
6, 10	7,84	121,92	7,85	121,87	8,21	124,01	8,30	124,66	8,29	124,23	8,13	123,57
7, 9	8,80	150,83	8,76	150,99	8,98	158,62	9,01	159,28	8,99	159,28	8,97	157,97
11	–	112,16	–	113,87	–	113,93	–	113,71	–	113,49	–	114,19
12	–	159,90	–	161,98	–	162,13	–	162,35	–	162,13	–	161,91
13	6,54	101,62	6,59	103,56	6,61	103,85	6,61	103,41	6,61	103,41	6,61	103,41
14	–	162,80	–	166,16	–	166,73	–	166,73	–	166,29	–	166,51
15	6,51	107,09	6,72	110,17	7,73	110,42	7,75	110,20	7,72	110,42	7,73	110,64
16	7,49	131,47	7,68	136,28	6,74	136,71	6,74	136,49	6,75	136,71	6,72	136,93
OH	11,42	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
NH	12,19	–	–	–	12,86	–	12,52	–	12,44	–	12,34	–
OMe	3,78	55,81	–	56,39	3,86	56,53	3,86	56,74	3,85	56,53	3,83	56,53



Slika D18. Strukturna formula izonikotinhidrazonskog liganda **H₂4OMeSIH** i shema numeriranja u H₂L i deprotoniranom obliku L²⁻.

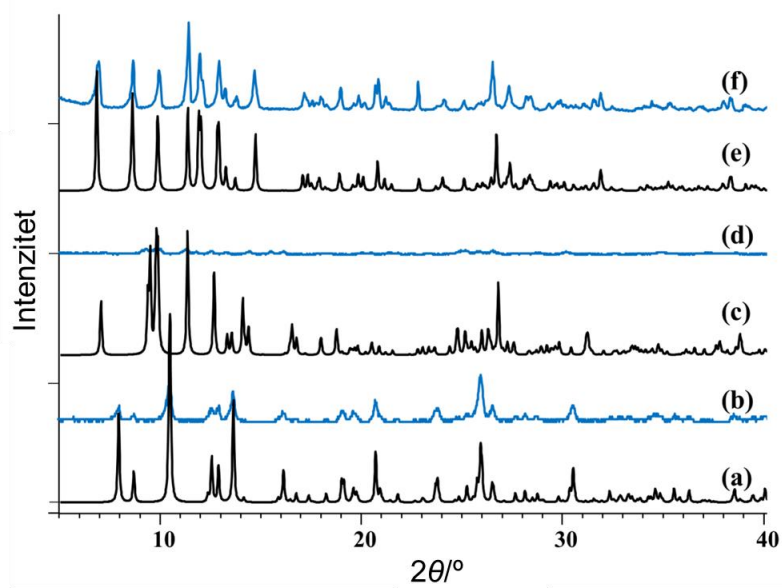


Slika D19. ¹H NMR spektar u DMSO-*d*₆ of: **H₂4OMeSIH** (crvena linija), **[MoO₂(H₂4OMeSIH)]_n** nakon monomerizacije u otopini (plava linija).

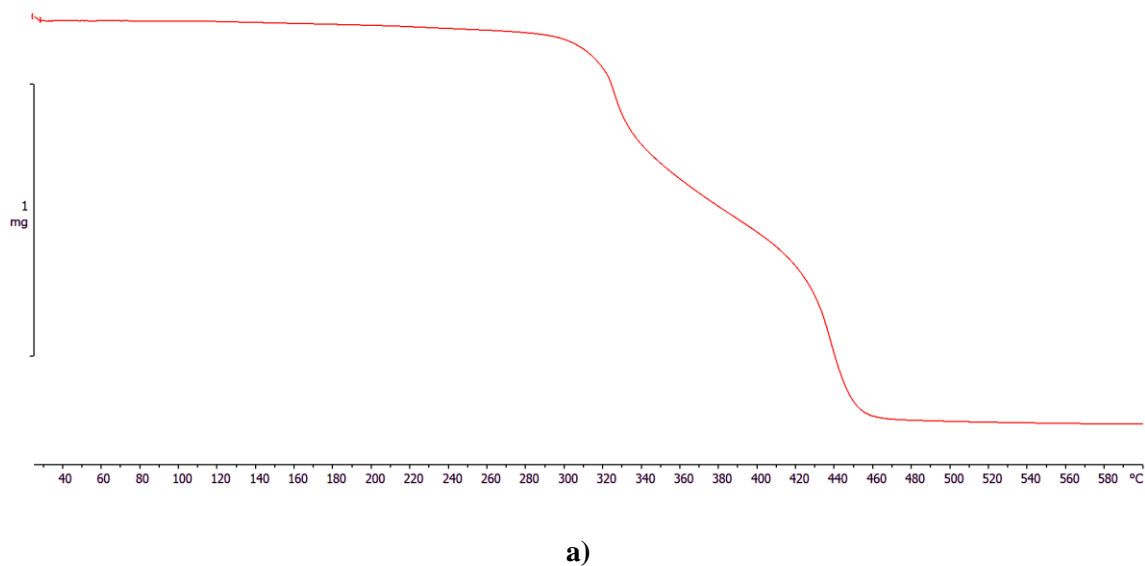


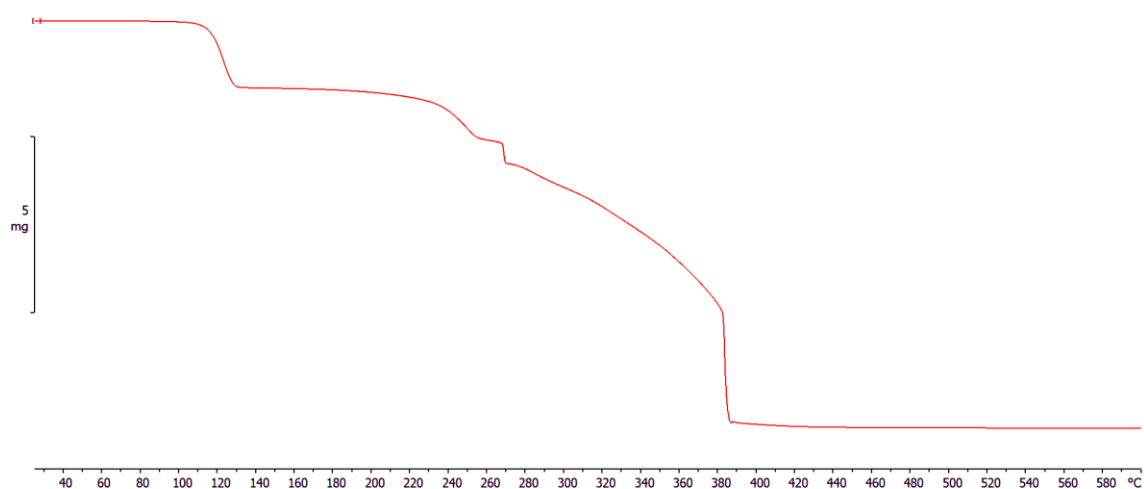
Slika D20. ^{13}C NMR spektar DMSO- d_6 of: $\text{H}_2\text{4OMeSIH}$ (crvena linija), $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})]_n$ nakon monomerizacije u otopini (plava linija).

8.4. Dizajn, sinteza i karakterizacija organsko-anorganskih poliokso-metalatnih hibrida s izonikotin hidrazonskim ligandima

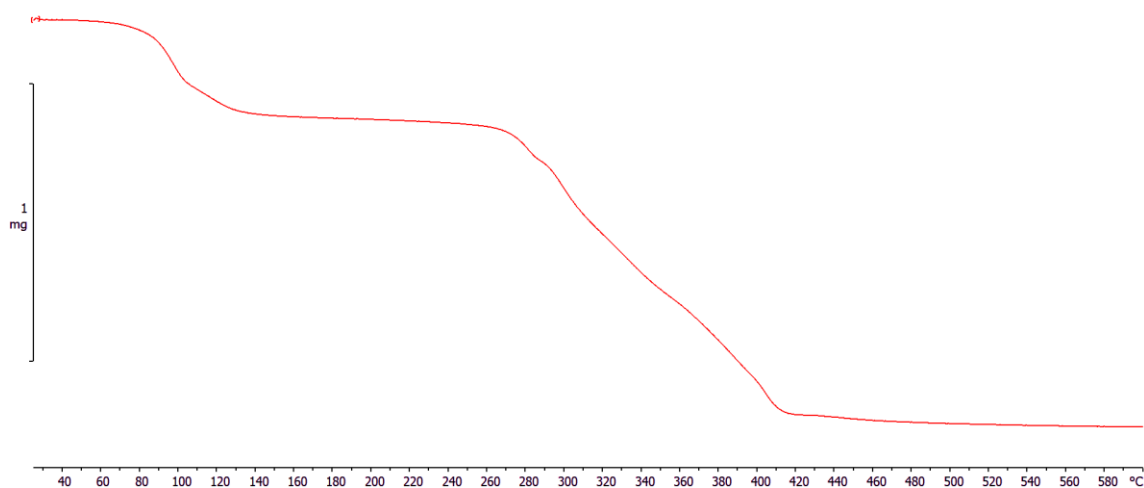


Slika D21. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i eksperimentalno (plavo) dobivenih: $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (CUVYOI) (a i b), $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ (c i d), $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ (e i f).



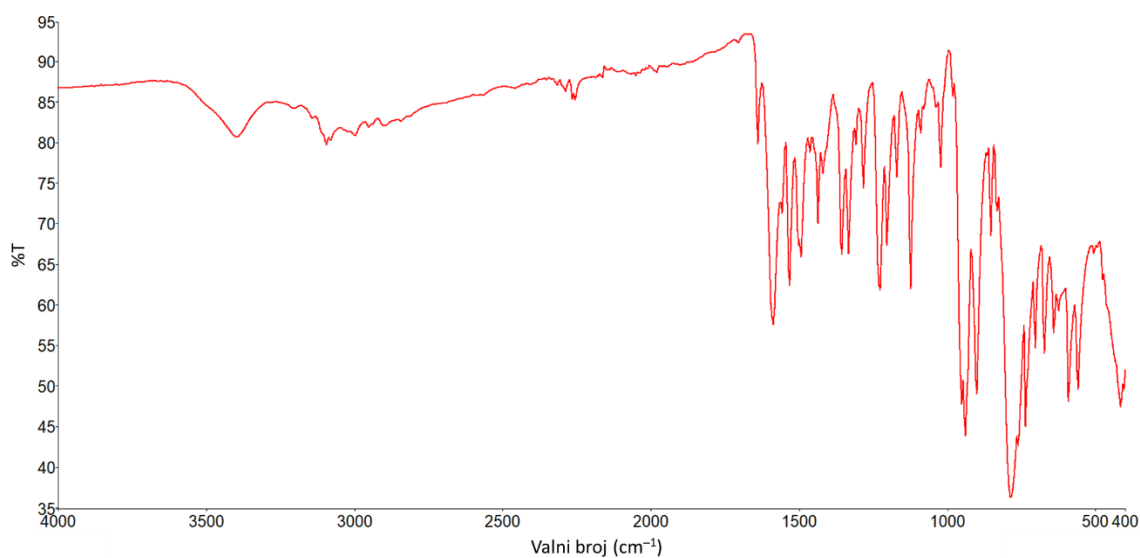


b)

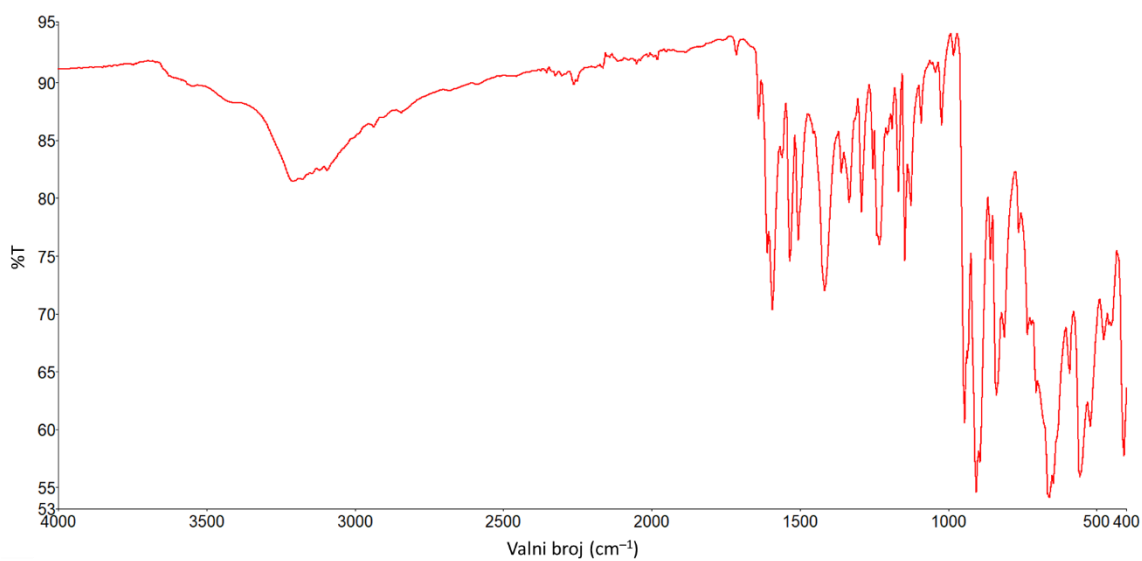


c)

Slika D22. Termogravimetrijska analiza kompleksa: a) $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_3\text{OMeSIH})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, b) $[\text{MoO}_2(\text{H}_5\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$ i c) $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{4OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ do 600 °C u struji O_2 brzinom 5 °C/min.



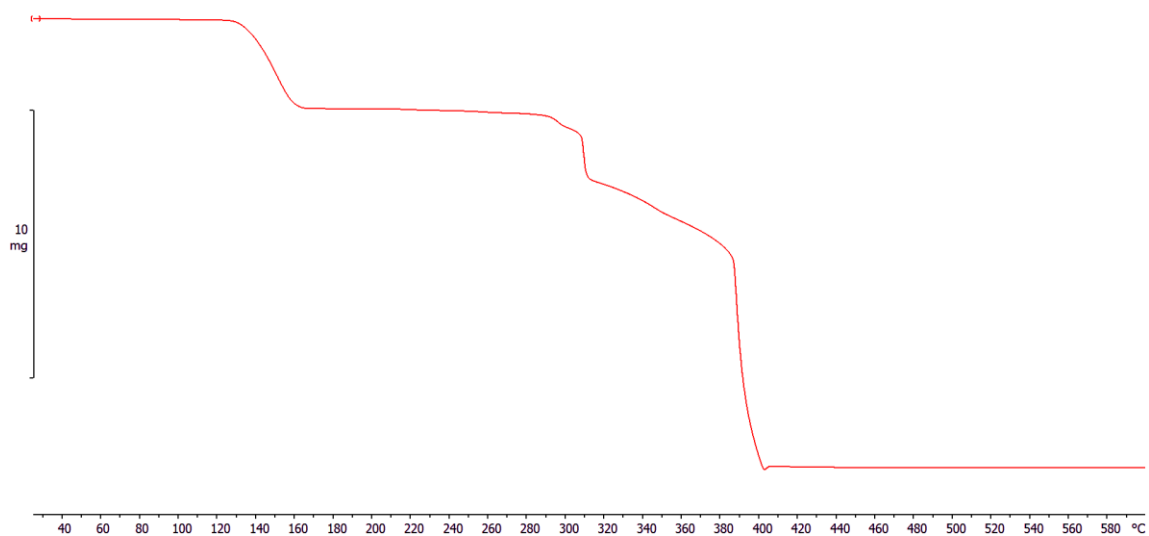
a)



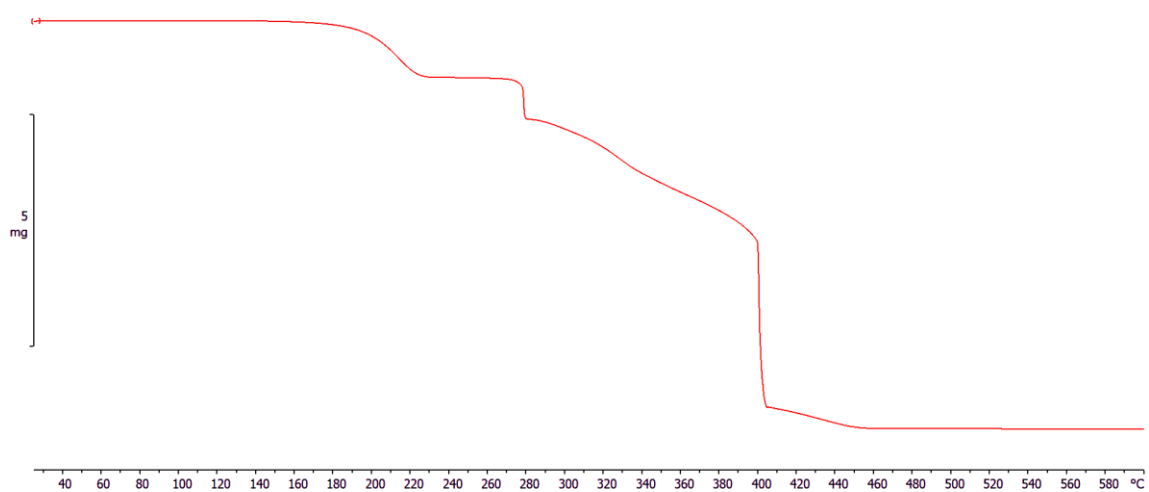
b)

Slika D23. ATR-IR spektri: a) $[\text{MoO}_2(\text{H}_4\text{OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{MeCN}$
i b) $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{₄OMeSIH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

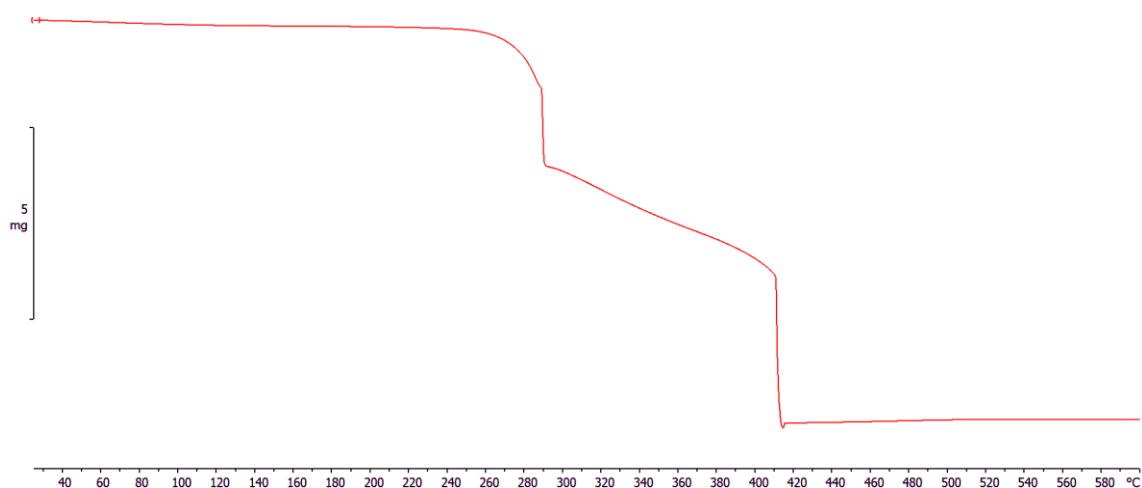
8.5. Dizajn, sinteza i karakterizacija organsko-anorganskih polioksometalatnih hibrida s nikotin hidrazonskim ligandima



a)

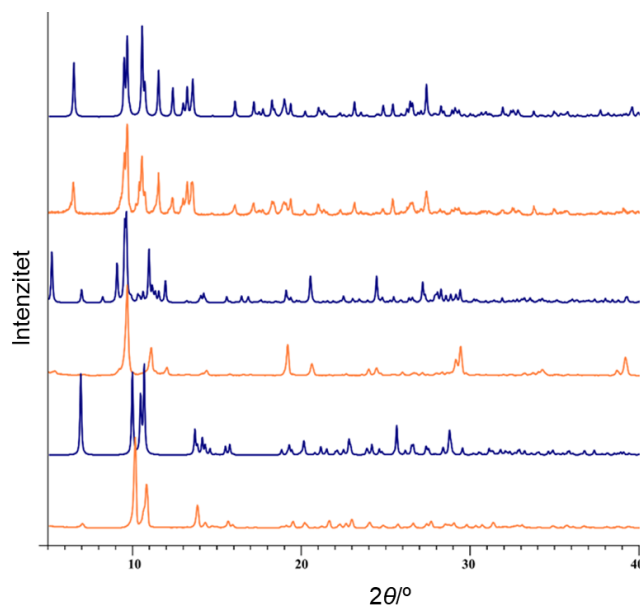


b)

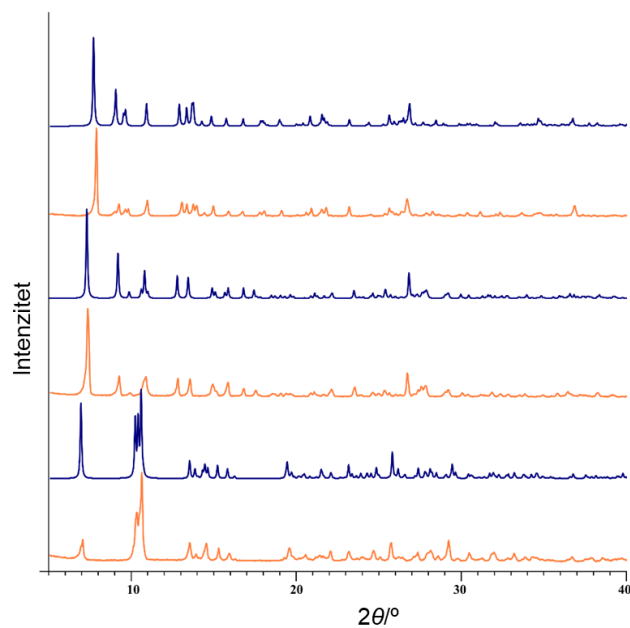


c)

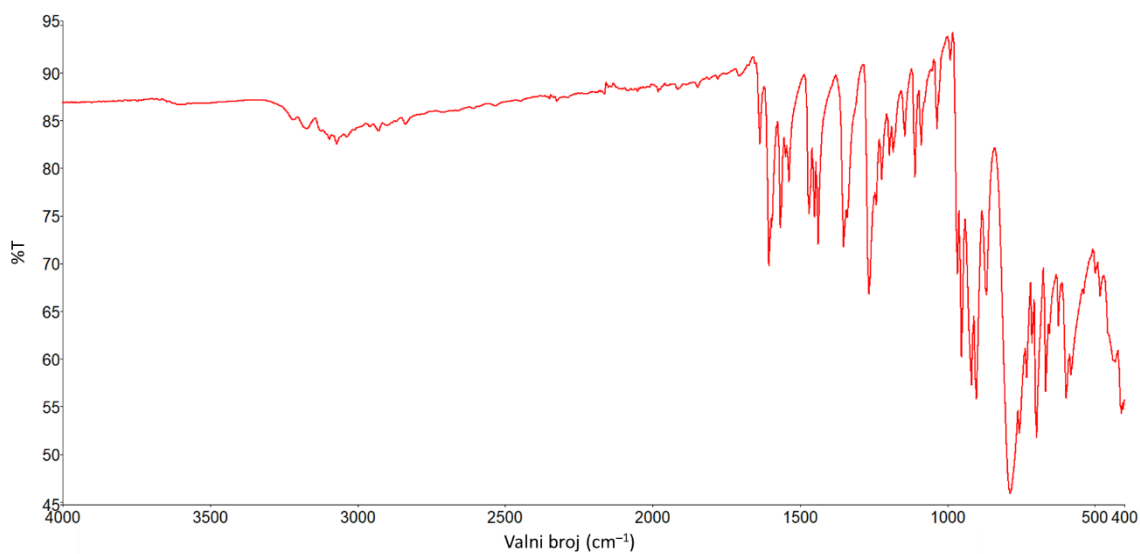
Slika D24. Termogravimetrijska analiza kompleksa:
 a) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$,
 b) $[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{MeCN}$ i
 c) $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{4OMeSalNH})(\text{H4OMeSalNH})][\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$
 do 600 °C u struji O_2 brzinom 5 °C/min.



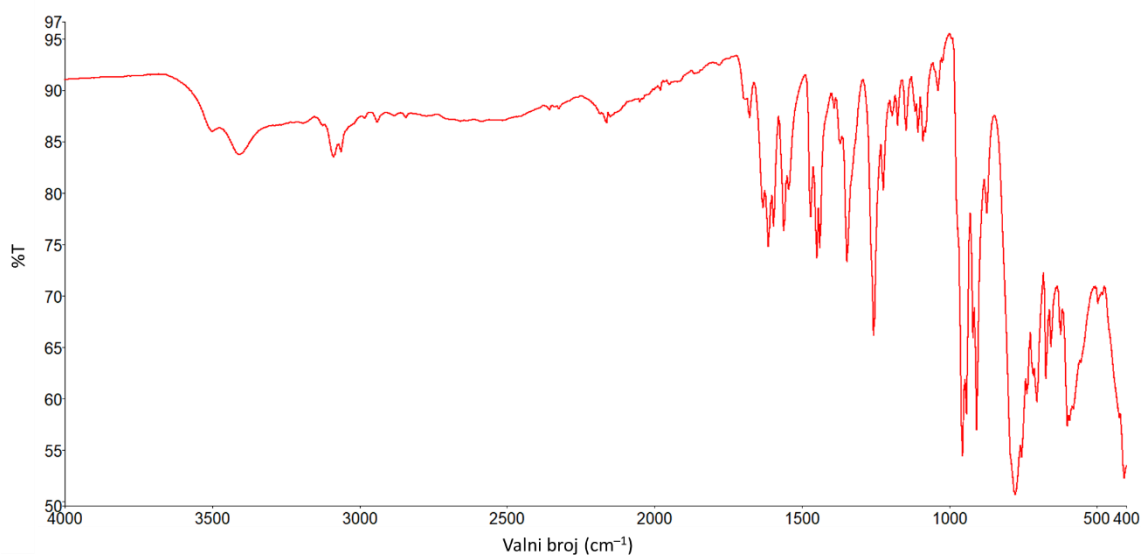
Slika D25. Usporedba eksperimentalno (narančasto) dobivenog i izračunatog (plavo) difraktograma praha: $[\{\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (dole), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{4OMeSalNH})(\text{H4OMeSalNH})][\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sredina), $[\text{MoO}_2(\text{H4OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (gore).



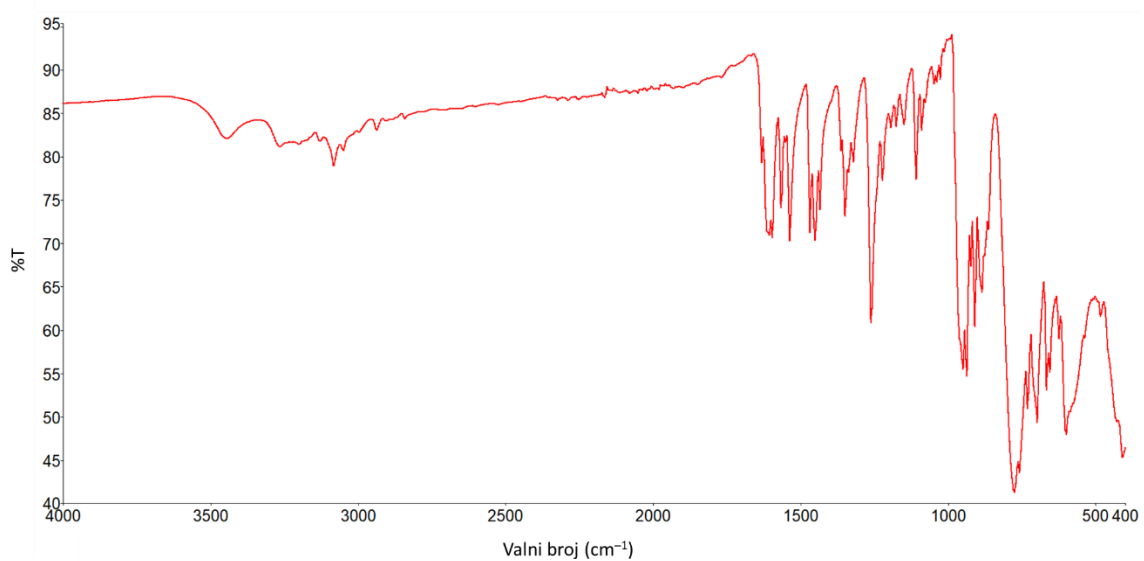
Slika D26. Usporedba eksperimentalno (narančasto) dobivenog i izračunatog (plavo) difraktograma praha: $[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (dole), $[\{\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (sredina), $[\text{MoO}_2(\text{H5OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (gore).



a)



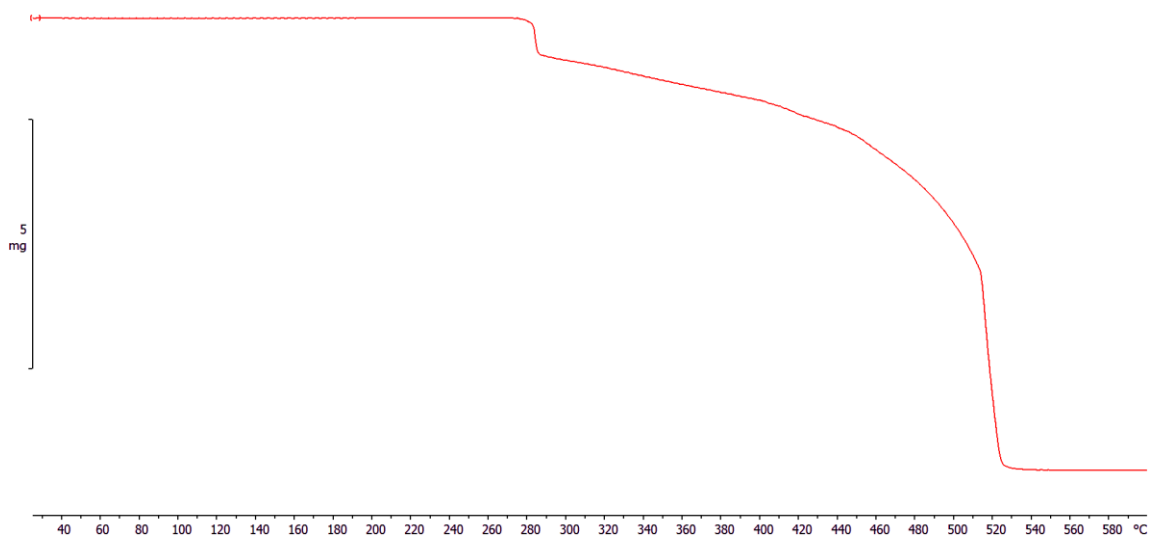
b)



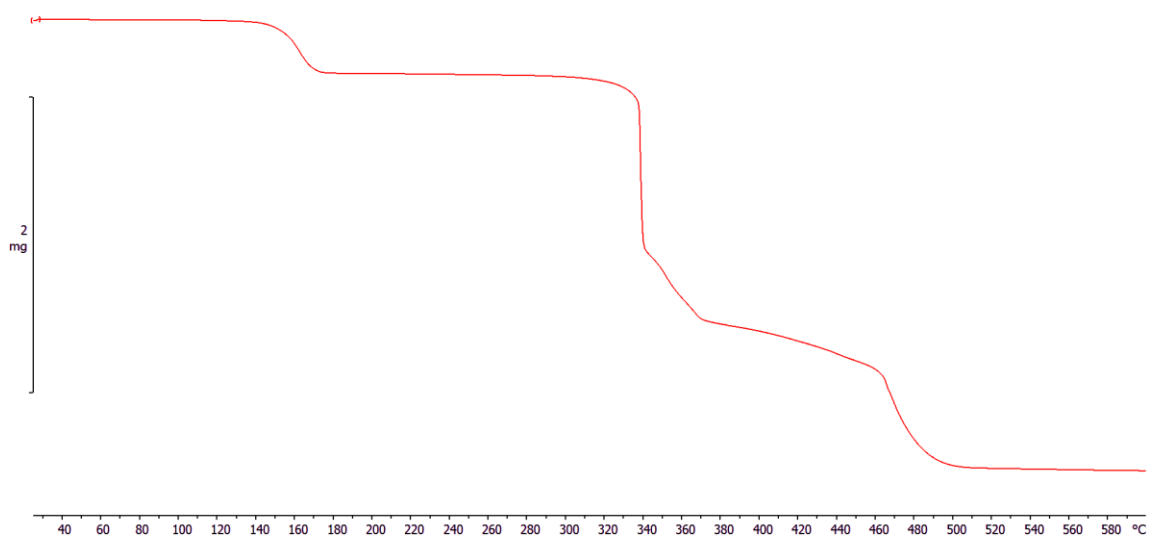
c)

Slika D27. ATR-IR spektri: a) $[\{\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$,
b) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ i c) $[\text{MoO}_2(\text{H3OMeSalNH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$.

8.6. Dizajn, sinteza i karakterizacija supramolekulskih struktura s 5-metoksisalicilaldehidima i različitim hidrazidima

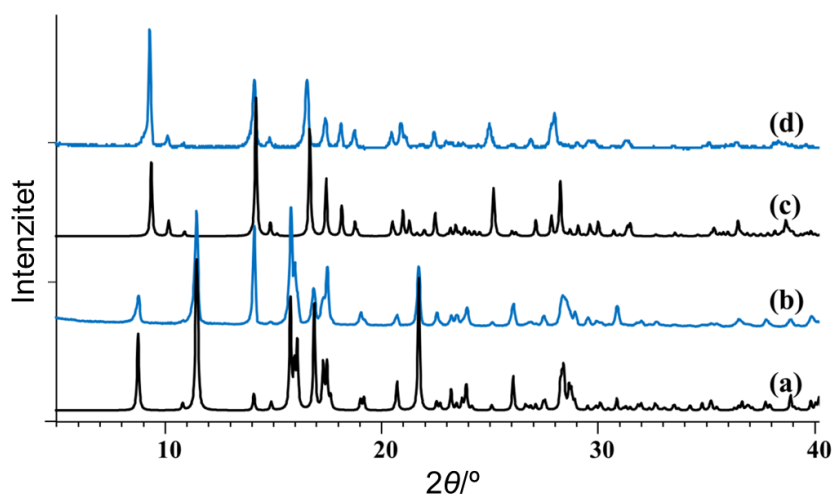


a)

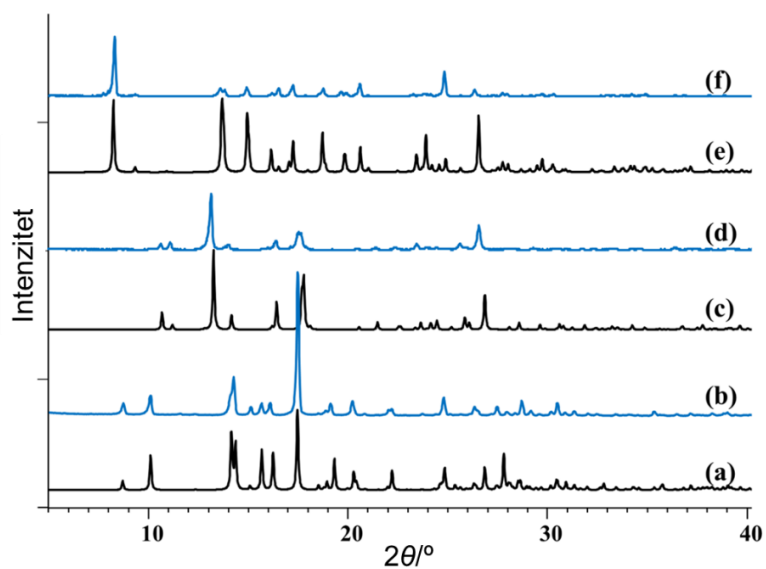


b)

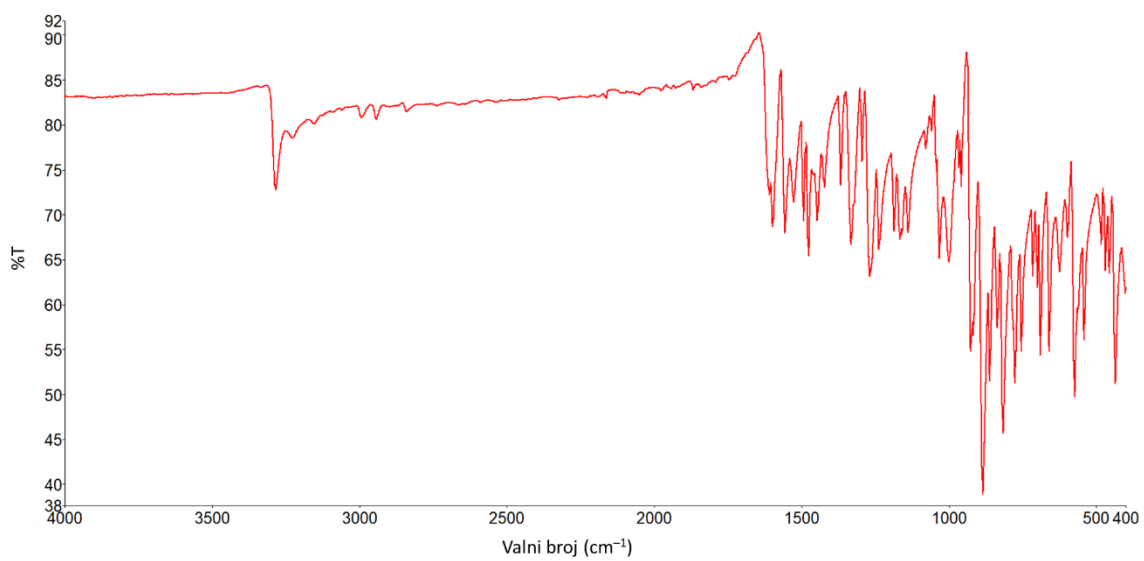
Slika D28. Termogravimetrijska analiza kompleksa:
a) $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ i
b) $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSalNH})(\text{MeOH})]$ do 600 °C u struji O_2 brzinom 5 °C/min.



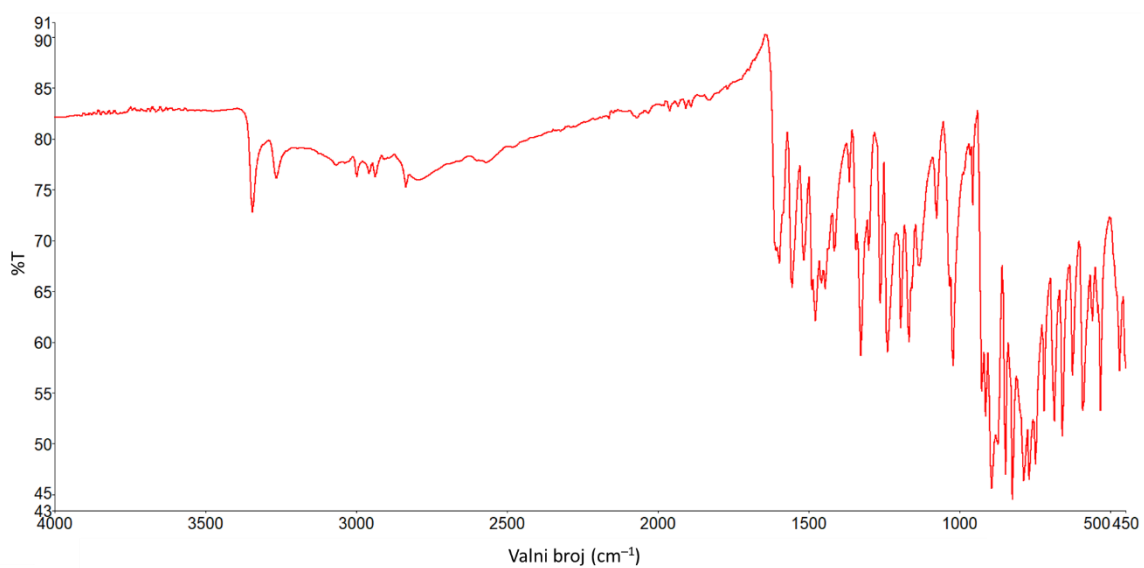
Slika D29. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i eksperimentalno (plavo) dobivenih: [MoO₂(5OMeSIH)]_n (CCDC: ZILVIB) (a i b) i [MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)]₂ (c i d).



Slika D30. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i eksperimentalno (plavo) dobivenih: [MoO₂(5OMeSalNH)(MeOH)] (a i b), [MoO₂(5OMeSIH)(MeOH)] (c i d) i [MoO₂(5OMeSal-2HBNH₂)(MeOH)] (e i f).



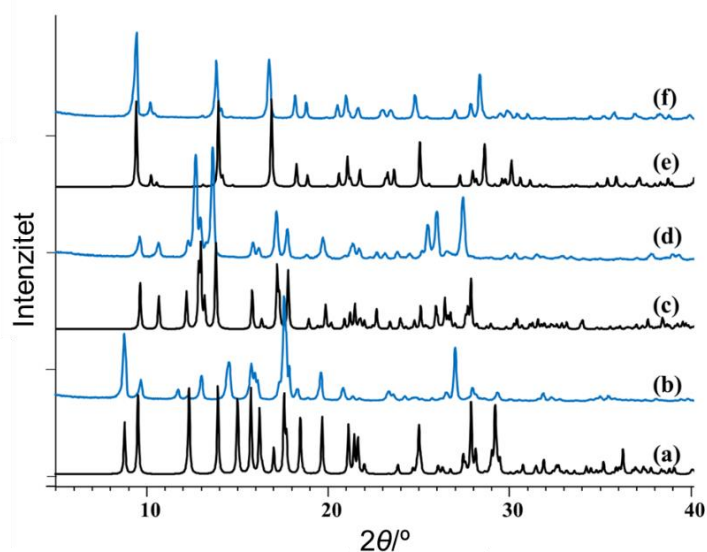
a)



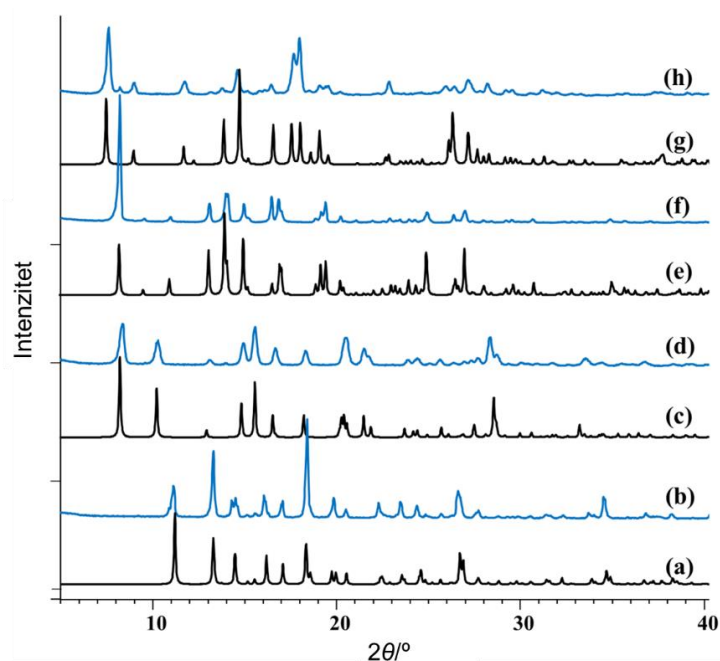
b)

Slika D31. ATR-IR spektri: a) $[\text{MoO}_2(5\text{OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ i
b) $[\text{MoO}_2(5\text{OMeSal-2HBNH}_2)(\text{MeOH})]$.

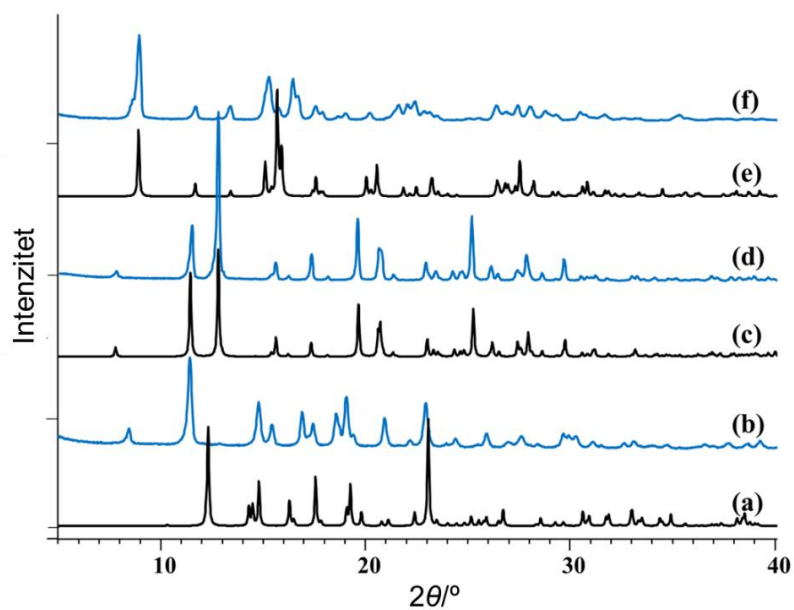
8.7. Dizajn, sinteza i karakterizacija supramolekulskih struktura s 2,5-dihidroksibenzaldehid i različitim hidrazidima



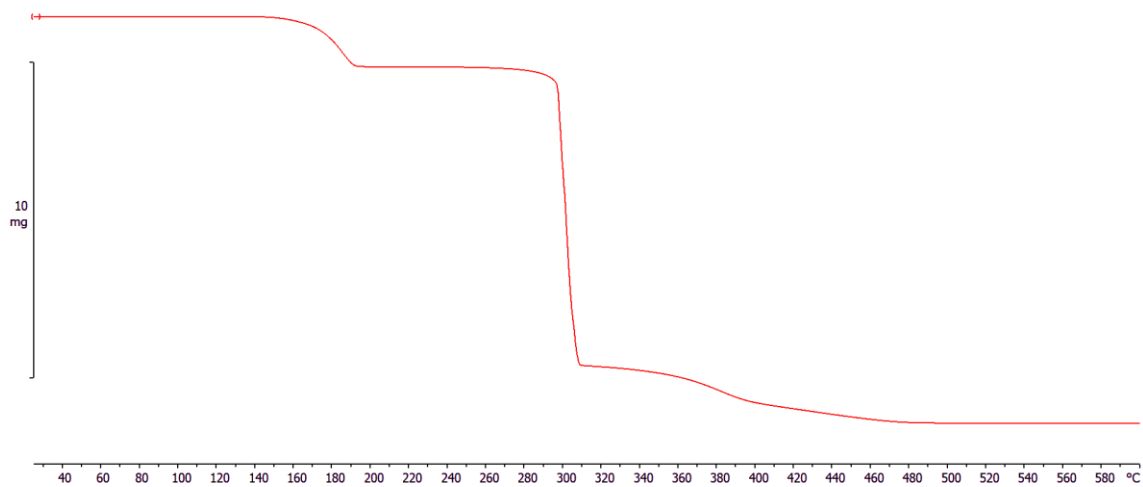
Slika D32. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i eksperimentalno (plavo) dobivenih: $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})(\text{MeOH})]$ (a i b), $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (c i d) i $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (e i f).



Slika D33. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i eksperimentalno (plavo) dobivenih: $[\text{MoO}_2(\text{5OHSIH})(\text{MeOH})]$ (a i b), $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-2HBNH}_2)]_n \cdot \text{MeOH}$ (c i d), $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (α) (e i f) i $[\text{MoO}_2(\text{5OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (β) (g i h).



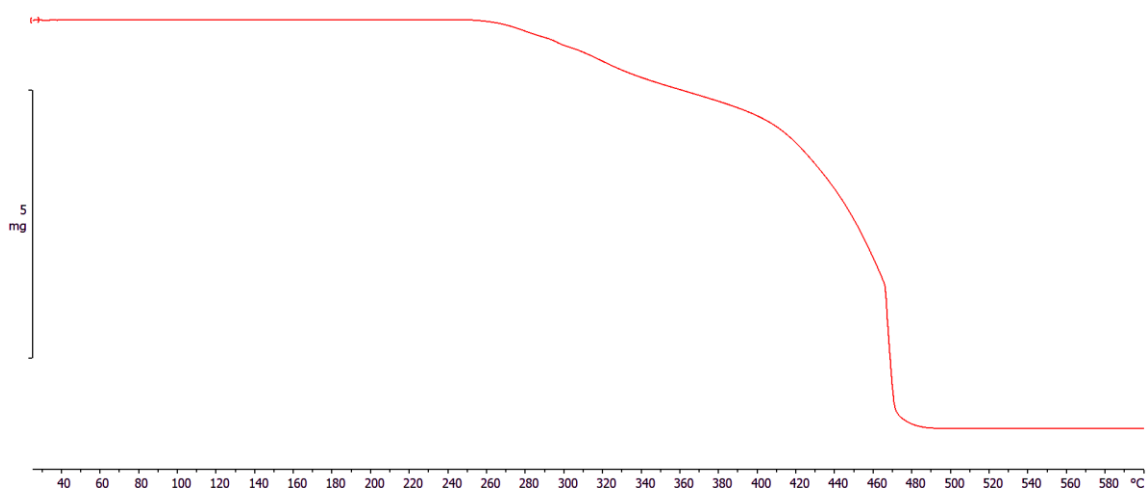
Slika D34. Usporedba izračunatog (crno) difraktograma praha i eksperimentalno (plavo) dobivenih: $[\text{MoO}_2(\text{5OHSalNH})]_n$ (a i b), $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ (c i d) i $[\text{MoO}_2(\text{5OMeSal-4HBNH}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (e i f).



a)

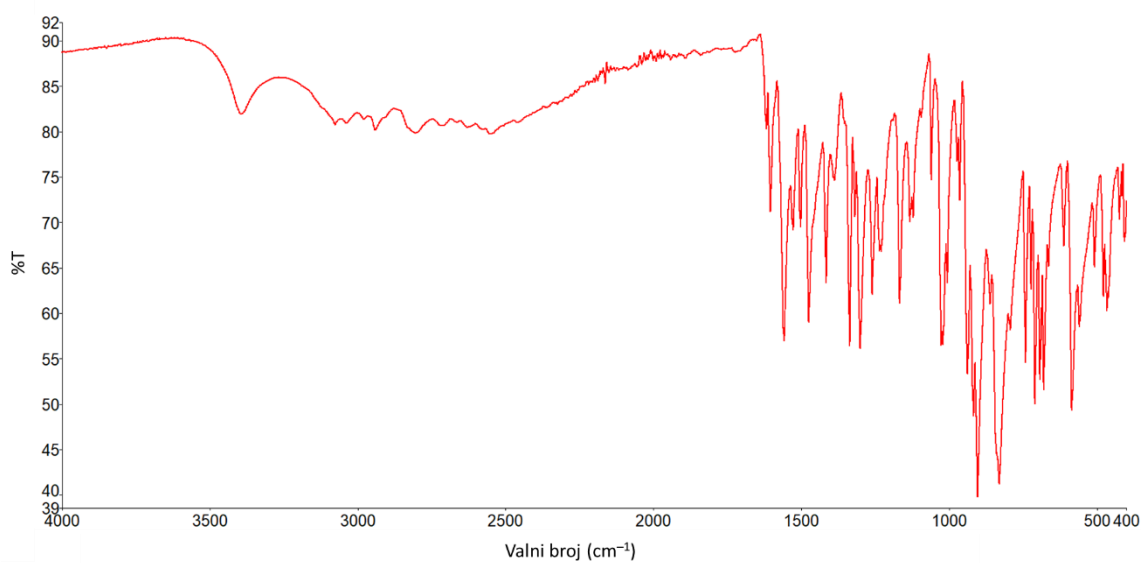


b)

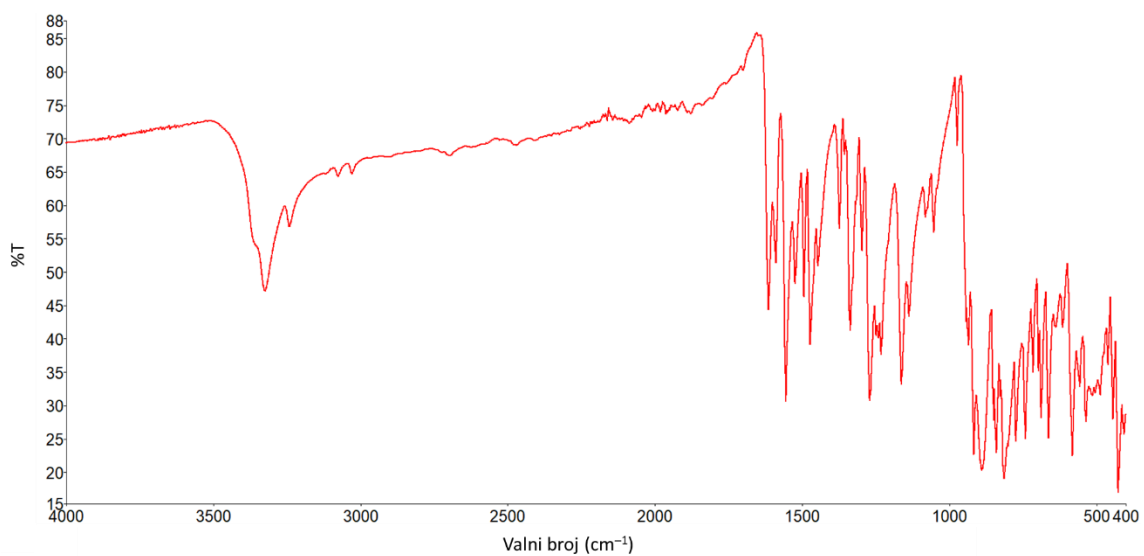


c)

Slika D35. Termogravimetrijska analiza kompleksa:
a) $[\text{MoO}_2(5\text{OHSIH})(\text{MeOH})]$ b) $[\text{MoO}_2(5\text{OHSal-4HBNH}_2)(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (α)
i c) $[\text{MoO}_2(5\text{OMeSal-2HBNH}_2)]_2$ do 600 °C u struji O_2 brzinom 5 °C/min.



a)



b)

Slika D36. ATR-IR spektri: a) $[\text{MoO}_2(5\text{OHSIH})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ i
b) $[\text{MoO}_2(5\text{OMeSal-2HBNH}_2)]_2$.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Mirna Mandarić

Datum rođenja: 28. veljače 1993.

E-adresa: mirna.mandaric@chem.pmf.hr, mirna.mandaric@gmail.com

Obrazovanje

[2016 – 2018] **Magistra kemije**

Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

[2011 – 2016] **Sveučilišna prvostupnica (baccalaurea) kemije**

Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

Radno iskustvo

[2018 – trenutačno] Asistent - doktorand

Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilište u Zagrebu

Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

Projekti

[2016 – 2021] HRZZ projekt (IP-2016-06-4221) pod nazivom Metalosupramolekulske strukture i anorgansko-organski polioksometalatni hibridi

[2018 – 2022] „Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ Hrvatske zaklade za znanost koji je financirala Europska unija iz Europskog socijalnog fonda

Znanstveno usavršavanje

- [06.04.2018. – 14.04.2018.] Znanstveno usavršavanje izvan Hrvatske, Ujedinjeno Kraljevstvo, Durham, 17th BCA/CCG Intensive Teaching School on X-Ray Structure Analysis

Nastava i voditeljstvo

- [2018 – 2019] Praktikum opće kemije 1 i Praktikum opće kemije 2
Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilište u Zagrebu
Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska
- [2019 – 2020] Praktikum opće kemije 1, Praktikum opće kemije 2 i Praktikum anorganske kemije 1
Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilište u Zagrebu
Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska
- [2020 – 2021] Praktikum opće kemije 1 i Praktikum opće kemije 2
Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilište u Zagrebu
Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska
- [2021] Neposredni voditelj, Diplomski rad, Matej Kujundžić
Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilište u Zagrebu
Adresa: Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

Znanstveni radovi

- 1.) Mandarić, M; Prugovečki, B; Kekez, I; Musija, D; Parlov Vuković, J; Cindrić, M; Vrdoljak, V, „Counter Anion Effects on the Formation and Structural Transformations of Mo(vi)-Hydrazone Coordination Assemblies: Salts, Solvates, Co-Crystals, and Neutral Complexes“, *Crystals* **12** (2022) 443.
- 2.) Bebić, N; Topić, E; Mandarić, M; Hrenar, T; Vrdoljak, V, „Extending the structural landscape of Mo(vi) hydrazone inorganic–organic POM-hybrids: an experimental and computational study“, *CrystEngComm* **23** (2021) 6349–6358.

- 3.) Mihalinec, J; Pajski, M; Guillo, P; **Mandarić, M**; Bebić, N; Pisk, J; Vrdoljak, V, „*Alcohol Oxidation Assisted by Molybdenum Hydrazonato Catalysts Employing Hydroperoxide Oxidants*“, *Catalysts* **11** (2021) 881.
- 4.) Mrkonja, S; Topić, E; **Mandarić, M**; Agustin, D; Pisk, J, „*Efficient Molybdenum Hydrazonato Epoxidation Catalysts Operating under Green Chemistry Conditions: Water vs. Decane Competition*“, *Catalysts* **11** (2021) 756.
- 5.) **Mandarić, M**; Prugovečki, B; Cvijanović, D; Parlov Vuković, J; Lovrić, J; Skočibušić, M; Odžak, R; Cindrić, M; Vrdoljak, V, „*Vapour- and solvent-mediated crystalline transformations in Mo(VI) hydrazone complexes controlled by noncovalent interactions*“, *CrystEngCom* **21** (2019) 6281–6292.
- 6.) Vrdoljak, V; **Mandarić, M**; Hrenar, T; Đilović, I; Pisk, J; Pavlović, G; Cindrić, M; Agustin, D, „*Geometrically Constrained Molybdenum(VI) Metallosupramolecular Architectures: Conventional Synthesis versus Vapor and Thermally Induced Solid-State Structural Transformations*“, *Crystal growth & design* **19** (2019) 3000–3011.

Sudjelovanje na skupovima

- 1.) **Mandarić, M**; Bebić, N; Topić, E; Vrdoljak, V, *Construction of 1D zig-zag chain coordination polymers utilising (iso)nicotinoyl hydrazonato ligands and dioxomolybdenum core*, 27th Croatian meeting of chemists and chemical engineers, Veli Lošinj, Hrvatska 05.10.2021. – 08.10.2021.; posterska prezentacija.
- 2.) **Mandarić, M**; Bebić, N; Topić, E; Vrdoljak, *Polioksomolibdati različitih nuklearnosti funkcionalizirani hidrazonskim kompleksima Mo(VI)*, 5. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2021. str. 352–353; posterska prezentacija.
- 3.) **Mandarić, M**; Cvijanović, D; Prugovečki, B; Kekez, I; Vrdoljak, V, *Comprehensive study on molybdenum(VI) complexes of 3-methoxysalicylaldehyde isonicotinoylhydrazone*, CHEMCYS2020, Blankenberge, Belgija, 2020. str. 97–97; posterska prezentacija.

-
- 4.) **Mandarić, M;** Vrdoljak, V, *Vapor and thermally induced solid-state structural transformations*, SCIRES 2019, Zagreb: Institut Ruđer Bošković, 2019. str. 91–91; posterska prezentacija.
- 5.) **Mandarić, M;** Vrdoljak, V; Hrenar, T; Đilović, I; Cindrić, M, *Vapor and thermally induced solid-state structural transformations*, ICCE 2019, Conference Proceedings, Thessaloniki, Grčka, 2019. str. 180–181; posterska prezentacija.
- 6.) Cvijanović, D; **Mandarić, M;** Prugovečki, B; Lovrić, J; Cindrić, M; Vrdoljak, V; *Synthesis, characterization and cytotoxicity of dioxomolybdenum(VI) complexes with 4-methoxysalicylaldehyde isonicotinoyl hydrazone*, 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2019. str. 74–74; posterska prezentacija.
- 7.) Vrdoljak, V; **Mandarić, M;** Kuzman, D; Rubčić, M; Pisk, J; Cindrić, M; Pavlović, G, *Metallosupramolecular Architectures Derived from Aroylhydrazone Ligands*, ECC-2018 Rim, 2018. str. 65–65; posterska prezentacija.
- 8.) Barišić, A; **Mandarić, M;** Preočanin, T, *Istraživanje međupovršinskog sloja grafit - vodena otopina elektrolita*, 2. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2018. str. 29–30; posterska prezentacija.