# Kompleksni spojevi molibdena(VI) s hidrazonom 2-hidroksibenzaldehida i dihidrazida adipinske kiseline

**Prezelj, Kristina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:288450

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek
Zavod za opću i anorgansku kemiju

KRISTINA PREZELJ

# KOMPLEKSNI SPOJEVI MOLIBDENA(VI) S HIDRAZONOM 2-HIDROKSIBENZALDEHIDA I DIHIDRAZIDA ADIPINSKE KISELINE

**Diplomski rad**

Zagreb, listopad 2016.

Ovaj diplomski rad je izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod mentorstvom dr.sc. Mirte Rubčić, izv. prof., te je predan na ocjenu Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra kemije.

*Najviše hvala Neveni Šimičević koja je omogućila moje studiranje i bez čije pomoći ne bih danas bila gdje jesam.*

*Hvala mami koja me tjerala da učim i Matku na konstruktivnim savjetima.*

*Hvala Fijanima za sve ručkove i ledenom vjetru.*

*Veliko hvala Domagoju koji je uvijek tu da me gura naprijed i čini me boljom osobom.*

*Hvala Mariji na svim žalopojkama, Ani na svim šetnjama, Tini i Robiju na avanturističnim izlascima i ''motiviranju'' za grijanje stolice.*

*Hvala Barbari i Mii što ste bile najbolje kolegice koje čovjek može poželit.*

*Hvala i ostalim kolegicama Matei, Luciji i Ivani koje su mi uljepšale diplomski studij.*

*Zahvaljujem se i ostalim kolegama.*

*Posebno hvala mojoj mentorici dr. sc. Mirti Rubčić na pruženoj prilici, strpljenju i vremenu utrošenom na mene.*

*Veliko hvala prof. dr. sc. Marini Cindrić za najzanimljivija predavanja i prenijeto znanje.*

**Sadržaj**

**§ Temeljna dokumentacijska kartica ..... V**

**§ Basic documentation card ..... VI**

**§ 1. Uvod ..... 12**

**§ 2. Literaturni pregled ..... 13**

**2.1. Kemija molibdena ..... 13**

*2.1.1. Molibden u biološkim sustavima ..... 14*

*2.1.2. Hidrazoni ..... 15*

*2.1.2.1. Acilhidrazoni ..... 16*

**2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s acilhidrazonima ..... 17**

**2.3. Metode priprave kompleksa ..... 20**

*2.3.1. Solvotermalna sinteza ..... 20*

*2.3.2. Mehanokemijska sinteza ..... 21*

**§ 3. Eksperimentalni dio ..... 22**

**3.1. Materijali i metode ..... 22**

*3.1.1. Infracrvena spektroskopija (IR) ..... 22*

*3.1.2. Rendgenska strukturna analiza ..... 22*

*3.1.3. Termogravimetrijska analiza ..... 22*

*3.1.4. Spektroskopija NMR ..... 22*

*3.1.5. Mehanokemijska sinteza ..... 23*

**3.2. Priprava ishodnih spojeva ..... 23**

*3.2.1. Materijali ..... 23*

*3.2.2. Priprava dioksobis(pentan-2,4-dioanato)molibdena(VI), $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ ..... 23*

*3.2.3. Priprava bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazona, $H_4L$ ..... 24*

*3.2.3.1. Priprava ''klasičnom'' otopinskom sintezom ..... 24*

*3.2.3.2. Priprava mehanokemijskim postupkom (NG) ..... 24*

*3.2.3.3. Priprava mehanokemijskim postupkom (LAG) ..... 24*

**3.3. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s dihidrazidom adipinske kiseline ($H_4L$) ..... 25**

***3.3.1. $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ ..... 25***

*3.3.1.1. Priprava ''klasičnom'' otopinskom sintezom ..... 25*

*3.3.1.2. Priprava solvotermalnim postupkom ..... 25*

***3.3.2. $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ ..... 26***

*3.3.2.1. Priprava ''klasičnom'' otopinskom sintezom ..... 26*

*3.3.2.2. Priprava solvotermalnim postupkom ..... 27*

***3.3.3. [$Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2$]*** ..... *27*
*3.3.3.1. Priprava ''klasičnom'' otopinskom sintezom* ..... *27*
*3.3.3.2. Priprava solvotermalnim postupkom* ..... *28*
*3.3.3.3. Reakcije [$MoO_2(C_5H_7O_2)_2$ i $H_4L$ uz dodatak etan-1,2-diola* ..... *28*
***3.3.4. [$Mo_2O_4(L)(DMF)_2$]*** ..... *29*
***3.3.5. [$Mo_2O_4(L)(DMSO)_2$]*** ..... *29*
***3.3.6. Mehanokemijske sinteze i pretvorbe*** ..... *30*
*3.3.6.1. Mehanokemijska i termička pretvorba spoja [$Mo_2O_4(L)(MeOH)_2$]* ..... *30*
*3.3.6.2. Izlaganje [$Mo_2O_4(L)$] i [$Mo_2O_4(L)]_x$ parama odabranih otapala* ..... *30*

**§ 4. Rezultati i diskusija** ..... **31**
**4.1. $H_4L$** ..... **31**
**4.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s $H_4L$** ..... **32**
*4.2.1. [$Mo_2O_4(L)(MeOH)_2$]* ..... *33*
*4.2.2. [$Mo_2O_4(L)(EtOH)_2$] i [$Mo_2O_4(L)(EtOH)_2$]·2EtOH* ..... *34*
*4.2.3. [$Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2$]* ..... *37*
*4.2.4. [$Mo_2O_4(L)$( DMF)$_2$] i [$Mo_2O_4(L)$( DMSO)$_2$]* ..... *38*
*4.2.5. Reakcije uz dodatak etan-1,2-diola* ..... *40*
*4.2.6. Pretvorbe među kompleksnim spojevima molibdena(VI)* ..... *40*

**§ 5. Zaključak** ..... **42**

**§ 6. Literaturna vrela** ..... **44**

**§ 7. Popis kratica** ..... **34**

**§ 8. Dodatak** ..... **VII**
**8.1. Spektroskopska analiza** ..... **VII**
*8.1.1. [$MoO_2(C_5H_7O_2)_2$]* ..... *VII*
*8.1.2. $H_4L$* ..... *VII*
*8.1.3. [$Mo_2O_4(L)(MeOH)_2$]* ..... *XII*
*8.1.4. [$Mo_2O_4(L)(EtOH)_2$]* ..... *XIV*
*8.1.5. [$Mo_2O_4(L)(EtOH)_2$]·2EtOH* ..... *XIX*
*8.1.6. [$Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2$]* ..... *XX*
*8.1.7. [$MoO_2(C_2H_5O_2)_2$]* ..... *XXIII*
*8.1.8. [$Mo_2O_4(L)(DMF)_2$]* ..... *XXIV*
*8.1.9. [$Mo_2O_4(L)(DMSO)_2$]* ..... *XXVI*
*8.1.10. [$Mo_2O_4(L)$]* ..... *XXVIII*
*8.1.11. [$Mo_2O_4(L)]_x$* ..... *XXX*

**§ 9. Životopis** ..... **XXXIV**

## § Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Zagrebu Diplomski rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

**Kompleksni spojevi molibdena(VI) s hidrazonom 2-hidroksibenzaldehida i dihidrazida adipinske kiseline**

**Kristina Prezelj**

Zavod za opću i anorgansku kemiju

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Republika Hrvatska

### SAŽETAK

U ovom su radu opisani uvjeti priprave bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazona, $H_4L$, kao i odgovarajućih dinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena(VI). Reakcijom dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI) s bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazonom u različitim donorskim otapalima priređeni su spojevi općenite formule $[Mo_2O_4L(D)_2]$, gdje je L deprotonirani oblik heksadentatnog liganda $H_4L$, a D = MeOH, EtOH, $CH_3CN$, DMSO ili DMF. U slučaju spoja $[Mo_2O_4L(EtOH)_2]$ dobivene su tri polimolimorfne forme te solvat $[Mo_2O_4L(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$. Kompleksi su priređeni „klasičnom“ otopinskom sintezom i/ili solvotermalnim postupkom. U svim slučajevima se radi o dinuklearnim kompleksima u kojima se oba atoma molibdena nalaze u oktaedarskom okruženju s labilno vezanim molekulama D. Dodatno je istražena mogućnost selektivnog uklanjanja labilno vezane molekule metanola spoju $[Mo_2O_4L(MeOH)_2]$ zagrijavanjem te mljevenjem. Tim postupcima su pripravljeni spojevi $[Mo_2O_4L]$ te $[Mo_2O_4L]_x$. Izlaganjem spoja $[Mo_2O_4L]$ parama metanola, etanola ili *N,N*-dimetilformamida bilo je moguće pripraviti odgovarajuće kompleksne spojeve tipa $[Mo_2O_4L(D)_2]$ ( D = MeOH, EtOH, DMF). Izlaganjem spoja $[Mo_2O_4L]_x$ parama metanola ili etanola bilo je moguće pripraviti spojeve $[Mo_2O_4L(MeOH)_2]$ te $[Mo_2O_4L(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$.

Svi spojevi su identificirani i okarakterizirani na temelju podataka infracrvene spektroskopije, difrakcije rendgenskog zračenja na praškastom uzorku, metodama termičke analize te u slučajevima kada je to bilo moguće difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Spoj $H_4L$ kao i $[Mo_2O_4L(EtOH)_2]$ te $[Mo_2O_4L(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ dodatno su okarakterizini u otopini spektroskopijom NMR.

**Rad sadrži**: (68 stranica, 66 slika, 1 tablicu, 18 literaturnih navoda, izvornik je na hrvatskom jeziku).

**Ključne riječi**: dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibden(VI),$MoO_2(acac)_2$, bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazon, $H_4L$, kompleksni spojevi molibdena(VI), otopinska sinteza, solvotermalna sinteza, rentgenska strukturna analiza, IR spektroskopija, termička analiza.

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-Matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102 A, Zagreb

**Mentor**: Izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić, PMF, Zagreb

**Ocjenjivači**: Izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić, PMF, Zagreb

Izv. prof. dr. sc. Iva Juranović-Cindrić, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Josip Požar, PMF, Zagreb

**Zamjena**: Prof. dr. sc. Marina Cindrić, PMF, Zagreb.

**Rad prihvaćen**: 13.10.2016.

## § Basic documentation card

University of Zagreb
Faculty of Science
Department od Chemistry

Diploma Thesis

**Molybdenum(VI) complexes with a hydrazone derived from 2-hydroxybenzaldehyde and adipic acid dihydrazide**

**Kristina Prezelj**
Laboratory of General and Inorganic Chemistry
Faculty of Science, University of Zagreb
Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Republic of Croatia

**ABSTRACT**

Synthesis of bis(2-hydroxybenzilidene)butane-1,4-dihydrazone, $H_4L$, and its corresponding dinuclear molybdenum(VI) are described in this thesis. Reactions of dioxobis(pentane-2,4-dionato) molybdenum(VI) with the bis(2-hydroxybenzilidene)butane-1,4-dihydrazone in different solvents yielded complexes of general formula $[Mo_2O_4L(D)_2]$, where L denotes deprotonated form of hexadentate ligand, $H_4L$, while D represents MeOH, EtOH, $CH_3CN$, DMSO or DMF. In the case of $[Mo_2O_4L(EtOH)_2]$ altogether three polymorphic phases were isolated along with its solvate, $[Mo_2O_4L(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$. Complexes were prepred *via* „classic" solution procedures and/or by solvothermal route. In all cases complexes are dinuclear, while both molybdenum(VI) atoms are found in octahedral environment and have ancillary ligand D loosely bound. A possibility of selective removal of methanol ligand of the $[Mo_2O_4L(MeOH)_2]$, by heating or by milling, was investigated as well. Such procedures yielded coordinatively unsaturated compounds $[Mo_2O_4L]$ and $[Mo_2O_4L]_x$ By exposing $[Mo_2O_4L]$ to methanol, ethanol or *N*,*N*-dimethyformamide vapors it was possible to obtain corresponding complexes of the type $[Mo_2O_4L(D)_2]$ ( D = MeOH, EtOH, DMF). Exposure of $[Mo_2O_4L]_x$ to methanol and ethanol vapors led to $[Mo_2O_4L(MeOH)_2]$ and $[Mo_2O_4L(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$.

All isolated compounds were identified and characterized by means of IR spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermal analysis and when applicable single crystal X-ray diffraction. Compounds $H_4L$ as well as $[Mo_2O_4L(EtOH)_2]$ and $[Mo_2O_4L(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ were additionally investigated in solution via NMR spectroscopy.

Diploma thesis contains: (68 pages, 66 figures, 1 table, 18 references, original in Croatian).

Key words: dioxobis(pentane-2,4-dionato)molybdenum(VI), $[MoO_2(acac)_2]$, bis(2-hydroxybenzylidene)butane-1,4-hydrazone, $H_4L$, molybdenum(VI) complexes, solution synthesis, solvothermal synthesis, X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermal analysis.

Thesis is deposited in Central Chemical library, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102 A, Zagreb

Supervisor: Dr. sc. Mirta Rubčić, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb

Reviewers: Dr. sc. Mirta Rubčić, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb

Dr. sc. Iva Juranović-Cindrić, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb

Dr. sc. Josip Požar, Assistant Professor, Faculty of Science, Zagreb.

Replacement: Dr. sc. Marina Cindrić, Full Professor, Faculty of Science, Zagreb.

# § 1. Uvod

Molibden je esencijalni element koji sudjeluje u mnogim biološkim procesima. Pronađen je u otprilike pedesetak enzima, u kojima je prisutan u obliku kofaktora, kompleksnih spojeva koji omogućuju pravilnu funkciju enzima. Enzimi u čiji sastav ulazi molibden kataliziraju reakcije oksidacije i redukcije manjih anorganskih molekula ili iona, poput oksidacije sulfita, arsenita, ksantina, ugljikova monoksida te redukcija nitrata.

Hidrazoni su spojevi opće formule $R_1R_2C=NNR_3R_4$, u kojima R općenito mogu biti alkilne ili arilne skupine, dok $R_3$ može biti i acilna skupina. Zbog svojih karakteristika ovi spojevi nalaze široku primjenu, od organske sinteze i medicinske kemije pa sve do supramolekulske kemije. Od primjena hidrazona svakako valja istaknuti onu u medicini, gdje se ovi spojevi koriste kao antimikrobna, analgetska, protuupalna i antitumorska sredstva. Također, uslijed povoljnog rasporeda funkcijskih skupina hidrazoni nalaze primjenu kao molekulski prekidači i senzori te kao ligandi pri sintezi metaloorganskih materijala.

U skupini acilhidrazona, s aspekta koordinacijske kemije, posebno su zanimljivi oni koji sadrže dvije hidrazonske podjedinice. Naime, prisutnost dvije prostorno odvojene hidrazonske podjedinice otvara mogućnost priprave višenuklearnih metaloorganskih spojeva. Ovisno o duljini "mosta" koji odvaja podjedinice te njegovoj fleksibilnosti mogu nastajati različiti tipovi metaloorganskih struktura. Također valja također naglasiti kako vezanje kationa metala na jednu podjedinicu može dovesti i do značajnih promjena u koordinacijskim svojstvima druge podjedinice.

Prethodno navedeni podaci te činjenica da su primjeri sustavnih istraživanja koordinacijskih spojeva molibdena(VI) s bisacilhidrazonima razmjerno rijetki, predstavljali su poticaj za provedbu ovog istraživanja. U njegovom okviru istraženi su različiti načini priprave bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazona kao i njegovih kompleksnih spojeva s molibdenom(VI). Dobiveni spojevi detaljno su istraženi u čvrstom stanju metodama termičke analize, difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku i na jediničnom kristalu te infracrvene spektroskopije, čime je dobiven jasan uvid u njihove strukturne karakteristike.

# § 2. Literaturni pregled

## 2.1. Kemija molibdena

Molibden pripada VI. skupini druge prijelazne serije elemenata *d*-bloka, koji se po svojem kemijskom ponašanju bitno razlikuju od elemenata prve prijelazne serije. Obzirom na svoju elektronsku strukturu, molibden se u spojevima može javljati u širokom rasponu oksidacijskih stanja, od II do VI. Radijus kationa molibdena u odgovarajućem oksidacijskom stanju uvjetuje da u svojim spojevima može ostvarivati koordinacijske brojeve u rasponu od 4 do 8.[1]

U prirodi se molibden nalazi u obliku ruda, od kojih je najvažnija molibdenit, $MoS_2$. Elementarni molibden moguće je prirediti zagrijavanjem molibdenita na zraku pri temperaturi od oko 700 °C pri čemu prvo nastaje molibdenov(VI) oksid:

$$2\ MoS_2(s) + 7O_2(g) \rightarrow\ 2\ MoO_3\ (s) + 4\ SO_2(g).$$

Tako priređeni molibdenov(VI) oksid se potom reducira vodikom pri temperaturi od oko 500 °C:

$$MoO_3(s) + 3\ H_2(g) \rightarrow Mo(s) + 3\ H_2O(g).$$

Veći dio proizvedenog molibdena koristi se u metalurškoj industriji gdje se $MoO_3$ zajedno s $Fe_2O_3$ reducira koksom u električnim pećima te zajedno tvore leguru feromolibden. Feromolibden se dodaje u različitim količinama čeliku čime se poboljašava njegova čvrstoća, izdržljivost na visoke temperature i otpornost na koroziju.

Najstabilnije oksidacijsko stanje molibdena je +VI, te su i spojevi molibdena u spomenutom oksidacijskom stanju najbrojniji. Najznačajniji spojevi Mo(VI) su molibdenov(VI) oksid i molibdati. Molibdenov(VI) oksid otapanjem u lužinama tvori ortomolibdatni ion $[MoO_4]^{2-}$ ili polioksomolibdatne ione ovisno o pH vrijednosti otopine. Soli molibdata, poput komercijalno dostupnog $Na_2MoO_4$ često se koriste kao polazni spojevi u sintezi kompleksa molibdena(VI). Ove soli će taložiti iz vrlo lužnatih otopina, dok će pri nižim pH vrijednostima nastajati polioksomolibdati, a pri vrlo niskim pH vrijednostima nastaje "molibdenska kiselina", $MoO_3 \cdot 3H_2O$. Tako primjerice u blago kiselim vodenim otopinama (pH ≈ 5) nastaje polioksoanion $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ koji također tvori komercijalno dostupnu sol, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, koja se često koristi u sintezi kao polazni spoj.

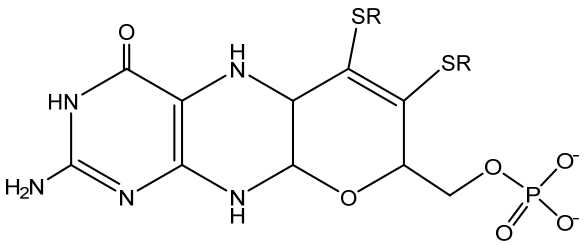
Polioksomolibdati se odlikuju složenim strukturama u kojima se ne ostvaruje metal-metal veza između pojedinih atoma molibdena, već su oni povezani kisikovim mostovima. Primjer takvih polianiona su $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, $[Mo_6O_{19}]^{8-}$, i $[Mo_7O_{24}]^{6-}$.

### *2.1.1. Molibden u biološkim sustavima*

Molibden je prisutan u metaloenzimima u bakterijama, gljivama, algama i životinjama. Živi organizmi ga apsorbiraju u obliku molibdatnog iona pomoću molibdenovih transportera koji se sastoje od tri različita proteina. Molibden nalazimo u aktivnom mjestu enzima koji kataliziraju redoks reakcije manjih anorganskih vrsta kao što su sulfit, arsenit, ksantin, ugljikov monoksid, nitrat i dimetil-sulfoksid.[2]

Najvažniji Mo enzimi su sulfit oksidaza koja katalizira zadnji korak u raspadu aminokiselina koje sadrže sumpor, ksantin dehidrogenaza koja sudjeluje u metabolizmu purina, aldehid oksidaza koja oksidira različite aldehide te nitrat reduktaza u autotrofnim organizmima koja katalizira vezanje dušika.

Molibden je aktivan samo dok je vezan na kofaktor. U bakterijskoj nitrogenazi Mo je vezan na FeMo-kofaktor, dok je u ostalim organizmima vezan na pterin te tvori molibdopterin koji zajedno s molibdenom tvori takozvani Moco kofaktor koji je dio aktivnog mjesta molibdenovih enzima. Jedinstvena struktura Moco služi za kontrolu redoks svojstava molibdena. Uloga kofaktora je da smjesti Mo u odgovarajući položaj u aktivnom mjestu kako bi se kontrolirala redoks svojstva i kako bi sudjelovao u prijenosu elektrona uz pomoć pterinskog prstena. Istraživanja temeljena na rendgenskoj strukturnoj analizi pokazala su da se kofaktor nalazi u unutrašnjosti enzima i da ima oblik tunela što omogućuje pristup substratima. Pterin ima nekoliko redukcijskih stanja i može poprimati različite konformacije što omogućuje prijenos elektrona. [3]



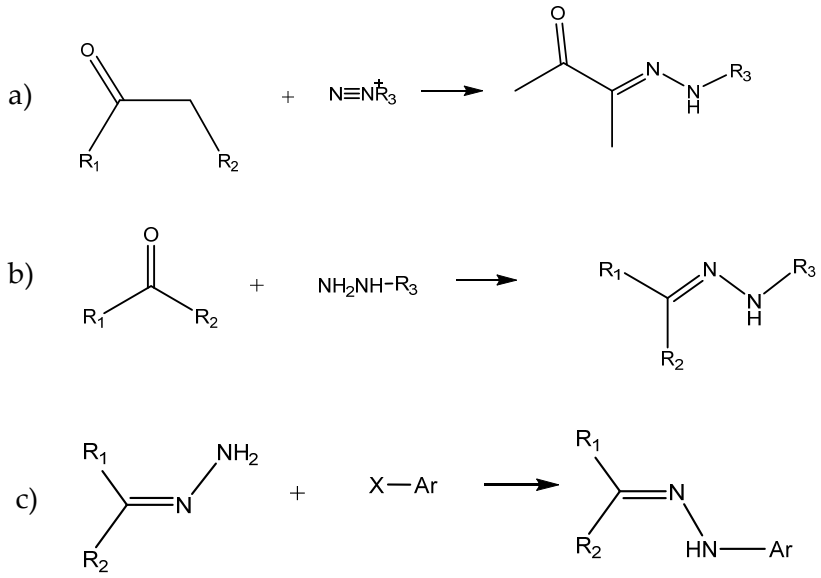

Slika 1. Struktura molibdopterina

U viših organizama na molibden je vezan jedan pterinski prsten, a ostala koordinacijska mjesta zauzimaju cistein i drugi manji ligandi kao što su molekula vode ili ioni nastali iz nje, poput $OH^-$ i $O^{2-}$. U takvim sustavima molibden se može nalaziti u tri oksidacijska stanja Mo(IV), Mo(V) i Mo(VI) koja se ostvaruju prijenosom elektrona. [4]

### 2.1.2. *Hidrazoni*

Hidrazoni su spojevi opće formule $R_1R_2C{=}NNR_3R_4$, u kojima su R alkilne ili arilne skupine, $R_2$, $R_3$ i $R_4$ mogu biti i vodikovi atomi, dok $R_4$ dodatno može biti i acilna skupina.[5] Iako su strukturno povezani s iminima, u usporedbi s njima su manje podložni hidrolizi. Također, hidrazone karakterizira prisutnost dva nukleofilna centra (dušikovi atomi amino i imino skupine), mogućnost stvaranja stereoizomera rotacijom oko C=N veze te, ukoliko je supstituent $R_3$ vodikov atom, prisutnost N–H funkcijske skupine. Zbog svojih karakteristika ovi spojevi nalaze široku primjenu u područjima od organske sinteze i medicinske kemije pa sve do supramolekulske kemije. Također koriste se i kao građevne jedinke funkcionalnih materijala poput metaloorganskih mreža ili kovalentnih organskih mreža.[6]

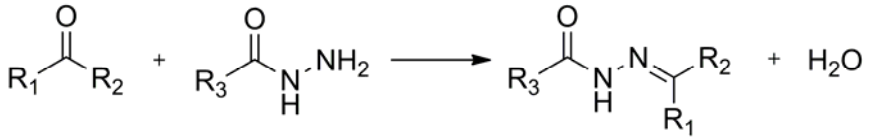
Tri su glavna načina priprave hidrazona. Prvi način počiva na Japp-Klingemann-ovoj reakciji, pri čemu aril diazonijeva sol reagira s odgovarajućim $\beta$-keto esterom ili kiselinom (slika 2). Drugi sintetski put uključuje reakciju hidrazina i aldehida ili ketona, dok se treći oslanja na reakciju aril halogenida i nesupstituiranih hidrazona.




Slika 2. Sinteza hidrazona: a) Japp-Klingenmann reakcija, b) kondenzacija hidrazina i ketona/aldehida, te c) reakcija aril-halogenida i nesupstituiranih hidrazona.

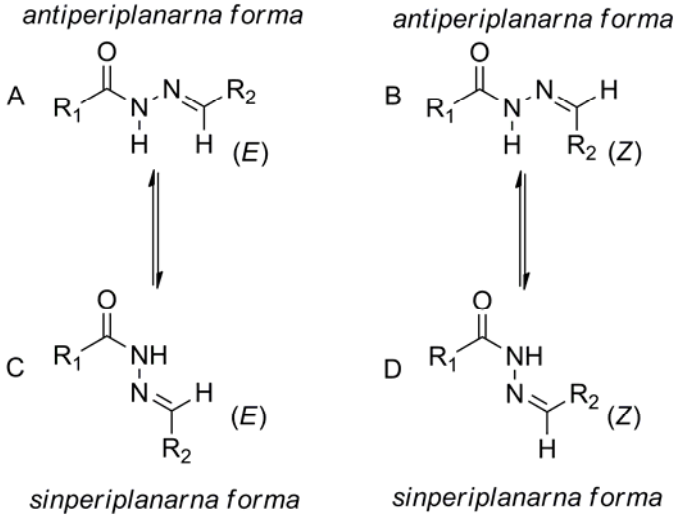
*2.1.2.1. Acilhidrazoni*

Acilhidrazoni su spojevi opće formule $R_1R_2C$=N-NH–(C=O)–$R_3$, a pripravljaju se reakcijom aldehida ili ketona s prikladnim hidrazidom (slika 3).



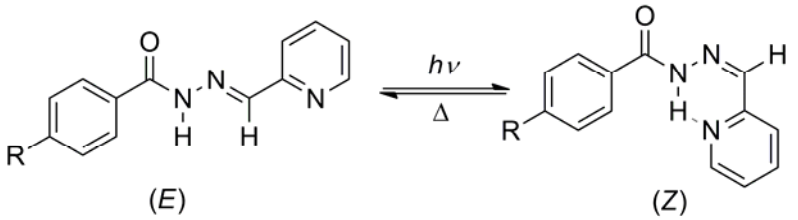
Slika 3. Opći put sinteze hidrazona.

Obzirom da u svojoj strukturi ujedinjuju imino i amidnu skupinu, acilhidrazoni mogu tvoriti nekoliko stereoizomera. Rotacija oko C=N veze omogućuje postojanje *E* i *Z* izomera, dok rotacija oko amidne veze, CO–NH, dodatno omogućuje postojanje acilhidrazona kao *sinperiplanarnih* i *antiperiplanarnih* stereoizomera (slika 4).




Slika 4. Stereoizomeri acilhidrazona, A–D.

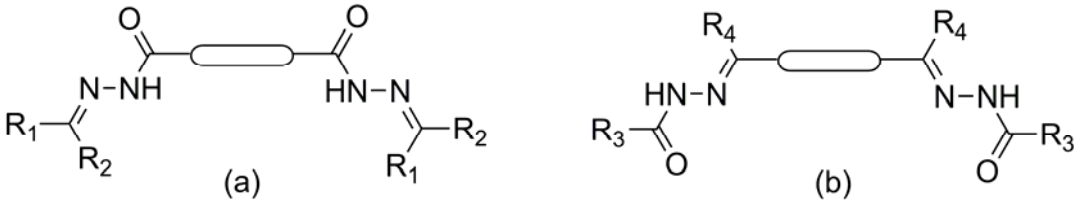
Upravo zbog mogućnost *E*-*Z* izomerizacije, koju je pri određenim uvjetima moguće kontrolirati, acilhidrazoni se u posljednje vrijeme značajno istražuju kao molekulski prekidači. Iako istraživanja ukazuju kako je u većini slučajeva *E* izomer energijski povoljniji od *Z* izomera, posljednjeg je moguće stabilizirati uvođenjem odgovarajućih $R_1$ i $R_2$ skupina. Tako je primjerice acilhidrazone izvedene iz piridin-2-karbaldehida moguće stabilizirati u *Z* obliku putem unutarmolekulske N–H···N vodikove veze. Izlaganjem *E* izomera takvog acilhidrazona zračenju određene valne duljine moguće je uzrokovati njegov prijelaz u *Z* oblik. Povratnu reakciju, u ovom konkretnom slučaju, moguće je provesti termičkim putem, točnije zagrijavanjem.[7]




Slika 4. *E-Z* izomerizacija acilhidrazona izvedenih iz piridin-2-karbaldehida (R = –$N(CH_3)_2$, –$OCH_3$, –H, –$NO_2$).

Od ostalih primjena hidrazona svakako valja istaknuti onu u medicini, gdje se ovi spojevi koriste kao antimikrobna, analgetska, protuupalna i antitumorska sredstva.[8] Također, uslijed povoljnog rasporeda funkcijskih skupina hidrazoni nalaze primjenu kao molekulski senzori te kao ligandi pri sintezi metaloorganskih materijala.

U skupini acilhidrazona posebno su zanimljivi oni koji sadrže dvije hidrazonske podjedinice. Takvi se spojevi mogu razvrstati na dva osnovna tipa, one izvedene iz hidrazida i dialdehida odnosno diketona, te one izvedene iz dihidrazida i odgovarajućeg aldehida/ketona (slika 5).



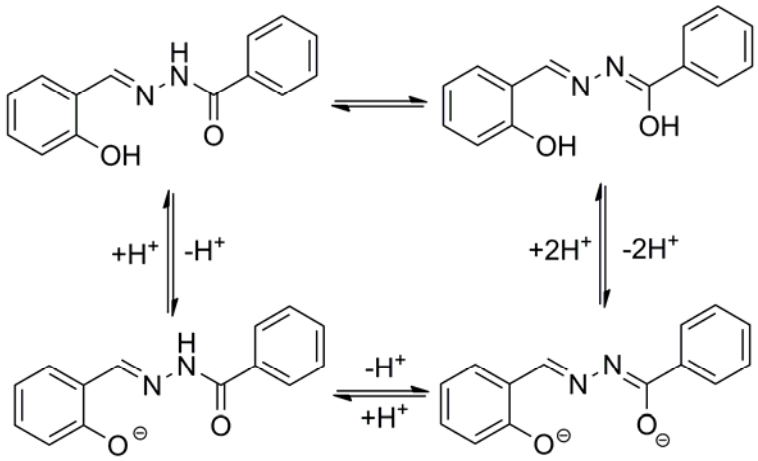

Slika 5. Bisacilhidrazoni izvedeni iz: (a) dihidrazida i aldehida/ketona, (b) hidrazida i dialdehida ili diketona.

Ligandi ovoga tipa posebno su važni u koordinacijskoj kemiji. Naime, prisutnost dvije prostorno odvojene hidrazonske podjedinice otvara mogućnost priprave višenuklearnih metaloorganskih (homometalnih ili heterometalnih) spojeva. Ovisno o duljini "mosta" koji odvaja podjedinice te njegovoj fleksibilnosti mogu nastajati različiti tipovi metaloorganskih struktura, poput koordinacijskih poligona, kordinacijskih polimera te metaloorganskih mreža različitih strukturnih karakteristika. Nadalje, vezanje kationa metala na jednu podjedinicu može uzrokovati promjene u koordinacijskim svojstvima druge podjedinice. Konačno, takav ligand može postojati, ovisno o uvjetima, u različito protoniranim oblicima što omogućuje njegovu prilagodbu odgovarajućem kationu metala te otvara mogućnost ugađanja svojstva danog kompleksnog spoja kontroliranom (de)protonacijom.

## 2.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s acilhidrazonima

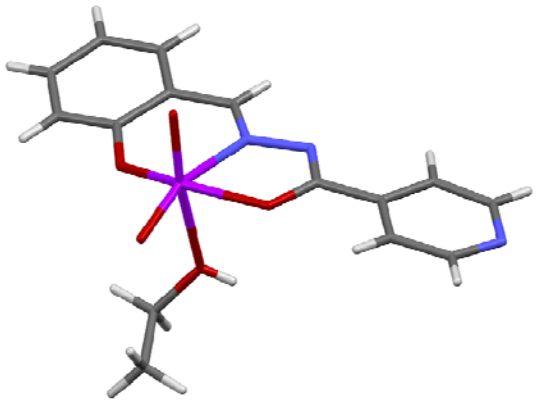
Ovaj će pregled biti ograničen na acilhidrazone izvedene iz 2-hidroksibenzaldehida ili njegovih derivata, odnosno one koje posjeduju *O,N,O* donorne atome. Pri razmatranju načina vezanja spomenutih spojeva potrebno je osvrnuti se na njihove tautomerne oblike kao

i moguće anionske oblike koji nastaju deprotonacijom odgovarajućih tautomera. Tako primjerice, 2-hidroksibenzilidenbenzoilhidrazon može, obzirom na amidnu skupinu, postojati u dva tautomerna oblika (slika 6). Njihovom deprotonacijom može nastati ogovarajući monoanion ili dianion. Ovisno o reakcijskim uvjetima kao i naboju kationa metala, ligand može biti vezan u monoanionskom ili dianionskom obliku te izuzetno rijetko u istom kompleksu u oba anionska oblika.[9]




Slika 6. Tautomerni i anionski oblici 2-hidroksibenzilidenbenzoilhidrazona, $H_2L$.

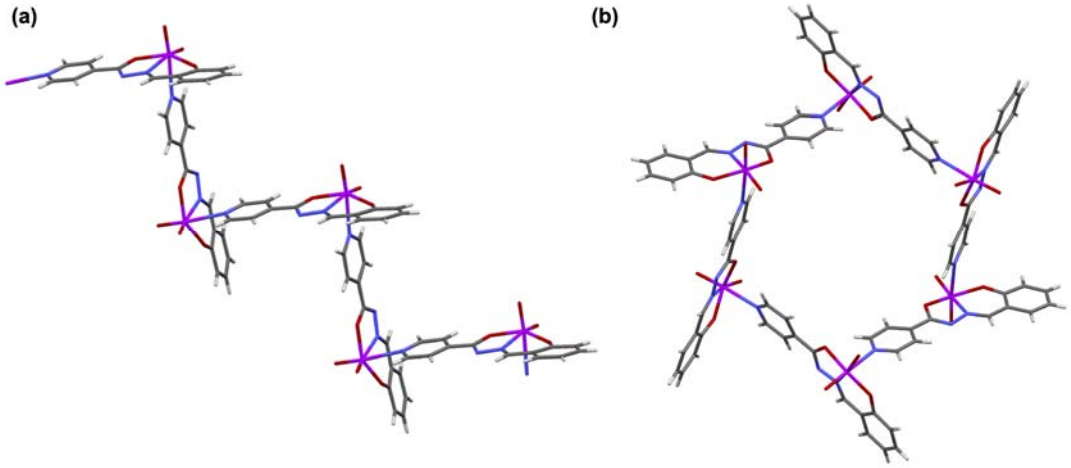
Kada je riječ o kompleksima molibdena(VI), u njima su hidrazoni uglavnom vezani u dianionskom obliku, koji je prikazan na slici 6, na *cis*-$[MoO_2]^{2+}$ ion putem *O,N,O* donornih atoma. Takvi su kompleksi oktaedarske građe i najčešće su tipa $[MoO_2(L)(D)]$, gdje L predstavlja dianion hidrazona, a D monodentatni (neutralni) pomoćni ligand poput molekule alkohola. Primjer jednog kompleksa ovog tipa s hidrazonskim ligandom, izvedenim iz 2-hidroksibenzaldehida i izonikotinoilhidrazida, prikazan je na slici 7.



Slika 7. Molekulska struktura etanol-*cis*-diokso(2-oksobenziliden isonikotinoilhidrazonato)molibdena(VI). Shema boja: Mo ljubičasto, N plavo, C tamnosivo, O crveno, H svijetlosivo.

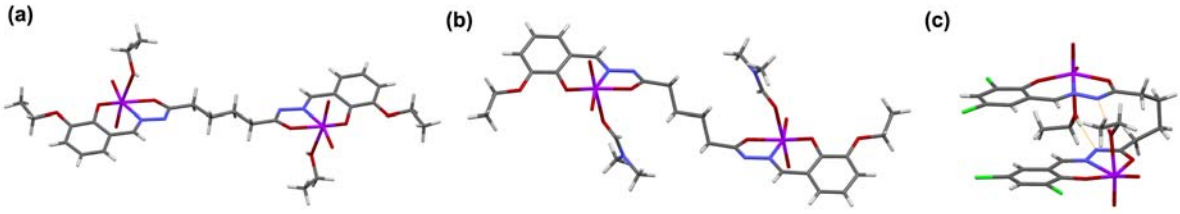
Spojevima ove vrste, koji sadrže labilno vezanu molekulu D (primjerice molekulu metanola ili etanola) na koordinacijskom mjestu smještenom nasuprot jednom od terminalnih kisikovih atoma *cis*-$[MoO_2]^{2+}$ vrste, moguće je termičkim ili mehanokemijskim putem ukloniti

istu. Pri tome, u načelu, mogu nastati dva tipa spoja, pentakoordinirani spoj [$MoO_2(L)$] ili polimerni produkt [$MoO_2(L)]_x$, u kojem se polimerizacija ostvaruje putem Mo=O···Mo(=O) interakcija.[10] Oba spoja mogu se smatrati koordinacijski nezasićenima te se mogu koristiti kao reaktivni prekursori u daljnjoj sintezi kompleksa molibdena(VI). Naime, takvi spojevi na upražnjeno koordinacijsko mjesto mogu vezati niz drugih monodentatnih liganada, poput molekula alkohola ili dušikovih baza.[11] Zanimljivo je spomenuti kako u slučaju spoja prikazanog na slici 7 i sam ligand može dodatno "zasititi" koordinacijsku sferu molibdena(VI) obzirom da njegov acilni dio sadrži piridinsku jedinicu. Pri tome, ovisno o uvjetima pri kojima se provodi reakcija mogu nastati koordinacijski polimeri ili diskretne tvorevine heksagonske građe (slika 8).




Slika 8. (a) Polimerna i (b) diskretna heksagonska struktura nastale udruživanjem *cis*-diokso (2-oksobenziliden isonikotinoilhidrazonato)molibden(VI) monomernih jedinica. Shema boja: Mo ljubičasto, N plavo, C tamnosivo, O crveno, H svijetlosivo.

Konačno, valja navesti i primjere kompleksa molibdena(VI) s bisacilhidrazonima izvedenim iz 2-hidroksibenzaldehida i njegovih derivata i dihidrazida adipinske kiseline koji su do sada opisani u literaturi. Pretraživanjem baze podataka (*Cambridge Structural Database;* CSD*)* nije pronađena niti jedna struktura kompleksa molibdena(VI) s bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazonom, koji je bio predmetom ovog istraživanja, te je pronađeno tek pet struktura kompleksa molibdena(VI) sa srodnim ligandima.[12] Neki od spomenutih primjera prikazani su na slici 9.




Slika 9. Neki od poznatih primjera kompleksa molibdena(VI) derivatima bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazona. Shema boja: Mo ljubičasto, N plavo, C tamnosivo, O crveno, H svijetlosivo, Cl zeleno. Unutarmolekulska vodikova veza, pod (c), je istaknuta narančastom bojom.

Navedeni primjeri ukazuju kako u takvim kompleksima obje hidrazonske podjedinice koordiniraju atome molibdena *cis*-$[MoO_2]^{2+}$ vrste na jednake načine, točnije u svojim dianionskim formama putem *O,N,O* donornih atoma (slika 6). Ono što je svakako zanimljivo uočiti je značajna konformacijska fleksibilnost liganda u kompleksima koja varira od gotovo planarne, preko one koja nalikuje slovu Z pa do one koja podsjeća na slovo C.

## 2.3. Metode priprave kompleksa

### *2.3.1. Solvotermalna sinteza*

Solvotermalna sinteza je proces u kojem se kemijska reakcija odvija u zatvorenom sustavu u prisutnosti otapala pri temperaturi koja je uobičajeno viša od temperature isparavanja otapala što uzrokuje i visoke tlakove.[13] U slučaju vode kao otapala, metoda se naziva hidrotermalna sinteza. Solvotermalne sinteze su razvijene na principu koji se odvija u Zemljinoj kori gdje nastaju minerali i stijene pod visokim temperaturama i tlakovima. Stoga se spomenuta metoda se prvenstveno koristila za umjetnu proizvodnju velikih kristala kvarca za potrebe industrije. Zadnjih dvadesetak godina ova metoda priprave se primjenjuje za sintezu čitave lepeze materijala, od onih organskih pa sve do anorganskih poput primjerice zeolita.

Solvotermalne reakcije okarakterizirane su kemijskim (priroda reaktanata i otapala) te termodinamičkim parametrima (tlak i temperatura). Blagi temperaturni uvjeti do 400 °C koji se u koriste u ovoj sintetskoj metodi poboljšavaju difuziju molekula i reaktivnost, dok visoki tlakovi omogućuju stabiliziranje metastabilnih faza. Različita nevodena otapala omogućuju priređivanje spojeva, kao što su nitridi i halkogenidi, u uvjetima bez kisika, dok je u nekim slučajevima moguće podešavanjem koncentracije reaktanata utjecati na veličinu i morfologiju nastalih kristala.

Reakcije ovoga tipa provode se u posebno osmišljenim reaktorima, pri čemu izvedba reaktora ovisi o uvjetima provođenja reakcije. Reaktor se uobičajeno sastoji od vanjske posude i poklopca, najčešće izrađenih od aluminija ili nehrđajućeg čelika, te od uloška u koji se stavlja reakcijska smjesa, a koji je izrađen od inertnog materijala poput teflona. Ukoliko se pak reakcije provode na temperaturama višim od ≈ 230 °C, na kojima dolazi do deformacije teflona, kao reakcijska posuda koristi se ona vanjska izrađena od nehrđajućeg čelika ili nekog srodnog materijala.

### 2.3.2. *Mehanokemijska sinteza*

Mehanokemijske reakcije odvijaju se pod utjecajem mehaničke sile, mljevenjem tučkom u tarioniku ili mljevenjem u kugličnom mlinu. Mehanokemijska aktivacija reaktanata omogućuje bolju disperziju krutih tvari i njihovu plastičnu deformaciju. Tijekom mljevenja dolazi do prijenosa energije s kuglica na materijal koji se nalazi na površini kuglice. Primanjem mehaničke energije čestice na površini se usitnjavaju, čime se povećava i njihova ukupna površina. Dodatno, tijekom mljevenja dolazi do stvaranje defekata u krutinama te do sudara među česticama. Obzirom da je ovaj način priprave spojeva znatno jeftiniji te ekološki pogodniji (otapalo se ili uopće ne koristi ili se rabi u vrlo malim količinama) u posljednje je vrijeme postao sve značajnija alternativa „klasičnim" postupcima siteze. Također valja istaknuti kako se u brojnim slučajevima pokazalo kako mehanokemijski pristup znatno skraćuje vrijeme reakcije, dok se u nekim slučajevima pokazalo kako materijale dobivene mehanokemijskim postupcima nije moguće pripraviti drugim načinima priprave. Stoga, ovaj pristup sintezi nalazi sve veću primjenu u industriji, pogotovo farmaceutskoj i industriji materijala. [14]

Mehanokemijska sinteza može se provesti na nekoliko načina. Ukoliko se provodi bez prisutnosti otapala naziva se suho mljevenje (eng. *neat grinding, NG*) te se provodi na način da se kruti reaktanti melju u tarioniku ili u kugličnom mlinu. Druga metoda je sinteza potpomognuta kapljevinom (eng. *liquid assisted grinding, LAG*) u kojoj se krutim reaktantima dodaju katalitičke količine kapljevine koja daje veću pokretljivost molekulama nego u slučaju suhog mljevenja. Ovim se postupkom često mogu prirediti materijali znatno bolje kristalnosti u odnosu na one priređene suhim mljevenjem. Konačno, postupak je moguće provesti i uz dodatak ionske soli (eng. *ion and liquid assisted grinding, ILAG*) krutim reaktantima. Katalitičkim dodatkom ionske soli može se ubrzati željena reakcija i/ili usmjeriti sintetski postupak prema ciljanim produktima.

Mehanizme mehanokemijske sinteze je teško objasniti obzirom da uključuju različite vrste reakcija koje se zbivaju pri različitim uvjetima, kao i zbog različite prirode spojeva koji u njima sudjeluju. Prisutne su i poteškoće u praćenju reakcije, iako su se u zadnjih nekoliko godina pojavile metode kojima se može direktno pratiti nastajanje međuprodukata, kao što su *in situ* Ramanova spektroskopija i difrakcija na praškastom uzorku. [15]

U anorganskoj mehanokemijskoj sintezi najviše se proučavaju metalni oksidi, legure i metali, za koje je postoje dva prihvaćena modela opisa mehanizma. Jedan je magma-plazma model, a drugi teorija vrućih točaka. Prema teoriji vrućih točaka se da trenjem između dviju površina dolazi do plastične deformacije materijala i lokalnog zagrijavanja gdje se dostižu temperature od 1000 °C u vremenu od $10^{-3}$–$10^{-4}$ sekundi. Model magma-plazma prepostavlja da ne dolazi do trenja između površina, nego do kratkog udara koji može uzrkovati temperature i do $10^4$ °C, gdje dolazi do izboja plazme odnosno, slobodnih elektrona. Kada je riječ o sintezi kokristala mehanokemijskim putem, smatra se da se ono odvija putem tri moguća mehanizma: molekularni prijenos preko reaktivne površine ili parovite (plinovite) faze; nastanak preko tekuće međufaze ili putem amorfne međufaze.[16]

# § 3. Eksperimentalni dio

## 3.1. Materijali i metode

### *3.1.1. Infracrvena spektroskopija (IR)*

IR spektri snimljeni su na instrumentu Perkin Elmer, Spectrum Two u intervalu od 4500 $cm^{-1}$ do 450 $cm^{-1}$ uz razlučenje od 2 $cm^{-1}$ metodom prigušene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance*; ATR).

### *3.1.2. Rendgenska strukturna analiza*

Difraktrogrami praškastih uzoraka snimljeni su na difraktometru Philips PW 1840 s CuK$\alpha$ zračenjem u Bragg-Brentano geometriji. Smrvljeni uzorak nanesen je u tankom sloju na nosač, jedinični kristal silicija. Difraktogrami su prikupljani u kutnom području od $2\theta$ = 4°-40°.

Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu provedena je difraktometrom Oxford Diffraction Xcalibur 3 uz monokromatsko MoK$\alpha$ zračenje te uz CCD Saphire 3 detektor. Strukturnu analizu na jediničnim kristalima provela je izv. prof. Mirta Rubčić, dr. sc.

### *3.1.3. Termogravimetrijska analiza*

Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA851 električnoj termovagi. Korištene su posudice načinjene od aluminija, zapremine 40 μl, ili one od aluminijeva oksida zapremine 70 μl. Uzorci su zagrijavani u struji kisika u temperaturnom području od 25–600 °C.

Razlikovna pretražna kalorimetrija (eng. *differential scanning calorimetry*; DSC) je provedena na Mettler-Toledo DSC823$^e$ kalorimetru. Mjerenja su provedena u struji dušika u temperaturnom području od 25–400 °C. Pri analizi su korištene posudice načinjene od aluminija, zapremine 40 μl.

### *3.1.4. Spektroskopija NMR*

Jednodimenzijski $^1$H i $^{13}$C spektri nuklearne magnetske rezonancije (NMR) u $d_6$-DMSO snimljeni su uz pomoć uređaja Ascend 400 MHz (Bruker). Kemijski pomaci ($\delta$) izraženi su kao ppm u odnosu na tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard za spektre $^1$H na 0 ppm, dok su spektri $^{13}$C kalibrirani prema srednjem signalu otapala.

### *3.1.5. Mehanokemijska sinteza*

Mehanokemijske sinteze i pretvorbe provodile su se u kugličnom mlinu Retsch MM 200 u posudici od nehrđajućeg čelika volumena 10 ml uz kuglicu od nehrđajučeg čelika promjera 7 mm. Frekvencija mljevenja bila je 25 Hz, dok je vrijeme mljevenja iznosilo 40 min.

## 3.2. Priprava ishodnih spojeva

### *3.2.1. Materijali*

Za reakciju priprave spojeva opisanih u ovom radu korištene su sljedeće komercijalno dostupne kemikalije: amonijev heptamolibdat tetrahidrat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, (p.a., Kemika), salicilaldehid (p.a., Merck), pentan-2,4-dion (p.a., Kemika), metanol (p.a., Carlo Erba), etanol, apsolutni (p.a., Kemika), aceton (p.a., Gram mol), acetonitril (p.a., Sigma Aldrich), dimetilsulfoksid (p.a., Carlo Erba), *N*,*N*-dimetilformamid (p.a., Kemika), dušična kiselina (p.a., Carlo Erba).

### *3.2.2. Priprava dioksobis(pentan-2,4-dioanato)molibdena(VI), $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$*

Dioksobis(pentan-2,4-dioanato)molibden(VI), $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$, pripravljen je prema postupku opisanom u literaturi.[17] Pripravi se vodena otopina amonijeva heptamolibdata, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, (3 g u 15 mL vode). Zatim se otopini doda 4 mL pentan-2,4-diona, $C_5H_8O_2$, uz snažno miješanje pri čemu se pazi da je otopina zaštićena od svjetlosti. Otopina se zakiseli 10 %-tnom otopinom dušične kiseline do pH vrijednosti ≈ 3,5. Smjesa se ostavi stajati pola sata u svrhu potpunijeg taloženja produkta. Nastali žutozeleni produkt se profiltrira preko Büchnerovog lijevka i ispere s 50 mL vode, a zatim s nekoliko mL etanola te ostavi sušiti na zraku zaštićen od svijetlosti. Ovim je postupkom priređeno je 2,28 g ($\eta$ = 41,15 %) spoja $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$. IR spektar spoja je prikazan na slici I.

IR $\nu_{max}/cm^{-1}$: 3167-2918 $\nu$(O-H); 2885 $\nu(CH_3)$; 1582 $\nu$(C=O)+$\nu$(C=O); 1500 $\nu$(C=O)+$\nu$(C=C); 1358 δ $CH_3$; 1261 $\nu$(C=C)+$\nu$(C=$CH_3$); 931, 903 ν (Mo=O).

### *3.2.3. Priprava bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazona, $H_4L$*

#### *3.2.3.1. Priprava ''klasičnom'' otopinskom sintezom*

Dihidrazid adipinske kiseline (0,50 g; $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol) otopi se uz zagrijavanje i miješanje u 30 mL metanola. Tako pripravljenoj otopini doda se prethodno pripravljena otopina 2-hidroksibenzaldehida (0,70 g; 5,7 $10^{-3}$ mol) i metanola (2 mL). Reakcijska smjesa se zagrijava u okrugloj tikvici uz povratno hladilo te uz miješanje na magnetskoj miješalici. Već nakon 20-tak minuta počinje taložiti sitnokristalni, bezbojni produkt. Nakon završetka reakcije (1 sat) nastali se produkt profiltrira preko Büchnerovog lijevka, ispere s nekoliko mL metanola te osuši na zraku. Ovim je prostupkom priređeno 1,90 g spoja $H_4L$ ($\eta$ = 86,56 %). IR spektar spoja prikazan je na slici I, rentgenogram praha na sliciVII, a DSC i TG/SDTA krivulje na slikama IX i X.

IR $\nu_{max}/cm^{-1}$: ≈ 3400 $\nu$(O–H); 3200, 3069 $\nu$(N–H); 1667 $\nu$(C=O); 1615 $\nu$(C=N).

$^1$H NMR (DMSO) $\delta$ / ppm: [Izomer A (67 %): 1,63 (t, 4H, C(=O)$CH_2$<u>$CH_2$</u>); 2,26 (t, 4H, C(=O)<u>$CH_2$</u>$CH_2$); 6,90 (d, 2H, CH;Ar); 6,90 (t, 2H, CH;Ar); 7,28 (t, 2H, CH;Ar); 7,50 (t, 2H, CH;Ar); 8,35 (s, 2H, CH=N); 11,19 (s, 2H, O–H); 11,60 (s, 2H, N–H)];

[Izomer B (33 %): 1,63 (t, 4H, $CH_2$); 2,62 (t, 4H, $CH_2$); 6,80 (d, 2H, CH;Ar); 6,80 (t, 2H, CH;Ar); 7,22 (t, 2H, CH;Ar); 7,62 (t, 2H, CH;Ar); 8,27 (s, 2H, CH=N); 10,12 (s, 2H, O–H); 11,21 (s, 2H, N–H)].

$^{13}$C NMR (DMSO) $\delta$ / ppm: [Izomer A: 169 (C=O); 158 (C–O)sal]; [Izomer B: 174 (C=O); 157 (C–O)sal];

#### *3.2.3.2. Priprava mehanokemijskim postupkom (NG)*

U kuglični mlin stavljeno je 0,04 g ($2{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol) dihidrazida adipinske kiseline i 50 μl ($4{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol) salicilaldehida te se smjesa reaktanata mljela 40 min uz pomoć čeličnih kuglica. Nakon 40 minuta izoliran je produkt u obliku sive paste. Nastali produkt je smjesa $H_4L$ i dihidrazida adipinske kiseline. Difraktogram smjese prikazan je na slici VIII.

#### *3.2.3.3. Priprava mehanokemijskim postupkom (LAG)*

U kuglični mlin stavljeno je 0,04 g ($2{,}3 \cdot 10^{-4}$ mmol) dihidrazida adipinske kiseline, 50 μl ($4{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol) salicilaldehida i 10 μl metanola. Smjesa se mljela 40 minuta uz pomoć čeličnih

kuglica te je izoliran sivi čvrsti produkt. Ovim postupkom priređeno je 0,071 g spoja $H_4L$ ($\eta$=81,26 %).

## 3.3. Priprava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s dihidrazidom adipinske kiseline ($H_4L$)

### *3.3.1. $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$*

#### *3.3.1.1. Priprava ''klasičnom'' otopinskom sintezom*

U okrugloj se tikvici priredi suspenzija $H_4L$ (0,10 g; $2{,}6\cdot10^{-4}$ mol) u 25 mL metanola. Tako priređena smjesa se zagrijava uz povratno hladilo oko 10 minuta. Potom joj se doda kruti $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ (0,17 g, $5{,}2\cdot10^{-4}$ mol). Reakcijska smjesa se nastavi zagrijavati uz povremeno miješanje dok gotovo sav ligand, $H_4L$, ne izreagira. Potom se otopina profiltrira, kako bi se uklonio eventualno zaostali $H_4L$ te nastavi zagrijavati do ukupnog vremena od četiri sata. Dobivena otopina se ostavi pri sobnoj temperaturi, u začepljenoj tikvici, pri čemu već nakon nekoliko sati dolazi do kristalizacije žutog produkta. Nastali produkt se profiltrira i ispere s nekoliko mililitara metanola te osuši na zraku. Ovim je prostupkom priređeno 0,13 g spoja $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ ($C_{22}H_{26}Mo_2N_4O_{10}$; $\eta$ = 72 %). IR spektar spoja prikazan je na slici XI, rentgenogram praha na slici XII, a TG/SDTA krivulja na slici XIV. U uzorku su pronađeni jedinični kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu.

IR $\nu_{max}/cm^{-1}$: 3500-2900 $\nu$ (O-H), 1610, 1595 $\nu$ (C=N), 1557, 1545 $\nu$ $(C\text{-}O)_{fenol}$, 1269 $\nu$ (C-O), 1040 $\nu$ $(C\text{-}O)_{MeOH}$, 945, 910 $\nu$ (Mo=O)

$w$(Mo, računato) = 27,48 %; $w$(Mo, određeno) = 27,10 %.
$w$(MeOH, računato) = 9,18 %; $w$(MeOH, određeno) = 9,47 %.

#### *3.3.1.2. Priprava solvotermalnim postupkom*

U teflonski uložak autoklava stavi se 0,05 g $H_4L$ ($1{,}3\cdot10^{-4}$ mol), 0,08 g $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ ($2{,}5\cdot10^{-4}$ mol) i 20 mL metanola. Autoklav se potom čvrsto zatvori te stavi u sušionik zagrijan na 120 °C na 4 sata. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, autoklav je otvoren, a nastali kristalni materijal je odvojen filtracijom od preostale otopine. Nastali se produkt ispere s nekoliko mililitara metanola te osuši na zraku. Na temelju usporedbe rentgenograma (slika XIII) utvrđeno je da nastaje produkt identičan onom koji je dobiven postupkom opisanim pod 1.3.1.1. Ovim je postupkom priređeno 0,05 g produkta $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ ($\eta$ = 58 %).

### *3.3.2. $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$*

#### *3.3.2.1. Priprava ''klasičnom'' otopinskom sintezom*

U okrugloj tikvici se priredi suspenzija $H_4L$ (0,10 g; $2{,}6\cdot10^{-4}$ mol) u 20 mL etanola. Tako priređena smjesa se zagrijava uz povratno hladilo oko 10 minuta. Potom joj se doda kruti $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ (0,17 g, $5{,}2\cdot10^{-4}$ mol). Reakcijska smjesa se nastavi zagrijavati uz povremeno miješanje četiri sata. Dobivena otopina se ostavi stajati pri sobnoj temperaturi, pri čemu unutar jednog dana dolazi do kristalizacije žutog kristalnog materijala, najčešće smjese dvaju polimorfa spoja $[Mo_2O_4(L)(C_2H_5OH)_2]$, forme I i forme II (slika XVII(a) i XVII(c)). Ukoliko se reakcijska smjesa nakon reakcije upari na ≈ 1/3 početnog volumena te ostavi pri ≈ 5 °C, tada sutaložno kristaliziraju čak tri polimorfa spomenutog spoja, forma I, forma II i forma III (ipak, većinski su zastupljene forme I i III, slika XVII(e). U svim slučajevima nastali materijal se profiltrira i ispere s nekoliko mililitara etanola te osuši na zraku. Ovisno o uvjetima kristalizacije dobiveno je između 0,08 g i 0,11 g produkta $[Mo_2O_4(L)(C_2H_5OH)_2]$ ($C_{24}H_{30}Mo_2N_4O_{10}$; $\eta$ = 42 – 58 %). Za potrebe analize kristalići forme I su mehanički izdvojeni od ostatka uzorka. Za analizu forme II korišten je uzorak dobiven postupkom opisanim pod 3.3.6.2. U slučaju forme III nije bilo moguće fizički izdvojiti kristale pa je analizirana smjesa u kojoj su većinski prevladavale forme I i III. IR spektri svih triju formi prikazani su na slici XVI, a difraktogrami na slici XVII, dok su TG/SDTA krivulje prikazane na slici XIX. U dobivenim uzorcima pronađeni su jedinični kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu.

Forma I:
IR $\nu_{max}$/cm$^{-1}$: 3500-2900 ν (O-H), 1609 ν (C=N), 1554, 1529 ν $(C\text{-}O)_{fenol}$, 1269 ν (C-O), 1040 ν $(C\text{-}O)_{EtOH}$, 942, 907 ν (Mo=O)

*w*(Mo, računato) =26,41 %; *w*(Mo, određeno) =25,53 %.
*w*(EtOH, računato) =12,68 %; *w*(EtOH, određeno) =11,50 %.

Forma II:
IR $\nu_{max}$ / cm$^{-1}$: 3400-2900 ν (O-H), 1609, ν (C=N), 1529 ν $(C\text{-}O)_{fenol}$, 1040,1030 ν (C O)$_{EtOH}$, 942, 908 ν (Mo=O)
*w*(Mo, računato) = 26,40 %; *w*(Mo, određeno) = 25,52 %.
*w*(EtOH, računato) =12,68 %; *w*(EtOH, određeno) =11,50 %.

$^1$H NMR (DMSO) $\delta$ / ppm: 1,06 (t, 6H, $\underline{CH_3}CH_2OH$); 1,66 (t, 4H, $C(=O)CH_2\underline{CH_2}$); 2,40 (t, 4H, $C(=O)\underline{CH_2}CH_2$); 3,45 (qint, 4H, $CH_3\underline{CH_2}OH$); 4,34 (t, 2H, $CH_3CH_2\underline{OH}$) 6,91 (d, 2H, CH;Ar); 7,05 (t, 2H, CH;Ar); 7,50 (t, 2H, CH;Ar); 7,66 (t, 2H, CH;Ar); 8,76 (s, 2H, CH=N).

Smjesa u kojoj su većinski prevladavale forme I i III:

IR $\nu_{max}$ / $cm^{-1}$:

*w*(Mo, računato) = 26,42 %; *w*(Mo, određeno) =26,38 %.

*w*(EtOH, računato) =12,68 %; *w*(EtOH, određeno) =11,34 %.

Konačno, valja spomenuti kako su vrlo rijetko, pri opisanim uvjetima kristalizacije, u uzorcima uočeni kristali čija je morfologija bila različita od formi I—III. Ova kristalna forma odgovara spoju $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ koji je detaljno je opisan pod 3.2.2.2.

#### *3.3.2.2. Priprava solvotermalnim postupkom*

U teflonski uložak autoklava stavi se 0,10 g $H_4L$ ($2{,}6\cdot10^{-4}$ mol), 0,17 g $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ ($5{,}2\cdot10^{-4}$ mol) i 20 mL etanola. Autoklav se potom čvrsto zatvori te stavi u sušionik zagrijan na 120 °C na 4 sata. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, autoklav je otvoren, a nastali kristalni materijal narančaste boje je odvojen filtracijom od preostale otopine. Nastali se produkt ispere s nekoliko mililitara etanola te kratko osuši na zraku. Uočeno je kako duljim stajanjem dobiveni igličasti kristalići gube prozirnost. Dobiveno je 0,1 g produkta $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ ($C_{28}H_{42}Mo_2N_4O_{12}$; $\eta$ = 47 %). IR spektar priređenog spoja prikazan je na slici XXIII, rentgenogram praha na slici XXIV, a TG/SDTA krivulje na slici XXV.

IR $\nu_{max}$ / $cm^{-1}$: 3400-2900 ν (O-H), 1615, 1599 ν (C=N), 1562 ν $(C\text{-}O)_{fenol}$, 1283, 1266 ν (C-O), 1040 ν $(CO)_{EtOH}$, 898, 874 ν (Mo=O)

*w*(Mo, računato) = 23,44 %; *w*(Mo, određeno) =23,28 %.

*w*(EtOH, računato) =22,51 %; *w*(EtOH, određeno) =20,29 %

$^1$H NMR (DMSO) $\delta$ / ppm: 1,66 (t, 4H, C(=O)$CH_2\underline{CH_2}$); 2,40 (t, 4H, C(=O)$\underline{CH_2}CH_2$); 6,91 (d, 2H, CH;Ar); 7,05 (t, 2H, CH;Ar); 7,50 (t, 2H, CH;Ar); 7,66 (t, 2H, CH;Ar); 8,76 (s, 2H, CH=N); EtOH: 1,06 (t, $\underline{CH_3}CH_2OH$); 3,45 (qint, $CH_3\underline{CH_2}OH$); 4,34 (t, $CH_3CH_2\underline{OH}$). Usporedba integrala odgovarajućih signala ukazuje da su po kompleksnoj jedinki prisutne približno 3 molekule etanola.

### *3.3.3. $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$*

#### *3.3.3.1. Priprava ''klasičnom'' otopinskom sintezom*

U okrugloj tikvici se priredi suspenzija $H_4L$ (0,05 g; $1{,}3\cdot10^{-4}$ mol) u 20 mL acetonitrila. Tako priređena smjesa se zagrijava uz povratno hladilo oko 20 minuta. Potom joj se doda kruti $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ (0,08 g, $2{,}5\cdot10^{-4}$ mol). Reakcijska smjesa se nastavi zagrijavati uz povremeno miješanje dok gotovo sav ligand, $H_4L$, ne izreagira. Potom se otopina profiltrira,

kako bi se uklonio eventualno zaostali $H_4L$ te nastavi zagrijavati do ukupnog vremena od četiri sata. Dobivena otopina se ostavi pri sobnoj temperaturi, u začepljenoj tikvici, pri čemu tijekom dva dana dolazi do kristalizacije žutog produkta. Nastali se produkt profiltrira i ispere s nekoliko mililitara acetonitrila te osuši na zraku. Dobiveno je 44 mg produkta $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ ($C_{24}H_{24}Mo_2N_6O_8$; $\eta$ = 46 %). IR spektar spoja prikazan je na slici XXVI, difraktogram praha na slici XXVII, a TG/SDTA krivulje na slici XXVII. U uzorku su pronađeni jedinični kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu.

IR $\nu_{max}/cm^{-1}$: 2301, 2275 $\nu$ (C≡N), 1614, 1598 $\nu$ (C=N), 1547, 1537 $\nu$ $(C\text{-}O)_{fenol}$, 1269 $\nu$ (C-O), 942, 904 $\nu$ (Mo=O)
*w*(Mo, računato) = 26,79 %; *w*(Mo, određeno) = 28,04 %;
*w*($CH_3CN$, računato) =11,46 %; *w*($CH_3CN$, određeno) = 11,28 %;

### *3.3.3.2. Priprava solvotermalnim postupkom*

U teflonski uložak autoklava stavi se 0,05 g $H_4L$ ($1{,}3\cdot10^{-4}$ mol), 0,08 g $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ ($2{,}5\cdot10^{-4}$ mol) i 22 mL acetonitrila. Autoklav se potom čvrsto zatvori te stavi u sušionik zagrijan na 120 °C na 4 sata. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, autoklav je otvoren, a nastali kristalni materijal narančaste boje je odvojen filtracijom od preostale otopine. Nastali se produkt ispere s nekoliko mililitara acetonitrila te osuši na zraku. Na temelju usporedbe rentgenograma praha (slika XXVIII) utvrđeno je da nastaje produkt identičan onom koji je dobiven postupkom opisanim pod 3.3.3.1. Ovim je postupkom priređeno 0,06 g produkta $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ ($\eta$ = 67 %).

### *3.3.3.3. Reakcije $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2$ i $H_4L$ uz dodatak etan-1,2-diola*

*a) Reakcija u mmožinskom omjeru reaktanata 2:1:4.* U okrugloj tikvici se priredi suspenzija $H_4L$ (0,05 g; $1{,}3\cdot10^{-4}$ mol) u 18 mL acetonitrila. Tako priređena smjesa se zagrijava uz povratno hladilo oko 10 minuta. Potom joj se doda otopina pripravljena miješanjem etan-1,2-diola (0,03 g; $5{,}2\cdot10^{-4}$ mol) i acetonitrila te nakon približno 5 minuta kruti $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ (0,08 g, $2{,}5\cdot10^{-4}$ mol). Reakcijska smjesa se nastavi zagrijavati uz povremeno miješanje do ukupnog vremena od četiri sata. Dobivena otopina se ostavi pri sobnoj temperaturi u začepljenoj tikvici. tijekom dva dana dolazi do kristalizacije žutog produkta. Nastali se produkt profiltrira i ispere s nekoliko mililitara acetonitrila te osuši na zraku. Na temelju usporedbe rentgenograma praha (slika XXIX) utvrđeno je da nastaje produkt identičan onom koji je dobiven postupkom opisanim pod 1.2.2.1. Ovim je postupkom priređeno ukupno 0,04 g produkta $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ ($\eta$ = 45 %).

*b) Reakcija u množinskom omjeru $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ i $H_4L$ (2:1) uz suvišak etan-1,2-diola*. Reakcija je provedena na sličan način kao u postupku pod a), osim što je reakcijskoj smjesi dodan 1 mL etan-1,2-diola. Iz reakcijske smjese je kristalizirao produkt $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ (0,03 g; 37,5 %), dok je iz matičnice kristalizirao spoj $[MoO_2(C_2H_5O_2)_2]$ koji je već opisan u literaturi. Usporedba difraktograma praha spoja $[MoO_2(C_2H_5O_2)_2]$ te rentgenograma simuliranog na temelju literaturnih podataka prikazana je na slici XXXIII.

### *3.3.4. $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$*

U okrugloj tikvici se priredi suspenzija $H_4L$ (0,10 g; $2{,}6\cdot10^{-4}$ mol) u 30 mL acetonitrila te joj se doda 1 mL *N,N*-dimetilformamida (DMF). Tako pripremljena smjesa se zagrijava uz povratno hladilo oko 20 minuta. Potom joj se doda kruti $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ (0,17 g, $5{,}2\cdot10^{-4}$ mol). Reakcijska smjesa se nastavi zagrijavati uz povremeno miješanje do ukupnog vremena od četiri sata. Dobivena otopina se ostavi pri sobnoj temperaturi u začepljenoj tikvici. Obzirom da tijekom dva dana ne dolazi do nastanka produkta, reakcijska smjesa se upari na rotacionom uparivaču do približnog volumena od 2 mL. Hlapljenjem otopine pri ambijentnim uvjetima nakon nekoliko dana dolazi do nastanka žutog kristalnog produkta. Nastali se produkt profiltrira i ispere s malim volumenom acetonitrila te osuši na zraku. Dobiveno je 0,07 g $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ ($C_{26}H_{32}Mo_2N_6O_{10}$; $\eta$ = 35 %). IR spektar spoja prikazan je na slici XXXIV, rentgenogram praha na slici XXXV, a TG/SDTA krivulja na slici XXXVI. U uzorku su pronađeni jedinični kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu.

IR $\nu_{max}/cm^{-1}$: 1655 $\nu$ $(NC{=}O)_{DMF}$, 1616 $\nu$ (C=N), 1558, 1544 $\nu$ $(C\text{-}O)_{fenol}$, 1268 $\nu$ (C-O), 929, 899 $\nu$ (Mo=O)

*w*(Mo, računato) =25,59 %; *w*(Mo, određeno) = 25,28 %;
*w*(DMF, računato) =18,73 %; *w*(DMF, određeno) = 17,89 %;

### *3.3.5. $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$*

U okrugloj tikvici se priredi suspenzija $H_4L$ (0,10 g; $2{,}6\cdot10^{-4}$ mol) u 30 mL acetonitrila te joj se doda 1 mL dimetilsulfoksida (DMSO). Tako pripremljena smjesa se zagrijava uz povratno hladilo oko 20 minuta. Potom joj se doda kruti $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ (0,17 g, $5{,}2\cdot10^{-4}$ mol). Reakcijska smjesa se nastavi zagrijavati uz povremeno miješanje do ukupnog vremena od četiri sata. Dobivena otopina se ostavi pri sobnoj temperaturi u začepljenoj tikvici. Nakon dva dana reakcijska smjesa se upari na rotacionom uparivaču do približnog volumena od 2 mL. Hlapljenjem otopine pri ambijentnim uvjetima nakon nekoliko dana dolazi do nastanka žutog kristalnog produkta. Nastali se produkt profiltrira i ispere s malim volumenom

acetonitrila te osuši na zraku. Dobiveno je 0,07 g $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ ($C_{24}H_{30}Mo_2N_4O_{10}S_2$; $\eta$ = 34 %). IR spektar spoja prikazan je na slici XXXVIII, rentgenogram praha na slici XXXIV, a TG krivulja na slici XL. U uzorku su pronađeni jedinični kristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu.

IR $\nu_{max}/cm^{-1}$: 1616 $\nu$ (C=N), 1558, 1545 $\nu$ $(C\text{-}O)_{fenol}$, 1268 $\nu$ (C-O), 1041, 1030 $\nu$ $(S\text{-}O)_{DMSO}$, 916, 895 $\nu$ (Mo=O)

*w*(DMSO, računato) = 19,76 %; *w*(DMSO, određeno) =20,31 %;

*w*(Mo, računato) = 24,72 %; *w*(Mo, određeno) =24,27 %;

### *3.3.6. Mehanokemijske sinteze i pretvorbe*

*Mehanokemijska*

#### *3.3.6.1. Mehanokemijska i termička pretvorba spoja $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$*

Mljevenjem spoja $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ u tarioniku u periodu od 50 minuta nastaje amorfni produkt $[Mo_2O_4(L)]$. IR spektar produkta kao i njegov difraktogram praha prikazani su na slikama XLII i XLIII.

Zagrijavanjem spoja $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ do 200 °C u struji kisika dobiva se spoj $[Mo_2O_4(L)]_x$. IR spektar produkta kao i njegov rentgenogram praha prikazani su na slikama XLVI i XLVII.

#### *3.3.6.2. Izlaganje $[Mo_2O_4(L)]$ i $[Mo_2O_4(L)]_x$ parama odabranih otapala*

Male količine uzoraka $[Mo_2O_4(L)]$ i $[Mo_2O_4(L)]_x$ (≈ 2 mg) stave se u epruvetice te smjeste u bočice koje sadrže oko 2 mL odovarajućeg otapala. Bočice se čvrsto zatvore i ostave pri sobnoj temperaturi.

Difraktogrami praha uzoraka priređenih izlaganjem $[Mo_2O_4(L)]$ parama metanola, etanola te *N,N*-dimetilformamida prikazani su na slikama XLIV– XLVI.

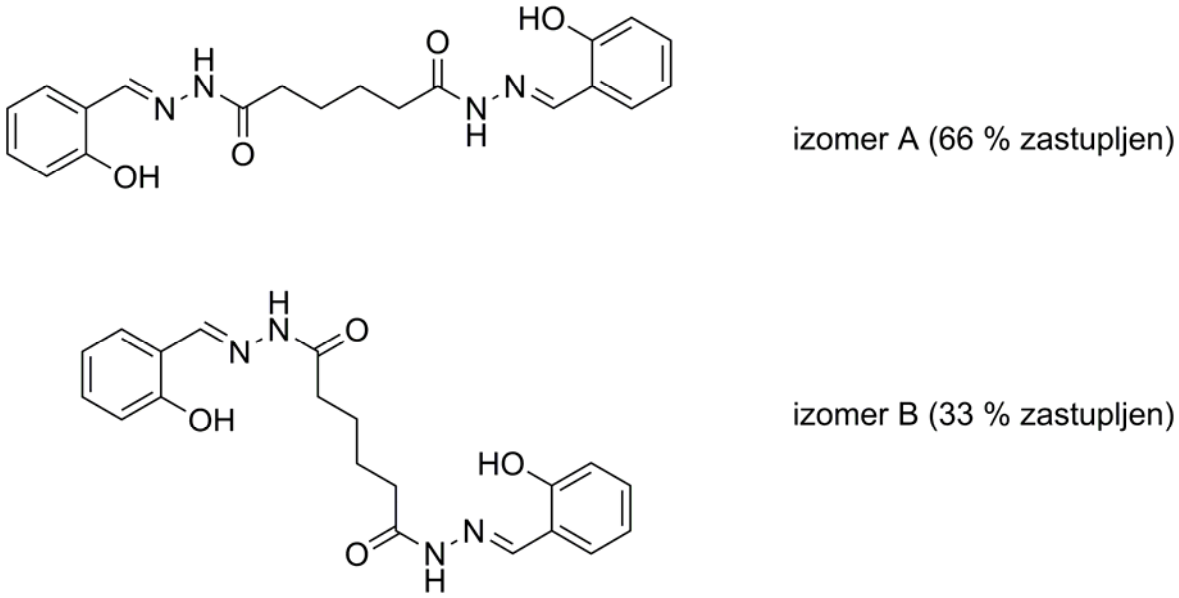
Difraktogrami praha uzoraka priređenih izlaganjem $[Mo_2O_4(L)]_x$ parama metanola i etanola prikazani su na slikama XLIX i L.

# § 4. Rezultati i diskusija

U okviru ovog rada pripravljen je acildihidrazon izveden iz salicilaldehida i dihidrazida adipinske kiseline. Također, istraženi su uvjeti priprave kompleksnih spojeva molibdena(VI) s prethodno spomenutim acildihidrazonom te odabranim *O*-donorima kao pomoćnim ligandima. Konačno, ispitana je mogućnost pretvorbi pripravljenih spojeva molibdena(VI) mljevenjem, zagrijavanjem te izlaganjem parama odgovarajućeg otapala.

## 4.1. $H_4L$

Spoj $H_4L$ pripravljen je reakcijom dihidrazida adipinske kiseline i salicilaldehida u množinskom omjeru 1:2 u metanolu, „klasičnom" otopinskom sintezom, u iskorištenju od 86,56 %. Spoj $H_4L$, kao i njegova priprava, iako nešto drugačijim postupkom, prethodno su opisani u literaturi.[18] Obzirom da je spoj dobiven u obliku vrlo sitnih bezbojnih kristala koji nisu bili pogodni za rentgensku strukturnu analizu, struktura spoja potvrđena je IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR te usporedbom s literaturno dostupnim podatcima. U odnosu na IR spektar dihidrazida adipinske kiseline u kojem se opaža niz vrlo intenzivnih vrpci u području između 2800 $cm^{-1}$ i 3400 $cm^{-1}$ koje se pripisuju $\nu$(N–H) i $\nu$(C–H), u spektru spoja $H_4L$ opaža ih se tek nekoliko pri 3437 $cm^{-1}$, 3200 $cm^{-1}$, 3069 $cm^{-1}$ te 2960 $cm^{-1}$, a pripisuju se $\nu$(O–H), $\nu$(N–H) i $\nu$(C–H). Također, u IR spektru $H_4L$ opaža se vrpca pri 1615 $cm^{-1}$, koja nije prisutna u spektru dihidrazida adipinske kiseline, a odgovora $\nu$(C=N). Dodatno vrpca koja odgovara istezanju C=O veze u IR spektru $H_4L$ nalazi se pri 1667 $cm^{-1}$, dok se u spektru dihidrazida adipinske kiseline opaža pri 1635 $cm^{-1}$. Rezultati spektroskopije NMR ukazuju kako je spoj dimetilsulfoksida prisutan u dva izomerna oblika, A i B, pri čemu je izomer A zastupljen približno 67 % dok je izomer B zastupljen oko 33 % (slika 6). Oba su izomera keto tautomeri obzirom na amidni dio molekule, što potvrđuju $^{13}C$ signali odgovarajućih atoma koji se opažaju pri 169 ppm (izomer A) te 174 ppm (izomer B). Također, i salicilidenski dijelovi molekuje nalaze se u istom, enol-imino obliku, na što ukazuju signali u $^{13}C$ NMR spektru pri 157 ppm (izomer B) te 158 ppm (izomer A). Dodatna NMR mjerenja upućuju kako se najvjerojatnije radi o izomerima koji nastaju rotacijom oko amidne veze, a ne oko imino veze (slika 6).




Slika 6. Prikaz izomernih struktura $H_4L$

Pripravljeni spoj je dodatno ispitan termogravimetrijskom analizom (TGA) te razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Rezultati nevedenih analiza ukazuju kako je spoj termički stabilan i ne podliježe transformacijama do ≈ 300 °C nakon čega slijedi endotermni proces pri 311 °C (*onset* temperatura, slika 42). Iako se spomenuti događaj u literaturi povezuje s taljenjem, ponešto asimetričan oblik signala (DSC krivulja) kao i gubitak mase, vidljiv iz TG krivulje, tijekom spomenutog procesa upućuju kako se vjerojatnije radi o razlaganju spoja.

Iako je spoj $H_4L$ moguće pripraviti „klasičnom" otopinskom sintezom u zadovoljavajućem iskorištenju, pokušao se pronaći ekološki prihvatljiviji postupak priprave. U tu su svrhu ispitana dva načina mehanokemijske sinteze, onaj bez dodatka otapala (eng. *neat grinding;* NG) te onaj uz dodatak katalitičke količine otapala (eng. *liquid assisted grinding*; LAG). Pokazalo se kako je LAG postupkom, uz dodatak metanola, nakon 40 minuta moguće pripraviti čisti $H_4L$ (slika IV), dok NG postupkom to nije bilo moguće, odnosno nakon istog vremena dobiveni je materijal bio smjesa $H_4L$ i polaznog dihidrazida.

### 4.2. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s $H_4L$

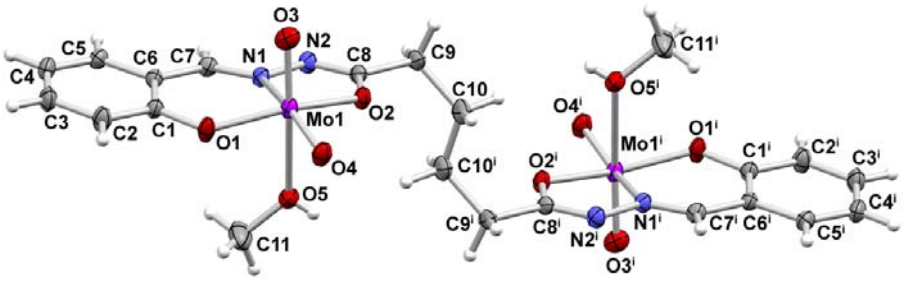
U okviru ovog dijela istraživanja željeli su se ispitati uvjeti priprave kompleksnih spojeva molibdena(VI) s dihidrazonom izvedenim iz dihidrazida adipinske kiseline i salicilaldehida te odabranim *O*-donorima (molekulama metanola, etanola, *N*,*N*-dimetilformamida, dimetil-sulfoksida te etan-1,2-diola) kao pomoćnim ligandima. Reakcije priprave metanolnog i etanolnih kompleksa provedene su u čistim otapalima, metanolu i etanolu. Za pripravu *N*,*N*-dimetilformamidnog i dimetil-sulfoksidnog kompleksa te pokušaj priprave etilenglikolnog kompleksa kao otapalo je odabran acetonitril iz dva razloga. S jedne strane, željela se izbjeći kompeticija između molekula DMSO-a odnosno DMF-a i primjerice metanola ili etanola za

vezanje na slobodno koordinacijsko mjesto Mo(VI). S druge je strane acetonitril predstavljao puno pogodniji izbor zbog same prirode spomenutih spojeva, poglavito njihovih visokih vrelišta.

### *4.2.1. $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$*

Spoj $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ pripravljen je reakcijom $H_4L$ i $[MoO_2(acac)_2]$ u množinskom omjeru 1:2 u metanolu. Pri tome su ispitana dva sintetska pristupa, „klasična" otopinska sinteza te solvotermalni postupak. Pokazalo se kako neovisno o sintetskom pristupu nastaje isti produkt (slika XII), iako ga je u nešto boljem iskorištenju moguće pripraviti „klasičnom" otopinskom sintezom.

Obzirom da su pripravljeni jedinični kristali spoja bili zadovoljavajuće kvalitete, na njima je provedena rentgenska strukturna analiza, koja je pokazala kako se radi o dinuklearnom kompleksu molibdena(VI) (slika 7). Vidljivo je kako obje hidrazonske podjedinice liganda vežu atome molibdena na jednak način, osiguravajući im *O,N,O* set donornih atoma (O1, N1, O2 te $O1^i$, $N1^i$, $O2^i$ atomi; slika 7). Detaljna analiza duljina veza ukazuje kako su u kompleksu obje hidrazonske podjedinice prisutne u deprotoniranom obliku enolne forme obzirom na njihov amidni dio, dok je salicilidenski dio prisutan u anionskom obliku enol-imino forme. Dakle, u navedenom kompleksu, ukupno gledajući, ligand je prisutan u tetraanionskom obliku te ostvaruje ulogu heksadentatnog premosnog liganda. Koordinacijska sfera atoma molibdena upotpunjena je terminalnim okso ligandima (O3, O4 te $O3^i$, $O4^i$ atomi) te molekulama metanola (O5 te $O5^i$ atomi), stvarajući tako deformirani oktaedarski okoliš oko svakog atoma molibdena. Konačno, zanimljivo je uočiti kako konformacija liganda uvjetuje i svojevrsnu konformaciju slova Z samoga kompleksa, s koordiniranim molekulama metanola u međusobnom *trans* položaju. Opažena konformacija kompleksa, kao i raspored donora i akceptora vodikovih veza odražava se i na udruživanje komplesnih jedinki u čvrstom stanju, putem O–H···N vodikovih veza u beskonačne supramolekulske lance u smjeru kristalografske *b*-osi (slika XV). Takvi se lanci potom udružuju putem dodatnih C–H···O interakcija u vrlo kompleksnu kristalnu strukturu.




Slika 7. Mercury-Ortep prikaz molekulske strukture kompleksa $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$; [simetrijski operator: (i) 2-x, -1-y, -z]. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s

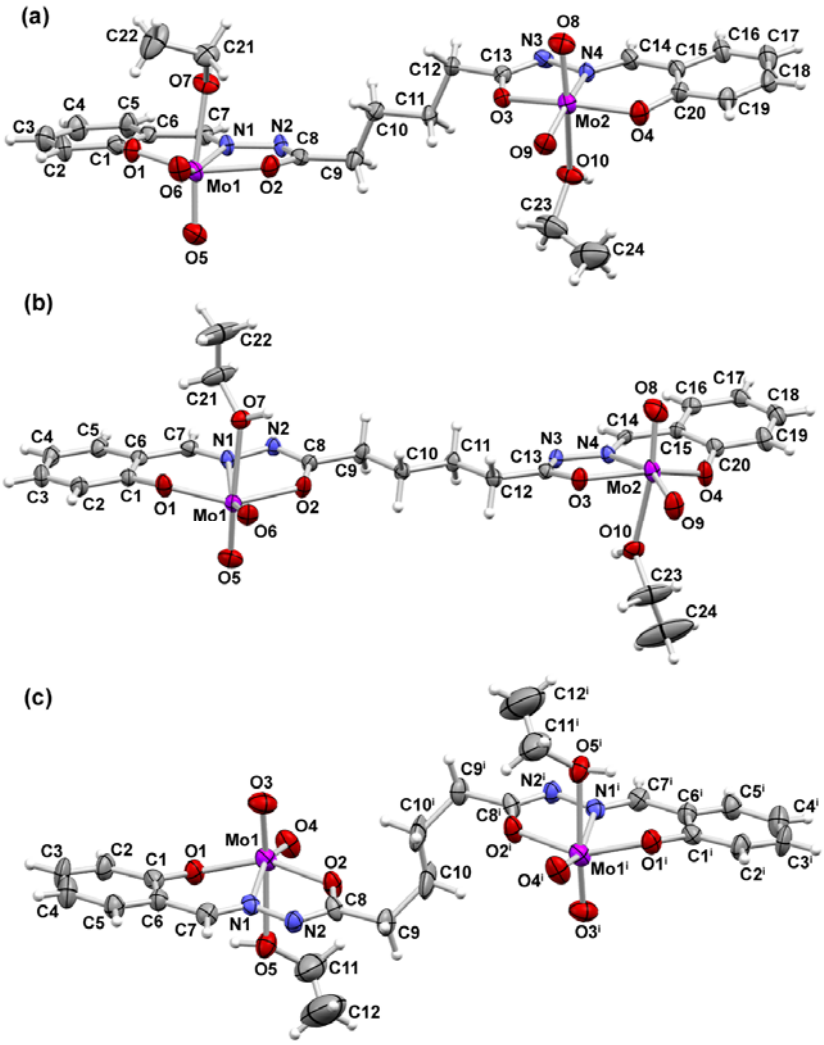
vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Shema boja: Mo ljubičasto, O crveno, N plavo, C tamnosivo, H svijetlosivo.

U IR spektru kompleksnog spoja opaža se široka vrpca pri ≈ 3000 $cm^{-1}$ (istezanje OH skupine koordiniranog metanola), dok izostaju vrpce $\nu$(O–H), $\nu$(N–H) karakteristične za spektar liganda $H_4L$. Također, vrpca koja odgovara istezanju C=O veze, a koja se u spektru $H_4L$ nalazi pri 1667 $cm^{-1}$, u spektru kompleksa u potpunosti izostaje dok se pojavljuju dvije vrpce pri 1610 $cm^{-1}$ te 1595 $cm^{-1}$, koje odgovaraju istezanju C=N veze koordiniranog liganda. Dodatno, valja istaknuti kako se u IR spektru kompleksa opažaju vrpce pri 945 $cm^{-1}$ te 910 $cm^{-1}$, a koje odgovaraju $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ te $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$, te vrpca pri 1040 $cm^{-1}$ koja odgovara istezanju C–O veze koordiniranog metanola.

Kako bi se ispitao termički proces razlaganja spoja, isti je podvrgnut termogravimetrijskoj analizi. Iz TG krivulje vidljivo je kako je spoj stabilan do ≈ 100 °C nakon čega slijedi endotermni proces povezan s gubitkom mase od 9,47 %. Obzirom na strukturne karakteristike spoja i činjenicu da je najdulja, a time i najlabilnija veza, ona između atoma molibdena i atoma kisika koordiniranog metanola, smještenog u *trans* položaju u odnosu na terminalni kisikov atom, spomenuti je termički događaj povezan s gubitkom metanola. Preostala dva koraka razlaganja povezana su s razlaganjem liganda (slika XIV), dok kao konačni produkt raspada zaostaje molibdenov(VI) oksid. Kako bi se nedvojbeno potvrdilo da je prvi korak razlaganja povezan gubitkom metanola te kako bi se dobio uvid u prirodu međuprodukta koji pri tome nastaje, spoj je kontrolirano zagrijan od 25 °C do 200 °C te potom kontrolirano ohlađen na 25 °C. IR spektar priređenog međuprodukta nedvojbeno pokazuje da on ne sadrži metanol, obzirom da izostaju vrpce povezane s O–H i C–O istezanjima metanola. Dodatno, od dvije vrpce prisutne u spektru $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$, karakteristične za $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ i $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$, u spektru međuprodukta zaostaje samo jedna pri 910 $cm^{-1}$, te se pojavljuje nova intenzivna vrpca pri 854 $cm^{-1}$. Navedene spektralne promjene ukazuju kako u međuproduktu dolazu do uspostavljanja Mo=O···Mo(=O) interakcija kako bi se upotpunila koordinacijska sfera atoma molibdena koja ostaje upražnjena gubitkom molekula metanola. Iako na temelju dostupnih podataka nije moguće znati rezultira li takvo udruživanje stvaranjem oligomernih (npr. prstenastih) ili pak polimernih tvorevina, kako bi se naglasile strukturne karakteristike materijala on je označen s $[Mo_2O_4(L)]_x$.

### *4.2.2. $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$*

Spojevi $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ pripravljeni su reakcijom $H_4L$ i $[MoO_2(acac)_2]$ u molnom omjeru 1:2 u etanolu. „Klasična“ otopinska sinteza davala je uglavnom smjese dva ili tri polimorfa spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$, dok je solvotermalnim postupkom pripravljen čisti $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$. U različitim uzorcima spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ pronađeni su jedinični kristali sve tri forme spoje zadovoljavajuće kvalitete za strukturna istraživanja. Molekulska struktura forme I prikazana je na slici 8 a), forme II na slici 8 b), a forme III na slici 8 c).




Slika 8. Mercury-Ortep prikazi molekulskih struktura različitih polimorfa kompleksa $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$: a) forma I, b) forma II i c) forma III. Pod c) [simetrijski operator: (i) 1–*x*, –1–*y*, –*z*]. ]. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Shema boja: Mo ljubičasto, O crveno, N plavo, C tamnosivo, H svijetlosivo.

U sva tri polimorfa spomenutog spoja, ligand je prisutan u tetraanionskom obliku iste tautomerne forme koja je opažena i u slučaju $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$. Također, obje hidrazonske podjedinice u sva tri slučaja vežu atome molibdena na sličan način putem *O*,*N*,*O* donornih atoma Na molekulskoj razini, najveća razlika među formama I, II i III opaža se u konformacijama njihovih kompleksnih jedinki. U formi I i III kompleks poprima konformaciju slova Z, iako valja uočiti kako su u formi I hidrazonski dijelovi molekule u međusobnom *cis* položaju u odnosu na formu III gdje se nalaze u *trans* položaju. Nasuprot tome, u formi II kompleks poprima gotovo planarnu konformaciju. Različite konformacije kompleksa odražavaju se i na njihov način udruživanja u čvrstom stanju. Iako je u svim slučajevima O–H···N dominantna međumolekulska veza, njihova različita usmjerenost

uvjetuje i različite supramolekulske motive. U kristalnoj strukturi forme I kompleksne se jedinke udružuju putem O–H···N vodikovih veza u beskonačne supramolekulske lance (slika XIX). Nasuprot tome, u kristalnim strukturama formi II i III opažaju se supramolekulski slojevi nastali povezivanjem kompleksnih jedinki putem O–H···N vodikovih veza (slika XX i slika XXI).

IR spektri sva tri polimorfa spoja kompleksnog spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ vrlo su slični. Široke vrpce pri ≈ 3000 $cm^{-1}$ pripisuju se istezanjima OH skupina koordiniranih molekula etanola. Vrpce koje odgovaraju istezanjima C=N veze opažaju se pri 1609 $cm^{-1}$ za formu I, pri 1609 $cm^{-1}$ za formu II te pri 1619 $cm^{-1}$ u slučaju forme III. Vrpce pri ≈ 1040 $cm^{-1}$ pripisuju se istezanju C–O veze koordiniranih etanola, dok se vrpce koje odgovaraju $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ te $\nu_{asim}(MoO_2^{2+})$ opažaju pri ≈ 942 $cm^{-1}$ te 908 $cm^{-1}$.

Termički procesi razlaganja polimorfa spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ istraženi su termogravimetrijskom analizom. Kako je već bilo spomenuto, obzirom da formu III nije bilo moguće mehanički razdvojiti od forme I, analizirana je smjesa formi I i III. Sva tri polimorfa stabilna su do ≈ 80 °C i nije uočeno da podliježu ikakvim transformacijama do spomenute temperature. Daljnjim zagrijavanjem, u sva tri slučaja sijedi endotermni proces koji je povezan s gubitkom mase od ≈ 11 %, a povezuje se s gubitkom etanola. Nakon toga, slično kao i kod $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$, zaostaje međuprodukt $[Mo_2O_4(L)]_x$ koji je stabilan do ≈ 250 °C. Daljnjim zagrijavanjem $[Mo_2O_4(L)]_x$ se razlaže u nekoliko koraka, dajući u sva tri slučaja molibdenov(VI) oksid kao konačni produkt raspada.

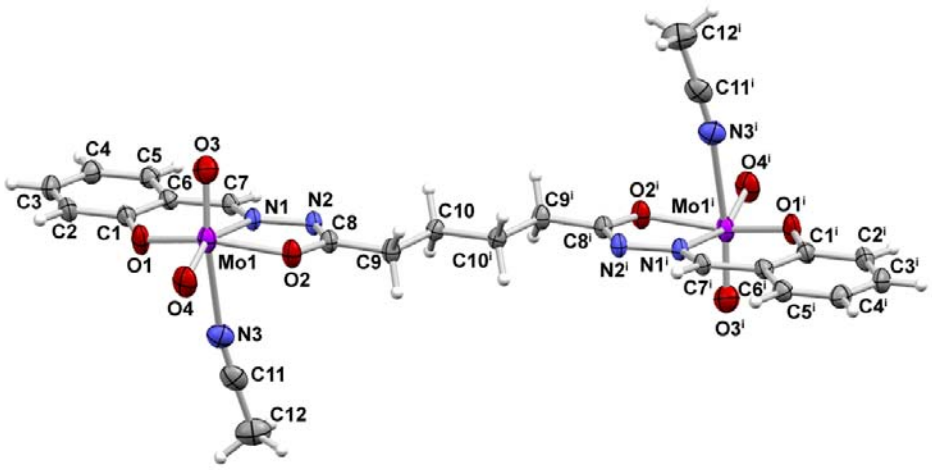
Stabilnost polimorfa pokušala se ustvrditi kroz jednostavni eksperiment (eng. *competitive slurry evaluation*) u kojem se smjesa odgovarajućih polimorfa kao krutina miješa u njihovoj zasićenoj otopini, primjerice matičnici. Nakon određenog vremena pri danim uvjetima trebala bi zaostati samo termodinamički stabilna faza. U ovom slučaju je smjesa sva tri polimorfa miješana uz pomoć magnetske miješalice pri 25 °C u trajanju od ukupno 8 dana. Iz smjese su uzeti uzorci nakon 3 dana, 5 dana te 8 dana (slika XXVIII). Utvrđeno je kako nakon 5 dana forma I u potpunosti nestaje iz smjese, no i dalje zaostaje smjesa formi II i III. Stoga se na temelju provedenog pokusa ne može pouzdano ustvrditi koja od formi, II ili III, je pri danim uvjetima termodinamički stabilna.

Spoj $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ kristalizirao je u obliku vrlo tankih, igličastih kristala koji nisu bili pogodni za rentgensku strukturnu analizu. Dodatno, uočeno je kako stajanjem pri ambijentnim uvjetima već nakon 30-tak minuta kristalići gube prozirnost što je ukazivalo na prisutnost molekula otapala u kristalnoj strukturi. Sastav izoliranog spoja utvrđen je kombinacijom IR spektroskopije, termogravimetrijske analize te spektroskopije NMR. TG krivulja analiziranog spoja ukazuje kako on već pri ≈ 50 °C podliježe endotermnom procesu praćenim gubitkom mase od ≈ 11 %, što upućuje na prisustvo dvije molekule etanola po formulskoj jedinki $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$. Preostali koraci razlaganja odgovaraju prethodno opisanima za spoj $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$. $^1H$ NMR spektri polimorfa II spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ gotovo su identični osim što detaljna analiza otkriva veći udio etanola u slučaju $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$. Glavna razlika IR spektara spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ opaža se u području ≈ 3000 $cm^{-1}$ te ≈ 1040 $cm^{-1}$ što je poslijedica prisutnosti dodatnih molekula etanola u strukturi.

### 4.2.3. $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$

Reakcija $H_4L$ i $[MoO_2(acac)_2]$ u molnom omjeru 1:2 u acetonitrilu "klasičnom" otopinskom sintezom kao i solvotermalnim postupkom rezultira nastankom identičnog produkta, spoja $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ (slika XXVI). Ipak, u nešto većem iskorištenju spoj je priređen solvotermalnim postupkom.

Izolirani jedinični kristali spoja bili su zadovoljavajuće kvalitete te je na njima provedena rentgenska strukturna analiza, koja je otkrila kako je i u ovom slučaju riječ o dinuklearnom kompleksnom spoju molibdena(VI) (slika 9).




Slika 9. Mercury-Ortep prikaz molekulske strukture kompleksa $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$; [simetrijski operator: (i) 3–*x*,–*y*, –*z*]. ]. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Shema boja: Mo ljubičasto, O crveno, N plavo, C tamnosivo, H svijetlosivo.

I ovdje, kao i u prethodno opisanim slučajevima ligand ima ulogu tetraanionske heksadentatne *O*,*N*,*O*,*O*,*N*,*O* premosnice. Deformiranu oktaedarsku koordinacijsku sferu oba atoma molibdena upotpunjuju molekule acetonitrila smještene u *trans* položaju obzirom na ravninu kompleksa. Konformacija kompleksa gotovo je planarna. Obzirom da su u navedenom kompleksu najbolji donori vodikove veze C–H skupine, kompleksne se jedinke putem C–H···O i C–H···N interakcija udružuju u vrlo kompleksnu kristalnu strukturu. Konačno, valja napomenuti kako je uzevši u obzir donorska svojstva acetonitrila, određena struktura predstavljala pomalo neočekivani rezultat. U prilog tome govori i činjenica kako je pretragom CSD baze pronađeno tek nekoliko struktura u kojima je acetonitril vezan kao ligand na atom molibdena.

IR spektar spoja $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ karakteriziraju vrpce pri 2301 $cm^{-1}$ i 2275 $cm^{-1}$ koje se pripisuju vibracijama istezanja C≡N skupine acetonitrila. Vrpce koje odgovaraju istezanjima C=N veza koordiniranog liganda opažaju se pri 1614 $cm^{-1}$ i 1598 $cm^{-1}$ dok se vrpce koje odgovaraju $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ te $\nu_{asim}(MoO_2^{2+})$ opažaju pri ≈ 942 $cm^{-1}$ te 904 $cm^{-1}$.

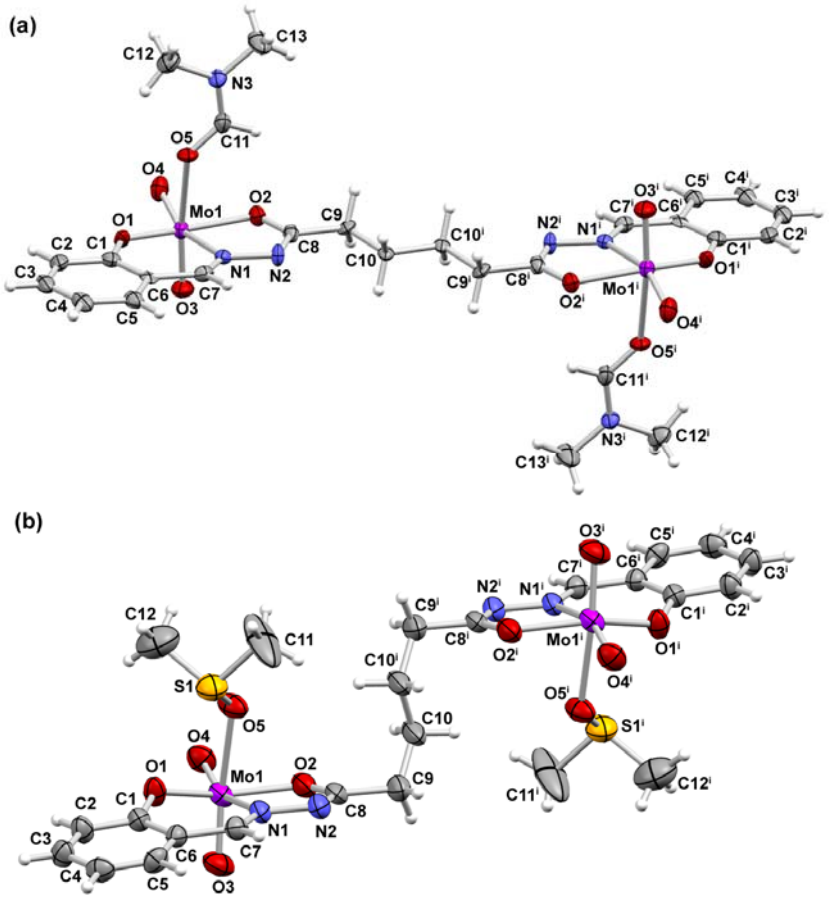
TG krivulja spoja ukazuje kako je on stabilan do ≈ 130 °C nakon čega slijedi endotermni proces povezan s gubitkom mase od ≈ 11 % koji se pripisuje gubitku acetonitrila. Preostala dva egzotermna koraka razlaganja povezna su s razlaganjem liganda (slika XXIX), dok kao konačni produkt raspada zaostaje molibdenov(VI) oksid.

### *4.2.4. $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$*

Spojevi $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ pripravljeni su na sličan način, reakcijom $H_4L$ i $[MoO_2(acac)_2]$ u molnom omjeru 1:2 u acetonitrilu uz dodatak suviška *N*,*N*-dimetilformamida odnosno dimetilsulfoksida.

Pripravljeni jedinični kristali spoja bili su zadovoljavajuće kvalitete te je na njima provedena rentgenska strukturna analiza. Molekulske strukture spojeva prikazane su na slici 10 iz koje je vidljivo kako je i u ovom slučaju riječ o dinuklearnom kompleksnom spoju molibdena(VI). U oba slučaja ligand ima ulogu tetraanionske heksadentatne *O*,*N*,*O*,*O*,*N*,*O* premosnice, dok koordinacijsku sferu atoma molibdena upotpunjuju molekule *N*,*N*-dimetilformamida odnosno dimetil-sulfoksida.

U slučaju kompleksa $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ konformacija vezanog liganda gotovo je planarna, dok u kompleksu $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ on poprima konformaciju slova Z. Slično kao i kod kompleksa $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$, kompleksne se jedinke udružuju putem C–H···O interakcija u vrlo složene kristalne strukture (slike XXXVI i XL).



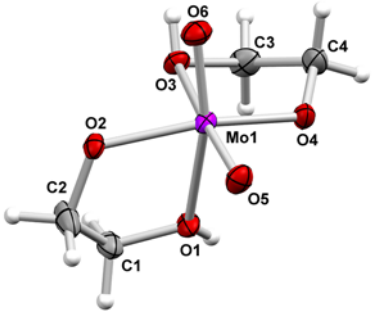

Slika 10. Mercury-Ortep prikazi molekulskih struktura kompleksa: (a) $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ i (b) $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$.: (a) forma I; (b) forma II i (c) forma III. Pod (a) simetrijski operator: (i) 3–*x*,–*y*, –*z*; pod (b) simetrijski operator: (i) 1–*x*,–*y*, 1–*z*. Asimetričnu jedinku u strukturi $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ čini jedna molekula kompleksa koja se nalazi na općem položaju te jedna smještena na kristalografskom centru inverzije (prikazana pod (b))]. ]. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Shema boja: Mo ljubičasto, O crveno, N plavo, S žuto, C tamnosivo, H svijetlosivo.

IR spektar spoja $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ karakteriziraju vrpce pri 1655 $cm^{-1}$ koje se pripisuju vibracijama istezanja skupine $C{=}O_{DMF}$. Vrpca koja odgovara istezanju C=N veze koordiniranog liganda opaža se pri 1616 $cm^{-1}$ dok se vrpce koje odgovaraju $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ te $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ opažaju pri ≈ 929 $cm^{-1}$ te 899 $cm^{-1}$. IR spektar spoja $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ karakteriziraju vrpce pri 1041 $cm^{-1}$ i 1030 $cm^{-1}$ koje se pripisuju vibracijama istezanja skupine $S{-}O_{DMSO}$. Vrpce koje odgovaraju istezanjima C=N veza koordiniranog liganda opažaju se pri 1616 $cm^{-1}$ dok se vrpce koje odgovaraju $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ te $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ opažaju pri ≈ 916 $cm^{-1}$ te 895 $cm^{-1}$.

TG krivulje spojeva ukazuju kako su oni stabilni do ≈ 110 °C ($[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$) odnosno ≈ 140 °C ($[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$) nakon čega slijede u oba slučaja endotermni procesi povezani s gubitcima mase od ≈ 17 % ($[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$) odnosno ≈ 20 % ($[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$) koji odgovaraju „izlasku" *N*,*N*-dimetilformamida odnosno dimetilsulfoksida. Preostali koraci razlaganja povezuju se s razlaganjem liganda (slike XXXV i XLIV), dok je konačni produkt raspada u oba slučaja molibdenov(VI) oksid.

### *4.2.5. Reakcije uz dodatak etan-1,2-diola*

Ove su reakcije provedene kako bi se ispitala mogućnost priprave kompleksnih spojeva molibdena(VI) u kojima bi etan-1,2-diol imao ulogu premosnog liganda. Reakcije su provedene na dva načina „klasičnom" otopinskom sintezom uz uporabu acetonitrila kao otapala. Reakcija opisana pod 3.3.3.3. dala je kao produkt čisti spoj $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$. Kada je reakcija provedena uz veći suvišak etan-1,2-diola tada je iz reakcijske smjese prvo kristalizirao spoj $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$, dok su iz matičnice dobiveni kristali spoja $[MoO_2(C_2H_5O_2)_2]$ koji je prethodno opisan u literaturi (slika 11).




Slika 11. Mercury-Ortep prikaz molekulske strukture kompleksa $[MoO_2(C_2H_5O_2)_2]$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 30 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Shema boja: Mo ljubičasto, O crveno, C tamnosivo, H svijetlosivo.

### *4.2.6. Pretvorbe među kompleksnim spojevima molibdena(VI)*

Već je bilo spomenuto kako je zagrijavanjem spoja $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ do 200 °C moguće efikasno ukloniti metanol iz strukture, pri čemu nastaje $[Mo_2O_4(L)]_x$. Dodatno je ispitana i mogućnost uklanjanja vezanog otapala mljevenjem. Kao polazni materijal izabran je $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ kompleks, obzirom da je od svih pripravljenih kompleksnih spojeva dobiven u najboljem iskorištenju. Također, dobiveni materijal je bio stabilan te nije primjećeno da se duljim stajanjem pri ambijentnim uvjetima mijenja. Mljevenjem, dakle,

$[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ u tarioniku moguće je prirediti amorfni materijal čiji je rentgenogram praha prikazan na slici XLI. IR spektar dobivenog materijala nedvojbeno pokazuje da on ne sadrži metanol, obzirom da izostaju vrpce povezane s O–H i C–O istezanjima metanola. U IR spektru dobivenog materijala uočavaju se vrpce karakteristične za $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ i $\nu_{asim}(MoO_2^{2+})$ pri 940 te 888 $cm^{-1}$, dakle pri približno istim valnim brojevima kao i kod $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$, iako su u usporedbi sa spektrom posljednjeg manjeg intenziteta. Dodatno, u spektru materijala priređenog mljevenjem ne uočava se vrpca koja bi ukazivala na postojanje Mo=O···Mo(=O) interakcija, kao što je slučaj kod spoja $[Mo_2O_4(L)]_x$. Na temelju izloženih podataka te usporedbom sa sličnim sustavima opisanima u literaturi moguće je zaključiti kako mljevenjem nastaje koordinacijski nezasićeni spoj $[Mo_2O_4(L)]$.

Spojevi $[Mo_2O_4(L)]$ te $[Mo_2O_4(L)]_x$, priređeni mljevenjem i zagrijavanjem, obzirom na upražnjeno koordinacijsko mjesto (ili tek djelomično „zasićeno" putem Mo=O···Mo(=O) interakcija) mogu se smatrati i reaktivnim prekursorima. Stoga se njihovim izlaganjem parama odgovarajućeg otapala željela ispitati mogućnost alternativnog puta priprave kompleksnih spojeva opisanih u ovom radu. Izlaganjem spoja $[Mo_2O_4(L)]$ parama metanola, etanola te *N*,*N*-dimetilformamida moguće je već nakon 24 sata dobiti odgovarajući kompleksni spoj $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$, $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ (forma II) te $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$, dok u slučaju acetonitrila i dimetilsulfoksida to nije bilo moguće. Spoj $[Mo_2O_4(L)]_x$ pokazao je drugačije ponašanje, točnije njegovim izlaganjem parama metanola i etanola bilo je moguće dobiti $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ odnosno $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ već nakon 24 sata. Suprotno tome, izlaganjem $[Mo_2O_4(L)]_x$ parama acetonitrila, dimetilsulfoksida te *N*,*N*-dimetilformamida nije bilo moguće prirediti odgovarajuće kompleksne spojeve molibdena(VI). Navedeni rezultati posebno su važni u kontekstu razlučivanja polimorfa spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ te solvata $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$. Naime, „klasičnom" otopinskom sintezom, kako je već bilo spomenuto, nije bilo moguće prirediti čiste polimorfe spoja, već su oni sutaložno kristalizirali. Također, čisti spoj $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ bilo je moguće pripraviti jedino solvotermalnim postupkom.

Konačno, zanimljivo je osvrnuti se i na stabilnost spoja $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$. Naime, uočeno je kako se dužim stajanjem pri ambijentnim uvjetima spoj transformira u isti materijal koji nastaje i izlaganjem spoja $[Mo_2O_4(L)]$ parama acetonitrila. U IR spektru takvog materijala opaža se vrpca pri ≈ 3000 $cm^{-1}$, karakteristična za vibraciju istezanja OH skupine, dok preostale karakteristike spektra upućuju da se radi o koordinacijski zasićenom spoju s karakterističnim vrpcama istezanja $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ i $\nu_{sim}(MoO_2^{2+})$ pri 946 te 890 $cm^{-1}$. Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da je spoj stabilan do ≈ 115 °C nakon čega slijedi endotermni proces povezan s gubitkom mase od ≈ 5 %. Na temelju navedenih podataka moguće je zaključiti kako je navjerojatnije riječ o kompleksu $[Mo_2O_4(L)(H_2O)_2]$ (slika XL).

$w$(Mo, računato) = 28,63 %; $w$(Mo, određeno) = 28,45 %.

$w(H_20$, računato) = 5,38 %; $w(H_2O$, određeno) = 5,29 %.

# § 5. Zaključak

U ovom diplomskom radu sintetizirani su i okrakterizirani bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazon, $H_4L$, te dinuklearni kompleksni spojevi molibdena(VI) sa spomenutim ligandom.

Spoj $H_4L$ uspješno je priređen reakcijom dihidrazida adipinske kiseline i salicilaldehida u metanolu, „klasičnom“ otopinskom sintezom. Isti produkt je dobiven mehanokemijskom sintezom uz dodatak katalitičke količine otapala. Podatci spektroskopije NMR ukazuju kako spoj u otopini dimetilsulfoksida postoji u obliku dva stereoizomera.

Reakcijom $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ i $H_4L$ uz metanol kao otapalo „klasičnom“ otopinskom sintezom kao i solvotermalnom sintezom dobiven je dinuklearni kompleks molibdena(VI) $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$. Tetraanionski ligand je u kompleksu vezan heksadentatno preko *O,N,O* seta donornih atoma iz svake hidrazonske podjedinice. Ostala koordinacijska mjesta svakog atoma molibdena upotpunjuju dva okso liganda koja se međusobno nalaze u *cis* položaju te kisikov atom molekule metanola.

Reakcijom $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ i $H_4L$ uz etanol kao otapalo priređeni su dinuklearni kompleksi molibdena(VI), $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$. Utvrđeno je kako se spoj $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ javlja u tri polimorfna oblika. Ugađanjem reakcijskih uvjeta pri otopinskoj sintezi nije bilo moguće pripraviti čiste polimorfne faze. Ligand je u sva tri polimorfa $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ prisutan u tetraanionskom obliku te je vezan na Mo centar preko *O,N,O* seta donornih atoma, dok su ostala koordinacijska mjesta popunjena sa dva okso liganda koja se međudobno nalaze u *cis* položaju te kisikov atom iz etanola. Spoj $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ je priređen je solvotermalnom sintezom te je utvrđeno da je u njemu prisutna kompleksna jedinka $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$, osim dodatnih molekula etanola čija je prisutnost u strukturi utvrđena IR i NMR spektroskopijom te termogravimetrijskom analizom.

Reakcijom $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ i $H_4L$ u acetonitrilu „klasičnom“ otopinskom i solvotermalnom sintezom priređen je dinuklearni kompleks molibdena(VI) $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$. Ligand je, kao i prije, prisutan u tetranionskom obliku te je heksadentatno vezan na Mo atome preko *O,N,O* seta donornih atoma. Ostala koordinacijska mjesta popunjavaju dva okso liganda, dok zadnje koordinacijsko mjesto popunjava dušikov donorni atom iz molekule acetonitrila. Duljim stajanjem ovog kompleksa pri ambijentnim uvjetima najvjerojatnije nastaje spoj $[Mo_2O_4(L)(H_2O)_2]$, što se temelji na dostupnim analitičkim podatcima.

Spojevi $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ pripravljeni su „klasičnom“ otopinskom sintezom reakcijom $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ i $H_4L$ u acetonitrilu uz dodatak suviška DMF-a, odnosno DMSO-a. Ligand je kao i u prethodnim spojevima prisutan u tetraanionskom obliku te je vezan heksadentatno preko *O,N,O* seta donornih atoma, dok su ostala koordinacijska mjesta popunjena sa dva okso liganda koja se međudobno nalaze u *cis* položaju. Šesto koordinacijskom mjesto popunjava kisik iz DMF-a, odnosno DMSO-a.

Pokušaj priprave kompleksnog spoja molibdena(VI) u kojem bi etan-1,2-diol ostvario ulogu premosnice između dva atoma molibdena nije rezultirao željenim produktom, već spojem $[MoO_2(C_2H_5O_2)_2]$. Pri tome su ispitane reakcije $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ i $H_4L$ uz acetonitril kao otapalo te uz suvišak etan-1,2-diola, „klasičnom" otopinskom sintezom.

Osim „klasičnom" otopinskom sintezom i solvotermalnom sintezom, komplekse je moguće prirediti izlaganjem parama otapala spojeva $[Mo_2O_4(L)]$ i $[Mo_2O_4(L)]_x$. Ta dva spoja priređena su mljevenjem u tarioniku, odnosno zagrijavanjem kompleksa $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ do 200 °C. Pokazalo se kako je ovim postupcima moguće selektivno ukloniti molekulu koordiniranog metanola. Izlaganjem spoja $[Mo_2O_4(L)]$ parama metanola, etanola i DMF-a dobiveni su odgovarajući spojevi $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$, $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ (forma II) te $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$. U slučaju $[Mo_2O_4(L)]_x$, koji je bio izložen parama metanola i etanola, priređeni su spojevi $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ i $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$. Konačno, važno je istaknuti kako je ovaj postupak omogućio vrlo učinkovitu pripravu samo jedanog polimorfa spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$, odnosno njegovog solvata $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$.

## § 6. Literaturna vrela


[1] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Harlow: Prentice Hall, (2005), 659-660

[2] P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Shriver and Atkin's Inorganic chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, (2010), 763-764

[3] C. Iobbi-Nivol, S. Leimkuhler, Molybdenum enzymes, their maturation and molybdenum cofactor biosynthesis in *Escherichia coli*, *Biochimica et Biophysica acta,* **1827** (2013), 1086-1101

[4] R. R. Mendel, F. Bittner, Cell biology of molybdenum, *Biochimica et Biophysica acta,* **1763** (2006) 628-630

[5] J. Clayden, N. Geeves, S. Warren, *Organic chemistry*, 2nd ed., Oxford University Press, (2012), 349-351

[6] X. Su, I. Aprahamian,*Chem. Soc. Rev.,* (2014), **43**, 1963-1981

[7] M.l N. Chaur, D. Collado, and J.-M. Lehn, Chem. Eur. J. (2011), **17**, 248 – 258.

[8] S.Rollas et al., *Molecules* (2007), **12**, 1910-1939

[9] V. Vrdoljak, G. Pavlović, T. Hrenar, M. Rubčić, P. Siega, R. Dreos i M. Cindrić, ***RSC Adv.***, (2015), **5**, 104870-104883

[10] K. Užarević, M. Rubčić, M. Radić, A. Puškarić i M. Cindrić, CrystEngComm, (2011), **13**, 4314–4323

[11] V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Hrenar, R. Dreos,P.Siega, *Cryst. Growth Des.*, (2013), **13** (8), 3773–3784

[12] N. K. Ngan, K. M. Lo, C.S.R.Wong , Polyhedron (2012), 33, 235.

[13] G. Demazeu, *J Mater Sci* (2008) **43**: 210

[14] E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova, *Soft mechanochemical synthesis: A basis for New Chemical Technologies,* Kluwer, (2002), 2-3

[15] K. Užarević, I. Halasz, T. Friščić, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6* (20), 4129–4140

[16] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P.Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W.Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I.P.Parkin, W. C. Shearouse,J . W. Steedk, D: C. Waddelli, *Chem. Soc Rev.*, (2012), **41**,413-447

[17] M. Cindrić, Z. Popović, V.Vrdoljak, Priprava anorganskih spojeva, Interna skripta, 2. dio, (2014), 80-81

[18] J. D. Ranford, J. J. Vittal, Y. M. Wang, *Inorg. Chem. (*1998), **37**, 1226-1231.

[19] Z. Moradi-Shoeili, D. M. Boghaei, M. Amini , M. Bagherzadeh, B. Notash, Inorg. Chem. Commun. **27** (2013) 26–30

[20] V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović i J. Pisk, ***CrystEngComm***, (2011),**13**, 4382-4390

[21] F. E. Kühn, E. Herdtweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Goncalves, A. D. Lopes, C. C. Romao, J. Organomet. Chem., **583** (1999) 3–10.
[22] F.A. Schröder, J. Scherle, Acta Cryst. (1975). **B31**, 531–536.

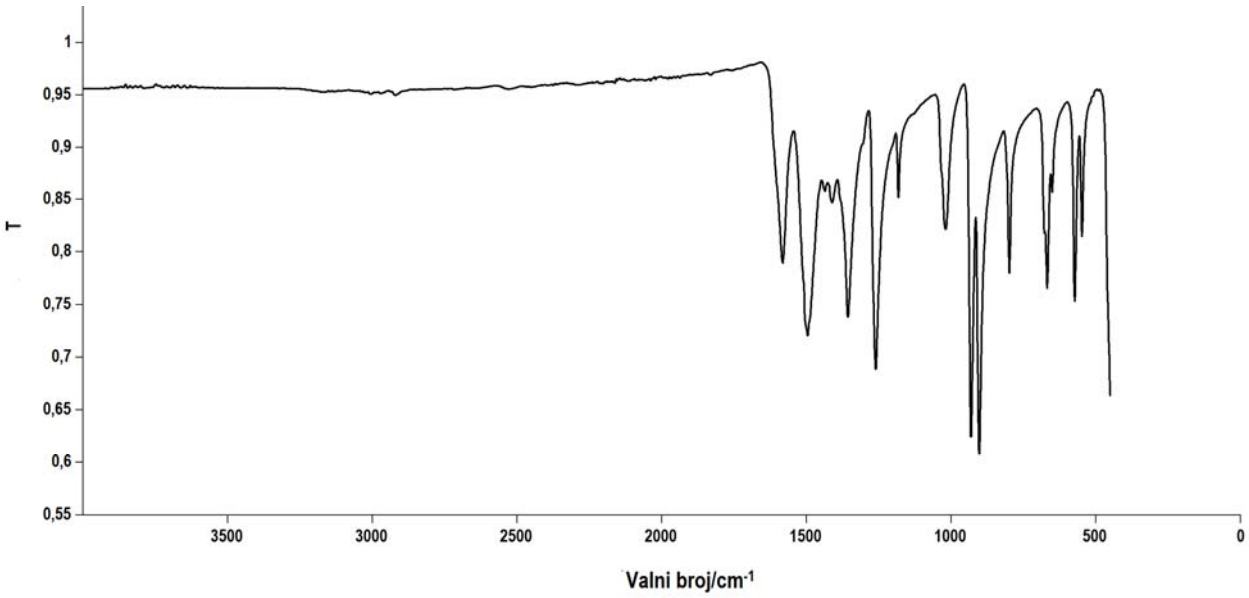
# § 7. Popis kratica

- $H_4L$ –bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazon
- MeOH– metanol
- EtOH –etanol
- DMF –*N,N*-dimetilformamid
- DMSO– dimetil-sulfoksid
- $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ –Dimetanol-$\mu$-(bis(2-oksobenziliden)butan-1,4-dihidrazonato)tetraoksoodimolibden(VI)
- $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ –Dietanol-$\mu$-(bis(2-oksobenziliden)butan-1,4-dihidrazonato) tetraoksoodimolibden(VI)
- $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$–Dietanol-$\mu$-(bis(2-oksobenziliden)butan-1,4-dihidrazonato)tetraoksoodimolibden(VI) dietanol solvat
- $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ –Bis(*N,N*-dimetilformamid)-$\mu$-(bis(2-oksobenziliden)butan-1,4-dihidrazonato)tetraoksoodimolibden(VI)
- $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ –Diacetonitril-$\mu$-(bis(2-oksobenziliden)butan-1,4-dihidrazonato)tetraoksoodimolibden(VI)

# § 8. Dodatak

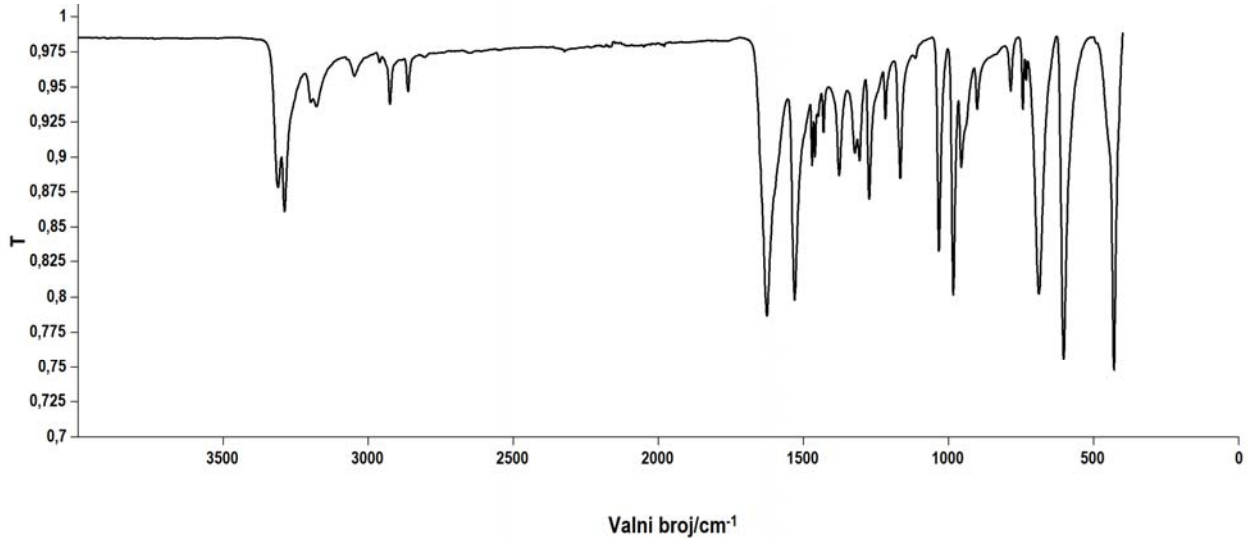
## 8.1. Spektroskopska analiza

### *8.1.1. $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$*

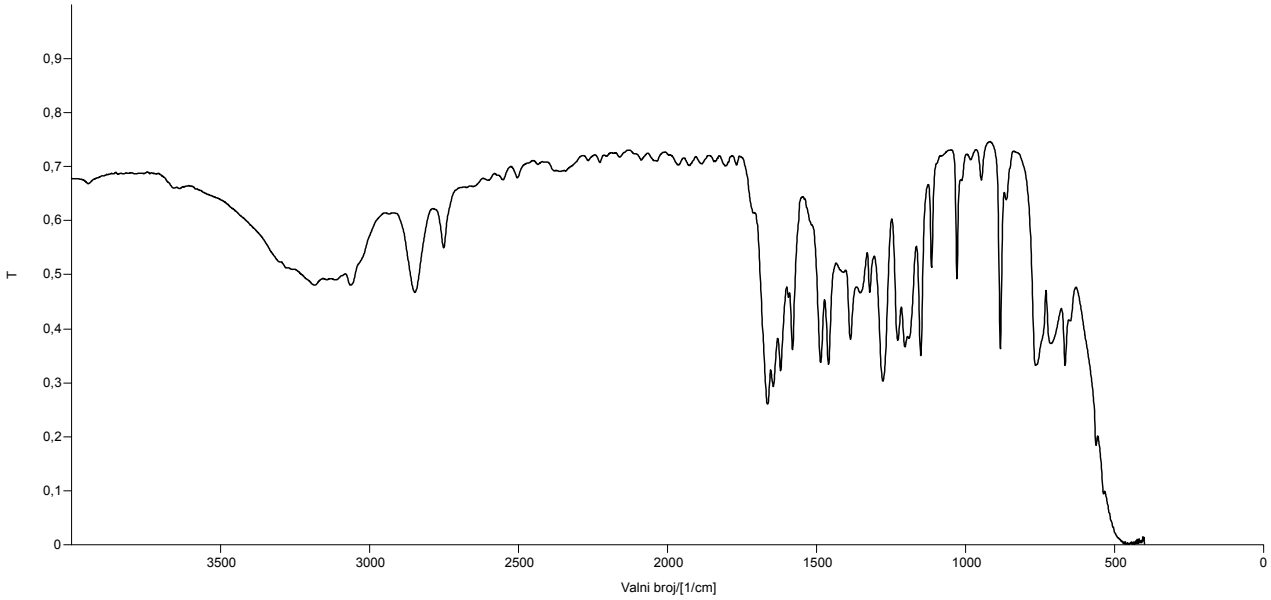



Slika I. IR spektar dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI), $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$ pripravljenog reakcijom opisanom pod 3.2.2.

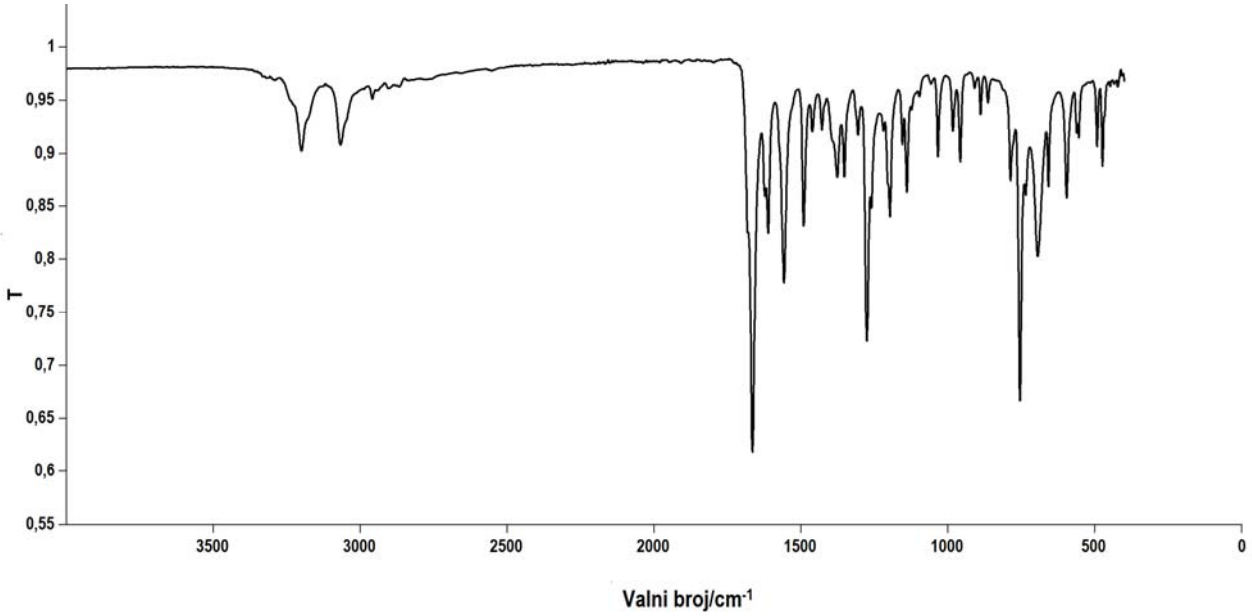
### *8.1.2. $H_4L$*



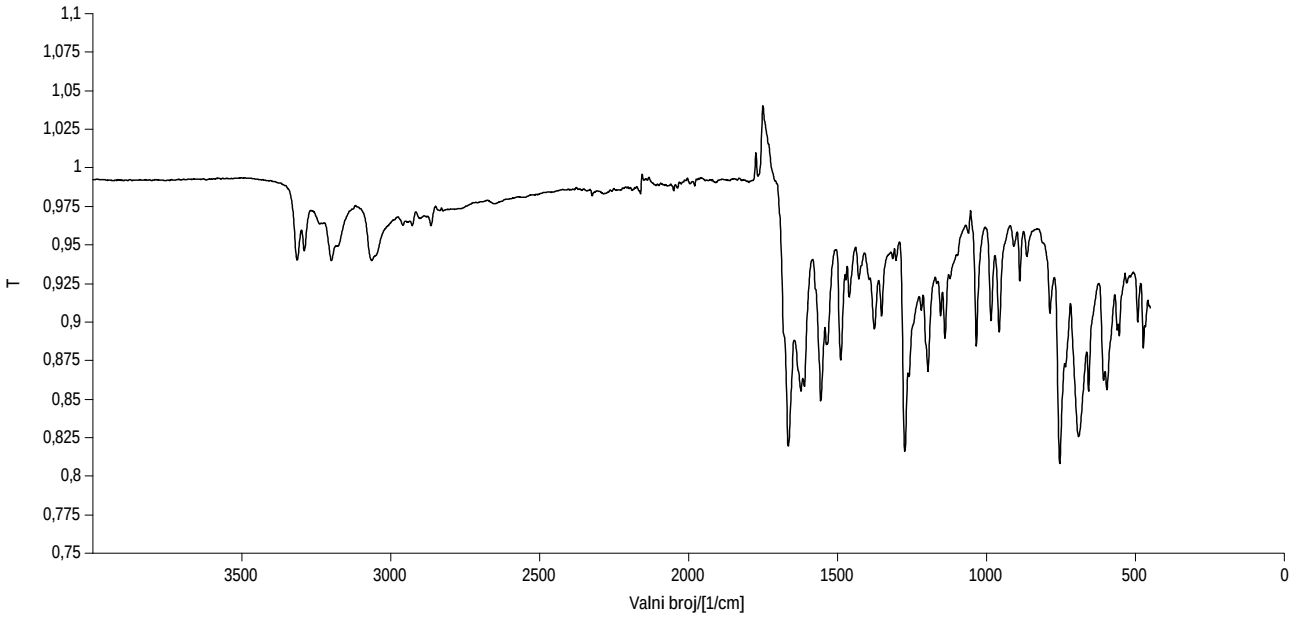

Slika II. IR spektar dihidrazida adipinske kiseline.



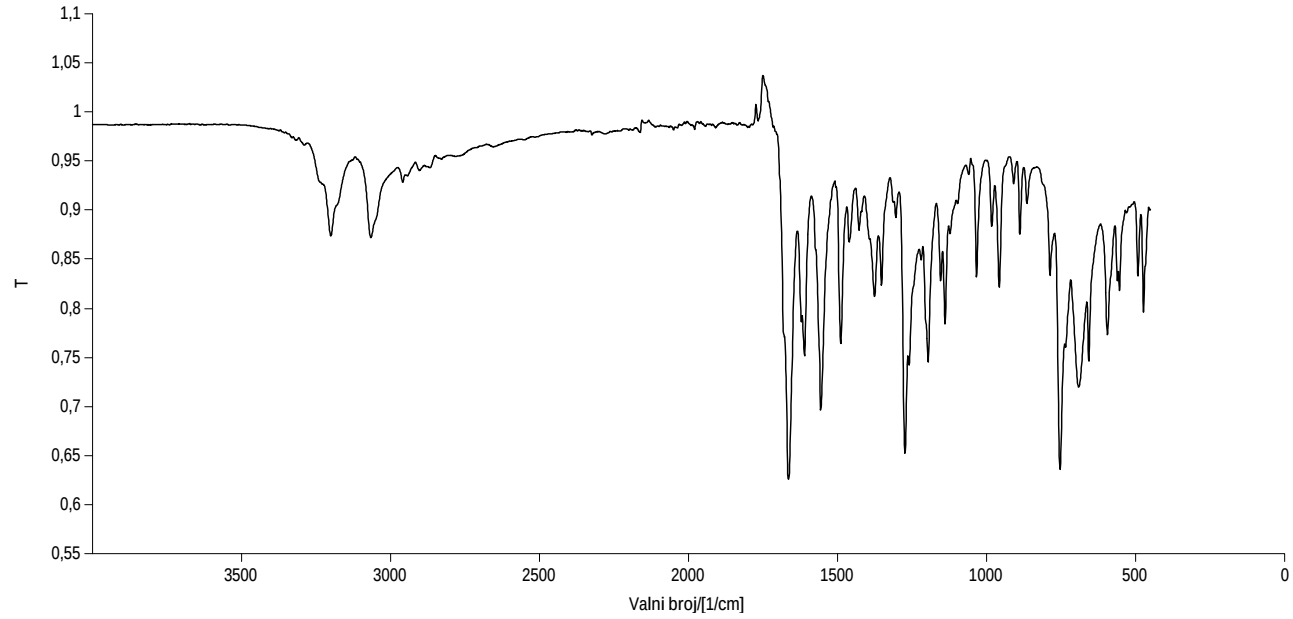

Slika III. IR spektar 2-hidroksibenzaldehida.



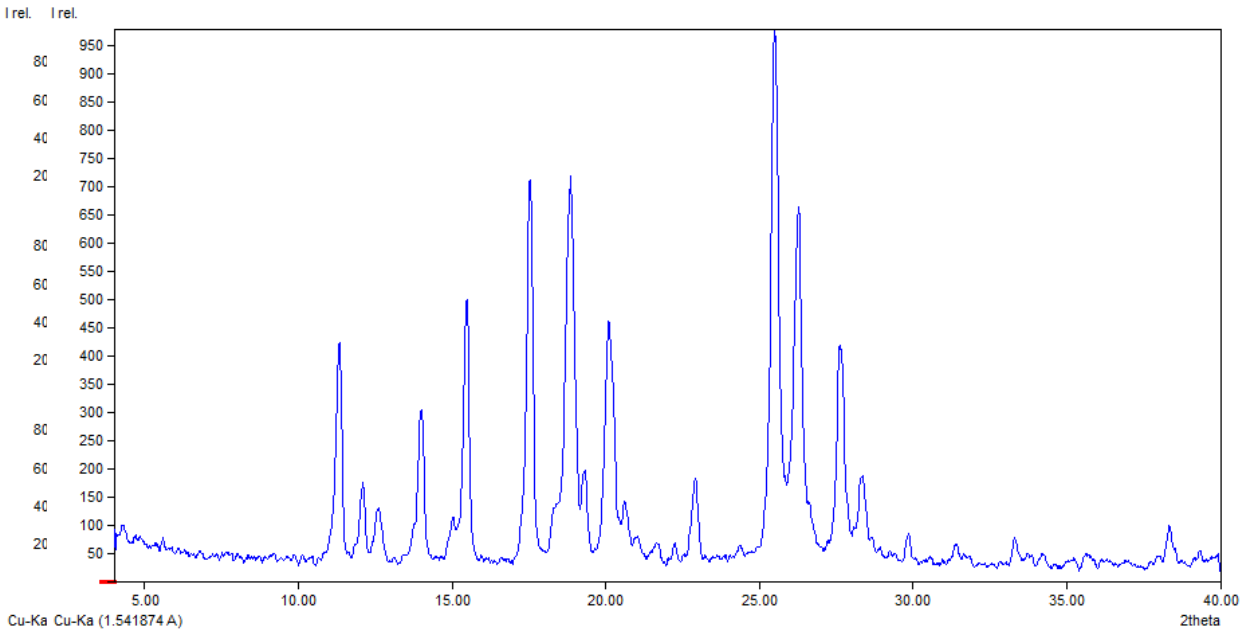

Slika IV. IR spektar bis(2-hidroksibenziliden)butan-1,4-dihidrazona, $H_4L$, priređenog reakcijom opisanom pod 3.2.3.1.



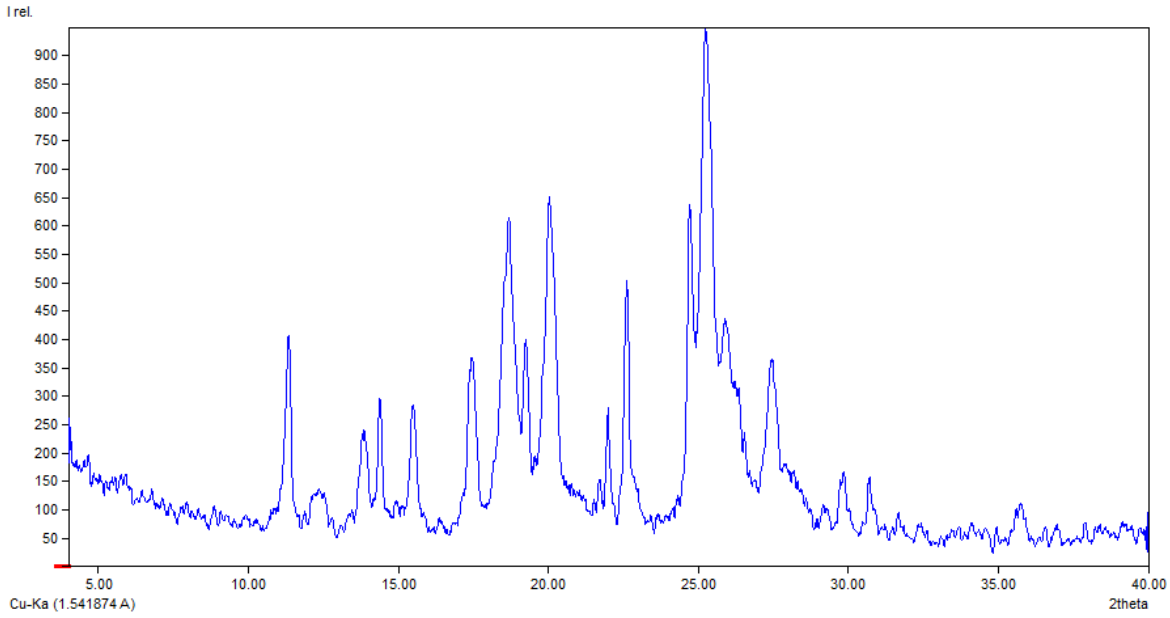

Slika V. IR spektar materijala dobivenog reakcijom opisanom pod 3.2.3.2.



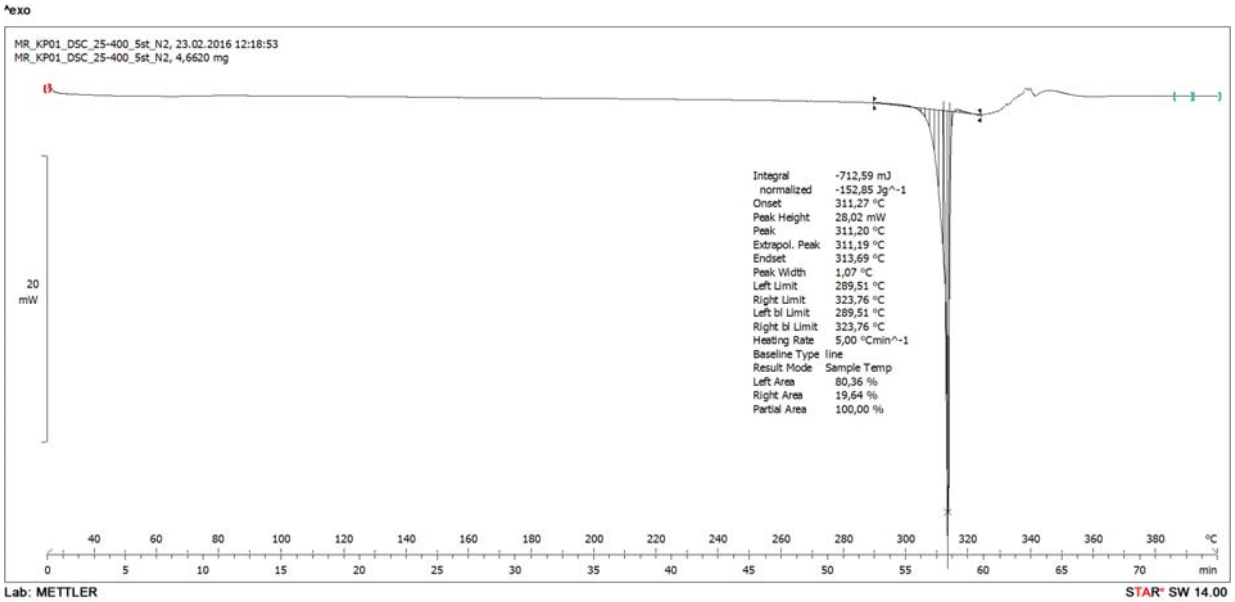

Slika VI. IR spektar spoja $H_4L$ priređenog reakcijom opisanom pod 3.2.3.3.



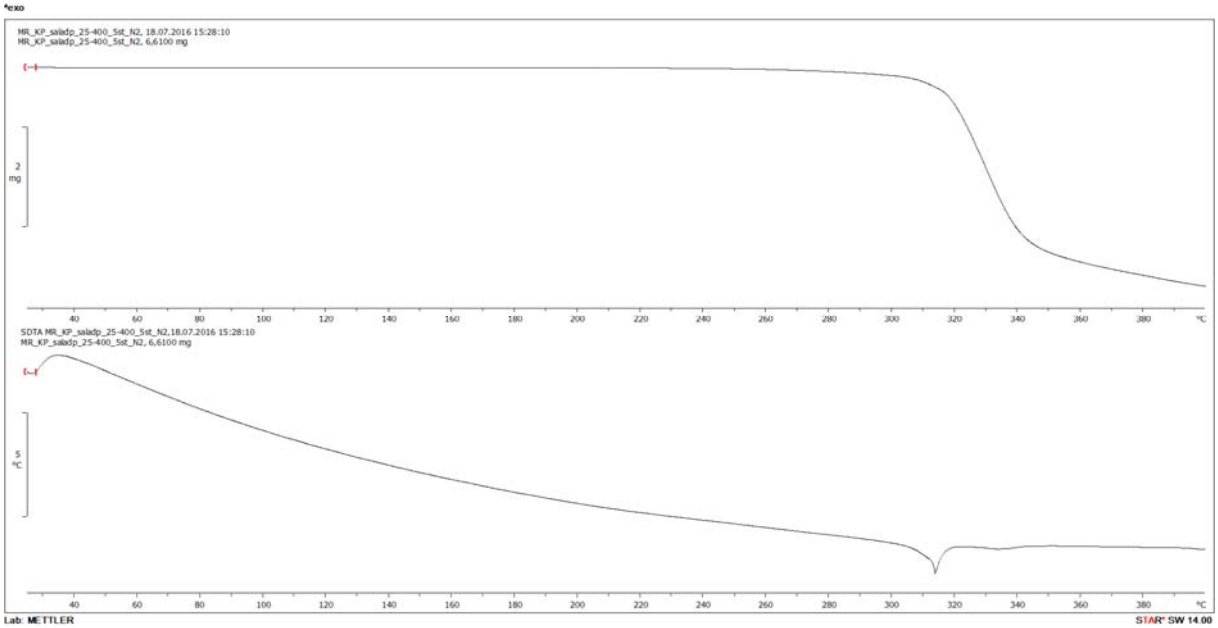

Slika VII. Difraktogram uzorka spoja $H_4L$.




Slika VIII. Difraktogram materijala dobivenog reakcijom 3.2.3.2.

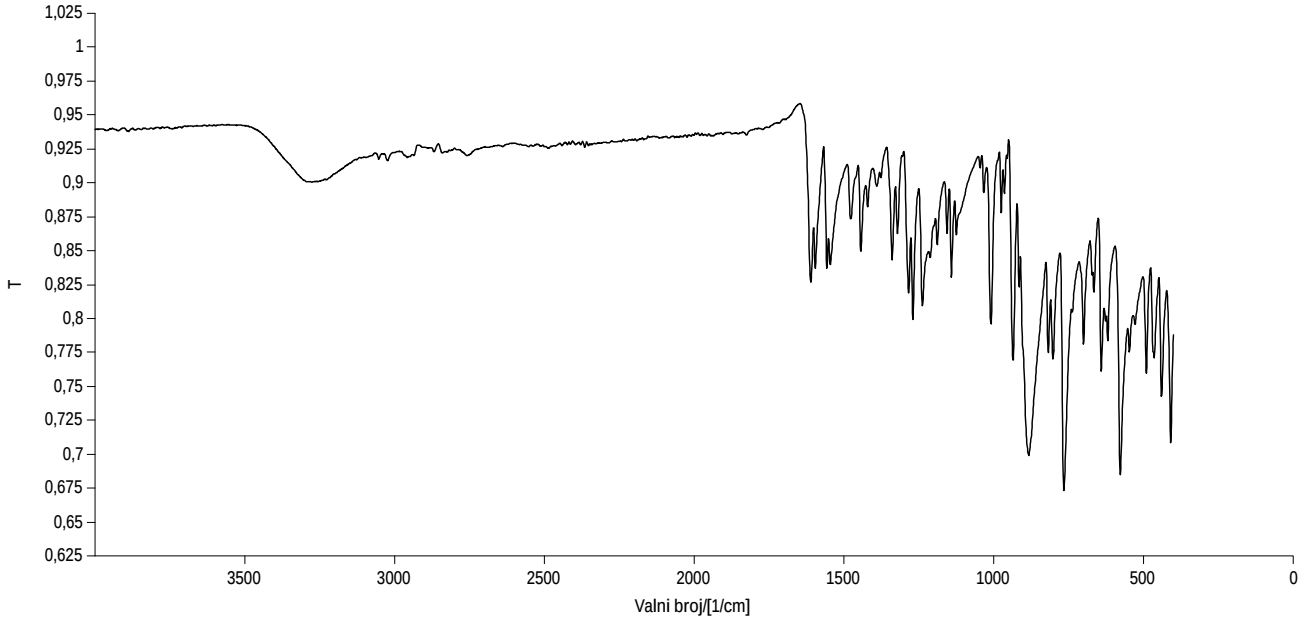



Slika IX. DSC krivulja za ligand $H_4L$. Snimanje je provedeno u struji dušika u temperaturnom području od 25-400 °C.

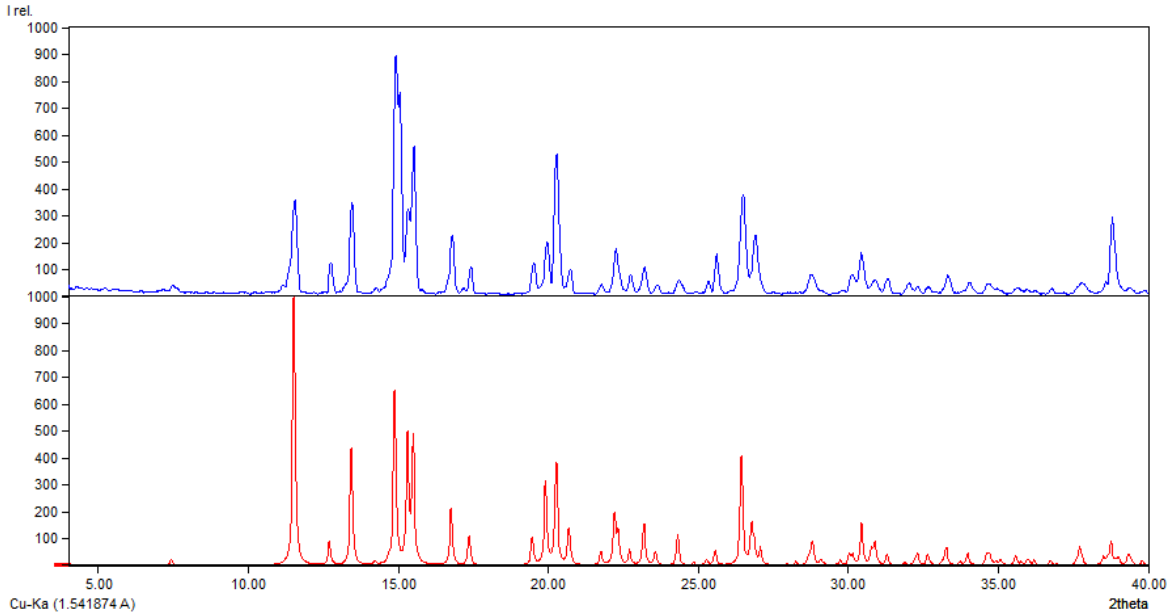



Slika X. TG (gore) i SDTA (dolje) krivulje liganda $H_4L$. Snimanje je provedeno u struji dušika u temperaturnom području 25-400 °C.

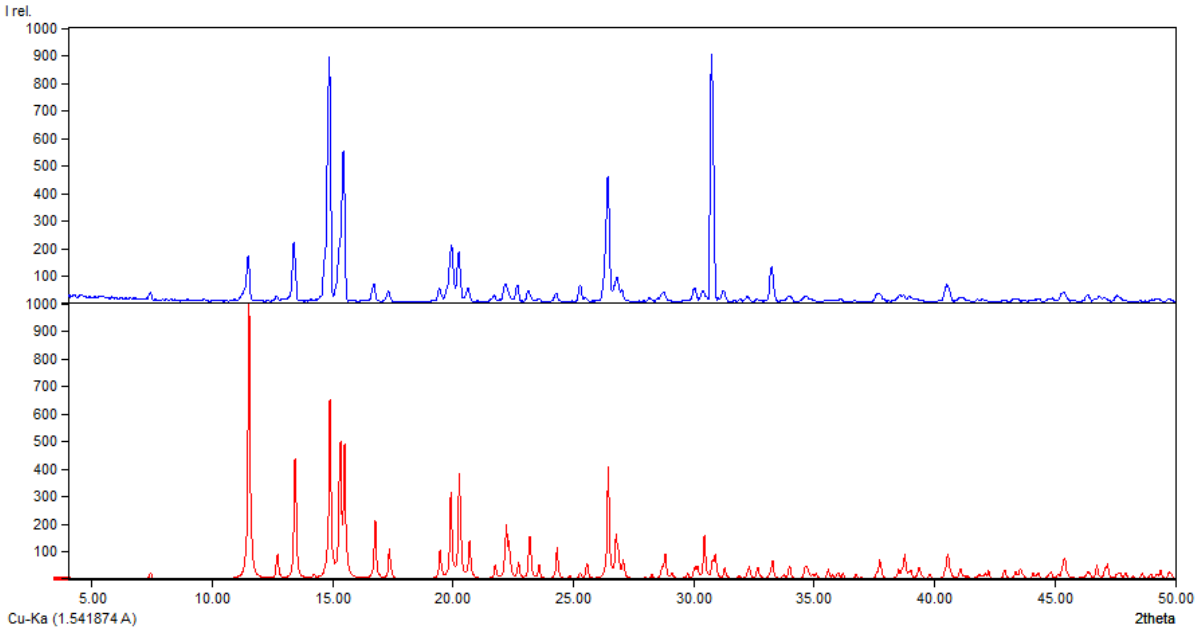
### 8.1.3. $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$



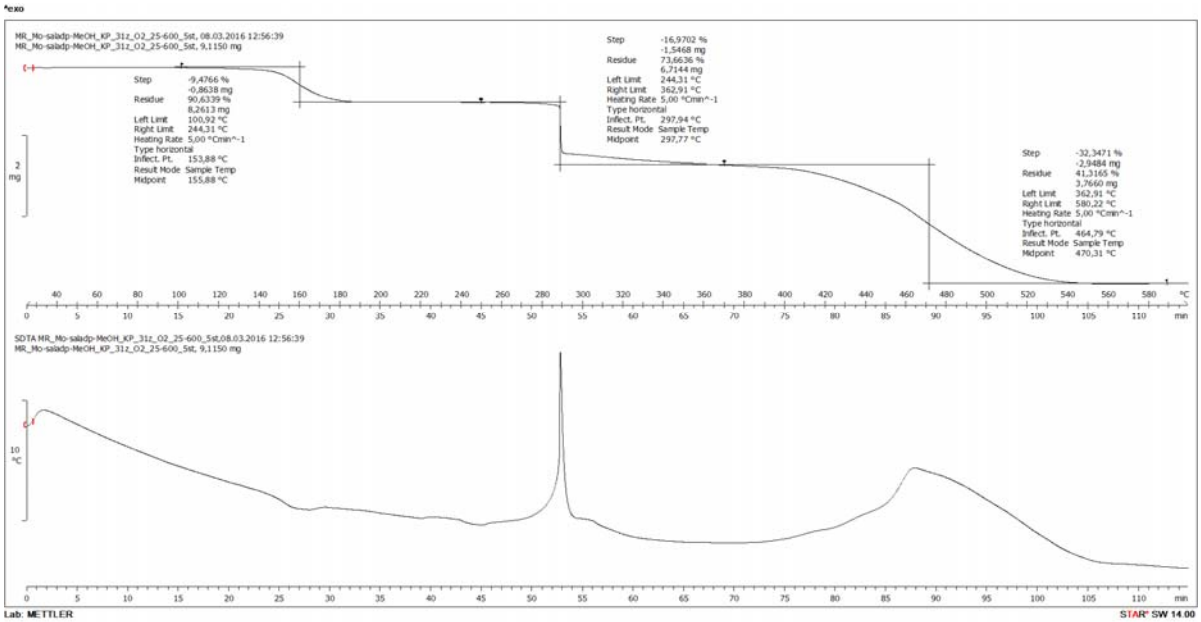

Slika XI. IR spektra kompleksa $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ priređenog reakcijom opisanom pod 3.3.1.1.



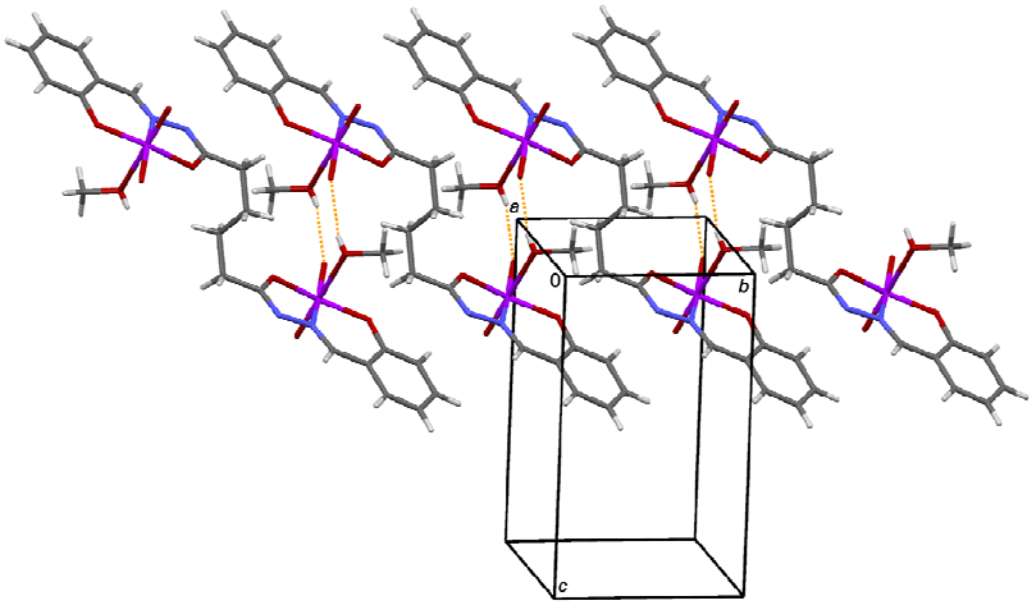

Slika XII. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka kompleksa $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ priređenog reakcijom 3.3.1.1. (plavo) i simuliranog difraktograma praha (crveno).




Slika XIII. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka kompleksa $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ priređenog reakcijom 3.3.1.2. (plavo) i simuliranog difraktograma praha (crveno).

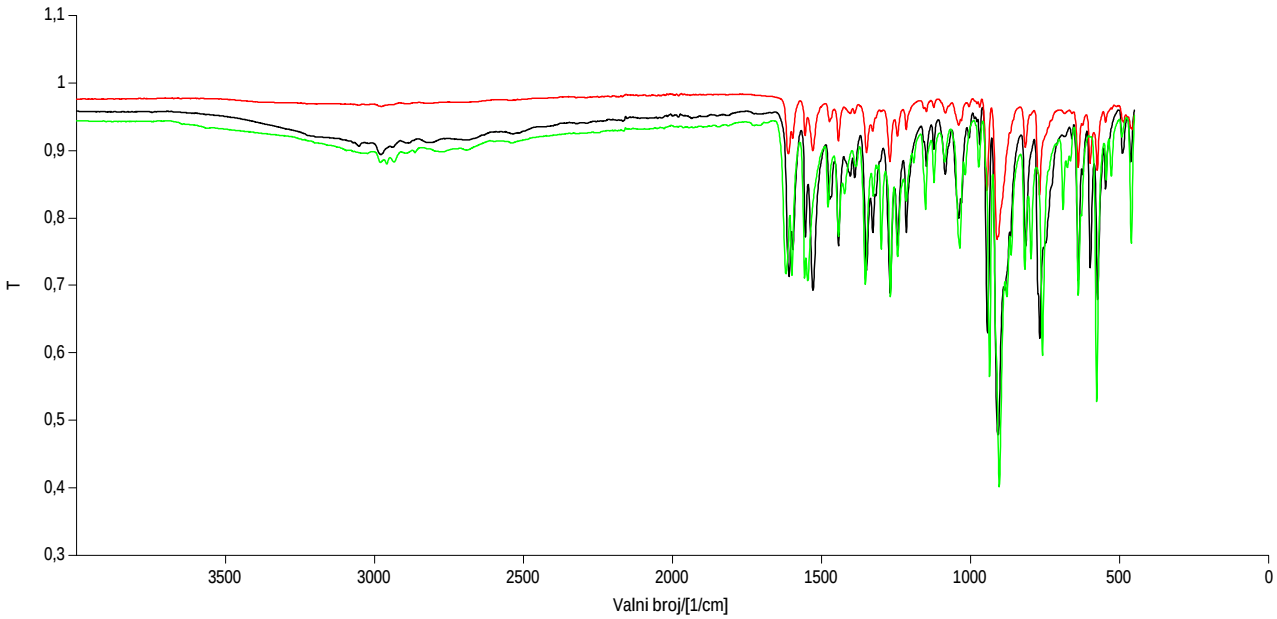



Slika XIV. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) uzorka $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ sintetiziranog u reakciji opisanoj pod 3.3.1.1.

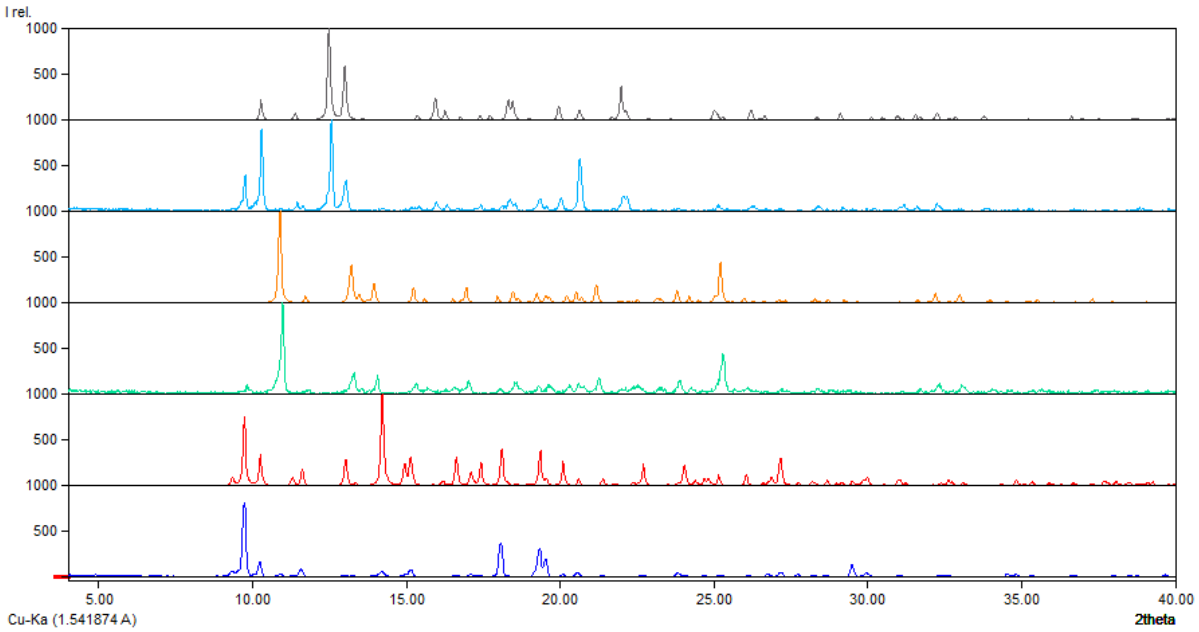



Slika XV. Udruživanje kompleksnih jedinki u kristalnoj strukturi $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ putem O–H···O vodikovih uvjetuje stvaranje supramolekulskih lanaca duž kristalografske *b*-osi.

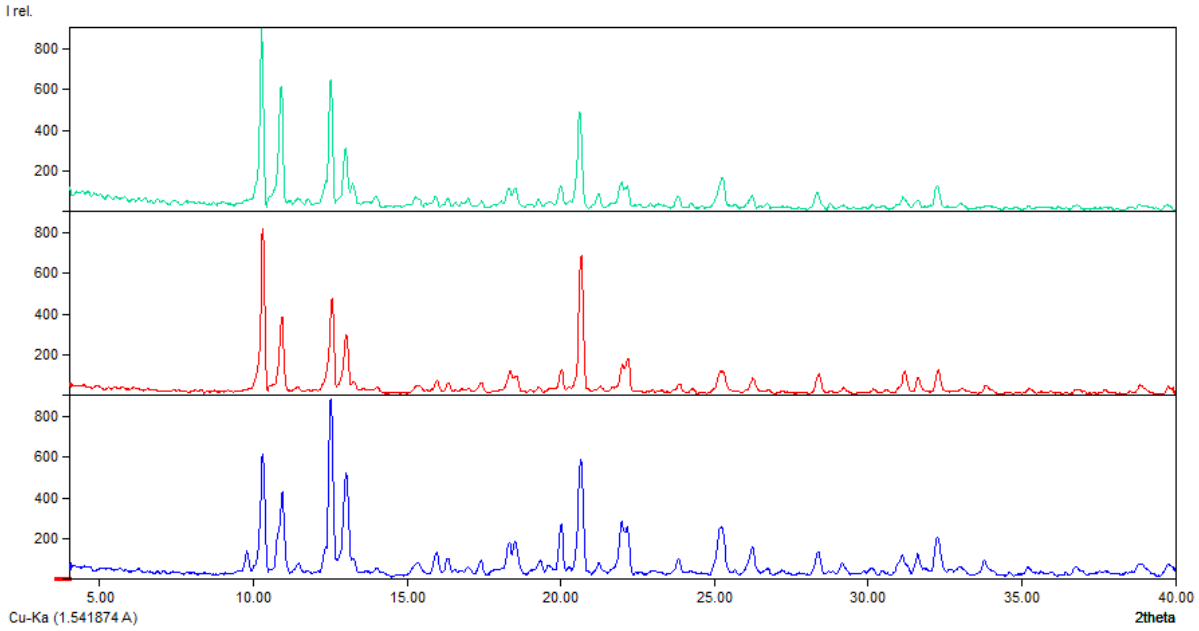
### *8.1.4. $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$*



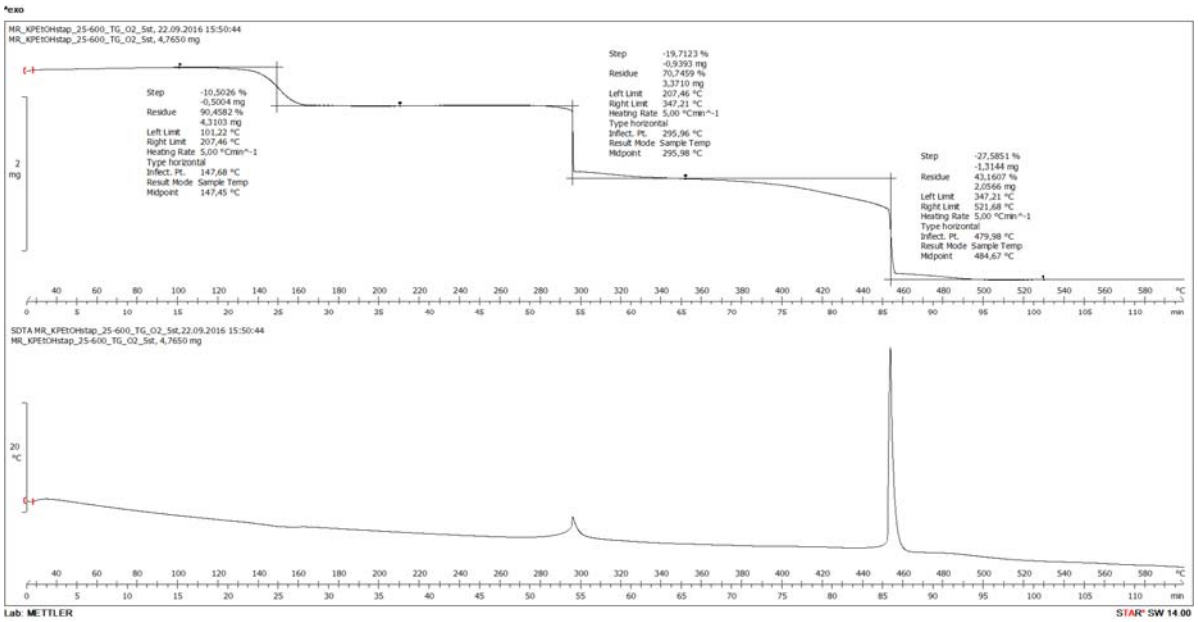

Slika XVI. IR spektar kompleksa $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ dobivenog reakcijom opisanom pod 3.3.2.2. a) forma I (crno), b) forma II (crveno), c) forma III (smjesa forme I i forme III) (zeleno).



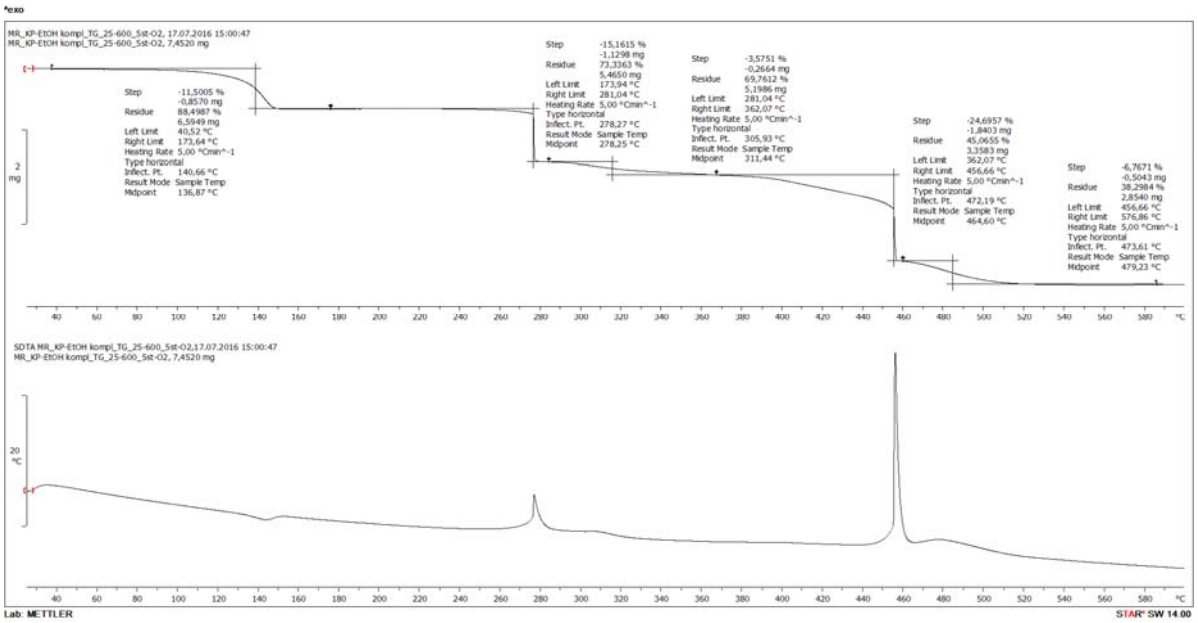

Slika XVII. Usporedba difraktograma uzoraka polimorfa kompleksa $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$: a) forma I (plavo), b) simulirani difraktogram forme I (crveno), c) forma II (zeleno), d) simulirani difraktogram forme II (narančasto), e) forma III (svijetloplavo), f) simulirani difraktogram forme III (sivo).



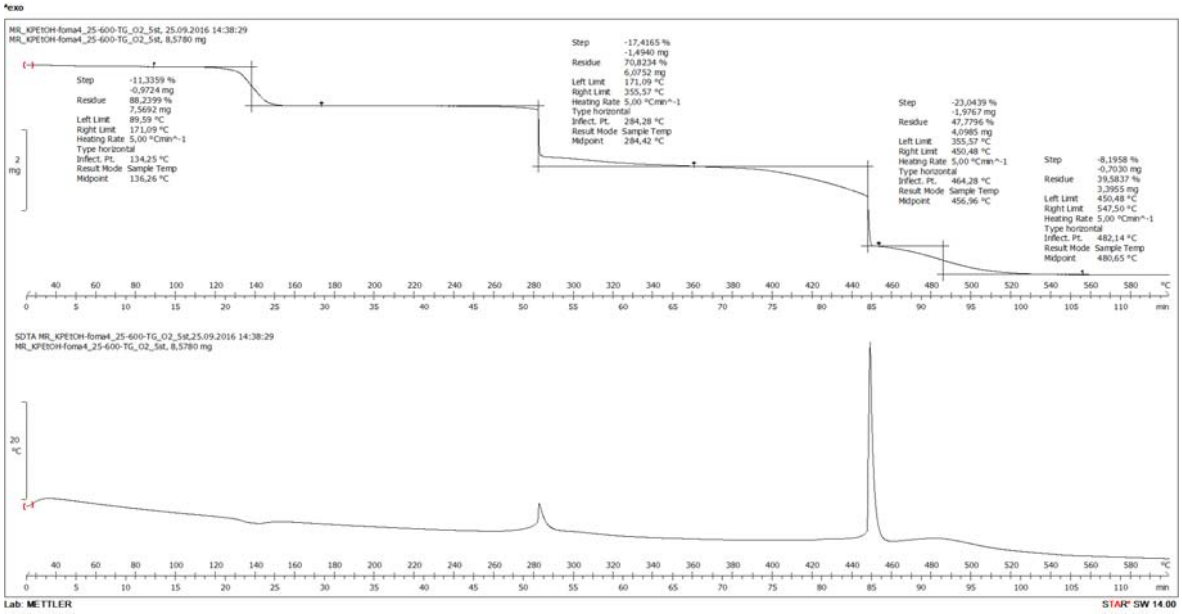

Slika XVIII. Usporedba difraktograma uzoraka smjese polimorfa $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$: nakon 3 dana (plavo); 5 dana (crveno) te 8 dana (zeleno).


*exo
MR_KPEtOHstap_25-600_TG_O2_5st, 22.09.2016 15:50:44
MR_KPEtOHstap_25-600_TG_O2_5st, 4,7650 mg
Step -10,5026 %
-0,5004 mg
Residue 90,4582 %
4,3103 mg
Left Limit 101,22 °C
Right Limit 207,46 °C
Heating Rate 5,00 °Cmin^-1
Type horizontal
Inflect. Pt. 147,68 °C
Result Mode Sample Temp
Midpoint 147,45 °C
Step -19,7123 %
-0,9393 mg
Residue 70,7459 %
3,3710 mg
Left Limit 207,46 °C
Right Limit 347,21 °C
Heating Rate 5,00 °Cmin^-1
Type horizontal
Inflect. Pt. 295,96 °C
Result Mode Sample Temp
Midpoint 295,98 °C
Step -27,5851 %
-1,3144 mg
Residue 43,1607 %
2,0566 mg
Left Limit 347,21 °C
Right Limit 521,68 °C
Heating Rate 5,00 °Cmin^-1
Type horizontal
Inflect. Pt. 479,98 °C
Result Mode Sample Temp
Midpoint 484,67 °C
2 mg
SDTA MR_KPEtOHstap_25-600_TG_O2_5st,22.09.2016 15:50:44
MR_KPEtOHstap_25-600_TG_O2_5st, 4,7650 mg
20 °C
Lab: METTLER
STAR° SW 14.00

a)

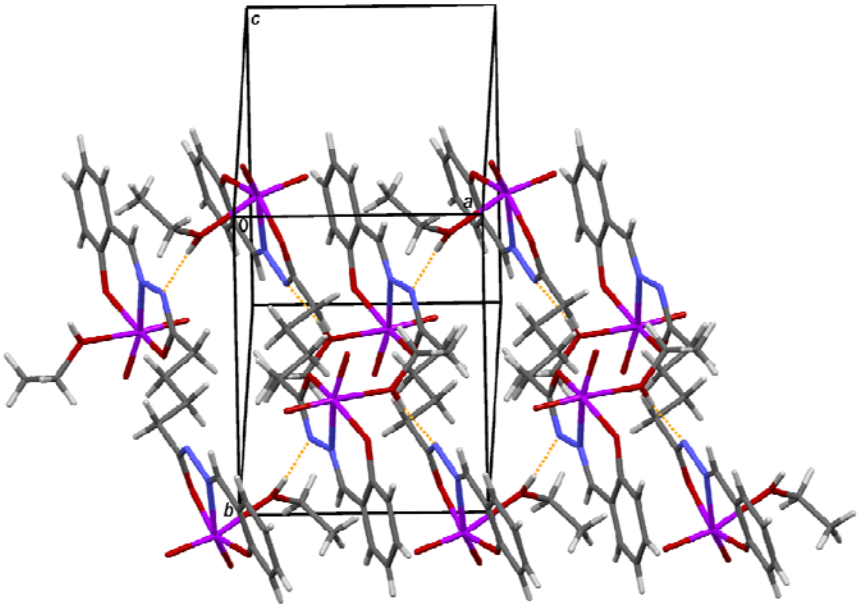

*exo
MR_KP-EtOH kompl_TG_25-600_5st-O2, 17.07.2016 15:00:47
MR_KP-EtOH kompl_TG_25-600_5st-O2, 7,4520 mg
Step -11,5005 %
-0,8570 mg
Residue 88,4987 %
6,5949 mg
Left Limit 40,52 °C
Right Limit 173,64 °C
Heating Rate 5,00 °Cmin^-1
Type horizontal
Inflect. Pt. 140,66 °C
Result Mode Sample Temp
Midpoint 136,87 °C
Step -15,1615 %
-1,1298 mg
Residue 73,3363 %
5,4650 mg
Left Limit 173,94 °C
Right Limit 281,04 °C
Heating Rate 5,00 °Cmin^-1
Type horizontal
Inflect. Pt. 278,27 °C
Result Mode Sample Temp
Midpoint 278,25 °C
Step -3,5751 %
-0,2664 mg
Residue 69,7612 %
5,1986 mg
Left Limit 281,04 °C
Right Limit 362,07 °C
Heating Rate 5,00 °Cmin^-1
Type horizontal
Inflect. Pt. 305,93 °C
Result Mode Sample Temp
Midpoint 311,44 °C
Step -24,6957 %
-1,8403 mg
Residue 45,0655 %
3,3583 mg
Left Limit 362,07 °C
Right Limit 456,66 °C
Heating Rate 5,00 °Cmin^-1
Type horizontal
Inflect. Pt. 472,19 °C
Result Mode Sample Temp
Midpoint 464,60 °C
Step -6,7671 %
-0,5043 mg
Residue 38,2984 %
2,8540 mg
Left Limit 456,66 °C
Right Limit 576,86 °C
Heating Rate 5,00 °Cmin^-1
Type horizontal
Inflect. Pt. 473,61 °C
Result Mode Sample Temp
Midpoint 479,23 °C
2 mg
SDTA MR_KP-EtOH kompl_TG_25-600_5st-O2,17.07.2016 15:00:47
MR_KP-EtOH kompl_TG_25-600_5st-O2, 7,4520 mg
20 °C
Lab: METTLER
STAR° SW 14.00

b)

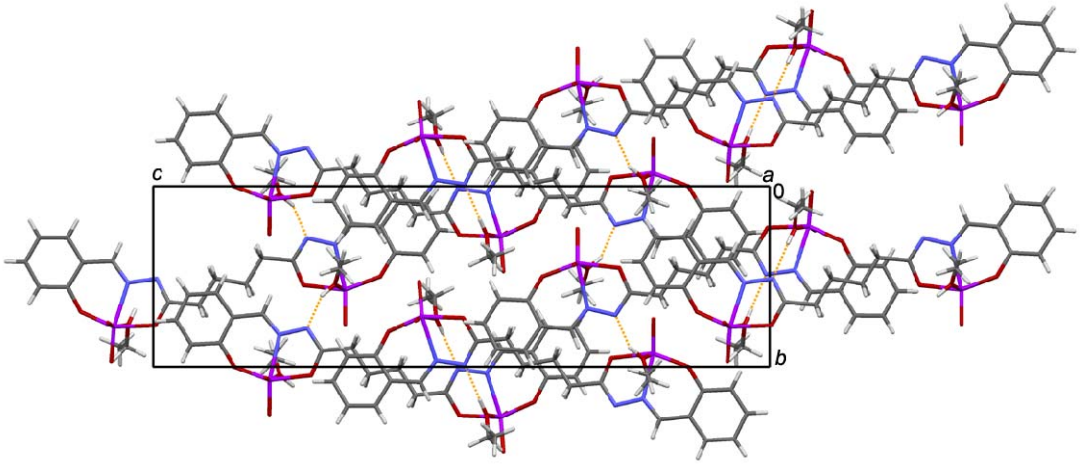


c)

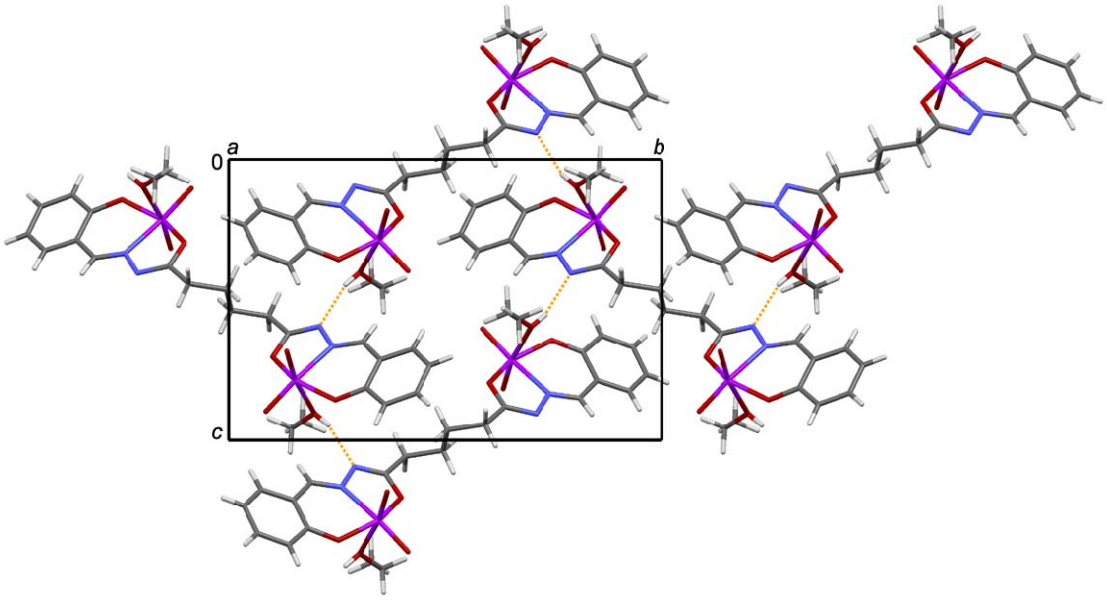
Slika XIX. TG krivulje (gore) i SDTA krivulje (dolje) uzoraka različitih polimorfa spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$: (a) forma I; (b) forma II i (c) smjesa formi I i III priređenih reakcijom opisanom pod 3.3.2.1.




Slika XX. Udruživanje kompleksnih jedinki u kristalnoj strukturi forme I spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ putem O–H···N vodikovih uvjetuje stvaranje supramolekulskih lanaca duž kristalografske *a*-osi.

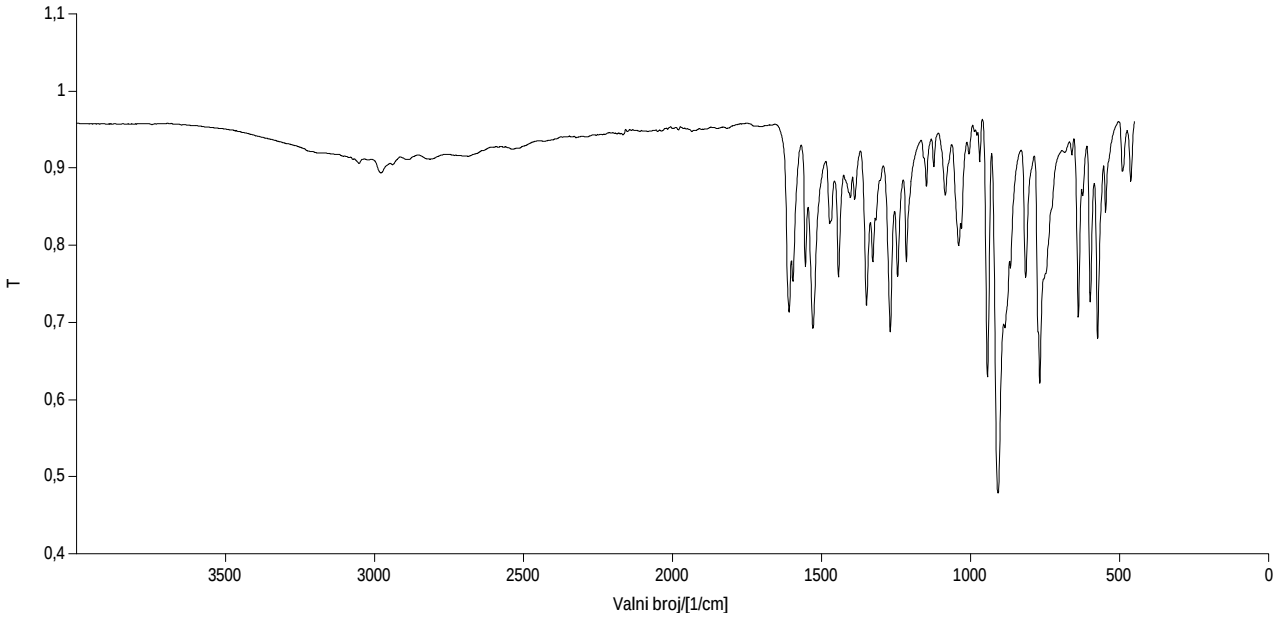



Slika XXI. Udruživanje kompleksnih jedinki u kristalnoj strukturi forme II spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ putem O–H···N vodikovih uvjetuje stvaranje supramolekulskih slojeva, prikaz duž kristalografske *a*-osi.

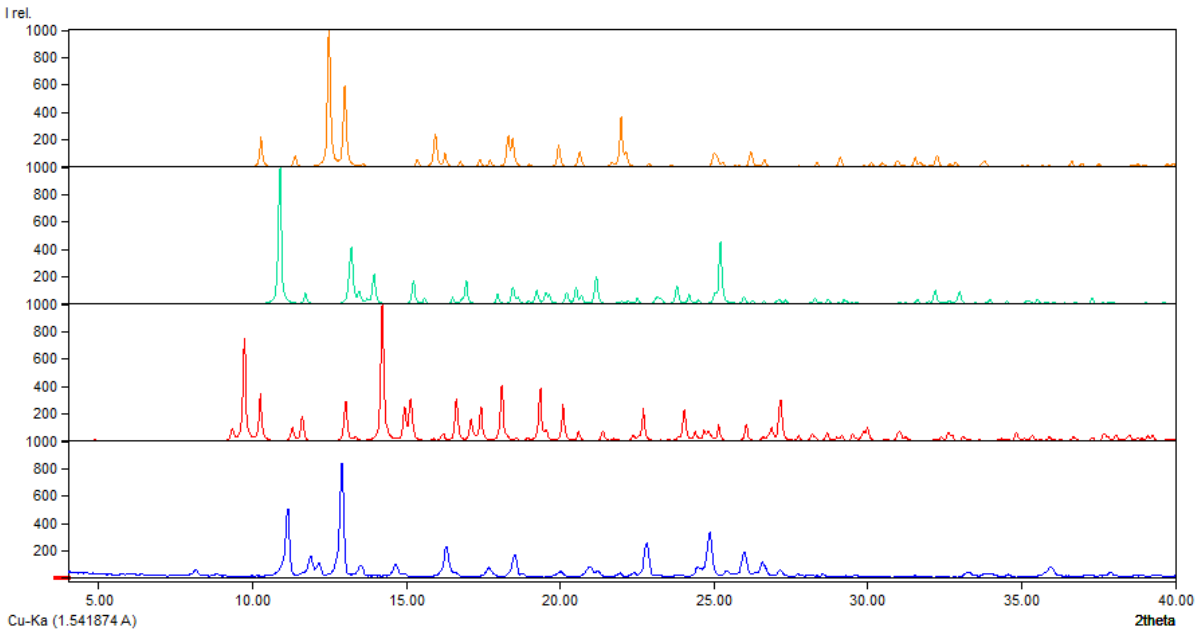



Slika XXII. Udruživanje kompleksnih jedinki u kristalnoj strukturi forme III spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ putem O–H···N vodikovih uvjetuje stvaranje supramolekulskih slojeva, prikaz duž kristalografske *a*-osi.

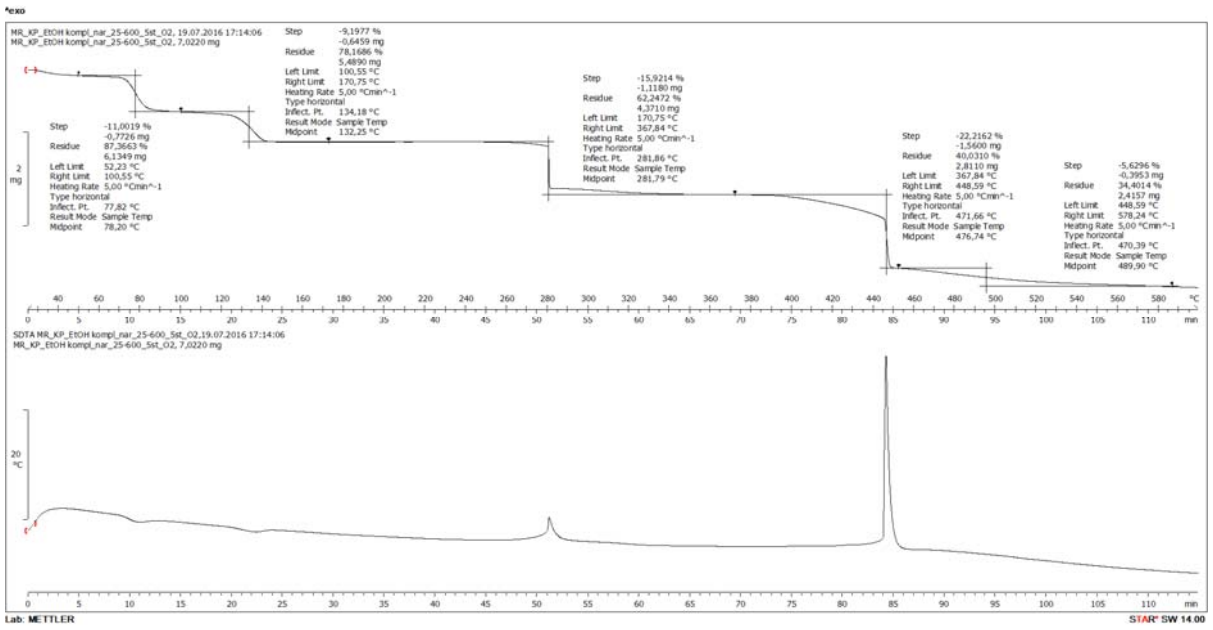
### 8.1.5. $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$




Slika XXIII. IR spektar kompleksa $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ dobivenog reakcijom opisanom pod 3.3.2.2.

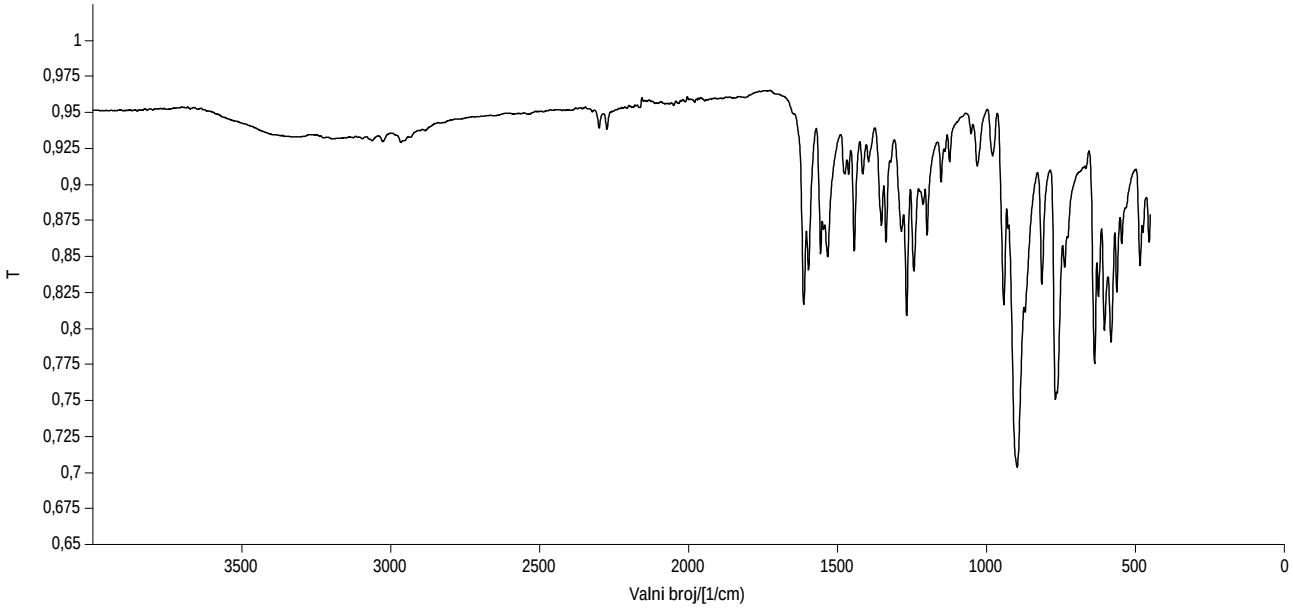



Slika XXIV. Usporedba difraktograma praha uzorka $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ priređenog reakcijom opisanom pod 3.3.2.2. (plavo) i simuliranih difraktograma praha: a) forma I (crveno), b) forma II (zeleno), forma III (narančasto).

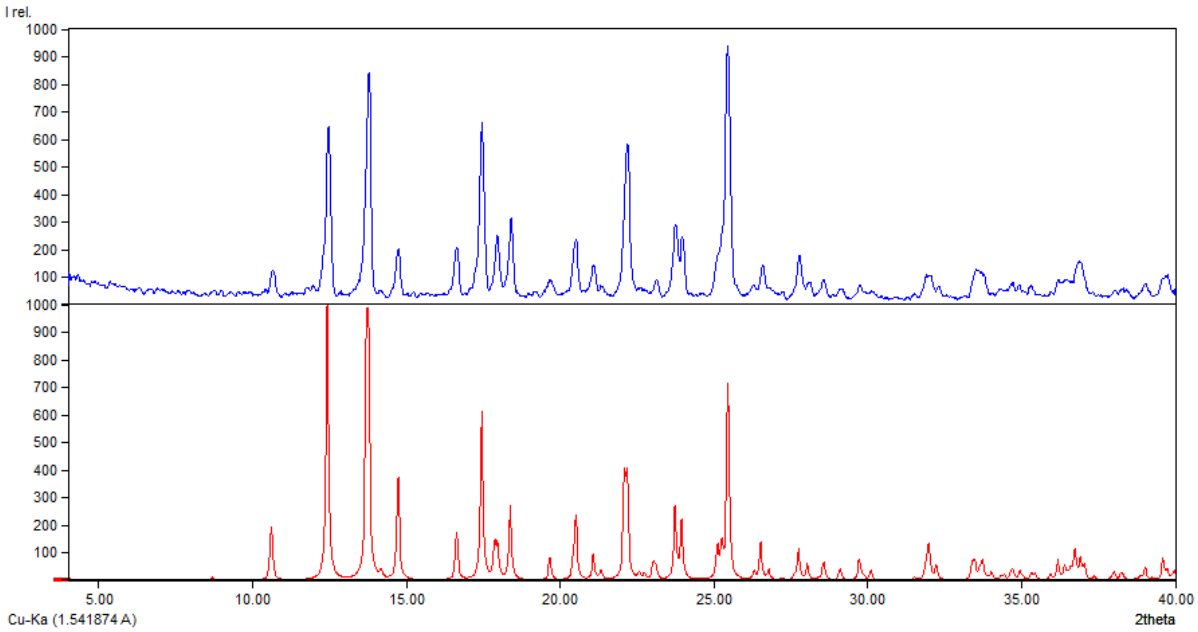



Slika XXV. TG krivulja (gore) i SDTA krivulja (dolje) uzorka spoja $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$ priređenog reakcijom opisanom pod 3.3.2.2.

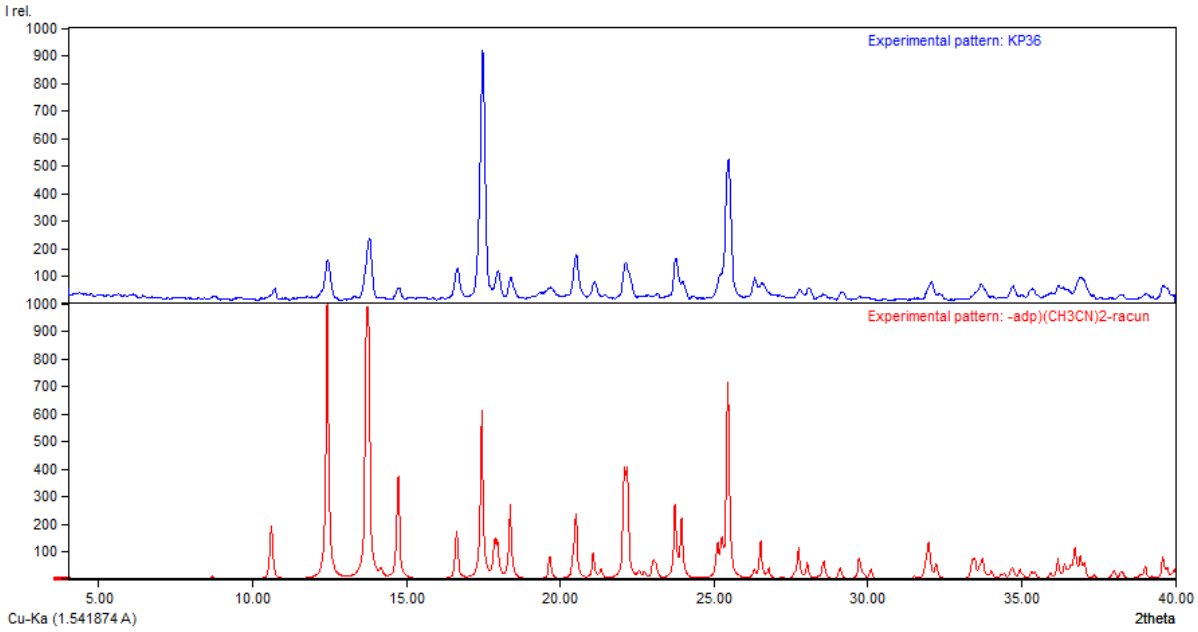
### *8.1.6. $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$*



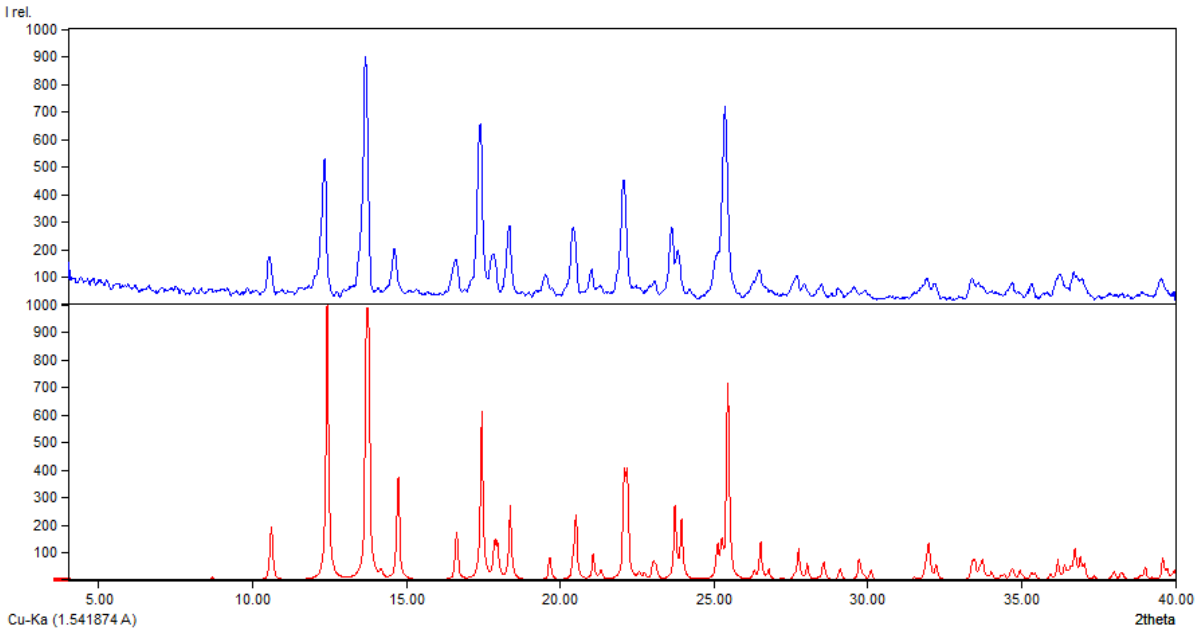

Slika XXVI. IR spektar kompleksa $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ priređenog reakcijomopisanom pod 3.3.3.1.



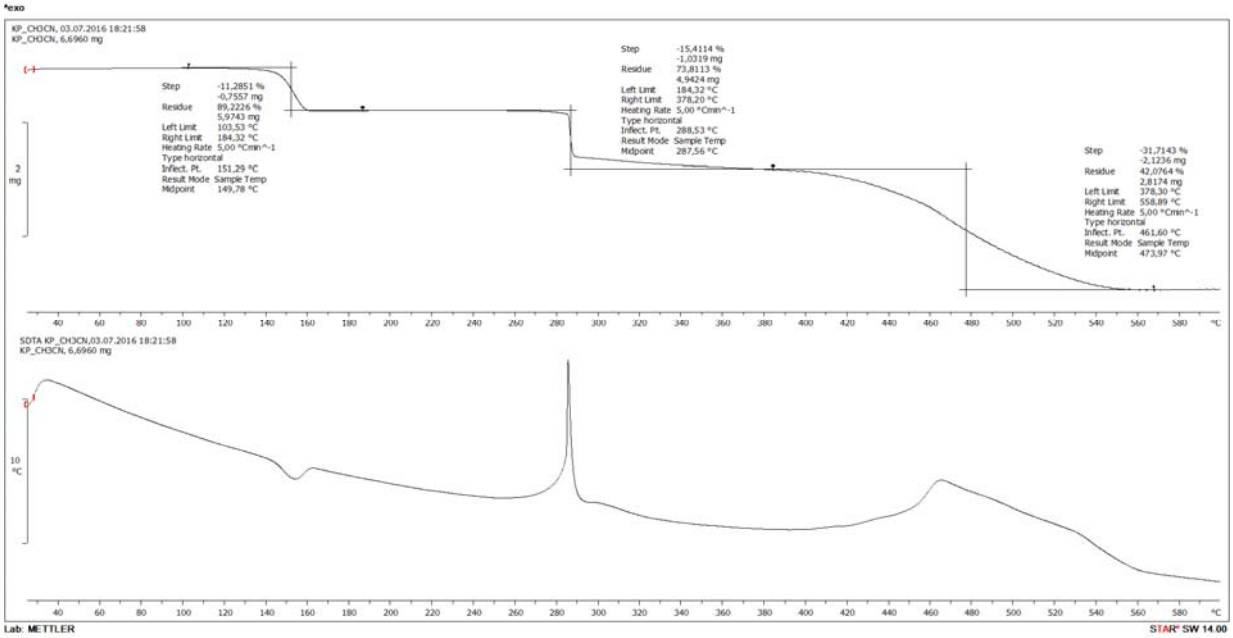

Slika XXVII. Usporedba difraktograma praha uzorka $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ priređenog reakcijom pod 3.3.3.1. (plavo) i simuliranog difraktograma praha (crveno).



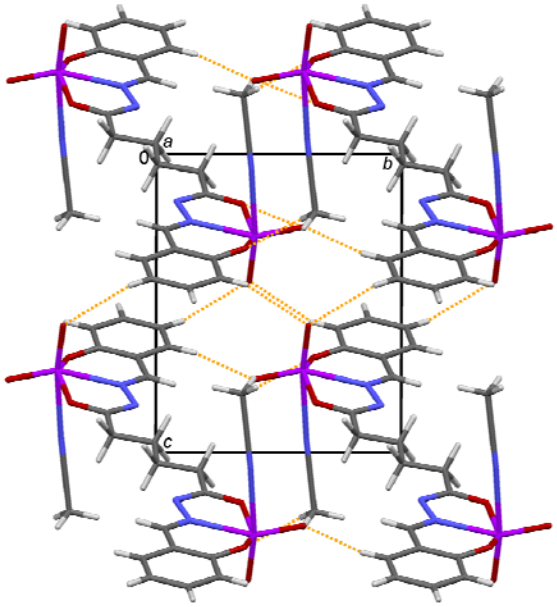

Slika XXVIII. Usporedba difraktograma praha kompleksa $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ priređenog reakcijom opisanom pod 3.3.3.2. (plavo) i simuliranog difraktograma praha (crveno).




Slika XXIX. Usporedba difraktograma praha uzorka $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ priređenog reakcijom opisanom pod 3.3.3.3. (plavo) i simuliranog difraktograma praha (crveno).

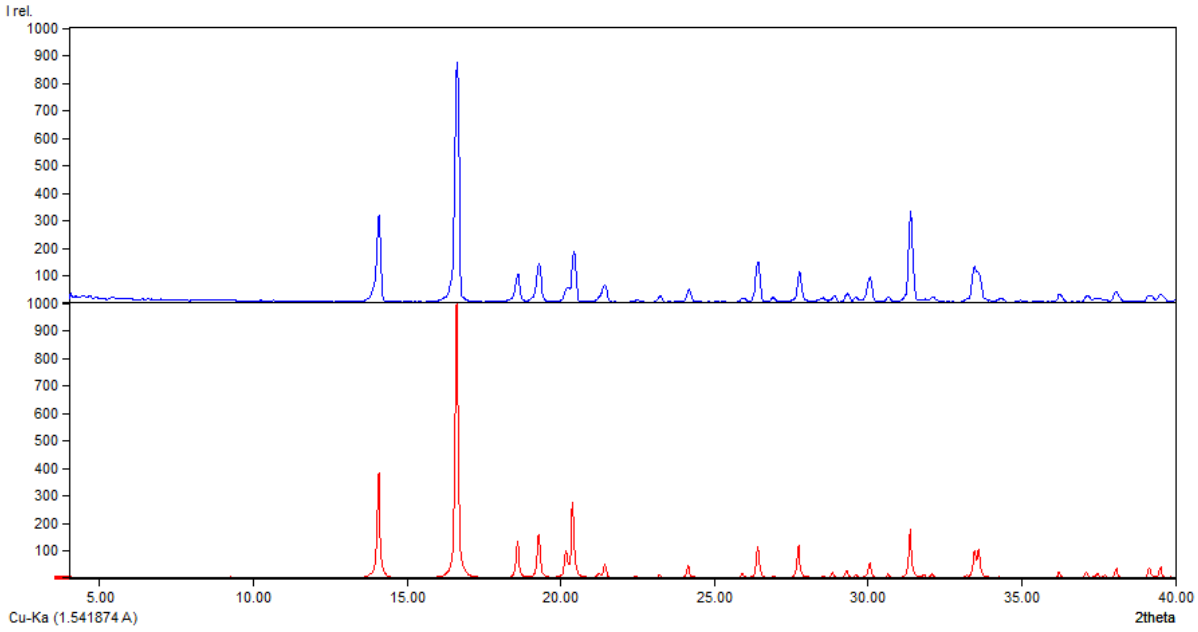



Slika XXX. TG (gore) i SDTA (dolje) krivulje uzorka $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ sintetiziranog u reakciji opisanoj pod 3.3.3.1.



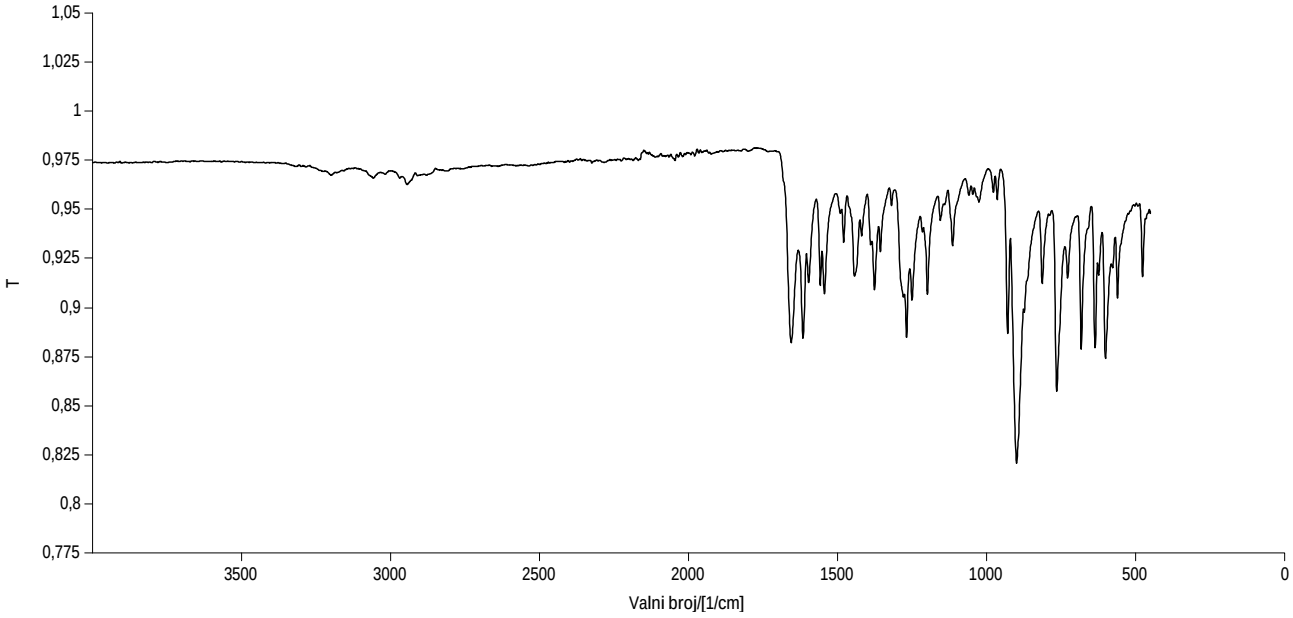

Slika XXXI. Udruživanje kompleksnih jedinki u kristalnoj strukturi forme $[Mo_2O_4(L)(CH_3CN)_2]$ putem C–H···O interakcija, prikaz duž kristalografske *a*-osi.

### *8.1.7. $[MoO_2(C_2H_5O_2)_2]$*

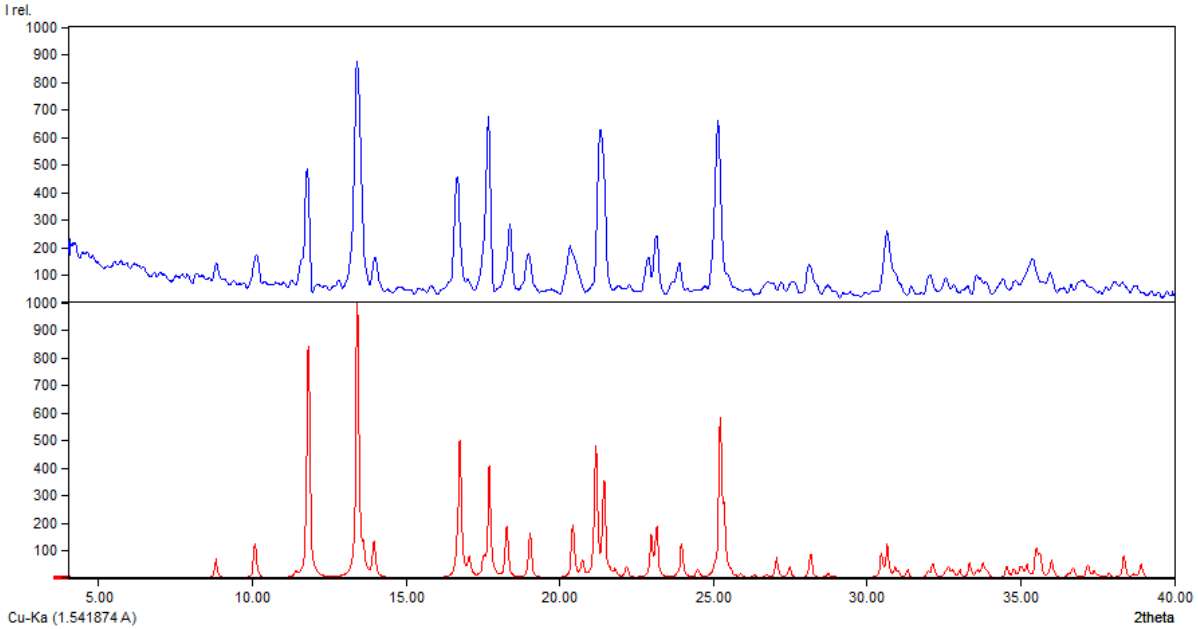



Slika XXXII. Usporedba difraktograma praha uzorka kompleksa $[MoO_2(C_2H_5O_2)_2]$ priređen reakcijom opisanom pod 3.3.3.4. (plavo) i simulirani difraktogram praha (crveno).

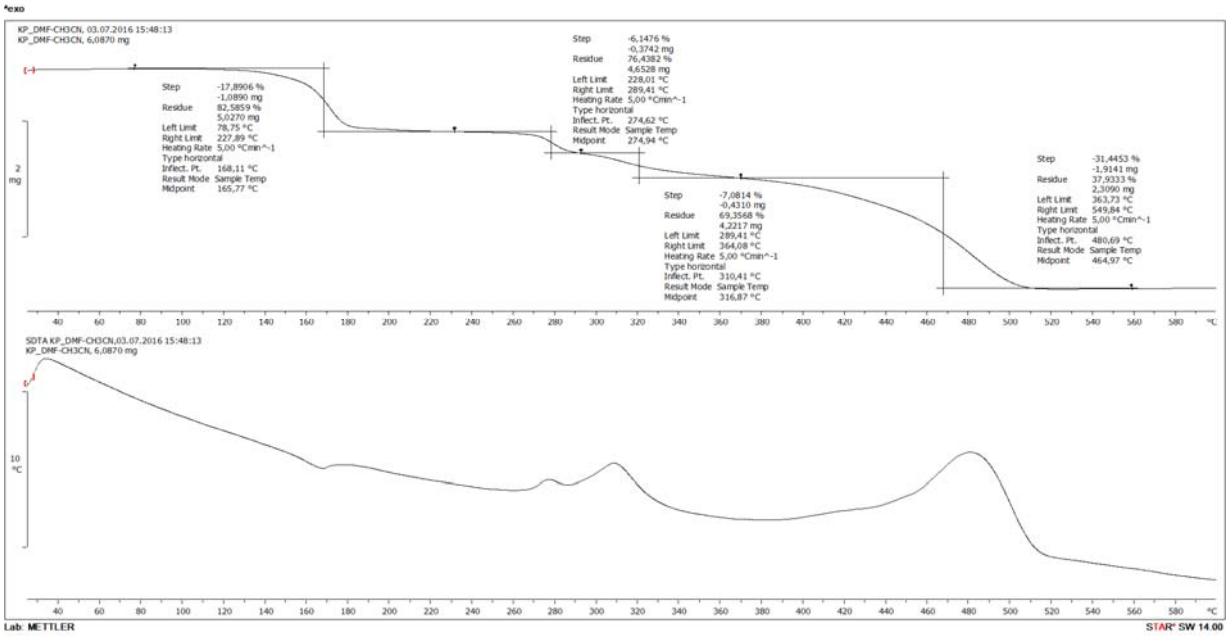
### 8.1.8. $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$



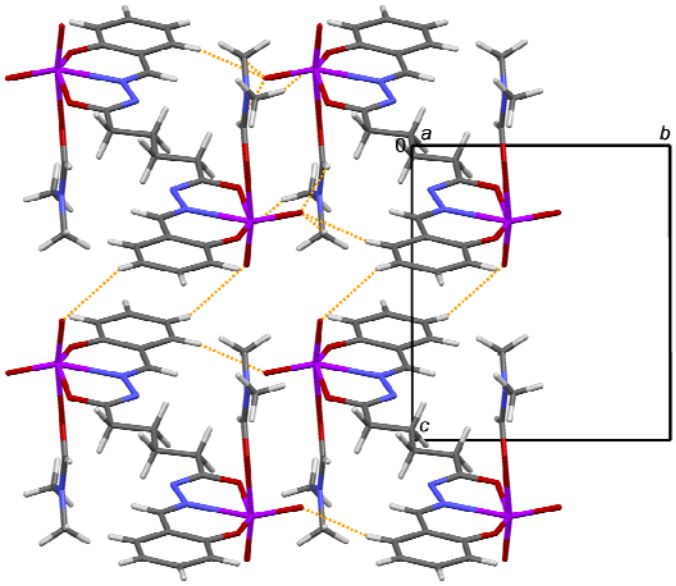

Slika XXXIII. IR spektar kompleksa $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ priređenog reakcijom opisanom pod 3.3.4.




Slika XXXIV. Usporedba difraktograma praha uzorka $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ priređenog reakcijom opisanom pod 3.3.4. (plavo) i simuliranog difraktograma praha (crveno).

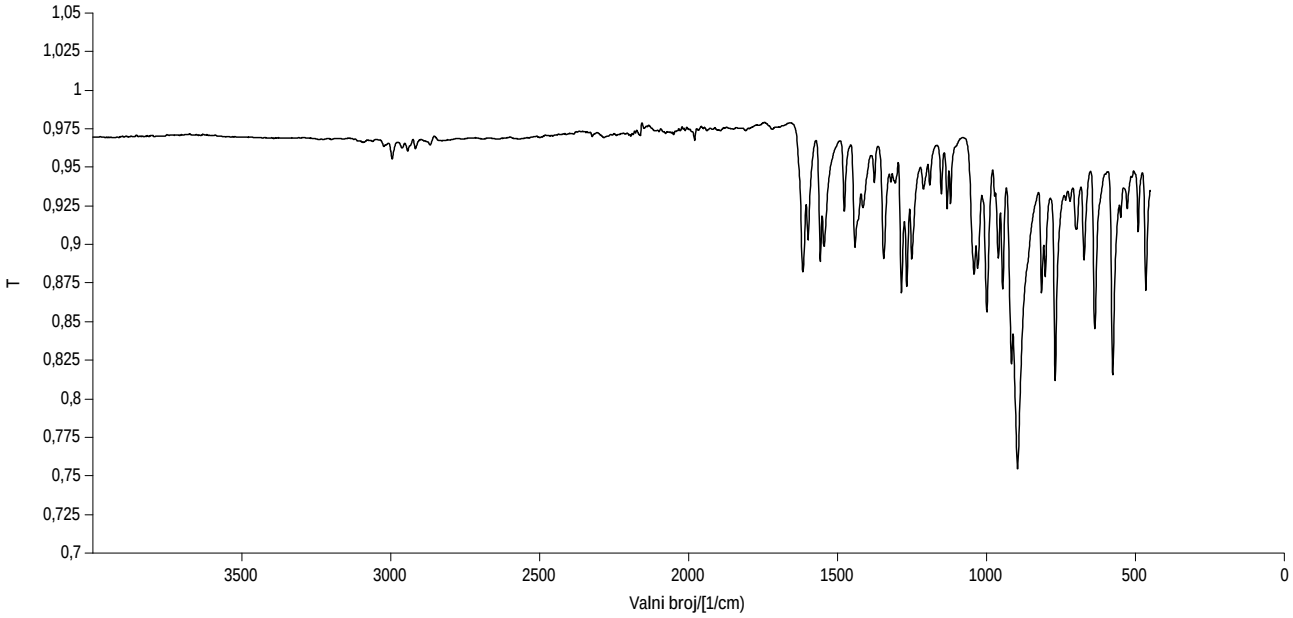



Slika XXXV. TG (gore) i SDTA (dolje) krivulje uzorka $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ sintetiziranog u reakciji opisanoj pod 3.3.4.

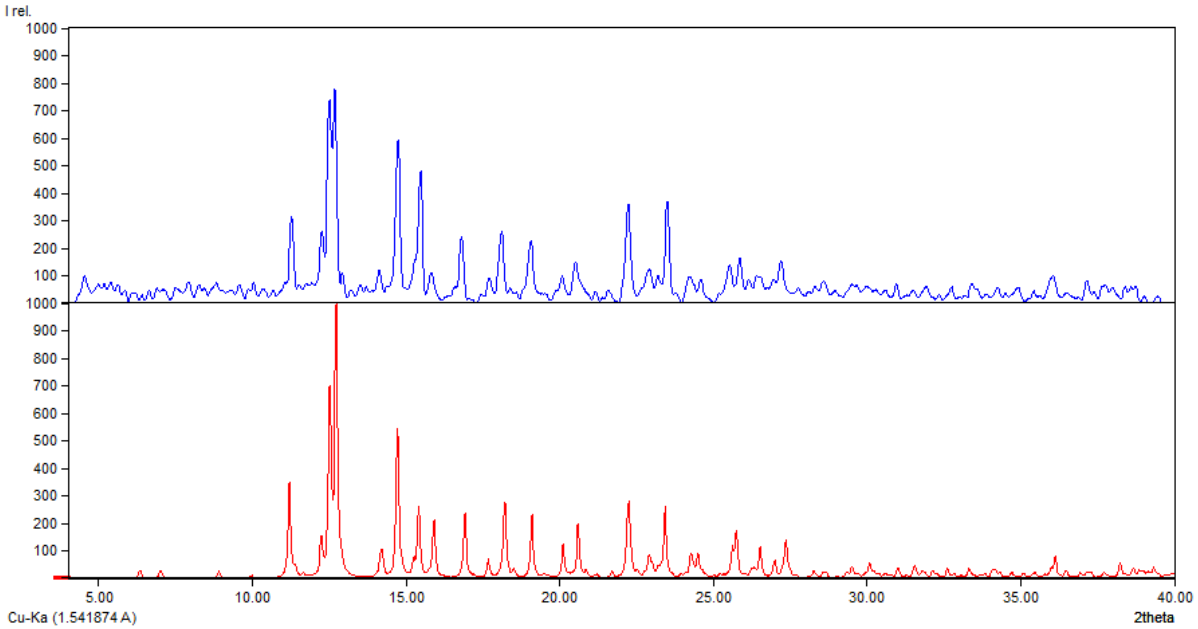



Slika XXXVI. Udruživanje kompleksnih jedinki u kristalnoj strukturi $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$ putem C–H···O interakcija, prikaz duž kristalografske *a*-osi.

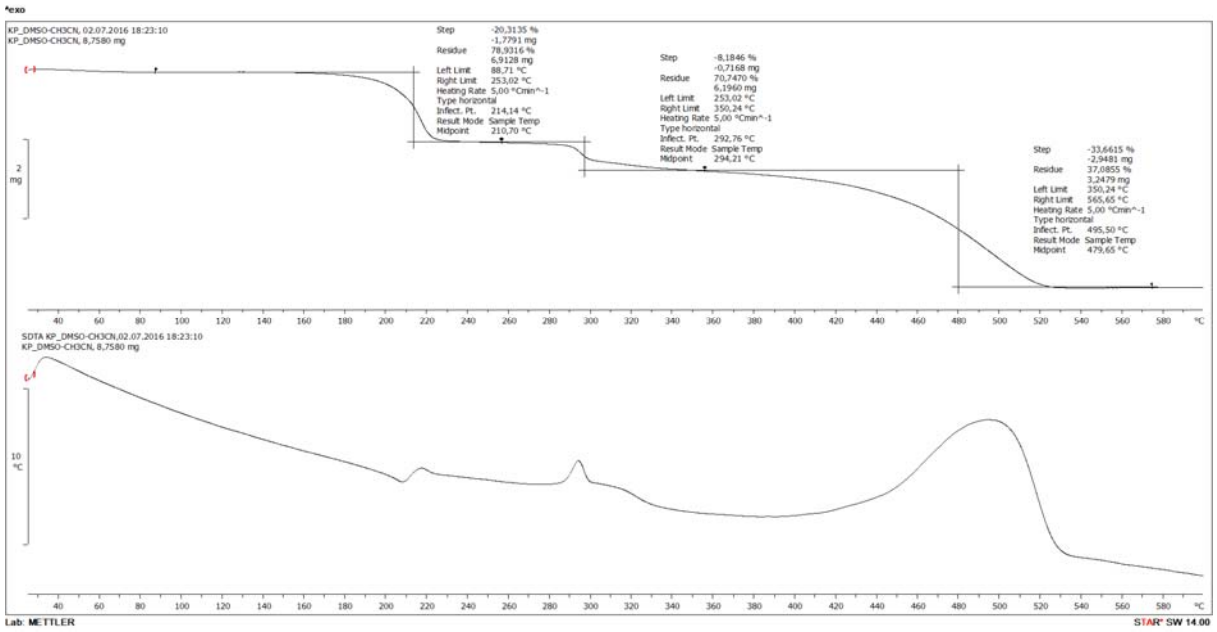
### 8.1.9. $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$




Slika XXXVII. IR spektar kompleksa $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ priređenog reakcijom opisanom pod 3.3.5.

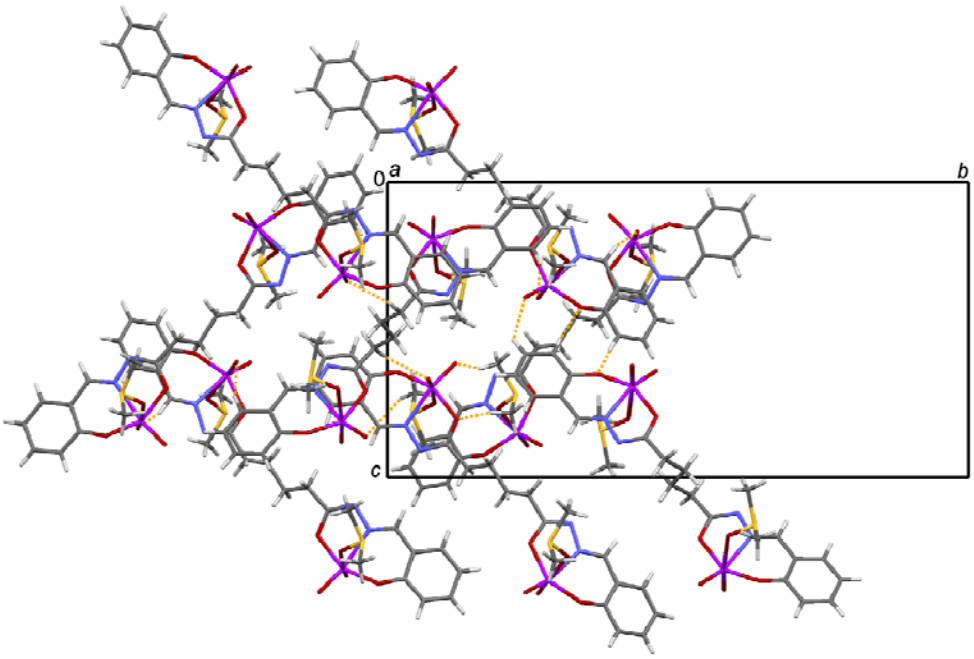



Slika XXXVIII. Usporedba difraktograma praha uzorka $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ priređenog reakcijom opisanom pod 3.3.5. (plavo) i simuliranog difraktograma praha (crveno).



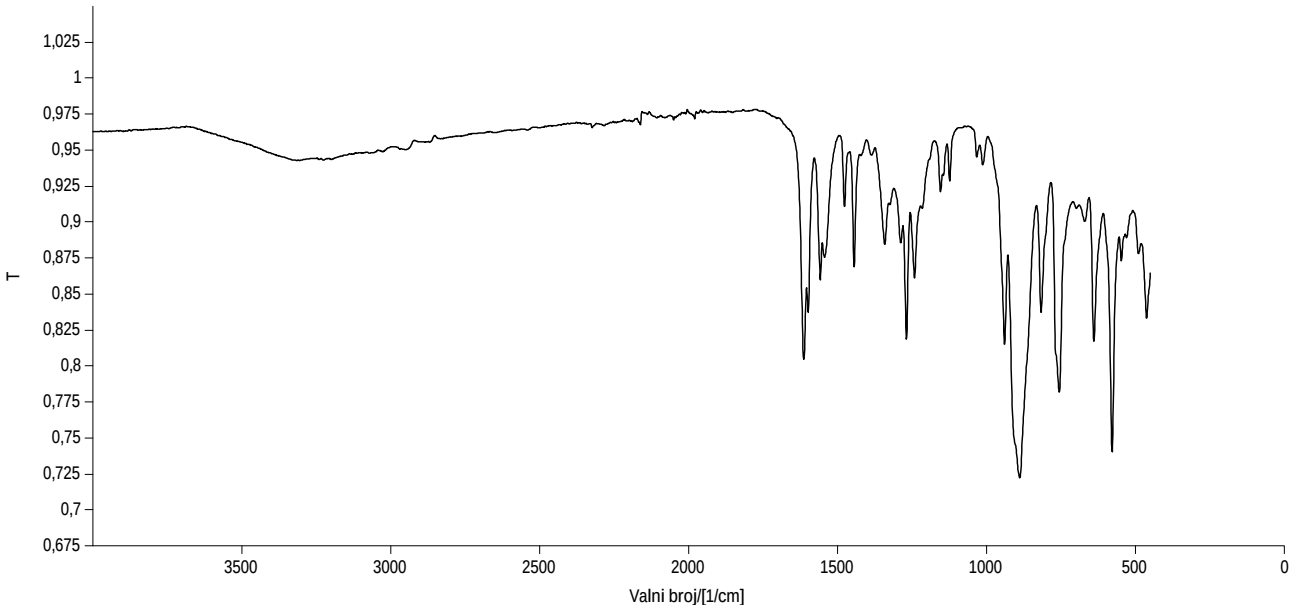

Slika XXXIV. TG (gore) i SDTA (dolje) krivulje uzorka $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ sintetiziranog u reakciji opisanoj pod 3.3.5.

.

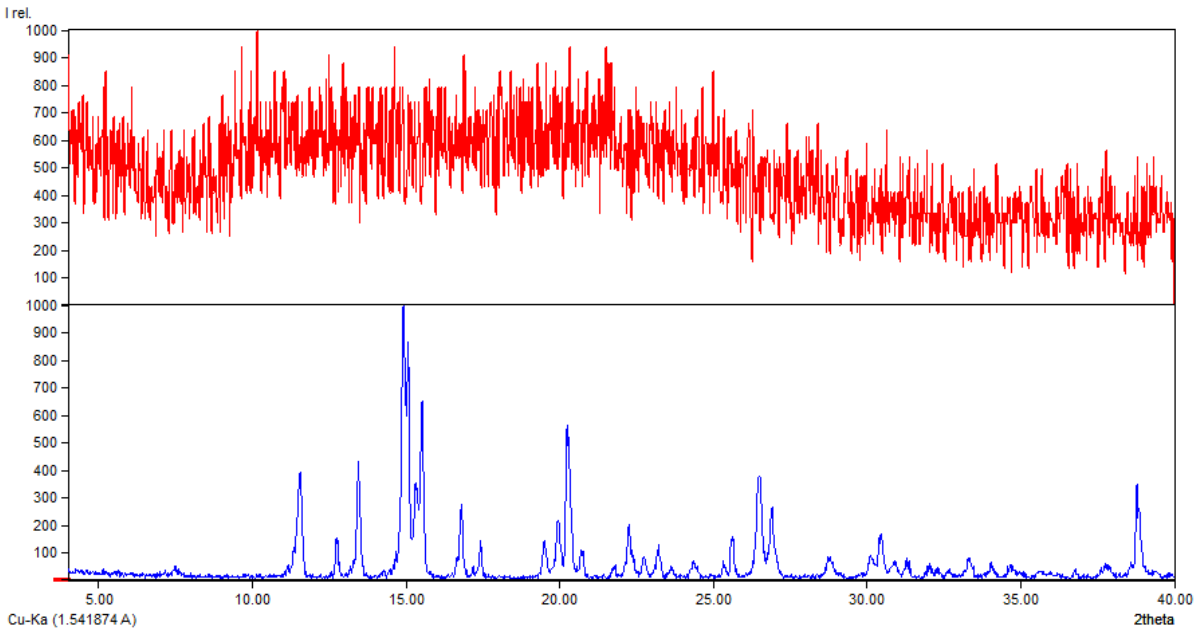



Slika XL. Udruživanje kompleksnih jedinki u kristalnoj strukturi $[Mo_2O_4(L)(DMSO)_2]$ ostvaruje se putem C–H···O interakcija, prikaz duž kristalografske *a*-osi.

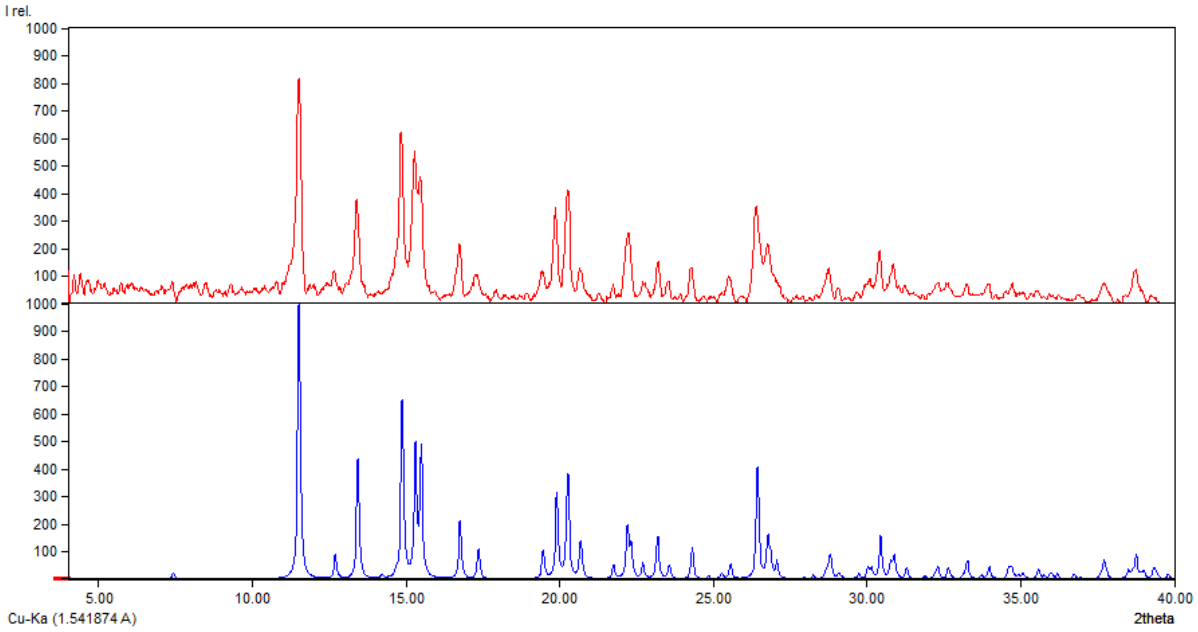
*8.1.10. [$Mo_2O_4$(L)]*



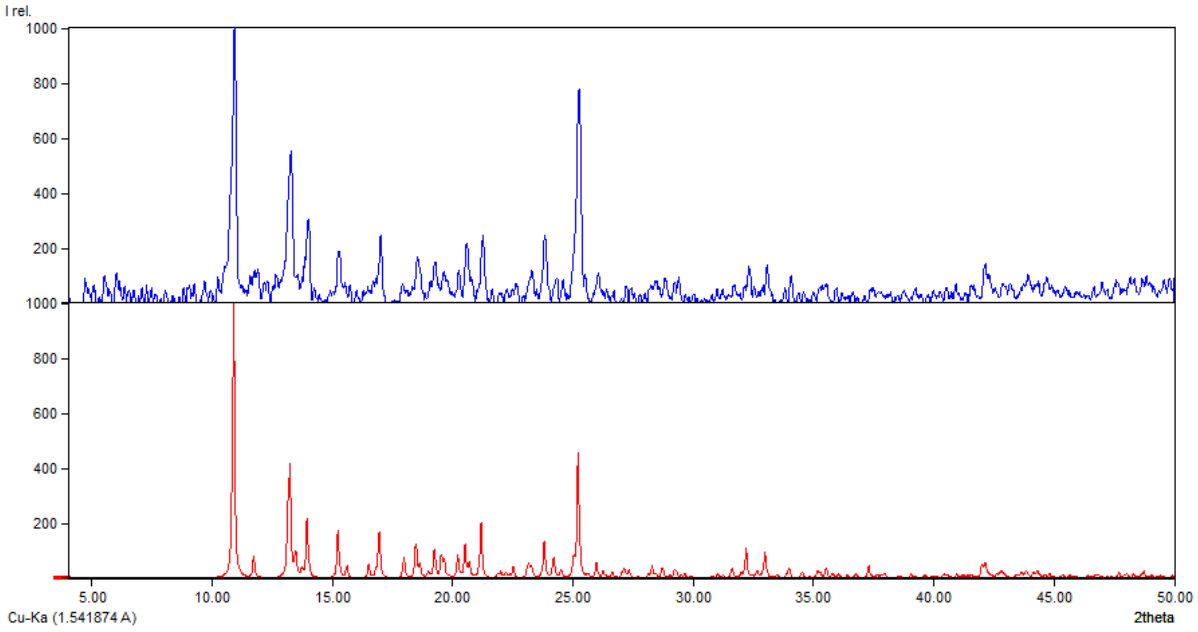

Slika XLI. IR spektar spoja [$Mo_2O_4$(L)] priređenog reakcijom opisanom pod 3.3.6.1.



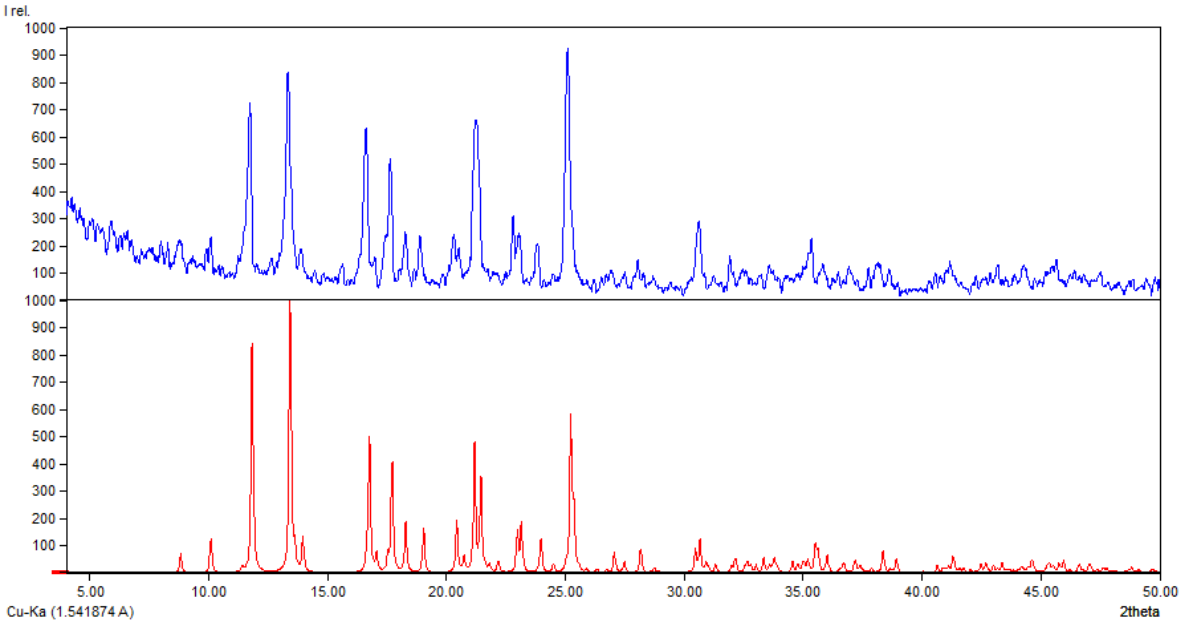

Slika XLII. Usporedba difraktograma uzorka: a) [$Mo_2O_4$(L)$(MeOH)_2$] prije mljevenja (plavo) i b) [$Mo_2O_4$(L)] nakon mljevenja (crveno).




Slika XLIII. Usporedba difraktograma kompleksa $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$: a) simulirani difraktogram (plavo), b) priređen izlaganjem $[Mo_2O_4(L)]$ parama metanola (crveno).

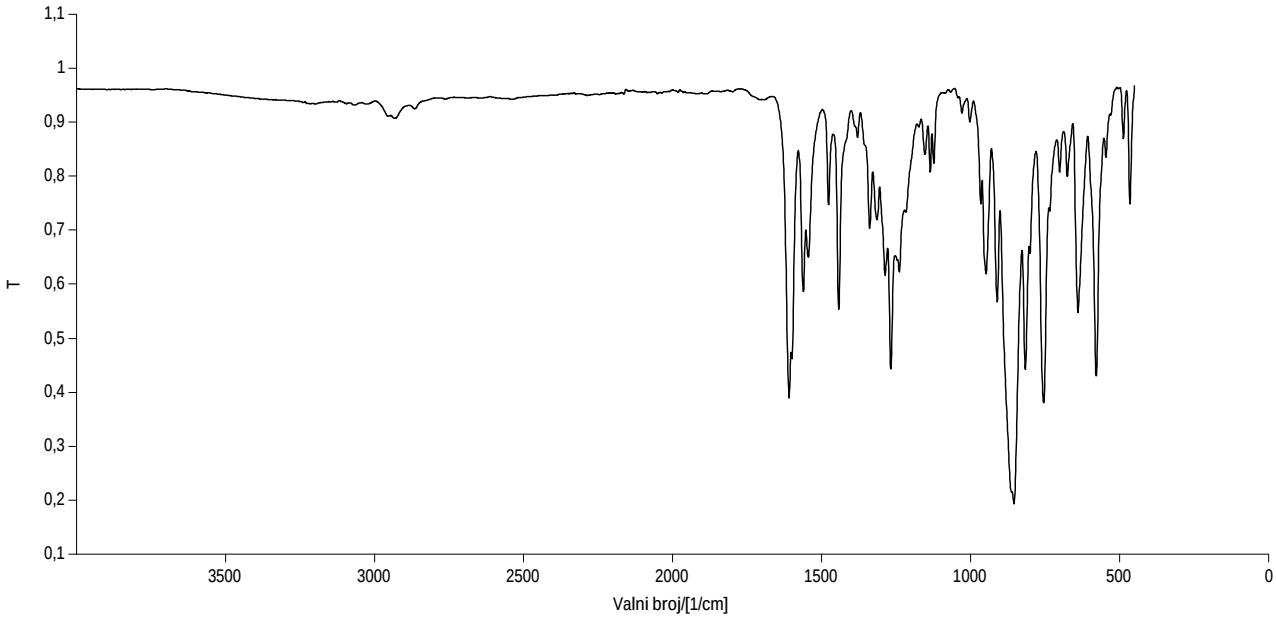



Slika XLIV. Usporedba difraktograma kompleksa $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]$ (forma II): a) simulirani difraktogram (crveno), b) priređen izlaganjem $[Mo_2O_4(L)]$ parama etanola (plavo).

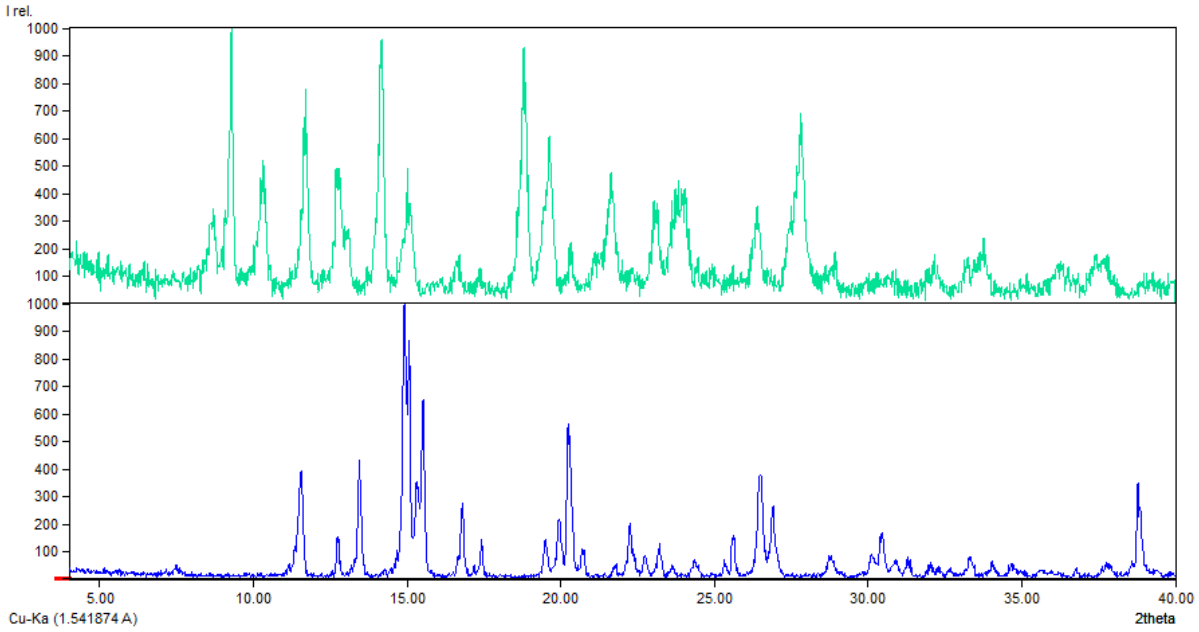



Slika XLV. Usporedba difraktograma praha uzorka $[Mo_2O_4(L)(DMF)_2]$: a) simulirani difraktogram (crveno), b) priređen izlaganjem parama *N,N*-dimetilformamida.

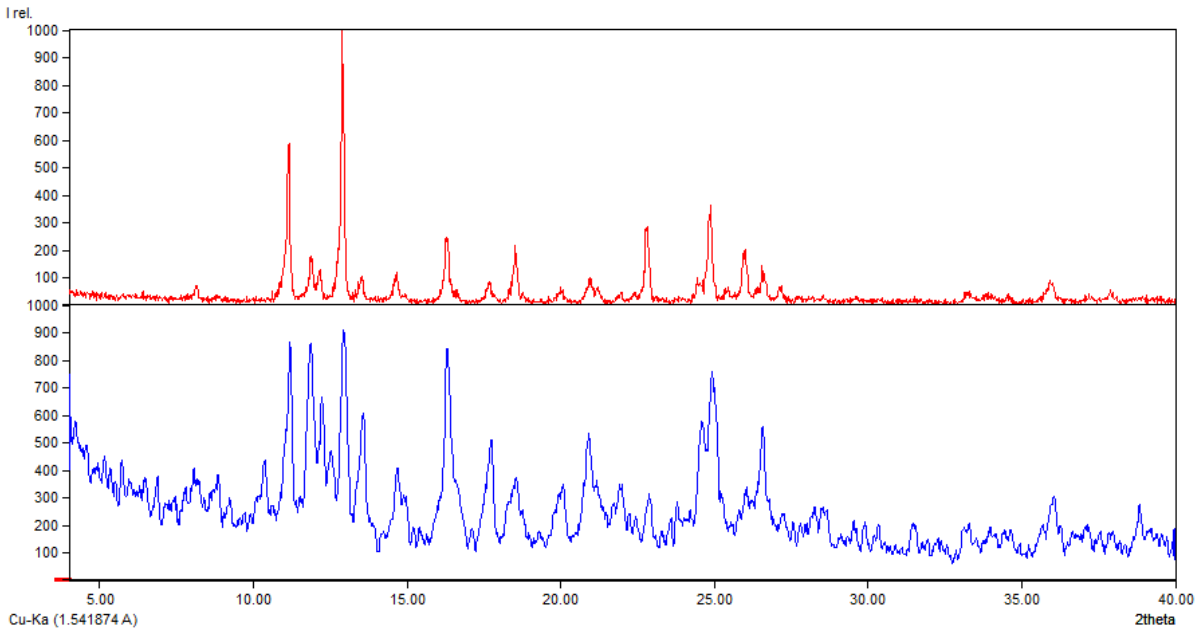
### *8.1.11. $[Mo_2O_4(L)]_x$*



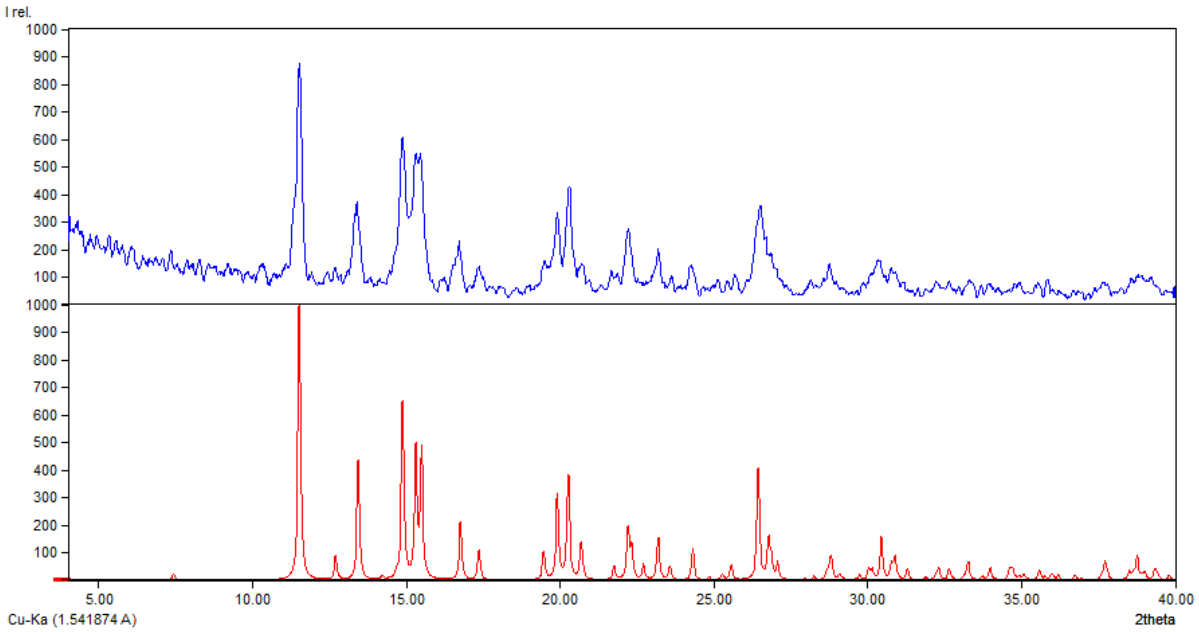

Slika XLVI. IR spektar spoja $[Mo_2O_4(L)]_x$ priređenog zagrijavanjem $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ na 200 °C u struji kisika.



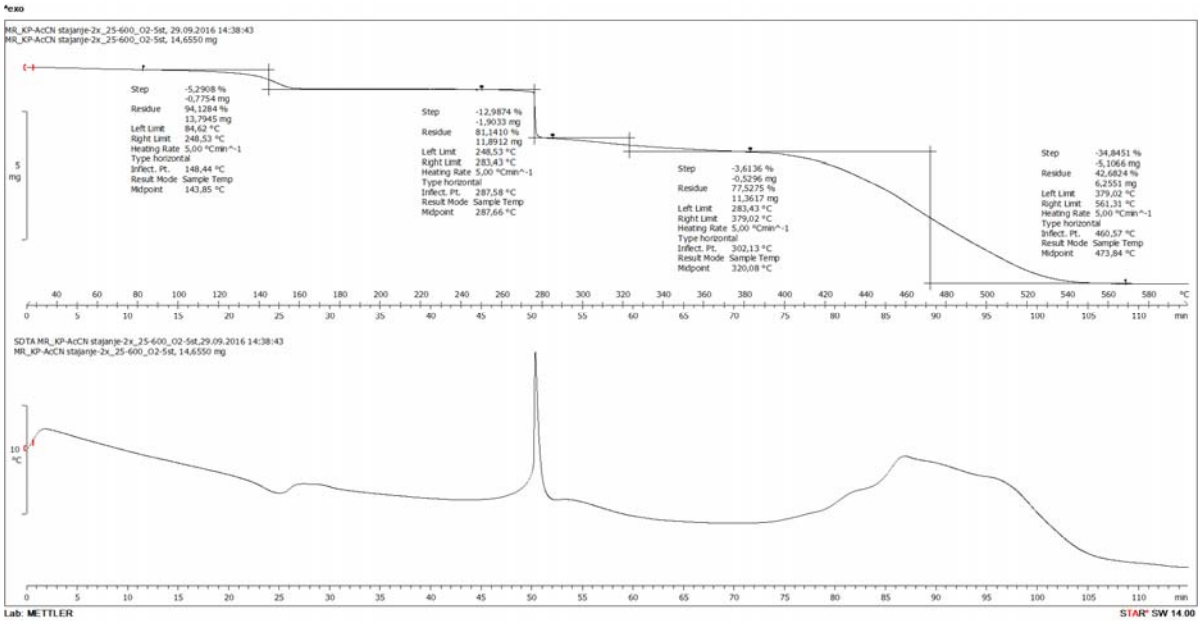

Slika XLVII. Usporedba difraktograma uzorka: a) $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$ prije zagrijavanja (plavo) i b) uzorka $[Mo_2O_4(L)]_x$ nakon zagrijavanja do 200 °C (zeleno) u struji kisika.




Slika XLVIII. Usporedba difraktograma prahova uzorka $[Mo_2O_4(L)(EtOH)_2]\cdot 2EtOH$: a) uzorak pripravljen reakcijom ospisanom pod 3.3.2.2. (crveno) i b) uzorak pripremljen izlaganjem $[Mo_2O_4(L)]_x$ parama etanola.




Slika XLIX. Usporedba difraktograma praha uzorka $[Mo_2O_4(L)(MeOH)_2]$: a) uzorak pripremljen izlaganjem $[Mo_2O_4(L)]_x$ parama metanola (plavo) i b) simulirani difraktogram (crveno).




Slika L. TG (gore) i SDTA (dolje) krivulje uzorka $[Mo_2O_4(L)(H_2O)_2]$ dobiven izlaganjem ambijentnim uvjetima uzorka kompleksa $[Mo_2O_4(L)(CH3CN)_2]$.

Tablica I. Osnovni kristalografski podatci za spojeve **[$Mo_2O_4L(D)_2$]**opisane u ovom radu

| Spoj | **[$Mo_2O_4L(MeOH)_2$]** | **[$Mo_2O_4L(EtOH)_2$] forma I** | **[$Mo_2O_4L(EtOH)_2$] forma II** | **[$Mo_2O_4L(EtOH)_2$] forma III** |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| Formula | $C_{22}H_{26}Mo_2N_4O_{10}$ | $C_{24}H_{30}Mo_2N_4O_{10}$ | $C_{24}H_{30}Mo_2N_4O_{10}$ | $C_{24}H_{30}Mo_2N_4O_{10}$ |
| $M_r$ | 698,38 | 726,40 | 726,40 | 726,40 |
| Kristalni sustav | Triklinski | Monoklinski | Monoklinski | Monoklinski |
| Prostorna grupa | *P* -1 | *P* $2_1/n$ | *P* $2_1/c$ | *P* $2_1/c$ |
| *Z* | 2 | 4 | 4 | 4 |
| Parametri jedinične ćelije: | | | | |
| *a* /Å | 7,0620(3) | 8,0607(4) | 10,6410(3) | 7,9053(13) |
| *b* /Å | 8,3315(3) | 9,7897(5) | 8,73853(17) | 17,2294(19) |
| *c* /Å | 12,0512(5) | 36,3166(16) | 30,1516(7) | 11,340(15) |
| $\alpha$/° | 80,732(3) | 90 | 90 | 90 |
| $\beta$/° | 87,670(3) | 91,488(4) | 97,725(3) | 101,029(14) |
| $\gamma$/° | 68,787(3) | 90 | 90 | 90 |
| *V* /Å$^3$ | 652,264 | 2864,84 | 2778,25 | 1515,22 |

| Spoj | **[$Mo_2O_4L(CH_3CN)_2$]** | **[$Mo_2O_4L(DMF)_2$]** | **[$Mo_2O_4L(DMSO)_2$]** |
|---|---|---|---|
| | | | |
| Formula | $C_{24}H_{24}Mo_2N_6O_8$ | $C_{26}H_{32}Mo_2N_6O_{10}$ | $C_{24}H_{30}Mo_2N_4O_{10}S_2$ |
| $M_r$ | 716,37 | 780,45 | 790,57 |
| Kristalni sustav | Triklinski | Triklinski | Monoklinski |
| Prostorna grupa | *P* -1 | *P* -1 | *P* $2_1/n$ |
| *Z* | 2 | 2 | 4 |
| Parametri jedinične ćelije: | | | |
| *a* /Å | 8,0226(5) | 8,412(6) | 11,9703(5) |
| *b* /Å | 8,5138(7) | 8,946(9) | 27,8532(9) |
| *c* /Å | 10,6407(9) | 10,649(7) | 14,7165(5) |
| $\alpha$/° | 86,490(7) | 85,58(7) | 90 |
| $\beta$/° | 72,523(7) | 69,69(7) | 106,388(4) |
| $\gamma$/° | 77,633(6) | 77,41(8) | 90 |
| *V* /Å$^3$ | 677,15 | 733,482 | 4707,3 |

# § 9. Životopis

Ime i prezime: Kristina Prezelj
Datum i mjesto rođenja: 24.01.1991., Zagreb, RH

Obrazovanje:
2014-2016: Diplomski studij kemije, Analitička i anorganska kemija, PMF, Zagreb
2009-2014: Preddiplomski studij kemije, PMF, Zagreb
2005-2009: Srednja škola kneza Branimira, Benkovac

Erasmus stručna praksa: Travanj 2016-Srpanj 2016, Centar za nove tehnologije, Sveučilište u Varšavi, Poljska