

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Mima Č. Romanović

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
PSEUDOHALOGENIDNIH KOMPLEKSA
Co(II), Ni(II), Zn(II) I Cd(II) SA
KONDENZACIONIM PROIZVODOM
2-HINOLINKARBALDEHIDA I
ŽIRAROVOG T REAGENSA**

doktorska disertacija

Beograd, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Mima Č. Romanović

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF PSEUDOHALIDE Co(II), Ni(II), Zn(II)
AND Cd(II) COMPLEXES WITH THE
CONDENSATION PRODUCT OF
2-QUINOLINECARBOXALDEHYDE AND
GIRARD'S T REAGENT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Mentor

Redovni profesor dr Katarina Anđelković,
Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Članovi komisije

Docent dr Božidar Čobeljić,
Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Docent dr Milica R. Milenković,
Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Naučni savetnik dr Dušanka Radanović,
Naučna ustanova Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Centar za hemiju
Institut od nacionalnog značaja, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane _____ 2019.

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju, Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, pod nazivom „Interakcije prirodnih proizvoda, njihovih derivata i kompleksnih jedinjenja sa proteinima i nukleinskim kiselinama”.

Ovom prilikom zahvaljujem svom mentoru prof. dr Katarini Anđelković, na ukazanom poverenju, podršci tokom eksperimentalnog rada, izrade i pisanja ovog rada. Hvala za sve razgovore i savete koji su mi pomogli u teškim trenucima. Neizmerno sam zahvalna što je svaki dan u laboratoriji učinila lakšim i što je pomogla da svaki problem prevaziđemo bez dodatnog opterećenja. Zbog njene velike svakodnevne brige, pažnje, požrtvovanosti i zaštite, nije teško entuzijastično raditi. Hvala što verujete u mene i što ste me naučili koliko je važno biti dobro organizovan. Bilo je zadovoljstvo imati Vas za mentora.

Neizmerno zahvaljujem dr Božidaru Čobeljiću, kao članu komisije, osobi koja nije naređivački nastrojena. Hvala na svim sugestijama, pozitivnoj energiji, uloženom trudu, velikoj pomoći oko pisanja i izrade rada i svim šalama koje su svaki dan činile zanimljivijim i opuštenijim. Takođe se zahvaljujem i izvinjavam što ste morali da slušate moje naporne monologe. Vaš humor je svaki dan učinio posebanim i drugačijim. Ostali ste najpozitivnija osoba u našoj maloj tvrđavi, na tome Vam posebno hvala.

Hvala dugujem i dr Milici Milenković, članu komisije, koja je bila uvek dostupna i orna da odgovori na pitanja i nedoumice, pomogne i prosvetli me kako u naučnim, tako i u svim drugim oblastima i životnim sferama. Hvala za znanje koje mi prenosite, hvala za podršku i za taj Vaš “ugao gledanja” bez kog bih mnogo puta bila izgubljena.

Veliku zahvalnost dugujem dr Dušanki Radanović, članu komisije, za stručnu pomoć u pisanju rada i korisnih saveta prilikom izrade istog.

Želela bih da zahvalim i profesoru dr Dušanu Sladiću, zadovoljstvo je i čast svakodnevno učiti od Vas.

Posebno zahvaljujem dr Maji Šumar-Ristović, na svim savetima, veri u mene kroz celo studiranje, razgovorima kojima me je vraćala u realnost kada zalutam. Hvala neizmerno što ste uvek bili tu za mene.

Zahvaljujem na savetima, pomoći i prenetom iskustvu profesoru dr Tiboru Sabu, profesorki dr Sanji Grgurić-Šipki, profesorki dr Maji Gruden i dr Dragani Mitić.

Svoju zahvalnost želim da ukažem i svojim kolegama iz laboratorije 527, koji su uvek dobro timski organizovani, bili tu da ohrabre, pomognu, nasmeju i budu velika podrška. Dragi moji (Jero, Milice, Tanja, Matija, Nevena, Daro, Marko, Temi) hvala vam što ste baš takvi kakvi ste.

Posebno zahvaljujem svojim kolegama sa Instituta za multidisciplinarna istraživanja. Od trenutka kada smo počeli da saradujemo naučila sam puno od vas, još uvek uživam u vašem divnom kolektivu i iskreno se nadam da će naša razmena znanja trajati dugo.

Zahvaljujem svim svojim prijateljima (Jovani, Mileni, Ani, Belmi, Dženeti, Emini, Jeleni, Filipu, Neveni, Milici, Milošu, Ivanu, Vladanu, Nikoli) bez vas ne bih bila ista osoba i definitivno ne bih imala snage da se razumno postavim u mnogim situacijama. Vi ste sve trenutke činili lepšim i lakšim. Hvala za snagu, ljubav i pomoć.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, jer bez nje danas ne bih bila ovo što jesam. Hvala za vaspitanje, hvala za putokaze i smernice, savete, podršku, neizmernu i nesebičnu ljubav i svakodnevni oslonac. Hvala vam što ste ovako tešku i tvrdoglavu osobu uspeali da usmerite na pravi put i što ste uspeali da od mene napravite odgovornu i razumnu osobu. Hvala tati, mami, Jugoslavu, Vladanu, Aldijani, Dariji i našoj bebi. Uz vas sam uvek bila bezbrižna, srećna i ponosna što smo uvek tu jedni za druge!

Ovu doktorskú disertaciju posvećujem svojoj mami.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PSEUDOHALOGENIDNIH KOMPLEKSA Co(II), Ni(II), Zn(II) I Cd(II) SA KONDENZACIONIM PROIZVODOM 2-HINOLINKARBALDEHIDA I ŽIRAROVOG T REAGENSA

REZIME

U ovom radu opisani su sinteza, strukturna karakterizacija i teorijski proračuni za komplekse Co(II), Ni(II), Zn(II) i Cd(II) sa kondenzacionim proizvodom 2-hinolinkarbaldhida i Žirarovog T reagensa. Za dinuklearne komplekse Co(II) i Ni(II) i mononuklearni Co(II) kompleks urađena su i magnetna merenja.

Rendgenska strukturna analiza pokazala je da su dinuklearni "end-on" (EO, $\mu-1,1$) azidom premošćeni Co(II) i Ni(II) kompleksi koordinovani preko NNO donorskog seta atoma liganda u cviter-jonskoj formi. Preostala tri mesta zauzimaju azido ligandi (N_3^-) (dva mosna i jedan terminalan), pri čemu se formira distorgovano oktaedarsko okruženje oko centralnog metalnog jona. Koordinacijom tridentatnog liganda sa Co(II) i Ni(II) jonom dolazi do formiranja dva petočlana helatna prstena. Utvrđeno je da je molekulska struktura dinuklearnih kompleksa stabilizovana pomoću intramolekulskih $\pi \cdots \pi$ interakcija između hinolinskih prstenova. Podaci dobijeni magnetnim merenjima ukazuju na feromagnetne interakcije između paramagnetnih centara, što je potvrđeno i teorijskim proračunima (DFT).

Tridentatni NNO ligand se u prisustvu azida koordinuje za kobalt(II) dajući mononuklearni azido Co(II) kompleks. Izmerene vrednosti magnetne susceptibilnosti na različitim temperaturama, su pokazale da je Co(II) jon nisko-spinski sa $t_{2g}^6 e_g^1$ ($S = 1/2$) konfiguracijom.

U oba kompleksa koordinaciono okruženje jona Zn(II) sastoji se od deprotonovanog hidrazonskog liganda, koji je koordinovan preko NNO donorskih atoma i dva monodentatna pseudohalogenida (N_3^- ili NCO^-) na preostalim koordinacionim mestima.

U kompleksima Cd(II) koordinaciono okruženje oko metalnih centara čine deprotonovani hidrazonski ligand koordinovan preko NNO donorskih atoma i dva monodentata (Cl^- ili NCO^-) na preostalim koordinacionim mestima. Teorijski proračuni su pokazali da je najstabilniji izomer Cd(II) kompleks u kome su dva OCN^- liganda koordinovana preko atoma azota.

Ključne reči: kompleksi d-metalna, kristalna struktura, magnetne osobine, teorijski proračuni

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Neorganska hemija

UDK broj: 546

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PSEUDOHALIDE Co(II), Ni(II), Zn(II) AND Cd(II) COMPLEXES WITH THE CONDENSATION PRODUCT OF 2-QUINOLINECARBOXALDEHYDE AND GIRARD'S T REAGENT

SUMMARY

In this work the synthesis, structural characterization and theoretical calculations for the Co(II), Ni(II), Zn(II), and Cd(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and the Girard' T reagent are described. Magnetic measurements were performed for the dinuclear Co(II) and Ni(II) complexes and mononuclear Co(II) complex.

X-ray analysis showed that dinuclear end-on (EO, $\mu_{-1,1}$) azide bridged Co (II) and Ni (II) complexes were coordinated with a NNO set of donor atoms of ligand in the zwitter-ionic form. The remaining three sites are occupied by azido ligands (N_3^-) (two bridges and one terminal), forming a distorted octahedral environment around the central metal ion. The tridentate ligand is coordinated to Co(II) or Ni(II) ions with a NNO set of donor atoms forming two five-membered chelate rings. It was found that the molecular structures of the dinuclear complexes are stabilized by intramolecular $\pi \cdots \pi$ interactions between quinoline rings. Data obtained by magnetic measurements indicate ferromagnetic interactions between paramagnetic centers, which is confirmed by theoretical calculations (DFT).

The tridentate NNO ligand is coordinated for Co(II) in the presence of azide to give the mononuclear azido Co(II) complex. The measured values of magnetic susceptibility at different temperatures showed that Co(II) ion is low-spin with $t_{2g}^6 e_g^1$ ($S = 1/2$) configuration.

In both complexes, the coordination environment of the Zn(II) ion consists of a deprotonated hydrazone ligand, which is coordinated through the NNO donor atoms and two monodentate pseudohalogenides (N_3^- or OCN^-) at the remaining coordination sites.

In the Cd(II) complexes, the coordination environment around the metal centers constitutes a deprotonated hydrazone ligand coordinated through the NNO donor atoms and two monodentates (Cl^- or NCO^-) at the remaining coordination sites. Theoretical calculations have

shown that the most stable isomer Cd(II) complex is one in which two OCN^- ligands are coordinated through a nitrogen atom.

Keywords: d-metal complexes, crystal structure, magnetic properties, theoretical calculations,

Area of science: Chemistry

Sub-area of science: Inorganic chemistry

UDC number: 546

Lista skraćenica

EE – end-to-end

EO – end-on

HL¹ – (*E*)-etil-2-(hinolin-2-il-metilen)hidrazilacetat

H₂L² – *N,N*²-bis[(1*E*)-1-(2-hinolil)metilen]propan-dihidrazid

HL³ – (*E*)-2-(hinolin-2-il-metilen)hidrazin-1-karboselenoamid

DMSO-*d*⁶ – dimetil-sulfoksid

HL⁴ – (*E*)-2-(hinolin-2-il-metilen)hidrazin-1-karbotioamid,

HLCl – (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorida

IC – infracrveno

NMR – Nuklearna magnetna rezonancija

FT-IR – Fourier Transform Infrared spectroscopy

ATR – Attenuated Total Reflection

SQUID – superconducting quantum interference device

MeOH – metanol

EtOH – etanol

DFT – Density functional theory

EPR – Electron paramagnetic resonance

HS – maksimalan broj nesparenih elektrona

LS – maksimalan broj sparenih elektron

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opšti deo	2
3. Eksperimentalni deo.....	15
3.1. Sinteza (<i>E</i>)- <i>N,N,N</i> -trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorida (HLCl).....	15
3.2. Sinteza Co(II) kompleksa [Co HL (N ₃) ₃] (1) i [Co ₂ L ₂ (μ- <i>1,1</i> -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (2) ...	15
3.3. Sinteza kompleksa [Ni ₂ L ₂ (μ- <i>1,1</i> -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (3).....	16
3.4. Sinteza kompleksa ([Zn L (N ₃) ₂] (4).....	16
3.5. Sinteza kompleksa ([Zn L (NCO) ₂] (5).....	17
3.6. Sinteza kompleksa ([Cd L Cl ₂]·CH ₃ OH) (6).....	18
3.7. Sinteza kompleksa ([Cd L (NCO) ₂] (7)	18
3.8. Merenja.....	20
3.9. Rendgenska strukturna analiza kompleksa [Co HL (N ₃) ₃] (1) i [Co ₂ L ₂ (μ- <i>1,1</i> -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (2).....	20
3.10. Rendgenska strukturna analiza kompleksa [Ni ₂ L ₂ (μ- <i>1,1</i> -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (3).....	22
3.11. Rendgenska strukturna analiza kompleksa ([Zn L (N ₃) ₂] (4) i ([Zn L (NCO) ₂] (5)).....	24
3.12. Rendgenska strukturna analiza kompleksa [Cd L Cl ₂]·CH ₃ OH (6).....	26
3.13. Teorijski proračuni za ligand HLCl i komplekse [Co HL (N ₃) ₃] (1), [Co ₂ L ₂ (μ- <i>1,1</i> -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (2), [Ni ₂ L ₂ (μ- <i>1,1</i> -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (3), i [Cd L (NCO) ₂] (7)	28
4. Rezultati i diskusija.....	29
4.1. Sinteza	29
4.2. Opis kristalnih struktura	34
4.2.1. Kristalne strukture kompleksa [Co HL (N ₃) ₃] (1) i [Co ₂ L ₂ (μ- <i>1,1</i> -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (2)	34
4.2.2. Kristalna struktura kompleksa [Ni ₂ L ₂ (μ- <i>1,1</i> -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH	40
4.2.3. Kristalna struktura kompleksa [Zn L (N ₃) ₂] (4) i [Zn L (NCO) ₂] (5).....	47
4.2.4. Kristalna struktura kompleksa [Cd L Cl ₂]·CH ₃ OH (6).....	51
4.3 Magnetna merenja	56
4.3.1. Magnetna svojstva kompleksa [Co HL (N ₃) ₃] (1)	56
4.3.2. Magnetna svojstva kompleksa [Ni ₂ L ₂ (μ- <i>1,1</i> -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (3)	59
4.3.3. Poređenje strukturnih i magnetnih parametara di(μ- <i>1,1</i> -azido)nikl(II) kompleksa.....	61

4.4. Teorijski proračuni za ligand (HLCl).....	64
4.5. Teorijski proračuni za komplekse [CoHL(N₃)₃] (1) i [Co₂L₂(μ-1,1-N₃)₂(N₃)₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (2).....	65
4.6. Teorijski proračuni za kompleks [Ni₂L₂(μ-1,1-N₃)₂(N₃)₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (3).....	69
4.7. Teorijski proračuni za kompleks [CdL(NCO)₂] (7).....	72
5. Zaključak.....	76
6. Reference	78
7. Prilog.....	86
8. Biografija	108
9. Bibliografija	109

1. Uvod

Kompleksi d-metala sa mosnim azido ligandima intenzivno se proučavaju poslednjih decenija [1,2]. U velikom broju sintetisanih kompleksa azido mostovi posreduju u različitim interakcijama magnetne izmene među metalnim jonima, čiji intenzitet i tip zavise od rastojanja između metalnih jona, diedarskog ugla između ravni koje sadrže metalne jone i od dužina metal–ligand veza [3].

U literaturi su poznati dinuklearni kompleksi Ni(II), Cu(II) i Mn(II) premošćeni azidima, dok su Co(II) kompleksi sa “end-on“ (EO, $\mu_{-1,1}$) vezanim azidom retki [4], verovatno zbog poteškoća u dobijanju kvalitetnih monokristala i oksidacije Co(II) do Co(III) [5,6]. Teorijski proračuni magnetnih svojstava EO i EE (“end-to-end“, $\mu_{-1,3}$) azidom premošćenih dinuklearnih kompleksa prelaznih metala pokazuju dobru saglasnost sa eksperimentalnim rezultatima. Ovakvi sistemi su odlični primeri za teorijsko proučavanje magnetnog kuplovanja [5].

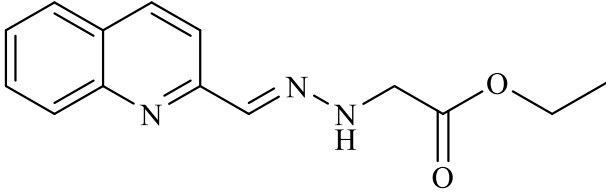
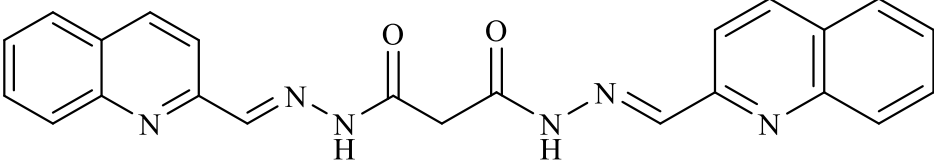
Do sada je sintetisan relativno mali broj kompleksa metala sa hidrazonima Žirarovog T regensa. U ovim kompleksima Žirarovi T hidrazoni se koordinuju kao mono-, di-, tri- i pentadentatni ligandi. U svim slučajevima hidrazonski ligand se koordinuje preko azometinskog atoma azota i karbonilnog atoma kiseonika, pri čemu se formira petočlani helatni prsten. Koordinacioni broj i geometrija ovih kompleksa određeni su prisustvom, prirodom i položajem drugih elektron donorskih atoma u hidrazonskom ligandu [7].

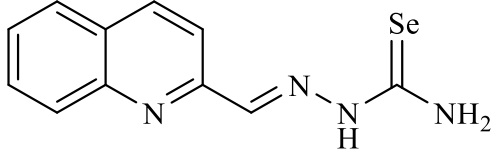
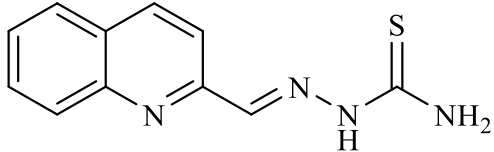
U ovom radu opisana je sinteza i strukturna karakterizacija dinuklearnih azidom premošćenih kompleksa Co(II) [8] i Ni(II) [9], kao i mononuklearnih pseudohalogenidnih/halogenidnih kompleksa Co(II) [8], Zn(II) [10] i Cd(II) [11]. Detaljno su ispitana magnetna svojstva dinuklearnih kompleksa Co(II) [8] i Ni(II) [9] i mononuklearnog Co(II) kompleksa.

2. Opšti deo

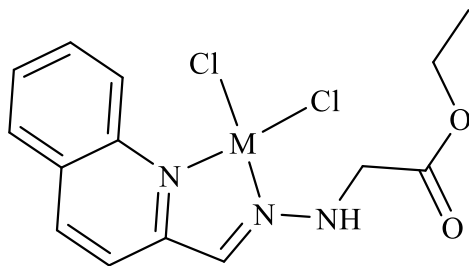
Kondenzacioni proizvodi 2-hinolinkarbaldehida sa etil-hidrazinoacetatom hidrohloridom (**HL¹**), dihidrazidom malonske kiseline (**HL²**), selenosemikarbazidom (**HL³**) i tiosemikarbazidom hidrohloridom (**HL⁴**), prikazani su u **Tabeli 1**. Dobijeni ligandi poseduju više donorskih atoma preko kojih je moguća koordinacija za različite centralne metalne jone. Navedeni ligandi mogu se koordinovati u neutralnom ili/i deprotonovanom obliku. U zavisnosti od reakcionih uslova (prirode liganda i metalnog jona, molskog odnosa metal-ligand, rastvarača) mogu se formirati mono- ili polinuklearni kompleksi različitih geometrija.

Tabela 1. Kondenzacioni proizvodi 2-hinolinkarbaldehida sa etil-hidrazinoacetatom hidrohloridom (**HL¹**), dihidrazidom malonske kiseline (**HL²**), selenosemikarbazidom (**HL³**) i tiosemikarbazidom hidrohloridom (**HL⁴**).

Ligand	Oznaka	Kompleks	Reference
	HL¹	<p>[Pd(HL¹)Cl₂] [Pt(HL¹)Cl₂] [Cd(HL¹)Cl₂]</p> <p>[Cu₂(HL¹)₂Cl₄]</p>	<p>[12] [13]</p>
	H₂L²	[Ni ₂ (L²) ₂]·3C ₂ H ₅ OH·2H ₂ O	[14]

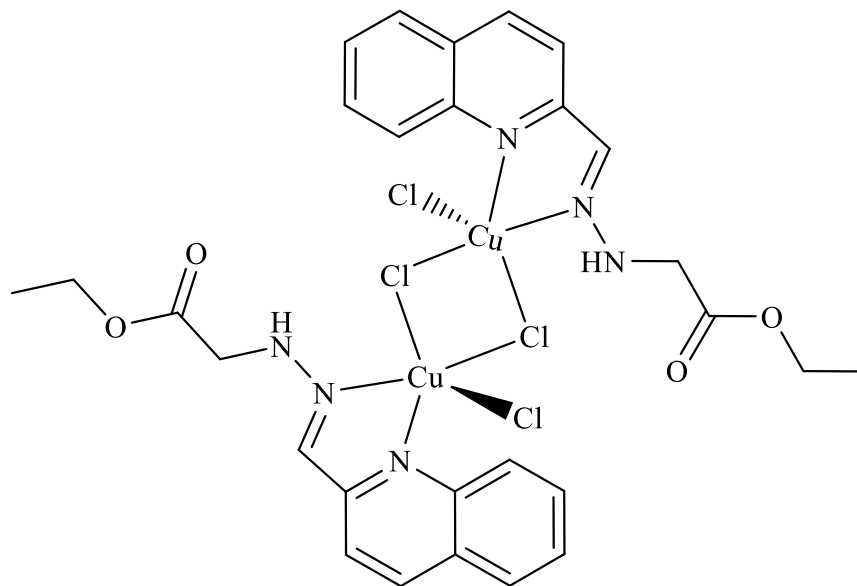
	HL³	<p>[Ni(L³)₂]·2DMSO [15] [CdL³OAc] [Zn(L³)₂] [Zn(L³)₂] [Cd(L³)₂]ki</p> <p>[PdL³Cl] [16] [PtL³Cl] [Co(L³)₂]BF₄·H₂O [17]</p>	
	HL⁴	<p>[MHL⁴(X)₂] [18] M = Fe(II), Co(II), Ni(II) i Mn(II) X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻ [19]</p> <p>[CoHL⁴(X')₂] [20] X' = NO₃⁻, NCS⁻ i NCSe⁻ [Co(L⁴)(HL⁴)]Cl·2H₂O</p> <p>[Ni(L⁴)(HL⁴)]Cl·MeOH [21]</p>	

Mononuklearni kompleksi Pd(II), Pt(II) i Cd(II) [12] dobijeni su sa ligandom (*E*)-etil-2-(hinolin-2-il-metilen)hidrazilacetatom (**HL**¹). Dobijeni kompleksi su kvadratno-planarne geometrije sa jednim ligandom **HL**¹ bidentatno koordinovanim u neutralnoj formi, preko hinolinskog i azometinskog atoma azota (preostala dva koordinaciona mesta zauzimaju hlorido ligandi), (**Slika 1**).



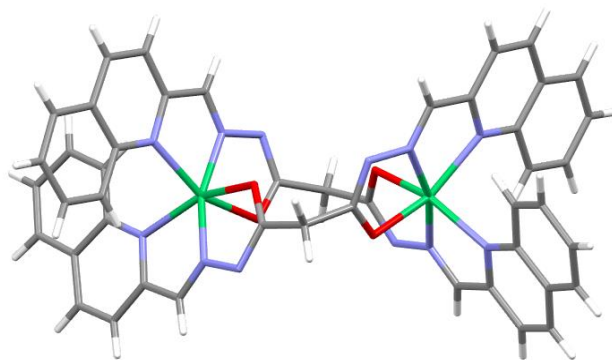
Slika 1. Kvadratno-planarni kompleksi sa ligandom **HL**¹ opšte formule $[M(\mathbf{HL}^1)\text{Cl}_2]$ (M = Pd(II), Pt(II) i Cd(II)).

U reakciji $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sa (*E*)-etil-2-(hinolin-2-il-metilen)hidrazilacetatom dobijen je dinuklearni kompleks opšte formule $[\text{Cu}_2(\mathbf{HL}^1)_2\text{Cl}_4]$ [13]. Oko dva metalna centra bidentatno je koordinovan po jedan ligand **HL**¹ u neutralnom obliku preko hinolinskog i azometinskog atoma azota. Ostala koordinaciona mesta zauzimaju tri hlorido liganda, dva mosna i jedan terminalan. Na ovaj način se oko centralnog metalnog jona formira iskrivljena trigonalno-bipiramidalna geometrija (**Slika 2**).



Slika 2. Dinuklearni kompleks $[\text{Cu}_2(\mathbf{HL}^1)_2\text{Cl}_4]$.

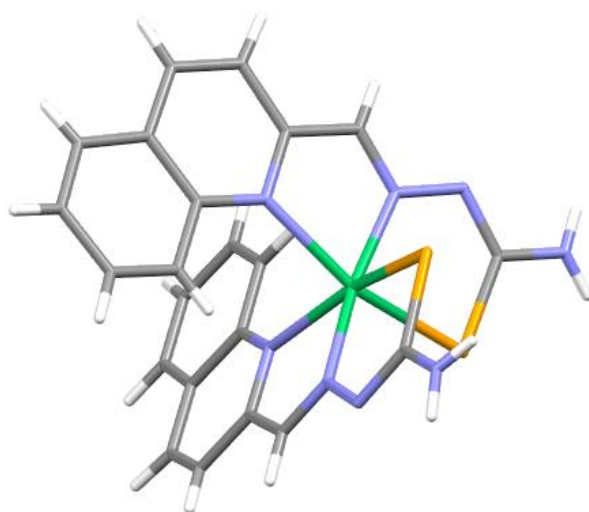
U kondenzacionoj reakciji dihidrazida malonske kiseline i 2-hinolinkarbaldehida dobijen je ligand N',N'' -bis[(1*E*)-1-(2-hinolil)metilen]propan-dihidrazid ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$) [14]. Reakcijom liganda $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$ sa $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u smeši etanol/DMSO (10 : 1) dobijen je neutralni dinuklearni kompleks nikla(II) opšte formule $[\text{Ni}_2(\mathbf{L}^2)_2] \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na osnovu rezultata rendgenske strukturne analize ustanovljeno je da je svaki Ni(II) jon koordinovan sa dva seta NNO donora iz dva dvostruko deprotonovana molekula liganda (\mathbf{L}^2). Iskrivljena oktaedrska geometrija se formira oko Ni(II) jona. Merenjem magnetne susceptibilnosti na sobnoj temperaturi ustanovljeno je da je kompleks Ni(II) paramagnetičan sa mogućim antiferomagnetnim svojstvima (**Slika 3**).



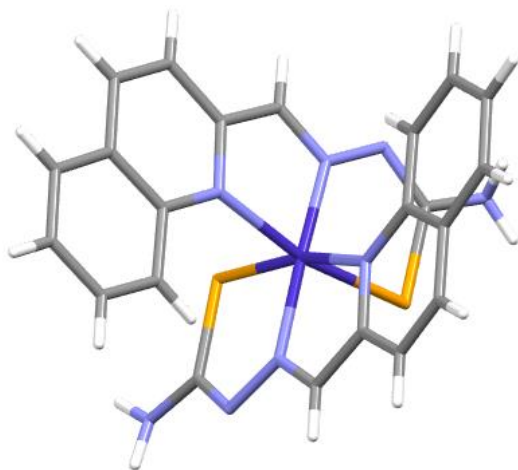
Slika 3. ORTEP slika kompleksa $[\text{Ni}_2(\mathbf{L}^2)_2]$.

Kondenzacionom reakcijom 2-hinolinkarbaldehida i selenosemikarbazida dobijen je ligand (*E*)-2-(hinolin-2-il-metilen)hidrazin-1-karboselenoamid (\mathbf{HL}^3) [15]. U reakcijama $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ i $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ [16], kao i nikel-acetata, kobalt-tetrafluoroborata, kadmijum-acetata i cink-acetata [15], dobijeni su odgovarajući kompleksi. Rendgenska strukturna analiza za oktaedarski kompleks Ni(II) je pokazala da se dva liganda koordinuju tridentatno u deprotonovanom obliku preko hinolinskog i azometinskog atoma azota i atoma selena [15]. Formiraju se četiri petočlana prstena oko centralnog metalnog jona (**Slika 4**).

U reakciji (*E*)-2-(hinolin-2-il-metilen)hidrazin-1-karboselenoamida sa $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u etanolu, dobijen je dinuklearni kompleks Co(III) [17]. Kompleks je strukturno okarakterisan rendgenskom strukturnom analizom, elementalnom analizom, IC i NMR spektroskopijom. Za dobijeni kompleks Co(III) rendgenska strukturna analiza je pokazala da se dva liganda tridentatno koordinuju preko NNSe donora seta atoma u deprotonovanom obliku, formirajući oktaedarsko okruženje oko metalnog centra. Tetrafluoroboradni anjon i voda se nalaze u spoljašnjoj sferi (**Slika 5**). Na osnovu rezultata dobijenih merenjem molarne provodljivosti, ustanovljeno je da je kompleks Co(III) elektrolit, za razliku od ostalih kompleksa dobijenih sa istim ligandom.

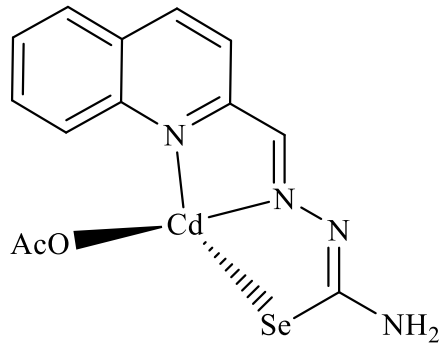


Slika 4. ORTEP slika kompleksa $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2]$.

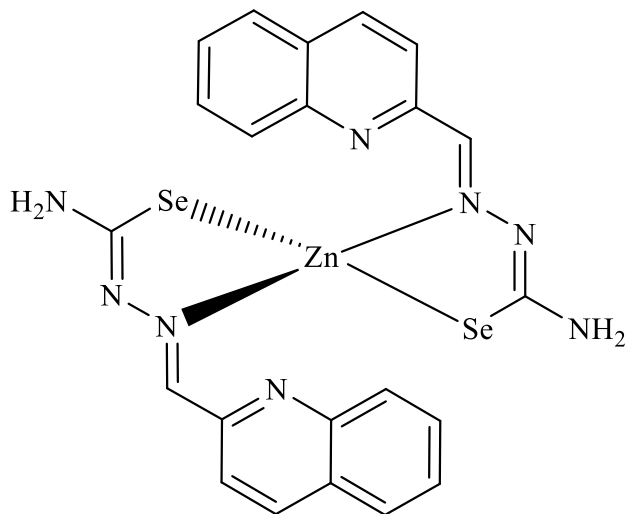


Slika 5. ORTEP slika kompleksa $[\text{Co}(\text{L}^3)_2]^+$.

IC spektroskopija i elementalna analiza su pokazale da se kod kompleksa Zn(II) koordinuju dva molekula liganda, a da se kod kompleksa Cd(II), Pd(II) i Pt(II) vezuje jedan molekul liganda za centralni metalni jon. Svi kompleksi su neelektroliti, što je utvrđeno merenjem molarne provodljivosti. NMR spektroskopijom je utvrđeno da se Cd(II) i Zn(II) kompleksi u rastvoru DMSO- d^6 javljaju u dva oblika, većim delom u tetraedarskoj i manjim u oktaedarskoj geometriji. Kod kompleksa Cd(II) ligand je koordinovan tridentatno u deprotonovanom obliku, dok četvrto koordinaciono mesto zauzima acetato ligand (**Slika 6**). Kod kompleksa Zn(II) dva liganda su koordinovana bidentatno u deprotonovanom obliku preko atoma selena i azometinskog atoma azota (**Slika 7**).

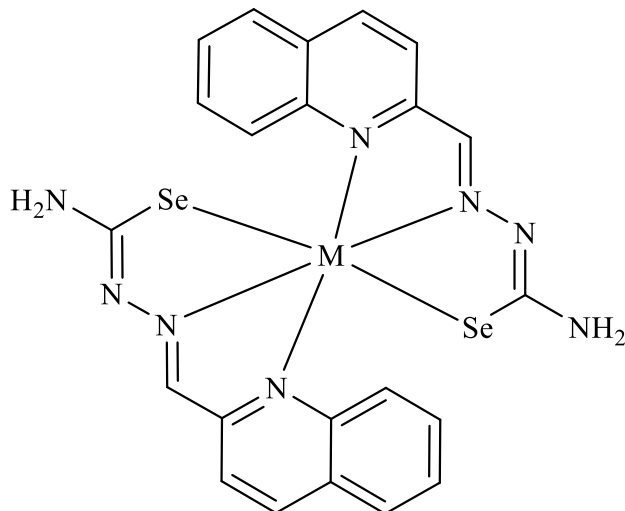


Slika 6. Tetraedarski kompleks Cd(II).



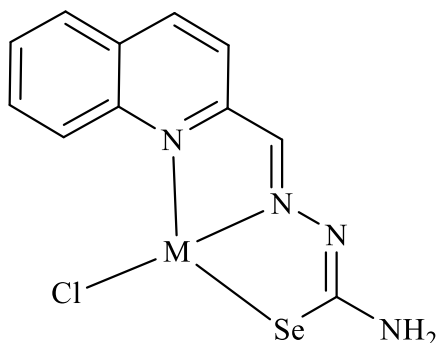
Slika 7. Tetraedarski kompleks Zn(II).

Kod kompleksa Cd(II) i Zn(II) koji su manje zastupljeni u rastvoru dva liganda su koordinovana u deprotonovanom obliku preko NNSe seta atoma koji formiraju dva petočlana prstena oko centralnih metalnih jona. Oba kompleksa imaju oktaedarsku geometriju (**Slika 8**).



Slika 8. Manje zastupljeni oktaedarski kompleksi Cd(II) i Zn(II) u rastvoru DMSO- d^6
(M = Cd(II) i Zn(II)).

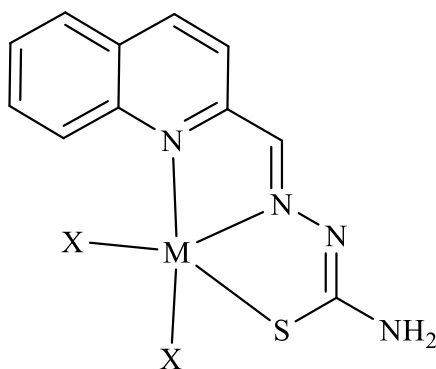
Kvadratno-planarni kompleksi Pd(II) i Pt(II) su okarakterisani u čvrstom stanju (IC spektroskopija i elementalna analiza) i u rastvoru (NMR spektroskopija i molarna provodljivost). Centralni metalni jon je u oba slučaja tridentatno koordinovan sa jednim deprotonovanim ligandom preko hinolinskog i azometinskog atoma azota i atoma selena. Četvrto koordinaciono mesto zauzima hlorido ligand (**Slika 9**). [16].



Slika 9. Kvadratno-planarni kompleksi opšte formule $[ML^3Cl]$
(M = Pd(II) i Pt(II)).

Ligand (*E*)-2-(hinolin-2-il-metilen)hidrazin-1-karbotioamid, **HL**⁴ dobijen je u kondenzacionoj reakciji 2-hinolinkarbaldehida i tiosemikarbazida hidrohlorida u etanolnom rastvoru [21]. Kompleksi opšte formule $[MHL^4(X)_2]$ dobijeni su refluktovanjem ekvimolarnih

količina odgovarajućih metalnih soli MX_2 i HL^4 liganda (M = Fe(II), Co(II), Ni(II) [18] i Mn(II) [19], $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$ (osim u slučaju Co(II)), $X^- = NO_3^-, NCS^-$ i NCS_2^-) (**Slika 10**). Na osnovu rezultata elementalne analize, IC spektroskopije i merenjem magnetne susceptibilnosti, ustanovljeno je da je geometrija oko centralnih metalnih jona iskrivljeno trigonalno-bipiramidalna. Ligand se koordinuje za centralni metalni jon preko NNS donorskih atoma u neutralnom obliku, a preostala dva koordinaciona mesta zauzimaju monodentatni ligandi, X^- . Snimanje elektron spin rezonacionog spektra dalo je dodatnu potvrdu pretpostavljene strukture u slučaju Co(II) kompleksa, a u slučaju kompleksa Fe(II) snimanje Mosbauer spektra [18].

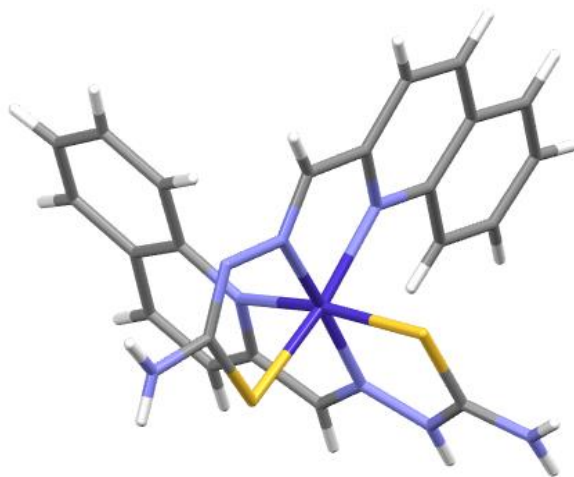


Slika 10. Kompleksi opšte formule $[MHL^4(X)_2]$

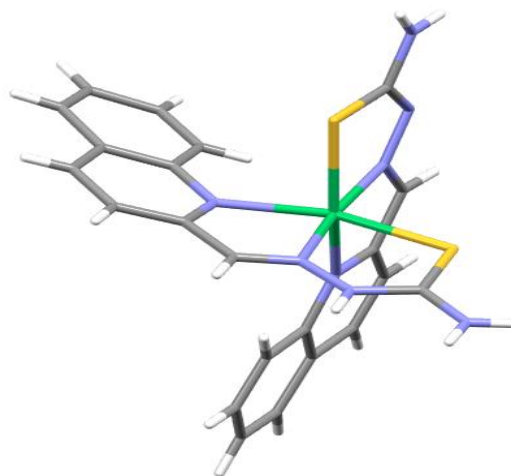
(M = Fe(II), Co(II), Ni(II) i Mn(II),

$X^- = Cl^-, Br^-, I^-$ (osim u slučaju Co(II), $X^- = NO_3^-, NCS^-$ i NCS_2^-).

Monokristali dobijeni su u reakciji liganda HL^4 sa $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ [20] i $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ [21] u molskom odnosu 2:1 (za razliku od već pomenutih kompleksa u čijim sintezama je molski odnos reaktanata HL^4 i M(II) bio 1:1). Rendgenska strukturna analiza oba kompleksa je pokazala da se za centralni metalni jon tridentatno koordinuju dva HL^4 liganda preko dva *cis* hinolinska atoma azota, dva *cis* tiolna atoma sumpora i dva *trans* azometinska atoma azota u aksijalnim pozicijama, formirajući tako iskrivljenu oktaedarsku geometriju oko Co(II) (**Slika 11**), odnosno Ni(II) (**Slika12**). Oba kompleksa su dinuklearna i u oba slučaja je jedan od liganda koordinovan u neutralnom, a drugi u monoanjonskom obliku. Kontra jon u oba katjonska kompleksa je hlorido ligand.



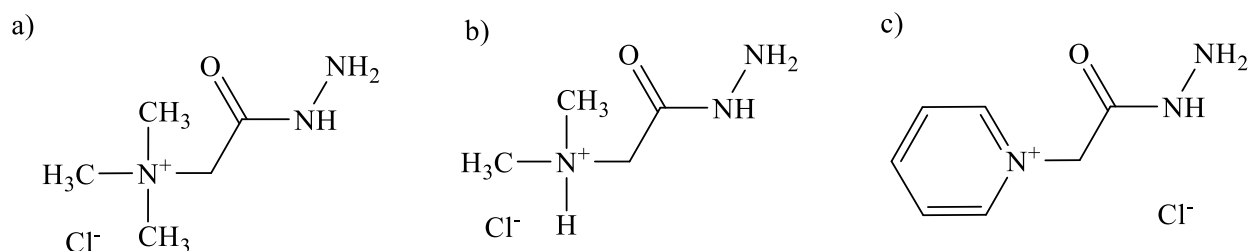
Slika 11. ORTEP slika kompleksa [Co(L⁴)(HL⁴)]⁺.



Slika 12. ORTEP slika kompleksa [Ni(L⁴)(HL⁴)]⁺.

Žirarovi reagensi su *N*-supstituisani hidrazidi glicina. Glavna primena Žirarovih reagenasa je u odvajanju karbonilnih jedinjenja iz organskih smeša. Hidrazoni rastvorni u vodi,

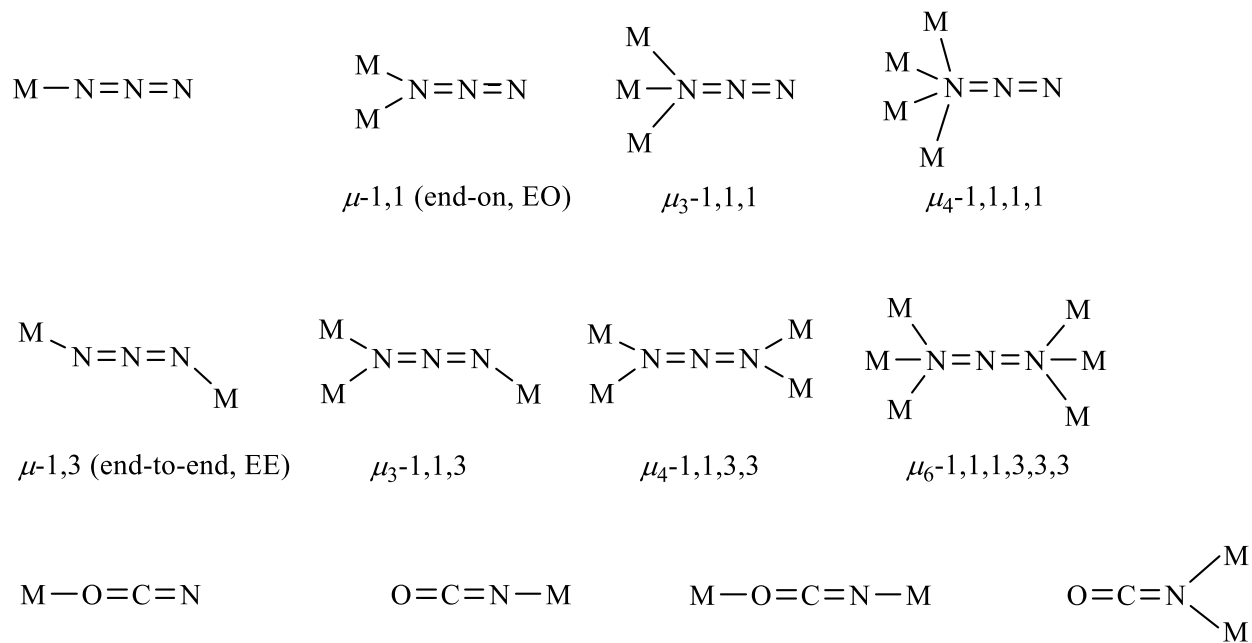
dobijeni u reakciji Žirarovih reagenasa sa karbonilnom grupom, lako se mogu odvojiti iz smeše nepolarnih jedinjenja [1]. Postoje tri različita tipa Žirarovih reagenasa (Šema 1): a) Žirarov T reagens (trimetilacetilhidrazidamonijum-hlorid); b) Žirarov D reagens (*N,N*-dimetilglicinhidrazid hidrohlorid) i c) Žirarov P reagens (piridinioacetohidrazid-hlorid).



Šema 1. Žirarovi reagensi: a) Žirarov T reagens (trimetilacetilhidrazid amonijum hlorid) b) Žirarov D reagens (*N,N*-dimetilglicin hidrazid hidrohlorid) c) Žirarov P reagens (piridinijumacetohidrazid hlorid).

Žirarov T reagens prvi put su sintetisali A. Girard i G. Sandulesco 1936.godine, u reakciji etil-hloroacetata sa trimetilaminom [22]. Od svih Žirarovih reagenasa najveći broj kompleksa je sintetisan sa Žirarovim T reagensom. U ovim kompleksima Žirarov T reagens je koordinovan za metalne jone preko terminalnog hidrazinskog atoma azota i karbonilnog atoma kiseonika, pri čemu se formira petočlani helatni prsten [23]. Dok je hemija kompleksa metala sa acilhidrazonima i semikarbazonima intenzivno proučavana, do sada je sintetisan relativno mali broj kompleksa sa hidrazonima Žirarovog T reagensa. U ovim kompleksima hidrazoni Žirarovog T reagensa se koordinuju kao mono-, di-, tri- i pentadentatni ligandi [24–31].

Najčešće korišćeni monodentati su pseudohalogenidni ligandi. Pseudohalogenidni ligandi (azid, cijanat) se mogu koordinovati na različite načine, kao monodentati [32, 33] ili kao mosni ligandi između metalnih centara [21,34,35]. Homoatomske azido ligand pokazuje različite načine koordinacije u mostu: jednostruki i dvostruki $\mu_{1,3}$ -N₃ (end-to-end, EE) i $\mu_{1,1}$ -N₃ (end-on, EO), $\mu_{1,1,3}$ -N₃, $\mu_{1,1,1}$ -N₃, $\mu_{1,1,1,1}$ -N₃, $\mu_{1,1,2,2}$ -N₃, i $\mu_{1,1,1,3,3,3}$ -N₃ [36]. Cijanat je ambidentatni ligand i može se koordinovati preko atoma azota ili atoma kiseonika, kao monodentatni ili mosni ligand (end-on $\mu_{1,1-\kappa N}$ i $\mu_{1,1-\kappa O}$ ili end-to-end $\mu_{1,3}$), (Šema 2) [37].



Šema 2. Načini koordinacije pseudohalogenidnih liganada.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Sinteza (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorida (HLCl)

Rastvoru 2-hinolinkarbaldehida (310 mg, 2 mmol) u etanolu (25 cm³) dodat je Žirarov T reagens (340 mg, 2 mmol). Smeša je refluktovana 3h. Beli talog je proceden i ispran hladnim etanolom. Tačka topljenja je 210° C. Prinos 390 mg (63 %).

Elementalna analiza izračunata za C₁₅H₁₉ClN₄O (%): C 58,73; H 6,24; N 18,26; pronađeno C 58,96; H 6,13; N 18,02.

IC (cm⁻¹): 3414(j), 3062(j), 2970(j), 2939(sj), 2831(sj), 1699(j), 1595(sj), 1562(s), 1497(sj), 1414(sj), 1379(s), 1340(s), 1301(sj), 1230(sj), 1135(sj), 989(s), 950(s), 916(s), 868(s), 832(s), 758(s), 656(s), 633(s), 533(s).

¹H NMR (500 MHz; DMSO-*d*⁶; Me₄Si), (oznake atoma odgovaraju onim koje su prikazane na Šemi 3), δ (ppm): 3,47 (s, 9H, C12-H), 4,94 (s, 2H, C11-H), 8,17 (s, 1H, C9-H), 8,18 (d, 1H, ³J_{C3-H/C4-H} = 10 Hz, C3-H), 8,36 (d, 1H, ³J_{C3-H/C4-H} = 10 Hz, C4-H), 7,94 (d, 1H, ³J_{C5-H/C6-H} = 5 Hz C5-H), 7,62 (t, 1H, ³J_{C5-H/C6-H/C7-H} = 5 Hz, C6-H), 7,78 (t, 1H, ³J_{C6-H/C7-H/C8-H} = 5 Hz, C7-H), 8,03 (d, 1H, ³J_{C7-H/C8-H} = 5 Hz, C8-H).

¹³C NMR (500 MHz; DMSO-*d*⁶; Me₄Si), (oznake atoma odgovaraju onim koje su prikazane na Šemi 3), δ (ppm): 55,0 (C12), 64,4 (C11), 146,9 (C9), 154,4 (C2), 119,2 (C3), 138,7 (C4), 130,1 (C4a), 129,3 (C5), 129,0 (C6), 131,7 (C7), 129,7 (C8), 148,9 (C8a), 167,0 (C10).

3.2. Sinteza Co(II) kompleksa [CoHL(N₃)₃] (1) i [Co₂L₂(μ -1,1-N₃)₂(N₃)₂]·H₂O·CH₃OH (2)

Ligand HLCl (90 mg, 0,30 mmol) je rastvoren u smeši metanol/acetonitril (20 cm³ MeOH, 20 cm³ CH₃CN) i dodat je čvrst Co(BF₄)₂·6H₂O (100 mg, 0,30 mmol). Natrijum-azid (80 mg, 1,20 mmol) je dodat nakon potpunog rastvaranja Co(BF₄)₂·6H₂O u reakcionoj smeši. Reakciona smeša je refluktovana 5 h na 70°C. Nakon sporog isparavanja rastvora u frižideru

(~ 4 °C) tokom deset dana, dobijene su dve vrste crvenih kristala. Kao glavni proizvod dobijen je kompleks **1** i nekoliko kristala kompleksa **2**. Prinos kompleksa **1**: 59 mg (43%).

Elementalna analiza za kompleks **1** izračunato: C₁₅H₁₉N₁₃CoO: C 39,48 %, H 4,20 %, N 39,90 %, pronadeno: C 39,52 %, H 4,34 %, N 39,61 %.

IC za kompleks **1** (cm⁻¹): 3277(j), 3037(j), 2363(s), 2030(j), 2006(j), 1591(s), 1552(s), 1504(j), 1477(j), 1443(sj), 1398(sj), 1358(sj), 1332(j), 1292(j), 1231(s), 1152(s), 1078(sj), 962(s), 920(s), 759(s), 675(s), 589(s), 507(s), 401(s).

3.3. Sinteza kompleksa [Ni₂L₂(μ-1,1-N₃)₂(N₃)₂]·H₂O·CH₃OH (**3**)

Ligand **HLCl** (100 mg, 0,30 mmol) je rastvoren u metanolu (20 cm³) i dodat je čvrst Ni(BF₄)₂·6H₂O (90 mg, 0,30 mmol). Natrijum-azid (80 mg, 1,20 mmol) je dodat nakon potpunog rastvaranja Ni(BF₄)₂·6H₂O u reakcionoj smeši. Reakciona smeša je refluktovana 4h na 70°C. Nakon sporog isparavanja rastvora u frižideru (~ 4 °C) tokom dve nedelje nastali su crveni kristali. Prinos: 80 mg (31%).

Elementalna analiza izračunata za C₃₁H₄₂N₂₀Ni₂O₄ (%): C 42,50%, H 4,83%, N 31,97% pronadeno: C 42,27%, H 4,68%, N 31,68%.

IC (cm⁻¹): 3578(sj), 3518(s), 3342(sj), 3034(s), 2956(s), 2823(s), 2059(j), 2030(j), 1644(s), 1591(s), 1556(sj), 1530(j), 1479(sj), 1433(sj), 1400(j), 1362(sj), 1334(sj), 1301(j), 1200(s), 1118(s), 1086(sj), 1024(s), 974(s), 913(s), 829(sj), 808(s), 785(s), 757(s).

3.4. Sinteza kompleksa ([ZnL(N₃)₂]) (**4**)

Ligand **HLCl** (92,0 mg, 0,30 mmol) je rastvoren u metanolu (30 cm³) i dodat je čvrst Zn(BF₄)₂·6H₂O (104,1 mg, 0,30 mmol). Nakon potpunog rastvaranja Zn(BF₄)₂·6H₂O u reakcionoj smeši, dodat je NaN₃ (39,0 mg, 0,60 mmol). Reakciona smeša je refluktovana 4 sata na sobnoj temperaturi. Nakon sporog isparavanja rastvora u frižideru (~4 °C) tokom 48 h, dobijeni su žuti kristali. Prinos je 39,7 mg (32 %).

Elementarna analiza izračunata za C₁₅H₁₈N₁₀OZn: C 42,92%, H 4,32%, N 33,37%, pronadeno: C 43,03%, H 4,56%, N 33,35%.

IC (cm^{-1}): 3310(sj), 3027(sj), 2939(s), 2817(s), 2169(s), 2067(j), 1923(s), 1748(s), 1645(sj), 1612(sj), 1566(j), 1535(j), 1398(j), 1344(sj), 1300(j), 1232(sj), 1125(sj), 1086(j), 1032(sj), 972(s), 925(j), 873(s), 833(sj), 785(s), 757(sj), 632(s), 589(s).

^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d^6$), (oznake atoma odgovaraju onim koje su prikazane na **Šemi 6**), δ (ppm): 3,28 (s, 9H, C12-H), 4,17 (s, 2H, C11-H), 8,38 (s, 1H, C9-H), 7,71 (d, 1H, $^3J_{\text{C3-H/C4-H}} = 10$ Hz, C3-H), 8,09 (d, 1H, $^3J_{\text{C3-H/C4-H}} = 10$ Hz, C4-H), 8,70 (d, 1H, $^3J_{\text{C5-H/C6-H}} = 10$ Hz, C5-H), 7,91(m, 1H, C6-H), 7,91 (m, 1H, C7-H), 8,70 (d, 1H, $^3J_{\text{C7-H/C8-H}} = 10$ Hz, C8-H).

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d^6$), (oznake atoma odgovaraju onim koje su prikazane na **Šemi 6**), δ (ppm): 53,5 (C12), 66,4 (C11), 128,04 (C9), 148,9 (C2), 128,3 (C3), 128,6 (C4), 129,3 (C4a), 140,5 (C5), 122,5 (C6), 131,7 (C7), 143,6 (C8), 145,4 (C8a), 172,5 (C10).

3.5. Sinteza kompleksa ($[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$) (5).

Ligand **HLCl** (92,0 mg, 0,30 mmol) je rastvoren u metanolu (30 cm^3) i dodat je čvrsti $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (104,1 mg, 0,30 mmol). Nakon potpunog rastvaranja $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reakcionoj smeši dodat je NaOCN (78,0 mg, 1,20 mmol). Reakciona smeša je refluktovana 3 sata na sobnoj temperaturi. Nakon sporog isparavanja rastvora u frižideru (~ 4 °C) tokom 48 h, dobijeni su žuti kristali. Prinos 71,2 mg (56%).

Elementarna analiza izračunata za $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_3\text{Zn}$: C 48,64%, H 4,32%, 20,02 N%, pronađeno: C 48,73%, H 4,47%, N 19,98%.

IC (cm^{-1}): 3536(s), 3063(s), 2966(s), 2203(j), 1611(s), 1563(j), 1530(j), 1482(sj), 1343(sj), 1305(sj), 1242(s), 1203(s), 1124(s), 1080(sj), 1026(s), 995(s), 972(s), 830(s), 807(s), 785(s), 752(s), 629(s).

^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d^6$), (oznake atoma odgovaraju onim koje su prikazane na **Šemi 6**), δ (ppm) 3,27 (s, 9H, C12-H), 4,15 (s, 2H, C11-H), 8,34 (s, 1H, C9-H), 7,71 (d, 1H, $^3J_{\text{C3-H/C4-H}} = 10$ Hz, C3-H), 8,09 (d, 1H, $^3J_{\text{C3-H/C4-H}} = 10$ Hz, C4-H), 8,66 (d, 1H, $^3J_{\text{C5-H/C6-H}} = 10$ Hz, C5-H), 7,91 (m, 1H, C6-H), 7,91 (m, 1H, C7-H), 8,66 (d, 1H, $^3J_{\text{C7-H/C8-H}} = 10$ Hz, C8-H).

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d^6$) (oznake atoma odgovaraju onim koje su prikazane na **Šemi 6**), δ (ppm) 53,5 (C12), 66,3 (C11), 127,5 (C9), 149,0 (C2), 127,9 (C3), 128,4 (C4), 125,4 (C4a), 140,0 (C5), 122,4 (C6), 131,7 (C7), 144,0 (C8), 145,5 (C8a), 172,3 (C10), 129,1 (OCN⁻).

3.6. Sinteza kompleksa ([CdLCl₂]*·*CH₃OH) (6)

Ligand **HLCl** (90 mg, 0,30 mmol) je rastvoren u metanolu (20 cm³) i dodat je čvrsti Cd(NO₃)₂·4H₂O (120 mg, 0,30 mmol). Nakon potpunog rastvaranja Cd(NO₃)₂·4H₂O reakcionoj smeši dodat je NaN₃ (40 mg, 0,60 mmol) rastvoren u vodi (10 cm³). Žuti rastvor je refluktovan 3 sata na 65 °C. Nakon sporog isparavanja rastvora u frižideru (~ 4 °C) tokom pet dana, dobijeni su žuti kristali. Prinos: 57 mg (39 %).

Elementalna analiza izračunata C₁₅H₁₈N₄OCl₂Cd·CH₃OH: C 39,57 %, H 4,57 %, N 11,54 %, pronađeno: C 39,61 %, H 4,65 %, N 11,51 %.

IC (cm⁻¹): 3282(j), 3077(s), 3019(s), 2934(s), 2814(s), 2042(s), 1610(s), 1565(j), 1535(j), 1509(sj), 1487(sj), 1450(sj), 1431(sj), 1395(j), 1344(sj), 1325(s), 1295(j), 1229(sj), 1204(s), 1128(s), 1083(j), 1034(sj), 969(s), 919(j), 826(s), 784(s), 760(sj).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*⁶), (oznake atoma odgovaraju onim koje su prikazane na **Šemi 7**), δ (ppm) 3,25 (s, 9H, C12-H), 4,09 (s, 2H, C11-H), 8,60 (s, 1H, C9-H), 7,71 (t, 1H, ³J_{C3-H/C4-H} = 10 Hz, C3-H), 8,09 (d, 1H, ³J_{C3-H/C4-H} = 10 Hz, C4-H), 8,40 (d, 1H, ³J_{C5-H/C6-H} = 10 Hz, C5-H), 7,89 (m, 1H, C6-H), 7,89 (m, 1H, C7-H), 8,67 (d, 1H, ³J_{C7-H/C8-H} = 10 Hz, C8-H).

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*⁶), (oznake atoma odgovaraju onim koje su prikazane na **Šemi 7**), δ (ppm) 53,7 (C12), 67,5 (C11), 143,2 (C9), 149,6 (C2), 128,3 (C3), 128,6 (C4), 129,4 (C4a), 128,2 (C5), 123,5 (C6), 131,9 (C7), 140,3 (C8), 146,0 (C8a), 171,9 (C10).

Λ_M (1 mM, DMSO): 14,3 Ω^{-1} cm² mol⁻¹.

3.7. Sinteza kompleksa ([CdL(NCO)₂]) (7)

Ligand **HLCl** (90 mg, 0,30 mmol) je rastvoren u metanolu (20 cm³) i dodat je čvrsti Cd(NO₃)₂·4H₂O (120 mg, 0,30 mmol). Nakon potpunog rastvaranja Cd(NO₃)₂·4H₂O reakcionoj smeši dodat je NaOCN (80 mg, 1,20 mmol) rastvoren u vodi (10 cm³). Reakciona smeša je refluktovana 3 sata na 100 °C. Nakon sporog isparavanja rastvora u frižideru (~ 4 °C) tokom deset dana dobijeni su žuti kristali. Prinos: 41 mg (29 %).

Elementalna analiza izračunata za C₁₇H₁₈N₆O₃Cd: C 43,74 %, H 3,89 %, 18,00 N %, pronađeno: C 43,86 %, H 3,93 %, N 17,98 %.

IC (cm^{-1}): 3519(s), 3460(s), 2197(j), 1618(s), 1560(sj), 1524(j), 1470(j), 1408(sj), 1389(sj), 1329(sj), 1298(j), 1227(s), 1196(s), 1111(s), 1074(j), 989(sj), 970(s), 921(sj), 835(sj), 810(s), 782(s), 752(sj), 624(s).

^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d^6$), (oznake atoma odgovaraju onim koje su prikazane na **Šemi 7**), δ (ppm) 3,26 (s, 9H, C12-H), 4,10 (s, 2H, C11-H), 8,62 (s, 1H, C9-H), 7,71 (d, 1H, $^3J_{\text{C3-H/C4-H}} = 10$ Hz, C3-H), 8,09 (d, 1H, $^3J_{\text{C3-H/C4-H}} = 10$ Hz, C4-H), 8,28 (d, 1H, $^3J_{\text{C5-H/C6-H}} = 10$ Hz, C5-H), 7,92 (m, 1H, C6-H), 7,92 (m, 1H, C7-H), 8,68 (d, 1H, $^3J_{\text{C7-H/C8-H}} = 10$ Hz, C8-H).

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d^6$), (oznake atoma odgovaraju onim koje su prikazane na **Šemi 7**), δ (ppm) 53,7 (C12), 67,4 (C11), 143,8 (C9), 149,7 (C2), 128,2 (C3), 128,7 (C4), 129,4 (C4a), 127,6 (C5), 123,6 (C6), 132,1 (C7), 140,4 (C8), 146,0 (C8a), 172,0 (C10), 127,8 (OCN^-).

A_M (1 mM, DMSO): $10,6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

3.8. Merenja

IC spektri su snimljeni na Nicolet 6700 FT-IR spektrometru pomoću ATR tehnike u području $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (j – jaka; sj – srednje jaka; s – slaba). Elementalne analize (C, H i N) su urađene standardnom mikro metodom pomoću analizatora ELEMENTARVario ELIII C.H.N.S.O. ^1H (500 MHz), ^{13}C (125 MHz) i 2-D NMR spektri liganda **HLCl** i kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$, $([\text{ZnL}(\text{NCO})_2])$, $[\text{CdLCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{CdL}(\text{NCO})_2]$ su snimljeni na Bruker Avance 500 spektrometru na sobnoj temperaturi uz TMS kao unutrašnji standard u metanolu- d^4 u slučaju **HLCl** i DMSO- d^6 u slučaju kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$, $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$, $[\text{CdLCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ i $[\text{CdL}(\text{NCO})_2]$. Hemijska pomeranja data su kao ppm (δ) vrednosti, a konstanta kuplovanja (J) u Hz. Magnetna susceptibilnost kompleksa $[\text{CoHL}(\text{N}_3)_3]$ i $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)(\text{N}_3)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ izmerena je Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID magnetometrom, u opsegu temperature od 2 K do 300 K, pri magnetnom polju od 1000 Oe. Dobijeni podaci su korigovani za doprinos držača uzorka kao i za dijamagnetizam uzorka koji je izračunat na osnovu Pascal-ovih konstanti.

3.9. Rendgenska strukturna analiza kompleksa $[\text{CoHL}(\text{N}_3)_3]$ (**1**) i $[\text{Co}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**)

Molekulske strukture kompleksa **1** i **2** su određene primenom metode difrakcije X-zraka sa monokristala. Prikupljanje refleksija za kompleks **1** vršeno je na Agilent SuperNova difraktometru koji je opremljen sa Atlas detektorom na sobnoj temperaturi upotrebom monohromatske $\text{CuK}\alpha$ radijacije talasne dužine $1,54184\text{ \AA}$. Podaci su obrađeni pomoću CRYCALIS PRO programa [38]. Podaci za kompleks **2** prikupljeni su na Nonius Kappa CCD difraktometru pomoću monohromatskog $\text{MoK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) i obrađeni pomoću DENZO-SMN [39]. Strukture su rešene direktnim metodama (SIR-92) [40] i utačnjene metodom najmanjih kvadrata na bazi F^2 pomoću programa SHELXL-2016 [41]. Svi nevodonikovi atomi utačnjavani su anizotropno. Atomi vodonika na atomima C10 i N3 u kompleksu **1**, i C10 i C25 u kompleksu **2** locirani su u diferentnim Fourier-ovim mapama i utačnjeni upotrebom instrukcije za ograničena rastojanja DFIX (C-H = $0,98\text{ \AA}$ i N-H = $0,86\text{ \AA}$),

pri čemu su izotropni parametri pomeranja atoma definisani izrazima $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$ i $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(N)$. Svi ostali vodonikovi atomi su uključeni u model na geometrijski izračunatim pozicijama i utačnjavani upotrebom "riding" modela. Atomi vodonika iz molekula vode kod kompleksa **2** nisu locirani u diferentnim Fourier-ovim mapama. Kristalografski podaci i parametri utačnjavanja strukture dati su u **Tabeli 2**.

Tabela 2. Kristalografski podaci za $[CoHL(N_3)_3]$ (**1**) i $[Co_2L_2(\mu-1,1-N_3)_2(N_3)_2] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ (**2**).

	1	2
Empirijska formula	$C_{15}H_{19}CoN_{13}O$	$C_{31}H_{42}Co_2N_{20}O_4$
Molarna masa ($g\ mol^{-1}$)	456,36	876,70
Veličine kristala(mm)	$0,60 \times 0,20 \times 0,18$	$0,23 \times 0,23 \times 0,15$
Boja kristala	crvena	crvena
Kristalni sistem, prostorna grupa	monoklinični, $P2_1/n$	monoklinični, $P2_1/n$
a (Å), b (Å), c (Å)	9,4878(2); 13,2977(2); 15,1344(3)	15,8722(4); 11,4252(3); 22,6649(4)
β (°)	91,401(2)	109,5360(10)
V (Å ³)	1908,87(6)	3873,51(16)
Z	4	4
Izračunata gustina ($g\ cm^{-3}$)	1,588	1,503
$F(000)$	940	1816
Broj refleksija: izmerenih, nezavisnih i posmatranih	11893; 3889; 3263	16476; 8827; 6403
R_{int}	0,0621	0,0240
Broj parametara	281	528
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]^a$, $wR(F^2)^b$, S^c	0,0532; 0,1368; 1,026	0,0434; 0,1308; 1,049
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ ($e\ \text{Å}^{-3}$)	+0,69; -0,51	+0,61; -0,40

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$.

^c $S = \{ \sum [(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n/p) \}^{1/2}$ gde je n broj refleksija i p ukupni broj parametara utačnjavanja.

3.10. Rendgenska strukturna analiza kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**)

Prikupljanje eksperimentalnih podataka koji se odnose na intenzitete difrakcionih maksimuma za ispitivani $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) kompleks vršeno je na *Agilent SuperNova* difraktometru koji je opremljen sa dvostrukim izvorom zračenja i detektorom *Atlas* na temperaturi od 293(2) K upotrebom monohromatske $\text{CuK}\alpha$ radijacije ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Grafički interfejs CRYSTALIS PRO [38] je korišćen za prikupljanje i redukciju refleksija. Sakupljeni intenziteti difrakcionih maksimuma su korigovani za apsorpciju, Lorentz-polarizacione (Lp) efekte i efekte šumova. Struktura kompleksa je rešena pomoću direktne metode upotrebom program SHELXS-2013 i utačnjena metodom najmanjih kvadrata na bazi F^2 upotrebom programa SHELXL-2016 [41]. Svi nevodonikovi atomi utačnjeni su anizotropno. Atomi vodonika na atomima C9A i C9B i iz molekula vode locirani su u diferentnim Fourier-ovim mapama i utačnjeni upotrebom instrukcije za ograničena rastojanja DFIX (C–H ili O–H = 0,98 Å), pri čemu su izotropni parametri pomeranja atoma definisani izrazima $\text{Uiso}(\text{H}) = 1,2\text{Ueq}(\text{C})$ i $\text{Uiso}(\text{H}) = 1,5\text{Ueq}(\text{O})$. Svi ostali vodonikovi atomi su uključeni u model na geometrijski izračunatim pozicijama i utačnjavani upotrebom "riding" modela. Podaci o eksperimentalnim merenjima, rezultati rendgenske strukturne analize kao i drugi relevantni podaci za ispitivani kompleks dati su u **Tabeli 3**. Za grafički prikaz stukture ispitivanog kompleksa upotrebljeni su programi PLATON [42] i MERCURY [43].

Tabela 3. Kristalografski podaci za $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**).

Empirijska formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_{20}\text{Ni}_2\text{O}_4$
Molarna masa (g mol^{-1})	876,27
Veličina kristala (mm)	0,25 x 0,20 x 0,10
Boja kristala	crvena
Kristalni sistem, prostorna grupa	monokliničan, $P2_1/c$
Temperatura (K)	293(2)
a, b, c (Å)	15,6461 (3); 11,9587 (2); 22,3572 (5)
α, β, γ (°)	90; 107,206 (2) ; 90
V (Å ³)	3995,98 (14)
Z	4
Radijacija $\text{CuK}\alpha$ (Å)	1,54184
μ (mm^{-1})	1,70
Izračunata gustina (g cm^{-3})	1,457
$F(000)$	1824
Transmisioni faktor T_{\min}, T_{\max}	0,675; 0,848
Broj refleksija: izmerenih, nezavisnih i posmatranih	15299; 7810; 6373
R_{int}	0,021
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0,622
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]^a, wR(F^2)^b, S^c$	0,039; 0,110; 1,03
Broj refleksija	7810
Broj parametara	525
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å^{-3})	0,46; -0,45

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

^c $S = \{\sum [(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n/p)\}^{1/2}$ gde je n broj refleksija i p ukupni broj parametara utičnjavanja

3.11. Rendgenska strukturna analiza kompleksa ([ZnL(N₃)₂]) (4) i ([ZnL(NCO)₂]) (5).

Strukture kompleksa **4** i **5** su određene rendgenskom strukturnom analizom. Kristalografski podaci i parametri utičnjavanja za komplekse **4** i **5** navedeni su u **Tabeli 4**. Difrakcioni maksimumi su prikupljeni na sobnoj temperaturi na Nonius Kappa CCD difraktometru upotrebom monohromatskog MoK α zračenja ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) dobijenog pomoću grafitnog monohromatora. Podaci su obrađeni pomoću DENZO-SMN [39]. Strukture su određene direktnom metodom upotrebom programa SIR-92 [40] i utičnjene metodom najmanjih kvadrata na bazi F^2 upotrebom programa SHELXL-97 [41]. Svi nevodonikovi atomi utičnjeni su anizotropno. Atomi vodonika vezani za C9 kod oba kompleksa su utičnjeni upotrebom instrukcije za ograničena rastojanja DFIX (C–H = 0.98 \AA), pri čemu su izotropni parametri pomeranja atoma definisani izrazom $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$. Svi ostali H-atomi vezani za C-atome su uključeni u model na geometrijski izračunatim pozicijama i utičnjeni su izotropno upotrebom "riding" modela.

Tabela 4. Kristalografski podaci za ([ZnL(N₃)₂]) (**4**) i ([ZnL(NCO)₂]) (**5**).

	4	5
Empirijska formula	C ₁₅ H ₁₈ N ₁₀ OZn	C ₁₇ H ₁₈ N ₆ O ₃ Zn
Molekulsta masa(g mol ⁻¹)	419,76	419,74
Veličina kristala (mm)	0,20 × 0,10 × 0,05	0,10 × 0,10 × 0,05
Boja kristala	Žuta	Žuta
Kristalni sistem, prostorna grupa	Monoklinični, <i>P2₁/c</i>	Monoklinični, <i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7,9427(2), 22,0751(9), 10,7922(4)	8,2977(2), 21,6627(4), 10,8121(3)
<i>β</i> (°)	98,681(2)	99,1360(10)
<i>V</i> (Å ³)	1870,58(11)	1918,83(8)
<i>Z</i>	4	4
Izračunata gustina (g cm ⁻³)	1,491	1,453
<i>F</i> (000)	864	864
Broj refleksija: izmerenih, nezavisnih i posmatranih	8122; 4206; 2773	8342; 4363; 2699
<i>R</i> _{int}	0,0194	0,0332
Broj parametara	250	250
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] ^a , <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^b , <i>S</i> ^c	0,0549; 0,1753; 1,030	0,0434; 0,1090; 1,017
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	+0,86; -0,52	+0,26; -0,24

^a $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$. ^b $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$.

^c $S = \left\{ \frac{\sum [(F_o^2 - F_c^2)^2]}{n/p} \right\}^{1/2}$ gde je *n* broj refleksija, a *p* je ukupan broj utaćnjenih parametara.

3.12. Rendgenska strukturna analiza kompleksa [CdLCl₂] \cdot CH₃OH (6)

Kristalografski podaci i parametri utajavanja strukture za kompleks **6** dati su u **Tabeli 5**. Intenziteti refleksija su mereni na sobnoj temperaturi na Nonius Kappa CCD difraktometru upotrebom monohromatskog MoK α zračenja ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) dobijenog pomoću grafitnog monohromatora. Podaci su obrađeni pomoću programa DENZO [39]. Struktura je rešena direktnim metodama uključenim u SHELXS-2013 [41] i utajjena metodom najmanjih kvadrata na bazi F^2 upotrebom programa SHELXL-2016 [41]. Prikaz molekulske strukture kompleksa pripremljen je upotrebom programa ORTEP-3 za Windows [44]. Svi nevodonikovi atomi utajjeni su anizotropno. Atomi vodonika na atomima C10 i O2 locirani su u diferentnim Fourier-ovim mapama i utajjeni upotrebom instrukcije za ograničena rastojanja DFIX (C-H = $0,98 \text{ \AA}$ i O-H = $0,82 \text{ \AA}$), pri čemu su izotropni parametri pomeranja atoma definisani izrazima $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$ i $U_{iso}(H) = 1,5U_{eq}(O)$. Svi ostali H-atomi vezani za C-atome su uključeni u model na geometrijski izračunatim pozicijama i utajjeni su izotropno upotrebom "riding" modela.

Tabela 5. Kristalografski podaci za [CdLCI₂] \cdot CH₃OH (**6**).

Empirijska formula	C ₁₆ H ₂₂ CdCl ₂ N ₄ O ₂
Molarna masa (g mol ⁻¹)	485,67
Veličina kristala (mm)	0,15 \times 0,13 \times 0,10
Boja	žuta
Kristalni sistem, prostorna grupa	triklinični, <i>P</i> – <i>I</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8,348(5); 8,698(5); 13,748(5)
α , β , γ (°)	90,069(5); 98,376(5); 98,922(5)
<i>V</i> (Å ³)	975,4(9)
<i>Z</i>	2
Izračunata gustina (g cm ⁻³)	1,654
<i>F</i> (000)	488
Broj refleksija: izmerenih, nezavisnih i posmatranih	5896; 4403; 3769
<i>R</i> _{int}	0,0163
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]^a$, $wR(F^2)^b$, S^c	0,0311; 1,063; 0,0689
Broj refleksija	3769
Broj parametara	236
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0,56; –0,61

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b wR_2 = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}}{\sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}}$$

$$^c S = \frac{\{\sum [(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n/p)\}^{1/2}}{\sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}} \text{ gde je } n \text{ broj refleksija i } p \text{ ukupni broj parametara utajnjavanja}$$

3.13. Teorijski proračuni za ligand HLCl i komplekse [CoHL(N₃)₃] (1), [Co₂L₂(μ-1,1-N₃)₂(N₃)₂]·H₂O·CH₃OH (2), [Ni₂L₂(μ-1,1-N₃)₂(N₃)₂]·H₂O·CH₃OH (3), i [CdL(NCO)₂] (7)

Strukture kompleksa **1** i **2** optimizovane su pomoću programskog paketa Gaussian 09 [45], u gasnoj fazi. Korišćen je funkcional B3LYP i bazis set 6–31G [46,49]. Parcijalna atomska naelektrisanja ispitivanih jedinjenja su izračunata pomoću NBO [50] uključenih u Gaussian 09. Magnetna kuplovanja u dinuklearnom kompleksu su izračunata pomoću softverskog paketa ORCA [51] “broken symmetry“ pristupom koji su razvili Noodleman i saradnici [52,53]. Za proračune je korišćen funkcional B3LYP i bazis set TZVPP/TZV za atome Co i jedan set prvih polarizacionih funkcija (bazis set SVP) za N, C, H i O atome. Konstanta kuplovanja J , je određena Yamaguchi-evom metodom pomoću jednačine (1): $J = (E_{HS} - E_{BS}) / [\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}]$, gde je E_{HS} energija visokog spina, E_{BS} energija “broken symmetry“, i $\langle S^2 \rangle_{HS}$ i $\langle S^2 \rangle_{BS}$ su vrednosti za visoko spinske i “broken symmetry“ spinske operatore [54]. Funkcionalom BP86 i B3LYP i baznim setom IGLO-III određene su g -vrednosti za sve nemetalne atome. Za atom kobalta korišćen je bazis set TZVPP. Regularna aproksimacija nultog reda (ZORA) [112] uključena je u ORCA kod, koji je korišćen za računanje EPR g -vrednosti. Ako se magnetni centri feromagnetno kupluju, J je pozitivno, a u slučaju antiferomagnetnog kuplovanja J ima negativnu vrednost.

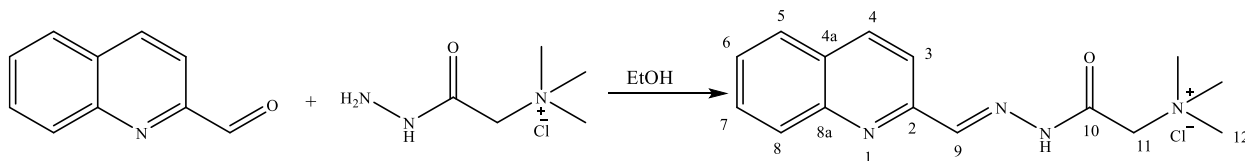
Struktura kompleksa **3** optimizovana je pomoću programskog paketa Gaussian 03 [85], u gasnoj fazi. Korišćen je modifikovani hibridni funkcional B3LYP* (Becke-ov funkcional izmene i korelacionim funkcionalom Lee–Yang–Parr) i bazis set 6-311G proširen polarizacionom funkcijom na ne-vodonikove atome. Parcijalna atomska naelektrisanja ispitivanih jedinjenja su izračunata pomoću NBO [50] uključenih u Gaussian 03. Elektronska interakcija izmene u dinuklearnom kompleksu **3** modelovana je primenom „broken symmetry“ metode (DFT-BS) koju su razvili Ginsberg, Noodleman, Yamaguchi. Konstanta kuplovanja J , je određena korišćenjem Noodleman-ove jednačine (2): $J = (E_{BS} - E_{HS}) / 4S^2$ (2), Ruiz-ove jednačine (3): $J = (E_{BS} - E_{HS}) / (4S^2 + 2S)$ i Yamaguchi-ove (1) jednačine.

Struktura kompleksa **7** je optimizovana DFT metodom, korišćenjem funkcionala B3LYP i bazis seta 3-21G, u gasnoj fazi.

4. Rezultati i diskusija

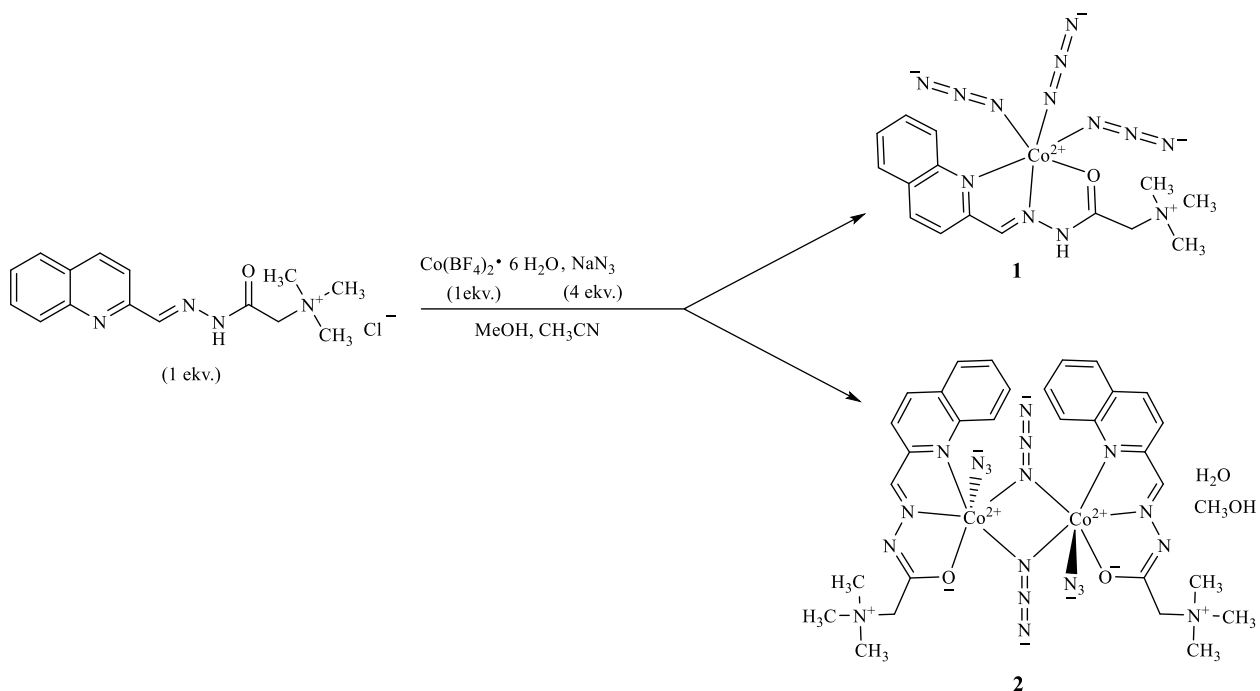
4.1. Sinteza

Polazeći od 2-hinolinkarbaldehida i Žirarovog T reagensa iz etanolnog rastvora u molskom odnosu 1 : 1, uz refluks sintetisan je ligand (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorid, **HLCl** (Šema 3). Dobijeni beli talog je ispran hladnom vodom i osušen. Karakterizacija proizvoda je urađena elementalnom analizom, IC, ¹H i ¹³C NMR spektroskopijom i određena mu je tačka topljenja.

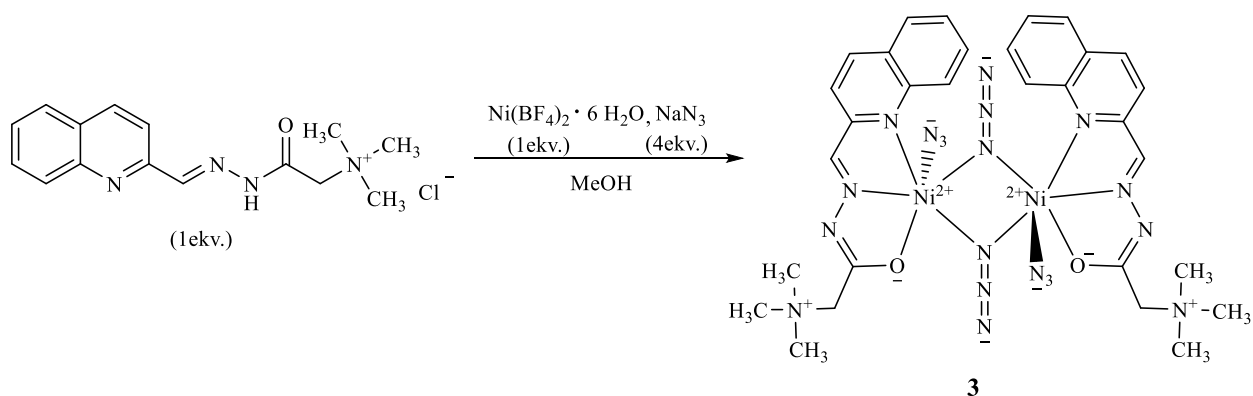


Šema 3. Sinteza liganda **HLCl**.

Ligandu **HLCl** rastvorenom u smeši metanol/acetonitril dodat je $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u ekvimolarnoj količini i NaN_3 u četiri puta većoj količini (Šema 4). Kao glavni proizvod dobijen je mononuklearni oktaedarski azido kompleks Co(II) (**1**) opšte formule $[\text{CoHL}(\text{N}_3)_3]$, a kao sporedni proizvod, svega nekoliko kristala, dobijen je dinuklearni kompleks Co(II) opšte formule $[\text{Co}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**).

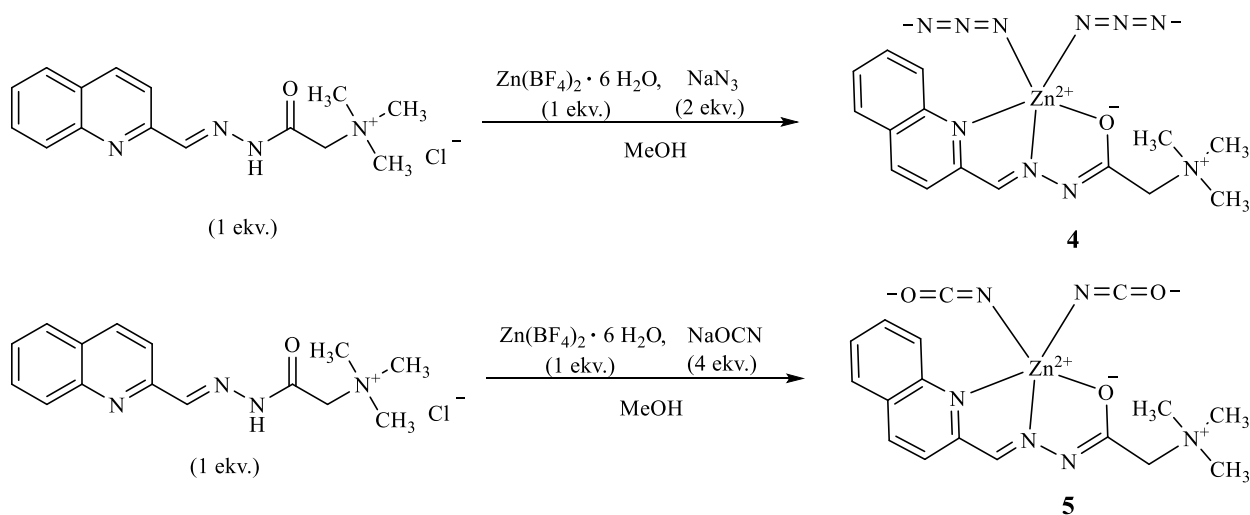


Ligandu **HLCl** rastvorenom u metanolu dodat je $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u ekvimolarnoj količini i NaN_3 u četiri puta većoj količini (**Šema 5**). Na osnovu rezultata elementarne analize i merenja molarne provodljivosti zaključeno je da je dobijen neutralan dinuklearni kompleks. IC spektralni podaci ukazuju na to da su oba hidrazida u molekulu liganda deprotonovana što za rezultat ima odsustvo amidne trake I [$\nu(\text{C}=\text{O})$] na 1699 cm^{-1} , koja se jasno uočava u IC spektru liganda. U IC spektru kompleksa $\text{Ni}(\text{II})$ javljaju se trake na 2059 i 2030 cm^{-1} koje odgovaraju koordinovanim mosnim i terminalnim azido ligandima. Ligand **HLCl** je rastvoran u MeOH, EtOH i DMSO, a kompleks $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) u EtOH i DMSO.



Šema 5. Sinteza kompleksa **3**.

Kada se ligandu **HLCl** rastvorenom u metanolu doda $\text{Zn(BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u ekvimolarnoj količini i NaN_3 u dva puta većoj količini dobija se kompleks **4** (Šema 6). U reakciji **HLCl** sa $\text{Zn(BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i NaOCN u molarnom odnosu 1 : 1 : 4 u metanolu dobijen je kompleks **5** (Šema 6). U oba kompleksa, hidrazonski ligand je koordinovan u deprotonovanom formalno neutralnom, cviter-jonskom obliku. Deprotonovanje liganda je olakšano prisustvom baznih OCN^- i N_3^- anjona u reakcionoj smeši. U kompleksima **4** i **5**, Zn(II) je pentakoordinovan sa hinolinskim i azometinskim atomima azota i karbonilnim atomom kiseonika iz hidrazonskog liganda i dva N-koordinovana monodentatna pseudohalogenida.



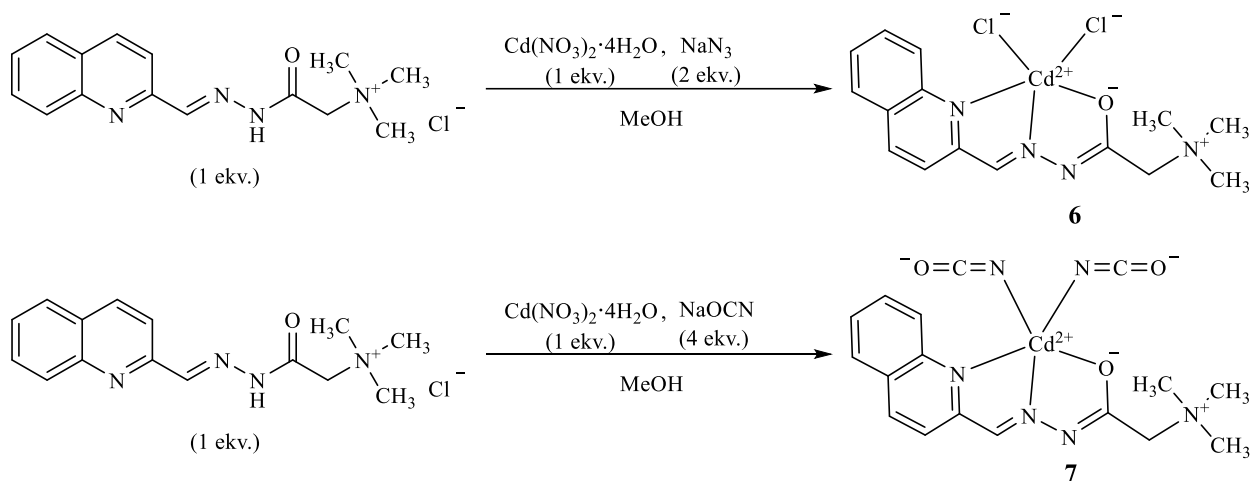
Šema 6. Sinteza kompleksa **4** i **5**.

IC spektri kompleksa **4** i **5** potvrđuju koordinaciju **HLCl** liganda u deprotonovanoj α -oksiiazinskoj formi. Nova traka na 1535 cm^{-1} u spektru kompleksa **4**, odnosno na 1530 cm^{-1} u spektru kompleksa **5**, koja odgovara vibraciji $\nu(\text{O}^--\text{C}=\text{N})$ deprotonovanog hidrazinskog fragmenta, pojavila se umesto trake karbonilne grupe nekoordinovanog hidrazonskog liganda **HLCl** na 1699 cm^{-1} . U IC spektru kompleksa **4** intenzivna traka na 2067 cm^{-1} odgovara vibraciji koordinovanog azida. Koordinacija cijanatnih jona u kompleksu **5** potvrđena je pojavljivanjem intenzivne trake na 2203 cm^{-1} [55].

Signal NH grupe hidrazida nije primećen u ^1H NMR spektrima kompleksa **4** i **5**, što ukazuje na to da je ligand koordinovan u deprotonovanom cviter-jonskom obliku. Koordinacija azometinskog atoma azota u kompleksima **4** i **5** može se potvrditi na osnovu položaja signala protona C9–H ($8,38\text{ ppm}$ u **4**, $8,34\text{ ppm}$ u **5**), koji se pomera prema nižem polju u odnosu na odgovarajući signal liganda **HLCl** na $8,17\text{ ppm}$. Pomeranje karbonilnog atoma ugljenika (C10) sa $167,0\text{ ppm}$ u spektru liganda **HLCl** na $172,5\text{ ppm}$ i $172,3\text{ ppm}$ u spektrima kompleksa **4** i **5**, ukazuje na koordinaciju karbonilnog atoma kiseonika. Koordinacija hinolinskog atoma azota dovodi do pomeranja signala C2 sa $154,4\text{ ppm}$ u spektru liganda **HLCl** na $148,9\text{ ppm}$ i $149,0\text{ ppm}$ u spektrima kompleksa **4** i **5**. Signal azometinskog atoma ugljenika (C9) na $146,9\text{ ppm}$ u spektru **HLCl** se pomera ka višem polju u spektrima kompleksa **4** i **5** ($127,5\text{ ppm}$ u spektru kompleksa **4** i $128,0\text{ ppm}$ u spektru kompleksa **5**). U ^{13}C NMR spektru kompleksa **5**, signal koordinovanog OCN^- jona nalazi se na $129,1\text{ ppm}$ [56].

Kompleks **6** je dobijen u reakciji **HLCl** sa $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i NaN_3 u molaskom odnosu 1 : 1 : 2 u metanolu (Šema 7). U ovoj reakciji hloridni joni potiču od liganda **HLCl**, dok azidi dovode do deprotonovanja hidrazonskog liganda. Ista reakcija, izvedena bez NaN_3 , bila je neuspešna pošto su proizvodi bili nestabilni u rastvoru i raspadali su se na početne komponente. Kompleks **7** je dobijen u reakciji **HLCl** sa $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i NaOCN u molaskom odnosu 1 : 1 : 4 u metanolu. Rendgenska strukturalna analiza kompleksa **6** je pokazala da je Cd(II) pentakoordinovan sa hinolinskim i azometinskim atomom azota i karbonilnim atomom kiseonika iz hidrazonskog liganda i dva monodentatna hloro liganda. Tridentatna NNO koordinacija hidrazonskog liganda u kompleksu **7** je pretpostavljena na osnovu sličnosti NMR spektara kompleksa **6** i **7**. Prisustvo OCN^- u kompleksu **7** je potvrđeno iz IC i ^{13}C NMR spektara. Vrednosti za molarnu provodljivost kompleksa **6** i **7** u DMSO iznose $14,3\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ i $10,6$

$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Ove vrednosti su manje od $35 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [57], tako da su kompleksi **6** i **7** neelektroliti i stabilni su u rastvoru DMSO-a. Imajući u vidu ove činjenice, kao i rezultate elementalne analize, može se zaključiti da se koordinaciono okruženje oko Cd(II) sastoji od hinolinskog atoma azota, azometinskog atoma azota i karbonilnog atoma kiseonika iz hidrazonskog liganda i dva monodentatna OCN^- liganda.



Šema 7. Sinteza kompleksa **6** i **7**.

Na osnovu rezultata IC spektroskopije za komplekse **6** i **7** potvrđena je koordinacija liganda HLCl u deprotonovanom α -oksiazinskom obliku. Nova traka koja se pojavljuje na 1535 cm^{-1} u spektru kompleksa **6** i na 1524 cm^{-1} u spektru kompleksa **7** odgovara $\nu(\text{O}-\text{C}=\text{N})$ vibraciji deprotonovane hidrazinske grupe. U IC spektru kompleksa **7** jaka traka na 2197 cm^{-1} se može pripisati koordinovanom cijanatnom jonu [55].

Signal hidrazida NH izostaje u ^1H NMR spektrima kompleksa **6** i **7** što ukazuje na koordinaciju liganda u deprotonovanoj formi. Koordinacija azometinskog atoma azota u kompleksima **6** i **7** je potvrđena na osnovu položaja signala C9-H koji je pomeren sa 8,17 ppm u spektru liganda HLCl na 8,60 ppm i 8,62 ppm u spektrima kompleksa **6** i **7**. Zbog koordinacije karbonilnog atoma kiseonika, signal karbonilnog atoma ugljenika (C10) je pomeren sa 167,0 ppm u spektru HLCl na 171,9 ppm i 172,0 ppm u spektrima kompleksa **6** i **7**. Pomeranje signala azometinskog atoma ugljenika (C9) sa 146,9 ppm u spektru liganda HLCl na 143,2 ppm u spektru kompleksa **6** i 143,8 ppm u spektru kompleksa **7** ukazuje na koordinaciju azometinskog atoma azota. Koordinacija hinolinskog atoma azota dovodi do pomerenja signala atoma C2 sa

154,4 ppm u spektru liganda **HL**Cl na 149,6 ppm i 149,7 ppm u spektrima kompleksa **6** i **7**. U ^{13}C NMR spektru kompleksa **7** signal koordinovanog OCN^- jona je uočen na 127,8 ppm.

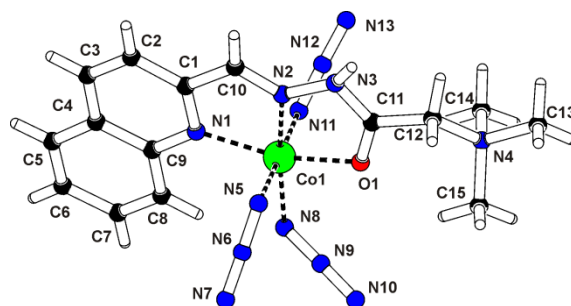
4.2. Opis kristalnih struktura

4.2.1. Kristalne strukture kompleksa $[\text{CoHL}(\text{N}_3)_3]$ (**1**) i $[\text{Co}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-}\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**)

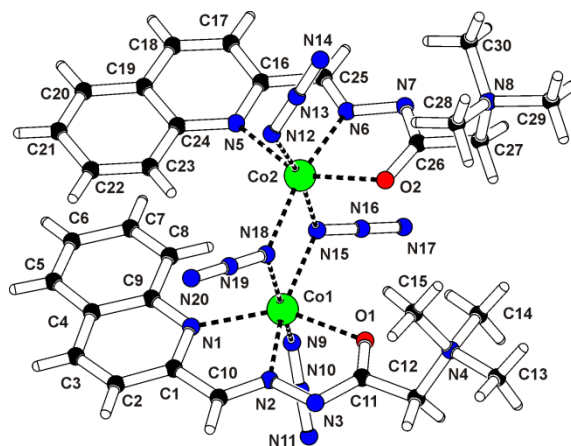
Molekulska struktura kompleksa **1** je prikazana na **Slici 13**. Odabrane dužine veza i uglovi dati su u **Tabeli 6**. Dva atoma azota (N1, N2) i jedan atom kiseonika (O1) tridentatnog liganda **HL** zajedno sa tri atoma azota (N5, N8, N11) iz tri različita azida meridionalno raspoređenih čine oktaedarsko okruženje oko kobalt(II) jona. Tridentatno NNO koordinovani ligand **HL** sa Co(II) jonom formira dva petočlana helatna prstena koji su gotovo planarni (maksimalna devijacija od sistema helatnih prstenova koja uključuje metal je 0,04 Å). Rastojanja Co–N (azido) 1,951(3) –1,967(3) Å su kraća od onih nađenih u $[\text{Co}(\text{4-benzoilpiridin})_4(\text{N}_3)_2]$ [58]: Co–N_(azido) = 2,252(2), 2,091(2) i $[\text{Co}(\text{tedmpza})(\text{N}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [36] (tedmpza = tris(3,5-dimetil-etil-pirazol-1H-il)amin: Co–N_(azido) = 2,058(2) Å, i slična onima nađenim u $[\text{Co}(\text{tbta})\text{N}_3]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ [60] (tbta=[(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil]-amin): Co–N_(azido) = 1,964(3) Å. Helatni ligand je jako koordinovan za metalni centar preko iminskog atoma azota (Co–N(imin) = 1,854(2) Å) i slabo koordinovan preko hinolinskog atoma azota (Co–N(hinolin) = 2,003(2) Å). Deformacija oktaedra se može proceniti na osnovu srednje ΔO_h vrednosti, koja je definisana kao devijacija 12 oktaedarskih uglova od idealnih 90°. Deformisani oktaedar koji se formira oko Co1 u kompleksu **1** ima vrednost ΔO_h od 4,1°. Uglovi N–N–Co se nalaze između 120,7(2) i 122,0(2)° i ukazuju na savijenu koordinaciju anjonskih terminusa. Terminalni azido ligandi su skoro linearni i slabo asimetrični [N5–N6 = 1,179(4)Å i N6–N7=1,142(4)Å; N8–N9 = 1,188(4)Å i N9–N10=1,152(4)Å; N11–N12 = 1,185(4)Å i N12–N13= 1,143(5)Å. Kao i u slučaju drugih kompleksa metala sa terminalnim azido ligandima, kraće N_(azido)–N_(azido) veze su udaljenije od jona metala [35].

Molekulska struktura kompleksa **2** je prikazana na **Slici 14**. Odabrane dužine veza i uglovi su dati u **Tabeli 6**. Dve azido N_3^- grupe premošćuju dva metalna centra u ($\mu\text{-}1,1$) modu koja se nalaze na rastojanju od 3,3409(5) Å. U prethodno opisanim dinuklearnim heksa-

koordinovanim μ -_{1,1} azido premošćenim Co(II) kompleksima [37–39] rastojanje između metalnih centara je kraće nego u kompleksu **2** i nalazi se u opsegu od 3,168 do 3,276 Å. Ove vrednosti se mogu pripisati specifičnoj koordinaciji organskih liganada koji i sami premošćuju metalne centre. Azido ligandi u mostu formiraju Co₂N₂ paralelogram u kome Co–N rastojanja u kompleksu **2** iznose 2,091(2)–2,167(3) Å. U kompleksu **2** svaki Co(II) centar je heksakoordinovan sa tridentatnim NNO ligandom **L** i tri azido liganda (dva *end-on* mosna i jedan terminalni) formirajući oktaedarsku strukturu.



Slika 13. Grafički prikaz kompleksa **1**.



Slika14: Grafički prikaz kompleksa **2**. Molekuli vode i metanola nisu prikazani na slici.

Tabela 6. Odabrane dužine veza (Å) i uglovi (°) za komplekse **1** i **2**.

1			
Co1–N1	2,003(2)	O1–Co1–N1	163,65(10)
Co1–N2	1,854(2)	O1–Co1–N2	81,62(10)
Co1–N5	1,951(3)	O1–Co1–N5	90,17(12)
Co1–N8	1,958(3)	O1–Co1–N8	92,17(10)
Co1–N11	1,967(3)	O1–Co1–N11	91,04(13)
Co1–O1	1,917(2)	N1–Co1–N2	82,09(10)
N2–N3	1,381(3)	N2–Co1–N8	173,03(10)
N2–C10	1,274(4)	N5–Co1–N11	178,76(12)
2			
Co1–N1	2,1860(19)	O1–Co1–N1	147,51(8)
Co1–N2	2,058(2)	O1–Co1–N2	73,85(8)
Co1–N9	2,132(3)	O1–Co1–N9	90,34(10)
Co1–N15	2,098(2)	O1–Co1–N15	91,18(8)
Co1–N18	2,167(3)	O1–Co1–N18	100,11(9)
Co1–O1	2,1271(19)	N1–Co1–N2	75,39(8)
Co2–N5	2,248(2)	N1–Co1–N9	87,81(9)
Co2–N6	2,062(2)	O2–Co2–N5	147,18(8)
Co2–N12	2,107(3)	O2–Co2–N6	73,52(8)
Co2–N15	2,160(2)	O2–Co2–N12	89,20(10)

Co2-N18	2,091(2)	O2-Co2-N15	96,17(9)
Co2-O2	2,1700(19)	O2-Co2-N18	101,14(8)
N2-N3	1,383(3)	N5-Co2-N6	75,00(9)
N6-N7	1,384(3)	N5-Co2-N12	87,84(11)
C11-N3	1,323(4)	Co1-N15-Co2	103,37(10)
C26-N7	1,318(4)	Co1-N18-Co2	103,36(11)

U kristalima kompleksa **1**, molekuli kompleksa su povezani preko intermolekulskih interakcija $\pi \cdots \pi$ i C-H $\cdots\pi$ (prsten) tipa i prostiru se paralelno sa [1 0 0] pravcem. Geometrijski parametri koji opisuju $\pi \cdots \pi$ i C-H $\cdots\pi$ (prsten) interakcije su dati u **Tabelama 7 i 8**. Grafički prikaz pakovanja u kristalu kompleksa **1** je dat na **Slici 15**. Kristalno pakovanje kompleksa **2** je slično onome u izostruktornom $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) kompleksu.

Tabela 7. Parametri intermolekulskih $\pi \cdots \pi$ interakcija kompleksa **1**.

Cg(I) ^a	Cg(J) ^a	Cg(I)–Cg(J) ^b (Å)	α ^c (°)	β ^d (°)	γ ^e (°)	Sim. kod za (J)
Cg(1)	Cg(1)	4,1197(16)	0,0	35,0	35,0	3-x, -y, 1-z
Cg(1)	Cg(2)	3,7260(17)	1,58(13)	23,8	24,5	3-x, -y, 1-z
Cg(2)	Cg(2)	4,7312(19)	0,0	44,8	44,8	3-x, -y, 1-z

^aOznake aromatičnih prstenova: (1) = N(1),C(1)–C(4),C(9); (2) = C(4)–C(9).

^bCg(I)–Cg(J) = Rastojanje između centroida prstena (Å).

^c α = Diedarski ugao između ravni (I) i (J) (°).

^d β = ugao između Cg(I)–Cg(J) vektora i normale na ravan (I) (°).

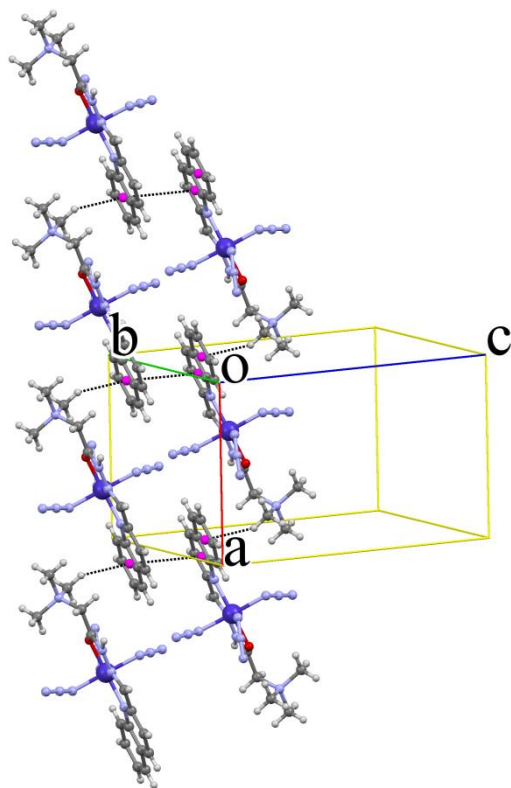
^e γ = ugao između Cg(I)–Cg(J) vektora i normale na ravan (J) (°).

Tabela 8. Geometrijski parametri intermolekulskih C–H $\cdots\pi$ (hinolinski prsten) interakcija za kompleks **1**.

C–H	Cg(J)	H \cdots Cg (Å)	H \cdots (prsten J) ^a (Å)	C–H \cdots Cg (°)	γ ^b (°)	Sim. kod za (J)
C15–H15B	Cg(2)	2.66	2.62	145	10.32	1+x, y, z

^aNormalno rastojanje atoma H od ravni prstena J (Å).

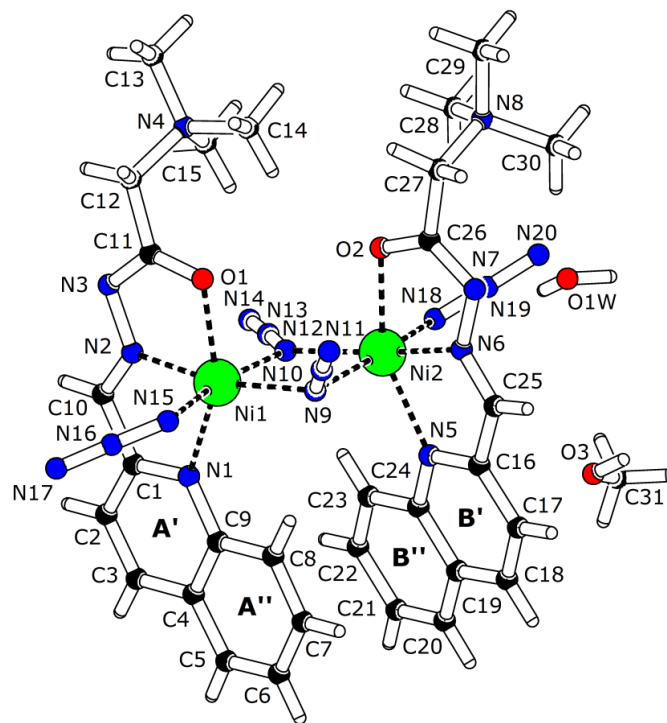
^b γ = ugao između H \cdots Cg linije i normale od atoma H na ravan prstena J (°).



Slika 15. $\pi \cdots \pi$ i $C-H \cdots \pi_{(prsten)}$ interakcije u kristalu kompleksa **1**.

4.2.2. Kristalna struktura kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

Molekulska struktura dinuklearnog $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ kompleksa je prikazana na **Slici 16**. Odabrane dužine veza kao i uglovi između veza dati su u **Tabeli 9a** i **9b**. Svaki Ni(II) jon u dinuklearnom kompleksu $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ je tridentatno koordinovan preko NNO seta atoma deprotonovanog liganda u cviter-jonskoj formi dok tri preostala koordinaciona mesta zauzimaju azido ligandi (N_3^-) (od čega su dva mostna i jedan terminalan) formirajući distorgovani oktaedar. Pri tridentatnoj koordinaciji ligand L^- sa jonom metala formira dva petočlana helatna prstena. Rastojanje između Ni1 i Ni2 jona u dinuklearnom kompleksu iznosi samo 3,281 Å. Veze Ni–N_(azid) koje uključuju mostne azido ligande su duže od onih sa azido ligandima koji nemaju ulogu mosta (2,081(2)–2,140(2) Å prema 2,063(2)–2,064(2) Å), (**Tabela 9a**). Veze Ni–N_(imin) su kraće (Ni1–N2, 1,994(2) Å i Ni2–N6, 1,996(2) Å) u odnosu na Ni–N_(azid) veze, dok su Ni–N_(hinolin) veze (Ni1–N1, 2,184(2) Å i Ni2–N5, 2,178(2) Å) duže.



Slika 16. Grafički prikaz molekulske strukture dinuklearnog kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. Označavanje piridinskih i arenskih prstenova: (A') = C(1)–C(4), C(9), N(1); (A'') = C(4)–C(9); (B') = C(16)–C(19), C(24), N(5); (B'') = C(19)–C(24).

Tabela 9a. Odabrane dužine veza (Å).

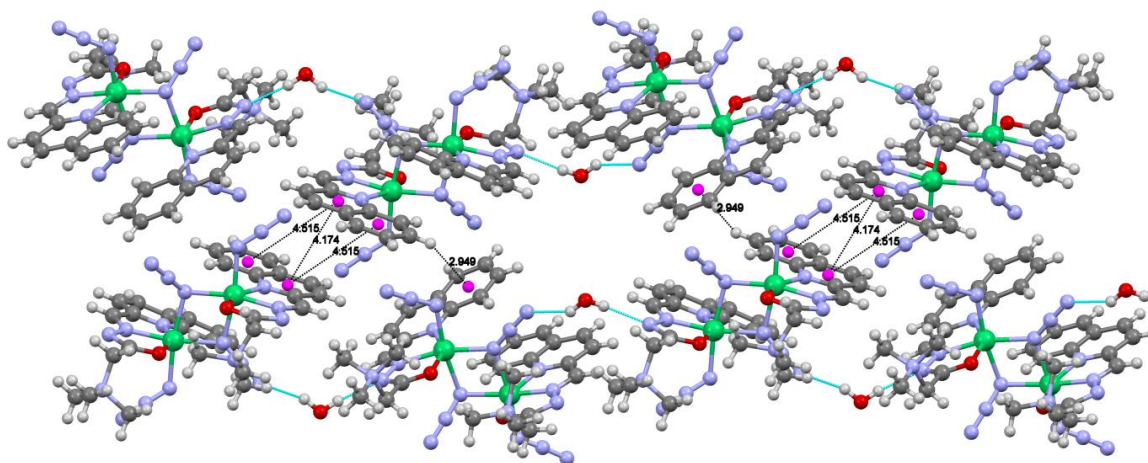
Ni1–N2	1,994 (2)	N16–N17	1,154 (3)
Ni1–N15	2,063 (2)	N18–N19	1,177 (3)
Ni1–N9	2,086 (2)	N19–N20	1,156 (3)
Ni1–O1	2,100 (2)	N15–N16	1,165 (3)
Ni1–N12	2,140 (2)	N13–N14	1,124 (4)
Ni1–N1	2,184 (2)	N12–N13	1,136 (3)
Ni2–N6	1,996 (2)	N10–N11	1,145 (3)
Ni2–N18	2,064 (2)	N9–N10	1,195 (3)
Ni2–N12	2,081 (2)	C1–C10	1,466 (3)
Ni2–N9	2,133 (2)	C16–C25	1,454 (4)
Ni2–O2	2,138 (2)	N6–N7	1,373 (3)
Ni2–N5	2,178 (2)	N2–N3	1,377 (2)
O1–C11	1,260 (3)	N2–C10	1,270 (3)
O2–C26	1,259 (3)	N6–C25	1,277 (3)
N1–C1	1,333 (3)	O1W–H1WB	0,850
N3–C11	1,327 (3)	O3–C31	1,159 (13)
N5–C16	1,335 (3)	O3–H3A	0,820
N7–C26	1,343 (3)	O1W–H1WA	0,850

Tabela 9b. Odabrani uglovi između veza (°).

N2–Ni1–N15	97,72 (8)	N2–C10–C1	115,9 (2)
N2–Ni1–N9	166,09 (7)	O1–C11–N3	128,0 (2)
N15–Ni1–N9	92,25 (8)	N1–C1–C10	116,1 (2)
N2–Ni1–O1	76,77 (7)	N5–C16–C25	116,4 (2)
N15–Ni1–O1	91,57 (8)	O2–C26–N7	126,9 (2)
N9–Ni1–O1	93,36 (7)	N6–C25–C16	116,3 (2)
N2–Ni1–N12	92,73 (7)	C26–N7–N6	107,9 (2)
N15–Ni1–N12	169,45 (8)	N7–N6–Ni2	119,9 (1)
N9–Ni1–N12	77,69 (7)	C25–N6–Ni2	118,5 (2)
O1–Ni1–N12	92,19 (7)	C16–N5–Ni2	110,2 (2)
N2–Ni1–N1	77,10 (7)	C11–N3–N2	107,8 (2)
N15–Ni1–N1	90,50 (8)	N3–N2–Ni1	118,5 (1)
N9–Ni1–N1	112,63 (7)	C10–N2–Ni1	119,9 (2)
O1–Ni1–N1	153,83 (6)	C1–N1–Ni1	110,9 (1)
N12–Ni1–N1	90,46 (7)	C26–O2–Ni2	109,4 (1)
N6–Ni2–N18	98,64 (9)	C11–O1–Ni1	108,9 (1)
N6–Ni2–N12	166,03 (8)	O2–Ni2–N5	152,90 (7)
N18–Ni2–N12	93,52 (8)	N9–Ni2–N5	91,24 (7)
N6–Ni2–N9	90,15 (7)	N12–Ni2–N5	109,66 (8)
N18–Ni2–N9	171,11 (8)	N18–Ni2–N5	89,35 (9)
N12–Ni2–N9	77,93 (7)	N6–Ni2–N5	77,49 (8)
N6–Ni2–O2	75,76 (7)	N9–Ni2–O2	93,13 (7)
N18–Ni2–O2	90,37 (9)	N12–Ni2–O2	97,41 (7)

Distorgovani oktaedri formirani oko Ni1 i Ni2 jona pokazuju prosečne ΔO_h vrednosti od $6,8^\circ$ i $7,0^\circ$, navedenim redosledom (gde je ΔO_h prosečno odstupanje 12 oktaedarskih uglova od idealnog 90°).

Molekulska struktura dinuklearnog kompleksa je dodatno stabilizovana preko intramolekulskih $\pi \cdots \pi$ interakcija između hinolinskih prstenova, (**Tabela 10a**). Intramolekulske i intermolekulske $\pi \cdots \pi$ interakcije između hinolinskih prstenova koje su uočene u kristalnoj strukturi ispitivanog kompleksa obuhvataju tri različita tipa: (1) aren–aren tip kontakta (A''–B''), (2) aren–piridin tip kontakta (A''–B', A'–B'' i A''–A') i (3) piridin–piridin tip kontakta (A'–A'). Pored toga, u kristalnoj strukturi dinuklearnog kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ takođe su uočene i interakcije C–H $\cdots\pi$ (hinolinski prsten) tipa, (**Tabela 10b**). U **Tabeli 10c** dati su geometrijski parametri vodoničnih veza. U kristalnoj strukturi molekula vode ima ulogu dvostrukog donora (prema N7 i N14 na $x, 3/2-y, -1/2+z$). Na ovaj način simetrijski ekvivalentni molekuli vode posreduju u spajanju molekula dinuklearnog kompleksa u beskonačan lanac koji se prostire paralelno sa c kristalografskom osom. Susjedni lanci su povezani preko $\pi \cdots \pi$ interakcija piridin–piridin i aren–piridin tipa i interakcija tipa C–H $\cdots\pi$ (hinolinski prsten), (**Slika 17**).



Slika 17. Dijagram pakovanja dinuklearnog kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

Tabela 10a. Geometrijski parametri koji opisuju $\pi\cdots\pi$ interakcije između hinolinskih prstenova.

Cg(I) ^a	Cg(J) ^a	Cg(I)–Cg(J) ^b (Å)	α^c (°)	β^d (°)	γ^e (°)	Simetrijski kod za prsten J
<i>intramolekulske</i>						
Cg(A'')	Cg(B'')	3,586(2)	9,7(1)	17,0	13,8	<i>x, y, z</i>
Cg(A'')	Cg(B')	4,555(2)	7,9(1)	47,1	41,1	<i>x, y, z</i>
Cg(A')	Cg(B'')	4,786(2)	10,8(1)	46,1	42,8	<i>x, y, z</i>
<i>intermolekulske</i>						
Cg(A')	Cg(A')	4,174(2)	0,0	35,3	35,3	<i>2-x, 2-y, 2-z</i>
Cg(A'')	Cg(A')	4,515(2)	2,7(1)	39,9	42,2	<i>2-x, 2-y, 2-z</i>

^a Oznake prstenova: (A') = C(1)–C(4),C(9),N(1); (A'') = C(4)–C(9); (B') = C(16)–C(19),C(24), N(5); (B'') = C(19)–C(24);

^bCg(I)–Cg(J) = rastojanje između centroida prstenova;

^c α = diedarski ugao između ravni (I) i (J);

^d β = ugao između Cg(I)–Cg(J) vektora i normale na ravan (I);

^e γ = ugao između Cg(I)–Cg(J) vektora i normale na ravan (J).

Tabela 10b. Geometrijski parametri koji opisuju intermolekulske C–H $\cdots\pi$ (hinolinski prsten) interakcije.

C–H	Cg(J)	H \cdots Cg (Å)	H \cdots (prsten J) ^a (Å)	C–H \cdots Cg (°)	γ^b (°)	Simetrijski kod za prsten J
C7–H7	Cg(B'')	2,95	2,88	128	12,4	<i>2-x, 1/2+y, 3/2-z</i>

^aNormalno rastojanje H od prstena J;

^b γ je ugao između H \cdots Cg i normale H \cdots (prsten J).

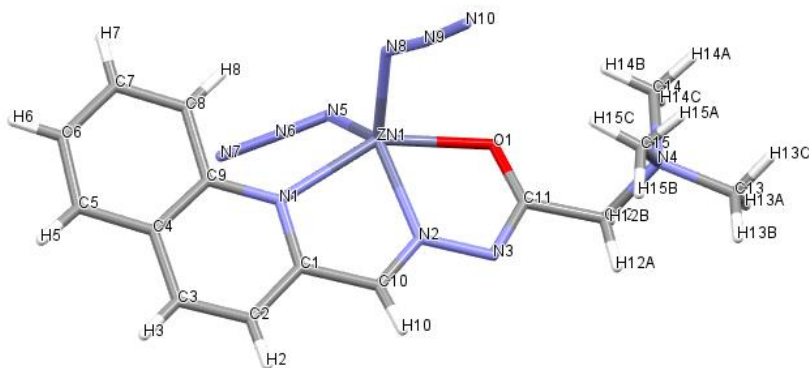
Tabela 10c. Geometrijski parametri vodoničnih veza.

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)	Simetrijski kod za A
O1W–H1WA ...N7	0,85	2,05	2,871(4)	163	
O1W–H1WB ...N14	0,85	2,16	2,914(9)	147	$x, 3/2-y, -1/2+z$

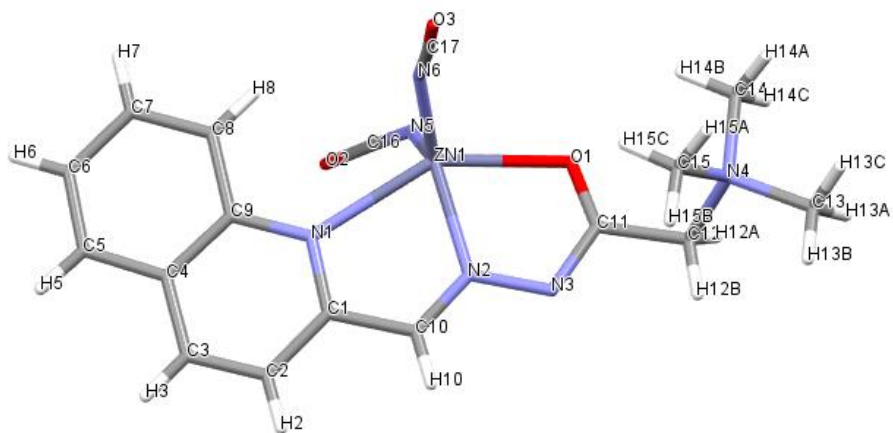
Kompleksi **2** i **3** su izostrukturalni. Rastojanje između metalnih centara kod kompleksa **3** je manje (3,281 Å) u odnosu na rastojanje kod kompleksa **2** (3,341 Å). Dužine Co–N veza u mostu nisu jednake (2,091(2) – 2,167(3) Å), metalni centri zajedno sa mosno koordinovanim azidima formiraju paralelogram. Rastojanja Ni–N u okviru koordinacionog paralelograma se nalaze u opsegu od 2,082(2) do 2,140(2). Oktaedarsko okruženje oko oba kobalt(II) centra je više deformisano nego u mononuklearnom kompleksu **1**, što se vidi iz ΔO_h vrednosti, koje iznose 8,9° i 8,6° za Co1 i Co2 centre. Dva planarna petočlana helatna prstena nastala koordinacijom liganda **L**⁻ za svaki metalni centar (Co1 i Co2) u kompleksu **2** pokazuju nešto veću devijaciju od sistema odgovarajućih helatnih prstenova u kompleksu **1** (0,13 i 0,14 Å vs. 0,04 Å). Veze Co–N_(imin) i Co–N_(hinolin) u kompleksu **2** su duže nego u kompleksu **1**, međutim zadržavaju isti trend i ukazuju na jaku koordinaciju iminskog atoma azota i slabu koordinaciju hinolinskog atoma azota. Veze Co–O i Co–N_(terminalni azidi) u kompleksu **2** su duže od onih u kompleksu **1**. Ugao N–N–Co u kompleksu **2** je sličan odgovarajućem uglu u kompleksu **1**. Terminalni i mosni azido ligandi u kompleksu **2** imaju asimetrične dužine veza slično kao i u kompleksu **1**. Dinuklearni kompleksi, [Co₂L₂(μ^{-1,1}-N₃)₂(N₃)₂].H₂O·CH₃OH i [Ni₂L₂(μ^{-1,1}-N₃)₂(N₃)₂].H₂O·CH₃OH, imaju gotovo iste M^{II}–N_{azido(end-on)}–M^{II} uglove u okviru M^{II}₂N_{2(azido(end-on))} koordinacionog paralelograma, ≈103° i ≈102°, navedenim redosledom. Pakovanje u kristalu kompleksa **2** je uporedivo sa onim u izostrukturalnom kompleksu [Ni₂L₂(μ^{-1,1}-N₃)₂(N₃)₂].H₂O·CH₃OH.

4.2.3. Kristalna struktura kompleksa $[ZnL(N_3)_2]$ (**4**) i $[ZnL(NCO)_2]$ (**5**)

Kompleksi **4** i **5** kristališu u istoj prostornoj grupi $P2_1/c$ sa skoro istim parametrima kristalne rešetke. Strukture kompleksa su prikazane na **Slikama 18** i **19**. Izabrane dužine veze i uglovi u kompleksima **4** i **5** su prikazani u **Tabeli 11**. Centralni jon cinka(II) je koordinovan sa tridentatnim ligandom **L** i sa dva N_3^- liganda u kompleksu **4** i dva NCO^- liganda u kompleksu **5**. Tridentatni ligand **L** je koordinovan za jon cinka(II) sa NNO skupom donorskih atoma, koji formiraju dva petočlana helatna prstena.



Slika 18. ORTEP dijagram kompleksa **4**.



Slika 19. ORTEP dijagram kompleksa 5.

Tabela 11. Odabrane dužine veza (Å) i uglovi (°) za komplekse **4** i **5**.

	4		5
Zn1–N1	2,298(4)	Zn1–N1	2,344(2)
Zn1–N2	2,049(3)	Zn1–N2	2,051(2)
Zn1–N5	1,975(4)	Zn1–N5	1,931(2)
Zn1–N8	1,982(5)	Zn1–N6	1,935(3)
Zn1–O1	2,204(3)	Zn1–O1	2,197(2)
N2–N3	1,369(4)	N2–N3	1,380(3)
N2–C9	1,265(5)	N2–C9	1,274(3)
O1–Zn1–N1	147,68(10)	O1–Zn1–N1	146,98(8)
O1–Zn1–N2	73,47(11)	O1–Zn1–N2	73,79(8)
O1–Zn1–N5	98,70(15)	O1–Zn1–N5	100,60(9)
O1–Zn1–N8	98,8(2)	O1–Zn1–N6	98,32(12)
N5–Zn1–N8	111,9(2)	N5–Zn1–N6	117,64(13)
N5–N6–N7	176,3(4)	N5–C15–O2	178,2(4)
N8–N9–N10	173,0(8)	N6–C16–O3	176,4(5)

Strukturni parametar τ se koristi za opisivanje stepena trigonalnosti pentakoordinovanih kompleksa. Vrednost τ je definisana jednačinom $\tau = (\beta - \alpha) / 60$, gde je β najveći ugao oko metalnog centra, a α drugi najveći ugao; τ je 0 za pravilnu kvadratno-piramidalnu geometriju i 1 za pravilnu trigonalno-bipiramidalnu geometriju [60]. Vrednosti parametra τ za komplekse **4** i **5** od 0,31 i 0,34, redom ukazuju na to da se Zn(II) jon nalazi u kvadratno-piramidalnom okruženju. U kompleksima **4** i **5**, Zn(II) jon se nalazi na rastojanju (ρ) $\rho = 0,6165(5)$ i $0,6462(4)$ Å u odnosu na ravan koju definišu četiri atoma liganada (N1, N2, N5 i O1) (Tabela 12). Ugaoni strukturni parametri (τ) izračunati za komplekse **4** i **5** su upoređeni sa parametrima dobijenim za strukturno slične pentakoordinovane Zn(II) komplekse sa Šifovim bazama **Tabela 12**. U kompleksima **8–13** [61-65], Šifove baze su koordinovane za Zn(II) preko NNO seta donorskih atoma, tako da

formiraju dva petočlana helatna prstena. Preostala dva koordinaciona mesta zauzimaju monodentatni ligandi (Cl^- , Br^- ili DMSO). Svi razmatrani pentakoordinovani Zn(II) kompleksi poseduju deformisanu kvadratno-piramidalnu geometriju, što se može zaključiti na osnovu vrednosti τ parametara koji se nalaze u opsegu od 0,13 do 0,40. Najveća trigonalna distorzija od kvadratno-piramidalne geometrije je uočena kod kompleksa **8** [61] u kome dva koordinaciona mesta zauzimaju Cl^- anjoni. Za ovaj kompleks vrednost parametra τ je 0,40. Najmanji parametar τ 0,13 je izračunat za kompleks **13** [64] kod kojeg se dva Cl^- anjona takođe nalaze u koordinacionoj sferi. U kompleksima **4,5,8–13**, najveći bazalni ugao (β), $\text{N}_{\text{heteroaromatični}}-\text{Zn}-\text{O}_{\text{amid}}$ nalazi se u opsegu od 143,18(9) do 149,56(7)°, dok sledeći najveći ugao (α), $\text{N}_{\text{imin}}-\text{Zn}-\text{X}$ ($\text{X} =$ monodentatni ligand) pokriva opseg od 123,36(5) do 135,35(8)°.

Tabela 12. Strukturni parametri pentakoordinovanih Zn(II) kompleksa.

Kompleks	β (°)	α (°)	τ	ρ (Å)	Reference
[ZnL(N ₃) ₂] (4)	147,68(10)	129,4(2)	0,31	0,6165(5)	[10]
[ZnL(NCO) ₂] (5)	146,98(8)	126,41(10)	0,34	0,6462(4)	[10]
[Zn(L ²)Cl ₂]·0.5H ₂ O ^a (8)	147,07(6)	123,36(5)	0,40	0,6453(3)	[61]
[Zn(L ³)Cl ₂] ^b (9)	146,03(7)	126,09(5)	0,33	0,6715(2)	[62]
[Zn(L ⁴)Br ₂] ^c (10)	146,06(9)	129,81(8)	0,27	0,6677(4)	[63]
[Zn(L ⁵)Cl(DMSO)] ^d (11)	149,56(7)	134,73(6)	0,25	0,5025(3)	[64]
[Zn(L ⁶)Cl ₂] ^e (12)	144,88(7)	133,36(6)	0,19	0,6438(3)	[65]
[Zn(L ⁷)Cl ₂] ^f (13)	143,18(9)	135,35(8)	0,13	0,6503(4)	[64]

^aL² = 2-hidroksiimino-*N'*-[1-(2-piridil)etiliden]propanhidrazid;

^bL³ = (*E*)-4-(dimetilamino)-*N'*-(piridin-2-ilmetilen)benzohidrazid;

^cL⁴ = di-2-piridil keton *N*⁴-fenil-3-semikarbazon;

^dL⁵ = 2-formilpiridin-*para*-nitro-fenil hidrazon;

^eL⁶ = 2-formilpiridin izonikotinoil hidrazon;

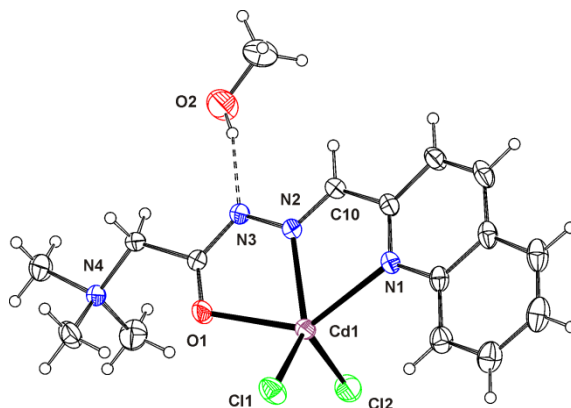
^fL⁷ = 2-formilpiridin-*para*-hloro-fenil hidrazon.

U kristalnim strukturama kompleksa **4** i **5** hinolinski prstenovi su uključeni u intermolekulske $\pi \cdots \pi$ interakcije oko centra inverzije na položaju $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$. Rastojanje između centroida piridinskih fragmenata je 3,381(2) i 3,420(2) Å, sa pomeranjem (*slippage*) od 0,553 i 0,655 Å, za komplekse **4** i **5**. Centroidi piridinskih i arenskih fragmenata nalaze se na rastojanju od 4,089(3) i 3,980(2) Å u kompleksima **4** i **5**.

4.2.4. Kristalna struktura kompleksa [CdLCl₂]-CH₃OH (**6**)

Molekulska struktura kompleksa **6** je prikazana na **Slici 20**. U kompleksu **6**, Cd1 je pentakoordinovan sa tridentatnim ligandom **L** i dva Cl⁻ liganda (Cl1 i Cl2). Ligand **L** je koordinovan za Cd1 u cviter-jonskoj formi preko NNO seta donorskih atoma pri čemu se formiraju dva kondenzovana petočlana helatna prstena. Diedarski ugao od približno 11,1°

između dva petočlana helatna prstena spojena kompleksiranjem preko Cd1–N2 veze pokazuje da je metal-ligand sistem nekoplanaran. Koordinacioni poliedar koji se formira oko Cd1 je nepravilnog oblika sa veoma savijenim *trans* uglovima N2–Cd1–Cl1 (138,03(7)°) i N1–Cd1–O1 (135,68(7)°). *Cis* uglovi van bazalne ravni se nalaze u opsegu od 97,40(7) do 116,85(3)°, dok se *cis* uglovi u ravni nalaze u opsegu od 67,46(7) do 106,32(6)°. Najmanje vrednosti 67,46(7)° i 70,31(8)° su uočene za uglove N2–Cd1–O1 i N1–Cd1–N2. Molekul rastvarača koji je donor vodonika je uključen u izolovanu intermolekulsku vodoničnu vezu sa deprotonovanim amidnim atomom azota kao akceptorom (Slika 20, Tabela 13).



Slika 20. ORTEP dijagram kompleksa **6** (termalni elipsoidi su prikazani sa 30% verovatnoće).

Tabela 13. Vodonične veze u strukturi kompleksa **6**.

D – H ... A	$d(D - H)/$ Å	$d(H \cdots A)/$ Å	$d(D \cdots A)/$ Å	$\angle(DHA)/^\circ$	Sim. kod na (A)
O2–H2O...N3	0,84(2)	2,04(2)	2,864(4)	167(5)	-1+x, y, z

Kao što je već pomenuto za opisivanje stepena trigonalne distorzije kvadratno piramidalne geometrije može se upotrebiti parametar τ definisan izrazom $\tau = (\beta - \alpha)/60$ [60] (*vide supra*). Vrednost τ od 0,04 u kompleksu **6**, ukazuje na to da je koordinaciona geometrija oko Cd1 4,0 % trigonalno deformisana kvadratna-piramida. Cd1 je pomeren van ravni koju formiraju četiri atoma liganada (N1, N2, O1 i Cl1) za rastojanje ρ od 0,7024(2) Å. Aksijalna Cd1–Cl2 veza je nešto duža od ekvatorijalne Cd1–Cl1 veze (2,466(1) u odnosu na 2,424(2) Å). Ostale dužine metal-ligand veza opadaju navedenim u redosledom: Cd–N_{heteroaromatični} (2,408(2) Å) > Cd–O_{amid} (2,375(2) Å) > Cd–N_{imin} (2,278(2) Å). Ugaoni strukturni

parametar (τ) kompleksa **6** je upoređen sa parametrima strukturno sličnih Cd(II) kompleksa sa hidrazonskim ligandima (**Tabela 14**).

Tabela 14. Strukturni parametri pentakoordinovanih Cd(II) kompleksa.

Kompleks	β (°)	α (°)	τ	ρ (Å)	Reference
[CdLCl ₂] \cdot CH ₃ OH (6)	138,03(7)	135,68(7)	0,04	0,7024(2)	[11]
[Cd(L ²)I ₂] ^a (14)	134,17(11)	132,24(8)	0,03	0,7701(3)	[66]
[Cd(L ³)Cl ₂] ^b (15)	133,61(10)	130,69(9)	0,05	0,7684(3)	[67]
[Cd(L ⁴)Br ₂] ^c (16)	135,1(2)	132,04(10)	0,05	0,0359(4)	[68]
[Cd(L ⁴)Cl ₂] ^c (17)	133,90(6)	129,49(6)	0,07	0,7691(2)	[68]
[Cd(L ⁵)I ₂] ^d (18)	138,93(7)	132,20(10)	0,11	0,7638(3)	[69]
[Cd(L ⁶)Br ₂] ^e (19)	134,55(8)	127,09(6)	0,12	0,8459(3)	[70]

^aL² = 5-metil-1-(piridin-2-il)-*N*'-[piridin-2-ilmetiliden]pirazol-3-karbohidrazid;

^bL³ = hidrazon *N,N,O*-di-2-piridil ketone tiofen-2-karboksilne kiseline;

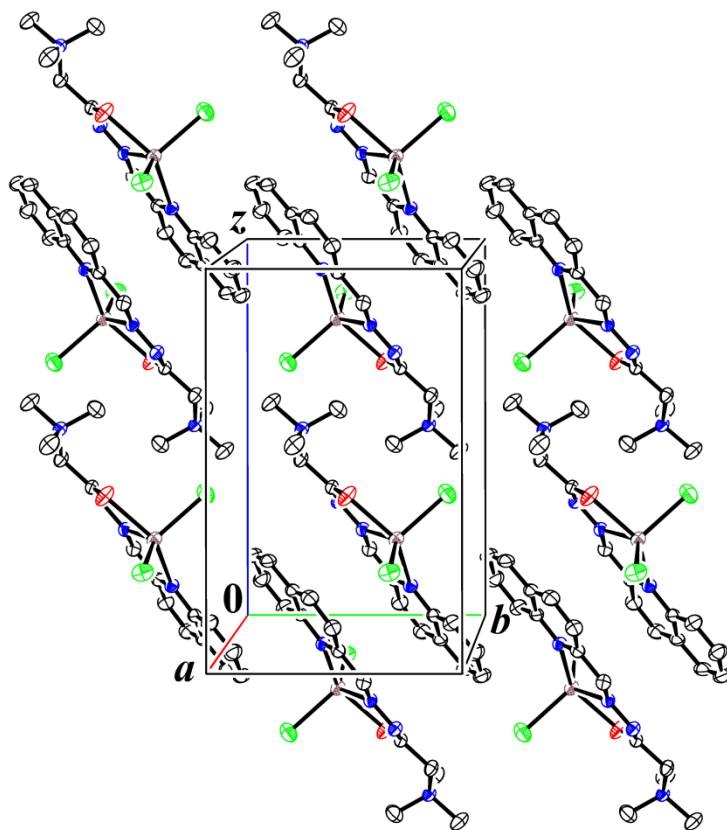
^cL⁴ = di-2-piridil keton benzoilhidrazon;

^dL⁵ = 1'-metil-2'-(2''-piridilmetilen)-hidrazino-1-metil karbohidrazid;

^eL⁶ = metil-2-piridil keton pikolinoil hidrazon.

Vrednosti τ za komplekse prikazane u **Tabeli 14** se nalaze u opsegu od 0,03 do 0,12 i odgovaraju trigonalno deformisanim kvadratno-piramidalnim geometrijama. Joni Cd(II) u ovim kompleksima su pomereni od bazalne ravni ka apikalnim ligandima za rastojanje ρ ($\rho = 0,0359(4)$ – $0,8459(3)$ Å). Ugaoni strukturni parametar τ prethodno analiziranih Zn(II) kompleksa sa hidrazonskim ligandima nalazi se u opsegu od 0,13 do 0,40 [10], tako da i ovi kompleksi imaju geometrije trigonalno deformisane kvadratne-piramide. Međutim, deformacija kod Zn(II) kompleksa je veća od deformacije Cd(II) kompleksa, što se može uočiti poređenjem τ vrednosti datih u **Tabelama 12 i 14**.

U kristalima **6** molekuli kompleksa su povezani duž pravca *b*-ose preko $\pi \cdots \pi$ interakcija između susednih hinolinskih prstenova (**Slika 21, Tabela 15**).



Slika 21. Pakovanje u strukturi **6** pokazuje $\pi\cdots\pi$ interakcije duž b -ose.
 Perspektiva normalna na pravac [100].

Tabela 15. Parametri intermolekulskih $\pi \cdots \pi$ interakcija za kompleks **6**.

Cg(I) ^a	Cg(J) ^a	Cg(I) –Cg(J) ^b (Å)	α^c (°)	β^d (°)	γ^e (°)	Klizanje ^f (Å)	Sim. kod za (J)
Cg(1)	Cg(1)	3,870(3)	0	28,3	28,3	1,833	2–x, 1–y, 2–z
Cg(1)	Cg(2)	5,239(4)	0,99(14)	49,2	50,0		2–x, 1–y, 2–z
Cg(2)	Cg(2)	3,508(3)	0	17,1	17,1	1,029	2–x, –y, 2–z
Cg(1)	Cg(2)	3,674(3)	0,99(14)	23,7	24,4		2–x, –y, 2–z

^aOznake aromatičnih prstenova: (1) = N(1),C(1)–C(4),C(9); (2) = C(4)–C(9).

^bCg(I) –Cg(J) = rastojanje između centroida prstena (Å).

^c α = Diedarski ugao između ravni (I) i (J) (°).

^d β = Ugao između Cg(I)–Cg(J) vektora i normale na ravan (I) (°).

^e γ = Ugao između Cg(I) –Cg(J) vektora i normale na ravan (J) (°).

^fKlizanje („Slippage“) =Rastojanje između Cg(I) i normalne projekcije Cg(J) na prsten I (Å).

4.3 Magnetna merenja

4.3.1. Magnetna svojstva kompleksa [CoHL(N₃)₃] (**1**)

Rezultati magnetnih merenja su prikazani na **Slici 22**, kao temperaturna zavisnost χT i inverzne magnetne susceptibilnosti ($1/\chi$) po molu kompleksa Co(II). Dijamagnetizam uzorka ($\chi_d = -207 \times 10^{-6}$ emu/moleOe) i temperaturno nezavisni paramagnetizam Co(II) jona (450×10^{-6} emu/moleOe) izračunati su na osnovu Paskalovih konstanti [58]. Može se uočiti da između 50 i 300 K, vrednost χT ostaje gotovo konstantna i iznosi 0,34 emuK/moleOe, i bliska je vrednosti koja potiče samo od spina za $S = 1/2$ Co(II) jon (0,374 emuK/moleOe). Snižavanjem temperature na 5 K, vrednost χT naglo opada do 0,28 emuK/moleOe. Takođe, inverzna magnetna susceptibilnost, u istom temperaturnom opsegu, je u skladu sa Curie-Weiss-ovim zakonom ($\chi = C/(T - \theta)$) sa Curie-ovom konstantom $C = 0,34$ emu/molOe ($\mu = 1,65 \mu_B$), kao i malom Weiss-ovom konstantom od +4,7 K.

Dobijeni rezultati pokazuju da je Co(II) katjon u nisko-spinskom stanju sa $t_{2g}^6 e_g^1$ ($S = 1/2$) konfiguracijom. Iako su Co(II) kompleksi uglavnom visoko-spinski, poznato je i nekoliko primera koji imaju nisko-spinsku konfiguraciju [71–75]. Ova konfiguracija se može očekivati samo ako je prisutno dovoljno jako ligandno polje koje dovodi do 2E stanja ($t_{2g}^6 e_g^1$ konfiguracija) umesto 2G stanja ($t_{2g}^4 e_g^3$ konfiguracija). U kompleksu **1** oktaedarsko okruženje Co(II) se sastoji od dva atoma azota (N1 i N2) i jednog atoma kiseonika (O1) iz tridentatnog **HL** liganda i tri atoma azota (N5, N8, N11) iz tri različita azido liganda meridionalno raspoređena. Meridionalni oktaedarski Co(II) kompleksi, poput kompleksa **1**, su uglavnom nisko-spinski [76,77]. Nisko-spinski oktaedarski Co(II) kompleksi pokazuju najmanje magnetne momente, sa malim orbitalnim doprinosom, koji odgovaraju samo spinskoj vrednosti za $S = 1/2$ [78], što je u saglasnosti sa izmerenim magnetnim momentom za kompleks **1**.

Magnetni momenti oktaedarskih nisko-spinskih Co(II) kompleksa su dati u **Tabeli 16**.

Tabela 16. Magnetni momenti oktaedarskih nisko-spinskih Co(II) kompleksa.

Kompleks	Magnetni moment (BM)	Reference
$[\text{CoL}^{11}](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	1,98	[79]
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-\text{b}}$	1,88	[80]
$[\text{Co}(\text{L}^{12})_3](\text{ClO}_4)_2^{\text{c}}$	1,92	[80]
$[\text{CoL}^{13}(\text{H}_2\text{O})_2]^{\text{d}}$	1,85	[81]
$[\text{CoL}^{14}]^{\text{e}}$	1,88	[82]
$\text{K}_2\text{Ba}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{\text{f}}$	1,88	[78]
$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{\text{g}}$	1,81	[78]
$[\text{Co}(\text{L}^{15})](\text{L}^{16})_2^{\text{h}}$	1,81	[71]
$[\text{Co}(\text{L}^{17})_2](\text{BF}_4)_2^{\text{i}}$	1,78	[71]
$[\text{Co}(\text{L}^{18})_3]^{2+\text{j}}$	1,98	[80]

^aL¹¹ – 30-očlana makrociklična Šifova baza;

^cL¹² – diarsin;

^dcL¹³ – tetradentatni makrociklični bis-bipiridil (pirfirin);

^eL¹⁴ – ditiaalkil supstituisani aril azo-oksimski ligand;

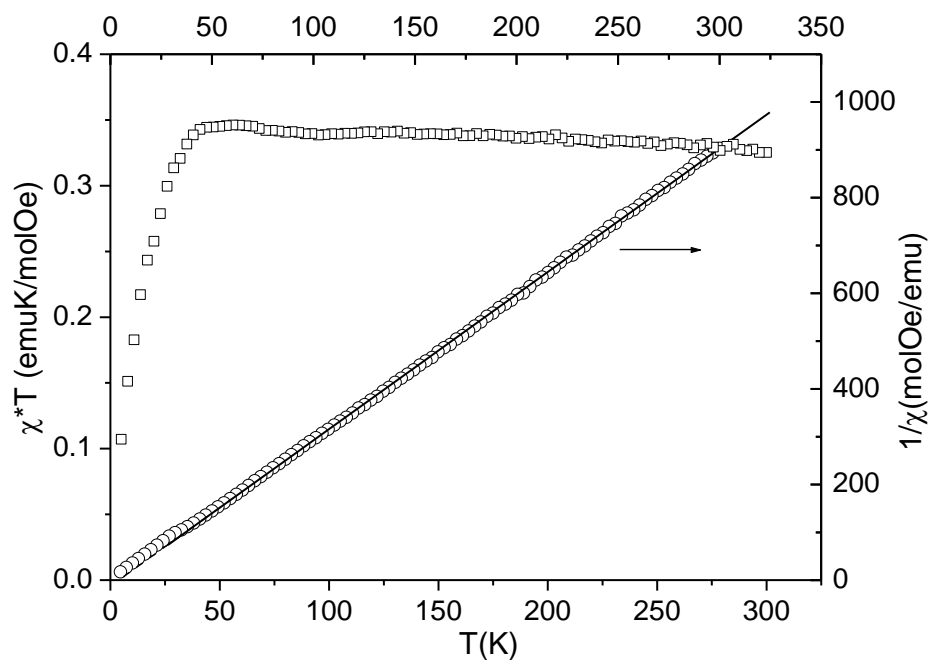
^hL¹⁵ – heksatia-18-kruna-6;

^hL¹⁶ – pikrat;

ⁱL¹⁷ – tritianonan;

^jL¹⁸ – 2-(arilazo)piridin

Vrednosti magnetnih momenata oktaedarskih nisko-spinskih Co(II) kompleksa koje su veće od onih za spin jednog nesporenog elektrona (1,73 BM) mogu se pripisati orbitalnom doprinosu [82].



Slika 22. Temperaturna zavisnost χT i inverzne magnetne susceptibilnosti ($1/\chi$) po molu kompleksa **1**. Puna linija je fitovanje u Curie-Weiss-ov zakon.

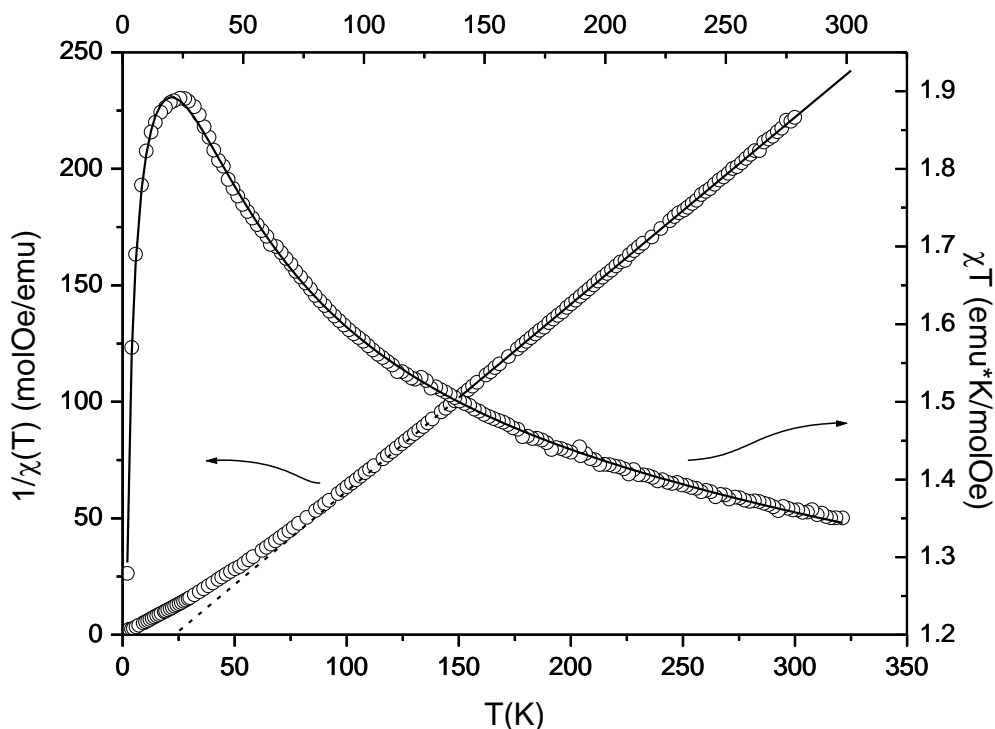
4.3.2. Magnetna svojstva kompleksa $[Ni_2L_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ (3)

Rezultati magnetnih merenja kompleksa **3** su prikazani na **Slici 23**, kao i temperaturna zavisnost χT i inverzne magnetne susceptibilnosti ($1/\chi$) po molu kompleksa Ni(II). Može se uočiti linearnost inverzne magnetne susceptibilnosti iznad 150 K. Inverzna magnetna susceptibilnost, za $T > 150$ K prema Curie-Weiss-ovim zakonom ($\chi = C/(T - \theta)$) ima Curie-ovu konstantu od $C = 1,25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Efektivni magnetni momenat $\mu_{\text{eff}} = 3,16 \mu_B$, dobijen iz Curie-ve konstante C , nešto je veći od vrednosti koja potiče samo od spina Ni(II) jona ($\mu_{\text{eff}} = 2,82 \mu_B$), ali je uporediv sa literaturnim podacima gde je Ni(II) jon u oktaedarskom okruženju [83,84]. Primećuje se da se prilikom hlađenja vrednost za χT povećava i pokazuje maksimum na oko 23 K (1,89 emu K/mol), to ujedno ukazuje na prisustvo dominantnih feromagnetnih interakcija. Daljim hlađenjem na 2K vrednost se smanjuje na 1,28 emu K/mol. Ovo smanjenje može biti rezultat intramolekulskih antiferomagnetnih interakcija.

Kako bi se procenile konstante kuplovanja, korišćena je jednačina (4) [85]:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B(T-\delta)} \left(\frac{\exp(2J/k_B T) + 5\exp(6J/k_B T)}{1 + 3\exp(2J/k_B T) + 5\exp(6J/k_B T)} \right) + N\alpha. \quad (4)$$

U ovoj jednačini J predstavlja integral izmene za dva spina Ni(II) ($S = 1$), $N\alpha$ predstavlja temperaturno nezavisan paramagnetizam, a δ je efektivna Weiss-ova konstanta koja pokazuje interdimersku interakciju. Metodom najmanjih kvadrata dobijene su vrednosti za sledeće parametre: $J = +12,0(2)$ K, $g = 2,3(1)$, $\delta = -0,8(5)$ K i $N\alpha = 382 \cdot 10^{-6}$ emu/mol. R vrednost definisana je kao $R = \sum [\chi_{\text{obs}} - \chi_{\text{calc}}]^2 / \sum [\chi_{\text{obs}}]^2$ i iznosi $3,2 \cdot 10^{-6}$. Pozitivna vrednost za J vrednost ukazuje na intra-imersko feromagnetno kuplovanje. Negativna vrednost za δ pokazuje interdimerske antiferomagnetne interakcije koje dovode do smanjenja χT ispod 20K.



Slika 23. Temperaturna zavisnost χT i inverzne magnetne susceptibilnosti ($1/\chi$) po molu kompleksa **3**. Puna linija je fitovanje u Curie-Weiss-ov zakon.

Literaturni podaci ukazuju na to da dinuklearni kompleksi Ni(II) premošćeni azidima pokazuju različito magnetno ponašanje u zavisnosti od $M \cdots M$ rastojanja, $M-X$ dužine veze, $M-X-M$ i $X-M-X$ uglova, diedralnih uglova između ravni koje sadrže jone metala i tipa premošćavanja (EE ili EO) [3]. U većini slučajeva antiferomagnetno [86–88] kuplovanje je posledica EE koordinacije mosnog liganda, dok je EO način koordinacije uzrokuje feromagnetno kuplovanje elektrona sa metalnih centara [36,90].

U kompleksu **3** prisutan je EO način koordinacije, što ukazuje da je kompleks feromagnetik. Jako važan uticaj na intenzitet kuplovanja imaju [91]: strukturni parametri (**Tabela 16**), mosni ugao $M-N-M$ (102°), rastojanje $M-N$ ($2,1 \text{ \AA}$) i $Ni \cdots Ni$ rastojanje ($3,281 \text{ \AA}$).

Vrednost J za kompleks **3** uporediva je sa literaturnim podacima koji se odnose na slične dinuklearne komplekse koji poseduju dva $\mu_{-1,1}$ -azido mosta (**Tabela 16**). Na primer: $[\text{Ni}_2(\text{L}^{19})(\text{HL}^{19})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]\text{ClO}_4$ ($\text{HL}^{19} = N,N\text{-bis}(2\text{-metilpiridil})\text{-}3,5\text{-dimetil-}2\text{-}$

hidroksibenzilamin) sa $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$,240 Å, $\text{N-Ni-N} \sim 98^\circ$, $J = 12,26 \text{ cm}^{-1}$, $\delta = -0,42 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,31$ [97] i $[\text{Ni}(\text{terpy})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sa $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 3,276 Å, N-Ni-N 101,3°, $J = 20,1 \text{ cm}^{-1}$ [93].

4.3.3. Poređenje strukturnih i magnetnih parametara di($\mu_{-1,1}$ -azido)nikl(II) kompleksa

U **Tabeli 17** prikazani su strukturni parametri koji su u korelaciji sa strukturno sličnim feromagnetnim di($\mu_{-1,1}$ -azido)nikl(II) kompleksima [36, 94–96, 97–103. 5]. U dobijenom oktaedarskom dinuklearnom kompleksu Ni (II) azido ligandi se koordinuju kao mosni i kao terminalni ligandi. Tridentatni helatni ligandi su u svim slučajevima, osim kod $[\text{Ni}_2(\text{L}^{20})(\text{N}_3)_4]$ [97] and $[\text{Ni}(\text{L}^{32})(\text{N}_3)_4]$ [103], gde se ligandi L^{20} , L^{32} ponašaju kao bidentatni/tridentatni. Ispitivani kompleks **3** ima nešto kraće $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ rastojanje u poređenju sa ostalim kompleksima iz **Tabele 17**. Ovo se može pripisati ligandu **HLCl** i njegovoj di-tridentatnoj koordinacionoj funkciji.

Tabela 17. Strukturni i magnetni parametri sličnih bi(μ -1,1-azido) mosnih Ni(II) kompleksa.

Kompleks	Ni–N _{azido(end-on)} –Ni (°) (srednja vrednost)	Ni···Ni (Å)	Ni–N _{azido(end-on)} (Å)	N _{azido(terminalni)} –Ni–N _{azido(end-on)} –Ni(°)	<i>J</i> (cm ⁻¹)	Ref.
[Ni ₂ L ₂ (μ -1,1-N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH (3)	102,11(7); 102,01(8) (102,06)	3,281	2,085(2); 2,140(2)	-21,4(5), -179,82(9), -179,07(9), - 19,6(6)	+12,0(2)	[9]
[Ni ₂ (L ²)(N ₃) ₄] ^a (2')	98,36(8); 97,66(9) (98,01)	3,155	2,061(2); 2,061(2); 2,108(2); 2,130(2)	3,5(7); 159,1(1), 10,0(7); 160,0(1)	+21,8	[97]
[Ni ₂ (L ³) ₂ (N ₃) ₄] ^b (3')	99,7(4)	3,191(4)	2,086(8); 2,088(9)	93,4(3); -89,7(3)	+34,2	[98]
[Ni ₂ (L ⁴) ₂ (N ₃) ₄] ^c (4')	101,3(1); 100,0(1) (100,65); 97,6(1)	3,296, 3,221	2,085(2); 2,117(2); 2,184(2); 2,176(2); 2,180(2); 2,101(2)	102,9(1); -100,8(1), -82,6(1); 78,9(1), 87,6(1); -89,8(1)	+22,7	[98]
[Ni ₂ (L ⁵) ₂ (N ₃) ₄]·CH ₃ OH ^d (5')	103,3; 100,3 (101,79)	3,395, 3,333	2,155(3); 2,142(3); 2,174(3); 2,200(3)	96,3(2); -92,9(2), 92,7(1); -91,4(1)	+1,91	[95]
[Ni ₂ (L ⁶) ₂ (N ₃) ₄]·H ₂ O ^e (6')	98,7(2), 98,5(2) (98,6)	3,190(1)	2,075(4); 2,080(4); 2,132(4); 2,131(4)	21,0(2); 165,9(2); 161,2(2); -9,5(9)	+28,32	[99]
[Ni ₂ (L ⁷) ₂ (N ₃) ₄]·1,5H ₂ O ^f (7')	103,9(1)	3,3522(7)	2,138(3); 2,120(3)	-83,8(1); 90,7(1)	+51,0(2)	[36]
[Ni ₂ (L ⁸) ₂ (N ₃) ₄] ^g (8')	102,2(2); 101,0(2) (101,6)	3,297(1)	2,109(5); 2,163(6); 2,128(6); 2,107(5)	20,0(2); -177,0(3); -11,0(3); 179,5(3)	+36,3	[100]

$[\text{Ni}_2(\text{L}^9)_2 (\text{N}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{h}}$	(9')	101,6(1)	3,274(1)	2,039(3); 2,184(3)	-179,8(2); 2,0(1)	+22,8	[94]
$[\text{Ni}_2(\text{L}^{10})_2 (\text{N}_3)_4]^{\text{i}}$	(10')	103,7(1)	3,448(1)	2,217(4); 2,169(4)	-178,4(2); 8,9(9)	+23,35	[101]
$[\text{Ni}_2(\text{L}^{11})_2 (\text{N}_3)_4]^{\text{j}}$	(11')	98,98(5)	3,2362(3)	2,1598(12); 2,0964(12)	89,57(5); -87,57(5)	+18,61	[96]
$[\text{Ni}_2(\text{L}^{12})_2 (\text{N}_3)_4]^{\text{k}}$	(12')	98,36(9)	3,2394(4)	2,192(2); 2,087(2)	89,2(1); -89,4(1)	+31,87	[96]
$[\text{Ni}_2(\text{L}^{13})_2 (\text{N}_3)_4]^{\text{l}}$	(13')	100,73	3,2511(6)	2,136(3); 2,085(3)	179,0(1); -7,0(1)	+33,73	[102]
$[\text{Ni}_2(\text{L}^{14}) (\text{N}_3)_4]^{\text{m}}$	(14')	101,7(2); 101,1(2) (101,4)	3,330(1)	2,152(6); 2,150(6); 2,144(6); 2,159(6)	-177,5(3); 1,0(2), -177,2(3); 3,0(2)	+20,96	[103]

^aL² = kondenzacioni proizvod 2-benzoil piridina i trietilentetramina;

^bL³ = *N,N*-di(2-piridilmetil)amin;

^cL⁴ = *N*-(2-piridilmethyl)-*N',N'*-dietiletendiamin;

^dL⁵ = *N,N*-dimetil-*N'*-(pirid-2-ilmetil)-etilendiamini;

^eL⁶ = 2-[(2-hidrokdipropilimino)metil]fenol;

^fL⁷ = bis(2-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)etil)amin;

^gL⁸ = *N'*-(2-piridin-2-iletetil)piridin-2-karbaldimin;

^hL⁹ = 2,2':6',2''-terpiridin;

ⁱL¹⁰ = metilbis-(3-aminopropil)amin;

^jL¹¹ = *N,N*-dietil-*N'*-((3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)metil)etan-1,2-diamin;

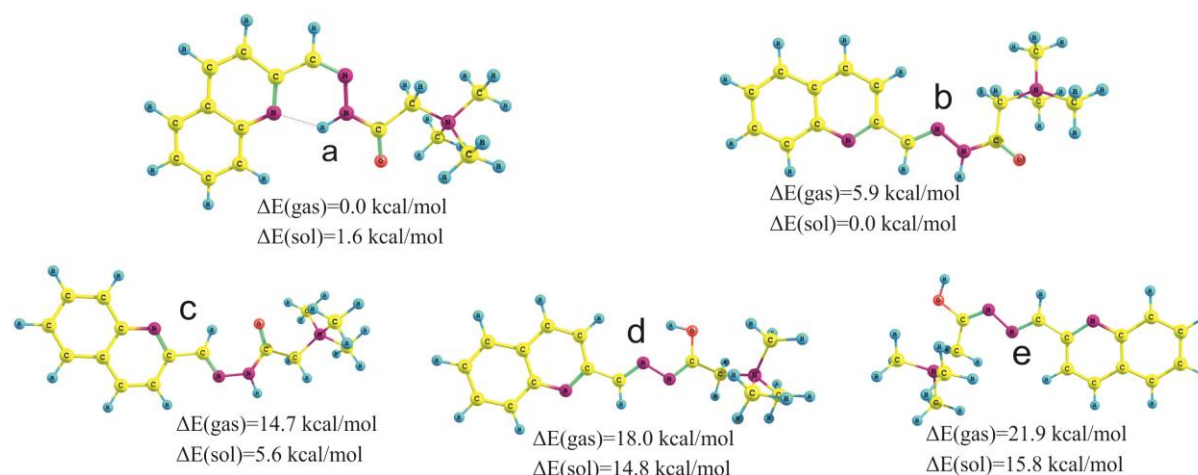
^kL¹² = *N*-((1*H*-pirazol-1-il)metil)-*N',N'*-dietiletan-1,2-diamin;

^lL¹³ = 1-metil-2-[o-(tiometil)fenilazo]imidazol;

^mL¹⁴ = dobijen u reakciji 2-benzoilpiridina sa *N,N'*-bis-(3-aminopropil)etilendiaminom.

4.4. Teorijski proračuni za ligand (HLCl)

Izomerija **HLCl** liganda podrazumeva *E* i *Z* izomere koji se odnose na azometinsku grupu, zatim keto-enolne tautomere (hidrazon i α -oksazin) i rotamere (*syn* i *anti*). Kvantno-hemijski proračuni upotrebljeni su za geometrijsku optimizaciju i određivanje ukupne energije mogućih izomera **HLCl**, kako bi se ostvario bolji uvid u razlike njihove stabilnosti (**Slika 24**).



Slika 24. Relativna stabilnost ΔE (kcal mol⁻¹) izomera **HLCl** optimizovanih u vakuumu i metanolu.

U gasnoj fazi, kao i u metanolnom medijumu rotameri hidrazonskog tautomera **HLCl** (strukture **a–c**) su stabilniji (>14kcal/mol) od α -oksiazina (strukture **d, e**). Globalni minimum u vakuumu je hidrazonski izomer **a**, stabilizovan intramolekulskom NH \cdots N vodoničnom vezom između hidrazonskog fragmenta i atoma azota na cikličnom hinolinskom prstenu, pri čemu je izomer **b** nestabilniji za 5,9 kcal/mol. Primenom metanolnog matriksa rotamer **b** postaje stabilniji za 1,6 kcal/mol od roamera **a**. Izomer **c** je znatno nestabilniji u vakuumu, kao i u metanolnom matriksu. Ovi rezultati potvrđeni su ¹H NMR spektrom **HLCl** u metanolu, pri čemu su dobijena dva seta signala za **a** i **b** izomere sa molarnim odnosom 1 : 4.

4.5. Teorijski proračuni za komplekse [CoHL(N₃)₃] (1) i [Co₂L₂(μ-1,1-N₃)₂(N₃)₂]·H₂O·CH₃OH (2)

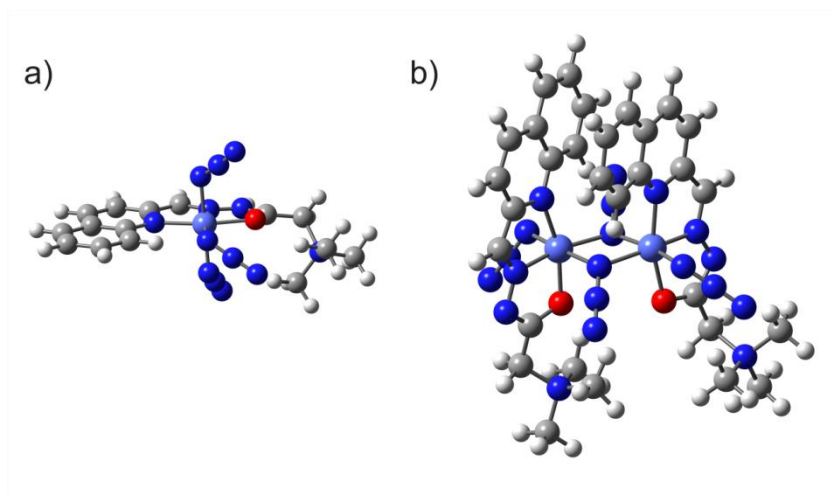
Geometrije osnovnog stanja za komplekse **1** i **2** su izračunate u gasnoj fazi, počevši od koordinata atoma dobijenih iz kristalnih struktura. Funkcional B3LYP se pokazao kao dobar teorijski pristup za proračune geometrija sličnih sistema [104, 105]. Zbog toga je funkcional B3LYP i bazis set 6-31G korišćen za optimizaciju geometrije. Eksperimentalne i izračunate vrednosti dužina veza i uglova u kompleksima **1** i **2** date u **Tabeli 18** su u saglasnosti. Geometrije osnovnog stanja Co(II) kompleksa su prikazane na **Slici 25**.

Tabela 18. Eksperimentalne i izračunate dužine veza (Å) i uglovi (°) u kompleksima **1** i **2**.

Kompleks	1		2		
Rastojanje, Å			Rastojanje, Å		
Co1–N8	1,958 ^a	1,967 ^b	Co2–N6	2,062 ^a	1,880 ^b
Co1–O1	1,917 ^a	1,972 ^b	Co2–O2	2,170 ^a	1,998 ^b
Co1–Co2	–	–		3,341 ^a	3,127 ^b
Ugao, °			Ugao, °		
<i>Trans</i>			<i>Trans</i>		
N5–Co1–N11	178,76 ^a	178,55 ^b	N15–Co2–N5	164,59 ^a	167,65 ^b
<i>Cis</i>			<i>Cis</i>		
N1–Co1–N2	82,11 ^a	82,22 ^b	N5–Co2–N6	75,00 ^a	78,00 ^b
N1–Co1–N5	89,97 ^a	87,94 ^b	N5–Co2–N12	87,84 ^a	89,25 ^b
N1–Co1–N11	88,94 ^a	91,83 ^b	N15–Co2–N18	76,80 ^a	77,73 ^b
N2–Co1–O1	81,61 ^a	81,94 ^b	O2–Co2–N6	73,52 ^a	81,30 ^b
N2–Co1–N5	95,25 ^a	90,99 ^b	O2–Co2–N12	89,20 ^a	89,20 ^b
N2–Co1–N11	85,17 ^a	87,56 ^b	Co1–N18–Co2	103,40 ^a	102,16 ^b

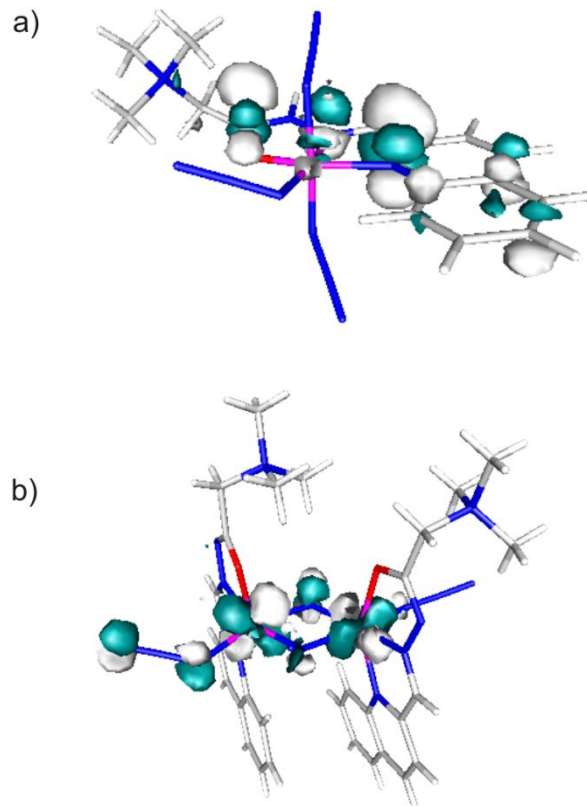
^a Podaci dobijeni iz kristalne strukture;

^b Podaci dobijeni iz struktura optimizovanih DFT/B3LYP/6-31G



Slika 25. Optimizovane geometrije a) kompleks **1** i b) kompleks **2**.

Magnetno aktivne jednostruko popunjene molekulske orbitale (SOMOs) kompleksa **1** i **2** su prikazane na **Slici 26**. Izračunata spinska gustina ukazuje na π antivezivanje između 3d orbitala kobalta i azotovih atoma liganada. Izračunata vrednost za feromagnetni tip interakcija izmene u kompleksu **2** je u saglasnosti sa eksperimentalnim podacima dobijenim za slične heksa-kordinovane dinuklearne komplekse koji su premošćeni sa dva $\mu_{1,1}$ -N₃ liganda [9,106,107,4]. Za svaki metalni centar u dinuklearnom kompleksu **2** postoje dve SOMOs $d_{x^2-y^2}$ atomske orbitale koje leže u bazalnoj ravni, koju definišu četiri donorska atoma azota, i d_{xz} orbitale orijentisane duž aksijalne prave definisane hinolinskim atomom azota i karbonilnim atomom kiseonika. Atomska orbitala $d_{x^2-y^2}$ je više delokalizovana ka ligandima, uključujući mosne atome azota azida. Zbog ortogonalnosti SOMO orbitala i njihovog malog preklapanja dolazi do feromagnetnog tipa interakcija između paramagnetnih centara ($J = 53 \text{ cm}^{-1}$).



Slika 26. Magnetne orbitale kompleksa **1** (a) i **2** (b).

Fukui funkcije su primenjene u cilju izučavanja molekulske reaktivnosti kobaltovih kompleksa. Na osnovu Parr-ove i Yang-ove teorije [108–111], mesta sa najvećim vrednostima Fukui funkcija $f(r)$ su najreaktivnija. Fukui $f(r)$ funkcija je definisana kao promena elektronske gustine uslovljena promenom broja elektrona (jednačina 5), gde je $\rho(r)$ ukupna elektronska gustina molekula, N je broj elektrona i $v(r)$ je spoljašnji potencijal koji potiče od jezgra. Kondenzovana Fukui funkcija ukazuje na reaktivnost jedinjenja prema nukleofilnom ili elektrofilnom napadu (jednačine 6 i 7), gde su q_N , q_{N-1} i q_{N+1} parcijalna naelektrisanja atoma A u neutralnom, anjonskom i katjonskom obliku.

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (5)$$

$$f_A^+ = q_N^A - q_{N+1}^A \quad (6)$$

$$f_A^- = q_{N-1}^A - q_N^A \quad (7)$$

Parcijalna atomska naelektrisanja ispitivanih jedinjenja su izračunata pomoću NBO metode za geometriju osnovnog stanja u gasnoj fazi. Najveće vrednosti Fukui funkcija su date u **Tabeli 19**. Vrednost f^- ukazuje na reaktivnost prema elektrofilnom napadu, dok je f^+ mera reaktivnosti prema nukleofilnom napadu.

Tabela 19. Odabrane najveće vrednosti kondenzovanih Fukui funkcija (f^+ i f^-) za komplekse **1** i **2**, dobijene na osnovu DFT / NBO naelektrisanja iz jednačina (6) i (7).

Kompleks / atom		Co1	N13	N11	N10	N7
1	f^+	0,090	0,120	0,040	0,099	0,100
	f^-	0,079	0,437	0,519	0,008	0,013
2		Co1	N11	N9	N20	N17
	f^+	0,175	0,026	0,026	0,110	0,128
		0,278				
	f^-	0,079	0,477	0,477	0,007	0,010
		0,094				

Za kompleks **1**, najveća vrednost f^+ funkcije je na N13 i N7, i ukazuje da su ovi atomi mesta najpodložnija nukleofilnom napadu (obeležavanje atoma je kao na **Slici 13**).

Za kompleks **2**, najreaktivnija mesta za nukleofilni napad su Co, N20 i N17 atomi mosnih azido grupa. Ovakva reaktivnost može biti odgovorna za raskidanje veza između dva metalna jona. Ovo je u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima, jer je mononuklearni kompleks **1** dobijen kao glavni proizvod reakcije (obeležavanje atoma kao na **Slici 14**).

Tabela 20. DFT izračunati g tenzori za kompleks **1**.

Jedinjenje	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	g_{iso}^*
1 (B3LYP)	1,994	1,995	2,000	1,997
1 (BP86)	1,993	1,998	2,000	1,998

$$*g_{iso} = (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})/3$$

DFT izračunate g-vrednosti za Co(II) kompleks **1** date su u **Tabeli 20**. Ovi rezultati su u skladu sa literaturnim podacima za nisko-spinske oktaedarske Co(II) komplekse [69,114].

4.6. Teorijski proračuni za kompleks $[Ni_2L_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ (**3**)

Elektronska interakcija izmene u dinuklearnom kompleksu **3** modelovana je primenom „broken symmetry“ metode (DFT-BS). U **Tabeli 21** su navedene J vrednosti dobijene pimenom formula (Ruiz(3), Yamaguchi (1) i Noodleman (2)) i različitih hibridnih funkcionala. Izracunate vrednosti za HS (maksimalan broj nesparenih elektrona) i LS (maksimalan broj sparenih elektrona) stanja, kao i ostali proračuni prikazani su u **Tabeli 22**.

Tabela 21. Vrednosti za J_{calc} , (cm^{-1}) izračunate pomoću različitih DFT funkcionala i formulama (1)–(3)

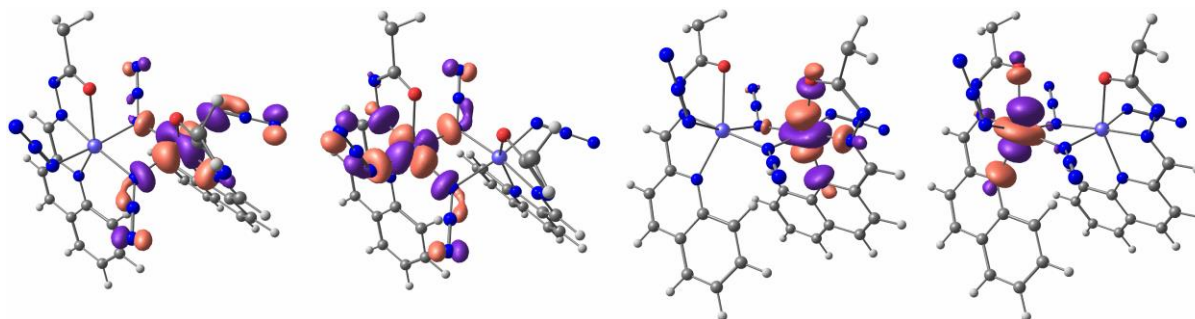
DFT funkcional	J_{calc} , cm^{-1}		
	Ruiz, (3)	Yamaguchi, (1)	Noodleman, (2)
B3LYP	27,3	40,9	40,9
B3LYP*	20,5	30,8	30,8
PBE0	29,3	43,9	44,0
TPSSh	25,3	37,9	37,9

Tabela 22. Ukupna energija (E , a.u.), relativna energija (ΔE , kcal mol⁻¹) i očekivane vrednosti za „spin-squared“ ($\langle S^2 \rangle$) operator za HS i BS stanja (visoko spinsko i „broken symmetry“) za kompleks **3**, izračunati su DFT metodom različitih funkcionala.

Funkcional	Spinsko stanje	S	E , a.u.	ΔE , kcal/mol	S^2
B3LYP	HS	2	-5427,396931		6,020
	BS	0	-5427,396188	0,47	2,015
B3LYP*	HS	2	-5405,442710		6,020
	BS	0	-5405,442149	0,35	2,016
PBE0	HS	2	-5424,064214		6,022
	BS	0	-5424,063412	0,50	2,016
TPSSh	HS	2	-5427,496460		6,023
	BS	0	-5427,495768	0,43	2,019

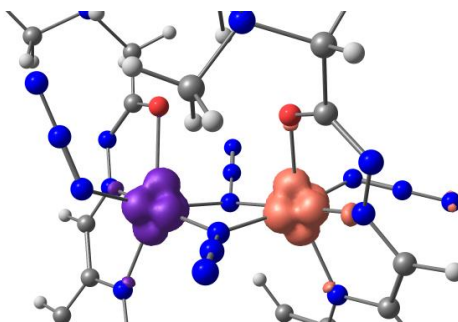
U svim razmatranim slučajevima za kompleks **3** predviđen je feromagnetni tip interakcije izmene. Dobijeni rezultati sugerišu na to da Yamaguchi i formula spinske projekcije daju približno iste vrednosti koje ukazuju na prenaplašenu jačinu kuplovanja, dok su vrednosti dobijene Ruiz -ovom formulom u dobroj saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim rezultatom. Svi DFT funkcionali daju približne rezultate, pri čemu su J vrednosti najpribližnije eksperimentalnim, dobijene modifikovanim hibridnim funkcionalom B3LYP*. Ovaj funkcional pokazao se kao jako dobar za računanje energija spinskih stanja [114, 115].

Jon Ni(II) sa d-elektronskom konfiguracijom, u oktaedarskom ligandnom okruženju je okarakterisan spinskim multiplicitetom $S = 1$. Oblici četiri lokalizovane magnetno aktivne orbitale okupirane su jednim elektronom (SOMOs) (**Slika 27**). Svaki metalni centar poseduje po dve SOMOs orbitale, koje su dominantno $d_{x^2-y^2}$ i d_z^2 atomske orbitale, pri čemu prva leži u ravni koju definišu četiri donorska atoma azota, a druga po aksijalnoj osi kojoj odgovara hinolinski donorski atom azota i karbonilni atom kiseonika.



Slika 27. Oblik lokalizovanih magnetno aktivnih SOMOs orbitala kompleksa **3** (sivo-ugljenik; plavo-azot; crveno-kiseonik, ljubičasto-nikal; zbog bolje preglednosti trimetilamonijum grupa je uklonjena, veličina konture je $0,04 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$).

Prve dve orbitale su više delokalizovane na ligande, uključujući i azidne azotove atome u mostu. Druge dve su lokalizovane na *d* atomske orbitale i aksijalne donorske atome, a navedena razlika je prikazana u integralu preklapanja koji iznosi $-0,0305$ za prvi par i samo $0,0067$ za drugi. Slabije preklapanje SOMOs orbitala rezultuje većom podelom gustina α i β spina u formi „broken symmetry“, i razlog je za feromagnetski tip interakcije između paramagnetskih centara (**Slika 28, Tabela 23**).



Slika 28. Spinska elektronska gustina BS za kompleks **3** (roze i ljubičasta površina – α i β spina, veličina konture je $0,02 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$)

Tabela 23. Mulliken spinska populacija (ρ) i ukupno naelektrisanje (q) atoma koji se izmenjuju fragmentom (B3LYP*/6-311G(d,p)) za visoko spinsko (HS) i niskospinsko stanje (BS)

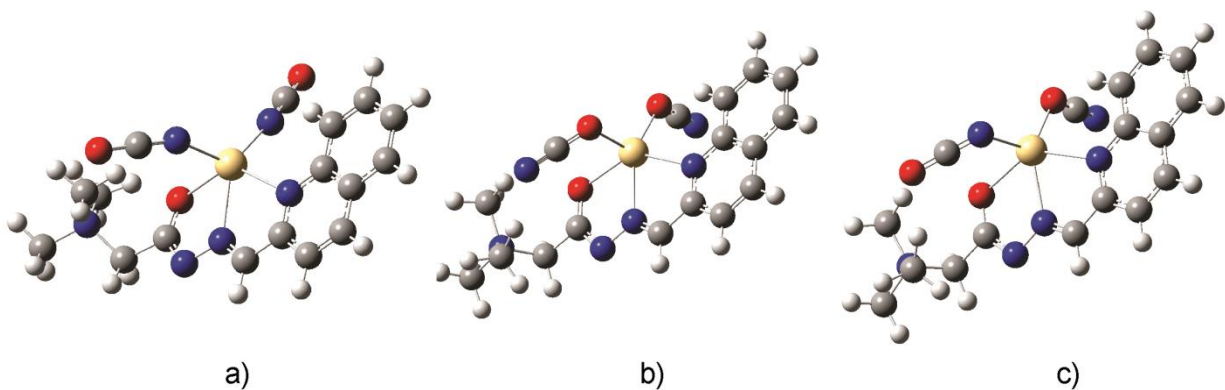
Spin state	Ni1A		Ni1B		N1Z		N4Z	
	ρ	q	ρ	q	ρ	q	ρ	q
HS	1,629/1,360		1,653/1,372		0,025/−0,764		0,015/−0,726	
BS	1,633/1,361		−1,656/1,372		−0,012/−0,764		0,000/−0,725	

Jasno se može videti da je spinska elektronska gustina lokalizovana na metalnim centrima sa zanemarljivim udelom delokalizacije na donorske atome organskog liganda u blizini. Veoma mala elektronska gustina nalazi se na N_3^- jonu iz mosta, čak i u tripletnom stanju (**Tabela 23**). Promena spinskog stanja visokog spina u nizak spin i obrnuto ima zanemarljiv uticaj na raspodelu naelektrisanja i dovodi samo do izmene znaka spinske populacije na Ni centrima. DFT-BS modelovanjem utvrđena je feromagnetna interakcija izmene u kompleksu **3**, kao i slabo preklapanje magnetno aktivnih SOMO metalnih centara i zanemarljiva količina delokalizacije na atome azota azida u mostu.

4.7. Teorijski proračuni za kompleks $[CdL(NCO)_2]$ (7)

Molekulske strukture $[CdL(NCO)_2]$ (Cd-1), $[CdL(OCN)_2]$ (Cd-2) i $[CdL(OCN)(NCO)]$ (Cd-3) su optimizovane i analizirane Teorijom funkcionala gustine (DFT). Početne geometrije ispitivanih kompleksa Cd(II) su generisane sa kompletno linearnim OCN^- i NCO^- ligandima. Struktura kompleksa $[CdLCl_2] \cdot CH_3OH$ određena rendgenskom strukturnom analizom služila je kao referentna struktura za tipične pentakoordinovane Cd(II) komplekse. Optimizacija je urađena na DFT/B3LYP/3-21G nivou teorije u gasnoj fazi, bez ikakvih ograničenja. Optimizovane geometrije su prikazane na **Slici 29**. Stabilnost vezivnih izomera Cd(II) kompleksa je poređena na osnovu njihovih relativnih energija: N–Cd–N koordinacija liganda OCN^- je najstabilnija forma, sledeći po stabilnosti je N–Cd–O izomer (ΔE 8,37 kcal/mol), dok je O–Cd–O izomer najnestabilniji (ΔE 14,55 kcal/mol). Odabrane dužine veza i uglovi optimizovanih struktura su dati u **Tabeli 24**.

Analiza Cd(II) kompleksa koji sadrže dva NCO^- liganda pretragom CCDC baze podataka [116] pokazuje da su u većini kompleksa metalni centri premošćeni sa NCO^- ligandima. Nađeno je samo šest mononuklearnih Cd(II) kompleksa koji imaju dva monodentatna NCO^- liganda. U svima njima NCO^- ligandi su koordinovani preko atoma azota.

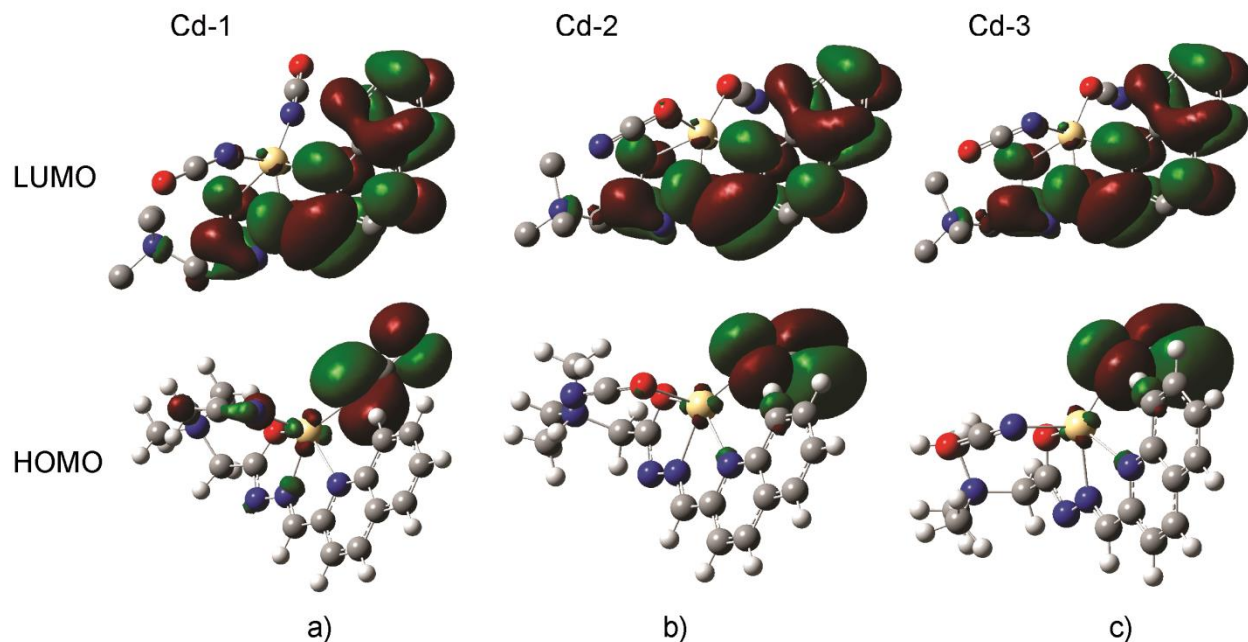


Slika 29. Optimizovane geometrije Cd(II) kompleksa sa NCO^- (a), OCN^- (b) i $\text{OCN}^-/\text{NCO}^-$ (c) ligandima.

Tabela 24. Odabrani uglovi i veze dobijeni DFT proračunima za Cd-1, Cd-2 i Cd-3 komplekse.

Kompleks	Cd-1	Cd-2	Cd-3
Rastojanje, Å			
Cd–NCO	2,150		2,197
Cd–OCN		2,170	2,150
Ugao, °			
Cd–N–C	155,5		
Cd–O–C		118,3	121,0
N–C–O	178,2	178,7	179,0
OCN–Cd–NCO	124,5		
OCN–Cd–OCN			118,6
NCO–Cd–OCN		114,2	

HOMO i LUMO orbitale Cd(II) kompleksa su prikazane na **Slici 30**. HOMO orbitale svih kompleksa su uglavnom delokalizovane na linearnoj grupi i metalnom centru, dok su LUMO orbitale delokalizovane na hinolinskom prstenu Šifove baze. Sklonost ka N-vezivanju u odnosu na O-vezivanje OCN⁻ liganda je uočena u ispitivanim izostrukturim Cd(II) kompleksima. π HOMO molekulske orbitale OCN⁻ i NCO⁻ su uglavnom N-karaktera u svim kompleksima, što objašnjava veliku energiju izomerizacije.



Slika 30. HOMO i LUMO orbitale Cd(II) kompleksa.

Uticaj NCO^- i OCN^- liganada na LUMO i HOMO je procenjen poređenjem energija graničnih molekularskih orbitala (E_{LUMO} , E_{HOMO}) i razlike u njihovim energijama (ΔE). Supstitucija NCO^- liganda OCN^- ligandom ima isti uticaj na energiju HOMO i LUMO nivoa (**Tabela 25**). Energije HOMO i LUMO orbitala su najveće za Cd-2 kompleks, ali ΔE se ne razlikuje mnogo od ΔE u Cd-1 kompleksu.

Tabela 25. Energija MO orbitala (eV).

	Cd-1	Cd-2	Cd-3
LUMO	-2,36	-2,59	-2,49
HOMO	-5,13	-5,35	-5,16
ΔE	2,77	2,76	2,67

5. Zaključak

U ovom radu opisana je sinteza i strukturna karakterizacija liganda (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorida (**HLCl**). Ligand je dobijen u kondenzacionoj reakciji 2-hinolinkarbaldehida i Žirarovog T reagensa u molskom odnosu 1 : 1. Strukturna karakterizacija urađena je na osnovu rezultata dobijenih elementalnom analizom, IC i NMR spektroskopijom. Sa dobijenim ligandom sintetisano je sedam kompleksa: dva dinuklearna $[\text{Co}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) i $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) i pet mononuklearnih $[\text{CoHL}(\text{N}_3)_3]$ (**1**), $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (**4**), $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (**5**), $[\text{CdLCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**6**) i $[\text{CdL}(\text{NCO})_2]$ (**7**). Kompleksi **1**, **3**, **4**, **5**, **6** i **7** su okarakterisani elementalnom analizom i spektroskopskim metodama (IC spektroskopijom kompleksi **1**, **3**, **4**, **5**, **6** i **7** i NMR spektroskopijom kompleksi **4**, **5**, **6** i **7**). Struktura kompleksa dobijenih u formi monokristala (kompleksi **1-6**) određena je rendgenskom strukturnom analizom, i za komplekse sa paramagnetnim jonima metala (kompleksi **1-3**) urađena su magnetna merenja. Za tumačenje magnetnih osobina kompleksa **2** i **3** upotrebljeni su DFT proračuni. DFT proračuni su takođe upotrebljeni i za predviđanje geometrije kompleksa **7**.

Mononuklearni kompleks Co(II) (**1**) je dobijen kao glavni proizvod u reakciji kondenzacionog proizvoda 2-hinolinkarbaldehida i Žirarovog T reagensa (**HLCl**) sa $\text{Co}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i NaN_3 u molskom odnosu 1 : 1 : 4 u smeši metanol/acetonitril (1 : 1 V/V). Kao sporedni proizvod dobijen je dinuklearni Co(II) kompleks (**2**). Oktaedarski Co(II) kompleks (**1**) sa tri meridionalna azido liganda je nisko-spinski sa magnetim momentom vrlo bliskim vrednosti koja potiče samo od spina $S=1/2$. Oktaedarsko okruženje oko svakog od dva Co(II) centra u kompleksu **2** se sastoji od NNO koordinovanog deprotonovanog hidrazonskog liganda, jednog monodentatno koordinovanog azido liganda i dva mosna azido liganda.

Dinuklearni kompleks Ni(II) (**3**) dobijen je u reakciji kondenzacionog proizvoda 2-hinolinkarbaldehida i Žirarovog T reagensa (**HLCl**) sa $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i NaN_3 u molskom odnosu 1 : 1 : 4 u metanolu. Na osnovu rendgenske strukturne analize utvrđeno je da se svaki Ni(II) jon koordinuje preko NNO seta atoma hidrazonskog liganda u cviter-jonskoj formi i tri azido liganda (N_3^-) od čega su dva mosna i jedan terminalni, pri čemu se formira distorgovani

oktaedar. Pri tridentatnoj koordinaciji liganda sa Ni(II) jonom dolazi do formiranja dva petočlana helatna prstena. Utvrđeno je da je molekulska struktura dinuklearnog kompleksa stabilizovana pomoću intramolekulskih $\pi \cdots \pi$ interakcija između hinolinskih prstenova. Molekul vode u kristalnoj strukturi ima ulogu dvostrukog donora, i posreduje u spajanju molekula dinuklearnog kompleksa u beskonačni lanac paralelan sa *c* kristalografskom osom. Susjedni lanci su povezani preko intermolekulskih interakcija $\pi \cdots \pi$ i C–H $\cdots\pi$ (hinolinski prsten). Rezultati magnetnih merenja, nedvosmisleno ukazuju da je kompleks feromagnetik. Vrednost *J* za Ni(II) uporediva je sa literaturnim podacima koji se odnose na slične dinuklearne komplekse koji poseduju dva μ -1,1-azido mosta. Rezultati magnetnih merenja su u saglasnosti sa teorijskim proračunima.

Kompleks Zn(II) (**4**) dobijen je u reakciji kondenzacionog proizvoda 2-hinolinkarbaldehida i Žirarovog T reagensa (**HLCl**) sa Zn(BF₄)₂·6H₂O i NaN₃ u molskom odnosu 1 : 1 : 2 u metanolu. U reakciji **HLCl** sa Zn(BF₄)₂·6H₂O i NaOCN u molarnom odnosu 1 : 1 : 4 u metanolu dobijen je kompleks **5**. U kompleksima Zn(II) centralni metalni jon je koordinovan sa tridentatnim hidrazonskim ligandom **HLCl** u deprotonovanoj cviter-jonskoj formi preko hinolinskog atoma azota, azometinskog atoma azota i karbonilnog atoma kiseonika, dok monodentatni pseudohalogenidi (azid ili cijanat) zauzimaju preostala dva koordinaciona mesta. Kod oba kompleksa Zn(II) se oko centralnog metalnog jona formira kvadratno–piramidalno okruženje.

Kompleks Cd(II) (**6**) je dobijen u reakciji **HLCl** sa Cd(NO₃)₂·4H₂O i NaN₃ u molskom odnosu 1 : 1 : 2 u metanolu. Prisustvo viška N₃[–] dovodi do deprotonovanja liganda **HLCl**, dok se Cl[–] koji potiče iz liganda **HLCl** koordinuje za Cd(II). U reakciji **HLCl** sa Cd(NO₃)₂·4H₂O i NaOCN u molskom odnosu 1 : 1 : 4 u metanolu, bazni OCN[–] olakšava deprotonovanje liganda **HLCl** i koordinuje se za Cd(II) pri čemu nastaje kompleks **7**. U kompleksima **6** i **7** koordinaciono okruženje oko Cd(II) čine deprotonovani hidrazonski ligand koordinovan preko NNO seta donorskih atoma i dva monodentata na preostalim koordinacionim mestima. S obzirom na to da struktura kompleksa **7** nije određena rendgenskom strukturnom analizom, urađeni su DFT proračuni da bi se dobio uvid u način koordinacije ambidentnog OCN[–] liganda. Rezultati su pokazali da je izomer sa N–Cd–N koordinacijom OCN[–] najstabilniji, sledeći po stabilnosti je N–Cd–O izomer (ΔE 8,37 kcal/mol), dok je najnestabilniji O–Cd–O izomer (ΔE 14,55 kcal/mol).

6. Reference

1. A. Escuer, G. Aromí, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 4721–4736.
2. J. L. Burmeister, *Coord.Chem. Rev.* **1990**, 105, 77–133.
3. J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 1027–1068.
4. a) L. -Y. Wang, B. Zhao, C.-X. Zhang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5804–5806. b) M.G. Sommer, R. Marx, D. Schweinfurth, Y. Reckemmer, P. Neugebauer, M. van der Meer, S. Hohloch, S. Demeshko, F. Meyer, J. van Slageren, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 402–413. c) H.-Z. Kou, S. Hishiya, O. Sato, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2396–2406. d) S.-Q. Bai, E.-Q. Gao, Z. He, C.-J. Fang, C.-H. Yan, *New J. Chem.* 2005, **29**, 935–941. e) U. Ray, B. Chand, G. Mostafa, J. Cheng, T.-H. Lu, C. Sinha, *Polyhedron* **2003**, 22, 2587–2594. f) J. Yuan, W.-B. Shi, H.-Z. Kou, *Transition Met. Chem.* **2015**, 40, 807–811.
5. a) E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11122–11129. b) F.F. de Biani, E. Ruiz, J. Cano, J.J. Novoa, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3221–3229.
6. S. Pal, P. Sengupta, S. Ghosh, G. Mukherjee, G. Mostafa, *J. Coord. Chem.* **2002**, 55, 271–280.
7. M. Wriedt, C. Näther. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1115–1122.
8. M. Č. Romanović, M. R. Milenković, A. Pevec, I. Turel, V. Spasojević, S. Grubišić, D. Radanović, K. Anđelković, B. Čobeljić *Polyhedron* **2017**, 139, 142 – 147.
9. M.Č. Romanović, B.R. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, V. Spasojević, A.A. Tsaturyan, I.N. Shcherbakov, K.K. Anđelković, M. Milenković, D. Radanović, M.R. Milenković, *Polyhedron* **2017**, 128, 30–37.
10. M.Č. Romanović, B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, K. Anđelković, M. Milenković, D. Radanović, S. Belošević, M.R. Milenković, *J. Coord. Chem.* **2017**, 70, 2425 – 2435.
11. M. Č. Romanović, B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, S. Grubišić, D. Radanović, K. Anđelković, M. Milenković, M. R. Milenkovića, *J. Coord. Chem* **2017**, 70, 3702 – 3714

12. N. Filipović, T. Todorović, R. Marković, A. Marinković, S. Tufegđić, D. Gođevac, K. Anđelković, *Trans. Met. Chem.* **2010**, 35, 765–772.
13. N. Filipović, H. Borrmann, T. Todorović, M. Borna, V. Spasojević, D. Sladić, I. Novaković, K. Anđelković, *Inorg. Chim. Acta.*, **2009**, 362, 1996–2003.
14. B. Čobeljić, B. Warzajtis, U. Rychlewska, D. Radanović, V. Spasojević, D. Sladić, R. Eshkourfu, K. Anđelković, *J. Coord. Chem.* **2012**, 65, 655–667.
15. T. Todorović, A. Bacchi, N. Juranić, D. Sladić, G. Pelizzi, T. Božić, N. Filipović, K. Anđelković, *Polyhedron* **2007**, 26, 3428–3436.
16. I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr.* **2002**, Sect. B58, 389–397.
17. T. Todorović, A. Bacchi, D. Sladić, N. Todorović, T. Božić, D. Radanović, N. Filipović, G. Pelizzi, K. Anđelković, *Inorg. Chim. Acta.*, **2009**, 362, 3813–3820.
18. M. Mohan, Manmohan, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1982**, 12, 761–784.
19. A. Kamel, *Talanta.* **2015**, 144, 1085–1090.
20. X. Fan, J. Donga, R. Mina, Y. Chenc, X. Yia, J. Zhoua, S. Zhangab, *J. Coord. Chem.* **2013**, 66, 4268–4279.
21. S. Zhang, J. Dong, X. Fan, Y. Chen, J. Zhou, *J. Coord. Chem.* **2012**, 65, 3098–3110.
22. G.F. de Sousa, V.M. Deflon, E. Niquet., *Transition Met. Chem.* **2003**, 28, 74–78.
23. S. Naskar, M. Corbella, A.J. Blake, S.K. Chattopadhyay., *Dalton Trans.* **2007**, 11, 1150–1159.
24. Lj. S. Vojinović-Ješić, S. B. Novaković, V. M. Leovac, V. I. Češljević, *J. Serb. Chem. Soc.* **2012**, 77, 1129–1155.
25. Z. Ansari-Asl, T. Sedaghat, A. Tarassoli, H. Motamedi, E. Hoveizi, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2017**, 192, 538–543.
26. S. J. Azhari, S. Salah, R. S. Farag, M. M. Mostafa, *Spectrochim. Acta.* **2015**, Part A **136**, 1903–1911.
27. D. Y. Q. Wong, J. Y. Lau, W. H. Ang, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 6104–6111.
28. T. Sedaghat, A. Tarassoli, Z. Ansari-Asl, H. Motamedi, *J. Coord. Chem.* **2013**, 66, 2549–2557.

29. S. I. Al-Saeedi, A.-N. M.A. Alaghaz, R. A. Ammar, *J. Mol. Struct.* **2016**, 1111, 201–213.
30. S. Salah, Z. H. Abd El-Wahab, R. S. Farag, M. M. Mostafa, *Spectrochim. Acta.* **2014**, Part A **124**, 579–587.
31. K. Adaila, M. Milenković, A. Bacchi, G. Cantoni, M. Swart, M. Gruden-Pavlović, M. Milenković, B. Čobeljić, T. Todorović, K. Anđelković, *J. Coord. Chem.* **2014**, 67, 3633–3648.
32. R.A. de Souza, A. Stevanato, O. Treu-Filho, A.V.G. Netto, A.E. Mauro, E.E. Castellano, I.Z. Carlos, F.R. Pavan, C.Q.F. Leite., *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 4863–4868.
33. M. Milenković, A. Pevec, I. Turel, M. Milenković, B. Čobeljić, D. Sladić, N. Krstić, K. Anđelković., *J. Coord. Chem.* **2015**, 68, 2858–2870.
34. F.A. Mautner, C. Berger, M.J. Dartez, Q.L. Nguyen, J. Favreau, S.S. Massoud., *Polyhedron.* **2014**, 69, 48–54.
35. M. Das, S. Chatterjee, S. Chattopadhyay., *Polyhedron* **2014**, 68, 205–211.
36. S.S. Massoud, F.R. Louka, Y.K. Obaid, R. Vicente, J. Ribas, Roland C. Fischer, F.A. Mautner., *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3968–3978.
37. M. Nandy, S. Shit, E. Garribba, C.J. Gómez-García, S. Mitra., *Polyhedron.* **2015**, 102, 137–146.
38. Oxford Diffraction, CrysAlis PRO, Oxford Diffraction Ltd., Yarnton, England, **2009**.
39. Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 279, 307–326.
40. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343–350.
41. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
42. A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **2009**, Sect D65, 148–155.
43. I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, *Acta Crystallogr B.* **2002**, 58(T45), 389–397.
44. L. J. Farrugia., *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849–854.
45. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P.

Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski and D.J. Fox, Gaussian 09 (Revision D.01), Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009

46. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.

47. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **1988**, 37, 785–789.

48. W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261.

49. V. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner, T.L. Windus, *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 1223–1229.

50. E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1.

51. F. Neese, Orca an ab initio, DFT and Semiempirical Electronic Structure Package, Version 2.8, Revision 15, Max-Planck-Institute für Bioanorganische Chemie, Mulheim, Germany, **2009**.

52. L. Noodleman, C.Y. Peng, D.A. Case, J.M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 199–244.

53. a) L. Noodleman, D.A. Case, A. Aizman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1001–1005. b) L. Noodleman, J.G. Norman, J.H. Osborne, A. Aizman, D.A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3418–3426. c) L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737–5743.

54. a) T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshika, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 223–230. b) K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, *Applied Quantum Chemistry* (Ed.: V. H. Smith), Reidel, Dordrecht, **1986**, 155.

55. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edn, Wiley-Interscience, New York, 1986, 283.

56. J.A. Kargol, R.W. Creceley, J.L. Burmeister., *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2532–2535.

57. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81–122.
58. D. Schweinfurth, M.G. Sommer, M. Atanasov, S. Demeshko, S. Hohloch, F. Meyer, F. Neese, B. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1993–2005.
59. M.A.S. Goher, F.A. Mautner, *Transition Met. Chem.* **1999**, 24, 693–696.
60. A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G.C. Verschoor., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1, 1349–1356.
61. Y.S. Moroz, T.Yu. Sliva, K. Kulon, H. Kozłowski, I.O. Fritsky., *Acta Crystallogr. Sect. E.* **2008**, 64, m353.
62. M.N. Chaur., *Acta Crystallogr. Sect. E.* **2013**, 69, m27.
63. T.A. Reena, E.B. Seenaa, M.R. Prathapachandra Kurup. *Polyhedron* **2008**, 27, 3461–3466.
64. A.A.R. Despaigne, J.G. da Silva, A.C.M. do Carmo, F. Sives, O.E. Piro, E.E. Castellano, H. Beraldo., *Polyhedron.* **2009**, 28, 3797–3803.
65. L. Li, Y.Z. Zhang, E. Liu, C. Yang, J.A. Golen, A.L. Rheingold, G. Zhang., *J. Mol. Struct.* **2016**, 1110, 180–184.
66. K. Das, T. N. Mandal, S. Roy, S. Gupta, A. K. Barik, P. Mitra, A. L. Rheingold, S. K. Kar, *Polyhedron.* **2010**, 29, 2892–2899.
67. M. Bakir, M. A. W. Lawrence, M. Singh-Wilmot, *J. Coord. Chem.* **2007**, 60, 2385–2399.
68. D. Kuriakose, A. A. Aravindakshan, M. R. P. Kurup, *Polyhedron.* **2017**, 127, 84–96.
69. D. J. R. Brook, S. Fornell, J. E. Stevens, B. Noll, T. H. Koch, W. Eisefeld, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 562–567.
70. M. Akkurt, A. A. Khandar, M. N. Tahir, S. A. H. Yazdi, F. A. Afkhami, *Acta Crystallogr. Sect. E.* **2012**, 68, m842.
71. J.R. Hartman, E.J. Hintsa, S.R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1208–1214.
72. G.S. Wilson, D. D. Swanson, R.S. Glass, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3827–3829.
73. L.F. Warren, M.A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3340–3341.
74. R.C. Stoufer, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 6016–6019.
75. Y. Nishida, K. Ida, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, 38, 113–116.
76. a) J.K. Burdett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1978**, 21, 113–146; b) J.K. Burdett, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 212–219.

77. B.K. Santra, G.K. Lahiri, *J. Chem., Soc. Dalton Trans.* **1998**, 0, 139–145.
78. B.N. Figgis, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1959**, 0, 338–345.
79. M.G.B. Drew, M. McCann, S.M. Nelson, *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, 41, 213–219.
80. Y. Nishida, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 461–465.
81. E. Joliat, S. Schnidrig, B. Probst, C. Bachmann, B. Spingler, K.K. Baldrige, F. von Rohr, A. Schilling, R. Alberto, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1737–1745.
82. C. Basu, S. Chowdhury, S. Mukherjee, *Indian J. Chem.* **2006**, 45A, 1126–1130.
83. A.D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098–3100.
84. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785–789.
85. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.J. A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H. P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 03*, revision D.01, Gaussian Inc, Pittsburg, PA, **2003**.
86. S.-Q. Bai, C.-J. Fang, Z. He, E.-Q. Gao, C.-H. Yan, T.S.A. Hora, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13379–13387.
87. S.S. Massoud, F.A. Mautner, R. Vicente, A.A. Gallo, E. Ducasse, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 1091–1102.
88. M.-L. Bonnet, C. Aronica, G. Chastanet, G. Pilet, D. Luneau, C. Mathonière, R. Clérac, V. Robert, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1127–1133.

89. P. Mukherjee, M.G.B. Drew, C.J. Gómez-García, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5848–5860.
90. S.K. Dey, N. Mondal, M.S.E. Fallah, R. Vicente, A. Escuer, X. Solans, M. Font-Bardía, T. Matsushita, V. Gramlich, S. Mitra, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2427–2434.
91. L.K. Thompson, S.S. Tandon, *Comments Inorg. Chem.* **1996**, 18, 125–144.
92. S. Sarkar, A. Mondal, A. Banerjee, D. Chopra, J. Ribas, K.K. Rajak, *Polyhedron*. **2006**, 25, 2284–2288.
93. M.I. Arriortua, A.R. Cortes, L. Lezam, T. Rojo, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, 174, 263–269.
94. M.G. Barandika, R. Cortés, L. Lezama, M.K. Urtiaga, M.I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 0, 2971–2976.
95. H.-D. Bian, W. Gu, Q. Yu, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, P. Cheng, *Polyhedron*. **2005**, 24, 2002–2008.
96. A. Solanki, M. Monfort, S.B. Kumar, *J. Mol. Struct.* **2013**, 1050, 197–203.
97. S. Deoghoria, S. Sain, M. Soler, W.T. Wong, G. Christou, S.K. Bera, S.K. Chandra, *Polyhedron*. **2003**, 22, 257–262.
98. S. Sarkar, A. Mondal, M.S.E. Fallah, J. Ribas, D. Chopra, H. Stoeckli-Evans, K.K. Rajak, *Polyhedron*. **2006**, 25, 25–30.
99. S. Liang, Z. Liu, N. Liu, C. Liu, X. Di, J. Zhang, *J. Coord. Chem.* 63 (2010) 3441.
100. R. Cortés, J.I. Ruiz de Larramendi, L. Lezama, T. Rojo, K. Urtiaga, M.I. Arriortua, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2723–2728.
101. A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1793–1798.
102. S. Nandi, D. Bannerjee, J.-S. Wu, T.-H. Lu, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, J. Ribas, C. Sinha, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 3972–3981.
103. S. Sain, S. Bid, A. Usman, H.-K. Fun, G. Aromí, X. Solans, S.K. Chandra, *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, 358, 3362–3368.
104. P. Tyagi, M. Tyagi, S. Agrawal, S. Chandra, H. Ojha, M. Pathak, *Spectrochim. Acta*, **2017**, A171, 246–257.
105. C.J. Dhanaraj, J. Johnson, *J. Coord. Chem.* **2015**, 68, 2449–2469.
106. M.G.B. Drew, C.J. Harding, J. Nelson, *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, 246, 73–79.

107. S.Y. Zhang, B.W. Wang, N. Xu, W. Shi, S. Gao, P. Cheng, *Sci. China Chem.* **2012**, 55, 942–950.
108. R.G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049–4050.
109. W. Yang, R. G. Parr, R. Pucci, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 2862–2863.
110. K. Fukui, *Science*. **1982**, 218, 747–754.
111. W. Yang, W.J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5708–57011.
112. E. Vanlenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597–4610.
113. H. Elliott, B.J. Hathaway, A.C. Slade, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 669–677.
114. M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6928–6935.
115. V.I. Minkin, A.A. Starikova, A.G. Starikov, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 12103–12113.
116. F.H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **2002**, 58, 380–388.

7. Prilog

Slika P1. IC spektar liganda(*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorida

Slika P2. ^{13}C -NMR spektar liganda(*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorida

Slika P3. ^1H -NMR spektar liganda(*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorida

Slika P4. IC spektar kompleksa $[\text{Co}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (1)

Slika P5. IC spektar kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3)

Slika P6. IC spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (4)

Slika P7. ^1H -NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (4)

Slika P8. ^{13}C -NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (4)

Slika P9. COSY-NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (4)

Slika P10. HSQC-NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (4)

Slika P11. IC spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (5)

Slika P12. ^1H -NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (5)

Slika P13. ^{13}C -NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (5)

Slika P14. COSY-NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (5)

Slika P15. HSQC-NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (5)

Slika P16. IC spektar kompleksa $[\text{CdLCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (6)

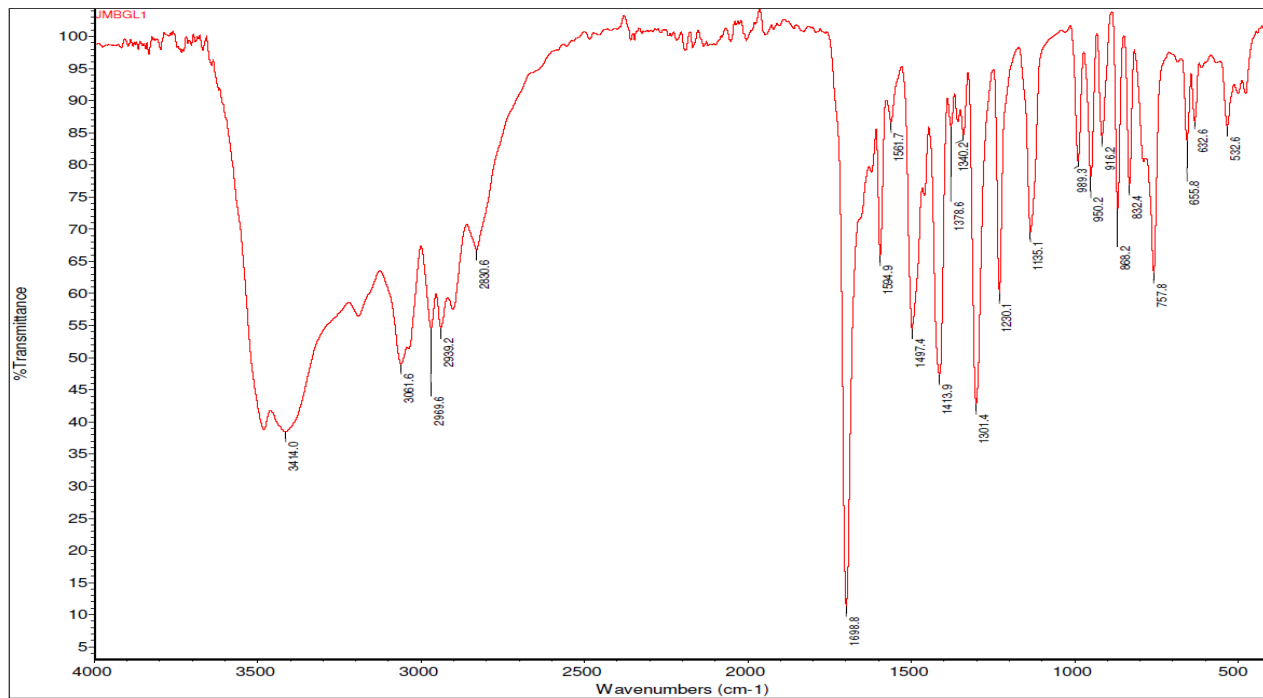
Slika P17. COSY NMR spektar kompleksa $[\text{CdLCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (6)

Slika P18. HSQC NMR spektar kompleksa $[\text{CdLCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (6)

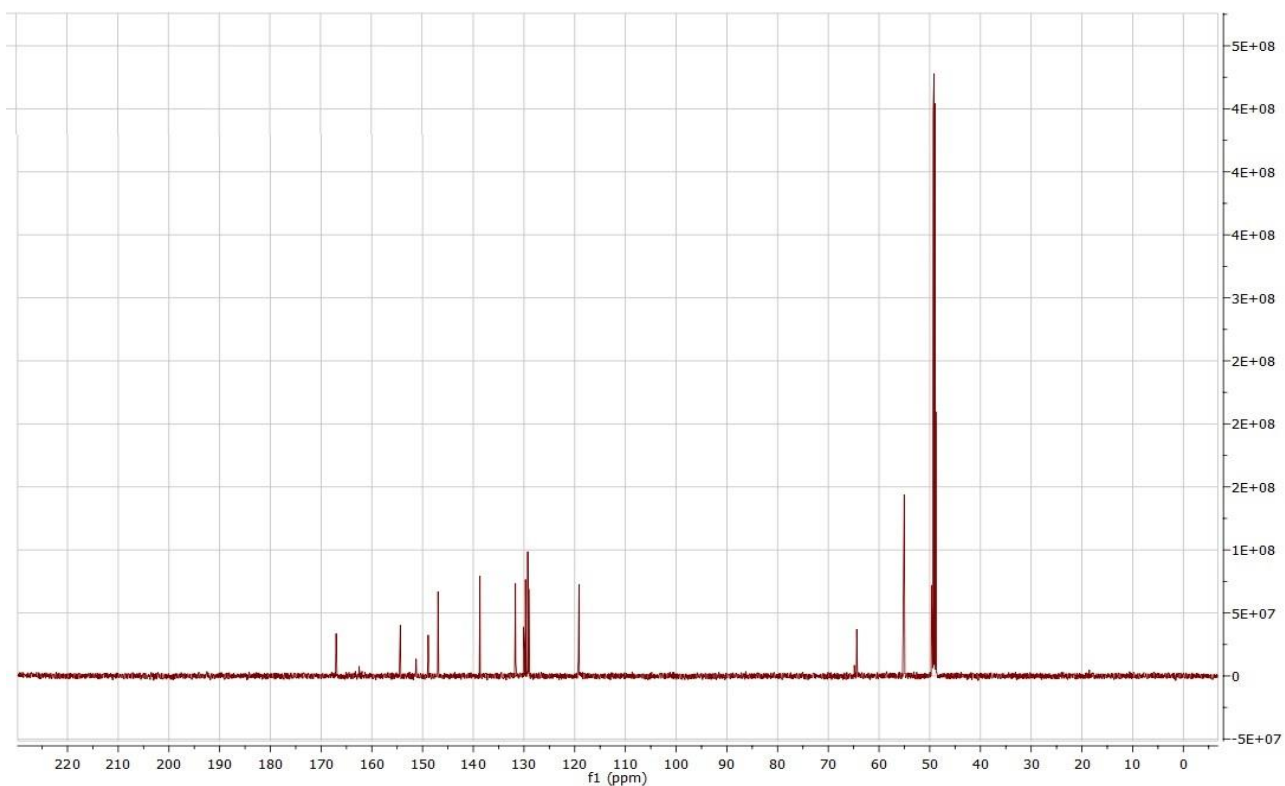
Slika P19. IC spektar kompleksa $[\text{CdL}(\text{NCO})_2]$ (7)

Slika P20. COSY NMR spektar kompleksa $[\text{CdL}(\text{NCO})_2]$ (7)

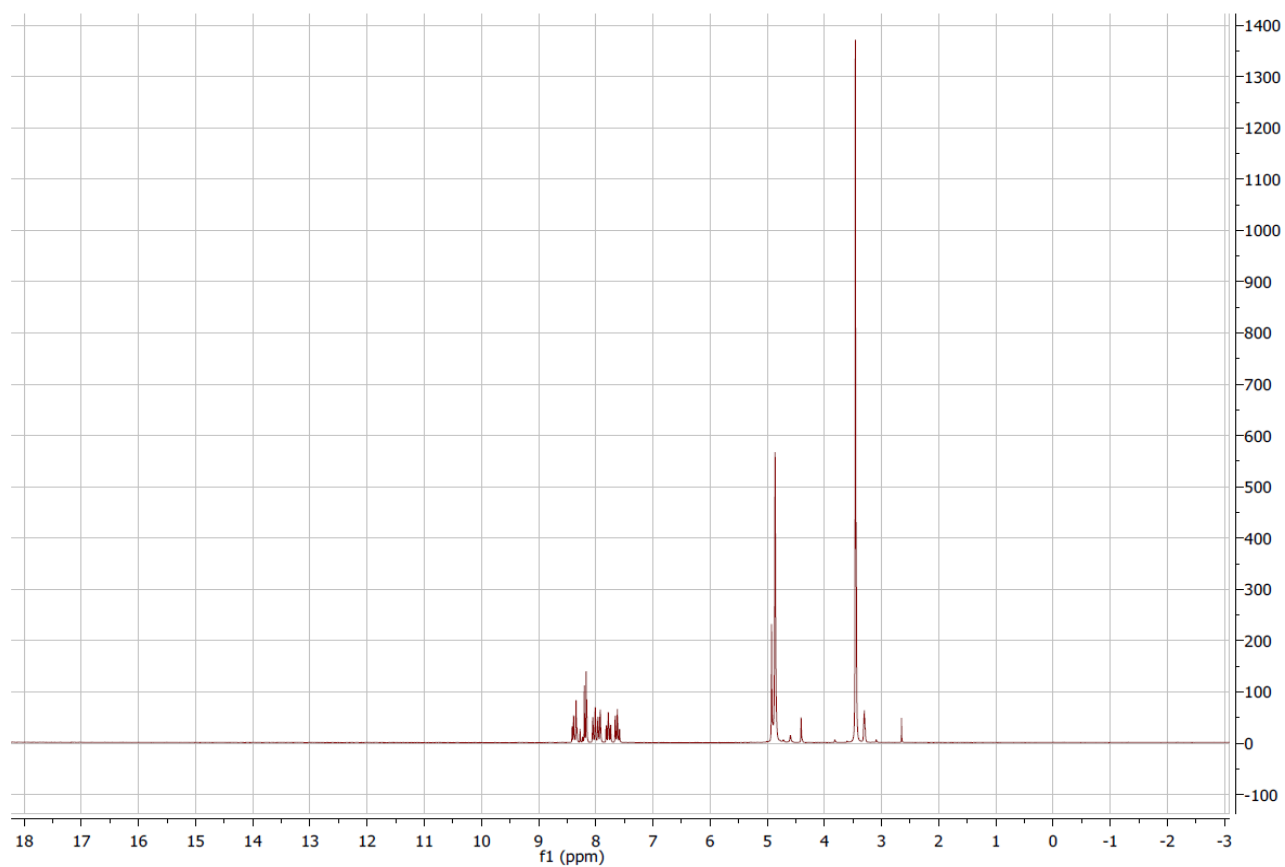
Slika P21. HSQC NMR spektar kompleksa $[\text{CdL}(\text{NCO})_2]$ (7)



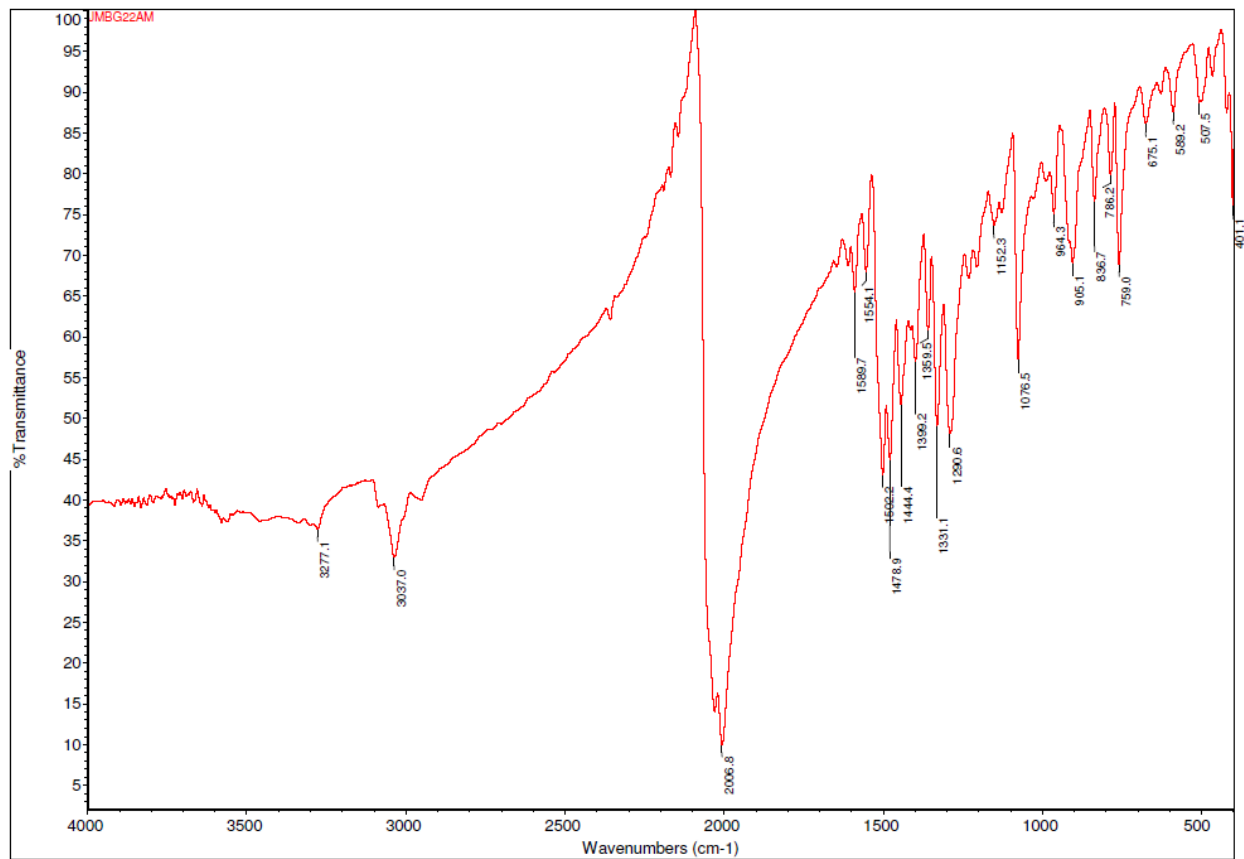
Slika P1. IC spektar liganda (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(2-hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorida



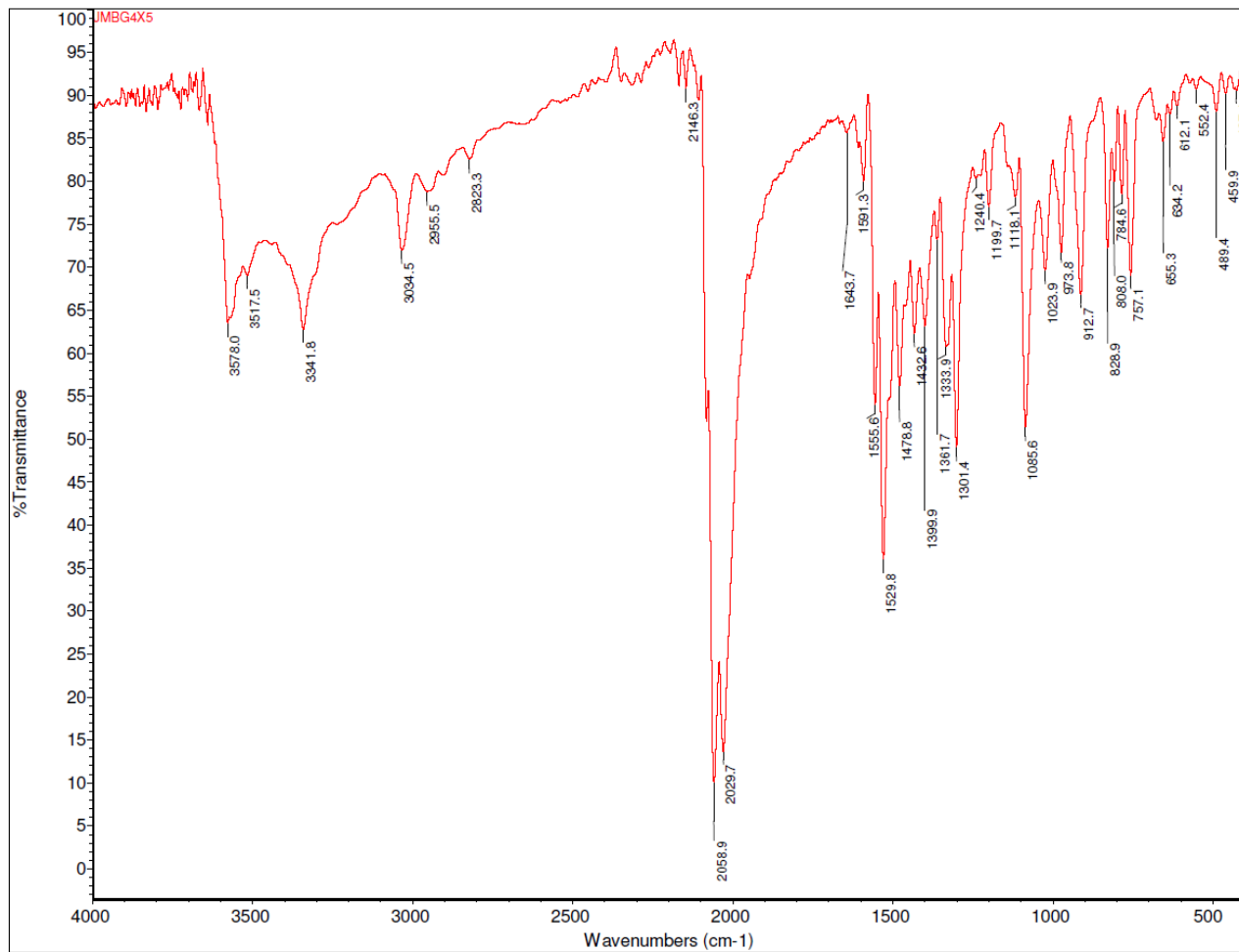
Slika P2. ^{13}C -NMR spektar liganda (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorida



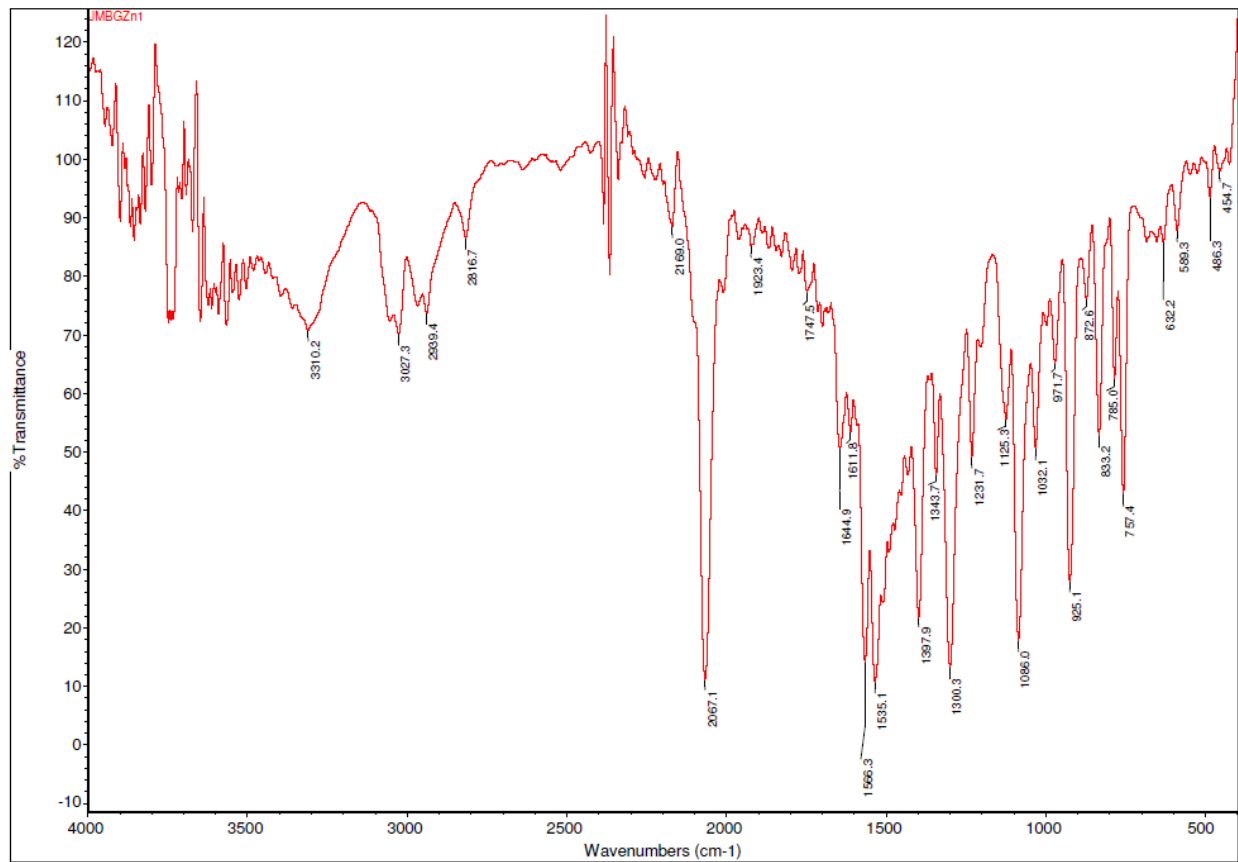
Slika P3. $^1\text{H-NMR}$ spektar liganda (*E*)-*N,N,N*-trimetil-2-okso-2-(2-(hinolin-2-ilmetilen)hidrazinil)etan-1-amonijum-hlorida



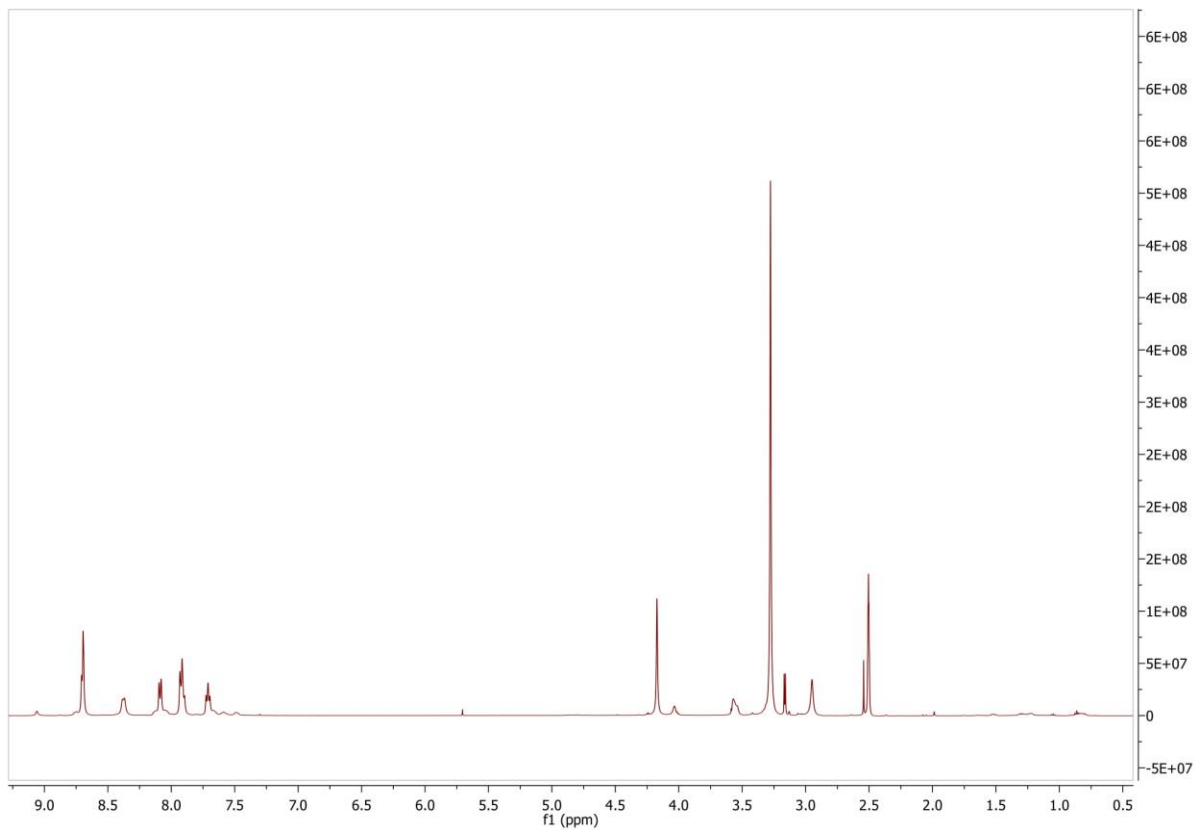
Slika P4. IC spektar kompleksa [Co₂L₂(μ-1,1-N₃)₂(N₃)₂]·H₂O·CH₃OH (**1**)



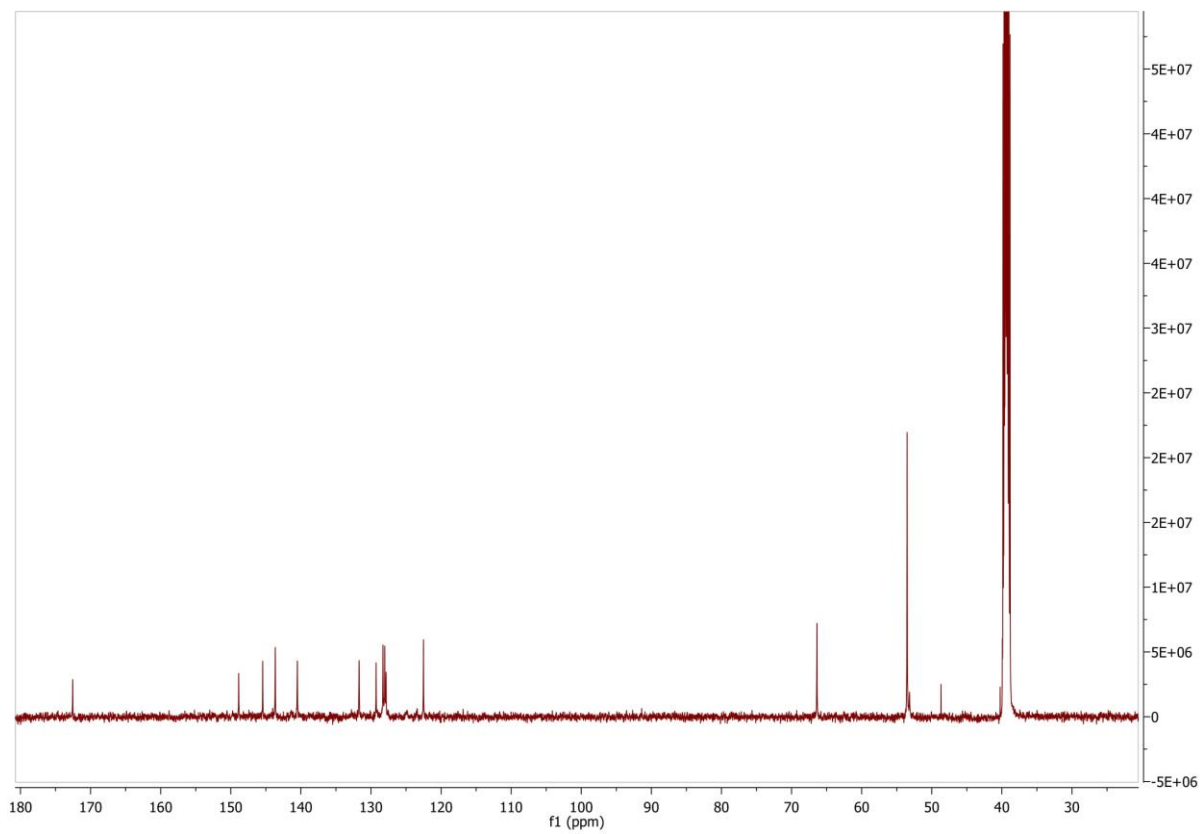
Slika P5. IC spektar kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**)



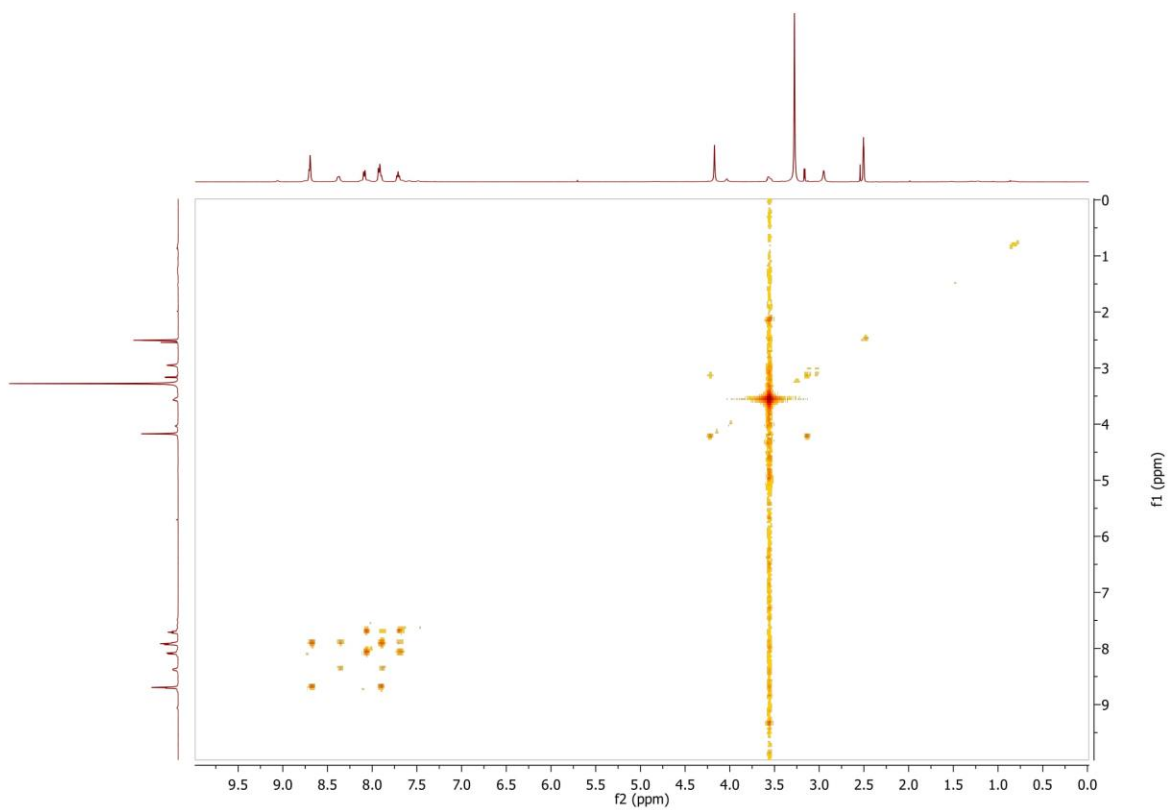
Slika P6. IC spektar kompleksa $[ZnL(N_3)_2]$ (4)



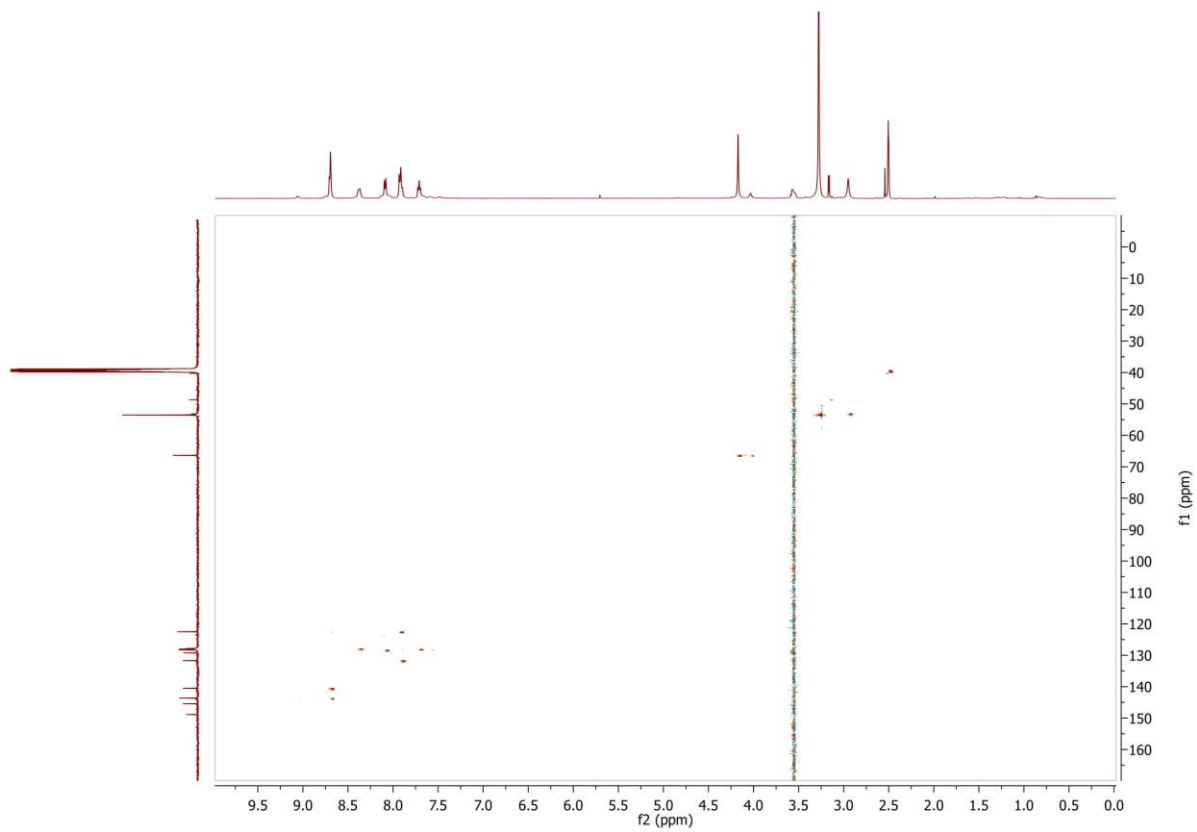
Slika P7. $^1\text{H-NMR}$ spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (4)



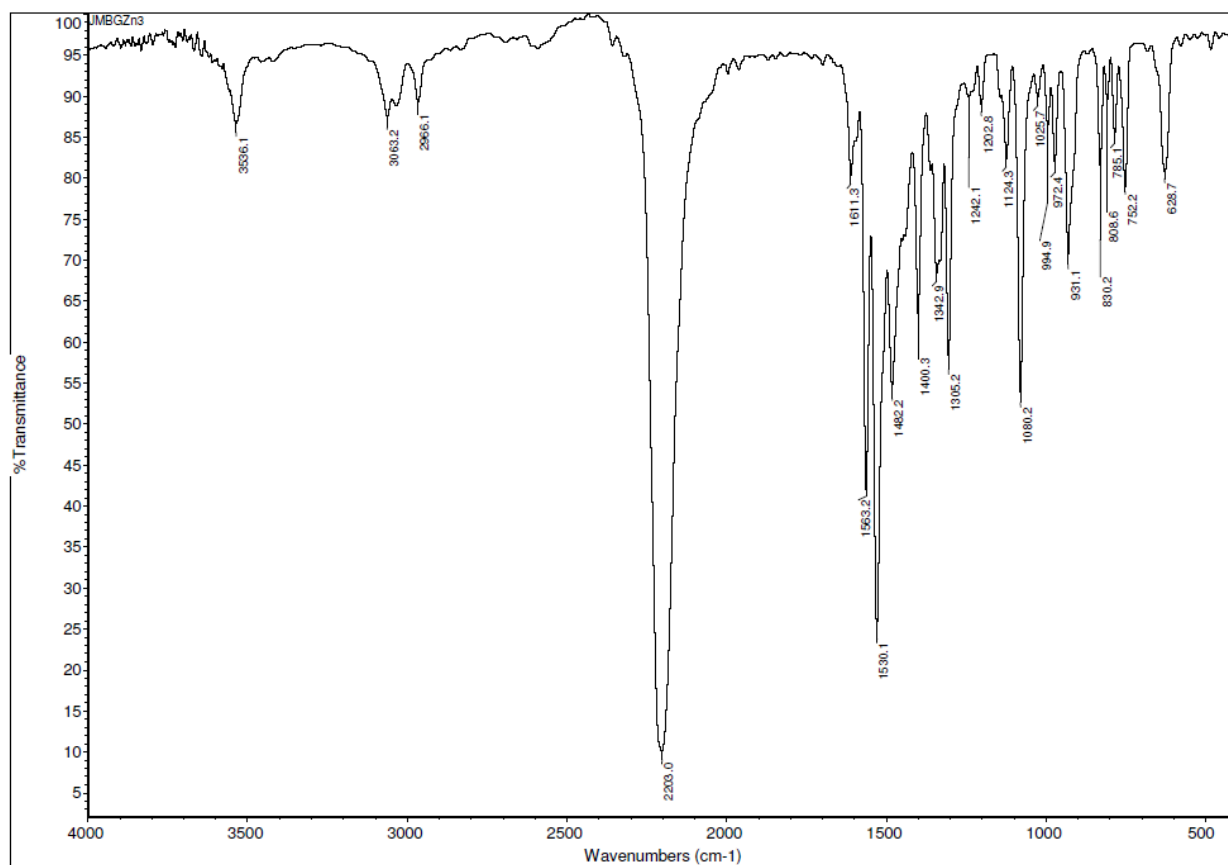
Slika P8. ^{13}C -NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (**4**)



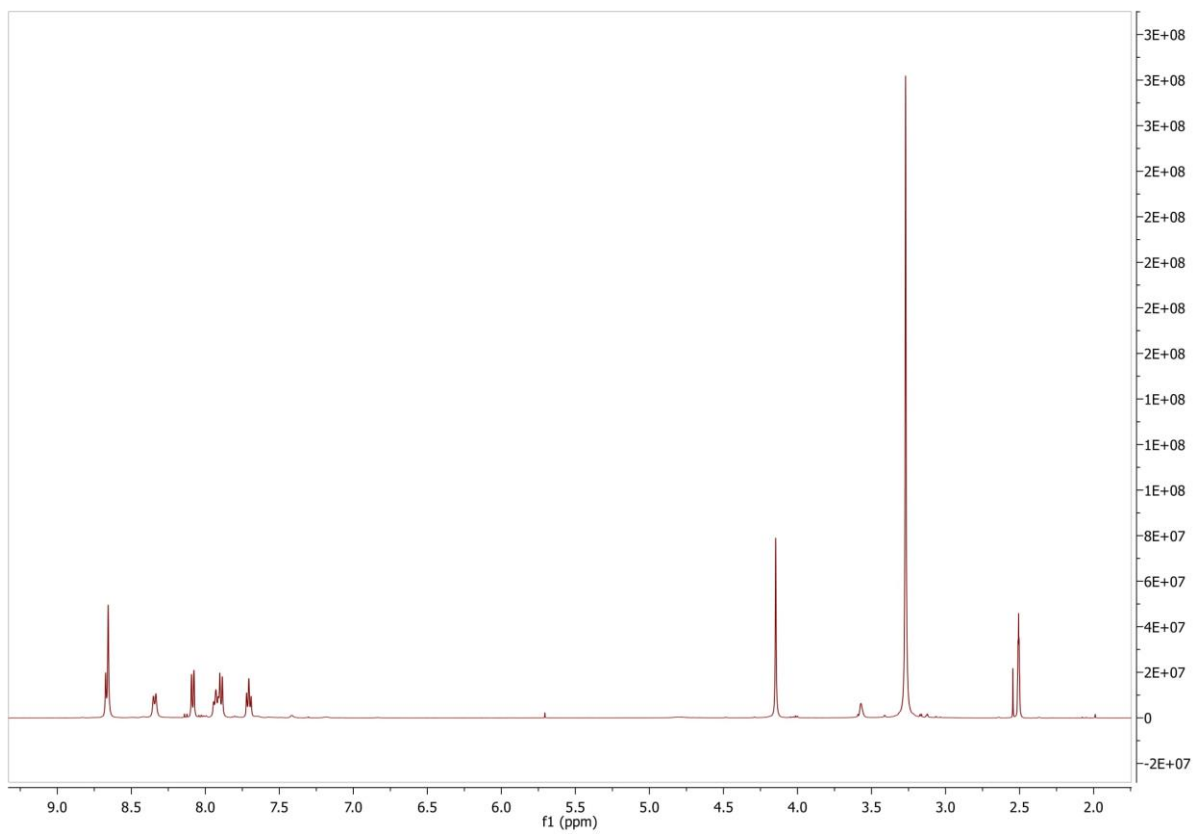
Slika P9. COSY-NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (**4**)



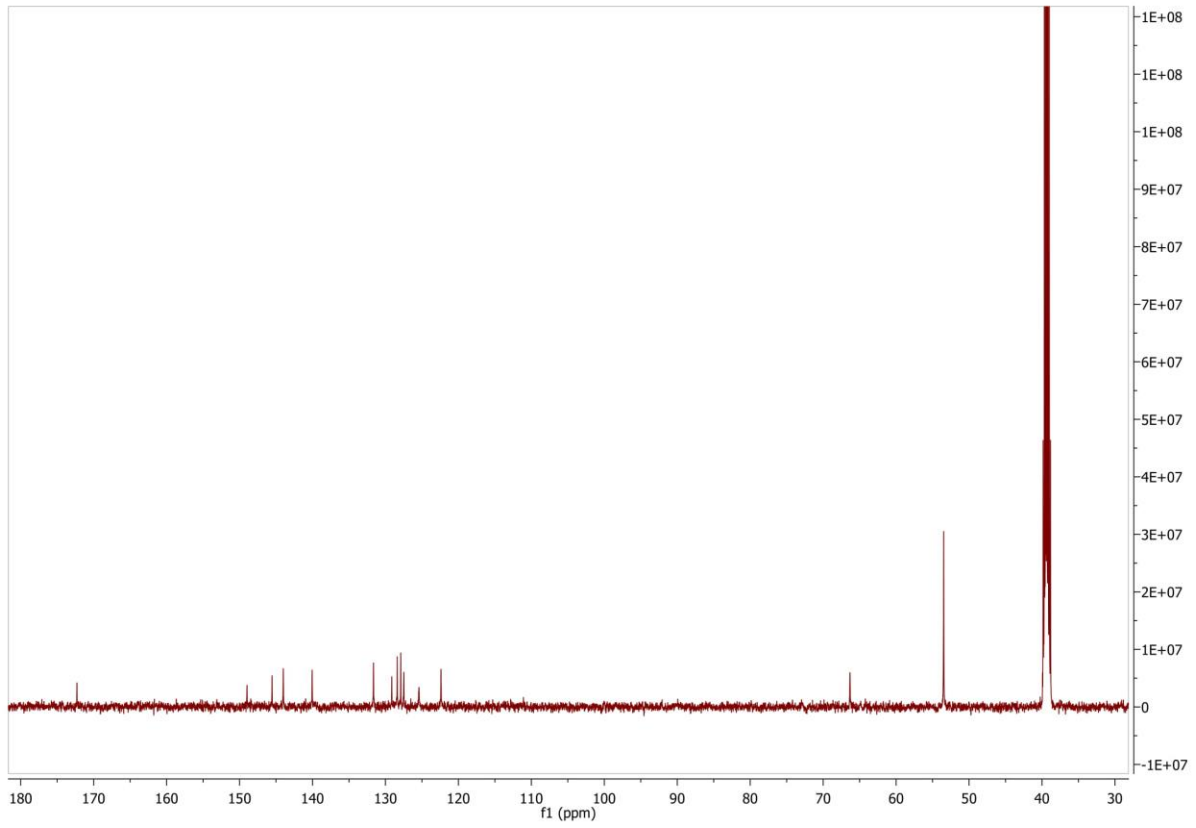
Slika P10. HSQC-NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (4**)**



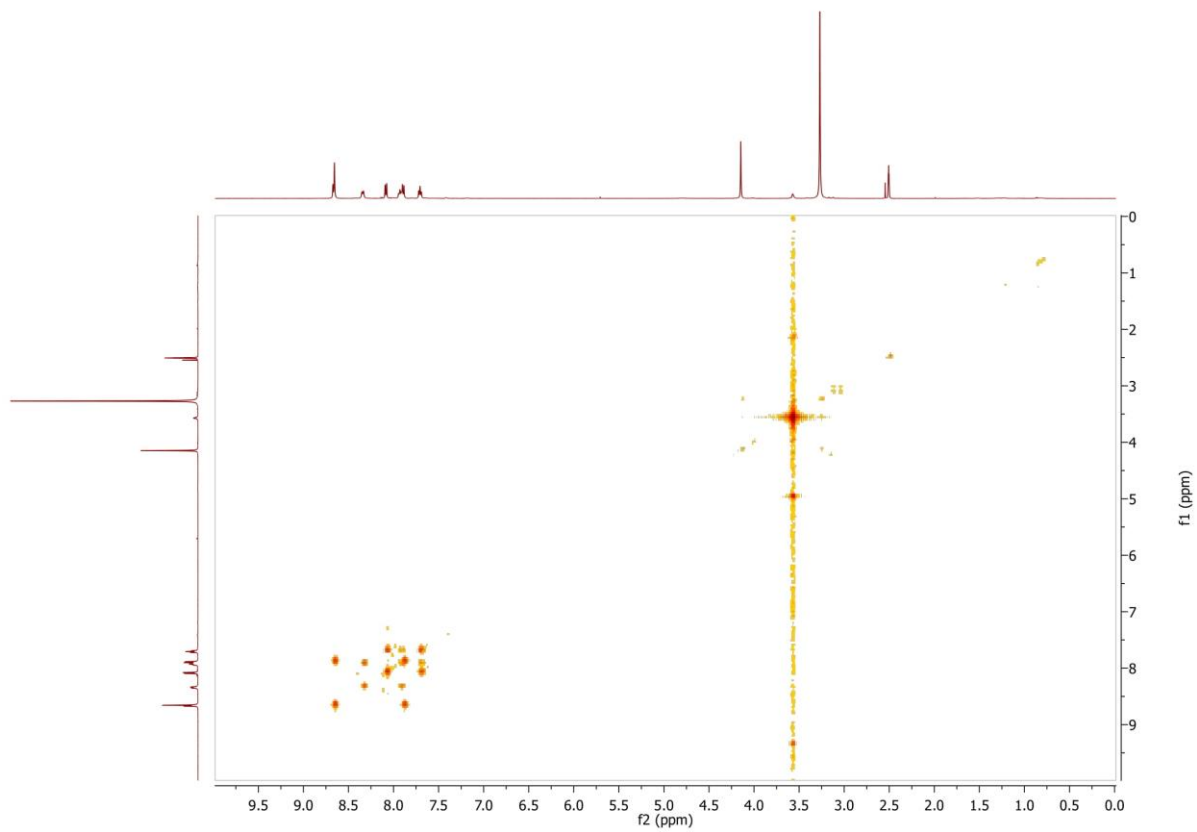
Slika P11. IC spektar kompleksa $[ZnL(NCO)_2]$ (5)



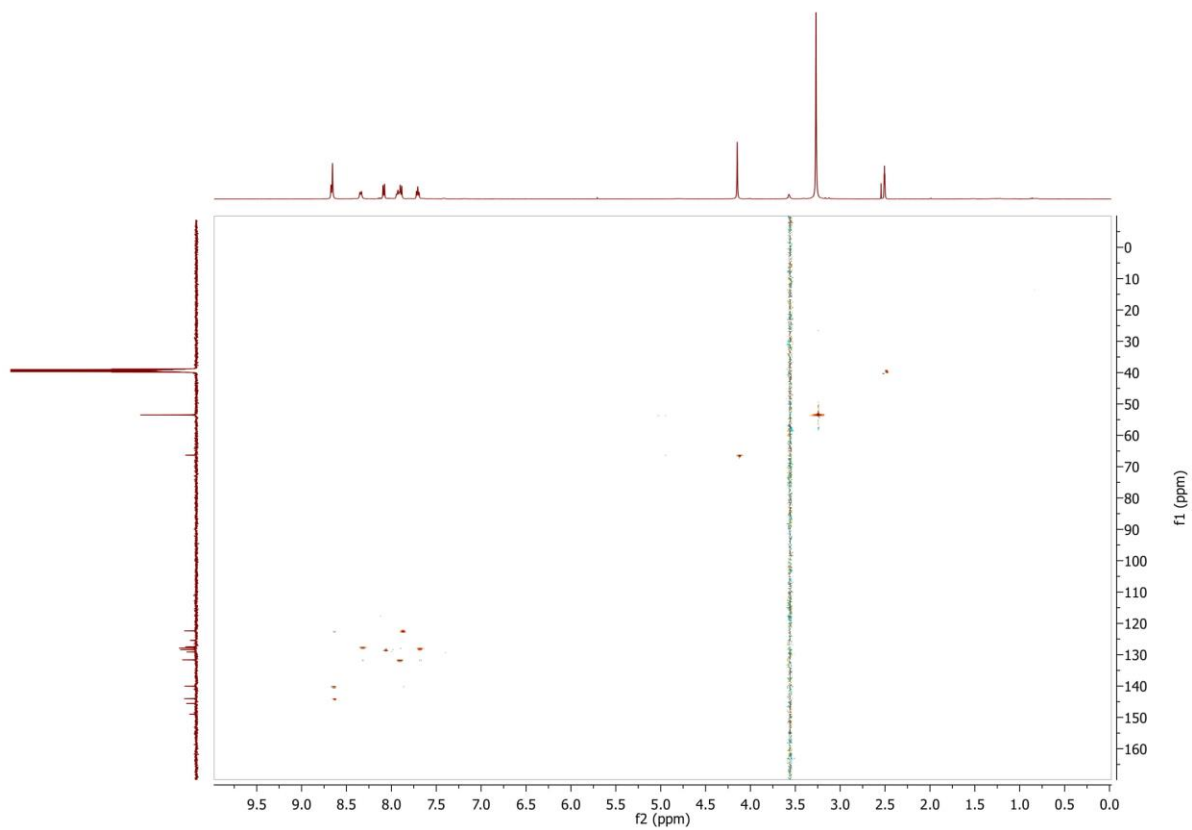
Slika P12. $^1\text{H-NMR}$ spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (**5**)



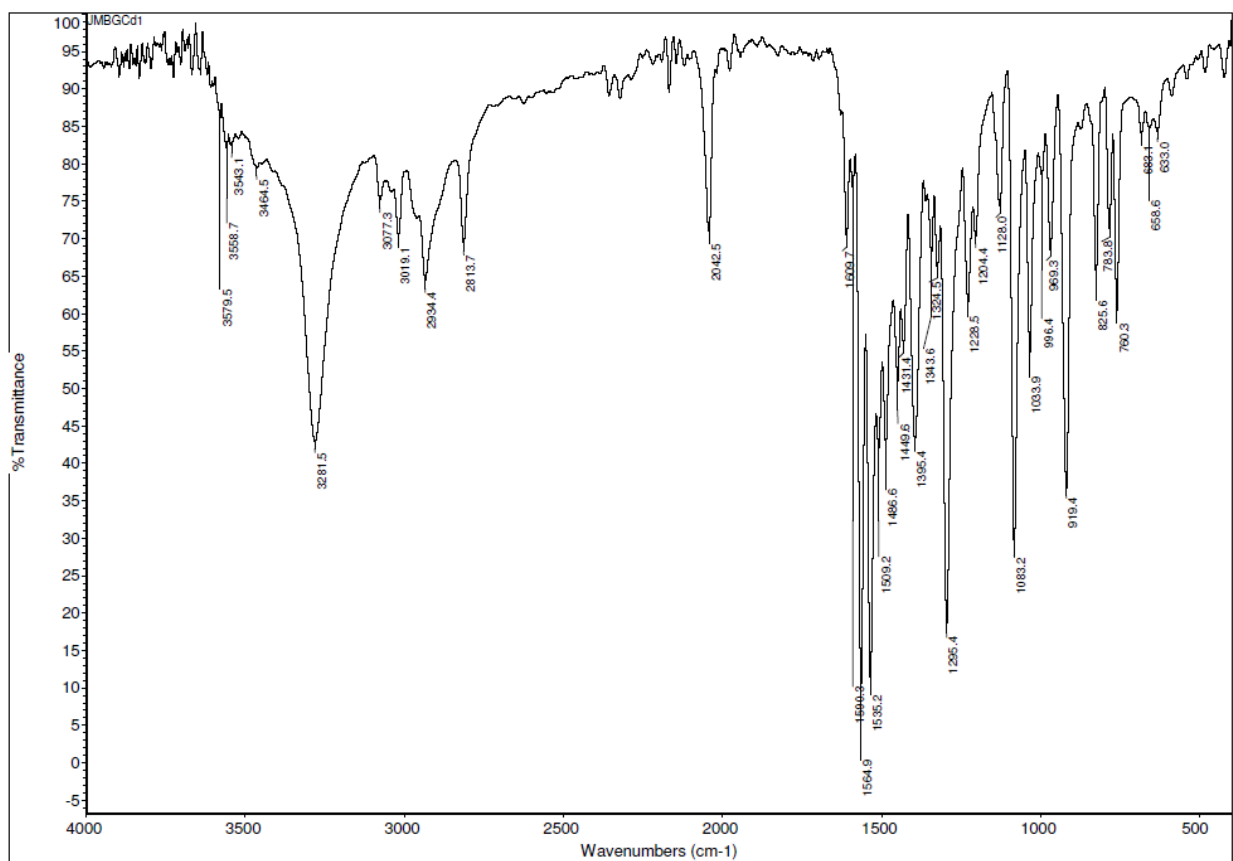
Slika P13. ^{13}C -NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (**5**)



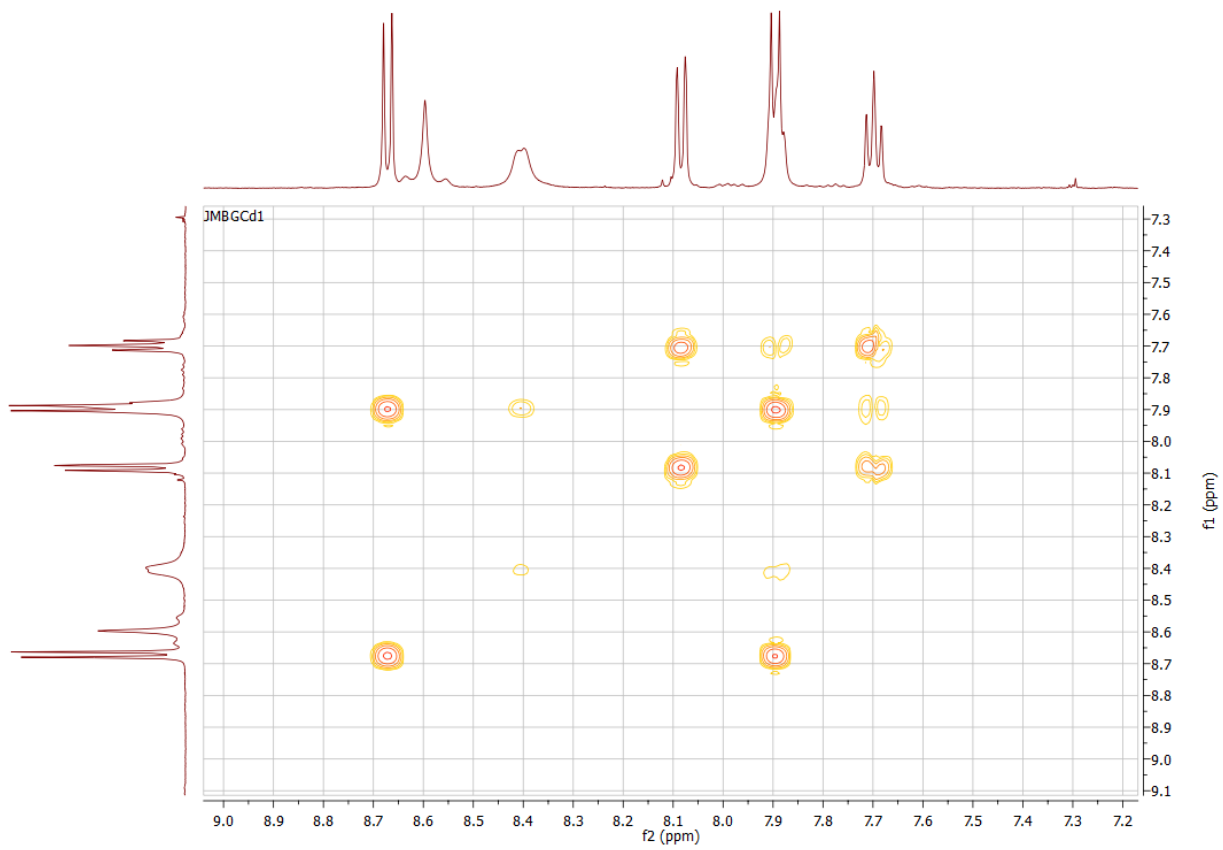
Slika P14. COSY-NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (**5**)



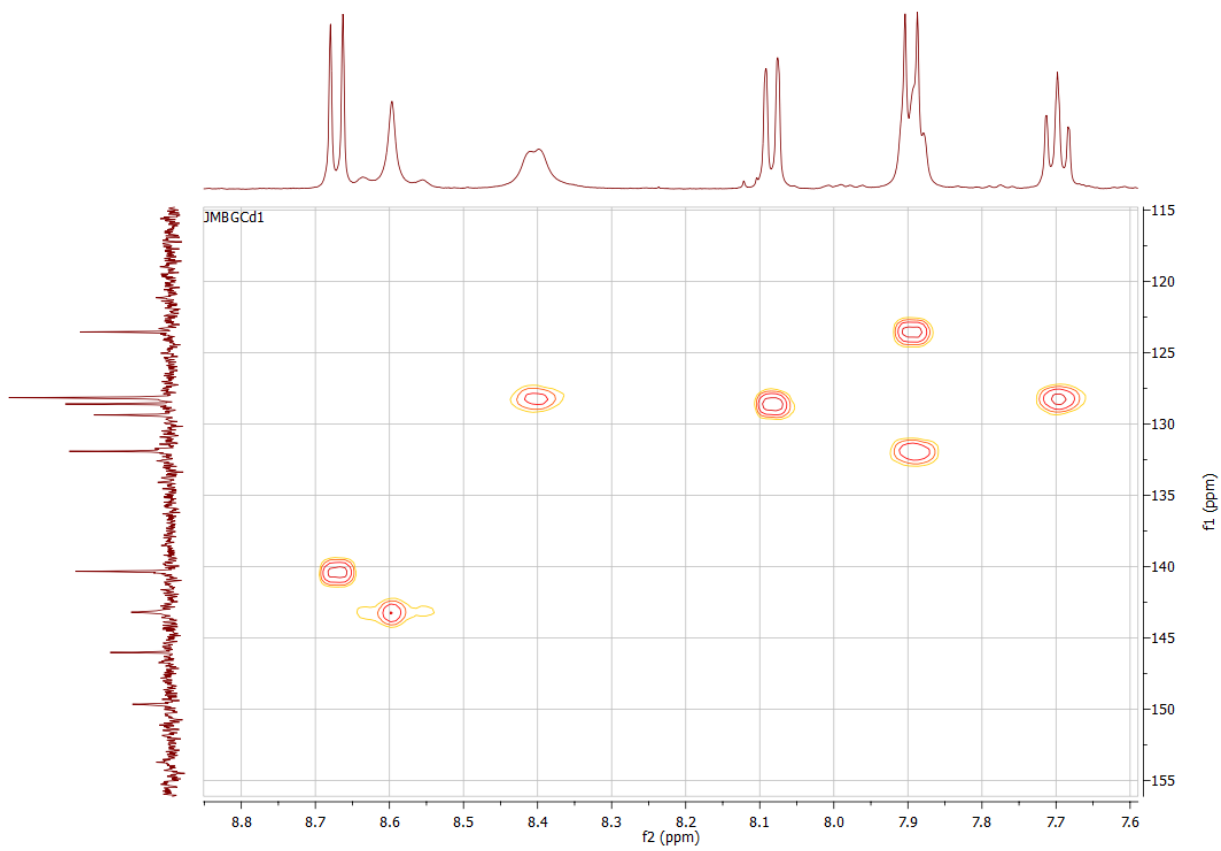
Slika P15. HSQC-NMR spektar kompleksa $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (**5**)



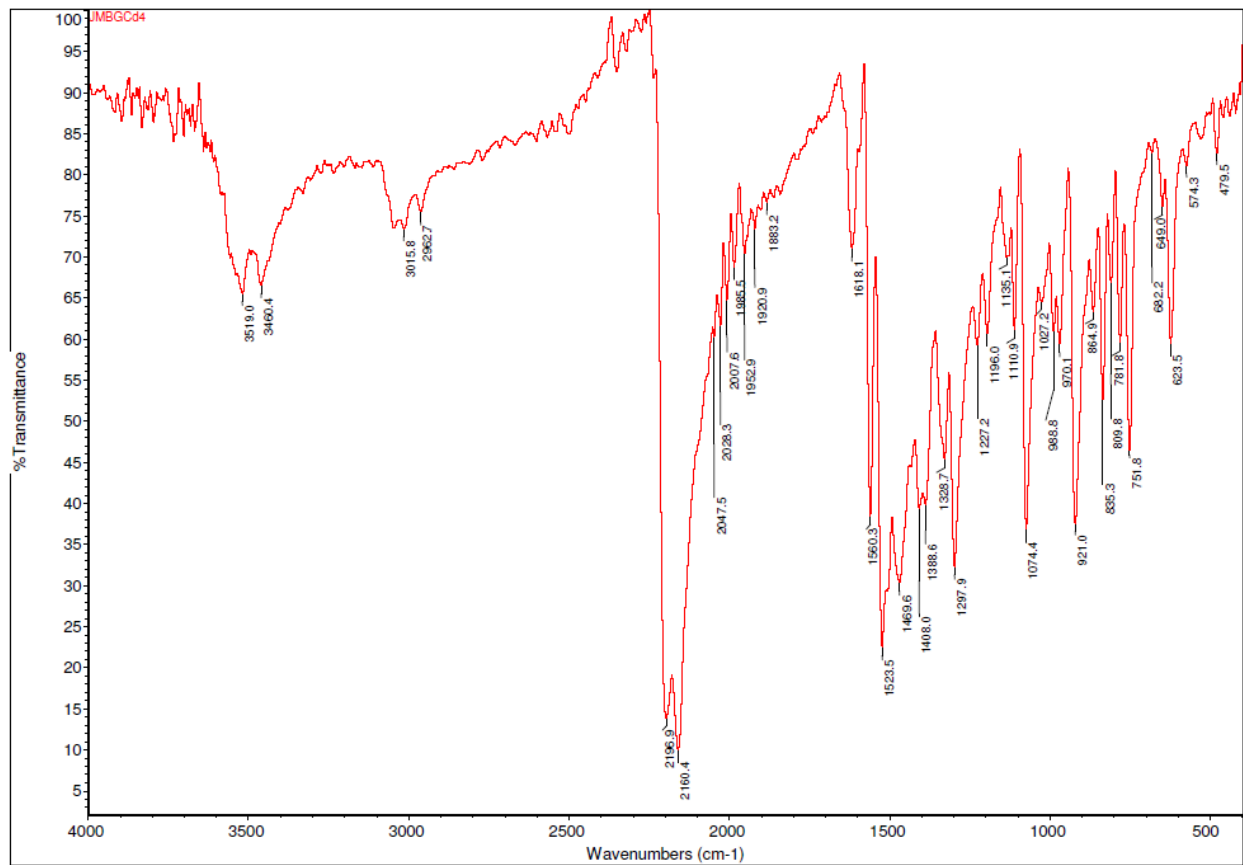
Slika P16. IC spektar kompleksa [CdLCl₂]·CH₃OH (6).



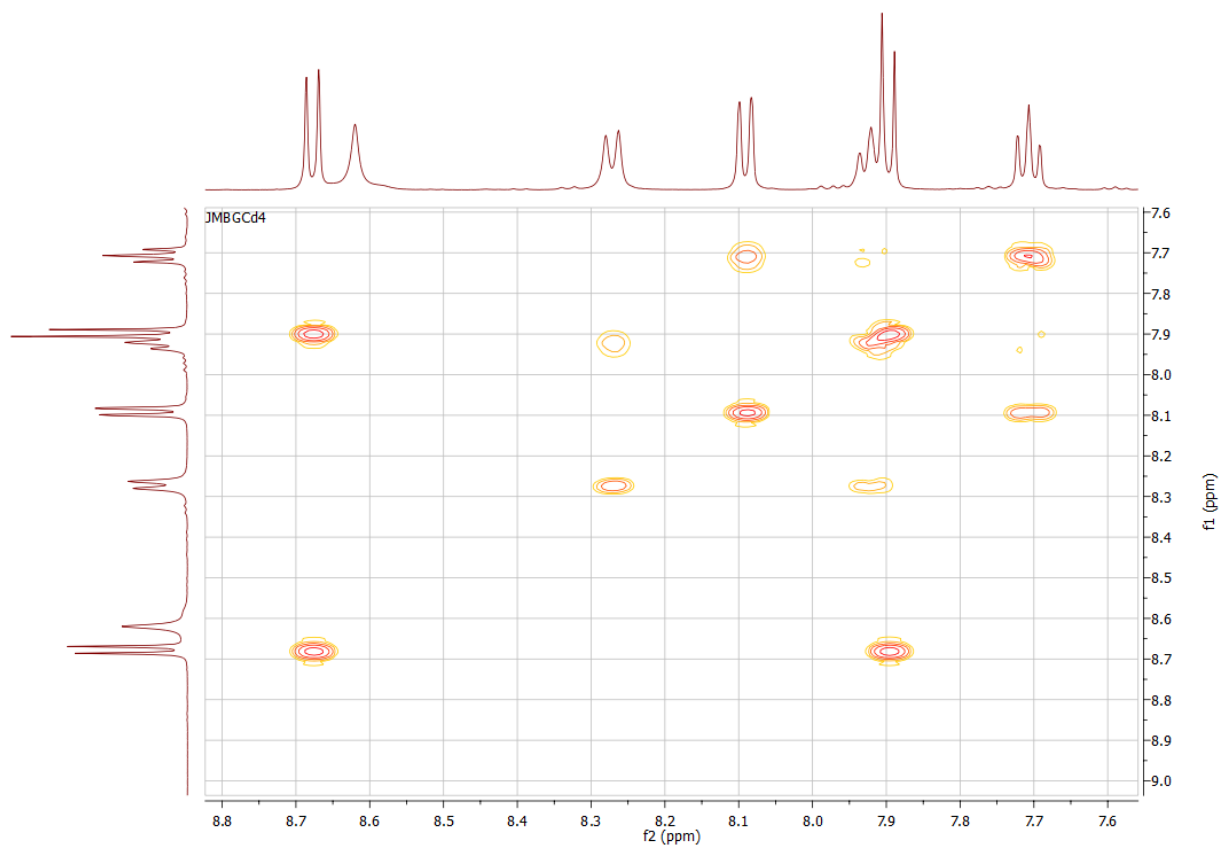
Slika P17. COSY-NMR spektar kompleksa $[\text{CdLCl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**6**)



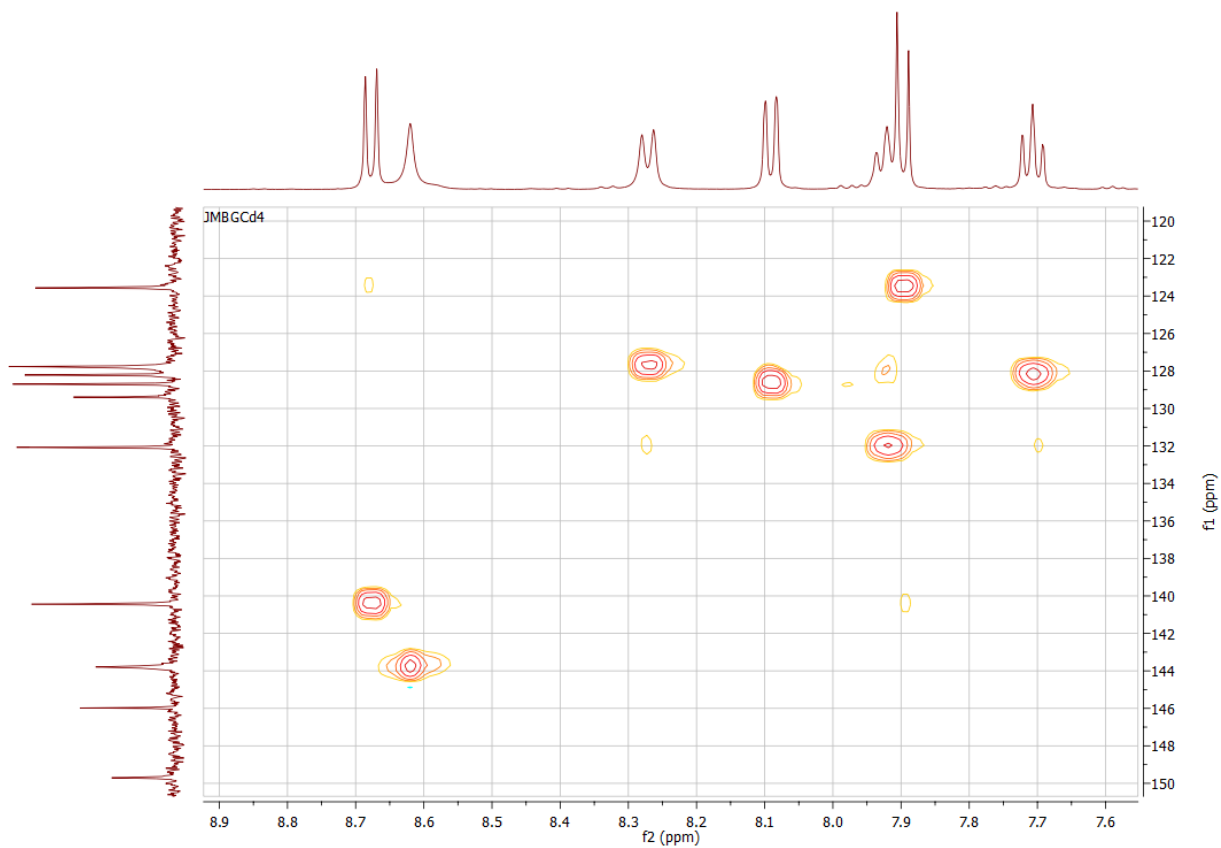
Slika P18. HSQC-NMR spektar kompleksa $[\text{CdLCl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6)



Slika P19. IC spektar kompleksa [CdL(NCO)₂] (7)



Slika P20. COSY-NMR spektar kompleksa $[\text{CdL}(\text{NCO})_2]$ (**7**)



Slika P21. HSQC-NMR spektar kompleksa $[\text{CdL}(\text{NCO})_2]$ (7)

8. Biografija

Mima Č. Romanović rođena je 15. 04. 1992. u Zaječaru. Osnovnu školu završila je u Zlotu, a srednju medicinsku školu u Zaječaru. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 2011. godine. Diplomirala je 2015. godine sa prosečnom ocenom 8,13 i ocenom 10 na diplomskom radu:

“Sinteza i strukturna karakterizacija kompleksa Co(II) sa bis(Žirarovim T hidrazonom)2,6-diacetilpiridina”

Master studije pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisala je 2015. godine. Ispite sa master studija položio je sa prosečnom ocenom 9,50. Master rad pod naslovom:

“Sinteza i karakterizacija kompleksa Ni(II) sa kondenzacionim proizvodom 2-hinolinkarboksaldehida i Žirarovog T reagensa”

odbranila je 26. 09. 2016. godine ocenom 10 i tako stekla zvanje mastera hemije.

Doktorske studije pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju, Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisala je 2016. godine kod mentora dr Katarine Anđelković, redovnog profesora. Od septembra 2017. godine učesnik je međunarodnog projekta: „NATO Science for Peace and Security Project SPS G5320 (Radiation Hormesis for Higher Microalgae Biofuels Yield)“. U periodu od 14.01. do 01.02.2018. godine boravila je na Univerzitetu u Mančesteru, u laboratoriji dr Jon K. Pittman-a (School of Earth and Environmental Sciences, The University of Manchester), kao stipendista pomenutog međunarodnog projekta. U tom periodu je prošla obuku za kultivaciju mikroalgi i njihovu biotehnošku primenu.

Veće Instituta za multidisciplinarna istraživanja je februara 2018. godine izabralo u zvanje istraživač-pripravnik.

Od novembra 2018. godine zaposlena je kao istraživač-pripravnik u Inovacionom centru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

9. Bibliografija

Iz ovog doktorata su proistekli sledeći radovi i saopštenja:

Naučni radovi publikovani u međunarodnim naučnim časopisima:

1. M. Č. Romanović, B. R. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, V. Spasojević, A. A. Tsaturyan, I. N. Shcherbakov, K. K. Anđelković, M. Milenković, D. Radanović

Synthesis, crystal structure, magnetic properties and DFT study of dinuclear Ni(II) complex with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent.

Polyhedron 128: 30 – 37, 2017. (Chemistry, Inorganic and nuclear; 19/46; IF = 2.108; M22).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.039>.

2. M. Č. Romanović, B. R. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, K. Anđelković, M. Milenković, D. Radanović, S. Belošević, M. R. Milenković

Synthesis, crystal structures and antimicrobial activity of azido and isocyanato Zn(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent.

J. Coord. Chem 70: 2425 – 2435, 2017. (Chemistry, Inorganic & Nuclear 24/46; IF = 1.795; M22).

DOI: <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1343945>.

3. M. Č. Romanović, M. R. Milenković, A. Pevec, I. Turel, V. Spasojević, S. Grubišić, D. Radanović, K. Anđelković, B. Čobeljić

Crystal structures, magnetic properties and DFT study of cobalt(II) azido complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent.

Polyhedron 139: 142 – 147, 2017 (Chemistry, Inorganic and nuclear; 19/46; IF = 2.108; M22).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.10.018>.

4. M. Č. Romanović, B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, S. Grubišić, D. Radanović, K. Anđelković, M. Milenković, M. R. Milenkovića

Synthesis, characterization, DFT calculations and antimicrobial activity of Cd(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent.

J. Coord. Chem 70: 3702 – 3714 (Chemistry, Inorganic & Nuclear 24/46; IF = 1.795; M22).

DOI: 10.1080/00958972.2017.1405262.

Saopštenja:

1. Andrej Pevec, Iztok Turel, Mima Č. Romanović, Katarina Anđelković, Milica Milenković, Božidar Čobeljić

Synthesis and Characterization of Cd(II) Complexes with the Condensation Product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T Reagent

Scientific Conference for young researchers 'Cutting Edge 2017', September 19, 2017, Ljubljana, Slovenia. Book of Abstracts, p 109. (isbn 978-961-6756-83-9) M34.

2. Mima Romanović, Marko Jeremić, Milica Milenković, Božidar Čobeljić, Katarina Anđelković

Mono- and dinuclear azido Co(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent

Nineteenth Annual Conference "YUCOMAT 2017", September 4–8, 2017, Herceg Novi, Montenegro, Book of Abstracts P.S.E.1. p 99. (isbn 978-86-919111-1-9) M34.

3. Mima Romanović, Gabrijela Brađan, Božidar Čobeljić, Katarina Anđelković

Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Ni(II) complex with condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent

Fourth Conference Of Young Chemists Of Serbia, November 5th, 2016, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts HS P09, p 52. (isbn: 978-86-7132-064-1) M64.

4. Božidar Čobeljić, Milica Milenković, Andrej Pevec, Iztok Turel, Mima Romanović, Katarina Anđelković

Synthesis and characterization of Cd(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's t reagent

24th conference of the Serbian crystallographic society, June 22–24, 2017, Vršac, Serbia, Book of Abstracts, pp 60–61. (isbn 978-86-912959-3-6) M64.

5. Milica Milenković, Andrej Pevec, Božidar Čobeljić, Iztok Turel, Mima Romanović, Katarina Anđelković

Synthesis and characterization of azido and isocyanato Zn(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's t reagent

24th conference of the Serbian crystallographic society, June 22–24, 2017, Vršac, Serbia, Book of Abstracts, pp 70–71. (isbn 978-86-912959-3-6) M64.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Мима Романовић

број индекса ДХ02/2016

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација псеудохалогенидних комплекса Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) са кондензационим производом 2-хинолинкарбалдехида и Жираровог Т реагенса

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 03. 04. 2019.

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Мима Романовић

Број индекса ДХ02/2016

Студијски програм доктор хемијских наука

Наслов рада Синтеза и карактеризација псеудохалогенидних комплекса Со(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) са кондензационим производом 2-хинолинкарбалдехида и Жираровог Т реагенса

Ментор др Катарина Анђелковић, редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду

Потписани/а Мима Романовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 03. 04. 2019.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација псеудохалогенидних комплекса Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) са кондензационим производом 2-хинолинкарбалдехида и Жираровог Т реагенса

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 03. 04. 2019.

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.