



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



Berta Holló

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NEKIH DERIVATA PIRAZOLA I
NJIHOVE REAKCIJE SA PRELAZNIM METALIMA

–Doktorska disertacija–

Novi Sad, 2011

Everything starts as somebody's daydream.
- Larry Niven -

Ova doktorska disertacija je rađena u Laboratoriji za koordinacionu hemiju i Laboratoriji za termičku analizu Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Za deo kvantno-hemijskih proračuna korišćena je oprema Istraživačke grupe za izučavanje strukture materijala i modeliranje Mađarske Akademije nauka na Tehničkom i Ekonomskom univerzitetu u Budimpešti.

Najiskrenije se zahvaljujem svojoj mentorki prof. dr Katalin Mészáros Szécsényi na ukazanom poverenju, безусловnoj pomoći i na dragocenim savetima, kojima mi je pomagala u toku eksperimentalnog rada kao i u toku interpretacije rezultata.

Takođe dugujem zahvalnost prof. dr Vukadinu Leovcu, dopisnom članu VANU, za praktične savete koji su mi olakšali rad na sintezama jedinjenja, za korisne sugestije kao i za veliko interesovanje tokom realizacije ove disertacije.

Prof. dr Vladimiru Divjakoviću se zahvaljujem za određivanje strukture većine jedinjenja i na dragocenim savetima i sugestijama prilikom tumačenja struktura.

Želim da izrazim zahvalnost profesoricama dr Sofiji Sovilj i dr Gordani Vučković sa Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na stručnoj pomoći, na sadržajnim sugestijama i dobronamernim kritikama prilikom pisanja ove disertacije.

Zahvaljujem se svojim koleginicama i kolegama iz Laboratorije za koordinacionu hemiju za podršku i pomoć tokom eksperimentalnog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Attili Kovács, naučnom savetniku, na njegovom velikom strpljenju kojim me je uveo u svet kvantne hemije i pomogao prilikom asignacije IR-spektara jedinjenja.

Prof. dr Ljiljani Jovanović se zahvaljujem za snimljene UV-vis spektre, a dr Branislavu Joviću za snimljene IR spektre. Takođe želim da se zahvalim dr Gordani Bogdanović i mr Vesni Kojić za ispitivanje citotoksične aktivnosti odabranih jedinjenja.

Kolegi, Józsefu Magyariu se iskreno zahvaljujem što je svoje znanje i iskustvo u sintezi koordinacionih jedinjenja nesebično podelio sa mnom.

Svim svojim prijateljima dugujem zahvalnost za njihovu podršku, za reči bodrenja i za razumevanje što im nisam uvek bila na raspolaganju za vreme doktorskih studija.

Od srca se zahvaljujem svojim najbližima na stalnoj i bezrezervnoj podršci u toku svih godina studiranja i za vreme izrade ove disertacije.

Berta Holló

SADRŽAJ

SADRŽAJ	i
1. UVOD	1
2. OSNOVNE KARAKTERISTIKE PIRAZOLA.....	3
3. KOORDINACIJA DERIVATA PIRAZOLA U JEDINJENJIMA OD PRAKTIČNOG ZNAČAJA	4
3.1. Prekursori za dobijanje tankih filmova	4
3.2. Jonofore na elektrodama i senzorima	8
3.3. Ekstrakcioni agensi	11
3.4. Model jedinjenja	14
3.5. Katalizatori i inhibitori.....	19
3.6. Farmakološki aktivne supstance	25
3.7. Jedinjenja sa citostatičkom aktivnošću.....	28
3.8. Biološki aktivni derivati pirazola u poljoprivredi	33
4. EKSPERIMENTALNI DEO	38
4. 1. Sinteze	38
4. 1. 1. Kompleksi Cd(II) i Zn(II) sa 3,5-dimetilpirazol-1-karboksamidinijum nitratom (<i>dpca</i> ·HNO ₃)	38
4. 1. 2. Kompleksi Zn(II) i Hg(II) sa jonima i 4-acetil-3-amino-5-metilpirazolom (<i>aamp</i>)	38
4. 1. 3. Kompleksi Co(II), Ni(II) i Cu(II) sa <i>N,N'</i> -bis(4-acetil-5-metilpirazol-3- il)formamidinom (<i>ampf</i>)	39
4. 1. 4. Reakcija 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola sa tiosemikarbazidom.....	42
4. 1. 5. Kompleks tiosemikarbazona 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola sa Cu(II)	42
4. 2. Metode karakterizacije.....	43
5. DISKUSIJA REZULTATA	45
5. 1. Molekulska struktura i karakteristike liganda <i>dpca</i> ·HNO ₃	45
5. 2. Reakcije <i>dpca</i> ·HNO ₃ sa halogenidima kadmijuma(II) i hloridom cinka(II).....	46
5. 3. Infracrveni spektri kompleksa sa <i>dpca</i>	52
5. 4. Termičke karakteristike kompleksa sa <i>dpca</i>	54
5. 5. Molekulska struktura i karakteristike liganda <i>aamp</i>	58
5. 6. Reakcije <i>aamp</i> sa cink(II)-nitratom i živa(II)-tiocijanatom.....	59
5. 7. Infracrveni spektri kompleksa sa <i>aamp</i>	64
5. 8. Termičke karakteristike kompleksa sa <i>aamp</i>	66

5. 9. Reakcije <i>ampf</i> sa solima Co(II), Ni(II) i Cu(II) u prisustvu trietil-ortoformata.....	67
5. 9. 1. Uticaj polazih anjona i katjona na strukturu kompleksa	68
5. 9. 2. Uticaj zamene anjona na strukturu kompleksa	73
5. 9. 3. Katjonski kompleksi Co(II) i Ni(II) sa <i>ampf</i> i perhloratnim kontrajonima	79
5. 10. Infracrveni spektri kompleksa sa <i>ampf</i>	82
5. 11. Termičke karakteristike kompleksa sa <i>ampf</i>	86
5. 11. 1. Hlorido i nitrato kompleksi Cu(II) i nitrato kompleks Ni(II) sa <i>ampf</i>	86
5. 11. 2. Tiocijanato kompleksi Cu(II), Ni(II) i Co(II) sa <i>ampf</i>	90
5. 11. 3. Kompleksi Co(II) i Ni(II) perhlorata sa <i>ampf</i>	92
5. 11. 4. Uticaj centralnog atoma na termičku stabilnost izostruktturnih kompleksa	94
5. 12. Planovi i dalje reakcije 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola u cilju dobijanja liganada malih molekulskih masa	95
6. ZAKLJUČAK.....	98
7. CONCLUSION	102
8. LITERATURA.....	106
SPISAK SKRAĆENICA.....	114
PRILOG 1	2
PRILOG 2	I
PRILOG 3	I
BIOGRAFIJA.....	A
SPISAK PUBLIKACIJA	B
<i>FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS</i>	D
<i>KEYWORDS DOCUMENTATION</i>	D

1. UVOD

Derivati pirazola i njihovi kompleksi sa prelaznim metalima zbog potencijalne praktične primene čine zanimljivu grupu jedinjenja i već duže vreme su predmet raznih istraživanja.

Većina derivata pirazola se ponaša kao helatni ligandi pri čemu se jedna veza obično ostvaruje preko atoma azota pirazolskog prstena, a druga, odnosno ostale, preko donornih atoma supstituen(a)ta prstena. Usled specifičnih hemijskih svojstava (aromatični sistem sa dva atoma azota, koji su efikasne Luisove baze), pirazol je vrlo pogodan i za sintezu raznih organskih jedinjenja u cilju dobijanja proizvoda koji mogu imati vrlo raznovrsnu primenu. Od važnih proizvoda može se istaći grupa jedinjenja koja se primenjuje kao aktivne komponente nekih komercijalnih lekova (antipiretici, antibiotici, analgetici, antireumatici, itd.) ili citostatika. Biološki aktivni molekuli se osim u medicini koriste i u poljoprivredi u raznim pesticidima (herbicidi, fungicidi, insekticidi, itd.).

Neki kompleksi sa pirazolskim ligandima su pogodni za modeliranje biosistema zbog velike sličnosti elektronske strukture kao i hemijskih svojstava pirazola (1,2-diazol) sa imidazolom (1,3-diazol). Pretpostavlja se da je imidazol u toku evolucije nastao fototranspozicijom pirazola dejstvom UV-zraka. Ovu teoriju podupire i činjenica da je u lubenici nađen pirazolni histidin umesto imidazolnog derivata. U živim organizmima joni metala se često vezuju za imidazolov prsten, koji je strukturni deo aminokiseline histidina i ulazi u sastav proteina. Pošto je sinteza derivata pirazola relativno jednostavna, često se koriste za izučavanje raznih biohemijskih procesa. Na taj način se otvara put ka izučavanju enzim-katalizovanih reakcija. Poznavanje mehanizama biokatalitičkih procesa može se koristiti pri dizajniranju i pripremanju industrijskih katalizatora sličnih enzimima. Zbog dobrih koordinacionih sposobnosti neka jedinjenja na bazi pirazola služe za ekstrakciju teških metala iz bioloških sistema.

Povoljne fizičko-hemijske karakteristike velikog broja kompleksnih jedinjenja sa ligandima na bazi pirazola omogućuju njihovu praktičnu primenu u proizvodnji tankih filmova i elektroda.

S obzirom na širok spektar primene, jedinjenja pirazola kao i njihova bogata koordinaciona hemija u teorijskom delu ovog rada će biti prikazana na primerima koji su pokazali svojsva pogodna za njihovu direktnu praktičnu primenu.

Ispitivanjem reakcija relativno jednostavnih molekula dobijaju se nove informacije o faktorima koji određuju tok procesa. Takve reakcije pružaju mogućnost za proveru primenljivosti Pearsonove teorije tvrdih i mekih kiselina i baza (Hard and Soft Acids and Bases, HSAB) za predviđanje sastava/strukture proizvoda reakcije. Moguće je odrediti uticaj reaktanata, rastvarača, temperature, itd. na ishod reakcije. Dobijeni podaci omogućavaju planiranje reakcija u cilju dobijanja molekula sa specifičnim svojstvima.

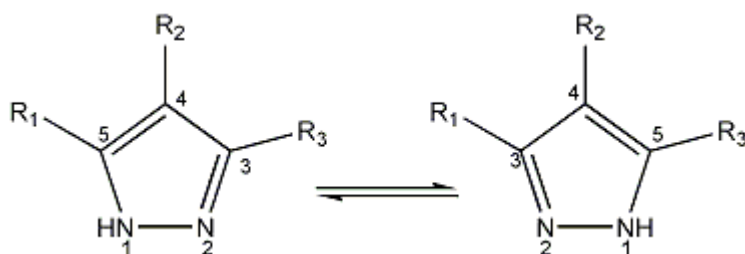
Cilj ove disertacije je dobijanje novih kompleksnih jedinjenja nekih prelaznih metala sa odabranim derivatima pirazola i proučavanje uticaja HSAB interakcija metala i ligatora na strukturu dobijenih jedinjenja. Pored toga, predviđeno je ispitivanje uticaja

reakcionih uslova kako na sastav i strukturu, tako i na kvalitet kristala koji nastaju tokom reakcije. U cilju utvrđivanja kako promena komponenata reakcione sredine utiče na tok analize, ispitaće se uticaj promene rastvarača, molskog odnosa reaktanata, promena anjona, uticaj trietil-ortoformata (*teof*) i dr. na sastav i strukturu dobijenih jedinjenja. U cilju dobijanja kristala pogodnih za rentgeno-strukturnu analizu predviđa se ispitivanje uslova koji utiču na brzinu kristalizacije, a samim tim i na kvalitet kristala.

Za izučavanje i upoznavanje mehanizama katalitičkog, farmakološkog, itd. delovanja nastalih jedinjenja pored strukture neophodno je poznavati i njihova fizičko-hemijska svojstva. Stoga, pored analize strukture monokristala, jedinjenja su okarakterisana podacima elementalne analize, molarne provodljivosti, infracrvene spektrometrije, a odabrana jedinjenja i UV-Vis spektrima i magnetnim merenjima. Biološka aktivnost i termička stabilnost, odnosno mehanizam termičke dekompozicije novih jedinjenja proširuje bazu podataka o svojstvima jedinjenja određene strukture u cilju dobijanja što boljeg uvida u povezanost strukture i praktične primene.

2. OSNOVNE KARAKTERISTIKE PIRAZOLA

Petočlani prsten pirazola sastoji se od tri atoma ugljenika i dva atoma azota. Za jedan od ta dva atoma azota veže se vodonik. Atomi azota mogu promeniti "uloge" zahvaljujući delokalizovanom elektronskom paru, zbog čega je za pirazolov prsten karakteristična prividna tautomerija (slika 2.1.), koja ostaje i nakon simetrične supstitucije u položajima 3 i 5. Kao što se sa slike vidi, numeracija atoma pirazolskog prstena počinje sa atomom azota za koji je vezan vodonik (N1; u starijoj nomenklaturi „pirolski“ azot). Njega sledi atom azota sa oznakom N2 (tzv. „piridinski“ azot). U koordinacionim jedinjenjima koordinaciona veza se najčešće ostvaruje preko atoma N2.



Slika 2.1. Numeracija atoma i prividna tautomerija pirazola

Pirazol je slaba kiselina ($pK_a = 2,49$ u vodenom rastvoru¹), izraženog aromatičnog karaktera, usled čega sam prsten se teško oksiduje ili redukuje. Na aromatičnost prstena dodatno ukazuje i činjenica da elektrofilnoj aromatičnoj supstituciji najlakše podleže atom C4 zbog vrlo izraženog negativnog induktivnog efekta koji potiče od oba atoma azota. U slučaju pirazolovog jezgra moguća je istovremena zamena sva četiri atoma vodonika atomskim grupama, pri čemu nastaju tetra-supstituisani pirazoli.²

Zbog ne samo teorijskog, već i praktičnog značaja pirazola, razvijeno je nekoliko sintetskih puteva za njihovo dobijanje.³⁻⁸ Na jednostavan način, iz supstituisanih ketona i hidrazina se mogu dobiti razni derivati pirazola univerzalnim sintetskim putem, opisanim u radu ³. Takođe su pogodne sinteze u kojima se umesto 1,3-diketona⁴⁻⁶ koriste različiti alkeni. Pošto je čest slučaj da su biološki aktivni samo određeni stereozomeri datih molekula, bitna je i regioselektivna sinteza derivata pirazola, čiji je primer opisan u radu ⁴.

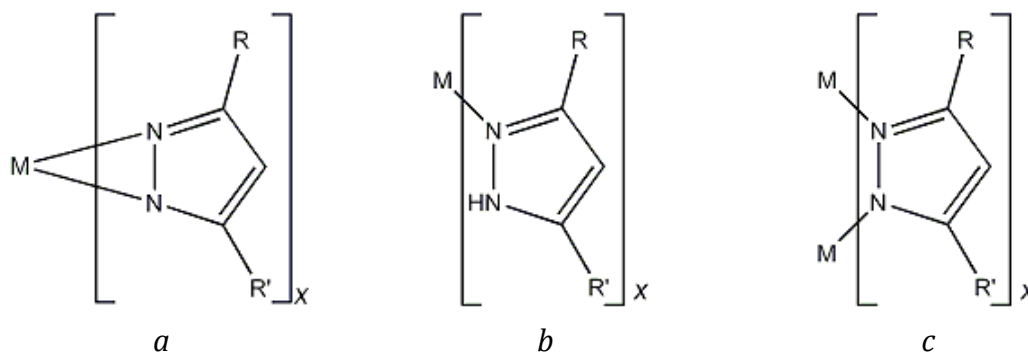
3. KOORDINACIJA DERIVATA PIRAZOLA U JEDINJENJIMA OD PRAKTIČNOG ZNAČAJA

3.1. Prekursori za dobijanje tankih filmova

Tanki filmovi su prevlake debljine od nekoliko nanometara do mikrometarskih veličina. Pre svega se koriste u mikroelektronici, optici i nanotehnologiji. Takođe su bitni kao zaštitni slojevi raznih alata, specijalne odeće itd. Upravo zbog rasprostranjenosti tankih filmova, intenzivno raste broj sintetskih puteva za njihovo dobijanje. Za proizvodnju prevlaka na površini nekog supstrata ili katalizatora se koristi više metoda, od kojih su u novije vreme zastupljene razne varijante nanošenja hemijskih jedinjenja na supstrat u parnoj fazi (Chemical Vapor Deposition, CVD). U toku CVD procesa se gasoviti prekursori transformišu u tanak film, prevlaku ili neki drugi čvrst materijal na površini supstrata ili katalizatora. Kada se kao prekursor koristi organometalno jedinjenje, metoda se zove metalorganski (eng. *metallorganic*) CVD (MOCVD).⁹

Značajni prekursori za dobijanje tankih filmova ovom tehnikom su neutralni kompleksi sa derivatima β -diketona.¹⁰ Joni metala sa ciklopentadienil ligandima takođe grade neutralne komplekse i prilično široko su rasprostranjeni CVD prekursori zahvaljujući njihovoj velikoj isparljivosti i lakoj termičkoj razgradnji liganada. Jedinjenja sa analognim azolnim ligandima, kao što su i pirazoli, postaju sve popularniji za dobijanje metal-nitridnih tankih filmova.¹¹⁻¹²

Tipičan način koordinacije pirazolato liganada u ovim kompleksima je η^2 (slika 3.1a) za lantanoide i aktinoide, dok se η^1 (slika 3.1b) ili mostovna (slika 3.1c) koordinacija ostvaruje u prisustvu prelaznih metala i metala glavnih grupa periodnog sistema. Dokazano je za 3d metale da se monomerne homoleptičke* η^2 vrste dobijaju u koordinativno nezasićenoj sredini zahvaljujući niskoenergetskim praznim d orbitalama centralnog atoma.¹³ Svojstva kao što je tačka topljenja, isparljivost i termička stabilnost se mogu vrlo fino podesiti varijacijom prirode supstituenata prstena.¹⁴

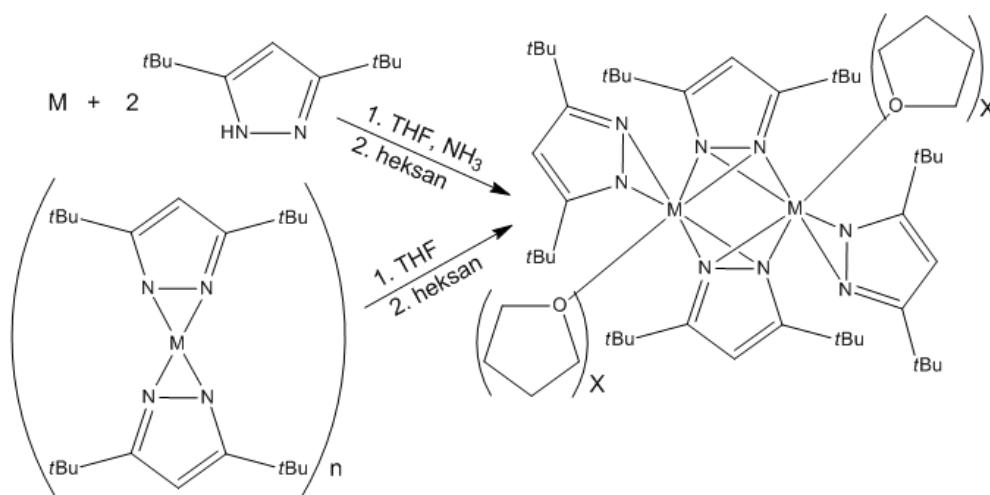


Slika 3.1. Načini koordinacije pirazola

* Homoleptička jedinjenja sadrže samo jednu vrstu liganda

Za povećanje volatilnosti kod nekih kompleksa se fluor koristi kao koligand, odnosno javlja se kao supstituent kod nekih β -diketonato liganada. Prilikom pripremanja tankih slojeva fluor se može ugraditi u film kao nešistoća, što snižava kvalitet prevlake. Kod kompleksa sa voluminoznim η^2 pirazolato ligandima nema potrebe za dodatak koliganda, stoga se primenom takvih pirazolato kompleksa dobijaju filmovi visoke čistoće. Supstituenti prstena sa Luisovom bazom (kao što je atom azota) povećavaju termičku stabilnost kompleksa lantanida.¹⁵ Suprotno tome, sa porastom voluminoznosti supstituenata raste isparljivost jedinjenja zbog smanjenja međumolekulskih interakcija. O ovim zapažanjima treba voditi računa prilikom planiranja strukture novih prekursora.

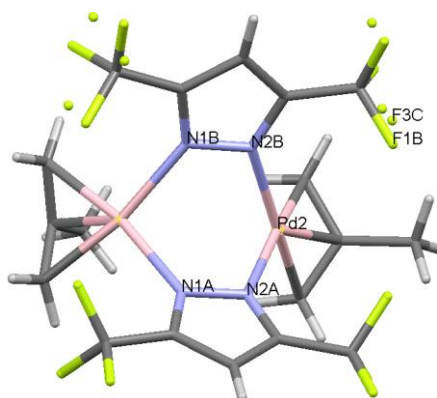
Sinteze i karakterizacija prekursora odgovarajućih sastava i isparljivosti za dobijanje tankih filmova težih zemnoalkalnih metala su opisane od strane Hitzbleck-a i saradnika.¹⁶ Problem termičke stabilnosti početnih jedinjenja je rešen dobijanjem heteroleptičkih di- ili oligonuklearnih pirazolato kompleksa odabranih metala direktnom sintezom u reakciji čistog metala i 3,5-di(terc-butil)pirazola u smeši tetrahidrofurana (THF) i anhidrovanog tečnog amonijaka ili reakcijom homoleptičkih kompleksa i THF (šema 1).



Šema 3.1. Sintetski putevi za dobijanje binuklearnog heteroleptičkog kompleksa

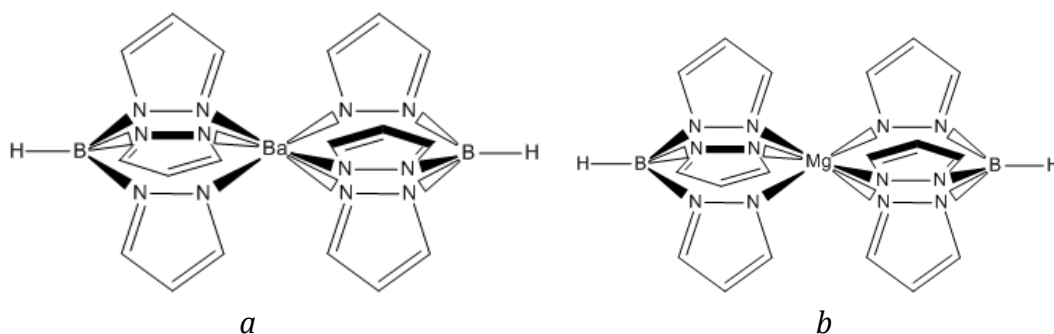
Za strukture proizvoda je karakteristična dvostruka mostovna koordinacija (preko oba N atoma) pirazolske jedinice pri čemu ona spaja dva nukleusa.

Drugi primer za mostovnu koordinaciju pirazola iz ove grupe je dimerni kompleks paladijuma(II) sa dva kvadratno-planarna nukleusa formule $[\text{Pd}(\mu\text{-}3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{pz})(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)]_2$, gde *pz* obeležava pirazolski prsten (slika 3.2).¹⁷ Kao što se vidi, još dva alilna liganda se vezuju za Pd(II).



Slika 3.2. Struktura kompleksa $[Pd(\mu\text{-}3,5\text{-}(CF_3)_2pz)(\eta^3\text{-}CH_2C(CH_3)CH_2)]_2^{17}$

Veliki broj necentrosimetričnih borata pokazuje nelinearne optičke (eng. NLO – Nonlinear Optics) efekte, što se može iskoristiti u proizvodnji NLO instrumenata kao što su modulatori frekvencije pre svega u UV-laserima, generatori različitih frekvencija i modulatori refrakcionih indeksa. U tu svrhu se koriste prevlake od $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ($\beta\text{-BBO}$) i LiB_3O_5 . Nađeno je da kao prekursori za dobijanje $\beta\text{-BBO}$ tankog filma visoke čistoće su najpogodniji odgovarajući barijum-hidro-tris(1-pirazolil)boratni kompleksi. Zahvaljujući svojoj geometriji i elektronskoj strukturi pirazolil-borati su izvanredni helatni agensi koji su hemijski prilično inertni. Njihova koordinaciona jedinjenja su generalno monomerne strukture jer se metal–ligand veza ostvaruje preko N atoma pirazolskih jedinica. Vezivanjem dva liganda nastaje koordinativno zasićeno jedinjenje, obično oktaedarske strukture, sa sterno zaštićenim centralnim atomom.¹⁸ Kao što se na slici 3.3a vidi dve tris(1-pirazolil)boratne jedinice se koordinuju za centralni atom barijuma stvarajući jednu vrstu „sendvič-kompleksa“¹⁹ sa klasičnim tridentatnim ligandom. Jedinjenje slične strukture pored barijuma može da gradi i magnezijum (slika 3.3b).

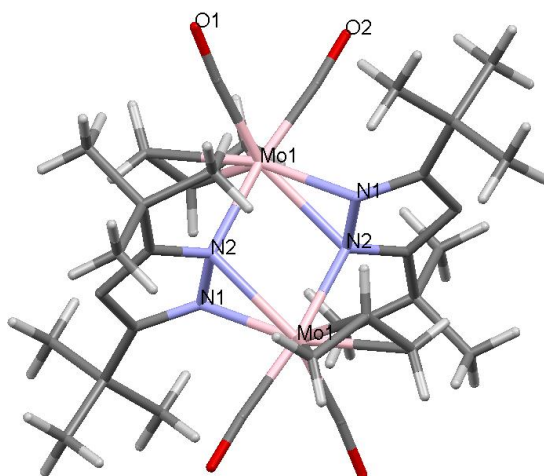


Slika 3.3. Načini koordinacije poli(1-pirazolil)borata

U MOCVD procesu kompleks magnezijuma daje tanki film keramičkog materijala $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ sa odličnim mehaničkim, termičkim²⁰⁻²¹ i feroelastičnim svojstvima.²² Usled tih karakteristika predviđa se njegova primena kao nanomaterijala.

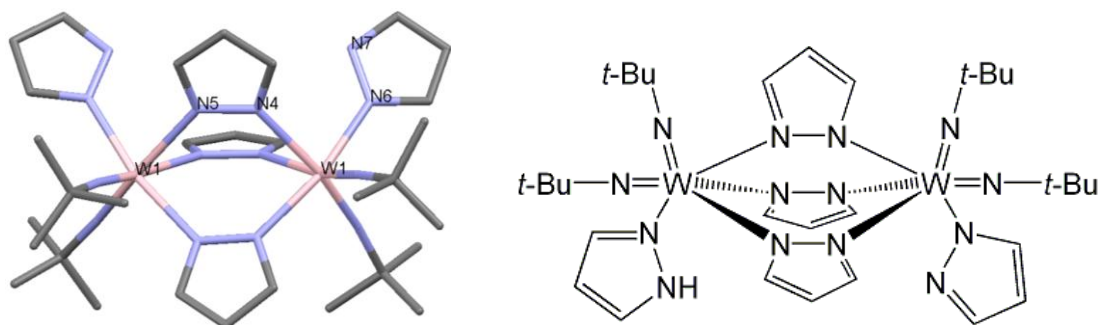
Druga dobro poznata, izuzetno precizna metoda u proizvodnji tankih filmova je nanošenje atomskih slojeva (**A**tomic **L**ayer **D**eposition, **ALD**), koja služi za dobijanje

višekomponentnih tankih filmova slično CVD. U toku ALD procesa željene komponente filma se nanese na površinu supstrata naizmenično pri čemu nastaju monomolekulski slojevi debljine od svega nekoliko Å.



Slika 3.4. Struktura kompleksa $[Mo(allyl)(tBu_2pz)(CO)_2]_2$ ²³

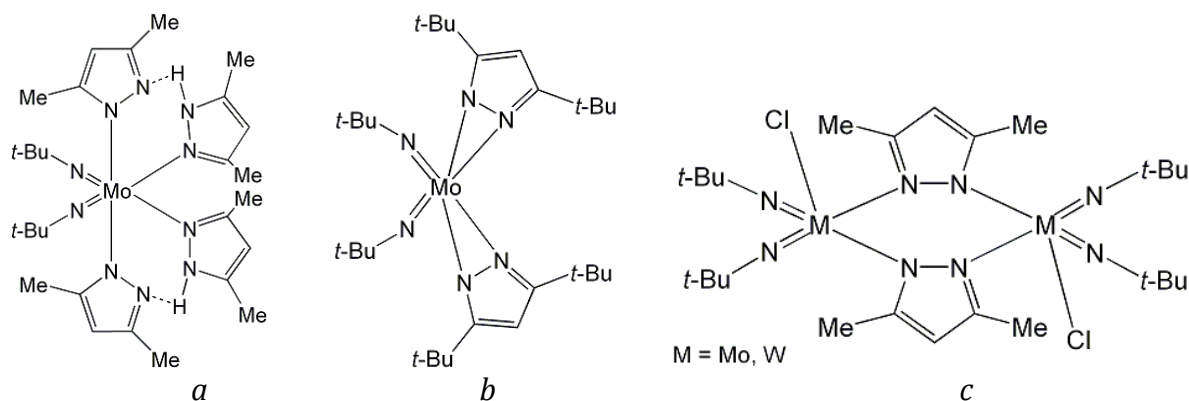
Jedinjenja molibdena i volframa koja su pogodni prekursori kako za CVD tako i za ALD tehniku, su opisana u radu O.M. El-Kadri-a i saradnika.²³ Oni su sintetizovali kompleks sa istovremenom mostovnom i helatnom koordinacijom pirazola (slika 3.4), gde je *t-Bu*₂*pz* oznaka za 3,5-di-*terc*-butilpirazolni ligand. Isti autori su ranije publikovali četiri strukture²⁴ koje su takođe vrlo interesantne iz aspekta koordinacione hemije. Kao što se vidi na slici 3.5 dva jona volframa(VI) su povezana preko tri mostovno koordinovanih pirazolato (*pz*) liganda. Pored toga se za oba centra monodentatno veže po jedna *pz* jedinica, jedna u anjonskom a druga u neutralnom obliku (slika 3.5).



Slika 3.5. Tri načina koordinacije pirazolske jedinice u kompleksu $W_2(NtBu)_4(pz)_4(pzH) \cdot (C_6H_{14})_{0.5}$ ²⁴

U reakciji molibdena(VI) sa 3,5-dimetilpirazolom (*dmpz*) formira se neutralni kompleks tako da od četiri monodentatno koordinovane *dmpz* jedinice dva terminalna liganda se nalaze u deprotonovanom obliku, a preostala dva preko atoma vodonika stvaraju vodonični most između nekoordinovanih N atoma (slika 3.6a). U kompleksu sa deprotonovanim 3,5-di-*terc*-butilpirazolom (*t-Bupz*) formira se tročlani metalocikl

(slika 3.6b). Kod binuklearnog kompleksa Mo(VI), sa dva *dmpz* anjona u ulozi mosta između dva centralna atoma (slika 3.6c), za elektroneutralnost kompleksa su neophodna još dva dodatna anjona (Cl⁻) koji mogu nepovoljno uticati na kvalitet prevlake.

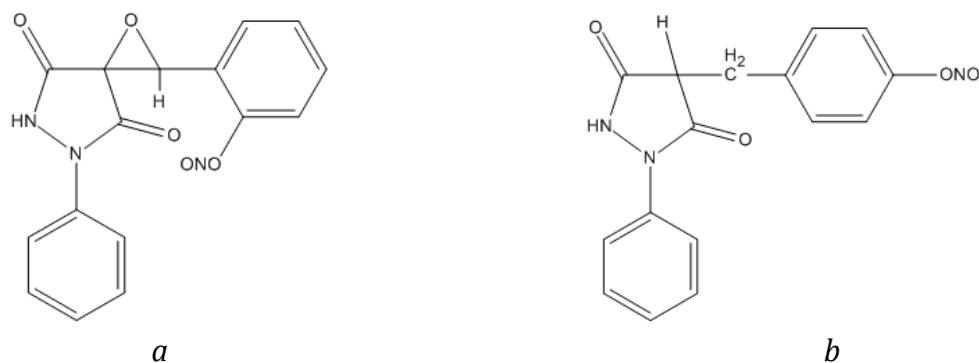


Slika 3.6. Razni metalocikli u kompleksima Mo(VI) i W(VI)²⁴

Postoje literaturni podaci i za kompleks tantala(III) sa 3,5-di-*tert*-butilpirazolatom kao prekursorom za dobijanje TaN i Ta₂O₅ tankih filmova metodom ALD²⁵ ali struktura jedinjenja nije publikovana.

3.2. Jonofore na elektrodama i senzorima

Pretragom literature nađeni su radovi u kojima se opisuju jonselektivne elektrode (ion-selective electrode, ISE) sa jonoforom na bazi pirazola. Grupa autora je izradila membranski senzor za određivanje samarijuma(III) sa jonoforom [1-fenil-3'(2-nitrofenil)spiro[oksiran-2,4-pirazolin]-3,5-dion]-a (*pnsop*, slika 3.7a).²⁶ Isti naučnici su razvili membranu i za potenciometrijsko određivanje cerijuma(III) derivatom pirazola [4-(4'-nitrobenzil)-1-fenil-3,5-pirazolidindion]-a (*nbpp*, slika 3.7b).²⁷

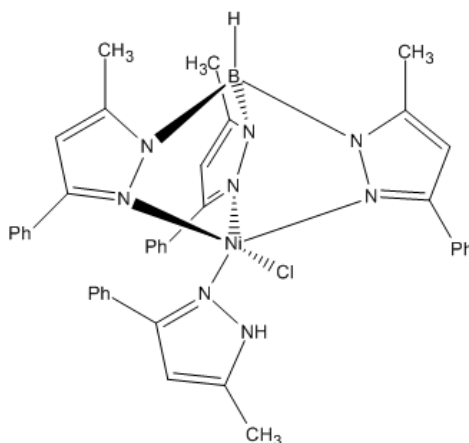


Slika 3.7. Strukture jonofora za određivanje Sm(III)²⁶ (a) i Ce(III)²⁷ (b)

Koordinacija ovih liganada je u oba slučaja utvrđena na osnovu upoređenja IR spektara jedinjenja snimljenih pre i posle vezivanja jona metala. Ti podaci ukazuju na

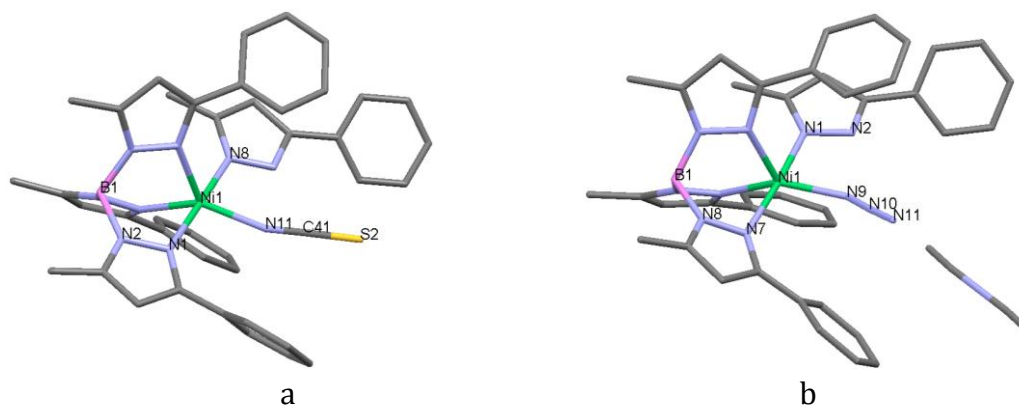
kompleksiranje NH grupe i C=O grupe pri čemu se zapaža i pomeranje alifatičnih i aromatičnih CH-traka. Iz prethodnih primera se vidi da se pirazolski prsten koordinuje na neuobičajeni način, pomoću svog atoma azota koji sadrži atom vodonika. Obe elektrode, pripremljene na polivinilhlorid (PVC) matriksu, se mogu koristiti za potenciometrijsko određivanje Sm(III) i Ce(III) u intervalu pH od 4 do 8. Povećanje potencijala kod pH < 4 je najverovatnije rezultat protonovanja NH-grupe umesto koordinacije metalnog jona, a uzrok smanjenja potencijala na pH > 8 može biti deprotonacija same NH-grupe i/ili formiranje hidrokso kompleksa Sm(III) i Ce(III) usled protolize.

Pored jonselektivnih elektroda za katjone razvijene su iste i za anjone. One u svom površinskom sloju sadrže kompleks odgovarajućeg metala koji reaguje sa datim anjonom. Ova jedinjenja imaju u svojoj strukturi jedan monodentatni ligand koji se slabije veže za centralni atom od ostalih liganada. Pri odgovarajućim eksperimentalnim uslovima ligand koji je slabije vezan može se zameniti anjonom čija se koncentracija određuje. Primer ovakvih jonoizmenjivačkih sistema je opisan od strane A. K. Singh-a i saradnika.²⁸ Oni su izradili potenciometrijski detektor za tiocijanatne i azidne jone. Kao jonofore, za vezivanje navedenih anjona koristili su [hidrotris(3-fenil-5-metil-1-pirazolil)borat}(3-fenil-5-metil-pirazol)nikl(II)-hlorid] (slika 3.8), koji hlorido ligand menja na jone NCS⁻ ili N₃⁻ (slika 3.9).



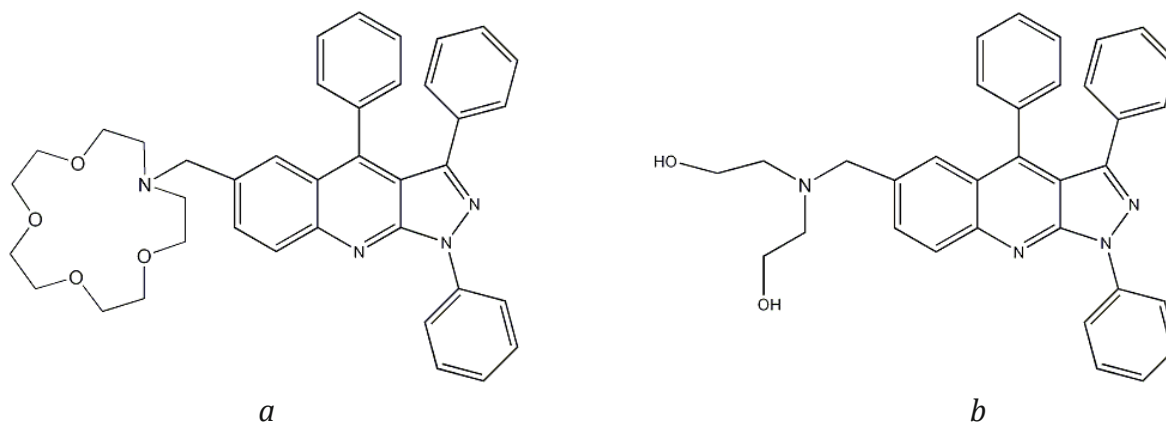
Slika 3.8. Strukture $[Tp^{Ph,Me}Ni(Cl)Pz^{Ph,Me}H]^{28}$, ($Tp^{Ph,Me}$ = hidrotris(3-fenil-5-metil-1-pirazolil)borat)

Dobijeni sistemi funkcionišu u širokom opsegu pH vrednosti, tj. promena kiselosti sredine u ovom slučaju ne utiče na supstituciju liganada. Takođe je dobro svojstvo ovih membranskih senzora da su selektivni, osetljivi i brzi. Uspešno su primenjeni za određivanje NCS⁻ u humanom urinu, u pljuvački i u rečnoj vodi, kao i za određivanje azida u crnom čaju i đusu od pomorandže.



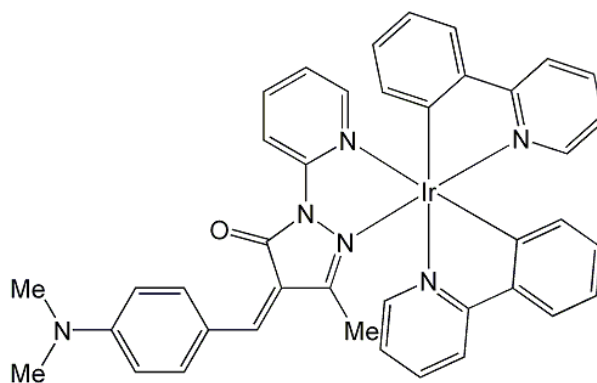
Slika 3.9. Strukture kompleksa $[Tp^{Ph,Me}Ni(N_3)Pz^{Ph,Me}H]$ (a) i $[Tp^{Ph,Me}Ni(SCN)Pz^{Ph,Me}H]$ (b); $(Tp^{Ph,Me} = \text{hidrotris}(3\text{-fenil-5-metil-1-pirazolil})\text{borat})^{28}$

Visoko konjugovani derivati pirazola se koriste kao fluorescentni senzori za određivanje malih neorganskih katjona, jer njihovom koordinacijom se onemogućava premeštanje elektrona sa elektrondonorskog dela molekula na akceptorski deo. Takva jedinjenja su sintetizovali M. Mac i saradnici.²⁹ Komponenta sa makrocikličnim delom (slika 3.10a) je vrlo osetljiva, ali drugi helatni sistem (slika 3.10b) je znatno selektivniji za dvovalentne katjone.



Slika 3.10. Struktura 1,3,4-Trifenil-6-(1,4,7,10-tetraoksa-13-azaciklopentadec-13-ilmetil)-1H-pirazolo[3,4-b]hinolina (a) i 2-[(2-Hidroksietil)-(1,3,4-trifenil-1H-pirazolo[3,4-b]hinolin-6-ilmetil)-amino]etanola (b)²⁹

Reagens za fosforescentno i elektrohemijsko određivanje cijanida je kompleks iridijuma(III) sa (*Z*)-4-(4-(dimetilamino)benziliden)-3-metil-1-(piridin-2-il)-1H-pirazol-5(4*H*)-onom (*dbmpp*),³⁰ čija je struktura prikazana na slici 3.11.

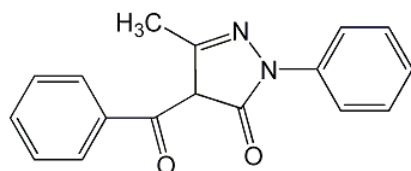


Slika 3.11. Struktura kompleksa Ir(III)³⁰

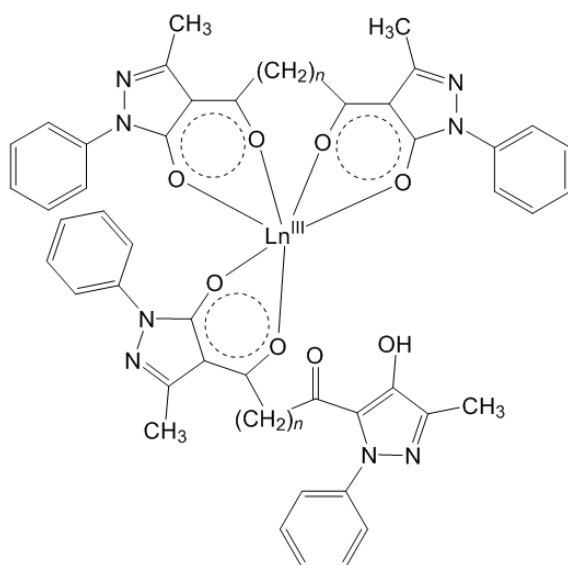
Zahvaljujući merljivim promenama spomenutog kompleksa u reakciji sa cijanidnim jonom, on može da služi kao hemodozimetar za CN⁻.

3.3. Ekstrakcioni agensi

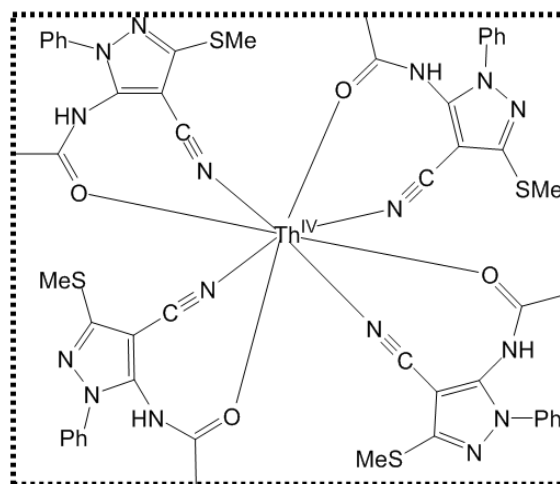
Dobro je poznata činjenica da su teški metali opasni za čoveka i životinje. Stoga je neophodno da se razvijaju metode kako za njihovu detekciju tako i za njihovo određivanje i otklanjanje. Kako su teški metali skloni da grade komplekse sa različitim ligandima, pirazoli mogu biti kandidati i za vezivanje teških metala. Na primer, olovo prouzrokuje razne zdravstvene probleme kod čoveka kao što je oštećenje moždanog tkiva, bubrega, malokrvnost i sl. Zbog navedenih razloga i zbog rasprostranjenosti olova u industriji Svetska Zdravstvena Organizacija (World Health Organization, WHO) je odredila nedeljnu količinu ovog metala, koju ljudski organizam može tolerisati bez trajnih negativnih efekata. Dozvoljena granica unosa olova iznosi 0,025 mg kg⁻¹ telesne težine.³¹ U cilju što osetljivijeg i tačnijeg određivanja sadržaja olova u raznim matriksima razvijena je disperziona tečno-tečna mikroekstrakcija (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME).³² Metoda se zasniva na kompleksiranju teškog metala i ekstrakciji kompleksa vrlo malom zapreminom drugog rastvarača, koji se ne meša sa (najčešće vodenim) rastvorom uzorka. Tako prekoncentrisan analit je pogodan za hromatografsku i/ili spektrofotometrijsku analizu. Da bi metoda bila što efikasnija poželjna je sinteza liganada koji sa teškim metalima grade neutralne komplekse, koji se dobro rastvaraju u organskim rastvaračima. P. Liang i H. Sang³³ su kao helatacioni agensi za formiranje kompleksa olova koristili 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon (*pmbp*) čija je struktura prikazana na slici 3.12.

Slika 3.12. Struktura *pmbp*³³

S obzirom na to da je cilj prethodnih istraživanja bio pronalaženje jedinjenja koje sa Pb(II) daje kompleks odgovarajućih svojstava za kvantitativnu analizu metala DLLME tehnikom, struktura nastalih kompleksa olova nije ispitana. Takođe nisu određivali strukturu kompleksa ni H. Abdolmohammad-Zadeh i E. Ebrahimzadeh,³⁴ koji su optimalizovali uslove praćenja sadržaja kobalta metodom DLLME u raznim uzorcima i primenili su istu supstancu za helataciju metala. Stoga se način koordinacije može samo pretpostaviti na osnovu strukture *pmbp*. Može se reći da se ovaj ligand najverovatnije koordinuje preko atoma kiseonika kao i u slučajevima opisanim u radu autora R. Pavithran i M. L. P. Reddy.³⁵ Spomenuti autori su sintetizovali 4-acilbis(pirazolonima) sa polimetilenskim jedinicama različitih dužina u cilju ekstrakcije trovalentnih lantanoida, čija je pretpostavljena struktura prikazana na slici 3.13.

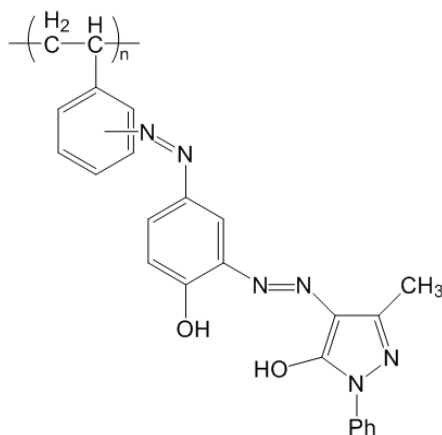
Slika 3.13. Pretpostavljena struktura kompleksa lantanoida sa kondenzovanim 4-acilbis(pirazolonima)³⁵

Sa porastom broja CH₂ grupa od 4 do 8 raste i efikasnost odvajanja Eu³⁺, ali kada je u nizu 10 jedinica, najverovatnije zbog sternih smetnji, efikasnost opada. Najbolji rezultati za određivanje Eu³⁺ su dobijeni sa 4-sebakoilbis(1-fenil-3-metil-5-pirazolonom) (*H₂sbbp*) koji sadrži lanac od osam metilenskih jedinica.



Slika 3.14. Struktura funkcionalizovanog silikagela sa Th(IV)³⁶

Kao primer za čvrstofaznu ekstrakciju torijuma(IV), radioaktivnog elementa opasnog za žive organizme i za životnu sredinu, opisan je polimerni ligand sa pirazolskom funkcionalnom grupom. Koordinacijom 1-fenil-3-metiltio-4-ciano-5-akrilkarbamoil-pirazola (*pmtcacp*) se Th(IV) ugrađuje u strukturu polimera, odnosno ekstrahuje se u čvrstofazni silikagel (slika 3.14).³⁶



Slika 3.15. Struktura hpaPyr³⁷

U literaturi postoji još primera za čvrstofaznu ekstrakciju prelaznih metala sa jedinjenjima na bazi pirazola. U radu ³⁷ je opisan brz, lak i jeftin način određivanja teških elemenata na matriksu amberlit XAD-2 funkcionalizovanom 4'-(2-hidroksifenilazo)-3'-metil-1'-fenil-2'-pirazolin-5'-onom (*hpaPyr*) (slika 3.15).

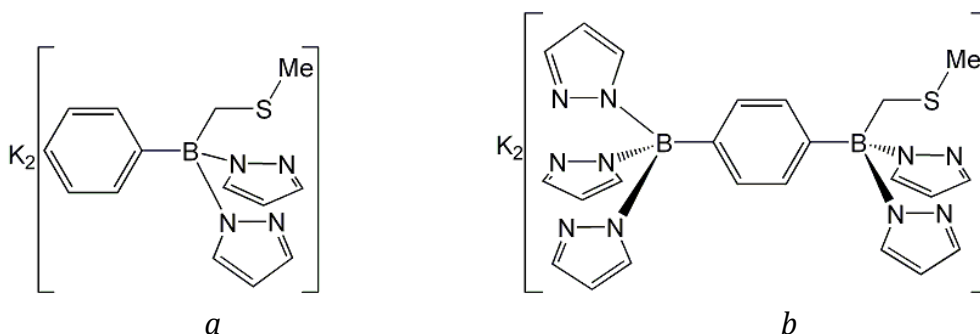
3.4. Model jedinjenja

Za modeliranje raznih bioloških i industrijskih sistema na molekulskom nivou se koriste kako računске tako i eksperimentalne metode. Predviđanje molekulskih struktura proteina i njihovih reakcionih mehanizama je osim kvantnohemijskih računa moguće i eksperimentalno, ispitivanjem procesa na znatno jednostavnijim model jedinjenjima.

Tragajući za jedinjenjima koja mogu reprodukovati biološke procese, dizajnirani su model sistemi na bazi organometalnih kompleksa na osnovu dostupnih podataka rentgenostrukturne i spektroskopske analize za prirodne sisteme. Strukturni i funkcionalni modeli mogu biti od izuzetnog značaja u izučavanju mehanizama fizioloških procesa biljaka, životinja i čoveka na molekulskom nivou.

Da bi neko jedinjenje moglo da zameni ispitivani makromolekul, mora da ima analogna svojstva. Drugi važan uslov za model jedinjenja je relativno jednostavna i jeftina sinteza. Derivati pirazola su omiljeni analozi aktivnih centara biomolekula jer im je elektronska struktura vrlo slična onom u imidazolu, a i njihove hemijske karakteristike su slične. Imidazolni prsten je strukturni element histidina i nalazi se u njegovom bočnom nizu. U velikom broju funkcionalnih proteina ima ulogu da veže metalni jon preko svojih N atoma. Polipirazolil-borati su vrlo dobri ligandi za imitaciju okruženja metala u metaloproteinima jer su voluminozni i vežu se preko N atoma pirazolnih prstena. Na taj način mogu dati koordinativno zasićena jedinjenja.

Tris(pirazol-1-il)borati (skorpionati) se već neko vreme koriste u bioneorganskoj i organometalnoj hemiji jer se vrstom supstituenta u položaju C3 kontrolišu voluminoznost liganda, a samim tim i sterna zaštita centralnog atoma i stabilnost kompleksa. Međutim, elektronski efekti supstituenata mogu znatno smanjiti donorske sposobnosti pirazolskih prstena. U cilju izbegavanja navedenih uticaja sintetisani su i analozi tris(pirazol-1-il)borata sa fosforom³⁸⁻³⁹ ili sumporom⁴⁰⁻⁴¹ u ulozi donornog atoma. U novije vreme su dobijeni i hibridni borati koji imaju i P/S i N atome u svom donorskom setu. Ova jedinjenja su mnogo bolji biomimetici upravo zbog različitih ligatora kao što su to utvrdili Vahrenkamp i saradnici.⁴²⁻⁴⁴ Ovi rezultati su zaintrigirali K. Ruth-a i saradnike⁴⁵ da naprave skorpionate sa metiltioetrima. Na taj način se otvorio put za dizajniranje heteroditopnih liganada pomoću kojih je moguće modelirati enzime dopamin β -monooksigenazu (DBM) i peptidilglicin α -hidroksilirajuću monooksigenazu (PHM). Autori su opisali monotopni i heteroditopni skorpionat kao i njihove komplekse sa bakrom (slika 3.16).



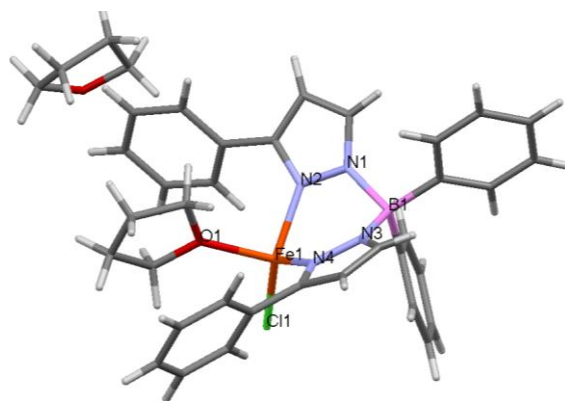
Slika 3.16. Struktura monotopnog (a) i heteroditopnog skorpionata (b)⁴⁵

Voltametrijski je ustanovljeno da se Cu(I) u prvom kompleksu (slika 3.17a) ireverzibilno oksiduje do Cu(II) pri čemu, usled vezivanja kiseonika, dolazi do značajne reorganizacije liganada i formiranja novog jedinjenja (slika 3.17b). Pored navedenog kompleksa nastaju i sporedni proizvodi koji ukazuju na oksidativnu aktivaciju veze bor - ugljenik. Za oksidaciju sumpora nema dokaza.



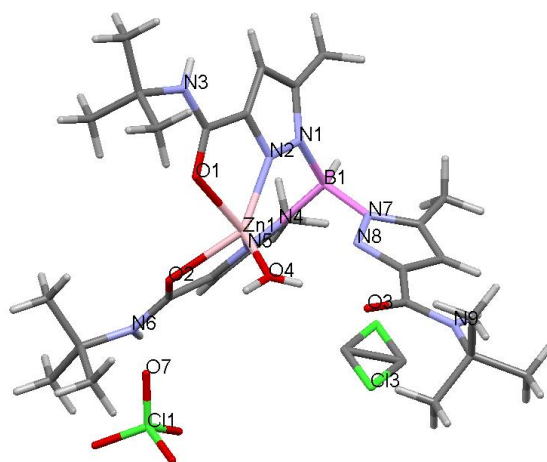
Slika 3.17. Struktura kompleksa sa Cu(I) (a) i sa Cu(II) (b)⁴⁵

Sledeći interesantan primer je jedinjenje za modeliranje aktivnih centara Fe(II) enzima ne-hemskog tipa (iron-containing nonheme enzymes) u kojima se gvožđe veže za dva histidinska imidazolna prstena. M. Wagner i saradnici⁴⁶ su sintetizovali bis(pirazolil)boratne komplekse gvožđa sa voluminoznim supstutentima pirazolskih jedinica. U ovim kompleksima se za centralni atom veže jedan halogenido ligand i jedan molekul tetrahidrofurana, koji se lako zamenjuje sa O₂. Na slici 3.18 je prikazana struktura jednog od navedenih jedinjenja sa bis(3-fenilpirazol-1-il)boratom (*Bp^{Ph}*).

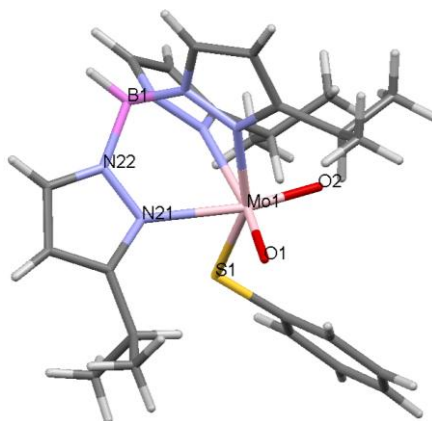


Slika 3.18. Struktura $[FeCl(thf)Bp^{Ph}]$, $Bp^{Ph} = bis(3-fenilpirazol-1-il)borat$ ⁴⁶

Nedavno su napravljeni prvi modeli hidrolitičkih enzima cinka koji imaju i katalitičku funkciju i potpomažu stehiometrijsku razgradnju estara i organofosfatnih jedinjenja.⁴⁷ Oni predstavljaju komplekse cinka sa polarnim tris(pirazolil)boratima čiji pirazolni prsteni sadrže piridil i karboksamido supstituente u položaju C3 (slika 3.19).⁴⁸ Takođe su opisani kompleksi molibdena(V) sa hidrotris(3,5-dimetilpirazol-1-il)boratom (*Tdmp*) i hidrotris(3-izopropilpirazol-1-il)boratom (*TiPrp*) (slika 3.20)⁴⁹, koji služe kao sintetički analozi aktivnih centara Mo-proteina. Ti enzimi uglavnom katalizuju dvoelektronske oksidacije i redukcije pri čemu se obično vrši i transfer kiseonika.⁵⁰

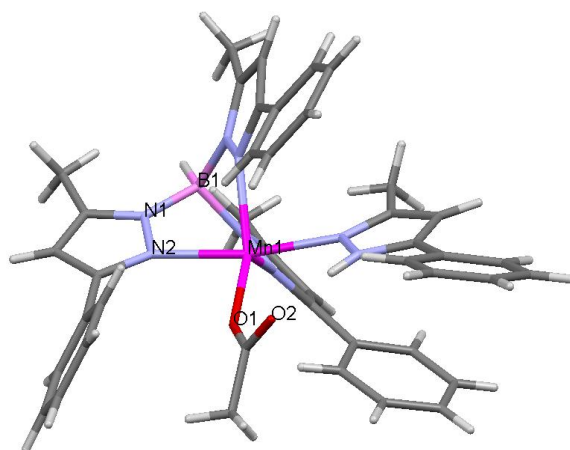


Slika 3.19. Kompleks $Zn(II)$ sa tris(pirazolil)boratom supstituisanim karboksamidnom grupom⁴⁸

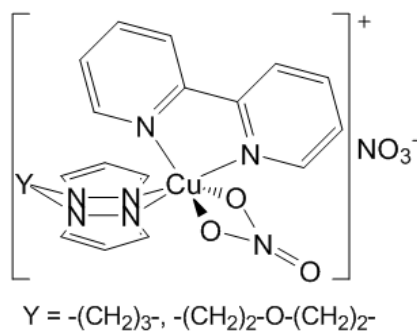


Slika 3.20. Struktura $TiPrpMoO_2(SPh)$, $TiPrp = \text{hidrotris}(3\text{-izopropilpirazol-1-il})\text{borat}$ ⁴⁹

Postoji više vrsta superoksid dismutaza (SOD) koje sadrže jone različitih metala. U eukariotskim organizmima, kao što je i čovek, prisutni su CuZnSOD i MnSOD, dok su FeSOD, FeMnSOD i NiSOD karakteristični za prokariote. Stoga je jasno zašto se posvećuje veća pažnja CuZnSOD i MnSOD. Geometriju i delovanje katalitičkog mesta enzima MnSOD su U. P. Singh i saradnici⁵¹ izučavali na model sistemima kompleksa mangana sa 3,5-diizopropilpirazolom i različito supstituisanim hidrotris(pirazolil)boratima. Uspeli su da navedena jedinjenja okarakterišu difrakcijom X-zraka na monokristalu i odrede njihovu strukturu. Struktura kompleksa $[TpmpMn(OAc)pmpzH]$, prikazana na slici 3.21, pokazuje najveću strukturnu analogiju sa MnSOD. U literaturi postoje podaci o pokušaju dobijanja *mezo*-supstituisanih porfirina mangana i njihovom ispitivanju kao terapeutika za korigovanje nedostatka SOD u organizmu.⁵² Na žalost, sistemi sa pirazolil supstituentima nisu pokazali očekivanu redoks aktivnost. Mimetike za CuZnSOD su opisali A. S. Potapov i saradnici⁵³ i našli da su najefikasniji mešoviti ligand kompleksi $[Cu(L_{2-4})(bipy)(O_2NO)]NO_3$, gde je $L_2 = 1,3\text{-bis}(3,5\text{-dimetilpirazol-1-il})\text{propan}$, $L_3 = \text{bis}[2\text{-(pirazol-1-il)etil}]\text{etar}$, $L_4 = \text{bis}[2\text{-(3,5-dimetilpirazol-1-il)etil}]\text{etar}$, a *bipy* je oznaka za bipyridin. Strukture ovih jedinjenja nisu određene, jer je prvobitni cilj autora bio analiza njihove funkcije, stoga se na slici 3.22 prikazuje pretpostavljeno okruženje Cu(II).

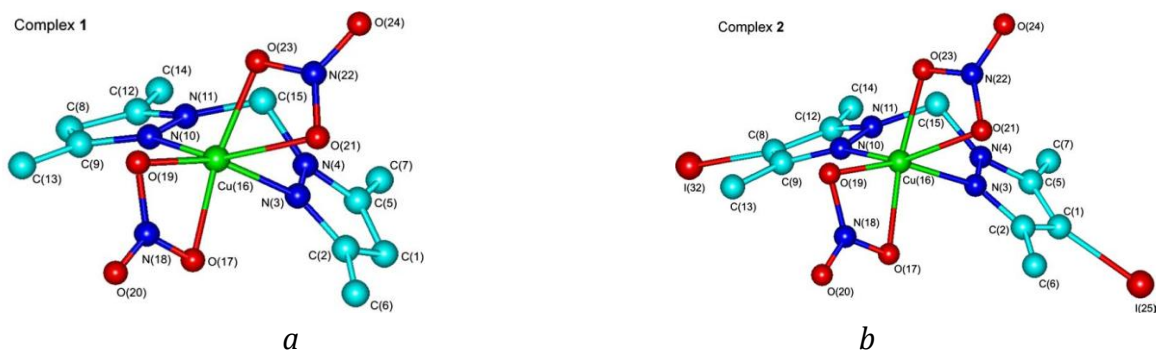


Slika 3.21. Struktura $[TpmpMn(OAc)pmpzH]$; ($Tpmp$ = hidrotris(3-fenil-5-metilpirazol-1-il)borat; $pmpzH$ = 3-fenil-5-metilpirazol)⁵¹



Slika 3.22. Okruženje Cu(II) u kompleksima $[Cu(L_{2-4})(bipy)(O_2NO)]NO_3$ ⁵³

U jednom ranijem radu istih autora⁵⁴ objavljene su strukture neutralnih kompleksa bakra sa bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)metanom i bis(4-jodo-3,5-dimetil-1-pirazolil)metanom. Kao što se sa slike 3.23 vidi, oba liganda i nitrato grupe se koordinuju bidentatno okružujući centralni atom oktaedarski.



Slika 3.23. Simulirane strukture kompleksa Cu(II) sa bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)metanom (a) i bis(4-jodo-3,5-dimetil-1-pirazolil)metanom (b)⁵⁴

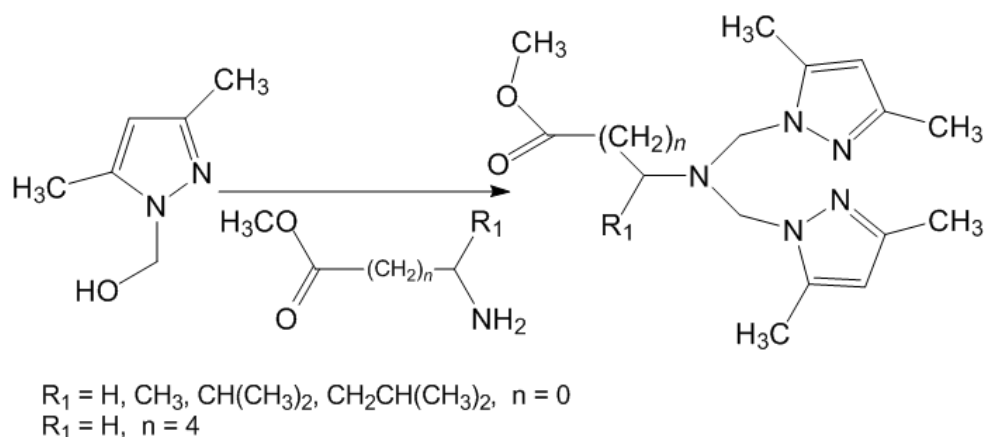
Molekuli su malih dimenzija, jednostavnih struktura, tako da mogu penetrirati kroz ćelisku membranu humanih neutrofila i razgrađuju reaktivne kiseonične vrste (reactive oxygen species, ROS). Pored intracelularne SOD aktivnosti, navedena jedinjenja nemaju citotoksičnu aktivnost.

U toku pretrage literature nađene su publikacije o nekoordinovanim derivatima pirazola u funkciji kalcimimetika,⁵⁵ kao i u ulozi modela za receptora γ -aminobuterne kiseline (γ -aminobutyric acid, GABA).⁵⁶

3.5. Katalizatori i inhibitori

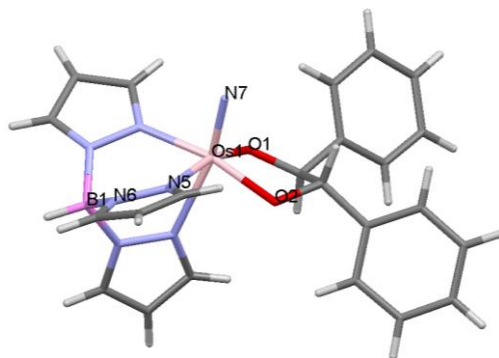
Dobro je poznato da su katalizatori supstance koje ubrzavaju reakcije smanjujući energiju aktivacije reaktanata odnosno energiju aktiviranog kompleksa. Tu funkciju u živim organizmima imaju enzimi. Oni su po sastavu proteini, ali za aktivaciju nekih vrsta potrebno je vezivanje koenzima ili prostetičkih grupa. Dok su koenzimi uglavnom organski neproteinski molekuli, prostetičke grupe (kofaktori) mogu biti i joni metala kao što su Fe(II), Cu(II), Zn(II), itd. Proučavanjem strukture i mehanizma delovanja enzima dobijaju se podaci neophodni za sintezu funkcionalnih analoga, koji mogu biti primenjeni kao katalizatori u industrijskim procesima.

Binuklearni kompleksi bakra(II) su predmet brojnih istraživanja jer je ovaj metal sastavni element aktivnih centara bakar-proteina (bakar zavisnih enzima) kao što su tirozinaza, katehol oksidaza i hemocijanini. Kateholaznu aktivnost pokazuju i kompleksi bakra sa ligandima pirazola i aminokiselinama. Reakcijom hidrohloridne soli metil-estra glicina, alanina, valina, leucina odnosno 6-metoksi-6-oksoheksan-1-aminijum hlorida sa dva ekvivalenta (3,5-dimetilpirazol-1-il)metanola nastaje serija tripodnih liganada (šema 3.2) koji *in situ* formiraju kompleks sa solima Cu(II).⁵⁷ Nađeno je da najveću oksidativnu aktivnost pokazuje jedinjenje formule $L_2[Cu(CH_3CO_2)_2]$, L_2 = metil-2-(bis((3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)metil)amino)-propanoat (derivat alanina).

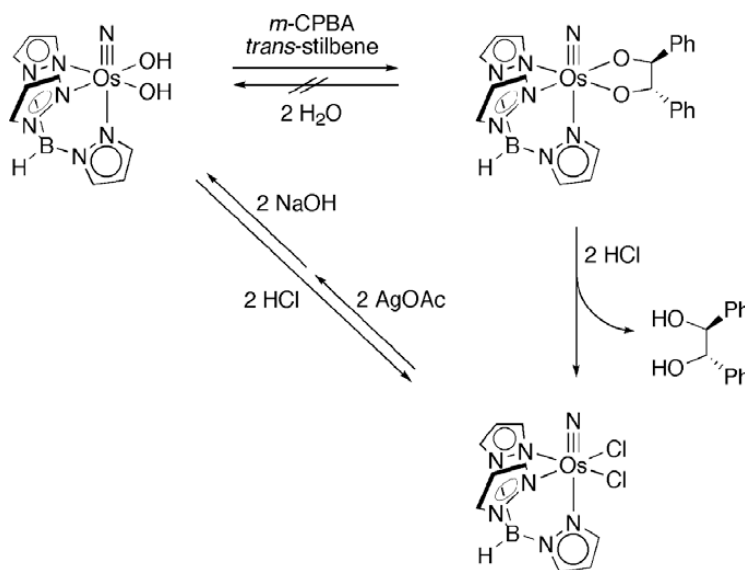


Šema 3.2. Reakciona šema dobijanja tripodnih liganada na bazi pirazola iz aminokiseline⁵⁷

Hidrotris(pirazol-1-il)boratni kompleks osmijuma(VI) (slika 3.24) takođe pokazuje katalitičku aktivnost pri *cis*-hidroksilaciji alkena u prisustvu *m*-kloroperbenzojeve kiseline.⁵⁸ U toku reakcije se formira intermedijerni diolatni kompleks koji se dodatkom hlorovodonične kiseline razlaže na hidrobenzoin i kompleks osmijuma(VI) kao što je prikazano na šemi 3.3. Hlorido kompleks osmijuma(VI) (neregenerisani oblik katalizatora) ima isto geometrijsko okruženje kao njegov regenerisani oblik sa koordinovanim hidroksidnim grupama.



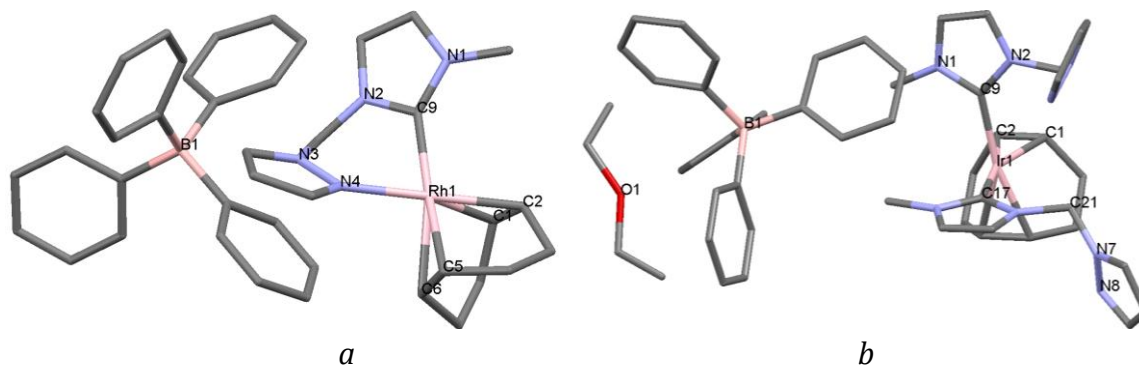
Slika 3.24. Struktura $TpOs^{VI}(N)(trans-O_2C_2H_2Ph_2)^{58}$



Šema 3.3. Katalitičko dejstvo kompleksa $Os(IV)^{58}$

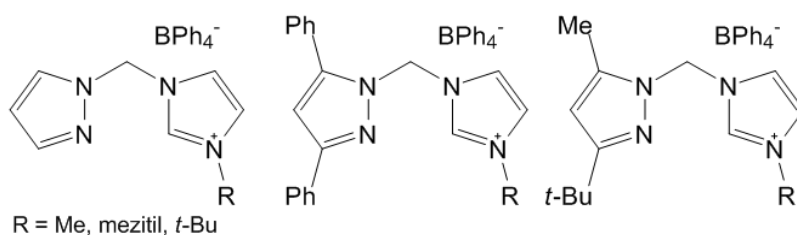
U radu 59 opisani su interesantni kompleksi rodijuma(I) i iridijuma(I) sa pirazolima supstituisanim sa N-heterocikličnim karbenom, koji katalizuju proces hidrogenacije. Koordinacija liganada u većini jedinjenja se ostvaruje vezivanjem jona metala reaktivnim ugljenikom karbena, koji ima dva slobodna elektrona i jednim azotom pirazolske jedinice (slika 3.25a). Za razliku od prethodnih, za iridijum se koordinuju dva liganada, oba monodentatno, preko atoma ugljenika karbena pri čemu se

pirazolni prstenovi ne vežu za centralni atom (slika 3.25b). Koordinativna zasićenost se u oba slučaja ostvaruje vezivanjem 1,5-ciklooktadiena, kao koliganda centralnog atoma. Nastavljajući ova istraživanja, isti autori su uspešno sintetizovali seriju potencijalnih katalizatora sa ligandima čije su strukture prikazane na slici 3.26.

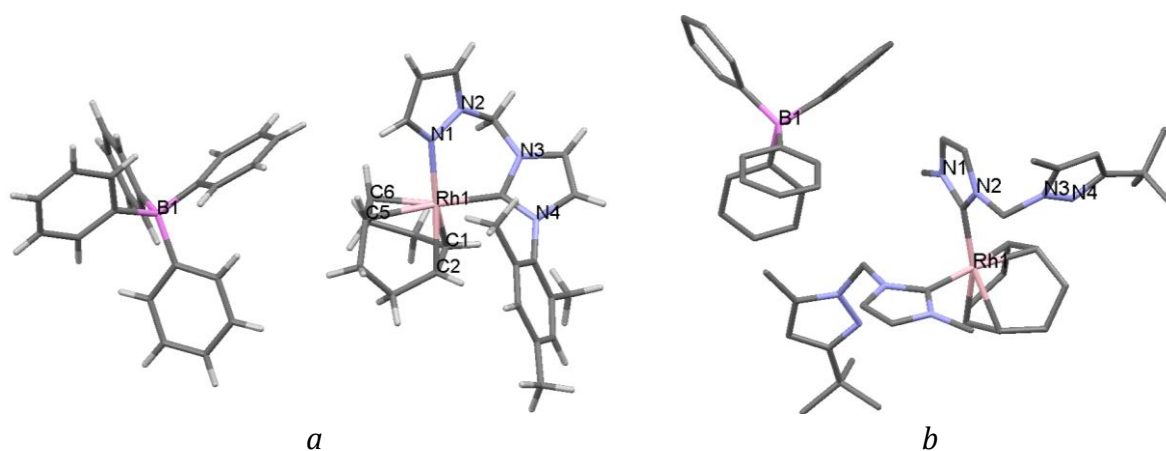


Slika 3.25. Strukturna kompleksa rodijuma(I) (a) i iridijuma(I) (b)⁵⁹

Ispitivanjem aktivnosti novih kompleksa zaključeno je da se sa povećanjem sterne zaštite jona metala smanjuje se katalitička moć jedinjenja.⁶⁰ Primeri koordinacije ligandata u najreaktivnijoj i najmanje reaktivnoj komponenti su prikazani na slici 3.27. Rodijum(I) je okružen 1,5-ciklooktadienom i pirazolilkarbenskom jedinicom kao u prethodnom slučaju.

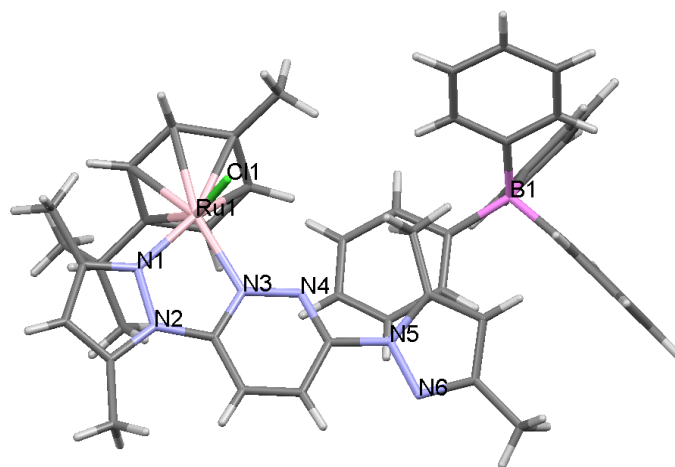


Slika 3.26. Ligandi za dobijanje kompleksa sa katalitičkom aktivnošću⁶⁰



Slika 3.27. Strukturna najreaktivnijeg (a) i najmanje reaktivnog (b) kompleksa rodijuma(I)⁶⁰

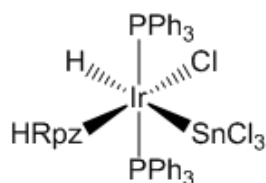
U cilju pronalaženja novih jedinjenja za ubrzanje transfera vodonika sintetizovani su ligandi sa baznim centrom i njihovi kompleksi sa aren-rutenijumom(II).⁶¹ Bazni centar je N atom sledećih bis(pirazol-1-il)azinskih liganada: 2,3-bis(pirazol-1-il)hinoksalin (*bpzqnx*), 2,3-bis(pirazol-1-il)pirazin (*bpzprz*) i 3,6-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)piridazin (*bdmpzpdz*). Od arena primenjeni su *p*-cimen i benzen. U prisustvu baze komponente sa C₆H₆ postaju aktivnije. Katalitička aktivnost liganada opada po sledećem redosledu: *bdmpzpdz* > *bpzprz* > *bpzqnx*. Kod kompleksa najbolju katalitičku aktivnost pokazuju jedinjenja [RuCl(benzen)(*bdmpzpdz*)](BPh₄)·(CH₂Cl₂)₂ i [RuCl(*p*-cymene)(*bdmpzpdz*)](BPh₄)·(CH₂Cl₂) (slika 3.28). Iako mehanizam hidrogenacije nije detaljno ispitan, autori pretpostavljaju da se prvo vezuje vodonik za komplekse. Zatim se koordinovani atom azota delimično oslobađa, omogućujući na taj način koordinaciju ketona-supstrata i alkoksi grupe usled čega se odigrava prenos vodonika na supstrat.



Slika 3.28. Struktura [RuCl(*p*-cymene)(*bdmpzpdz*)](BPh₄)·(CH₂Cl₂)

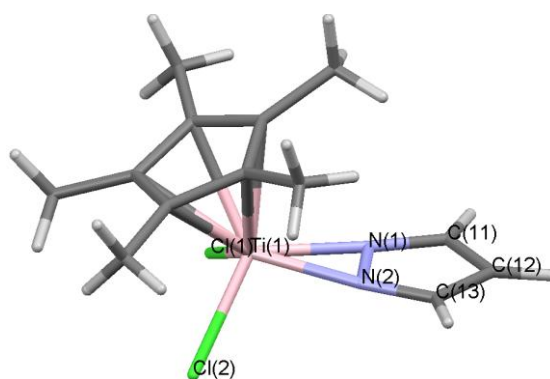
Kao što je prikazano (slika 3.28), areni vezuju rutenijum svojim delokalizovanim elektronima kao i metaloceni, a derivat piridazina se koordinuje preko jednog atoma azota pirazolskog i piridazinskog prstena.

Još jedna vrlo interesantna i neobična grupa jedinjenja, koja sadrže metal – metal vezu, opisana je u radovima G. Albertin i S. Antoniutti.⁶²⁻⁶⁵ Oni su uspeli da reakcijom pirazolskog kompleksa iridijuma sa SnCl₂·2H₂O naprave efikasan katalizator za hidrogenaciju 2-cikloheksen-1-ona i cinamaldehida. Dobijena jedinjenja su okarakterisana metodama IR, ¹H, ³¹P i ¹¹⁹Sn NMR spektroskopije i na osnovu podataka je određen sastav, a delimično i struktura jedinjenja. Pored hidrido, hlorido, fosfinskih i pirazolskih grupa (R = H, 3-Me) za Ir(III) se koordinuje i SnCl₃⁻ preko atoma kalaja (šema 3.4).⁶⁶



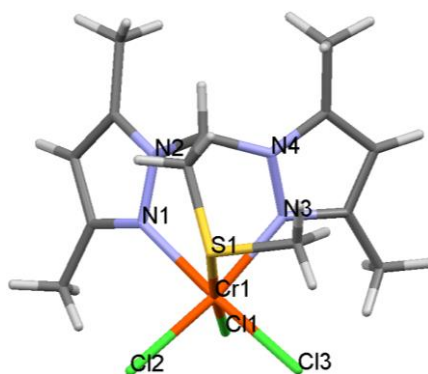
Šema 3.4. Prikaz koordinacionog okruženja iridijuma(III)⁶⁶

Kompleksi derivata pirazola se takođe mogu primeniti za pospešivanje polimerizacije etena. Neke od najnovijih primera su opisali I. Saeed, Sh. Katao i K. Nomura.⁶⁷ Oni su sintetizovali polutitanocen sa supstituisanim pirazolima, koji su u ovom slučaju η^2 ligandi. Struktura katalitički najaktivnijeg kompleksa je prikazana na slici 3.29.



Slika 3.29. Tročlani metalocikl u kompleksu titanijuma(IV)⁶⁷

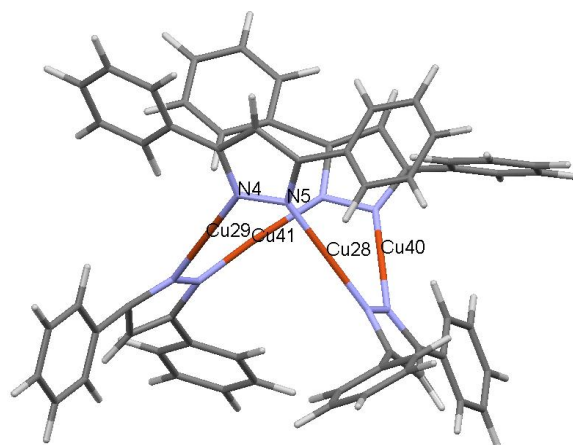
J. Zhang i saradnici⁶⁸ su uspešno izveli selektivnu trimerizaciju etena pomoću kompleksa hroma(III) sa NSN i NON heteroskorpionatnim ligandima. Na slici 3.30 je prikazana struktura odabranog primera iz navedenog rada.



Slika 3.30. Struktura kompleksa za trimerizaciju etena⁶⁸

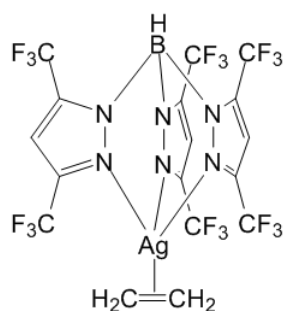
Reakciju dobijanja azobenzena oksidativnim kuplovanjem primarnih aromatičnih amina katalizuje tetranuklearni kompleks bakra(I).⁶⁹ U ovom jedinjenju centralne

atome povezuju 3,5-difenilpirazolske grupe. Usled sternih smetnji voluminoznih liganada struktura je izvijena i Cu atomi se nalaze u jednoj ravni na međusobnom rastojanju od 3,12 Å (slika 3.31).



Slika 3.31. Tetranuklearni kompleks Cu(I)⁶⁹

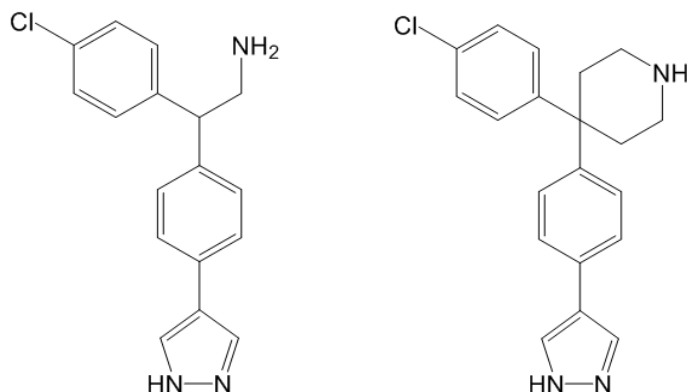
Reakcione uslove ugradnje karbena u alkane ublažavaju polifluorovani tris(pirazol-1-il)borati srebra. Tercijarne C–H veze se aktiviraju najlakše, ali primenom veće količine kompleksa srebra raste broj aktiviranih primarnih C–H veza u odnosu na tercijarne. Voluminoznost tris(pirazolil)borata takođe povećava selektivnost prema primarnim C–H vezama, ali uticaj elektrofilnosti metala je veći.⁷⁰ Najstabilnije i u katalitičke svrhe najpogodnije jedinjenje je $[\text{HB}(\text{3,5}-(\text{CF}_3)_2\text{pz})_3]\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)$ čija je struktura prikazana na slici 3.32.



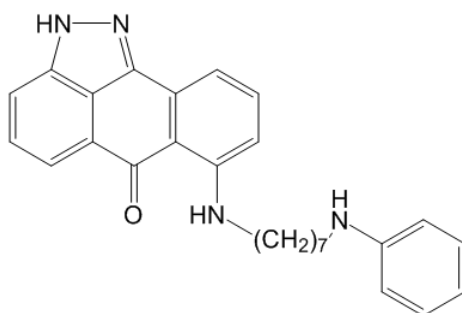
Slika 3.32. Struktura $[\text{HB}(\text{3,5}-(\text{CF}_3)_2\text{pz})_3]\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)$; (pz = pirazol)⁷⁰

Derivati pirazola mogu se vezati i za proteine. Na osnovu poznate kristalne strukture protein kinaze B (PKB) dizajnirani su inhibitori na bazi pirazola ovog enzima.⁷¹ S obzirom da hiperfunkcija PKB obično vodi do razmnožavanja atipičnih ćelija u ljudskom organizmu, pretpostavlja se da su sintetisani inhibitori, sprečavajući hiperfunkciju ovog enzima, doprineli efikasnom lečenju nekih vrsta kancera. Najefikasniji ligandi (slika 3.33) su dizajnirani metodom iteracije na osnovu poznate

strukture enzima pri čemu je ispitana jačina veze funkcionalnih grupa liganada i njihovo optimalno uklapanje u šupljine PKB na mestu vezivanja ATP.



Slika 3.33. Derivati 4-fenil-1H-pirazola⁷¹



Slika 3.34. Struktura AV-7⁷²

Nekoordinovani derivat pirazola 7-(6-N-fenilaminoheksil)amino-2H-antra[1,9-cd*]pirazol-6-on (AV-7, slika 3.34) takođe inhibira rad jedne vrste kinaza.⁷²

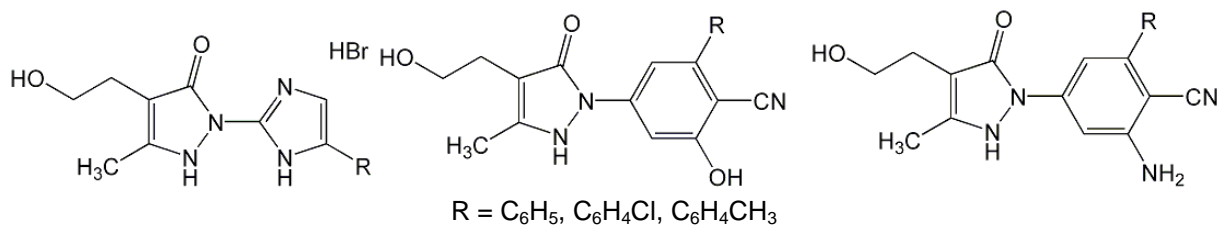
3.6. Farmakološki aktivne supstance

Mnogi derivati pirazola, kao što je već spomenuto u uvodu ovog rada, usled pogodnih svojstava koriste se kao nesteroidni antiinflamatorni (nonsteroid antiinflammatory drug, NSAID), anipiretički i analgetički lekovi. Većina ovih derivata spada u grupu organskih molekula relativno male molekulske mase. Od 1883. godine kada je Knorr sintetisao prvi molekul sa analgetičkim i antipiretičkim svojstvima na bazi pirazolin-5-ona razvijene su brojne varijacije pirazola, pirazolin-3-ona i pirazolidin-3,5-diona.⁷³⁻⁷⁵

S. A. M. El-Hawash i saradnici⁷⁶ su ispitivali biološku aktivnost i potencijalna lekovita svojstva grupe derivata pirazola sa različitim supstituentima i detaljno su opisali rezultate. Testirali su kako navedene komponente deluju na procese zapaljenja, u

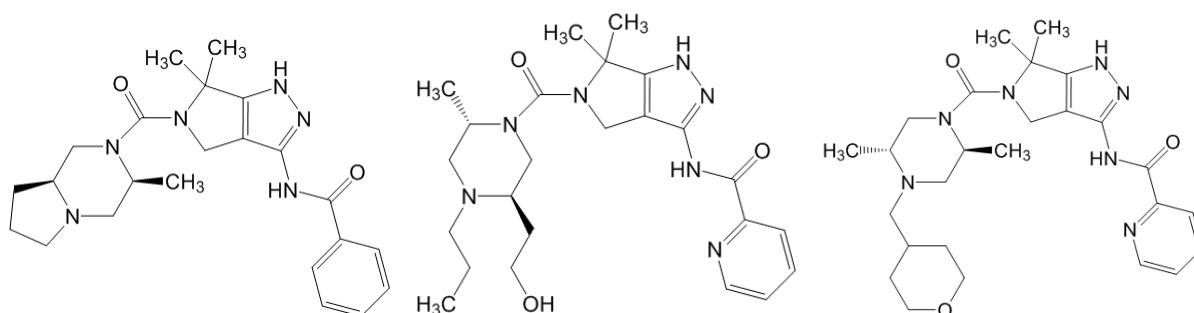
* Oznake pojedinih prstena u složenim molekulima.

kojoj meri smanjuju bolove i telesnu temperaturu. Iz njihovih rezultata se vidi da većina ovih supstanci pokazuje sličnu ili bolju aktivnost od referentnog indometacina. Odabrani primeri su prikazani na slici 3.35. Vrlo je bitno naglasiti da od 29 ispitivanih jedinjenja svi imaju vrlo visoke vrednosti akutne letalne doze (LD₅₀)* što ih čini bezbednim za eventualnu praktičnu primenu u medicini.



Slika 3.35. Primeri potencijalnih aktivnih komponenata lekova⁷⁶

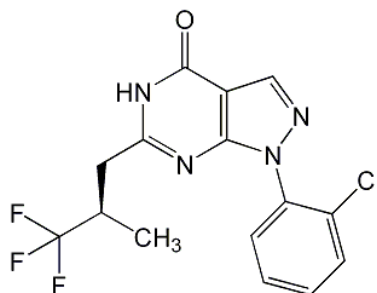
Upoznavanjem strukture i funkcije model sistema mnogih enzima i njihovih inhibitora postoji mogućnost za dizajn lekova čije delovanje se zasniva na sprečavanju ili regulaciji rada određenih proteina u organizmu. S. Grant i saradnici⁷⁷ su sintetizovali seriju pirazolskih jedinjenja (slika 3.36) koja su efikasni inhibitori protein kinaza C (PKC). Ovaj enzim se aktivira glukozom, masnim kiselinama i lipidima, zbog čega kod dijabetičnih pacijenata se povećava njegova aktivnost.⁷⁸ Usled trajne aktivacije PKC dolazi do mikrovaskularnih oštećenja zatim do disfunkcije kapilara.



Slika 3.36. Strukture jedinjenja PF-03323892, PF-03622905 i PF-04577806⁷⁷

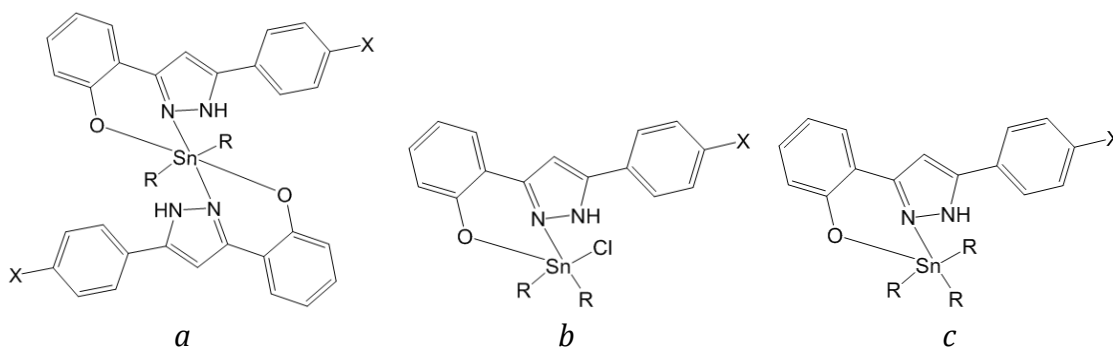
Molekul PF-04577806 je podvrgnut i prekliničkim ispitivanjima i utvrđeno je na pacovima obolelim od dijabetesa II da specifično smanjuje aktivnost PKC i na taj način poboljšava mikrocirkulaciju u oku. Druga grupa enzima čija hiperfunkcija uzrokuje zdravstvene probleme je grupa fosfodiesteraza (PDE). Na osnovu navedenih činjenica sprovedena su istraživanja u cilju pronalaženja inhibitora spomenutih enzima, pogodnih za lečenje rezistentnosti prema insulinu, kardiovaskularnih bolesti, oba tipa dijabetesa i gojaznosti.⁷⁹ Prvi publikovani PDE9 selektivan inhibitor na bazi pirazola je 1-(2-hlorofenil)-6-(3,3,3-trifluoro-2-metilpropil)-1H-pirazolo[3,4-d]-pirimidin-4(5H)-on (BAY 73-6691, slika 3.37).⁸⁰

* Letalna doza je najmanja doza, koja prouzrokuje smrt 50% testiranih organizama.



Slika 3.37. Struktura derivata pirazola BAY 73-6691⁸⁰

H. Wang i saradnici⁸¹ su ispitali kristalnu strukturu BAY 73-6691 i katalitičkog centra PDE9, kao i način vezivanja pirazolskog molekula za njega. U. N. Tripathi i saradnici su proučavali kako utiče kompleksiranje sa organokalajnim jedinjenjima na biološku aktivnost pirazolinskih liganada. U tom cilju su sintetizovali nekoliko serija kompleksa, okarakterisali ih i testirali kako deluju na bakterije i gljivice. Zaključili su da antibakterijalno i antifungalno dejstvo pirazolinskog liganda raste usled koordinacije. Takođe su neki od nosintetisanih jedinjenja aktivniji i od referentnog tetraciklinskog antibiotika i antifungalnog agensa terbinafina. Na osnovu podataka multinuklearne (¹H, ¹³C i ¹¹⁹Sn) NMR spektroskopije pretpostavljene su strukture diorganokalaj(IV)-dipirazolinatnih,⁸² hloridodiorganokalaj(IV)-pirazolinatnih⁸³ i triorganokalaj(IV)-pirazolinatnih⁸⁴ kompleksa koje su prikazane na slici 3.38 (a-c):

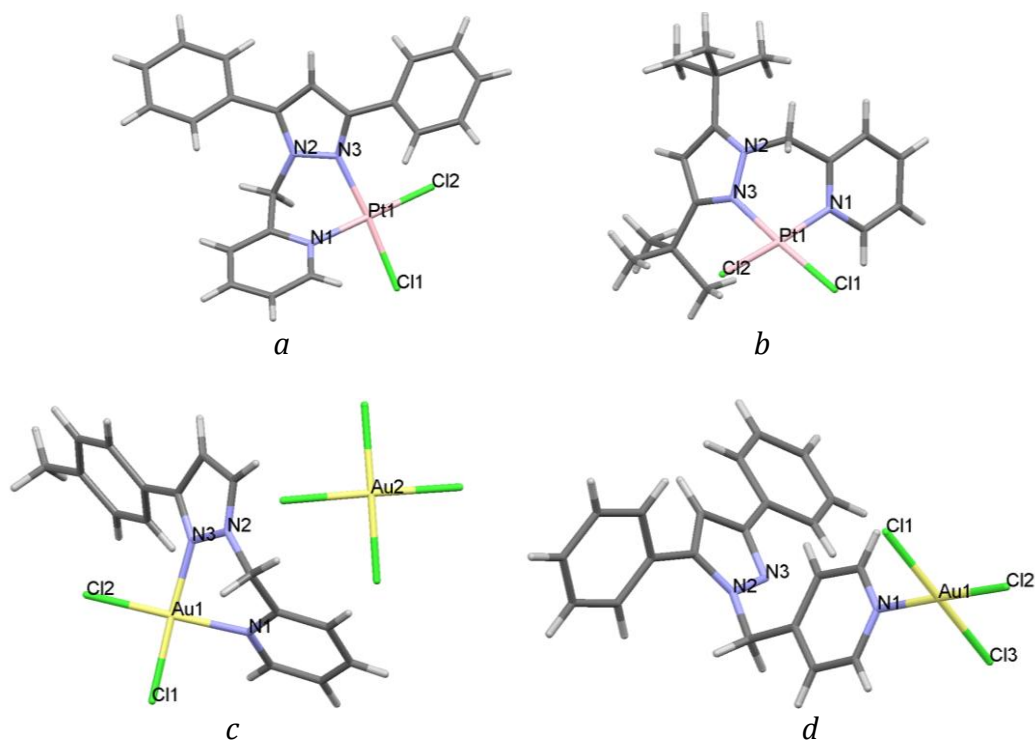


Slika 3.38. Molekulska struktura kompleksa $R_2Sn(C_{15}H_{12}N_2O \cdot X)_2$ ⁸² (a), $R_2SnCl(C_{15}H_{12}N_2O \cdot X)$ ⁸³ (b) i $R_3Sn(C_{15}H_{12}N_2O \cdot X)$ ⁸⁴ (c) ($R = Me, Pr^n, Ph$; $X = -H, -CH_3, -OCH_3, -Cl$)

Meyer i saradnici⁸⁵ su ispitivali načine koordinacije β -laktamskog prstena antibiotika kao što su penicilini i cefalosporin za bimetalni džep metalo- β -laktamaze, enzima koju proizvode neki mikroorganizmi, usled čega dolazi do protolize antibiotika i gubljenja dejstva. S obzirom da sve više mikroorganizama može izazvati protolizu klasičnih antibiotika i stoga postaju rezistentni, istraživanja su usmerena ka razvijanju odgovarajućih inhibitora protolize. Aktivni centar enzima je modeliran binuklearnim pirazolatnim kompleksima cinka.

3.7. Jedinjenja sa citostatičkom aktivnošću

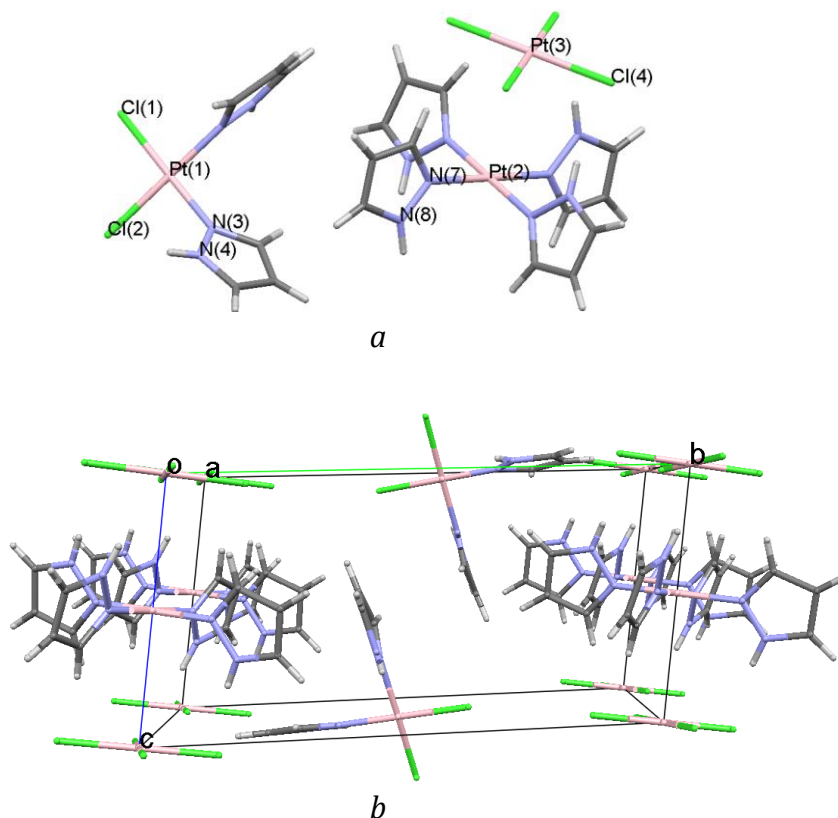
Organometalna jedinjenja sa polipiridilnim i drugim amino ligandima spadaju u vrlo obećavajuću grupu potencijalnih antitumornih agenasa. Ovakvi kompleksi mogu da se vežu za deoksiribonukleinsku kiselinu (DNK) kovalentnom vezom ili interkalacijom.⁸⁶⁻⁸⁷ Jedan od najpoznatijih ammin kompleksa koji se koristi za lečenje malignih oboljenja je *cis*-diammindihloridoplatina(II), poznat kao cisplatin. Od otkrića ovog citostatika sintetizovan je veliki broj kompleksa sa platinom i sa drugim jonima metala, koji pokazuju antitumornu aktivnost. Posle platine najveća grupa koordinacionih jedinjenja sa citotoksičnom aktivnošću su kompleksi rutenijuma. Postoje naponi za sintezu antitumornih lekova na bazi zlata, međutim ta jedinjenja često nisu dovoljno stabilna pri fiziološkim uslovima. Uvođenjem multidentatnog liganda sa atomima azota u ulozu ligatora povećava se njihova stabilnost. T. V. Segapelo i saradnici⁸⁸ su napravili komplekse platine i zlata sa serijom pirazolskih liganada. Podaci rentgenostrukturalne analize pokazuju da se koordinacija u svim ispitanim slučajima sem jednog ostvaruje preko N2 atoma pirazolskog i N atoma piridinskog prstena (na slici 3.39 su označeni sa N3 i N1, redom). Izuzetak je $[AuCl_2(L)]$ gde je L = 4-(3,5-difenilpirazol-1-ilmetil)piridin (slika 3.39d) gde se samo piridinski prsten veže za centralni atom.



Slika 3.39. Serija jedinjenja platine i zlata sa pirazolo-pirimidinskim ligandima⁸⁸

K. Sakai i saradnici⁸⁹ su sintetizovali i ispitivali antitumorsku aktivnost već poznatog *cis*- $[PtCl_2(Hpz)_2]$. U cilju utvrđivanja mehanizma delovanja autori su napravili i niz analognih kompleksa sa pirazolom (*Hpz*) i 3,5-disupstituisanim derivatima pirazola i

modelirali njihovo vezivanje za GG* segmente DNK lanca. Nađeno je da supstituenti ometaju stvaranje vodoničnih veza između nukleinske kiseline i kompleksa što rezultuje u njihovoj beznačajnoj biološkoj aktivnosti. Sa aspekta koordinacione hemije mnogo je značajniji sporedni proizvod u toku sinteze *cis*-[PtCl₂(Hpz)₂], sledeće molekulske formule: [Pt(Hpz)₄][PtCl₄]*cis*-[PtCl₂(Hpz)₂]₂ (slika 3.40).

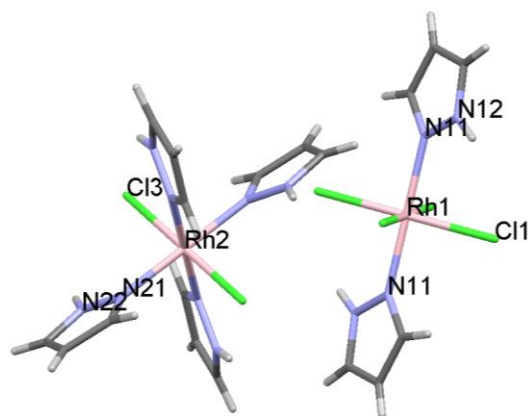


Slika 3.40. Struktura i elementarna ćelija kompleksa [Pt(Hpz)₄][PtCl₄]*cis*-[PtCl₂(Hpz)₂]₂⁸⁹

Kao što se sa slike 3.40a vidi, tri različita kompleksa formiraju jedno jedinjenje. U katjonskoj i neutralnoj subjedinici se pirazol koordinuje „klasično“ preko svog N2 atoma, stoga su njihove strukture relativno jednostavne. Kristalna struktura i raspored tri različita dela ovog jedinjenja (slika 3.40b) su ipak interesantni i nesvakidašnji.

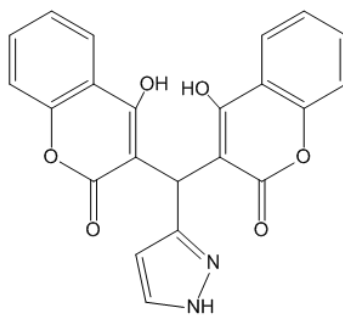
F.P. Pruchnik i saradnici⁹⁰ su sintetizovali molekul čiji su i anjon i katjon mešoviti ligandni kompleksi rodijuma(III) slično kao kod prethodno opisanog kompleksa platine(II). Oba jona su oktaedarske strukture, stim da u katjonu ima četiri koordinovana pirazola i dva aksijalna hlorido liganda, dok je u anjonu obrnuto (slika 3.41).

* G je oznaka za azotnu bazu guanin, a GG predstavlja dva susedna guanina u DNK lancu.



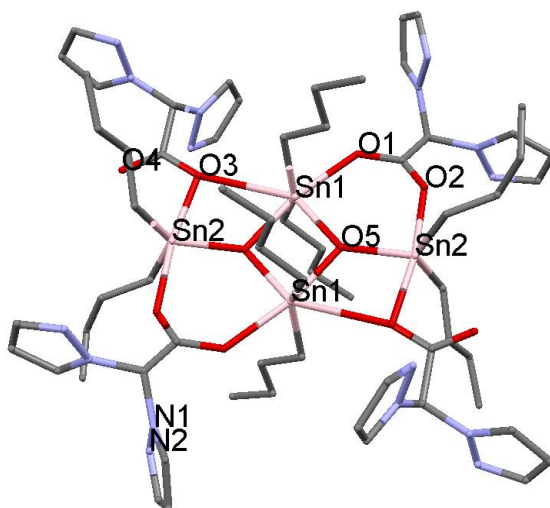
Slika 3.41. Struktura kompleksa $[RhCl_2(Hpz)_4][RhCl_4(Hpz)_2]$ ⁹⁰

U potrazi za efikasnim citostaticima ispitivani su i kompleksi cirkonijuma(IV) sa derivatima bis-kumarina. Rezultati pokazuju da je jedinjenje čiji ligand sadrži pirazolsku jedinicu (slika 3.42) najaktivnije. Način koordinacije liganda preko deprotonovanih hidroksilnih grupa je utvrđen na osnovu ¹H-NMR- i IR spektara.⁹¹



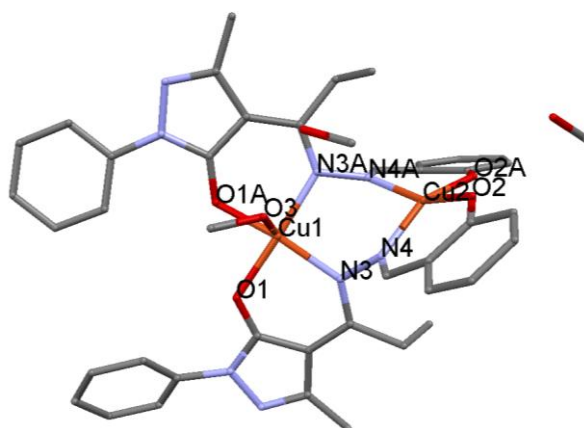
Slika 3.42. Struktura bis(4-hidroksi-2-okso-2H-hromen-3-il)-(1H-pirazol-3-il)-metana⁹¹

S obzirom na veliku primenljivost organokalajnih jedinjenja u praksi, u literaturi su opisani i kompleksi kalaja sa heteroskorpionatnim bis(pirazol-1-il)acetatom, koji su testirani na antitumorsku aktivnost.⁹² Obe komponente imaju dimernu tetranuklearnu strukturu. Od četiri atoma kalaja dva se nalaze u deformisanom oktaedarskom i dva u deformisanom trigonalno bipiramidalnom okruženju pri čemu se za svaki Sn(IV) vezuju po dve *n*-butil jedinice nalik rogovima (slika 3.43). Pirazol se ne koordinuje u ovim kompleksima, ali je bitan faktor za rastvorljivost jedinjenja u vodi, kao i za njihovu stabilnost prema protolizi. Rezultati bioloških ispitivanja pokazuju da metil grupe na pirazolskim prstenovima u položajevima 3- i 5- smanjuju citostatičko dejstvo jedinjenja.



Slika 3.43. Struktura dimernog kompleksa $\{[(n\text{-Bu})_2(\text{pz}_2\text{CHCO}_2)\text{Sn}]_2\text{O}\}_2^{92}$

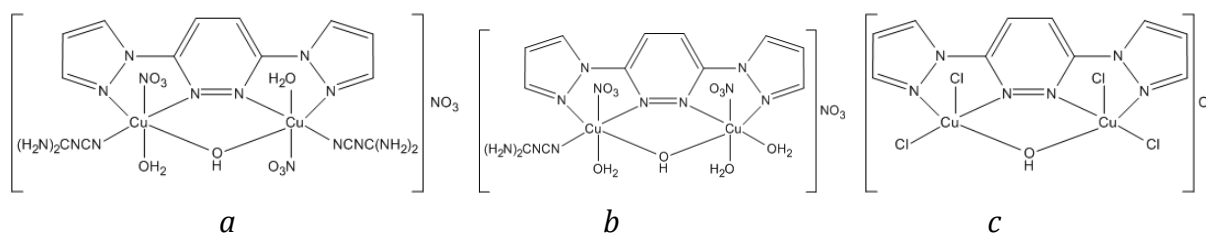
Interesantan primer povećanja antitumornog delovanja usled koordinacije je dat u radu Y. Zhang-a i saradnika.⁹³ Navedena grupa autora je prvo sintetizovala derivat pirazolona, N-(1-fenil-3-metil-4-propil-pirazolon-5)-saliciliden hidrazon (H_2L), zatim i njegov kompleks sa bakrom(II) (slika 3.44). Istraživanja ukazuju na značajnu aktivnost oba jedinjenja protiv ćelijskih linija raka jajnika i jetre. Koordinacijom liganda se znatno smanjuje IC_{50}^* . Jedan od mogućih razloga za tako dobre rezultate bioloških testova je različita geometrija dva centralna atoma u binuklearnom kompleksu. Kao što se sa slike 3.44 vidi, za prvi atom bakra se vežu dva hidrazonska azota, dva kiseonika pirazolona i molekul metanola dajući kvadratno piramidalno okruženje. Drugi atom bakra se nalazi u centru deformisanog tetraedra na čijim „rogovima“ se nalaze dva atoma kiseonika salicilskog dela i dva atoma azota iz hidrazona.



Slika 3.44. Asimetrični dinuklearni kompleks $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{CH}_3\text{OH}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}^{93}$

* IC_{50} je najniža koncentracija supstance koja izaziva smrt 50% ispitanih ćelija.

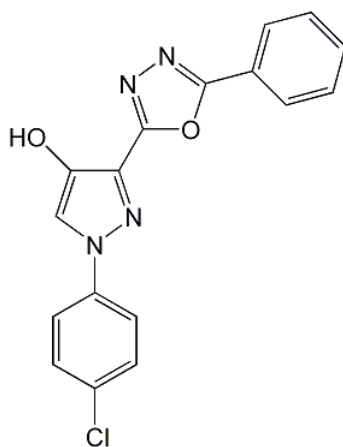
Ćelije raka zahtevaju izvesnu količinu vodonik-peroksida za svoj rast i razmnožavanje, međutim ako se stvara više H_2O_2 od potrebnog, ćelija doživi preveliki oksidativni stres što vodi do apoptoze. Stoga su jedinjenja sa superoksid dizmutaznom aktivnošću su obećavajući antiproliferativni agensi jer indukuju nastajanje većih količina H_2O_2 . Sintetizovani su binuklearni kompleksi bakra sa bis(3,6-pirazol-1-il)piridazinom (slika 3.45), koji su se pokazali efikasnim protiv ćelijskih linija kancera dojke BT-20 i kancera prostate PC-3.⁹⁴



Slika 3.45. Šematski prikaz strukture kompleksa $[Cu_2(pz_2py)(cg)_2OH(NO_3)_2(H_2O)_2]NO_3$ (a), $[Cu_2(pz_2py)(cg)OH(NO_3)_2(H_2O)_3]NO_3$ (b) i $[Cu_2(pz_2py)Cl_4OH]Cl$ (c),⁹⁴ pz_2py =bis(3,6-pirazol-1-il)piridazin, cg =cijanogvanidin

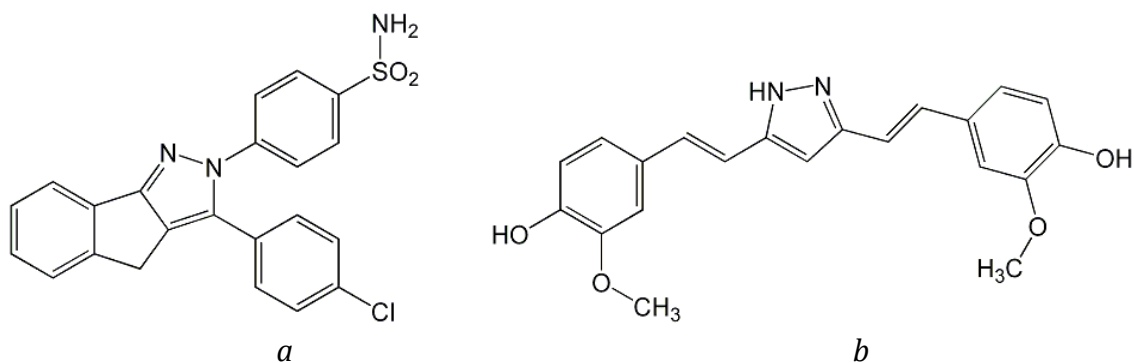
Ova jedinjenja su takođe vrlo interesantna sa aspekta koordinacione hemije. Piridazinski ligand se u sva tri slučaja koordinuje kao tetradentatni, premošćujući dva centralna atoma. Kao što se i sa slike vidi, ligatori su atomi azota iz piridazinske i obe pirazolske jedinice. Na ovaj način je bis(3,6-pirazol-1-il)piridazin istovremeno helatni i mostovni ligand. Nukleusi u kompleksima (a) i (b) imaju oktaedarsku, a u kompleksu (c) kvadratno-piramidalnu geometriju.

Značajan je broj i organskih jedinjenja na bazi pirazola sa antitumornom aktivnošću. S. A. F. Rostom i saradnici⁹⁵ opisuju celu grupu potencijalnih citostatika na bazi pirazola. Njihovi rezultati pokazuju da pored sprečavanja rasta malignih ćelija, derivati pirazola inhibiraju razmnožavanje i virusa hepatitis-C. Struktura jedinjenja sa najboljim citostatičkim karakteristikama je prikazana na slici 3.46.



Slika 3.46. 5-(1-(4-hlorofenil)-4-hidroksi-1H-pirazol-3-il)-2-fenil-1,3,4-oksadiazol⁹⁵

Sintetizovana su i biološka aktivna jedinjenja indeno[1,2-*c*]pirazol(in)a supstituisanih sulfonamidom i sulfonilureom. Iz ove serije 4-(3-(4-hlorofenil)-4*H*-indeno[1,2-*c*]pirazol-2-il)-benzensulfonamid (slika 3.47a) ima najveći citostatički i citotoksični potencijal.⁹⁶ Jedna druga grupa istraživača je sintetizovala izoksazolske i pirazolske derivate kurkumina (slika 3.47b) u cilju dobijanja supstanci za lečenje kancera. Oba proizvoda su efikasna protiv HA22T/VGH tumora jetre.⁹⁷



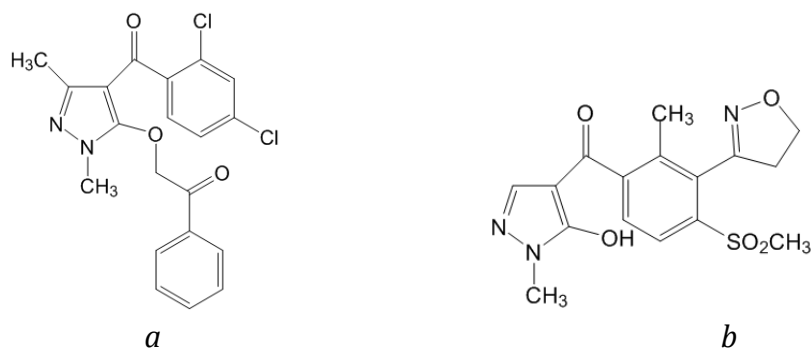
Slika 3.47. Supstituisani indeno[1,2-*c*]pirazol (a)⁹⁶ i pirazolni derivat kurkumina (b)⁹⁷

Prethodno prikazana jedinjenja mogu biti interesantna i za koordinacione hemičare, jer poseduju atome sa slobodnim elektronskim parovima, a samim tim i potencijal za koordinaciju. Kao što je već ranije spomenuto, kompleksiranje biološki aktivne komponente menja ta svojstva, što može da dovede do povećanja ili promene tipa aktivnosti.

3.8. Biološki aktivni derivati pirazola u poljoprivredi

U grupu biološki aktivnih supstanci pored lekova i citostatika spadaju i pesticidi među kojima su takođe zastupljena jedinjenja pirazola. C. Lamberth⁹⁸ je sistematizovao važnije podatke o derivatima pirazola korišćenih u poljoprivredi za zaštitu biljaka. On je po mehanizmu delovanja herbicide podelio u četiri grupe.

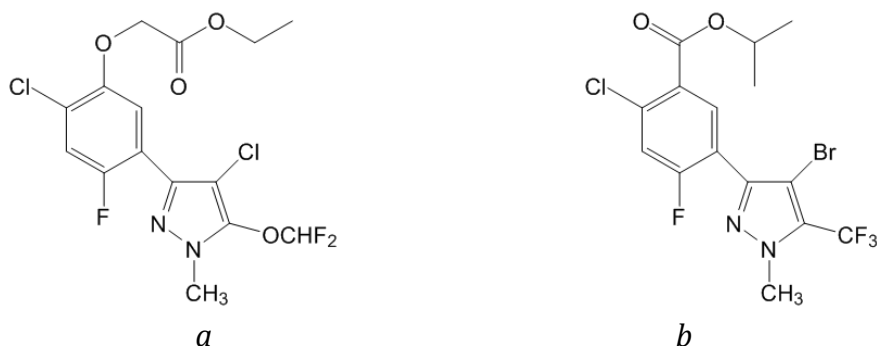
Prvu grupu čine inhibitori 4-hidroksifenilpiruvat dioksigenaze (HPPD). Sprečavanje rada HPPD vodi do nedostatka karotenoida, a samim tim i zaštite hloroplasta od fotooksidacije, usled čega korovska biljka uvene. Na slici 3.48 su prikazane strukture nekih od najpoznatijih komercijalnih HPPD inhibitora. Selektivnost i metabolite topamezona (3.48b) su izučavali i K. Grossmann i T. Ehrhardt.⁹⁹ Njihovi rezultati svedoče o širokom spektru delovanja ovog herbicida na korove u kulturi kukuruza. Zahvaljujući brzom metabolizmu i manjoj osetljivosti kukuruza, herbicid ne deluje štetno na njega.



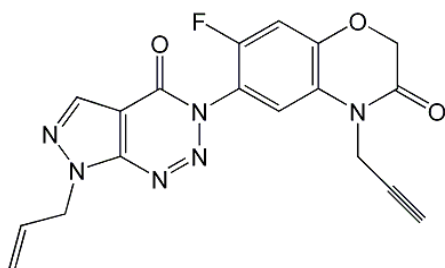
Slika 3.48. Pyrazoxyfen (a) i topramezone (b)⁹⁸

Kao što se vidi, ova jedinjenja imaju 4-benzoil-1-metilpirazolni skelet sa keto funkcijom u poziciji 5.

U drugu grupu spadaju inhibitori (slika 3.49) protoporfirinogen-IX oksidaze (PPO ili protoks). Ovaj biokatalizator učestvuje u biosintezi hlorofila i hema neophodnih za život. Njegovim blokiranjem nagomilava se protoporfirin IX koji dalje uzrokuje oksidativno oštećenje ćelijskih membrana i nekrozu lišća. Od supstituisanih 3-fenilpirazola se već duže vreme koriste piraflufen-etil i fluazolot (slika 3.49) za zaštitu žitarica. Samo godinu dana posle Lamberthovog revijalnog rada publikovana je sinteza i evaluacija herbicidne aktivnosti serije derivata 3*H*-pirazolo[3,4-*d*][1,2,3]triazin-4-ona, nove klase PPO inhibitora.¹⁰⁰ Jedinjenje koje se pokazalo najefikasnijem u *in vitro* i *in vivo* uslovima je prikazano na slici 3.50.

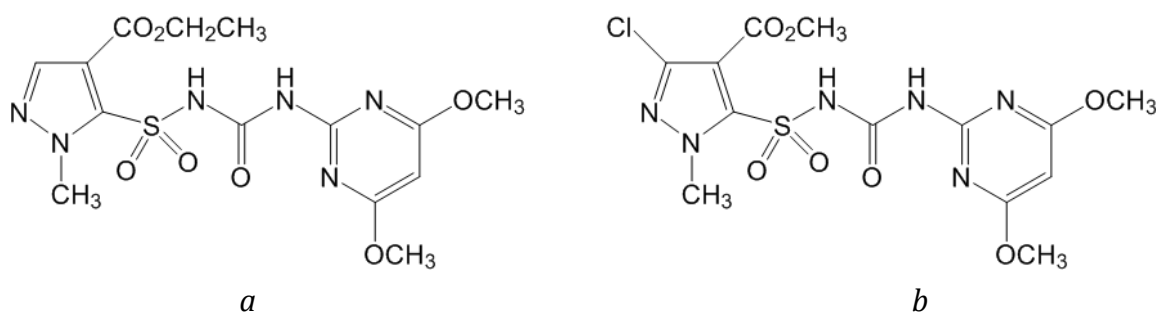


Slika 3.49. Struktura piraflufen-etila (a) i fluazolota (b)⁹⁸



Slika 3.50. Najefikasniji derivat derivata 3*H*-pirazolo[3,4-*d*][1,2,3]triazin-4-ona¹⁰⁰

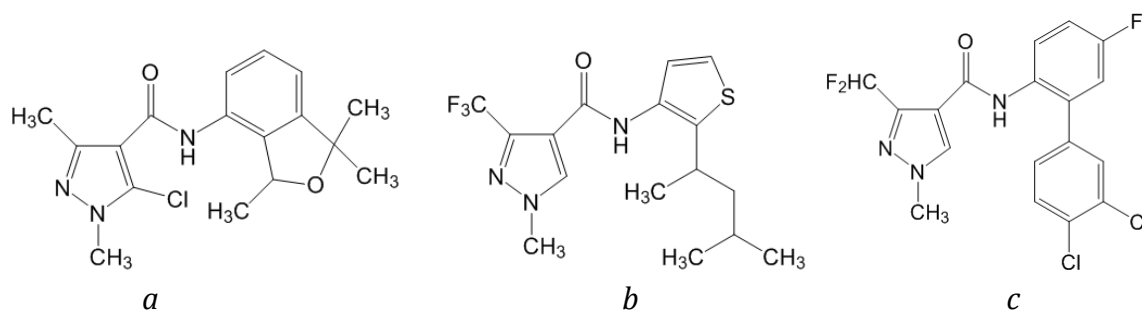
Najpoznatija grupa jedinjenja koja inhibira acetolacetat sintazu (ALS) su sulfoniluree, koje čine treću grupu u Lamberth-ovoj podeli. Navedeni enzim učestvuje u biosintezi aminokiselina sa razgranatim bočnim nizom u koje spadaju valin, leucin i izoleucin, koji su esencijalni za ljudski organizam. Zbog svega navedenog ALS inhibitori su selektivni otrovi za biljke a pri tome nisu opasni po čoveka. Strukture dva najpoznatija predstavnika ove grupe, pirazosulfuron-etil i halosulfuron-metil su prikazane na slici 3.51.



Slika 3.51. Struktura pirazosulfuron-etila (a) i halosulfuron-metila (b)⁹⁸

S obzirom da mikrobiološka i protolitička razgradnja predstavlja najčešću transformaciju ove grupe jedinjenja u životnoj sredini, W. Zheng i saradnici su ispitivali njihovu stabilnost u vodenom rastvoru pri različitim uslovima.¹⁰¹

Antifungalna jedinjenja (četvrta grupa pesticida za zaštitu biljaka) Lamberth je delio po tome da li inhibiraju kompleks 2 (sukcinat dehidrogenaza) ili kompleks 3 (citohrom C-koenzim Q oksidoreduktaza) u respiratornom nizu. Derivati 1-metil-1H-pirazol-4-karboksamida (slika 3.52) blokiraju mitohondrijalni kompleks 2 po istom mehanizmu kao i karboksini, jedan od najstarijih fungicida.¹⁰²

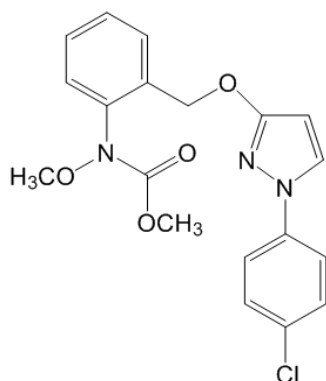


Slika 3.52. Furametpyr (a), penthiopyrad (b) i bixafen (c)¹⁰²

Inhibitori respiratornog kompleksa 3 se vežu za citohrom b (deo citohrom C-koenzim Q oksidoreduktaze) blokirajući elektrontransfer između citohroma b i c₁. Na ovaj način se zaustavlja oksidativna fosforilacija i sinteza ATP* usled čega ćelija neće imati dovoljno energije ni za osnovne ćelijske funkcije. Strobilurinski fungicidi na bazi pirazola su polarniji od strukturnih analoga derivata β-metoksiakrilne kiseline zbog

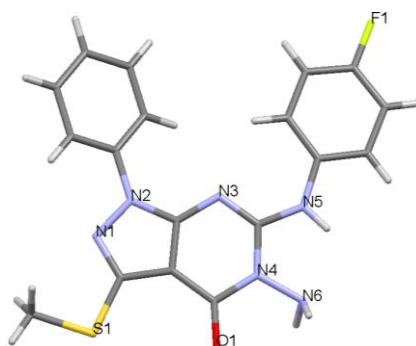
* ATP je adenzin-trifosfat

čega im je lakša distribucija u biljnom organizmu. Primer strukture iz ove grupe je prikazan na slici 3.53.



Slika 3.53. Pyraclostrobin⁹⁸

Postoje još razni derivati pirazola sa antifungalnom aktivnošću, od kojih su značajniji pirazolo[3,4-*d*]pirimidini. H. Wang i saradnici¹⁰³ su ispitivali mogućnost regioselektivne sinteze novih 5-amino-6-amilamino-1*H*-pirazolo[3,4-*d*]pirimidin-4(5*H*)-ona (slika 3.54) i 1,8-2*H*-pirazolo[3,4-*d*][1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pirimidin-4-ona. Značajno fungicidno dejstvo ovih jedinjenja je potvrđeno testovima na gljivama *Botrytis cinerea* i *Sclerotinia sclerotiorum*.

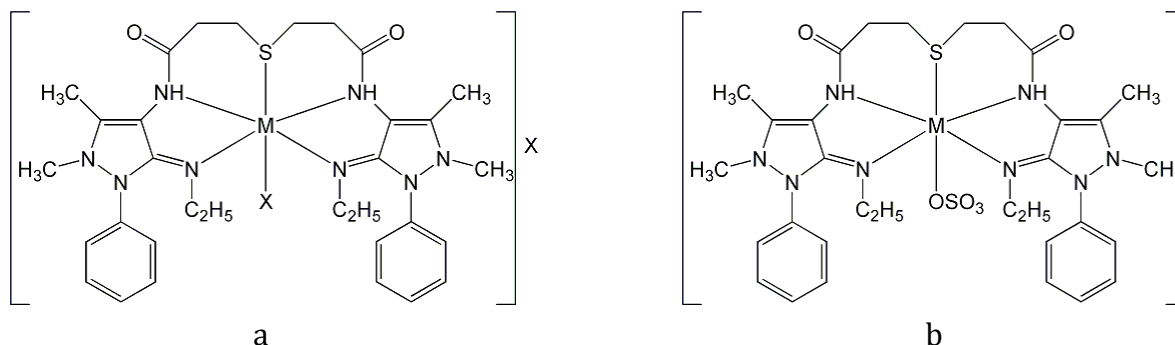


Slika 3.54. 5-amino-6-amilamino-1*H*-pirazolo[3,4-*d*]pirimidin-4(5*H*)-on¹⁰³

Prethodno prikazani derivati pirazola poseduju heteroatome u položajima pogodnim i za koordinaciju. Međutim, verovatno zbog sterne udaljenosti heteroatoma i voluminoznosti samih molekula njihova koordinacija je malo verovatna. Ovo može biti uzrok da u literaturi nisu pronađeni odgovarajući kompleksi, stoga ova grupa jedinjenja može biti interesantna za ispitivanje uticaja kompleksiranja na njihovu već utvrđenu biološku aktivnost.

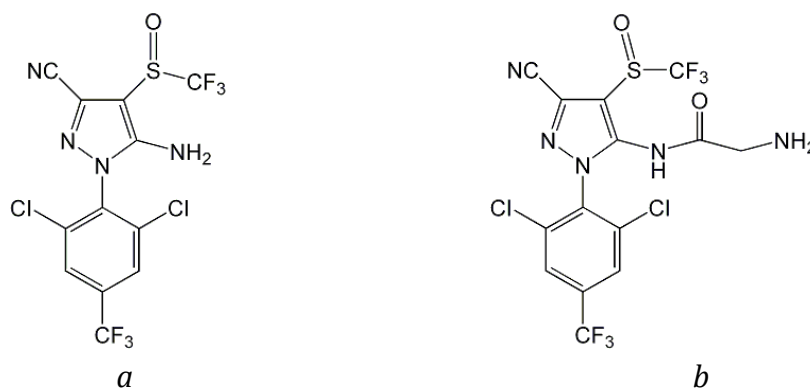
U literaturi su nađeni i kompleksi pirazola sa prelaznim metalima koji deluju fungicidno. S. Chandra i saradnici¹⁰⁴ su sintetizovali pentadentatni ligand sa setom donornih atoma NNSNN. Koordinacijom za Co(II), Ni(II) i Cu(II) nastaju oktaedarski kompleksi (slika 3.55). Sulfatne soli ovih katjona sa ligandom daju neutralni kompleks,

dok sa anjonima NO_3^- , Cl^- i OAc^- daju kompleksne soli. Jedinjenja bakra(II) su pokazala najveću inhibiciju razmnožavanja gljivica, dok najmanju aktivnost poseduju jedinjenja kobalta(II).



Slika 3.55. Prikaz kompleksa $[M(L)X]X$ (a) $[M(L)SO_4]$ (b) $M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$ i Cu(II) , $L = 3,3'$ -tiodipropionska kiselina bis(4-amino-5-etilimino-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolina) i $X = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$ i OAc^- ¹⁰⁴

Najrasprostranjeniji insekticid na bazi pirazola je 5-amino-1-(2,6-dihloro- α,α,α -trifluoro-*p*-tolil)-4-[(trifluorometil)sulfinil]pirazol-3-karbonitril ili fipronil (slika 3.56a). D. X. Jiang i saradnici¹⁰⁵ su sintetizovali njegov derivat sa glicil grupom (slika 3.56b) usled čega se povećala mobilnost molekula u kori biljaka, samim tim i insekticidna aktivnost.



Slika 3.56. Fipronil (a) i glicilfipronil (b)¹⁰⁵

Na osnovu svega izloženog se vidi da su mogućnosti primene jedinjenja na bazi pirazola, kao i kompleksa sa pirazolskim ligandima izuzetno raznovrsne. Praktična primena jedinjenja u svim slučajevima zavisi od njihove strukture iako uticaj strukture na funkciju nije uvek razjašnjen. Uzimajući ovo u obzir, jedan od ciljeva ove disertacije je da se ispita kako uslovi sinteze utiču na sastav i strukturu nastalih jedinjenja. Naime, bolje poznavanje interakcija između komponenata reakcione smeše odnosno nekih parametara sinteze omogućava dobijanje jedinjenja planiranog sastava i/ili strukture.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4. 1. Sinteze

4. 1. 1. Kompleksi Cd(II) i Zn(II) sa 3,5-dimetilpirazol-1-karboksamidinijum nitratom (*dpca*·HNO₃)

Kompleksi su dobijeni na sobnoj temperaturi u reakciji hlorida cinka(II) i halogenida kadmijuma sa 3,5-dimetilpirazol-1-karboksamidinijum nitratom (*dpca*·HNO₃) u molskom odnosu 1 : 2. Soli metala (0,5 mmol) su rastvoreni u 2 cm³ koncentrovanog rastvora amonijaka. Ovom rastvoru je dodat čvrst *dpca*·HNO₃ (1,0 mmol; 0,20 g). Odmah nakon rastvaranja liganda reakcionoj smeši se doda 5 cm³ etanola. Nakon dva dana se izdvojeni beli kristali profiltriraju, ispiraju etanolom i suše na vazduhu.

Podaci elementalne analize kompleksa kao i prinosi su dati u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Oznake, prinosi i elementalna analiza kompleksa sa *dpca*·HNO₃

Kompleksi, oznake Sumarne formule; M _r	Prinos (%)	C _{eksp} / C _{rač}	H _{eksp} / H _{rač}	N _{eksp} / N _{rač}
[Cd(<i>dpca</i>) ₂ I ₂] (1) CdC ₁₂ H ₂₀ N ₈ I ₂ ; 642,56	36	22,88 23,43	3,20 3,14	17,29 17,44
[Cd(<i>dpca</i>) ₂ Br ₂] (2) Cd C ₁₂ H ₂₀ N ₈ Br ₂ ; 548,58	22	26,27 26,29	3,67 3,88	20,43 20,43
[Cd ₂ (<i>dpca</i>) ₄ (μ-Cl) ₂](NO ₃) ₂ (3) Cd ₂ C ₂₄ H ₄₀ N ₁₆ Cl ₂ (NO ₃) ₂ ; 972,46	25	29,69 29,64	3,67 4,15	25,56 25,93
[Zn(<i>dpca</i>) ₂ Cl]NO ₃ (4) ZnC ₁₂ H ₂₀ N ₈ Cl (NO ₃); 439,21	55	32,45 32,82	4,15 4,59	28,50 28,30

Kompleksi se slabo rastvaraju u rastvaračima kao što su etanol, metanol, dimetilformamid (*dmf*) i dimetilsulfoksid (*dms*o), a u vodi dolazi do njihovog delimičnog raspada.

4. 1. 2. Kompleksi Zn(II) i Hg(II) sa jonima i 4-acetil-3-amino-5-metilpirazolom (*aamp*)

Ligand 4-acetil-3-amino-5-metilpirazol (*aamp*) se sintetiše prema postupku opisanom u radu 106.

U ranije opisanom sintetskom postupku¹⁰⁷ se ne dobijaju monokristali kompleksa [Zn(NCS)₂(*aamp*)₂] (**5**) pogodni za rentgenostrukturnu analizu. Stoga je procedura za sintezu modifikovana i za pripremu rastvora reagenasa umesto etanola se koristi metanol. Monokristali jedinjenja su dobijeni u reakciji smeše metanolnog rastvora (8

cm³) Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,5 mmol) i NH₄NCS (1,2 mmol) i toplog rastvora liganda *aamp* (1 mmol) u metanolu (8 cm³). Rastvori se pomešaju i ostave na sobnoj temperaturi nedelju dana. Beli monokristali se filtriraju, ispiraju metanolom i suše na vazduhu.

Sinteza kompleksa (*Haamp*)₂[Hg(SCN)₄] (**6**) je ponovljena na osnovu literaturnih podataka.¹⁰⁸ Topao etanolni rastvor (2,5 cm³) *aamp* (0,5 mmol) pomešan je sa toplim vodenim rastvorom (2,5 cm³) Hg(SCN)₂ (0,2 mmol) i NH₄NCS (0,5 mmol) kome je dodata jedna kap cc. HCl. Nakon dva dana su profiltrirani providni pločasti monokristali i oprani sa etanolom.

Podaci elementalne analize kao i prinosi kompleksa su dati u tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Prinosi i elementalna analiza kompleksa sa *aamp*

Kompleksi Sumarne formule; M _r	Prinos (%)	C _{eksp} / C _{rač}	H _{eksp} / H _{rač}	N _{eksp} / N _{rač}	S _{eksp} / S _{rač}
[Zn(NCS) ₂ (<i>aamp</i>) ₂] ZnC ₁₄ H ₁₈ N ₈ O ₂ S ₂ ; 459,85	61	36,52 36,56	3,90 3,95	24,38 24,37	13,92 13,94
(<i>Haamp</i>) ₂ [Hg(SCN) ₄] HgC ₁₆ H ₂₀ N ₁₀ O ₂ S ₄ ; 713,26	44	26,90 26,94	2,80 2,83	19,65 19,64	18,00 17,89

Molarna provodljivost dobijenih kompleksa je izmerena u rastvoru *dmf*. Vrednosti od $\Lambda_m = 31,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ za kompleks cinka i $\Lambda_m = 115,2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ za kompleks žive odgovaraju tipovima elektrolita 1 : 1, odnosno 2 : 1.¹⁰⁹

4. 1. 3. Kompleksi Co(II), Ni(II) i Cu(II) sa *N,N'*-bis(4-acetil-5-metilpirazol-3-il)formamidinom (*ampf*)

4. 1. 3. 1. Kompleksi *ampf* liganda sa bakar(II)-hloridom i nitratom bakra(II) i nikla(II)

[Cu(*ampf*)Cl₂] (**7**) (*ampf* = *N,N'*-bis(4-acetil-5-metilpirazol-3-il)formamidin) se dobija iz metanolnog rastvora CuCl₂·2H₂O i *aamp* u molskom odnosu 1 : 1. Smeša *aamp* (0,5 mmol) i CuCl₂·2H₂O (0,5 mmol) se rastvara u 15 cm³ metanola. Doda se rastvor trietil-ortoformata (CH(OC₂H₅)₃, *teof*, 2 cm³) u 5 cm³ metanola i reakciona smeša se zagreva dok se mrka boja rastvora ne promeni u zelenu. Kristalizacija na sobnoj temperaturi počinje sledećeg dana. Nakon pet dana se zeleni kristali profiltriraju, isperu metanolom i suše na vazduhu.

[Cu(*ampf*)MeOH(NO₃)₂]MeOH (**8**) se dobija slično prethodnom kompleksu sa razlikom u molskom odnosu reaktanata koji iznosi Cu(II):*aamp* = 1:1,5. Smeša *aamp* (0,6 mmol) i Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,4 mmol) se rastvara u 12 cm³ metanola uz zagrevanje. Zatim se dodaje *teof* (2 cm³) i reakciona smeša se nekoliko minuta blago zagreva. Stajanjem na sobnoj temperaturi narednih 2-3 dana se izdvajaju zeleni monokristali. Nakon četiri dana se kristali profiltriraju, isperu metanolom i suše na vazduhu.

[Ni(*ampf*)(MeOH)₂NO₃]NO₃ (**9**) se dobija reakcijom Ni(NO₃)₂·6H₂O i *aamp* u molskom odnosu 1 : 2. Smeša *aamp* (2,0 mmol) i Ni(NO₃)₂·6H₂O (1,0 mmol) se rastvara u 12 cm³ metanola uz blago zagrevanje. U zeleni rastvor se dodaje *teof* (3 cm³) i nastavlja se zagrevanje još 5 minuta pri čemu se zelena boja rastvora promeni u plavu. Kristalizacija na sobnoj temperaturi se odvija sporo. Nakon pet dana se svetloplavi kristali filtriraju, isperu metanolom i suše na vazduhu.

Tabela 4.3. Prinosi, podaci elementalne analize i magnetna susceptibilnost kompleksa hlorida Cu(II) i nitrata Cu(II) i Ni(II) sa *ampf*

Kompleksi Sumarne formule; M _r	Prinos (%)	C _{eksp} / C _{rač}	H _{eksp} / H _{rač}	N _{eksp} / N _{rač}	μ _{ef} (μ _B)
[Cu(<i>ampf</i>)Cl ₂] CuC ₁₃ H ₁₅ N ₆ O ₂ Cl ₂ ; 422,76	85	37,20 36,93	4,08 3,81	19,61 19,88	1,75
[Cu(<i>ampf</i>)MeOH(NO ₃) ₂]MeOH CuC ₁₄ H ₂₀ N ₈ O ₉ (CH ₃ OH); 539,96	77	33,67 33,37	4,52 4,48	20,50 20,75	1,71
[Ni(<i>ampf</i>)(MeOH) ₂ NO ₃]NO ₃ NiC ₁₅ H ₂₄ N ₇ O ₇ (NO ₃); 535,13	54	34,00 33,67	4,38 4,52	21,05 20,94	2,90

Kompleksi **7**, **8** i **9** se dobro rastvaraju u vodi i metanolu, i osim jedinjenja **7**, u dimetilformamidu. Molarna provodljivost je određena u ovim rastvaračima (tabela 4.4.).

Tabela 4.4. Molarna provodljivost kompleksa bakra(II) i nikla(II) sa *ampf* ligandom

Jedinjenje	H ₂ O	MeOH	dmf
7 Λ _m (Scm ² mol ⁻¹)	200	94	ne rastvara se
Tip elektrolita	1 : 1 – 2 : 1	1 : 1	–
8 Λ _m (Scm ² mol ⁻¹)	192	141	104
Tip elektrolita	1 : 1 – 2 : 1	1 : 1 – 2 : 1	1 : 1 – 2 : 1
9 Λ _m (Scm ² mol ⁻¹)	195	222	120
Tip elektrolita	1 : 1 – 2 : 1	2 : 1	2 : 1

4. 1. 3. 2. Tiocijanato kompleksi Cu(II), Ni(II) i Co(II) sa *ampf* ligandom

[Cu(*ampf*)(NCS)(SCN)]SCHN (**10**) je sintetisan zamenom anjona nitratnog kompleksa. Uz zagrevanje kompleks [Cu(*ampf*)(NO₃)₂MeOH]·MeOH (0,10 g; 0,18 mmol) se rastvara u metanolu (5 cm³). Dobija se mutan rastvor tamnozeleno boje. Rastvoru se doda čvrsti NH₄NCS (0,10 g; 0,13 mmol) pri čemu se izbistri i boja se promeni iz tamnozeleno u uljasto zelenu. Topla smeša se filtrira i upari na zapreminu od oko 1 cm³. Sledećeg dana na sobnoj temperaturi izdvojeni mrko-zeleni kristali se procede, isperu se metanolom i osuše na vazduhu.

[Ni(*ampf*)(NCS)₂]·2H₂O (**11**) je takođe sintetizovan zamenom anjona nitratnog kompleksa [Ni(*ampf*)(MeOH)₂NO₃]NO₃. Kompleks se rastvara uz zagrevanje (0,33 g; 0,6

mmol) u metanolu (10 cm^3). Rastvoru se doda rastvor dobijen rastvaranjem NH_4NCS (0,15 g; 2 mmol) u metanolu (5 cm^3). Smeša se zagreva još nekoliko minuta pri čemu se dobija rastvor tamnoplave boje. Naredna dva dana na sobnoj temperaturi iskristališe navedeni kompleks plave boje i sporedni proizvod nedefinisanog sastava. Izdvojeni plavi kristali i svetloljubičasta amorfna masa se profiltriraju. Kristali od amorfne supstance se odvoje mehanički i drže u frižideru.

$[\text{Co}(\text{ampf})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (**12**) se dobija direktnom sintezom iz rastvora *aamp* i $\text{Co}(\text{NCS})_2$ u molskom odnosu 1 : 1,1. Ligand *aamp* (1 mmol) se rastvori u 10 cm^3 metanola uz zagrevanje. Kobalt(II)-tiocijanat se takođe rastvori u metanolu (2 cm^3). Rastvoru $\text{Co}(\text{NCS})_2$ se doda *teof* ($2,5 \text{ cm}^3$) i smeša se blago zagreva. Rastvor $\text{Co}(\text{NCS})_2$ se dokapava u rastvor *aamp*. Nakon toga reakciona smeša se intenzivno zagreva do promene boje iz plave u tirkiznu. Stajanjem reakcione smeše na sobnoj temperaturi nekoliko dana, izdvajaju se sitni monokristali tamnotirkizne boje. Filtriraju se nakon pet dana, ispiraju metanolom i suše na vazduhu.

Prinosi i podaci elementalne analize su prikazani u tabeli 4.5.

Tabela 4.5. Prinosi i podaci elementalne analize tiocijanato kompleksa Cu(II), Ni(II) i Co(II) sa *ampf* ligandom

Kompleksi Sumarne formule; M_r	Prinos (%)	$C_{\text{eksp}} / C_{\text{rač}}$	$H_{\text{eksp}} / H_{\text{rač}}$	$N_{\text{eksp}} / N_{\text{rač}}$	$S_{\text{eksp}} / S_{\text{rač}}$
$[\text{Cu}(\text{ampf})(\text{NCS})(\text{SCN})]\text{SCHN}$ $\text{CuC}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_9\text{O}_2\text{S}_3$; 527,11	51	36,01 36,46	3,97 3,25	23,44 23,92	17,98 18,25
$[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiC}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2(2\text{H}_2\text{O})$; 499,19	34	35,55 36,09	4,17 4,23	22,01 22,45	12,90 12,82
$[\text{Co}(\text{ampf})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ $[\text{CoC}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{O}_4][\text{Co}(\text{NCS})_4]$; 926,81	27	39,02 38,88	3,63 3,48	24,32 24,18	13,96 13,84

Rastvorljivost kompleksa **10** i **11** u vodi i metanolu je zanemarljiva, a dobro se rastvaraju u acetonu. Za razliku od njih, **12** se najbolje rastvara u *dmf*-u. Vrednosti molarne provodljivosti određene u acetonskom odnosno, *dmf* rastvoru su prikazani u tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Vrednosti molarne provodljivosti sa odgovarajućim tipovima elektrolita kompleksa **10**, **11** i **12**

Jedinjenje	Λ_m ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$)	Tip elektrolita
10	49 (aceton)	< 1 : 1
11	18,9 (aceton)	< 1 : 1
12	109 (<i>dmf</i>)	1 : 1 – 2 : 1

4. 1. 3. 3. Kompleksi Co(II) i Ni(II) sa ampfligandom i perhloratnim anjonima

$[\text{Co}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**13**) se dobija reakcijom $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i *aamp* u molskom odnosu 0,8 : 1. Smeša kobalt(II)-perhlorata (0,8 mmol) i *aamp* (1 mmol) se rastvara u 10 cm³ MeOH uz zagrevanje. U topli rastvor se doda *teof* (3 cm³). Smeša se zagreva još 5 minuta. Rastvor se ostavi na sobnoj temperaturi. Narandžasti kristali se izdvajaju nakon tri-četiri dana. Odvajaju se filtriranjem, ispiraju metanolom i suše na vazduhu. Prinos: 30%, $M_r = 618,21$.

$[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**) se dobija reakcijom $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i *aamp* u molskom odnosu 0,8 : 1. Smeša nikal(II)-perhlorata (0,8 mmol) i *aamp* (1 mmol) se rastvori u 8 cm³ MeOH uz zagrevanje. U zagrejani rastvor se doda 3 cm³ *teof* pri čemu se boja rastvora menja iz zelene u plavu. Reakciona smeša se ostavi na sobnoj temperaturi pet dana u cilju kristalizacije. Izdvojeni plavi štapićasti kristali se profiltriraju, ispiraju metanolom, osuše na vazduhu, i čuvaju u frižideru. Prinos: 22,5%. $M_r = 617,99$.

Usled male rastvorljivosti kompleksa **13** i **14** u metanolu i acetonu, molarna provodljivost je određena samo u dimetilformamidnim rastvorima koncentracije 10⁻³ mol dm⁻³. Vrednosti molarne provodljivosti su prikazane u tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Vrednosti molarne provodljivosti kompleksa Co(II) i Ni(II) sa ampfligandom i perhloratnim jonima

Jedinjenje	Λ_m (Scm ² mol ⁻¹)	Tip elektrolita
13	115	1 : 1 – 2 : 1
14	121	1 : 1 – 2 : 1

4. 1. 4. Reakcija 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola sa tiosemikarbazidom

Novi ligand, tiosemikarbazon 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola (*tsc-aamp*) se dobija reakcijom *aamp* (1,5 mmol) i tiosemikarbazid hidrohlorida (*tsc·HCl*, 1,7 mmol) u obliku hidrohloridne soli (*tsc-aamp·HCl*). Reaktanti se rastvaraju u 10 cm³ MeOH uz mešanje i zagrevanje pod reflusom. Sat vremena nakon početka zagrevanja, izdvaja se bela amorfnu supstanca koja se odmah procedi i osuši na vazduhu na sobnoj temperaturi. Prinos: 77,33%, $M_r(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClN}_6\text{S}) = 248,74$. Podaci mikroanalize, nađeno% (računato%): C 34,07 (33,80); N 33,72 (33,79); H 5,40 (5,27).

4. 1. 5. Kompleks tiosemikarbazona 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola sa Cu(II)

Uz zagrevanje se rastvara $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,4 mmol) u 20 cm³ metanola. Dobijenom tirkiznoplavom rastvoru se doda *tsc-aamp·HCl* (0,4 mmol), koji momentalno

reaguje sa $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i taloži se crna mikrokristalna supstanca. Nakon 24 sata se talog procedi, ispira metanolom i osuši na vazduhu. Prinos: 67,5%. Eksperimentalni podaci mikroanalize C 24,52; H 3,89; N 24,09 i S 9,08 se ne slažu najbolje ni sa jednom pretpostavljenom strukturom. Podaci za bis(ligand) kompleks su: $M_r = 646,10$: C 27,88; H 5,46; N 26,01 i S 9,93 za kristalohidrat odnosno, $M_r = 638,12$: C 32,00; H 5,53; N 26,34 i S 10,05 za metanolni solvat.

4. 2. Metode karakterizacije

Infracrveni spektri jedinjenja su snimljeni spektrometrima Perkin-Elmer System 2000 i Thermo Nicolet NEXUS 670 FT-IR primenom KBr tehnike u opsegu od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} u srednjoj infracrvenoj oblasti i od 600 cm^{-1} do 150 cm^{-1} u dalekoj IR oblasti. Rezolucija spektara je 4 cm^{-1} . Snimljeni IR-spektri jedinjenja su prikazani u Prilogu 2.

Molarna provodljivost sveže pripremljenih rastvora koncentracije $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ je merena konduktometrom Jenway 4010.

UV-Vis spektri metanolnih rastvora kompleksa **7**, **8** i **9** koncentracije $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ su snimljeni T80+ UV-visible spektrometrom PG Instruments Ltd., u opsegu 220 - 1100 nm. Pošto se kompleks **7** teško rastvara u metanolu, suspenzija se blago zagreva oko 15 minuta do potpunog rastvaranja.

Za merenje magnetne susceptibilnosti upotrebljena je MSB-MKI magnetna vaga Sherwood Scientific Ltd., Cambridge.

Simultana TG-DSC termička analiza je izvedena uređajem Q600 SDT TA Instruments. Merenja su vršena u atmosferi azota sa oko 2 mg uzoraka i brzinom zagrevanja od 20 K/min. Termička dekompozicija odabranih jedinjenja je praćena i u vazduhu. Termičke krive perhlorata su snimljena isključivo u inertnoj atmosferi azota sa masama od oko 0,6 mg zbog opasnosti od eksplozije.

Kristalna i molekulska struktura jedinjenja je određena Gemini S Oxford Diffraction KM4 four-circle difraktometrom opremljenom sa Sapphire CCD detektorom. Merenja su izvedena na sobnoj temperaturi primenom monohromatskog $\text{MoK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Kristalne strukture su rešene direktnim metodama pomoću softvera SIR-92,¹¹⁰ a za utačnjavanje struktura primenjen je SHELXL-97.¹¹¹ Izuzev položaja atoma vodonika, položaj i atomsko pomeranje ostalih atoma je utačnjavano. Položaj atoma vodonika je određen na osnovu ΔF -mapi. Kristalografski podaci, kao i dužine odabranih veza i odabrani uglovi između veza su dati u Prilogu 1. Slike struktura kompleksa su napravljene u programu Mercury.¹¹²

Za optimizaciju geometrije i izračunavanje normalnih vibracija jedinjenja korišćena je korelaciona funkcija Becke3-Lee-Yang-Parr (B3LYP)¹¹³⁻¹¹⁴ sa 6-31G** baznim setom i relativnim efektivnim potencijalima jezgara metala (relativistic effective core potential).¹¹⁵⁻¹¹⁶ Ulazne koordinate atoma za optimizaciju geometrija su uzete iz podataka rentgenostrukturne analize. Usled nepopunjenih 3d orbitala metala, multiplicitet spina je 2 za komplekse bakra(II) i kobalta(II), dok je za komplekse nikla 3. Kvantno-hemijski proračuni su realizovani programima GAUSSIAN03¹¹⁷ i

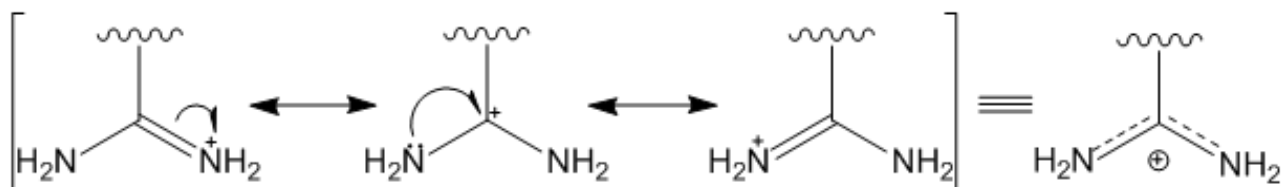
GAUSSIAN09.¹¹⁸ Kompletna asignacija IR-spektara jedinjenja **1-9** i **13-14** je data u Prilogu 3.

Iako je planirano ispitivanje dijamagnetičnih jedinjenja (**1-6**) pomoću njihovih ¹H-NMR spektara, usled slabe rastvorljivosti kompleksa sa *dpca* i delimične razgradnje kompleksa sa ligandom *aamp*, snimanje spektara nije bilo moguće.

5. DISKUSIJA REZULTATA

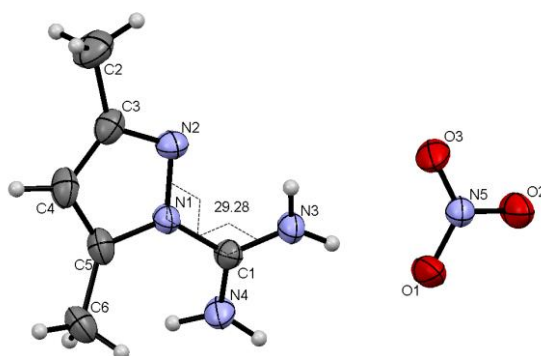
5.1. Molekulska struktura i karakteristike liganda $dpca \cdot HNO_3$

S obzirom na značaj 1*H*-pirazol-1-karboksamidina¹¹⁹⁻¹²¹ u koju grupu spada i 3,5-dimetilpirazol-1-karboksamidinijum nitrat ($dpca \cdot HNO_3$), čija kristalna i molekulska struktura je određena ranije.¹²² Međutim, kako publikovani uglovi H–C–H na metil grupama nisu odgovarale optimalnim vrednostima tetraedarski hibridizovanog atoma ugljenika, struktura liganda je ponovo određena.¹²³ Novi rezultati su znatno bliži optimalnim vrednostima. Kristalografski podaci ukazuju na dvostruki karakter N2-C3 i C4-C5 veza, kao i da je između N1 i C1 atoma veza jednostruka. Usled protonacije su atomi N3 i N4 skoro ekvivalentni zbog delokalizacije elektrona (šema 5.1.).



Šema 5.1. Delokalizacija elektrona na karboksamidinskoj grupi

Struktura liganda $dpca \cdot HNO_3$ je prikazana na slici 5.1. Kao što se vidi, $dpca \cdot HNO_3$ je potencijalno bidentatni ligand. No, s obzirom da je atom azota karboksamidinske grupe protonovan, bidentatna koordinacija se praktično može ostvariti samo nakon njene deprotonacije. Deprotonacija se najlakše postiže dodatkom baze. Međutim, 1*N*-supstituent je vrlo osetljiv i u zavisnosti od pH rastvora veza N1–C1 može da se cepa.¹²⁴⁻¹²⁶ Takođe je utvrđeno da se pri dužem izlaganju dejstvu baze (npr. koncentrovanog amonijaka) pirazolski prsten se otvara.¹²⁷



Slika 5.1. Struktura liganda $dpca \cdot HNO_3$ i torzioni ugao 1*N*-supstituenta i prstena¹²³

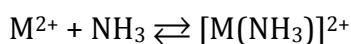
Nakon deprotonacije ligand se može koordinovati preko atoma N2 i N3 formirajući deformisani petočlani metalocikl. U protonovanom obliku

karboksamidinska grupa i pirazolski prsten nisu u istoj ravni. Naime, protonacija 1*N*-supstituenta uzrokuje sterne smetnje zbog većeg volumena karboksamidinskog supstituenta. Pored toga su i odbojne sile jače između njega i ostalih delova molekula. Torzioni ugao veze N1–C1 iznosi 29,28° koji se koordinacijom obično smanjuje.

5. 2. Reakcije $dpca \cdot HNO_3$ sa halogenidima kadmijuma(II) i hloridom cinka(II)

Protonovana karboksamidinska grupa sprečava nastajanje kompleksa uopšte, jer se sam nalazi u katjonskom obliku, pa je reakcija sa drugim katjonom vrlo malo verovatna. Sa druge strane protonacija sterno blokira koordinaciju preko slobodnog N2 atoma. Stoga, da bi došlo do koordinacije liganda, $dpcaH^+$ se mora deprotonovati. Deprotonacija se može ostvariti i anjonskim bazama, tj. anjonima soli odgovarajućih metala. S obzirom da se pri tome anjon protonuje, više ne može obezbediti elektorneutralnost pri reakciji kompleksiranja.¹²⁸ Umesto njega kompleksi kristališu sa nitratnim jonom, tj. kontrajonom liganda čija je baznost izuzetno mala u sredinama koje sadrže vodu čak i u tragovima. Druga mogućnost za deprotonaciju jeste dodatak neke druge baze, ali zbog osetljivosti 1*N*-supstituenta, bazu treba vrlo obazrivo odabrati i dozirati. U ovom radu u tu svrhu je korišćen amonijak.¹²⁹ Amonijak sa većinom prelaznih metala gradi manje-više stabilne ammin-komplekse. Konstante stabilnosti tih kompleksa određuju koncentraciju metalnih jona u rastvoru. Zbog toga amonijak u malom višku smanjuje početnu koncentraciju centralnog jona. Protonovani ligand se u reakciji sa ammin-kompleksom takođe oslobađa postepeno. Na ovaj način tokom reakcije kompleksiranja istovremeno je kontrolisana koncentracija i jona metala i liganda, a samim tim i brzina nukleacije. Usled toga u reakcionoj smeši nema lokalnog presićenja. Smanjenjem broja kristalizacionih centara verovatnoća za nastajanje monokristala se značajno povećava. Prethodno opisana metoda dobijanja koordinacionih jedinjenja u obliku monokristala je odavno primenjena u analitičkoj hemiji. Koristi se u gravimetriji za taloženje, a metoda se zove taloženje iz homogene sredine.¹³⁰

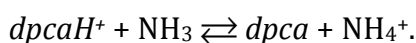
Nastajanje ammin-kompleksa metala opisuju reakcije:



.....



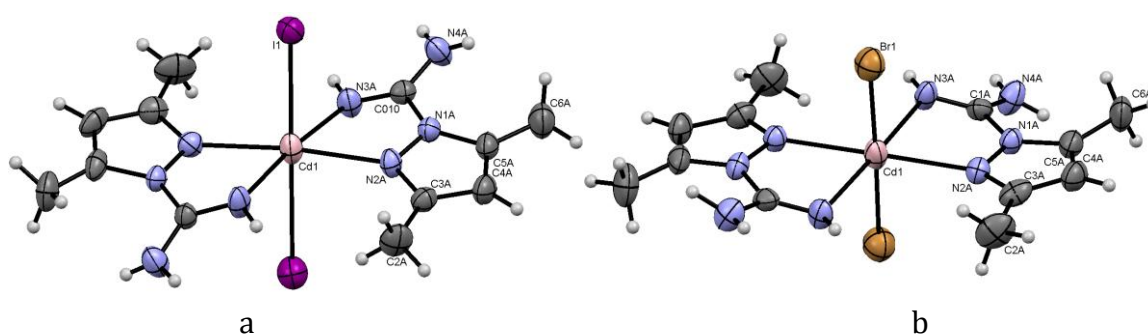
Paralelno s ovim reakcijama se odvija i postepena deprotonacija karboksamidinske grupe iz $dpca \cdot HNO_3$:



Deprotonacija otvara mogućnost za bidentatno kompleksiranje liganda. Prethodno opisana metoda je korišćena za sintezu jedinjenja **1-4** u cilju njihovog dobijanja u obliku

monokristala, pogodnih za određivanje molekulske i kristalne strukture rentgenostrukturnom analizom.

Formiranje izomorfni^{*} kompleksa CdI_2 i CdBr_2 sa *dpca* formule $[\text{Cd}(\text{dpca})_2\text{I}_2]$ i $[\text{Cd}(\text{dpca})_2\text{Br}_2]$ (**1** i **2**) je u skladu sa Pirsonovim (Pearson) principom tvrdih i mekih kiselina i baza (HSAB).¹³¹ Kadmijum kao meka kiselina preferira meke baze kao što su jodidni i bromidni jon. Organski aromatični NN ligand spada među srednje tvrde baze. Koordinacijom dva molekula *dpca* i dva halogenida se ostvaruje oktaedarsko okruženje, karakteristično za komplekse kadmijuma.¹³²⁻¹³⁶ Kao što se sa slike 5.2. vidi *dpca* se vezuje bidentatno preko N2 atoma pirazolskog prstena i preko atoma N3 karboksamidinskog supstituenta zauzimajući na taj način ekvatorijalnu ravan. Halogenido ligandi zauzimaju aksijalne položaje.

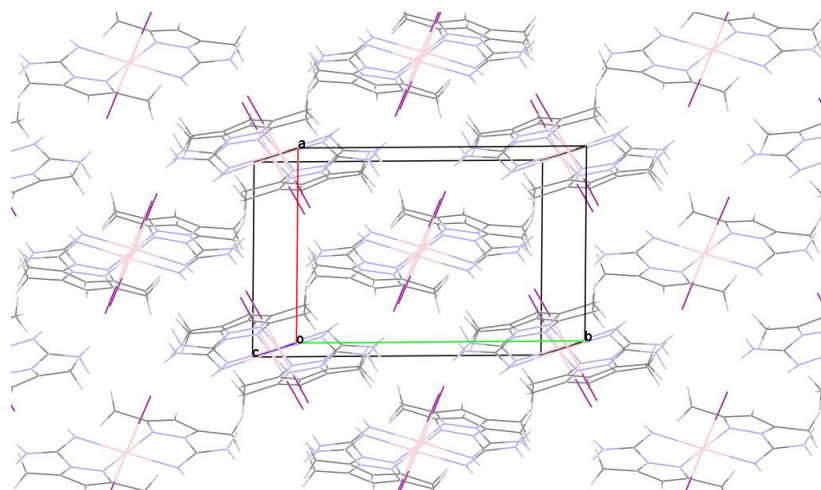


Slika 5.2. Molekulska struktura kompleksa $[\text{Cd}(\text{dpca})_2\text{I}_2]$ (**1**, a) i $[\text{Cd}(\text{dpca})_2\text{Br}_2]$ (**2**, b)¹²³

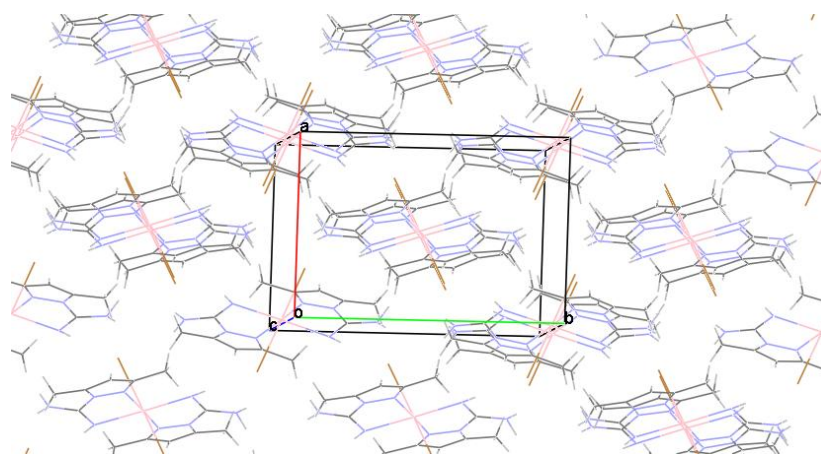
U blago deformisanom oktaedarskom okruženju **1** i **2** ugao X–Cd–X (X = I ili Br) je nešto manji od 180° . U ekvatorijalnoj ravni uglovi odstupaju od 90° usled formiranja petočlanih metalocikala. Veze N–Cd–N zaklapaju uglove od oko 70° . Koordinacijom *dpca* uglovi u pirazolskom prstenu N2–N1–C1 i N1–C1–N3 kao i 1N-supstituenta se ne menjaju značajno u odnosu na slobodni ligand. U nešto većoj meri dolazi do otvaranja ugla N4–C1–N3, koji se od $124,2^\circ$ u slobodnom ligandu menja na oko 127° . Za razliku od navedenih, torzioni uglovi N2–N1–C1–N3 se smanjuju koordinacijom liganda. Kod slobodnog *dpca* torzioni ugao N2–N1–C1–N3 iznosi $29,31^\circ$, kod **1** je $20,88^\circ$ i $-15,95^\circ$, a kod **2** je $20,77^\circ$ i $-16,28^\circ$, što je posledica formiranja odgovarajućih metalocikala čiji se atomi nalaze približno u jednoj ravni.

Kristalnu strukturu nastalih neutralnih kompleksa stabilizuje trodimenzionalna mreža vodoničnih veza koje nastaju između halogenido liganada i amino grupa. Sadržaj elementarne ćelije jedinjenja kao i vodonične veze su prikazani na slikama 5.3, 5.4 i 5.5.

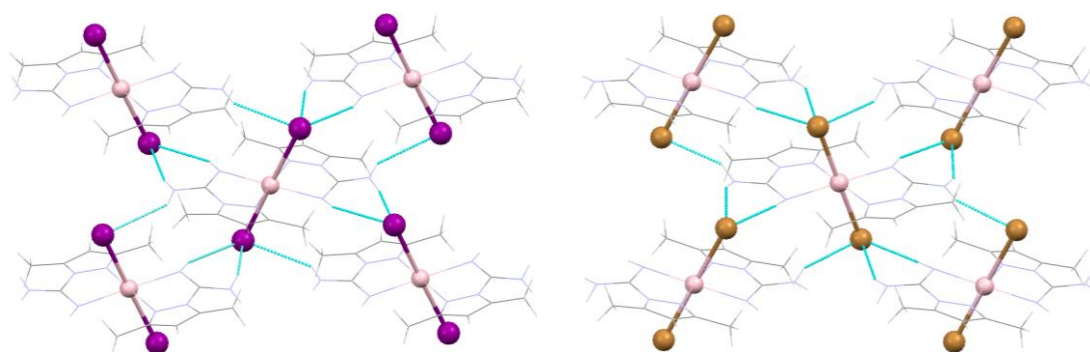
* Izomorfna su jedinjenja koja kristališu u istoj prostornoj grupi i imaju po dimenzijama slične elementarne ćelije.



Slika 5.3. Raspored molekula u elementarnoj ćeliji **1**



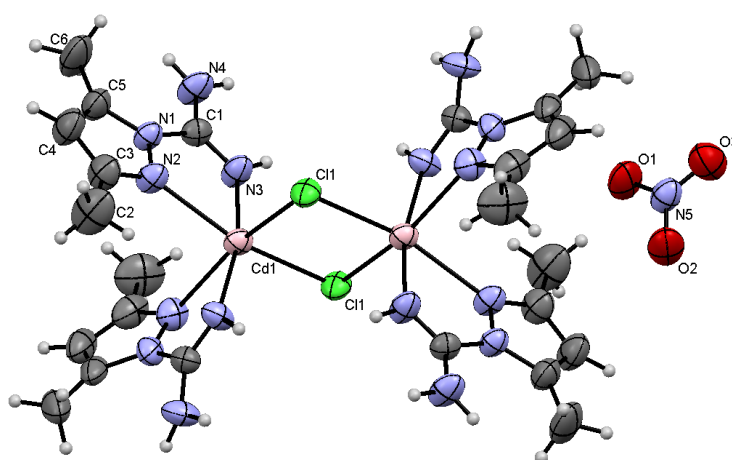
Slika 5.4. Raspored molekula u elementarnoj ćeliji **2**



Slika 5.5. Mreža vodoničnih veza u **1** i **2**

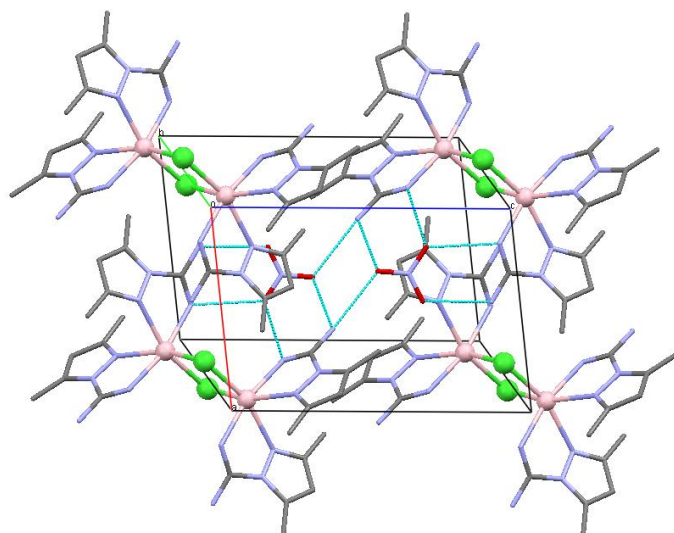
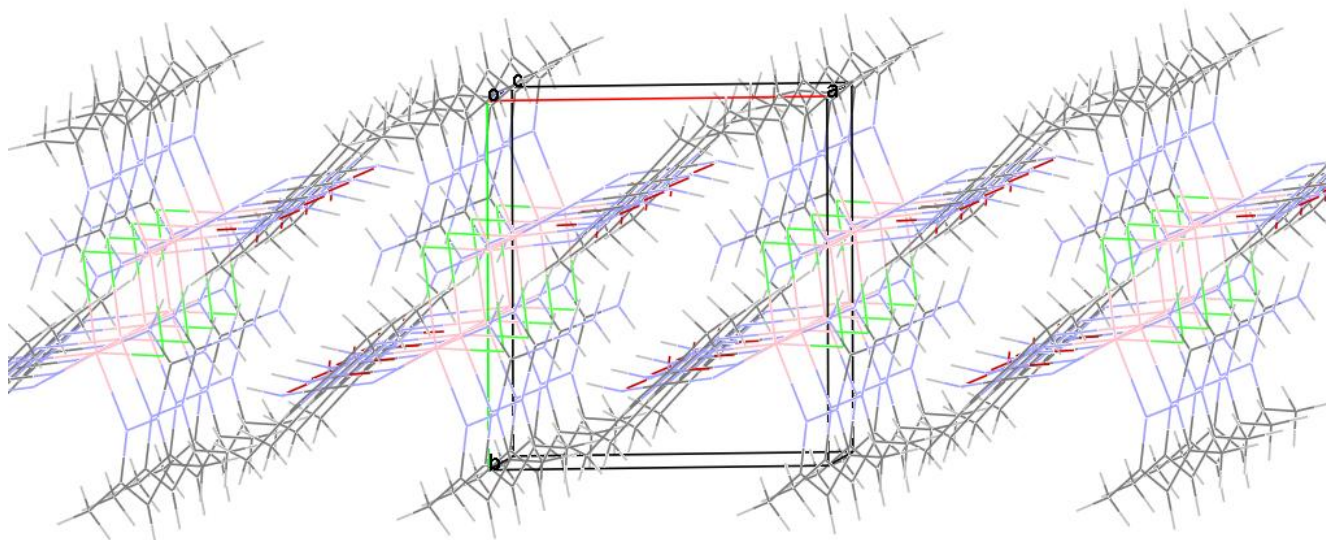
U jednom od ranijih radova opisana je struktura binuklearnog kompleksa koja nastaje u reakciji CdCl_2 i 3,5-dimetil-1-tiokarboksamidpirazola¹³⁷. Na osnovu toga i u reakciji CdCl_2 sa *dpca* očekivana binuklearna struktura kompleksa. U skladu sa

očekivanjima nastao je kompleks formule $[Cd_2(dpca)_4(\mu-Cl)_2](NO_3)_2$ (**3**) sa mostovnim hlorido ligandima. Razlika u strukturi u odnosu na komplekse **1** i **2** može se objasniti većom tvrdoćom hloridnog jona. Donacijom dva elektronska para gustina naelektrisanja se oko Cl^- , u ulozi mosta, smanjuje, a samim tim se smanjuje i tvrdoća hloridnog jona. Ostali potencijalni ligandi u reakcionoj smeši su amonijak, voda i nitratni jon. Međutim, koordinaciona sposobnost nitrata u prisustvu vode je mala, a na osnovu HSAB principa i koordinacija amonijaka odnosno molekula vode je manje povoljna u odnosu na koordinaciju hloridnog jona. Prema tome, u reakciji *dpca* i $CdCl_2$ nastaje jedinjenje pod termodinamičkom kontrolom, sa najpovoljnijim interakcijama. U ovom jedinjenju nastaje katjonski kompleks sa deformisanim oktaedarskim okruženjem oko metalnog centra koja se ostvaruje bidentatnim vezivanjem dva molekula *dpca* po atomu kadmijuma i dva hloridna jona koji premošćuju centralne atome (slika 5.6).



Slika 5.6. Struktura kompleksa $[Cd_2(dpca)_4(\mu-Cl)_2](NO_3)_2$ (**3**)¹²³

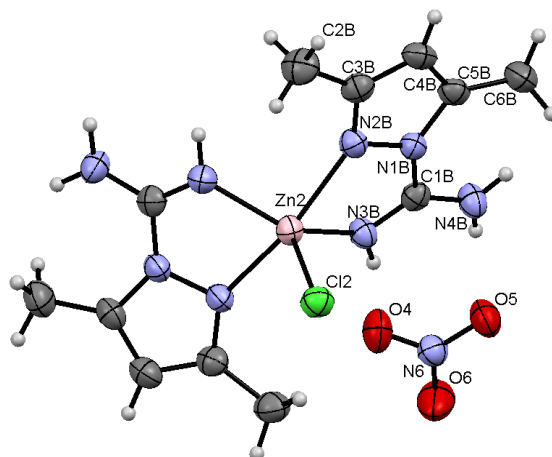
Kontrajoni bi mogli biti hloridni ili nitratni joni. Radijusi su im približno isti¹³⁸⁻¹³⁹ ali NO_3^- je planaran, dok je Cl^- sfernog oblika. Posledica razlike u geometriji NO_3^- i Cl^- jona je veći broj mogućih vodoničnih veza (slika 5.7) između katjonskih jedinica i NO_3^- , koji se i sterno bolje uklapa u kristalnu rešetku (slika 5.8), stoga nastaje kompleksna so sa nitratnim kontrajonima.

Slika 5.7. Vodonične veze kompleksa **3**Slika 5.8. Raspored molekula kompleksa **3** u elementarnoj ćeliji

Kao što je već spomenuto, geometrija oba nukleusa kompleksa **3** je deformisana oktaedarska. Uglovi N3–Cd1–N3A, N2A–Cd1–Cl1 i N2–Cd1–Cl1 su 166,62°, 159,18° i 158,25°, redom, što znači da su znatno manji od idealnog 180°. Razlog odstupanja nije samo formiranje petočlanih metalocikala, već i nastajanje četvoročlanog prstena između dva centralna atoma koje su povezani hlorido ligandima. Pri kompleksiranju u jedinjenju **3** su torzioni uglovi N2–N1–C1–N3 liganda u odnosu na one u nekoordinovanom ligandu značajno promenjeni. Kod jednog od *dpca* liganda torzioni ugao se poveća sa 29,31° na 32,83°, dok kod drugog se zapaža smanjenje istog na 6,36°. Razlog znatno većih odstupanja u odnosu na **1** i **2** je *cis*-konfiguracija jedinjenja **3**.

Verovatnoća nastajanja analognog kompleksa cinka u reakciji ZnCl₂ i *dpca* je mala, jer jon Zn²⁺ spada među srednje tvrde kiseline i preferira monodentatno vezivanje

tvrdog hlorida. Za razliku od kadmijuma, cink gradi pentakoordinovani kompleks koji opisuje formula $[Zn(dpca)_2Cl]NO_3$ (**4**), i ima deformisanu kvadratno-piramidalnu strukturu (slika 5.9) čiji Addisonovi distorzioni indeksi τ^* za dve kristalografski nezavisne jedinice su 0,57 i 0,54. U cilju postizanja elektroneutralnosti neophodan je anjon, koji je i u ovom slučaju NO_3^- jon.



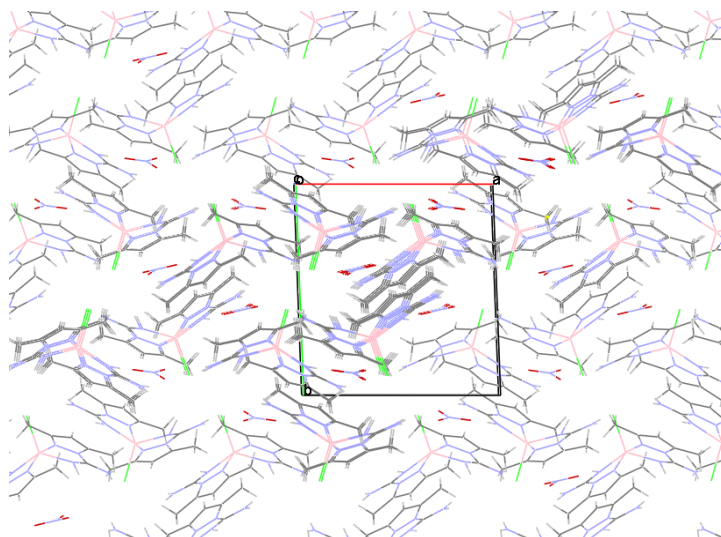
Slika 5.9. Struktura $[Zn(dpca)_2Cl]NO_3$ (**4**)

Kao što se sa slike 5.9 vidi *dpca* se koordinuje preko istih atoma kao i u **1** i **2**, ali se razlikuje broj i raspored liganada. Bez ozira na to, uglovi N1–C1–N3 i N2–N1–C1, kao i N3–C1–N4 su slični onima u prethodnim jedinjenjima i iznose redom $116,2^\circ$; $115,4^\circ$ i $126,1^\circ$. Za razliku od kompleksa **1–3**, u kompleksu cinka se 1*N*-supstituent nalazi u skoro istoj ravni kao i pirazolski prsten. Torzioni uglovi *dpca* u kristalografski različitim jedinicama su $-5,7^\circ$ i $3,8^\circ$ odnosno $-1,1^\circ$ i $8,5^\circ$.

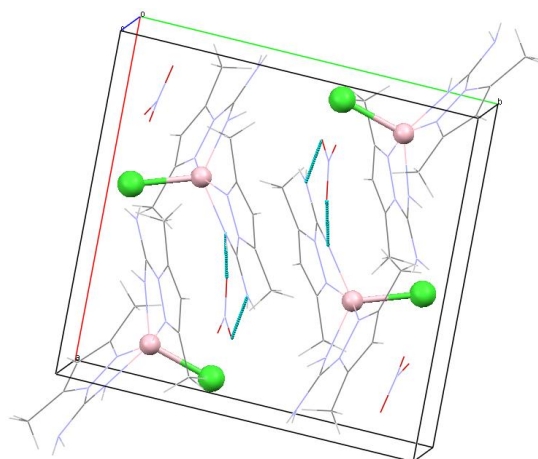
Upoređivanjem dužine veza u kompleksima kadmijuma (**1–3**) i cinka (**4**) sa literaturnim podacima može se zaključiti da su M–N2 veze nešto duže u odnosu na M–N3 dok u kompleksima Co(II) i Ni(II) sa *dpca*,¹²⁸ odnosno Cu(II)¹²⁶ sa *dpca* i 3,5-dimetilpirazol-1-karboksamidom takav trend se ne primećuje. Među dužinama veza unutar koordinovanih liganada nema značajnih razlika. Najizraženija od tih malih razlika je smanjenje dužine C1–N3 i povećanje C1–N4. Takođe je zapaženo malo smanjenje dužine N1–N2 kod **1**, **3** i jednog liganada u **4**, dok kod drugog liganada kao i kod **2** ta veza ostaje nepromenjena.

Sadržaj elementarne ćelije, kao i vodonične veze u kompleksu **4** su prikazani na slikama 5.10 i 5.11.

* Addisonov distorzioni indeks za idealnu kvadratno-piramidalnu strukturu iznosi $\tau = 0$, a za idealnu trigonalno bipiramidalnu strukturu $\tau = 1$.



Slika 5.10. Sadržaj elementarne ćelije kompleksa **4**



Slika 5.11. Pakovanje jedinjenja **4** sa vodoničnim vezama

Reakcija je izvedena i sa cink(II)-jodidom ali proizvod reakcije se izdvojio u obliku dvojnih kristala, nepogodnih za rentgenostrukturnu analizu. Jedan od mogućih razloga ove pojave jeste razlika u tvrdo-mekim svojstvima Zn(II) i I⁻.

Navedeni kompleksi se slabo rastvaraju u metanolu, etanolu, dimetilformamidu i dimetilsulfoksidu, dok u vodi dolazi do njihovog delimičnog raspada. Stoga rezultati molarne provodljivosti u vodenom rastvoru nisu od velikog značaja za karakterizaciju ovih jedinjenja. Sva četiri kompleksa su dijamagnetična, što je i očekivano za jedinjenja sa sparenim elektronima.

5. 3. Infracrveni spektri kompleksa sa dpca

U cilju što potpunije karakterizacije novih jedinjenja snimljeni su FT-IR spektri kako liganda tako i njegovih kompleksa [Cd(dpca)₂I₂] (**1**), [Cd(dpca)₂Br₂] (**2**),

[Cd₂(dpca)₄(μ-Cl)₂](NO₃)₂ (**3**) i [Zn(dpca)₂Cl]NO₃ (**4**). U cilju asignacije traka kompleksa **1-4** prvo su optimizovane njihove strukture DFT* metodom. Polazne vrednosti za DFT proračune su uzete na osnovu eksperimentalno određenih parametara atoma metodom rentgenostrukturne analize. Zatim na osnovu dobijenih podataka su izračunate frekvencije i načini njihovih vibracija. U tabeli 5.1 su prikazane odabrane računate i eksperimentalno određene dužine veza. Između računatih i eksperimentalno određenih podataka nema značajnih odstupanja što opravdava korišćenje računatih spektara. Trake spektara dobijenih računskim putem se ne poklapaju u potpunosti sa onima u eksperimentalnim spektrima jer rezultati izračunavanja se odnose na izolovane molekule u vakuumu, a sa druge strane, teorijske metode neizbežno koriste određene aproksimacije. Stoga se neke međumolekulske interakcije prilikom računanja ne mogu uzeti u obzir.

Tabela 5.1. Računate i eksperimentalno određene dužine veza kompleksa **1 - 4**^a

	1		2		3		4 ^c	
	Računato	Nađeno	Računato	Nađeno	Računato	Nađeno	Računato	Nađeno
M-X	2,972	3,0115(7)/ 3,1353(7)	2,747	2,8559(9)/ 2,944(1)	2,660	2,6214(6)/ 2,6279(7)	2,283	2,299(1)
M-N3	2,460	2,296(5)	2,496	2,268(5)	2,339	2,238(2)	2,158/ 2,136	1,994(3)/ 2,004(4)
M-N2	2,502	2,324(6)	2,493	2,309(6)	2,522	2,422(2)	2,229/ 2,291	2,172(3)/ 2,181(3)
N1-N2	1,369	1,359(7)	1,367	1,381(8)	1,369	1,368(2)	1,372/ 1,370	1,372(4)/ 1,381(5)
N3-C1	1,281	1,270(9)	1,280	1,265(8)	1,287	1,267(2)	1,298/ 1,292	1,286(5)/ 1,301(5)
N4-C1	1,377	1,314(9)	1,378	1,351(9)	1,355	1,343(3)	1,360/ 1,356	1,336(5)/ 1,320(5)

^a Vrednosti su date u Å,

^bM je metal (Cd ili Zn), a X je halogen (I, Br, Cl) u kompleksima,

^cVrednosti za prvi i drugi asimetrično raspoređeni ligand oko Zn.

U tabeli 5.2 su date uporedive karakteristične apsorpcionie trake jedinjenja. Odgovarajući spektri, kao i kompletna asignacija dati su u prilogu 2 (slika P2.1) i u prilogu 3 (tabele P3.1-P3.4).

* Density Functional Theory (DFT) je kvantnohemijska metoda računanja

Tabela 5.2. Karakteristične apsorpcione trake kompleksa **1-4**^a.

1	2	3	4	Asignacija ^b
1652 vs	1655 vs	1669 vs	1661 vs	$\nu_{\text{C1-N3}}, \delta_{\text{sci}}\text{NH}_2$
		1608 s	1619 m	$\delta_{\text{sci}}\text{NH}_2, \nu_{\text{C1-N3}}$
1584 sh	1591 m	1597 sh	1593 m	$\delta_{\text{sci}}\text{NH}_2, \nu_{\text{C1-N3}}$
1561 vs	1569 s	1569 s	1568 s	$\nu_{\text{pz}}, \nu_{\text{C1-N3}}, \beta_{\text{CH}}$
1481 vs	1488 s	1487 s	1497 s	$\beta_{\text{NH}}, \nu_{\text{pz}}, \nu_{\text{N1-C1}}, \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1457 vs	1455 s	1478 sh	1468 s	$\beta_{\text{NH}}, \nu_{\text{C1-N3}}, \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1341 vs	1339 s	1342 vs	1348 vs	$\nu_{\text{pz}}, \delta_{\text{pz}}, \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1229 s	1228 s	1228 s	1248 m	$\nu_{\text{pz}}, \beta_{\text{NH}}, \delta_{\text{r}}\text{NH}_2$
1047 m	1046 m	1041 m	1048 m	$\nu_{\text{pz}}, \delta_{\text{pz}}, \delta_{\text{r}}\text{CH}_3$
993 m	993 m	993 sh	992 m	$\delta_{\text{r}}\text{CH}_3, \nu_{\text{pz}}, \delta_{\text{CH}}$
814 m, br	768 m, br	802 s	791 m	$\tau_{\text{NH}}, \omega_{\text{NH}_2}$
707 m	710 w	720 w	705 m	$\omega_{\text{N1-C1}}$
563 m	573 w	569 m	577 m	$\beta_{\text{N1-C1}}, \nu_{\text{pz}}, \beta_{\text{C-CH}_3}$
485 w	497 w	492 w	513 m	$\beta_{\text{C-CH}_3}, \nu_{\text{N1-C1}}$
472 s, br	537 m, br	839 m, br	~845 m, br	ω_{NH_2}
			320 m	$\nu_{\text{Zn-Cl}}, \nu_{\text{Zn-N}}$
		269 m		$\beta_{\text{C-CH}_3}, \nu_{\text{Cd-N}}$
		189 s		$\nu_{\text{Cd-Cl}}, \beta_{\text{N-Cd-N}}$
			185 sh	$\nu_{\text{Zn-N}}, \omega_{\text{N1-C1}}$
		145 sh	155 m	$\beta_{\text{N-M-N}}$

^a Karakteristične apsorpcione trake su date u cm^{-1} . Skraćenice vs, s, m, w, vw, br znače vrlo jaka, jaka, srednja, slaba, vrlo slaba i široka traka, redom.

^b Skraćenice M, pz, s, as, r, v, δ , β , sci, w, τ znače metal (Cd or Zn), pirazolni prsten, simetrične- i asimetrične vibracije, klackanje (rocking), istezanje (stretching), deformacija, savijanje (bending), seckanje (scissoring), klanjanje (wagging) i torzija (torsion), redom.

Usled složenosti kombinacionih traka u spektrima organometalnih jedinjenja, trake M-L vibracija slabijeg intenziteta su neretko prekrivene intenzivnijim trakama drugih vibracija. U cilju pronalazanja karakterističnih M-L traka u jedinjenjima **3** i **4**, snimljeni su njihovi spektri i u dalekoj infracrvenoj oblasti na osnovu kojih su identifikovane neke M-L trake. Položaj metal - ligand traka u dalekoj infracrvenoj oblasti su prikazane u tabeli 5.2.

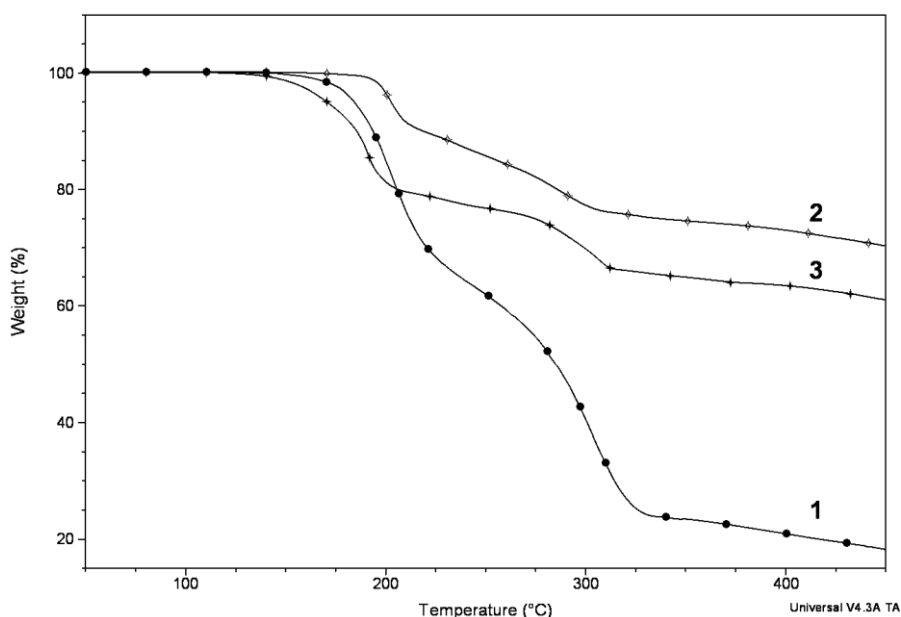
Odstupanja između izračunatih i ekperimentalno određenih frekvenci u kompleksima **1**, **2**, **3** i **4** su najizraženija kod valencionih i deformacionih vibracija NH_2 grupa liganda, a najmanje razlike se primećuju kod M-L vibracija (vidi tabele P3.1-P3.4 u prilogu).

5. 4. Termičke karakteristike kompleksa sa dpca

Termička stabilnost i tok termičke dekompozicije jedinjenja $[\text{Cd}(\text{dpca})_2\text{I}_2]$ (**1**), $[\text{Cd}(\text{dpca})_2\text{Br}_2]$ (**2**), $[\text{Cd}_2(\text{dpca})_4(\mu\text{-Cl})_2](\text{NO}_3)_2$ (**3**) i $[\text{Zn}(\text{dpca})_2\text{Cl}]\text{NO}_3$ (**4**) su ispitana u inertnoj atmosferi azota. Utvrđeno je da je termička razgradnja svih kompleksa kontinualna. Mehanizam dekompozicije je različit kod sva četiri jedinjenja iako su

kompleksi **1** i **2** izostrukturani. Obično su termički otisci izostrukturanih jedinjenja vrlo slični¹⁴⁰⁻¹⁴³ ali su poznati i primeri, čije su termičke krive različite.¹⁴⁴⁻¹⁴⁵

S obzirom da se promene daleko bolje vide na derivativnim krivama kao što je DTG*, umesto TG† krive (slika 5.12) za upoređenje mehanizma dekompozicije korišćene su DTG krive (slika 5.13). U sva četiri slučaja prvi korak dekompozicije je sličan i počinje sa vrlo blagim i malim nagibom (vidi krugom obeleženo područje na slici 5.13). Pretpostavlja se da u prvom koraku termičke dekompozicije prvo odlazi metilenski fragment kao rezultat cepanja veza između 3- i/ili 5-metil grupe i prstena kao što je kuplovanim TG–MS‡ merenjima nađeno ranije kod drugih pirazolskih kompleksa sa metil grupom u položajima 3 i/ili 5.¹⁴⁶⁻¹⁴⁷

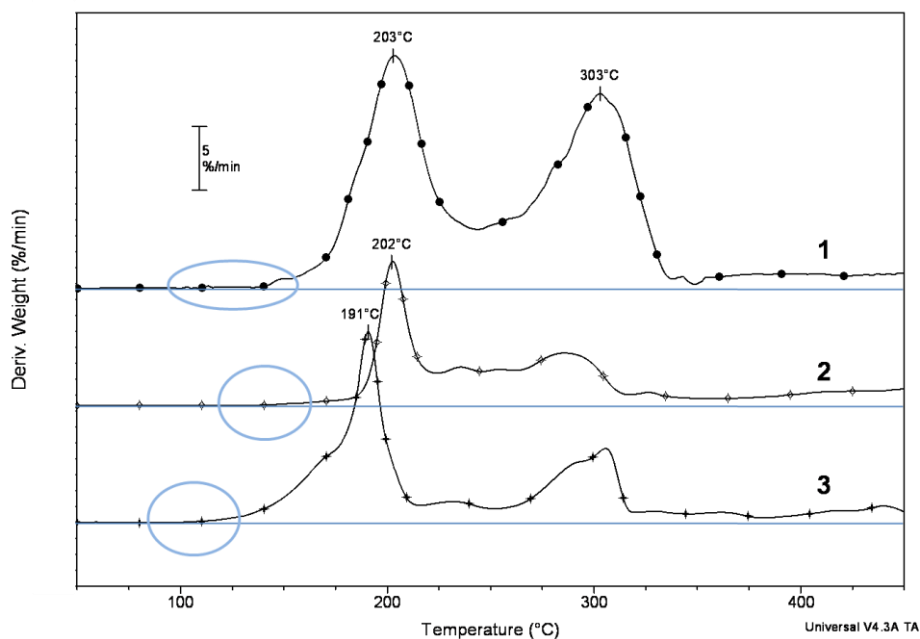


Slika 5.12. Termogravimetrijske krive jedinjenja **1**, **2** i **3**

* DTG = diferencijalna termogravimetrija

† TG = termogravimetrija

‡ MS = masena spektrometrija



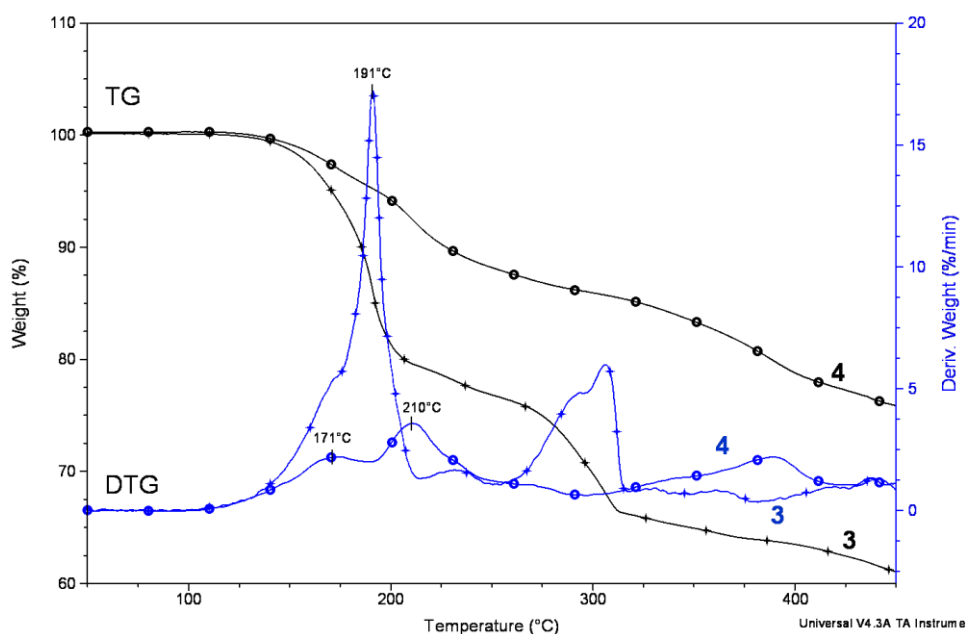
Slika 5.13. Derivativne termogravimetrijske krive kompleksa **1**, **2** i **3**

Termička stabilnost kompleksa opada u nizu **2** > **1** > **3**. Sličan trend je nađen i kod kadmijum(II)-halogenidnih kompleksa sa imidazolom¹⁴⁸ što može biti u skladu sa HSAB principom. Naime, koordinacijom Cd(II) sa pirazolskim ligandom tvrdoća Cd(II) se donekle povećava pa po tvrdo-mekim svojstvima Cd(II) postaje sličniji bromidu. Dekompozicija bromido kompleksa teče odlaskom manjih ili većih fragmenata organskog liganda. U jodido kompleksu (**1**) ligandi odlaze vrlo brzo, i bez veće fragmentacije u temperaturskoj oblasti od 180 °C do 250 °C. Promena mase od oko 40% odgovara ovoj pretpostavci. Sledeći intenzivni DTG pik sa maksimumom od 303 °C može da ukazuje na sublimaciju molekula joda (promena mase oko 40%), kao što je bilo nađeno kod termičke razgradnje imidazolnih kompleksa¹⁴⁹ i takođe je u skladu sa HSAB principom. Ostatak bi trebao da bude elementalni kadmium. Međutim, s obzirom da, s jedne strane kadmijum se topi na 320,9 °C (594,1 K), a ključa na 765 °C (1038 K), njegova izolacija tokom termičke dekompozicije je nemoguća. Kod bromido kompleksa (**2**) dolazi do izražene fragmentacije liganada koji verovatno odlaze jedan po jedan, uz sve izraženiju fragmentaciju na višim temperaturama. Dalji tok dekompozicije u atmosferi azota ne može da se definiše, jer se dekompozicija ne završava do 700 °C.

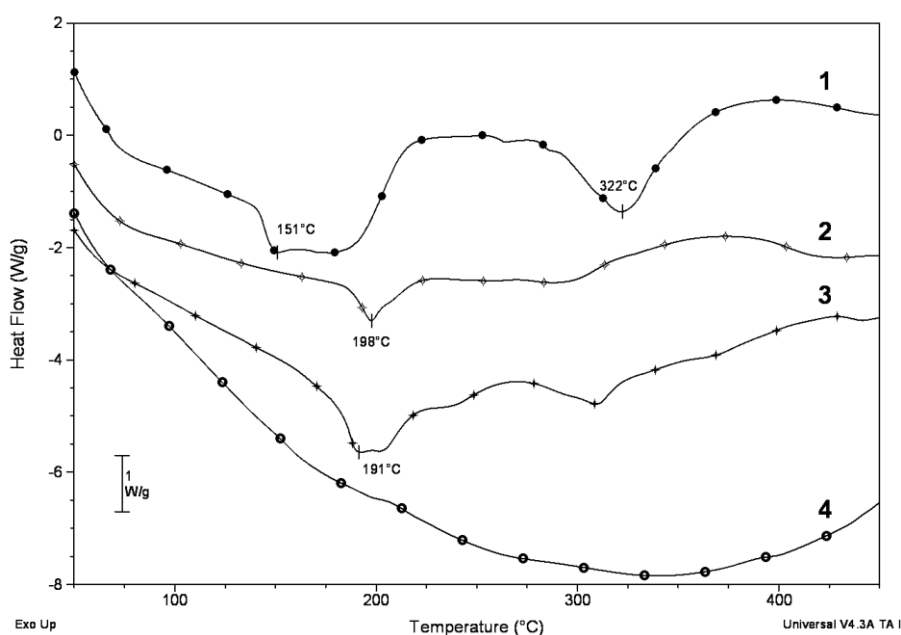
Kao što je već spomenuto, jedinjenje **3** je najmanje stabilno od halogenido kompleksa kadmijuma(II). S obzirom, da je razlika u tvrdo-mekim svojstvima najveća upravo između Cd(II) i Cl⁻ nije iznenađujuće da razgradnja kompleksa **3** počinje na nižoj temperaturi u odnosu na jedinjenja **1** i **2**. Pored toga, i sterni faktori mogu sniziti termičku stabilnost **3** s obzirom da se radi o binuklearnom kompleksu (vidi sliku strukture, slika 5.6).

Uticaj atmosfere je ispitivan u slučaju termičke dekompozicije jedinjenja **4**. Može se utvrditi da mehanizam dekompozicije ne zavisi od gasa nosača. U atmosferi azota tok razgradnje je isti, ali teče nešto sporije nego u vazduhu. Dekompoziciju do oko 180 °C

prati endoterman toplotni efekat, a iznad te temperature, usled prisustva nitratnog jona, u atmosferi vazduha proces postane izrazito egzoterman. Upoređivanjem termičkih krivi hlorido kompleksa cinka(II), **4**, i kadmijuma(II) (slika 5.14) se vidi da je termička stabilnost kompleksa **3** veća iako je po tvrdo-mekim svojstvima Zn(II) sličniji hloridu nego Cd(II). Stoga bi se očekivala veća termička stabilnost kompleksa cinka od kompleksa kadmijuma. Razlog za to je najverovatnije dimerna struktura kompleksa **3** i sterne repulzije, o kojima je već bilo reči.



Slika 5.14. TG i DTG krive kompleksa **3** i **4**



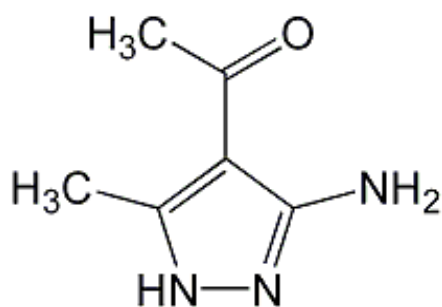
Slika 5.15. DSC krive kompleksa **1**, **2**, **3** i **4**

DSC* krive (slika 5.15) pokazuju toplotne efekte koji prate termičku dekompoziciju jedinjenja. Prvi stepen smanjenja mase kod svih navedenih jedinjenja je praćen endotermnim toplotnim efektom, koji je najizraženiji prilikom razgradnje **1**. U intervalu između 200 °C i 230 °C procesi razgradnje su blago egzotermni. Izražena endotermna promena se javlja na DSC krivi **1** iznad 300 °C i u skladu je sa pretpostavkom evaporacije joda, I₂. Dekompozicija kompleksa **4** je praćena endotermnim efektima do oko 350 °C, iznad te temperature razlaganje kompleksa prelazi u egzotermnu oblast.

5. 5. Molekulska struktura i karakteristike liganda *aamp*

Sinteza i struktura 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola (*aamp*) je već publikovana,¹⁰⁶ stoga su u ovom radu prikazane samo važnije karakteristike molekulske strukture radi jasnije diskusije i lakšeg razumevanja strukture kompleksa *aamp* i njegovih derivata.

Ligand *aamp* ima tri potencijalna donorna atoma azota: dva N atoma pirazolskog prstena i atom azota amino-supstituenta. Četvrti potencijalni donorni atom je atom kiseonika acetilne grupe (slika 5.16). Zahvaljujući ovim atomima bogatim elektronima, *aamp* ima dobre koordinacione sposobnosti i uglavnom se koordinuje preko N2 atoma dajući bis(ligand) komplekse opšte formule M(*aamp*)₂X₂.¹⁵⁰ Ligand u baznoj sredini može da se veže mostovno uglavnom preko deprotovanog N1 i/ili N2 atoma i na taj način formira bi- ili polinuklearne komplekse.¹⁵¹ S druge strane, u kiseloj sredini, zahvaljujući prisustvu baznih atoma azota, *aamp* može da primi proton formirajući katjon *Haamp*⁺.



Slika 5.16. Šematski prikaz strukture *aamp*

Sa praktičnog aspekta *aamp*, pored dobrih koordinacionih sposobnosti, može biti interesantan i zbog njegove značajne biološke aktivnosti.¹⁵²

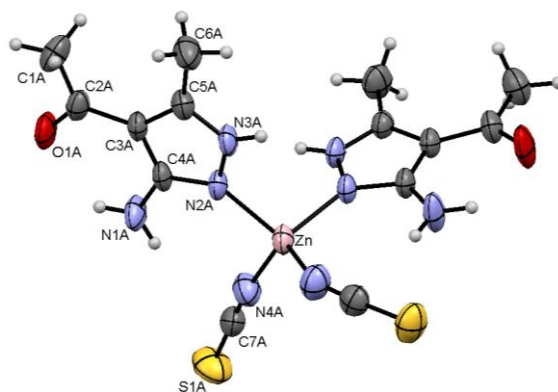
* DSC = diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (differential scanning calorimetry)

5. 6. Reakcije *aamp* sa cink(II)-nitratom i živa(II)-tiocijanatom

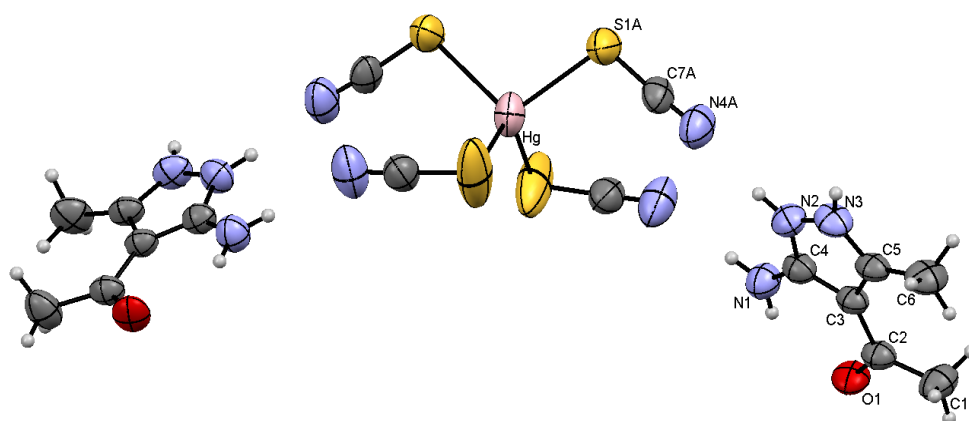
Proizvod reakcije cinka(II) sa tiocijanatnim jonom i *aamp* je već poznat. Ispitane su i njegove termičke karakteristike. Međutim, pri ranije opisanim uslovima¹⁰⁷ jedinjenje nije dobijeno u obliku monokristala. Stoga su u nastavku istraživanja ispitani su reakcioni uslovi za dobijanje kvalitetnih kristala pogodnih za strukturnu analizu metodom difrakcije X-zraka na monokristalu. Pokazalo se da na kvalitet nastalih kristala u značajnoj meri utiče rastvarač. Naime, korišćenjem metanola umesto etanola formiraju se kvalitetni monokristali kompleksa $[Zn(NCS)_2(aamp)_2]$ (**5**). Struktura jedinjenja $(Haamp)_2[Hg(SCN)_4]$ (**6**) je publikovana,¹⁰⁸ ali će se i u ovom radu prikazati da bi se rezultati ostalih analiza mogli jasnije i lakše interpretirati.

Reakcije *aamp* sa Zn(II), Hg(II) i NCS^- su interesantne pre svega sa teorijskog aspekta. Stoga su ispitivane mogućnosti i načini vezivanja *aamp* i ambidentatne NCS^- grupe (koja se može koordinovati i preko atoma azota i preko atoma sumpora) u zavisnosti od prirode metalnog centra. U skladu sa HSAB principom Zn(II) se veže sa atomom azota tiocijanatne grupe, dok Hg(II) je vezan za atom sumpora iste grupe.

U reakciji Zn(II) sa ligandom *aamp* u prisustvu jona NCS^- u metanolnom rastvoru nastaje kompleks **5** (slika 5.17). U ovom jedinjenju Zn(II) ostvaruje vezu sa NCS^- preko atoma azota, a sa neutralnom formom *aamp* liganda koordinuje se na uobičajen način, tj. preko atoma pirazolskog prstena N2 kao što je očekivano u skladu sa HSAB principom. Pri kompleksiranju Zn(II) nema izraženiju težnju za vezivanje ni *aamp* ni NCS^- i stoga su njihove mogućnosti koordinacije približno podjednake. S obzirom na svojstva Hg(II), ne može se očekivati nastajanje analognog kompleksa sa **5**. Živa(II) ima vrlo izraženu težnju za vezivanje atoma sumpora NCS^- jona usled čega u prisustvu NCS^- nastaje vrlo stabilan kompleksni anjon $[Hg(SCN)_4]^{2-}$. Zbog toga je praktično isključena mogućnost direktne koordinacije *aamp* za Hg(II). Verovatno je ovo razlog zašto se reakcija sa ligandom *aamp* odigrava samo u zakišljenom rastvoru. U kiseloj sredini dolazi do protonacije liganda i nastaje $Haamp^+$. Protonovani ligand preko vodonika na atomu N1 (koji je na slici 5.18 obeležen kao N3A) i onog na atomu azota na amino supstituentu (N1A) gradi vodonične mostove sa atomima azota koordinovanih SCN^- grupa. Na taj način dva katjona $Haamp^+$ se ugrađuju u sastav jedinjenja kao kontrajoni kompleksnog $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ anjona i dobija se jedinjenje **6** (slika 5.18).



Slika 5.17. Molekulska struktura $[Zn(NCS)_2(aamp)_2]$ (**5**)¹⁵³



Slika 5.18. Molekulska struktura $(Haamp)_2[Hg(SCN)_4]$ (**6**)¹⁵³

Kompleksi **5** i **6** su tetraedarske strukture, što je karakteristično za tetrakoordinovani Zn(II) i Hg(II). (106,132,133, 154-155) S obzirom da je uloga *aamp* u ovim kompleksima različita, interesantno je uporediti molekulske parametre različitih vezanih oblika. Dužine veza N1–C4, N2–N3 i N3–C5 koordinacijom *aamp* se u maloj meri smanjuju, dok se C4–N2 blago izduži u odnosu na nekoordinovani *aamp* (tabela 5.3). Promene su veće u jedinjenju **6**, što je posledica smanjenja konjugacije dvostrukih veza usled protonacije *aamp*. Takođe se mora istaći da su dužine navedenih veza slične dužinama veza *aamp* u drugim kompleksima opisanim u literaturi (tabela 5.3).^{106,150,156} Građenjem kompleksa **5** i **6**, pored dužina, menjaju se i uglovi između veza u molekulu *aamp*. Sa aspekta koordinacione hemije najbitniji su uglovi kod atoma ligatora i atoma ili funkcionalnih grupa koji stupaju u interakciju sa ostalim delovima jedinjenja. U skladu sa prethodno navedenim činjenicama, u tabeli 5.4 je prikazano poređenje uglova N2–C4–N1, N3–N2–C4 i C3–C2–O1 u slobodnom, koordinovanom i protonovanom *aamp*.

Tabela 5.3. Upoređenje dužine veza (Å) u slobodnom, koordinovanom, protonovanom *aamp* sa literaturnim podacima

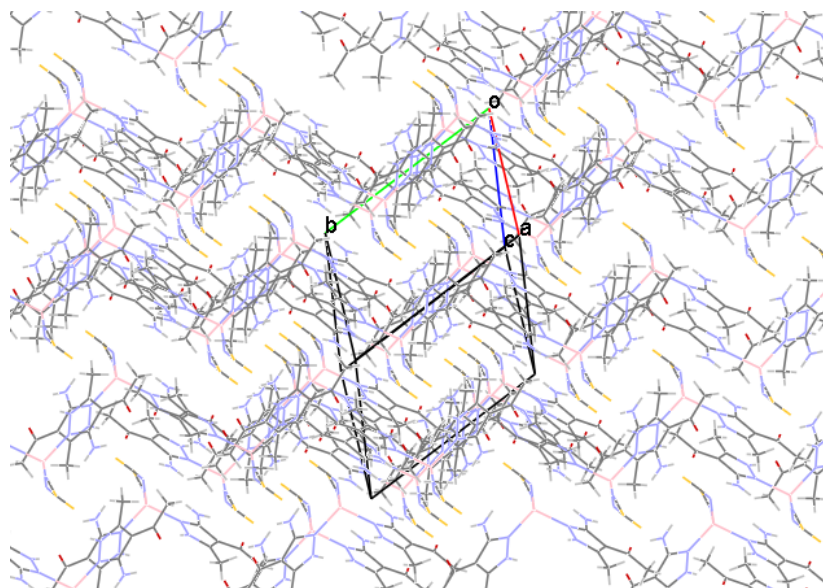
Veza	<i>aamp</i>	<i>aamp</i> _(koordin.)	<i>Haamp</i> ⁺	literaturni podaci
N1–C4	1,364(3)	1,350(3)	1,332(6)	1,342(2)–1,360(6)
N2–N3	1,378(2)	1,374(2)	1,349(6)	1,374(5)–1,394(2)
N3–C5	1,331(3)	1,313(2)	1,324(6)	1,320(2)–1,341(6)
C4–N2	1,328(3)	1,334(2)	1,339(6)	1,332(6)–1,352(6)

Tabela 5.4. Relevantni uglovi (°) između veza u slobodnom, koordinovanom i protonovanom *aamp*

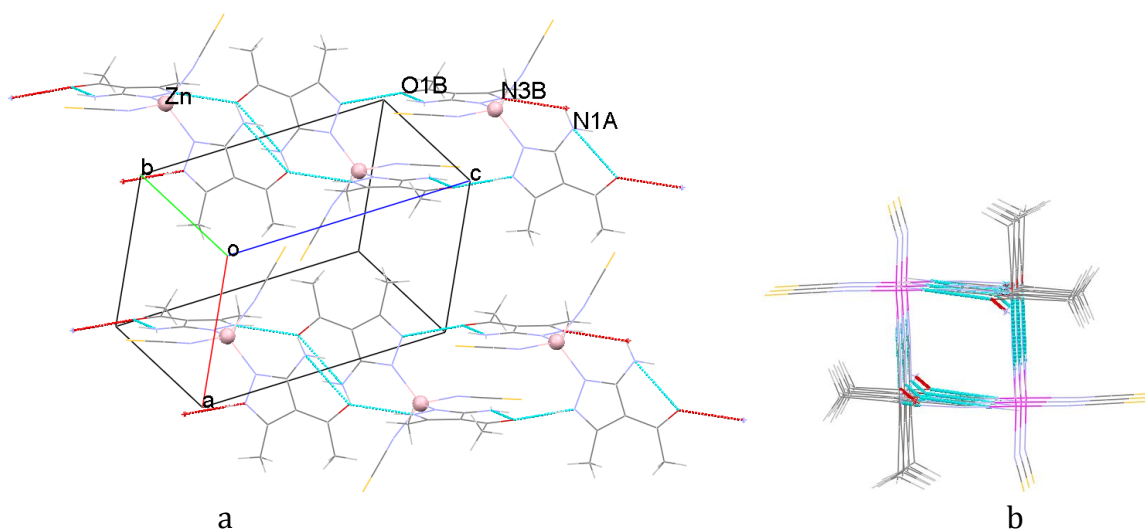
Ugao	<i>aamp</i>	<i>aamp</i> _(koordin.)	<i>Haamp</i> ⁺
N2–C4–N1	121,5(3)	121,6(2)	123,3(4)
N3–N2–C4	103,3(3)	104,4(1)	108,7(4)
C3–C2–O1	120,0(3)	119,6(2)	118,4(4)

Kao što se iz tabele 5.4 vidi, vrednosti uglova N2–C4–N1 i N3–N2–C4 rastu u nizu $aamp < aamp_{(koordin.)} < Haamp^+$, pri čemu je veća razlika između protonovane i neutralne forme derivata pirazola, nego između koordinovanog i nekoordinovanog *aamp*. Ugao kod karbonilne grupe, C3–C2–O1 se smanjuje jer koordinacija smanjuje odbojne sile između azota amino-grupe (N1) i kiseonika acetil supstituenta (O1, vidi sliku 5.17). Između amino-grupe i acetil supstituenta se formira intramolekulska vodonična veza N1H...O1. Kod protonovanog *Haamp*⁺ je ovo smanjenje još izraženije zbog nastajanja vodonične veze između atoma vodonika amino-supstituenta i atoma azota SCN grupe (N1H...N4) usled čega se elektronska gustina znatno smanjuje na amino-supstituentu što rezultuje u skraćanju rastojanja između N1 i O1.

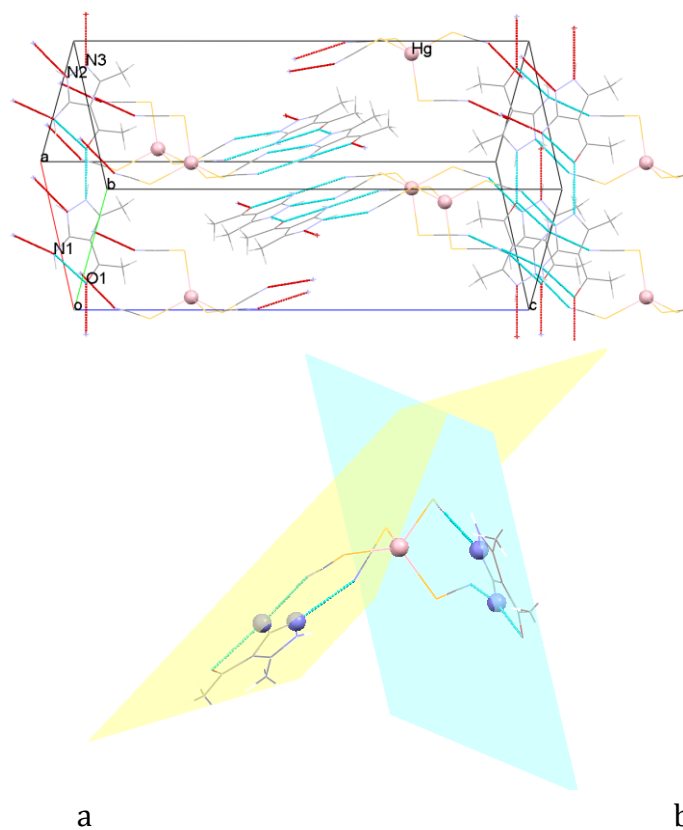
Kristalna struktura jedinjenja **5** je stabilizovana inter- i intramolekulskim vodoničnim vezama. Preko ovih veza se formiraju supramolekulski lanci (slika 5.19) od naizmenično raspoređenih suprotno orijentisanih molekula kompleksa **5** (slika 5.20a). Pirazolski prstenovi susednih molekula su paralelni i na njihovom poprečnom preseku se vidi šupljina skoro pravilnog kvadratnog oblika (slika 5.20b). U jedinjenju **6** vodonične veze su od izuzetnog značaja, jer pored jonskih interakcija, one povezuju *Haamp*⁺ sa kompleksnim anjonom. Intermolekulski vodonični mostovi, bitni za stabilizaciju kristalne strukture su N3H...O1 interakcije (slika 5.21). Zahvaljujući tim vodoničnim vezama katjoni *Haamp*⁺ su raspoređeni u dve ravni kao što je prikazano na slici 5.22.



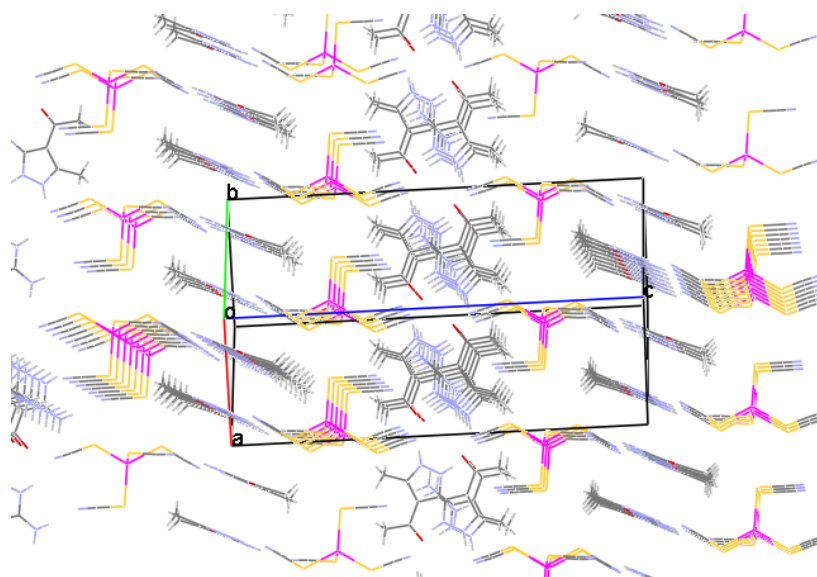
Slika 5.19. Sadržaj elementarne ćelije sa supramolekularnim lancima kompleksa 5



Slika 5.20. Raspored vodoničnih veza uzdužno (a) i poprečno (b) u kompleksu 5



Slika 5.21. Raspored vodoničnih veza (a) i ravni pirazolskih prstenova (b) kompleksa 6



Slika 5.22. Raspored katjona i anjona jedinjenja 6 u kristalu

Oba jedinjenja su stabilna na vazduhu, na sobnoj temperaturi i slabo se rastvaraju u vodi, metanolu i etanolu ali su dobro rastvorni u dimetilformamidu. Stoga je njihova molarna provodljivost merena u dimetilformamidnim rastvorima. Vrednost Λ_m za kompleks 5 odgovara tipu elektrolita 1 : 1 i ukazuje na delimičnu jonizaciju. Nađena

vrednost za **6** je u skladu sa molekulskom strukturom i odgovara tipu elektrolita 2 : 1, što je u skladu sa koordinacionom formulom jedinjenja.

Na osnovu elektronskih konfiguracija centralnih atoma sa po 10 valentnih elektrona, odnosno popunjenim *d* orbitalama, **5** i **6** su slično kompleksima **1-4**, dijamagnetični.

5. 7. Infracrveni spektri kompleksa sa *aamp*

Slično prethodnoj grupi jedinjenja, asignacija traka IR-spektara kompleksa $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{aamp})_2]$ (**5**) i $(\text{Haamp})_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (**6**) je izvedena na osnovu njihovih teoretskih vibracionih frekvencija, a koja su dobijena na osnovu optimizovane molekulske strukture. Kao u prethodnom slučaju, i ovde se prvo upoređuju dužine veza dobijene računskim putem sa odgovarajućim eksperimentalnim vrednostima (tabela 5.5). Slaganje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti je zadovoljavajuće, uzimajući u obzir neophodne aproksimacije koje se primenjuju kod teoretskih izračunavanja. Dobro slaganje upoređenih vrednosti potvrđuje adekvatnost primene teorijski dobijenih spektara jedinjenja **5** i **6** za asignaciju traka u snimljenim spektrima.

Tabela 5.5. Računate i eksperimentalno određene dužine veza kompleksa^a

	5		6	
	Računato	Nađeno	Računato	Nađeno
C7A-N4A	1,192	1,152(3)	1,172	1,149(7)
C7A-S1A	1,621	1,603(3)	1,668	1,639(5)
N4B-C7B	1,192	1,143(3)	1,172	1,122(7)
C7B-S1B	1,621	1,608(2)	1,668	1,621(5)
N2-N3(A/B) ^b	1,377	1,374(2)/ 1,379(2)	1,366	1,349(6)
C4-N1(A/B) ^b	1,352	1,350(3)/ 1,339(2)	1,341	1,332(6)
C4-N2(A/B) ^b	1,344	1,334(2)/ 1,343(2)	1,342	1,339(6)
Zn-N4A	2,013	1,942(2)		
Zn-N4B	2,013	1,954(2)		
Zn-N2A	2,111	2,012(1)		
Zn-N2B	2,111	2,008(2)		
Hg-S1A			2,727	2,539(2)
Hg-S1B			2,735	2,534(3)

^a Vrednosti su date u Å

^b Vrednosti su date za oba koordinovana *aamp* liganda

U tabeli 5.6 su date uporedive karakteristične apsorpcionie trake jedinjenja. Spektri, kao i kompletne asignacije spektara jedinjenja **5** i **6** su dati u prilogu 2 (slika P2.2) i u prilogu 3 (tabele P3.5 i P3.6).

Tabela 5.6. Karakteristične apsorpcione trake kompleksa **5** i **6**.

5	6	Asignacija
2082 s	2123 s	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
2064 s	2099 s	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
1617 s	1671 s	$\nu\text{C}=\text{O}$
1542 s	1537 s	νring
1441 sh	1468 sh	δCH_3
1422 m	1433 m	δCH_3
1371 sh	1362 sh	δCH_3
1162 m	1171 w	$\nu\text{N}_2-\text{N}_3$
1098 m	1091 m	$\delta\text{ring}, \beta\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$
1031 w	1033 m	δCH_3
1022 w	991 sh	$\delta\text{ring}, \delta\text{CH}_3$
	956 m	γNH
957 m	925 sh	$\nu\text{C}-\text{C}, \delta\text{CH}_3, \delta\text{ring}, \beta\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$
	886 w	γNH
	781 m	$\nu\text{SCN}-\text{H}, \delta\text{ring}$
593 m		$\beta\text{N}=\text{C}=\text{S}, \gamma\text{N}_1\text{H}_2$
578 m		$\beta\text{N}=\text{C}=\text{S}, \gamma\text{N}_1\text{H}_2$
478 w		$\beta\text{N}=\text{C}=\text{S}, \gamma\text{N}_1\text{H}_2$
	457 m	$\beta\text{N}=\text{C}=\text{S}$

^a Karakteristične apsorpcione trake su date u cm^{-1} . Skraćenice vs, s, m, w, vw, br znače vrlo jaka, jaka, srednja, slaba, vrlo slaba i široka traka, redom.

^b Skraćenice M, pz, s, as, r, v, δ , β , sci, w, τ znače metal (Zn ili Hg), pirazolni prsten, simetrične- i asimetrične vibracije, klackanje (rocking), istežanje (stretching), deformacija, savijanje (bending), seckanje (scissoring), klanjanje (wagging) i torzija (torsion), redom.

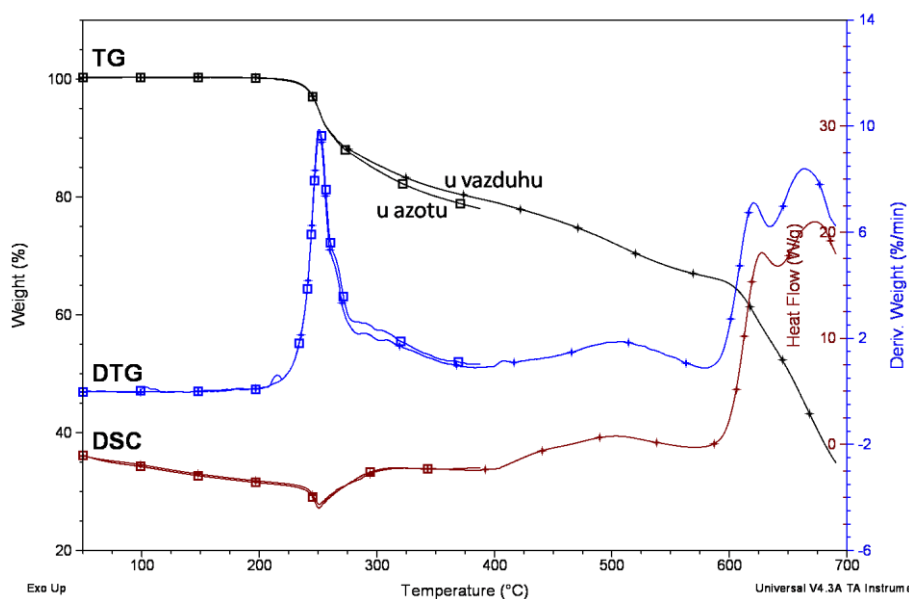
Strukturne razlike kompleksa **5** i **6** oslikavaju se i na njihovim IR-spektrima. Upoređivanjem apsorpcionih traka (tabela 5.6) se vidi da su razlike najveće u položajima traka koje pripadaju NCS grupama. Koordinacija ove grupe uzrokuje pomeranje valentnih vibracija C-KA* ka nižim talasnim brojevima.¹⁵⁷ U skladu sa tim trake $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ se nalaze na nižim talasnim brojevima u spektru kompleksa **5**, u kojem je NCS grupa koordinovana preko N atoma, nego u spektru kompleksa **6**, u kojem je ta grupa vezana preko atoma S. Zbog malog intenziteta, valentne C-S vibracije se ne vide u spektrima, jer su prekrivene intenzivnijim vibracijama veza u *aamp*. Kod kompleksa **5** se γNH trake, zbog sternih smetnji i koordinacije *aamp*, ne mogu uočiti. U jedinjenju **5** NH_2 grupa ne gradi tako jake vodonične veze kao u kompleksu žive(II) (**6**), i daje γNH_2 trake na 593, 578 i 478 cm^{-1} (tabela 5.6 i P3.6). U spektru jedinjenja **6** prisutne su γNH trake protonovanog *Haamp*⁺, normalnih na ravan pirazolskog prstena.

Iz tabela P3.5 i P3.6 se vidi da su odstupanja snimljenih i računatih spektara najveća u oblasti valencionih NH vibracija, na koje vodonične veze u najvećoj meri utiču.

* KA je koordinativno vezan atom NCS grupe, N ili S

5. 8. Termičke karakteristike kompleksa sa aamp

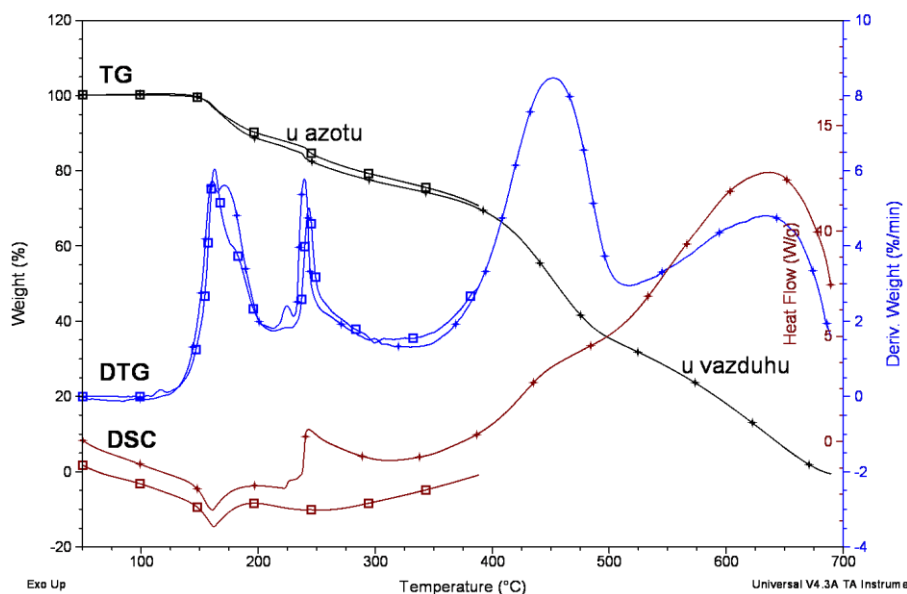
Termička analiza jedinjenja $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{aamp})_2]$ (**5**) je urađena ranije,¹⁰⁷ stoga ovde je ispitano samo da li se menja termički otisak ako se jedinjenje izoluje u kristalnom obliku. Nisu nađene značajne razlike u odnosu na rezultate ranijih merenja, odnosno, između termičkih krivi kompleksa **5** u amorfnom i kristalnom obliku. Dekompozicija kompleksa počinje na relativno visokoj temperaturi (oko 240 °C). Teče kontinualno bez formiranja stabilnog intermedijera (slika 5.23) i ne završava se do 700 °C ni u atmosferi vazduha.



Slika 5.23. TA krive kompleksa Zn(II) (**5**)

U skladu sa strukturnim razlikama mehanizam dekompozicije kompleksa $(\text{Haamp})_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (**6**) se značajno razlikuje od kompleksa **5**. Jedinjenje **6** je stabilno samo do 150 °C, iznad te temperature počinje njegova kontinualna razgradnja bez formiranja stabilnog intermedijera. S obzirom na jake vodonične veze između Haamp^+ i N atoma tiocijanato grupa, pretpostavlja se da prvi stepen degradacije kompleksa žive(II) (slika 5.24) sa smanjenjem mase od 12,7 % do minimuma DTG krive, u granicama eksperimentalne greške, odgovara odlasku dva molekula HNCS (16,57 %). Kao što je ranije spomenuto $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ jon je vrlo stabilan. Interakcije između meke kiseline Hg(II) i meke baze S iz liganda su jake, u skladu sa HSAB principom. Stoga istovremeno odlazanje sve četiri SCN^- grupe nije verovatno. Sa odlaskom dva molekula HNCS može se pretpostaviti formiranje vrlo nestabilnog intermedijera, analognog kompleksu **5**, koji se ne može izolovati. Na prikazanim krivama se vidi da odlazanje organskih fragmenata počinje simultano na oko 240 °C. Na višim temperaturama pored organskih fragmenata odlazi i živa zbog izražene isparljivosti njenih jedinjenja. Rezultat toga je potpuna razgradnja kompleksa i evaporacija svih komponenata do oko 680 °C.

Ispitivanjem uticaja atmosfere na mehanizam dekompozicije do 400 °C je utvrđeno da ona u vrlo maloj meri zavisi od gasa nosača.



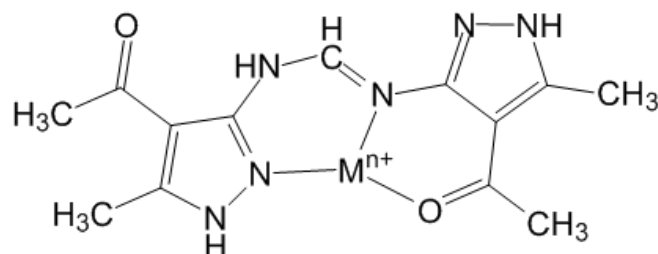
Slika 5.24. TA krive kompleksa Hg(II) (6)

Prvi stepen dekompozicije je praćen endoternim toplotnim efektom, nezavisno od tipa atmosfere. Međutim, drugi korak razgradnje u atmosferi sintetičkog vazduha se odigrava egzotermno dok u atmosferi azota isti je vrlo blago endoterman, što potvrđuje odlaženje organskih fragmenata. Iznad 300 °C su procesi razgradnje egzotermni nezavisno od atmosfere.

5. 9. Reakcije *aamp* sa solima Co(II), Ni(II) i Cu(II) u prisustvu trietil-ortoformata

U ranijim istraživanjima nađeno je da etanolni rastvor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sa *aamp* gradi kompleks sastava $[\text{Co}(\text{aamp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$.¹⁵⁶ Da bi se ispitalo kako se reakcije *aamp* sa solima prelaznih metala odigravaju u odsustvu vode, one su ponovljene i u prisustvu trietil-ortoformata (*teof*). Naime, *teof* je dehidracioni agens. Pored toga može da igra ulogu ligand-formirajućeg agensa posredstvom CH grupe koja nastaje prilikom dehidracije. Utvrđeno je da *teof* u prisustvu katjona M(II) *in situ* fuzioniše dva molekula *aamp* u *N,N'*-bis(4-acetil-5-metilpirazol-3-il)formamidin (*ampf*) (slika 5.25). Novi derivat pirazola nastaje isključivo na matrici metalnog centra. Bez jona metala *aamp* je inertan prema trietil-ortoformatu. Da bi nastao ligand *ampf*, amino grupe dva molekula *aamp* bi trebalo da reaguju sa *teof* uz izdvajanje etanola. Međutim, zbog inertnosti amino grupe, koja je najverovatnije rezultat delokalizacije njenog slobodnog elektronskog para, znatno se umanjuje nukleofilni karakter ovog

supstituenta. Koordinacija jona metala za *aamp* smanjuje mogućnost za delokalizaciju elektrona što povećava reaktivnost amino grupe. Sa druge strane, prisustvo vode olakšava izdvajanje etanola iz *teof* što indukuje reakciju *teof* i sa amino grupom *aamp* liganada, pa posredstvom metalnog centra CH-grupa povezuje dve *aamp* jedinice preko odgovarajućih amino grupa što vodi do nastajanje *ampf* kompleksa.



Slika 5.25. Šematski prikaz strukture *ampf* i njegovog načina koordinacije

Pokušaji za dobijanje *ampf* u slobodnom stanju nisu doveli do rezultata. U principu, u procesu demetalacije trebalo bi da se izdvoji ligand. Kako se demetalacija vrši u vodenom rastvoru (koji je najčešće zakišljen jakim kiselinom), a diskutovani kompleksi nastaju u nevodenoj sredini, ne može se ni očekivati pozitivan ishod procesa demetalacije u cilju dobijanja *ampf*. Umesto *ampf* se iz zakišljenog vodenog rastvora kompleksa kristališe *aamp*·HCl. Ovo je u skladu i sa reakcijom žive(II) i *aamp* u prisustvu tiocijanatnog jona, pri čemu nastaje kompleks **6**. Reakcija se odigrava samo u kiseloj sredini uz formiranje protonovanog liganda *Haamp*⁺ koji igra ulogu kontraiona.

U svim dobijenim kompleksima *ampf* se koordinuje na isti način, preko NNO seta donornih atoma gradeći dva šestočlana metalocikla (slika 5.25). Struktura tridentatnog liganda u kompleksima je planarna. Blaga deformacija strukture je posledica formiranja spojenih metalocikala.

Sa *ampf* ligandom sintetisane su serije kompleksa Cu(II), Ni(II) i Co(II) sa različitim anjonima. Prvu seriju čine kompleksi bakar(II)-hlorida, bakar(II)-nitrata i Ni(II)-nitrata. U drugu seriju spadaju kompleksi Cu(II), Ni(II) i Co(II) sa različito koordinovanim tiocijanatnim jonima dok treću seriju čine kompleksi kobalt(II)- i nikal(II)-perhlorata.

5. 9. 1. Uticaj polazih anjona i katjona na strukturu kompleksa

Sintezom i upoređivanjem strukture jedinjenja [Cu(*ampf*)Cl₂] (**7**), [Cu(*ampf*)MeOH(NO₃)₂]MeOH (**8**) i [Ni(*ampf*)(MeOH)₂NO₃]NO₃ (**9**) ispitivan je uticaj anjona početne soli i prirode centralnog atoma na strukturne karakteristike dobijenih kompleksa.

Kompleksi su sintetizovani templatno, odnosno mešanjem reaktanata potrebnih za dobijanje liganda i soli odgovarajućeg metala, pri čemu se *ampf* formira na matrici jona metala, sa kojim gradi kompleks. Ligand *ampf* nastaje reakcijom dva molekula

aamp i *teof*, pri čemu se metinska grupa iz trietil-ortoformata ugrađuje između amino-supstituenata *aamp* molekula formirajući formamidinski most. Ovako, pored uklanjanja tragova vode iz reakcione sredine, *teof* postaje i graditelj liganda. Nastali tridentatni ligand *ampf* u oktaedarskim kompleksima zauzima ekvatorijalnu ravan, dok u kvadratno-piramidalnim kompleksima čini baznu ravan.

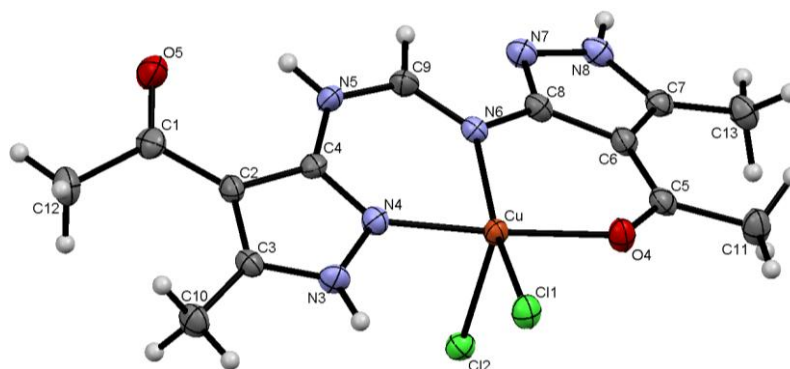
Centralni Cu(II) atom u hlorido kompleksu **7** je pentakoordinovan. U baznoj ravni tri koordinaciona mesta zauzima *ampf*, a četvrtu, kao i apikalnu poziciju hlorido ligandi. Geometrija okruženja bakra(II) u jedinjenju **7** je blago deformisana kvadratno-piramidalna sa Addisonovim distorzionim indeksom $\tau = 0,19$ i sa izduženom M–L vezom između centralnog atoma i apikalnog hlorida (slika 5.26a). Na osnovu dužina Cu–Cl veza (tabela P1.11) jasno se vidi da je razlika između apikalne i veze u baznoj ravni (2,5435 Å i 2,288 Å, redom) značajna.

Kompleksi **8** i **9** se odlikuju deformisanom oktaedarskom geometrijom. Oba kompleksa sadrže pored *ampf*, dva nitratna jona i dva molekula metanola. Bez obzira na sličan sastav jedinjenja **8** i **9**, njihove strukture se značajno razlikuju. Pored NNO seta liganda i metanola u ekvatorijalnoj ravni, aksijalne položaje u jedinjenju **8** zauzimaju nitratni joni. Kristal sadrži molekul nekoordinovanog metanola. Neutralni *trans*-NO₃ kompleksni molekul (slika 5.26b) ima izdužene aksijalne M–L veze (Cu–O1 = 2,381 i Cu–O2 = 2,539 Å) zbog čega je ispravnije reći da je njegova geometrija izdužena kvadratno-bipiramidalna, odnosno da je koordinacioni broj 4+2. Treba istaći da je spomenuta geometrija, koja je posledica Jahn-Teller-ovog efekta, karakteristična za kompleksna jedinjenja bakra(II).¹³²⁻¹³³ Iz tabele P1.11 se jasno vidi da su sem aksijalnih Cu–O1 i Cu–O2 sve veze su kraće od 2,000 Å. Takođe se može zapaziti da ove veze nisu jednake dužine i Cu–O2 je znatno duža od Cu–O1. U odgovarajućem kompleksu nikla(II) raspored liganada je drugačiji. Za Ni(II) se vežu dva molekula metanola u *cis*-položajima i jedan NO₃⁻ jon, kao u analognom kompleksu Co(II)¹⁵⁶. Drugi NO₃⁻ se nalazi u spoljašnjoj koordinacionoj sferi kao kontrajon kompleksnog katjona (5.26c). U ovom kompleksu su sve dužine veza veće od 2,000 Å. Centralnom atomu je najbliži aksijalni metanol (2,065 Å), zatim ekvatorijalni (2,089 Å), a na najvećoj udaljenosti se nalazi NO₃⁻ (2,112 Å). Za sva tri jedinjenja je karakteristično da je M–N6 najduža M–L veza, dok su M–O4 i M–N4 veze znatno kraće.

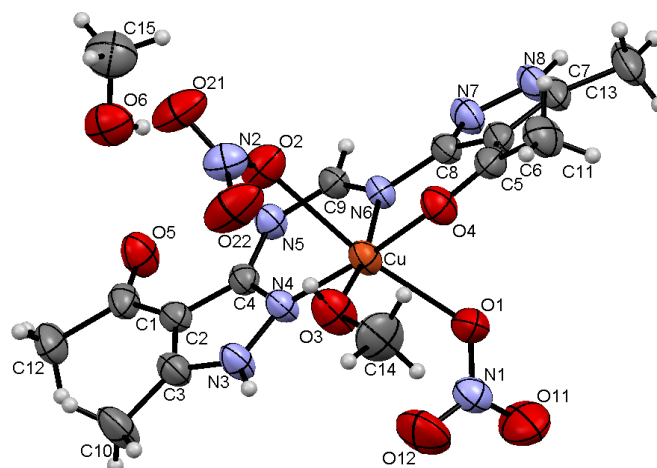
U radu objavljenom 2010. god.¹⁵² koordinacija obe nitratne grupe oko jona bakra(II) je objašnjena najvećim jonskim radijusom Cu(II) u nizu Cu(II) > Ni(II) > Co(II). Međutim, ispušteno je iz vida da jonski radijus zavisi i od spinskog stanja u kompleksu. Jonski radijus Co(II) u niskospinskim kompleksima ($\mu_{\text{ef}} = 1,70 - 2,70 \mu_{\text{B}}$) iznosi 0,65 Å, dok u visokospinskim kompleksima ($\mu_{\text{ef}} = 4,30 - 5,20 \mu_{\text{B}}$) ima vrednost 0,75 Å. Pošto je Co(II)¹⁵⁶ visokospinski ($\mu_{\text{ef}} = 5,00 \mu_{\text{B}}$) Stoga kod kompleksa **8** i **9** i Co(II)¹⁵⁶ poluprečnici centralnih atoma opadaju u nizu Co(II) > Cu(II) > Ni(II), a ne kao što je navedeno u radu¹⁵². To znači da na broj koordinovanih NO₃⁻ jona i molekula metanola pored jonskih radijusa centralnih atoma utiču drugi faktori, pre svega sterne smetnje i međumolekulske interakcije.

Upoređivanjem uglova između veza u baznoj odnosno ekvatorijalnoj ravni kompleksa **7–9** (tabela P1.12) vidi se da je deformacija strukture najizraženija u

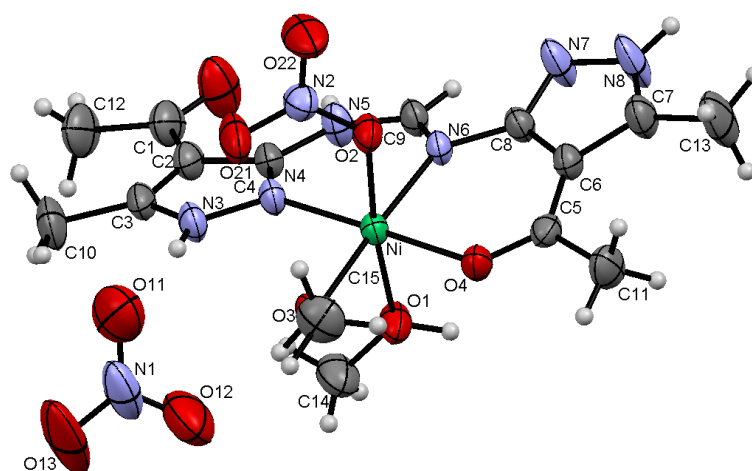
kompleksu **7**, prilična odstupanja se javljaju i kod **8**, dok kod kompleksa **9** veličine uglova su blizu idealnih vrednosti (180°). Zbog velikih dimenzija i izraženog međusobnog odbijanja ugao između hlorido liganada je povećan i umesto 90° iznosi $103,92^\circ$. Za razliku, kod oktaedarskih jedinjenja se zapaža malo smanjenje ugla između aksijalnih liganada, koji za **8** iznosi $170,3^\circ$ a za **9** $173,7^\circ$.



a



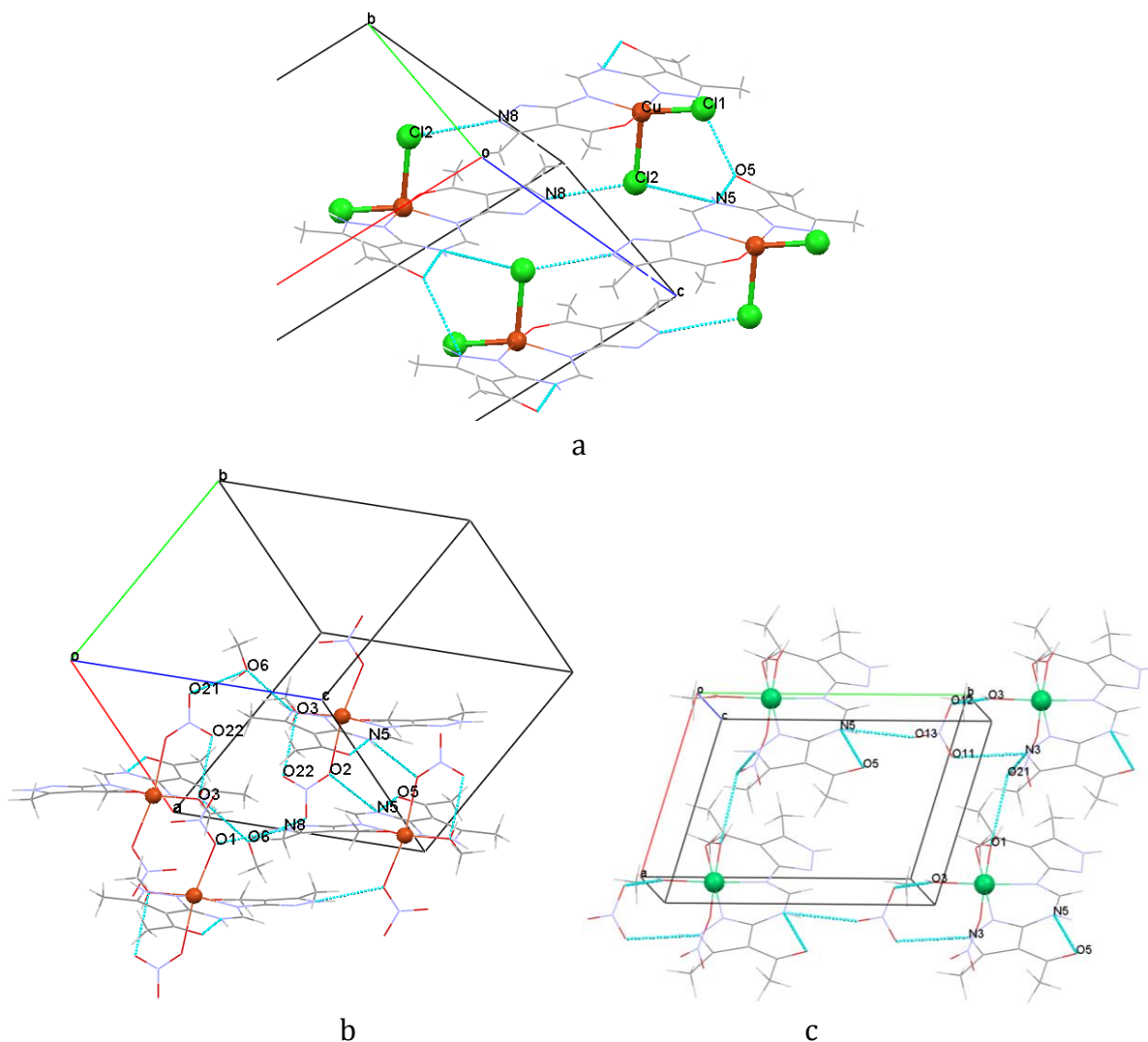
b



c

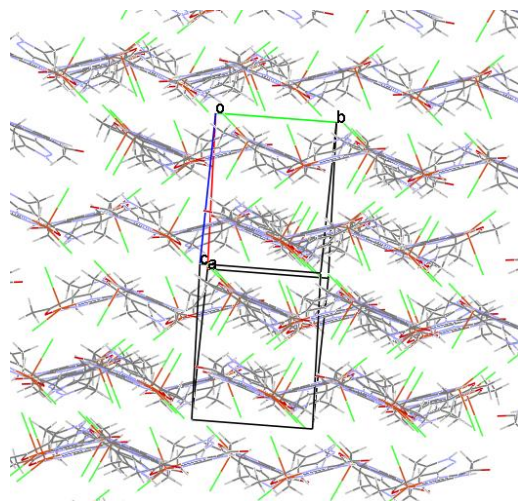
Slika 5.26. Strukture kompleksa $[Cu(ampf)Cl_2]$ (**7**, a), $[Cu(ampf)MeOH(NO_3)_2]MeOH$ (**8**, b) i $[Ni(ampf)(MeOH)_2NO_3]NO_3$ (**9**, c)¹⁵²

Kristalne strukture jedinjenja **7–9** su stabilizovane inter- i intramolekulskim vodoničnim vezama (slika 5.27). Najkraća veza u kompleksima je intramolekulska N5H...O5 (2,829; 2,760 i 2,756 Å, redom za komplekse **7–9**), dok su ostale slabije. Atom N5 je istovremeno donor vodonika kako u pomenutoj intra- tako i u intermolekulskoj vodoničnoj vezi prema nitratnim grupama i atomu hlora. Sve dužine vodoničnih veza u ovim strukturama su unutar uobičajenih literaturnih podataka.¹⁵⁸⁻¹⁵⁹

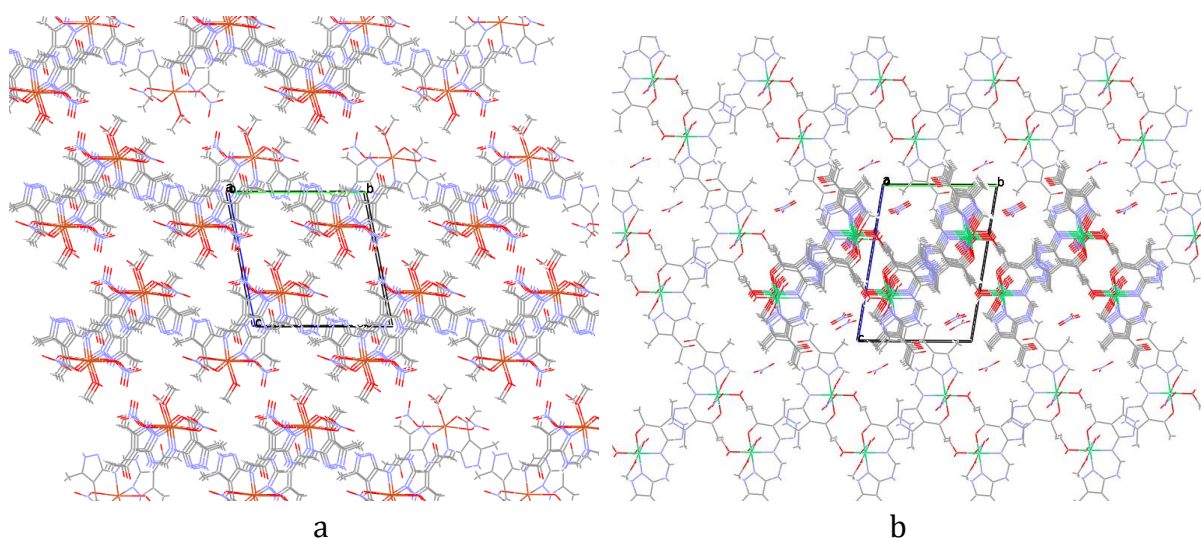


Slika 5.27. Vodonične veze u kompleksima **7** (a), **8** (b) i **9** (c)

Na slikama 5.28 i 5.29 su prikazane elementarne ćelije kompleksa bakra(II) (**7** i **8**) i nikla(II) (**9**) sa rasporedom molekula. Zahvaljujući vodoničnim vezama molekuli jedinjenja **8** i **9** se raspoređuju u slične nadmolekularne strukture.



Slika 5.28. Raspored molekula kompleksa **7** u elementarnoj ćeliji



Slika 5.29. Pogled na pakovanja kompleksa **8** (a) i **9** (b) duž pravca *a*

Sva tri jedinjenja su stabilna na vazduhu na sobnoj temperaturi. Dobro se rastvaraju u vodi, metanolu i osim **7**, u *dmf*. Stoga je molarna provodljivost kompleksa izmerena u sva tri rastvarača. Relativno visoka vrednost Λ_m od $200 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ (odgovara tipu elektrolita između 1 : 1 i 2 : 1) vodenog rastvora kompleksa **7** je dokaz za njegovu delimičnu jonizaciju. U metanolu dolazi do odlaska samo jednog hlorido liganda u rastvor, što potvrđuje vrednost molarne provodljivosti od $\Lambda_m = 94 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ koja odgovara tipu elektrolita 1 : 1. U vodi se i **8** i **9** ponašaju slično kompleksu **7**, odnosno nitratni joni iz unutrašnje koordinacione sfere prelaze u rastvor. Vrednosti molarne provodljivosti (192 i $195 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) rastvora odgovaraju vrednostima za elektrolite između tipa 1:1 i 2:1. Jedinjenje **8** se ponaša slično i u metanolu ($\Lambda_m = 141 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) i u dimetilformamidu ($\Lambda_m = 104 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$), tj. vrednosti se nalaze u oblasti koji odgovaraju elektrolitima između tipa 1:1 i 2:1, što ukazuje na nepotpunu jonizaciju. U slučaju jedinjenja **9** u metanolnom odnosno dimetilformamidnom rastvoru vrednosti molarne provodljivosti odgovaraju tipu elektrolita 2 : 1 (222 i $120 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) što

ukazuje na zamenu nitratnog jona iz unutrašnje koordinacione sfere kompleksa molekulom solventa.

S obzirom da $3d$ podnivoi centralnih atoma u kompleksima **7–9** nisu popunjeni, postoji mogućnost elektronskih prelaza unutar d orbitala. U cilju detekcije ovih promena snimljeni su elektronski UV-Vis spektri prve serije jedinjenja sa *ampf* ligandom. Spektralne karakteristike **7** i **8** su vrlo slične. U oba slučaja su nađene trake niske energije na talasnoj dužini $\lambda > 600$ nm, koje odgovaraju $d-d$ prelazima. Uzimajući u obzir spektre, boje rastvora (u oba slučaja je svetlo zeleno) i vrednosti molarne provodljivosti, vrlo je verovatno da je geometrija oba kompleksa bakra(II) u rastvoru deformisana kvadratno-piramidalna. Spektar jedinjenja **9** je sličan sa prethodna dva, ali u kompleksu **9** na osnovu spektralnih podataka, svetloplave boje i provodljivosti rastvora se pretpostavlja da se Ni(II) i u rastvoru nalazi u deformisanom oktaedarskom okruženju.

Kompleksi ove serije su okarakterisani i magnetnim merenjima. Sva tri jedinjenja su paramagnetična i izmerene vrednosti μ_{ef} od 1,75; 1,71 i 2,90 μ_B odgovaraju vrednostima koje su karakteristične za pentakoordinovane (2,07–2,21 μ_B) i oktaedarske (1,90–2,00 μ_B) komplekse Cu(II) i oktaedarske (2,90–3,20 μ_B)¹⁶⁰ komplekse Ni(II).

Ova serija jedinjenja i prekursor *ampf* liganda, *aamp*, su podvrgnuti testiranju biološke aktivnosti na ćelijskim linijama humane mijelogene leukemije (K562), adenokarcinoma debelog creva (HT29) i cervikalnog karcinoma (HeLa). Dejstvo na zdrave ćelije je ispitivano na liniji normalnih fetalnih fibroblasta (MRC-5). Kompleksi ne pokazuju značajnu citotoksičnu aktivnost za razliku od *aamp*, čija antitumorna aktivnost se može uporediti sa aktivnošću referentne supstance Doxorubicina, ali na zdrave ćelije ne deluje štetno, za razliku od referentnog citostatika.

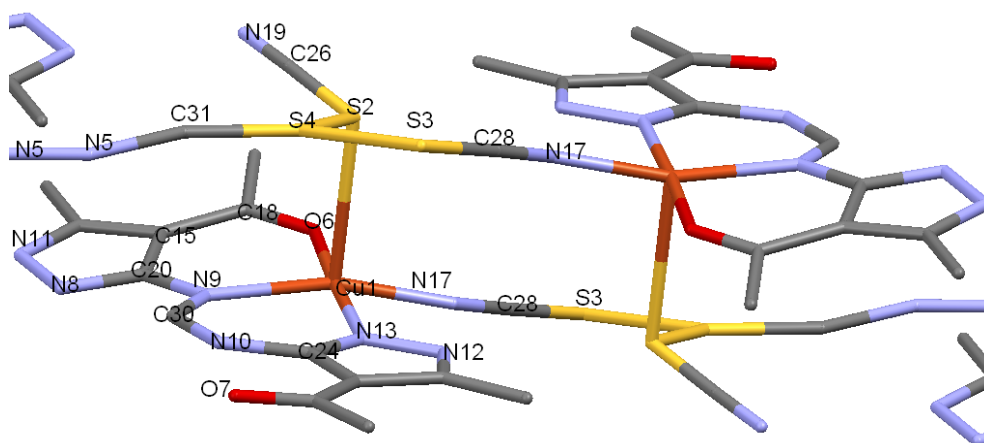
5. 9. 2. Uticaj zamene anjona na strukturu kompleksa

Druga serija koordinacionih jedinjenja je sintetisana da bi se video uticaj zamene anjona na strukturu jedinjenja. U skladu sa postavljenim ciljem ispitivane su mogućnosti zamene anjona u kompleksima $[\text{Cu}(\text{ampf})\text{MeOH}(\text{NO}_3)_2]\text{MeOH}$ (**8**) i $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**9**), iz prethodne serije. Za izmenu je odabran anjon NCS⁻ koji se u principu koordinuje i sa mekim i sa tvrdim katjonskim kiselinama, s obzirom da je ambidentatni ligand. Pored toga, u vazduhu su moguće razne transformacije tiocijanatnog jona.

Rastvaranjem jedinjenja bakra(II), **8**, u metanolu i dodatkom čvrstog NH_4NCS nastaje novo jedinjenje $[\text{Cu}(\text{ampf})(\text{NCS})(\text{SCN})]\text{SCHN}$ (**10**) u obliku tamnozelenih monokristala, stabilnih na vazduhu. Struktura kompleksa je veoma neobična. Struktura *ampf* ostaje nepromenjena, ali usled delimične razgradnje i transformacije NCS⁻ jona dolazi do umrežavanja sistema (slika 5.30). Za centralni atom osim *ampf* se koordinuju dve NCS⁻ grupe. Način njihovog vezivanja je u skladu sa HSAB principom. Jon bakra(II) kao srednje tvrda kiselina veže se preko atoma azota NCS grupe. Koordinacija bakra(II) sa jednim izotocijanatnim jonom i atomima ligatora liganada raspoređenih u baznoj

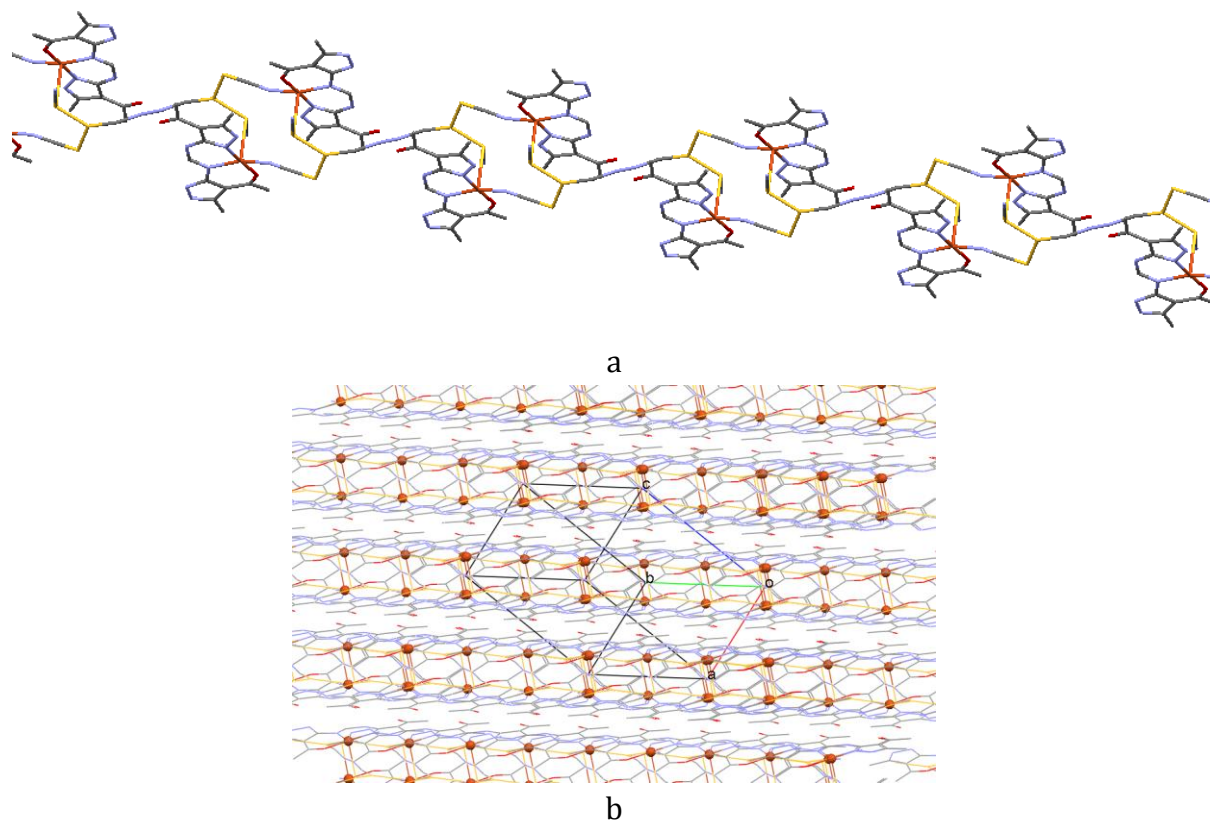
ravni čini ga mekšom, tako da se za drugu NCS grupu može vezati i preko mekog S atoma.

Pri određenim reakcionim uslovima, u prisustvu kiseonika, moguća je oksidacija tiocijanatnog jona pri čemu se menja i oksidaciono stanje sumpora. Slične reakcije se odigravaju u vodenom rastvoru natrijum-sulfida u prisustvu kiseonika kada nastaju polisulfidi. Ovakva redoks reakcija tiocijanata bi mogla objasniti strukturu kompleksa **10**. Kompleksne jedinice $[\text{Cu}(\text{ampf})(\text{NCS})(\text{SCN})]$ su mostovno umrežene posredstvom dva molekula HNCS. Naime, u prisustvu amonijum soli opravdano je prisustvo HNCS čiji atom vodonika migrira na susjedni atom ugljenika. Nastala NCHS grupa igra ulogu „umreživača“ koji povezuje pentakordinovane $[\text{Cu}(\text{ampf})(\text{NCS})(\text{SCN})]$ jedinice (slika 5.30) u prostoru. Geometrijsko okruženje centralnog atoma je blago deformisano kvadratno-piramidalno sa Adisonovim distorzionim indeksom $\tau = 0,21$. Kod **10** se zapaža ista tendencija kao kod kompleksa prve serije, tj. od tri M-ampf veze je najduža Cu-N9 (tabela P1.13). Dužina četvrte veze u baznoj ravni iznosi 1,948 Å, što po dužini spada između Cu-O6 i Cu-N13. Za razliku od nje, apikalna Cu-S veza je znatno duža (2,771 Å).



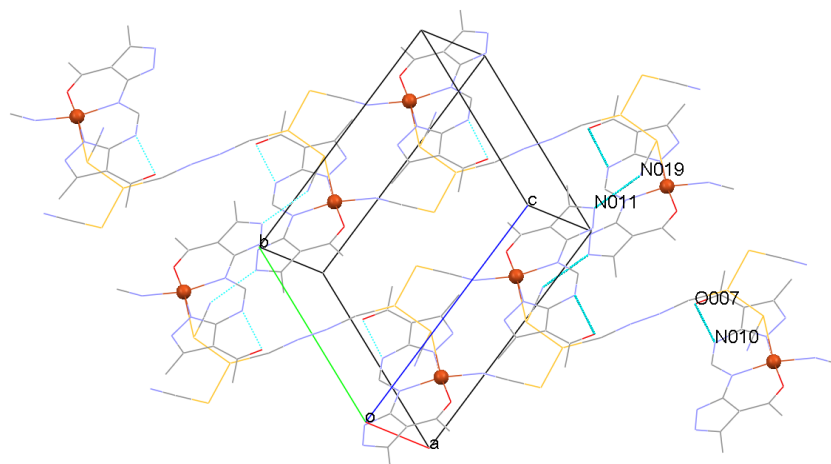
Slika 5.30. Struktura kompleksa $[\text{Cu}(\text{ampf})(\text{NCS})_2]\text{SCHN}$ (**10**)¹⁶¹

U baznoj ravni koordinacionog poliedra šestočlani metalocikli su blago uvijeni što pokazuju odgovarajuće vrednosti *trans*-torzionih uglova ($-169,81^\circ$ i $-172,97^\circ$) oko veze koja je zajednička za oba metalocikla (Cu-N9). Ovo odstupanje najverovatnije uzrokuju jake repulzione sile između N, C i voluminoznih S atoma, koji se „nagomilavaju“ u blizini nukleusa. Veze između S atoma (2,267 Å i 2,351 Å) su izdužene u odnosu na dužinu S-S veza (2,066 Å) u heliksi S_∞ .¹⁶² Međutim, ugao S2-S4-S3 od $106,93^\circ$ je u dobroj saglasnosti sa uglom između atoma sumpora u navedenom heliksi ($106,0^\circ$).



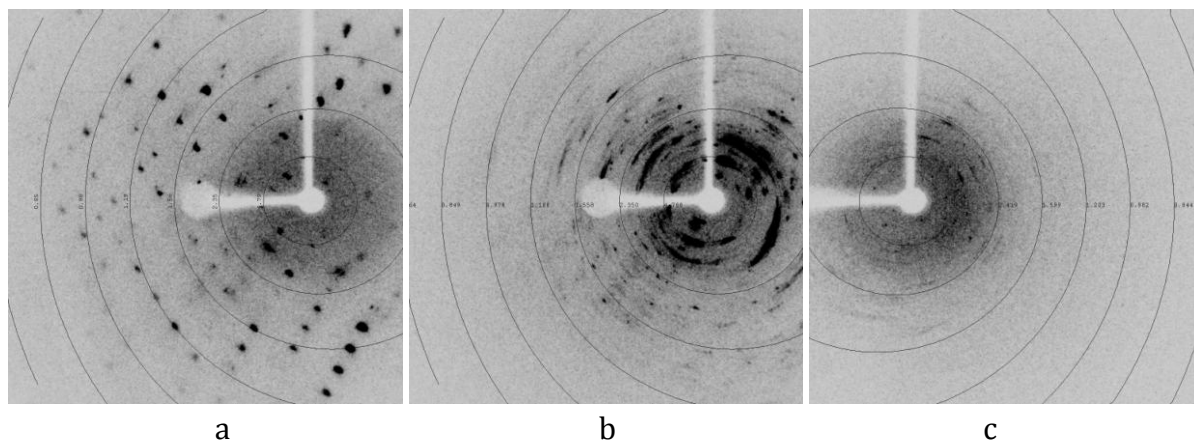
Slika 5.31. Lanac polimernog kompleksa **10** (a) i njihov raspored u elementarnoj ćeliji (b)

Upravo zbog navedenih specifičnosti strukture jedinjenje **10** se može smatrati linearnim polimerom (slika 5.31a), čiji se lanac formira povezivanjem kompleksnih molekula sa jedne strane preko NCS grupa iz baznih ravni („glava“), a sa druge strane preko SCN-NCS grupa („rep“). Polimerni lanci su međusobno povezani vodoničnim vezama u 3D mrežu (slika 5.32) dajući vrlo stabilnu strukturu (slika 5.31b).



Slika 5.32. Vodonične veze kompleksa **10**

Iz jedinjenja **9** dodatkom čvrstog NH_4NCS nastaju svetloplavi kristali kompleksa **11** sastava $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Za razliku od jedinjenja bakra(II), kompleks nikla(II) se mora držati na nižim temperaturama, jer je termička stabilnost hidrata toliko niska da kristalna voda odlazi već na sobnoj temperaturi (poglavlje 5.11.2). Pretpostavlja se da zbog brzog isparavanja kristalne vode dolazi do narušavanja kristalne rešetke. S obzirom da se razgradnja kompleksa **11** odigrava već na difraktometru u toku snimanja X-difrakcije nije bilo moguće u predviđenom vremenu izmeriti intenzitete difrakcije. Ova destrukcija rešetke ilustrovana je sledećim snimcima (slika 5.33):



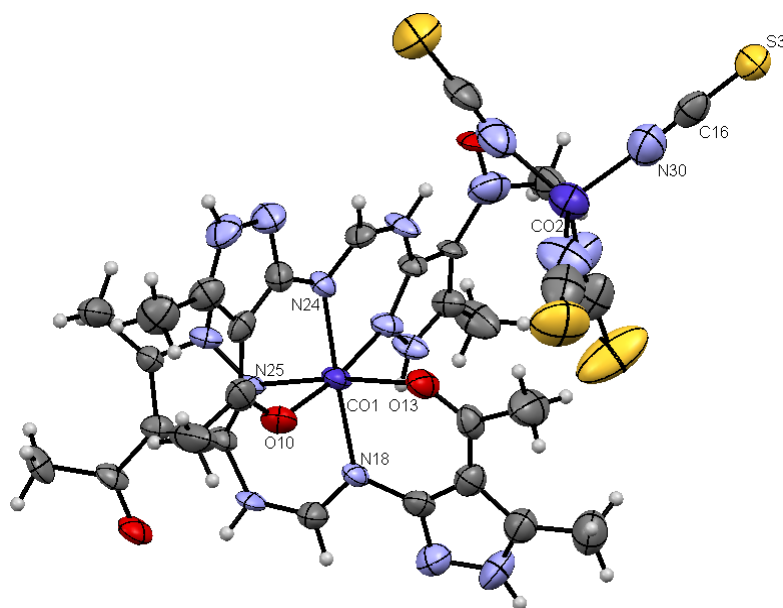
Slika 5.33. Izgled difrakcione slike na početku snimanja (a), u toku snimanja na polovini predviđenog ukupnog vremena (b) i na kraju snimanja (c)

Zbog nedostatka rezultata strukturne analize, sastav kompleksa **11** je određen na osnovu podataka elementarne analize i ostalim metodama strukturne analize. Međutim, na osnovu navedenih podataka se ne može odrediti način vezivanja liganada. S obzirom da molekuli vode već na sobnoj temperaturi odlaze iz kompleksa, one se u jedinjenju nalaze najverovatnije kao kristalna voda. Svetloplava boja kompleksa je u skladu sa brojem liganada, odnosno sa pretpostavljeno pentakoordinovanim Ni(II).¹⁶³

Kompleks kobalta $[\text{Co}(\text{ampf})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (**12**) nije dobijen zamenom anjona već direktnom sintezom koristeći $\text{Co}(\text{NCS})_2$, *aamp* i *teof* u metanolnom rastvoru, uz zagrevanje reakcione smeše. Pokušaj sinteze zamenom anjona, kojom su u slučaju $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Ni}(\text{II})$ dobijena jedinjenja **10** i **11**, za sintezu kompleksa $\text{Co}(\text{II})$, nije bio uspešan. To se i moglo očekivati s obzirom da je veoma teško dodati čvrsti NH_4NCS tačno u stehiometrijskom odnosu kad se radi sa vrlo malim količinama supstance. Količina NH_4NCS se vrlo lako preteruje u tim slučajima i tad u reakcionoj smeši se NCS^- nalazi u višku. Ukoliko se tiocijanatni jon doda u višku, dolazi do kompetitivnih reakcija: kobalt(II) može da reaguje i sa *ampf* i sa tiocijanatnim jonom uz nastajanje kompleksa. Bez mogućnosti kontrolisanja reakcionih uslova prilikom zamene anjona ne može se očekivati jedinjenje stehiometrijskog sastava. Direktnom sintezom dobijeni tamno tirkizni monokristali **12** su stabilni na sobnoj temperaturi što je omogućilo određivanje njene strukture.

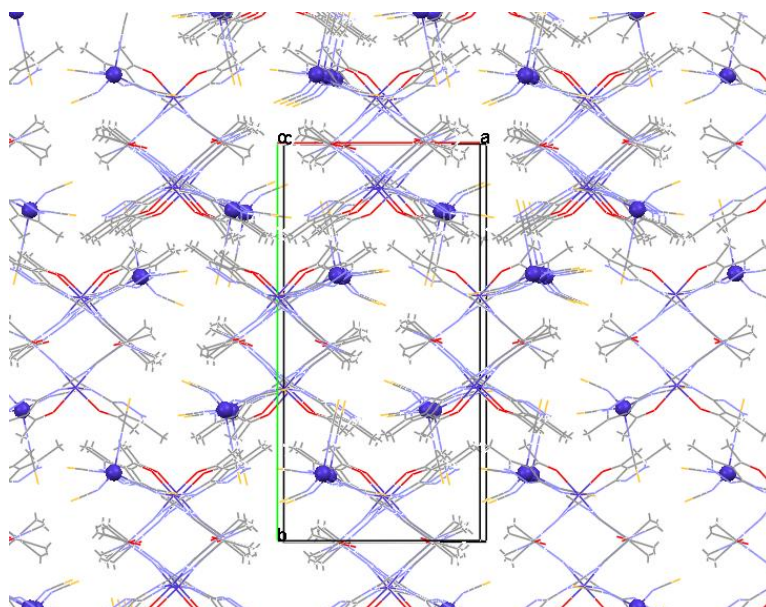
Struktura jedinjenja **12** je takođe zanimljiva i jedinstvena među kompleksima opisanim u ovoj disertaciji, jer se sastoji od dva kompleksna jona. Katjon sadrži dva *ampf* liganda koji se koordinuju na već poznat način, zbog čega je jedini bis(*ampf*) kompleksni katjon od svih do sada ispitanih jedinjenja sa *ampf* ligandom. prema očekivanjima ovaj kompleks ima meridijalnu (*mer*)* konfiguraciju. Koordinaciono jedinjenje analognih strukturnih jedinica su opisali Leovac i saradnici.¹⁶⁴ Elektroneutralnost jedinjenja obezbeđuje tetratiocijanato-*N*-kobaltat(II) jon (slika 5.34). Geometrija okruženja centralnog atoma je blago deformisana oktaedarska, što potvrđuju i *trans*-uglovi od oko 172° (tabela P1.14), a centralni atom anjona ima deformisanu tetraedarsku geometriju. Dva *ampf* liganda su hemijski ekvivalentna, ali su kristalografski nezavisna usled čega ekvivalentni uglovi i rastojanja nisu identični (tabele P1.13 i P1.14). To važi i za NCS grupe koje su kristalografski nezavisne. Sve dužine $\text{Co}-\text{ampf}$ veza su veće od $2,000 \text{ \AA}$, pri čemu su $\text{Co1}-\text{N18}$ i $\text{Co1}-\text{N24}$ najduže, slično prethodnim kompleksima sa *ampf* ligandom. Na osnovu M-L rastojanja se vidi da je oktaedar blago izdužen u pravcima $\text{Co1}-\text{N18}$ i $\text{Co1}-\text{N24}$ (ugao $\text{N18}-\text{Co1}-\text{N24}$ je $172,99^\circ$).

* Meridijalni raspored liganada u kompleksu podrazumeva da ravni dva liganda se nalaze pod približno normalnim uglom.

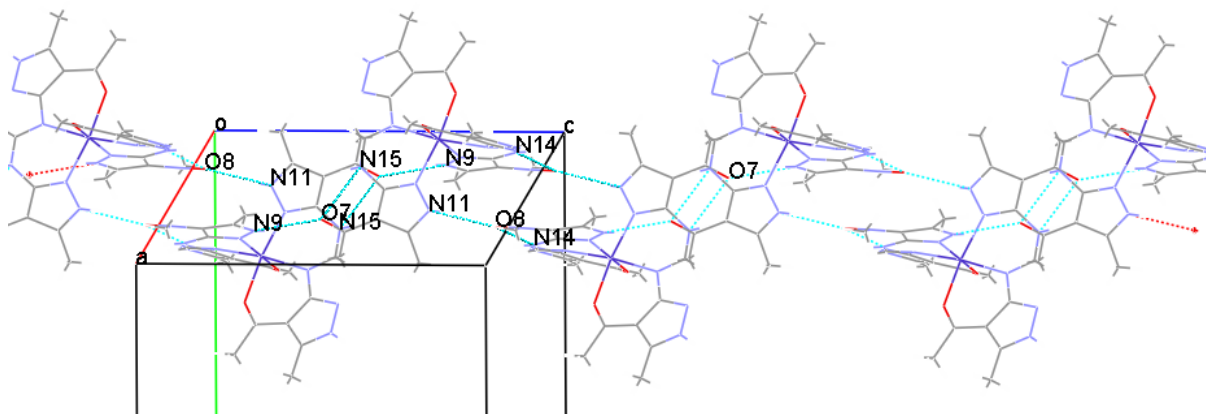


Slika 5.34. Struktura kompleksa $[Co(ampf)_2][Co(NCS)_4]$ (**12**)¹⁶¹

U elementarnoj ćeliji (slika 5.35) se nalazi četiri katjon-anjon para. Sve vodonične veze povezuju katjone u nizove koji su paralelni sa osom *c*. Anjoni $[Co(NCS)_4]^{2-}$ su raspoređeni između ovih nizova (slika 5.35) stabilizujući strukturu jonskim vezama i sprečavajući nastajanje nadmolekularnih formacija tipa 2D ili 3D mreže. Slično ostalim jedinjenjima ovog tipa, intramolekulska vodonična veza *ampf* nastaje između nekoordinovanog atoma kiseonika i njemu najbližeg atoma azota (slika 5.36).



Slika 5.35. Pogled na pakovanje kompleksa **12** iz pravca *c*

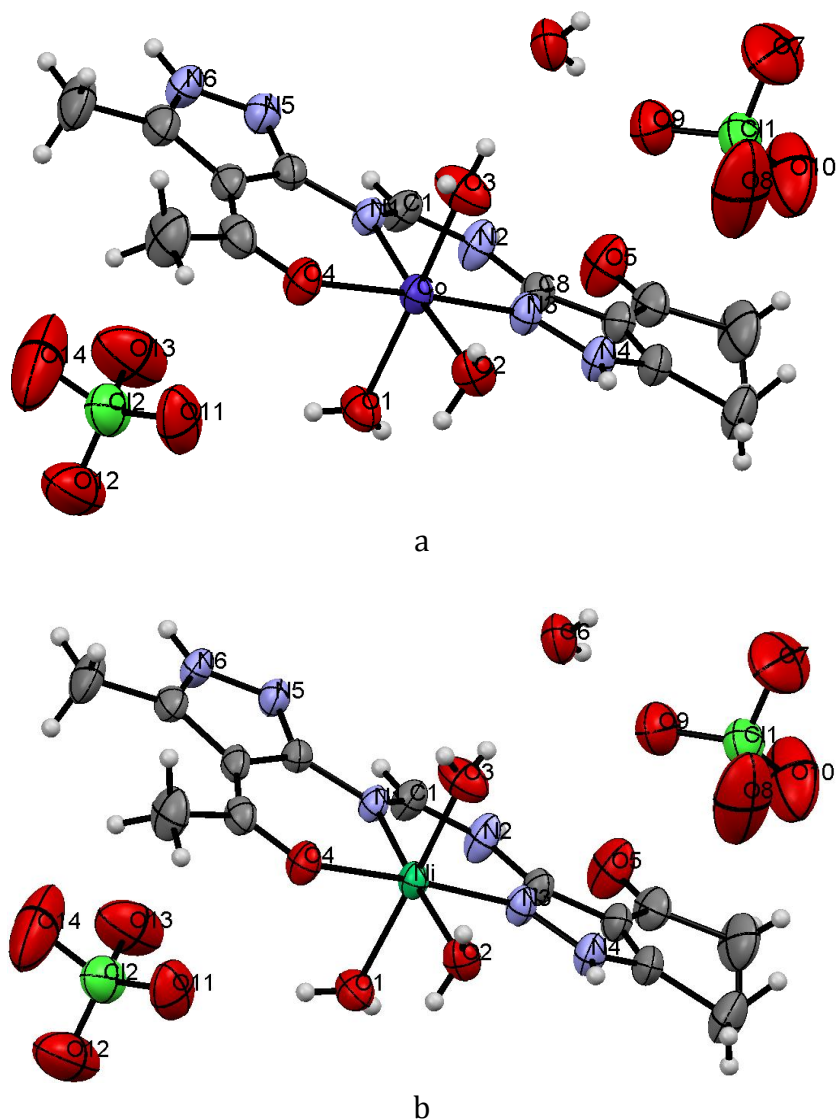


Slika 5.36. Vodonične veze u kompleksu **12**

Kompleksi **10** i **11** se najbolje rastvaraju u acetonu, a **12** u dimetilformamidu. Niske vrednosti molarne provodljivosti od 49 i 18,9 $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ u acetonu za jedinjenja **10** odnosno **11** su značajno manje od vrednosti elektrolita tipa 1 : 1, što je u skladu sa strukturnim podacima i ukazuje na to da kompleksi podležu samo manjim promenama u rastvoru. Ovaj rezultat za kompleks nikla(II) (**11**) (čija se kristalna i molekulska struktura nije mogla odrediti rentgenostrukturnom analizom) potvrđuje koordinaciju ne samo *ampf* liganda već i oba NCS^- jona. Za razliku od njih, vrednost molarne provodljivosti kompleksne soli kobalta(II) (**12**) u *dmf*-u iznosi 109 $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$, što je nešto veće od vrednosti za elektrolite tipa 1 : 1. Mogući razlog za povećanu vrednost molarne provodljivosti je najverovatnije zamena koordinovanih NCS grupa.

5. 9. 3. Katjonski kompleksi Co(II) i Ni(II) sa *ampf* i perhloratnim kontrajonima

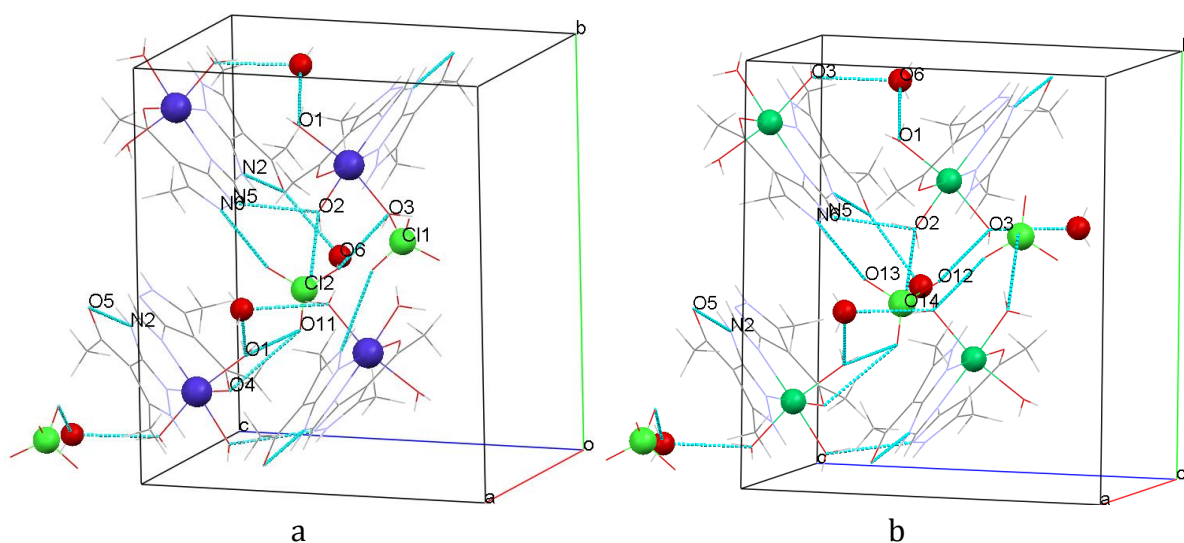
S obzirom da većina perhloratnih kompleksa koji sadrže ligand sa velikim brojem atoma azota, spada u grupu energetskih materijala¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ ispitivane su reakcije kobalt(II)- i nikal(II)-perhlorata sa *aamp* u prisustvu *teof*. Nađeno je da molski odnos metala i ligand prekursora utiče kako na morfologiju tako i na sastav dobijenih jedinjenja. Monokristali se dobijaju reakcijom 0,8 mmola metal-perhlorata i 1 mmola *aamp*. Ako se molski odnos reagenasa promeni na 1 : 2 ili 1 : 3, odnosno poveća molski udeo ligand prekursora, dobiju se drugačija jedinjenja u vidu mikrokrystalnih iglica. Podešavanjem pogodnog metal/ligand odnosa izdvajaju se izomorfni monokristali izostrukturalnih kompleksa $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**13**) i $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**) (slika 5.37). Uzimajući u obzir da je jonski radijus kobalta(II) 0,65 Å, a nikla(II) 0,69 Å,¹³⁸ u literaturi¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ je poznata mogućnost izomorfne zamene ova dva elementa u sličnim jedinjenjima.



Slika 5.37. Strukture kompleksa $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**13**, a) i $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**, b)¹⁷¹

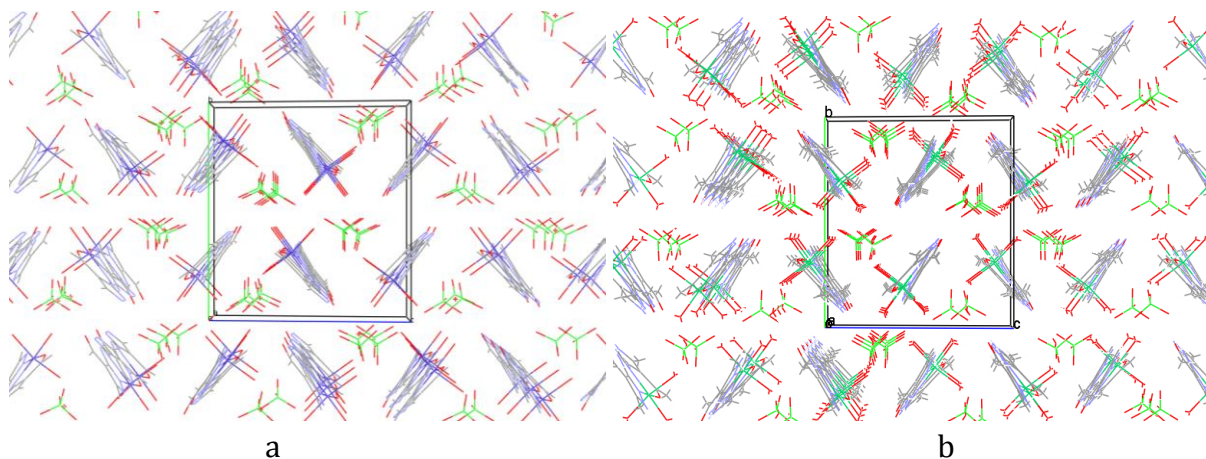
Kao što se sa slike 5.37 vidi, *ampf* se koordinuje uobičajeno, kao u svim prethodnim slučajima, ali koligandi su molekuli vode uprkos prisustvu dehidracionog sredstva (*teof*) u reakcionoj smeši. S obzirom da perhlorati imaju veliku tendenciju apsorpcije vlage iz atmosfere, vrlo je moguće da se tokom kristalizacije primi voda iz atmosfere neophodna za nastajanje prikazanih struktura. Pored tri koordinovana molekula vode, još jedan molekul H_2O se ugrađuje u kristalnu rešetku. Bitno je istaći da su perhloratni joni u odnosu na molekul vode slabo koordinirajući, stoga je jasno zašto su perhlorati samo kontraioni kompleksnih katjona. Deformacija oktaedarskih struktura kompleksa **13** i **14** je rezultat manjih repulzionih sila između molekula vode i izraženih repulzija među koordinovanim molekulima H_2O i *ampf* liganda. Usled toga se aksijalni ligandi pomeraju prema molekulu vode iz ekvatorijalne ravni, a njihove veze sa centralnim atomom se izdužuju u odnosu na koordinacione veze M-ampf (tabela P1.15). U skladu sa tim su *trans*-uglovi manji od 180° i uglovi između akva liganada su manji od 90° (tabela P1.16). M-L veze su generalno duže u jedinjenju **13** nego u **14**, što je u

skladu sa svojstvom centralnih atoma, odnosno sa njihovim jonskim poluprečnicima. Dužine M–L veza su veće od 2,000 Å u oba kompleksa, kao i u ostalim kompleksima Co(II) i Ni(II) sa *ampf*.

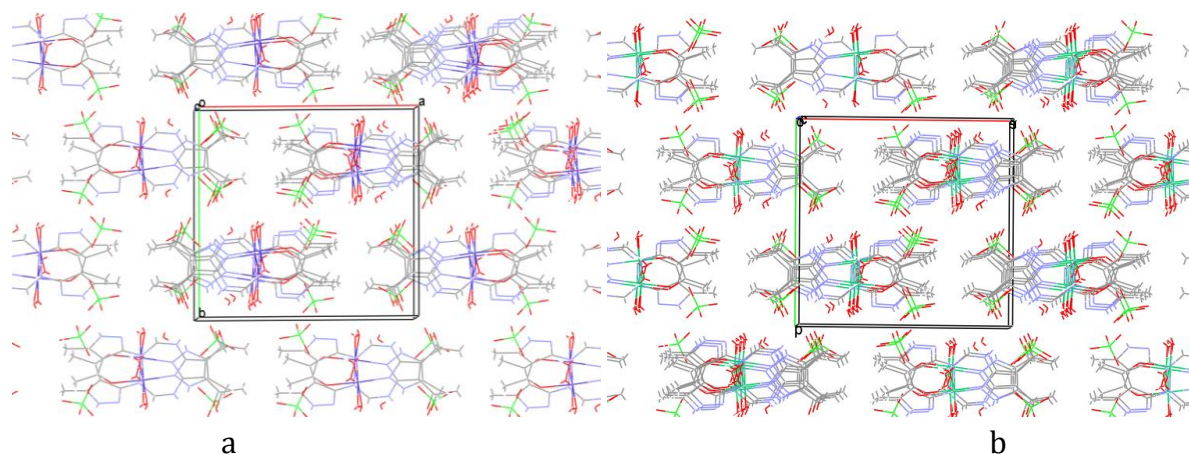


Slika 5.38. Vodonične veze kompleksa **13** (a) i **14** (b)

Zbog velikog broja potencijalnih donora i akceptora vodonika, u jedinjenjima **13** i **14** formira se 3D mreža vodoničnih veza. Zahvaljujući tetraedarskoj geometriji perhloratnih jona, oni grade vodonične mostove sa svim susednim molekulima (slika 5.38). Projekcije duž *a* i *c* perioda pokazuju izvesne pravilnosti u pakovanju (slike 5.39 i 5.40).



Slika 5.39. Pogled na pakovanje kompleksa **13** (a) i **14** (b) duž pravca *a* gde se uočavaju naizmenični slojevi katjona i anjona normalno na *c* periodu



Slika 5.40. Pogled na pakovanje duž *c* periode gde se uočavaju šupljine elipsastog oblika sa osama 5,926 i 4,738 Å i 5,888 i 4,831 Å za komplekse **13** (a) i **14** (b)

Kompleksi iz treće serije se dobro rastvaraju u dimetilformamidu, stoga je i njihova molarna provodljivost izmerena u rastvoru dimetilformamida. Za kompleks **13** nađeno je $\Lambda_m = 115 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$. Vrednost molarne provodljivosti se nalazi između vrednosti za elektrolite 1 : 1 i 2 : 1. U isti interval spada i molarna provodljivost jedinjenja **14**, koji iznosi $121 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$. Nešto niže vrednosti od idealnog (130 – 170 za tip elektrolita 2 : 1) ukazuju na otežano kretanje voluminoznih jona navedenih jedinjenja u rastvoru, uzrokovanog solvacionim efektima *dmf*.

5. 10. Infracrveni spektri kompleksa sa *ampf*

Slično jedinjenjima sa ligandima *dpca* i *aamp*, snimljeni su IR-spektri i kompleksa sa *ampf* ligandom. U cilju asigancije izvršena je optimizacija struktura iz prve i treće serije. Snimljeni spektri su upoređivani sa spektrima dobijenih računskim putem. Za **10** DFT računi nisu bili uspešni ni sa promenjenim setovima parametara za izračunavanje slobodne energije jedinjenja. Razlog neuspeha je složena, umrežena struktura tiocijanatnog kompleksa bakra(II) (**10**). Tačan raspored liganada u jedinjenju **11** nije poznat jer usled nestabilnosti kompleksa rentgenostrukturalna analiza je bila neuspešna. Bez strukturnih podataka nije bilo moguće odrediti realne polazne koordinate atoma za DFT proračune.

Pre asignacije spektara upoređene su nađene i računute dužine veza kompleksa sličnih sastava i strukture. U tabeli 5.7 su date izračunate i eksperimentalno određene dužine veza za komplekse $[\text{Cu}(\text{ampf})\text{Cl}_2]$ (**7**), $[\text{Cu}(\text{ampf})\text{MeOH}(\text{NO}_3)_2]\text{MeOH}$ (**8**) i $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**9**), a u tabeli 5.8 iste za jedinjenja $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**13**) i $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**).

Tabela 5.7. Računate i eksperimentalno određene dužine veza kompleksa(Å)

	7		8		9	
	Računato	Nađeno	Računato	Nađeno	Računato	Nađeno
N1=C5	1.318	1.322(5)	1.328	1.332(4)	1.325	1.317(3)
C5-N6	1.372	1.367(5)	1.383	1.372(4)	1.387	1.382(3)
N6-C7	1.345	1.341(5)	1.354	1.340(4)	1.346	1.338(3)
C7=N8	1.302	1.301(5)	1.295	1.302(4)	1.303	1.289(3)
N8-C9	1.413	1.414(4)	1.384	1.412(4)	1.398	1.411(3)
C14=O15	1.254	1.252(4)	1.250	1.247(4)	1.240	1.240(3)
M-N1	2.015	1.962(3)	2.000	1.962(3)	2.074	2.016(2)
M-N8	2.312	2.008(3)	2.252	1.978(3)	2.131	2.050(2)
M-O15	1.983	1.973(2)	1.972	1.955(2)	2.090	2.020(1)
Cu-Cleq	2.381	2.288(1)				
Cu-Clax	2.354	2.543(1)				
M-O401			2.092	2.381(3)	2.011	2.111(8)
M-O301 _{kompleks9}					2.233	2.089(2)
M-O501 _{kompleks8}			2.058	2.539(3)		
M-O201			2.439	1.974(3)	2.084	2.065(2)

Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 5.7 se jasno vide razlike između dužina veza koje su eksperimentalno određene i onih dobijenih optimizacijom struktura. Razlike potiču od aproksimacija neophodnih za DFT izračunavanja. Eksperimentalne i računute dužine veza pirazolskog *ampf* liganda se vrlo dobro slažu. Ovo je dovoljan preduslov za primenu računatih IR-spektara i načina vibracije za asignaciju traka u snimljenim spektarima jedinjenja s obzirom, da se u najvećem delu spektara javljaju trake vibracija *ampf*. Odstupanja između M-L veza su veća kod malih koliganada *ampf*, jer oni lako stupaju u interakcije sa susednim molekulima i jonima. Kod kompleksa **13** i **14** se takođe zapaža vrlo dobro slaganje eksperimentalnih i računatih dužina veza pirazolskog liganda, i veća odstupanja između veza centralnog atoma i koordinovanih molekula vode (tabela 5.8). Assignacija traka u kompleksima **13** i **14** je izvršena na prethodno opisani način.

Tabela 5.8. Računate i eksperimentalno određene dužine veza kompleksa(Å)

	13		14	
	Računato	Nađeno	Računato	Nađeno
M-N3	1,940	2,057(3)	2,097	2,016(2)
M-N1	2,012	2,087(3)	2,110	2,045(2)
M-O4	1,928	2,052(3)	2,055	2,012(2)
M-O3	2,286	2,114(4)	2,075	2,091(4)
M-O2	2,108	2,113(4)	2,115	2,076(3)
M-O1	2,188	2,108(3)	2,123	2,084(3)
O4-C4	1,260	1,231(6)	1,243	1,247(4)
C2-N1	1,403	1,409(5)	1,393	1,409(4)
N1-C1	1,311	1,292(5)	1,304	1,294(3)
N4-N3	1,360	1,365(5)	1,360	1,367(4)
N3-C8	1,324	1,317(4)	1,329	1,317(3)
C8-N2	1,379	1,379(5)	1,385	1,383(4)
N2-C1	1,340	1,330(6)	1,345	1,329(4)

uporedive karakteristične apsorpcionie trake jedinjenja **7**, **8** i **9**, kao i **13** i **14** su date u tabelama 5.9 i 5.10. Snimljeni spektri su dati u prilogu 2 (slika P2.3 i P2.5), a kompletne asignacije u prilogu 3, u tabelama P3.7 – P3.11.

Tabela 5.9. Karakteristične apsorpcione trake kompleksa **7-9**.

7	8	9	Asignacija
1641s	1643s	1637sh	$\nu\text{C}=\text{O}$
1605s	1610s	1617s	$\nu\text{C}=\text{N}$
1578s	1580sh	1594sh	νring , βNH , $\nu\text{C}=\text{O}$
1548s	1552s	1553s	$\nu\text{C}-\text{N}$
	1054s	1502m	$\nu\text{N}-\text{O}$, βOH
1466s	1467s	1461s	$\nu\text{C}-\text{C}$, $\nu\text{C}-\text{N}$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
	1384vs	1384s	νNO_3
1212m	1207m	1204m	$\nu\text{C}-\text{N}_{\text{bridge}}$, $\nu\text{N}-\text{N}$
1159m	1159w	1164w	$\nu\text{N}-\text{N}$
1096s	1100m	1098m	νring , $\nu\text{C}-\text{CH}_3$
799s			γNH
	794w	795w	γNH , δ_{ring} , $\nu\text{C}-\text{N}$
666m			$\gamma\text{NH}_{\text{ring}}$
	671m	663m	$\beta\text{C}-\text{C}=\text{O}$
449w	451m	444w	τ_{ring} , $\gamma\text{C}_{\text{ring}}-\text{N}$
343w			$\nu\text{M}-\text{N}$, $\nu\text{M}-\text{O}$, $\beta\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$
		333m	$\nu\text{M}-\text{N}$, $\nu\text{M}-\text{O}$
	303w		$\nu\text{M}-\text{N}$, γCH
		286w	$\nu\text{M}-\text{O}_{(\text{axMeOH})}$, $\nu\text{M}-\text{O}_{(\text{NO}_3)}$
	279w		$\nu\text{M}-\text{N}$, $\nu\text{M}-\text{O}_{(\text{NO}_3)}$
		274w	$\nu\text{M}-\text{O}_{(\text{axMeOH})}$, $\nu\text{M}-\text{O}_{(\text{NO}_3)}$
273m			$\nu\text{M}-\text{Cl}$
233w			$\nu\text{M}-\text{Cl}$
		210m	$\nu\text{M}-\text{N}_{\text{bridge}}$
	202m		$\beta\text{O}-\text{M}-\text{O}$, τwNO_3
	188m	184w	$\beta\text{N}-\text{M}-\text{O}$, τCH_3
172m			$\beta\text{N}-\text{M}-\text{O}$
140m			$\beta\text{N}-\text{M}-\text{N}$
		129m	τCH_3 , $\gamma\text{M}-\text{O}-\text{CH}_3$
	128m		$\gamma\text{M}-\text{O}-\text{CH}_3$

^a Karakteristične apsorpcione trake su date u cm^{-1} . Skraćenice vs, s, m, w, vw, br znače vrlo jaka, jaka, srednja, slaba, vrlo slaba i široka traka, redom.

^b Skraćenice M, ring, s, as, r, v, δ , β , sci, w, τ znače metal (Cu ili Ni), pirazolni prsten, simetrične- i asimetrične vibracije, klackanje (rocking), istezanje (stretching), deformacija, savijanje (bending), seckanje (scissoring), klanjanje (wagging) i torzija (torsion), redom.

Iz tabele 5.9 se vidi da se u srednjoj infracrvenoj oblasti, odnosno u području vibracija organskih fragmenata, spektri jedinjenja **7**, **8** i **9** odlikuju velikom sličnošću. Najintenzivnija traka potiče od asimetričnih vibracija NO_3^- grupa na 1384 cm^{-1} . U ovoj oblasti se javljaju i jaka CO, CN, NN i NO istezanja, kao i OH i NH savijanja. Formalno

jednostruke CN i NN veze postaju delimično dvostruke usled konjugacije sa susednim dvostrukim vezama i slobodnim elektronskim parovima. Razlike u frekvencijama istih tipova vibracija se mogu pripisati različitim međumolekulskim interakcijama usled razlika u strukturama **8** i **9**. Iako **8** ima dve aksijalne NO_3^- grupe, one nisu u strukturno identičnim položajima zbog čega se javljaju dve $\nu\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}_3}$ trake na bliskim talasnim brojevima (tabela P3.8). U kompleksu **9** se isti ligandi nalaze u različitim položajima oko centralnog atoma. Stoga se u spektru **9** javlja više $\text{Ni}-\text{O}_{\text{MeOH}}$ vibracionih traka. Jasno se prepoznaju vibracije karakteristične za NO_3^- i molekul metanola. Usled različitog položaja dva hlorido liganda, i u spektru kompleksa **7** se javljaju posebne trake za hlorido ligande (tabela P3.7).

Tabela 5.10. Karakteristične apsorpcione trake kompleksa **13** i **14**.

13	14	Asignacija
1617vs	1621s	$\nu\text{C}=\text{O}$, $\beta\text{H}_2\text{O}$
1549vs	1599s	$\nu\text{CH}=\text{N}$
1500s	1505s	$\nu\text{C}-\text{C}$, $\nu\text{C}-\text{N}$, vring, δCH_3
1458s	1463s	δCH_3
1416m	1421m	vring, δCH_3
1358m	1360m	βCH , δCH_3
1327sh	1330w	$\nu\text{C}-\text{N}$, $\nu\text{C}-\text{C}$, δring , δCH_3
1275m	1271sh	βNH , $\nu\text{N}-\text{N}_{\text{ring}}$
1208m	1207m	$\nu\text{N}-\text{N}_{\text{ring}}$, βNH
1145s-1114vs		νClO_4 , $\nu\text{C}-\text{CH}_3$
	1146s-1110s	νClO_4
1090vs-1040sh		νClO_4 , δCH_3
	1088s-1036m	νClO_4 , $\gamma\text{H}_2\text{O}$
965m	975m	$\gamma\text{H}_2\text{O}$
911m	915w	$\gamma\text{H}_2\text{O}$
760m	752m	$\gamma\text{H}_2\text{O}$
658m	666m	$\gamma\text{H}_2\text{O}$, $\delta_{\text{rock}}\text{H}_2\text{O}$
630m	636s	δClO_4
	626s	δClO_4
452m	459m	τring , $\gamma\text{C}-\text{NH}-\text{CH}$
426sh	435m	$\delta_{\text{rock}}\text{H}_2\text{O}$
401w	393w	$\delta\text{H}_2\text{O}$, δClO_4
381w	348sh	$\nu\text{M}-\text{N}$, $\nu\text{M}-\text{O}$
	366sh	$\nu\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}$
334m	334m	$\nu\text{M}-\text{H}_2\text{O}$
281w	286w	$\nu\text{M}-\text{O}$
263w		$\gamma\text{O}-\text{Co}-\text{N}$
	251vw	$\beta\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}$
245w		$\nu\text{Co}-\text{H}_2\text{O}$
	232w	$\nu\text{Ni}-\text{N}$
229w	223w	$\gamma\text{O}-\text{M}-\text{OH}_2$
207w	208w	τCH_3 , $\nu\text{Ni}-\text{O}$, $\nu\text{Ni}-\text{N}$

^a Karakteristične apsorpcione trake su date u cm^{-1} . Skraćenice vs, s, m, w, vw, br znače vrlo jaka, jaka, srednja, slaba, vrlo slaba i široka traka, redom.

^b Skraćenice M, ring, s, as, r, v, δ , β , sci, w, τ znače metal (Cu ili Ni), pirazolni prsten, simetrične- i asimetrične vibracije, klackanje (rocking),

istezanje (stretching), deformacija, savijanje (bending), seckanje (scissoring), klanjanje (wagging) i torzija (torsion), redom.

U tabeli 5.10 su prikazane karakteristične trake kompleksa **13** i **14**. Iz upoređivanja se vidi da su razlike između položaja istih traka u srednjoj IR-oblasti navedenih jedinjenja male iz istih razloga kao kod jedinjenja **7**, **8** i **9**. U ovoj oblasti u spektrima perhloratnih kompleksa se osim valentnih NO vibracija javljaju sve ostale trake diskutovane kod prethodne serije kompleksa, s razlikom da se umesto βOH javlja $\beta\text{H}_2\text{O}$ traka. Trake nekoordinovanih anjona su vrlo jake i kod ovih kompleksa. Valentne vibracije ClO_4^- jona u spektru kompleksa **13** javljaju se u intervalu 1145 – 1040 a u spektru kompleksa **14** u oblasti 1146 – 1036 cm^{-1} . Treba istaći da su greške izračunavanja u ovoj IR-oblasti najveće zbog jakih međumolekulskih interakcija i vodoničnih veza. Perhloratni kompleksi su stabilizovani velikim brojem vodoničnih veza, što prouzrokuje veću nesigurnost u asignaciji traka. Na talasnim brojevima ispod 400 cm^{-1} se javljaju M–L vibracije, od kojih su najintenzivnije $\nu\text{M-H}_2\text{O}$ trake. Ostale valencione i deformacione M–L vibracije su slabe. U dalekoj infracrvenoj oblasti međusobna odstupanja položaja traka su nešto veća, što se može objasniti različitim dužinama i jačinama M–L veza usled male razlike među jonskim poluprečnicima Co(II) i Ni(II). Kompletne asignacije spektara kompleksa su date u prilogu 3 (tabele P3.10 i P3.11).

Pošto optimizacija strukture nije bila uspešna, stoga su trake u spektrima **10** i **11** asignirane samo delimično. Neke trake su identifikovane na osnovu literaturnih podataka: trake na 2121 cm^{-1} i 2103 cm^{-1} (kompleks **10**), 2116 cm^{-1} i 2073 cm^{-1} (kompleks **11**) i 2112 cm^{-1} i 2062 cm^{-1} (kompleks **12**) su asignirane kao rezultat valentnih $\text{C}\equiv\text{N}$ vibracija.¹⁵⁷ Trake karakteristične za *ampf* se javljaju na približno istim talasnim dužinama kao u spektrima ostalih kompleksa sa *ampf*.

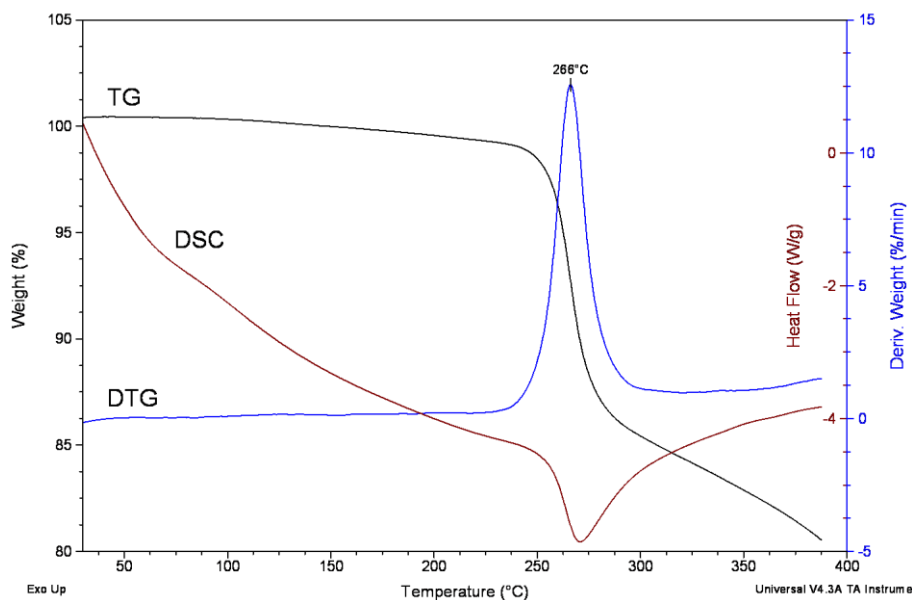
Apsorpcione trake u intervalu od 2200 do 800 cm^{-1} kompleksa **10** i **11** su sličnih intenziteta i nema značajnih razlika među njihovim položajima u IR spektrima jedinjenja (prilog 2, slika P2.4.) Rezultat toga je izvesna nesigurnost prilikom strukturne analize na osnovu IR-spektara kompleksa sa istim strukturnim jedinicama. Naime, u srednjoj infracrvenoj oblasti, u kojoj su kompleksi sa tiocijanatnim grupama snimljeni, nalaze i karakteristične trake organskog liganda.

5. 11. Termičke karakteristike kompleksa sa *ampf*

5. 11. 1. Hlorido i nitrato kompleksi Cu(II) i nitrato kompleks Ni(II) sa *ampf*

Termoanalitičke krive sva tri jedinjenja su snimljene u struji azota da bi se izbegao uticaj oksidacije kiseonikom iz vazduha, naročito na višim temperaturama. Pored toga, nitrati su jaka oksidaciona sredstva, koja bi pri merenjima u struji vazduha mogla da izazovu eksploziju uzoraka. Samo za odabrana jedinjenja je ispitana termička stabilnost i u struji vazduha.

TG, DTG i DSC krive za kompleks $[\text{Cu}(\text{ampf})\text{Cl}_2]$ (**7**) u struji azota su prikazane na slici 5.41. Za ovo jedinjenje termička dekompozicija je praćena i u struji vazduha. Utvrđeno je da tok dekompozicije ne zavisi od gasa nosača do oko 400 °C. Termička dekompozicija teče kontinualno, bez nastajanja međuproizvoda.



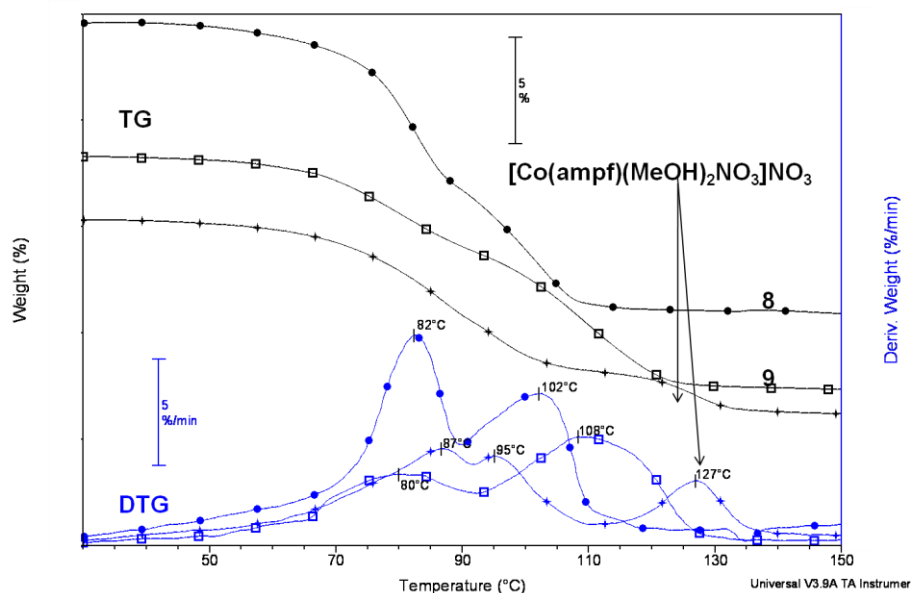
Slika 5.41. Termičke krive kompleksa $[\text{Cu}(\text{ampf})\text{Cl}_2]$ (**7**) u struji azota

Kompleks je stabilan do oko 250 °C. Prvi intenzivni proces dekompozicije se odigrava u relativno uskom temperaturskom intervalu od oko 50 °C sa DTG maksimumom na 266 °C. Pri tome dolazi do gubitka mase od oko 15%. Dekompozicija je praćena endotermnim efektom. Iznad 300 °C proces dekompozicije se nastavlja usporeno i polako prelazi u egzotermnu oblast. Smanjenje mase do minimuma na DTG krivi na oko 300 °C može odgovarati odlasku hlorovodonika. U cilju utvrđivanja mehanizma dekompozicije, primenjena je metoda EGD (**E**volved **G**as **D**etection). Za detekciju razvijenih fragmenata gas koji se oslobađa sa gasom nosačem uvodi se u zakišljen rastvor srebro(I)-nitrata. Kvalitativna reakcija može da posluži za detekciju halogenida (u ovom slučaju hlorida) pseudohalogenida i sulfida. S obzirom da do prvog minimuma na DTG krivi nije došlo do pojave taloga, izdvajanje HCl u prvom koraku termičke dekompozicije se može isključiti. To ujedno znači da smanjenje mase odgovara odlaganju organskih fragmenata *ampf*.

Termička dekompozicija kompleksa $[\text{Cu}(\text{ampf})\text{MeOH}(\text{NO}_3)_2]\text{MeOH}$ (**8**) i $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**9**), kao što je to uobičajeno, počinje endotermnom desolvatacijom. Desolvatisani kompleksi nisu stabilni, samo brzina dekompozicije se usporava (oko 0,1% min⁻¹) u temperaturskoj oblasti od oko 40 °C. Nakon toga dekompozicija postane znatno brža bez nastajanja intermedijera. Prema tome, bez dodatnih merenja može se diskutovati samo mehanizam desolvatacije.

Na slici 5.42 su prikazane TG i DTG krive za evaporaciju metanola za komplekse **8**, **9** i $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ ¹⁵⁶. Vidi se da odlazak solventa iz kompleksa **8** (65 °C) i **9**

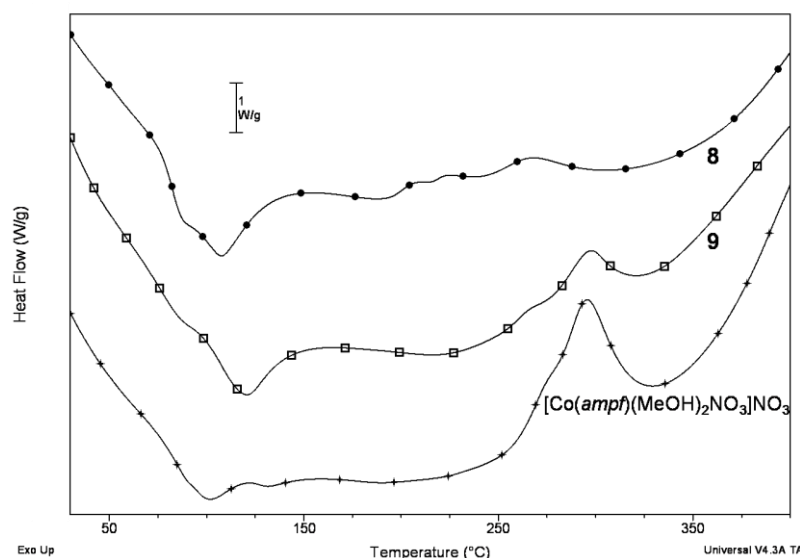
(67 °C) počinje nešto iznad tačke ključanja MeOH ($64,65 \pm 0,3$ °C, odnosno $337,8 \pm 0,3$ K¹⁷²) i odvija se u dva dobro razdvojena koraka (slika 5.42). Desolvatacija kompleksa **8** se završava na 112 °C, a jedinjenja **9** na 128 °C sa smanjenjem mase od 13,0% (11,24%) odnosno 11,0% (11,97%). S obzirom da desolvatisani kompleksi nisu stabilni, njihova razgradnja, koja je praćena egzotermnim efektima i u inertnom gasu nosaču, se nastavlja. Upoređujući termičke krive kompleksa **8** i **9** (slika 5.42) uočava se velika sličnost u procesu desolvatacije, bez obzira na to što su njihove strukture različite. Naime, u kompleksu $[\text{Cu}(\text{ampf})\text{MeOH}(\text{NO}_3)_2]\text{MeOH}$ (**8**) jedan molekul metanola se nalazi u unutrašnjoj koordinacionoj sferi, a drugi je kristalni solvent. Za razliku od **8**, u jedinjenju $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**9**) oba metanola su koordinovana. Proces isparavanja MeOH je nešto bolje razdvojen kod kompleksa **9** (pikovi na DTG krivi: 79 i 110 °C) nego kod kompleksa **8** (pikovi na DTG krivi: 82 i 102 °C). Niža početna temperatura desolvatacije kompleksa bakra(II) može biti posledica strukturne razlike: kristalni solvent je obično slabije vezan od onog koji je koordinovan, stoga njegovo isparavanje obično počinje na nižoj temperaturi.



Slika 5.42. TG i DTG krive za desolvataciju kompleksa $[\text{Cu}(\text{ampf})\text{MeOH}(\text{NO}_3)_2]\text{MeOH}$ (**8**), $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**9**) i $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ ¹⁵⁶ u azotu

Ranije je publikovana struktura i termička razgradnja nitratnog kompleksa Co(II) sa *ampf*¹⁵⁶ koji je izomorfan sa kompleksom Ni(II), **9**. Kao što je već spomenuto (strana 53), mehanizmi termičke dekompozicije izostrukturalnih jedinjenja su obično jako slični. Ipak, metodama termičke analize se ponekad mogu detektovati i vrlo male razlike čiji uzrok do sada nije razjašnjen. Da bi se mogli uporediti mehanizmi desolvatacije, termičke krive kompleksa Co(II)¹⁵⁶ su ponovo određene pod identičnim uslovima kao za jedinjenja **8** i **9**. Ponovljeno merenje je potvrdilo već dobijene rezultate. Jedina razlika u dekompoziciji kompleksa Co(II) je nešto niža vrednost promene mase koja odgovara

evaporaciji solventa. Isparavanje metanola se može objasniti dugim stajanjem uzorka na nešto višim temperaturama tokom letnjeg perioda. Na DTG krivama (slika 5.42) se jasno uočava razlika između mehanizma desolvatacije izostrukturalnih kompleksa Co(II) i Ni(II). Kod kompleksa **8** i **9** odlaženje dva molekula metanola je dvostepeni proces, a u slučaju kompleksa Co(II) isparavanje koordinovanih molekula metanola se sastoji od dva skoro preklapljenika koji su praćeni dosta intenzivnim pikom, kojeg nema ni kod dekompozicije kompleksa **8** ni kod **9**. Prema tome, bez obzira na izomorfnost i izostrukturalnost jedinjenja Co(II) i Ni(II), njihov mehanizam desolvatacije se značajno razlikuje. Različiti mehanizam dekompozicije je zapažen i kod izostrukturalnih kompleksa $[\text{Cd}(\text{dpca})_2\text{I}_2]$ i $[\text{Cd}(\text{dpca})_2\text{Br}_2]$ (**1** i **2**). Kod ovih jedinjenja različito termičko ponašanje je najverovatnije posledica različite preferencije kadmijuma prema bromidnom odnosno jodidnom jonu. U slučaju kompleksa Ni(II) i Co(II) razlike u desolvataciji se ne mogu objasniti na sličan način. Jedan od razloga za različiti mehanizam desolvatacije u slučaju kompleksa Ni(II) i Co(II) mogu biti njihova različita redoks svojstva¹⁷³ ili kao posledica različite nuklacije odnosno formiranje nove čvrste faze.¹⁷⁴

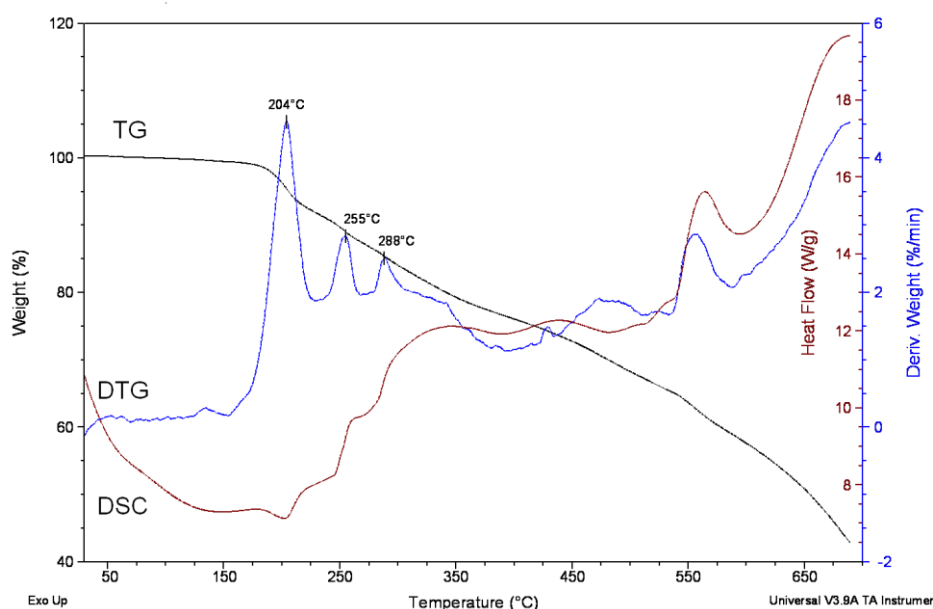


Slika 5.43. DSC krive za komplekse $[\text{Cu}(\text{ampf})\text{MeOH}(\text{NO}_3)_2]\text{MeOH}$ (**8**), $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**9**) i $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ ¹⁵⁶ u azotu

Endotermnu desolvataciju (slika 5.43) iznad 200 °C prate egzotermni procesi koji su najizraženiji kod kompleksa Co(II). Ovakvo ponašanje kompleksa kobalta(II) ide u prilog pretpostavci da različita redoks svojstva nikla(II) i kobalta(II) utiču i na mehanizam desolvatacije. Tok DSC krivi prati odgovarajuće DTG krive, tj. veća je sličnost između DSC krivi za desolvataciju kompleksa Cu(II) i Ni(II) nego između krivi za desolvataciju kompleksa Ni(II) i Co(II) koji su izostrukturalni.

5. 11. 2. Tiocijanato kompleksi Cu(II), Ni(II) i Co(II) sa *ampf*

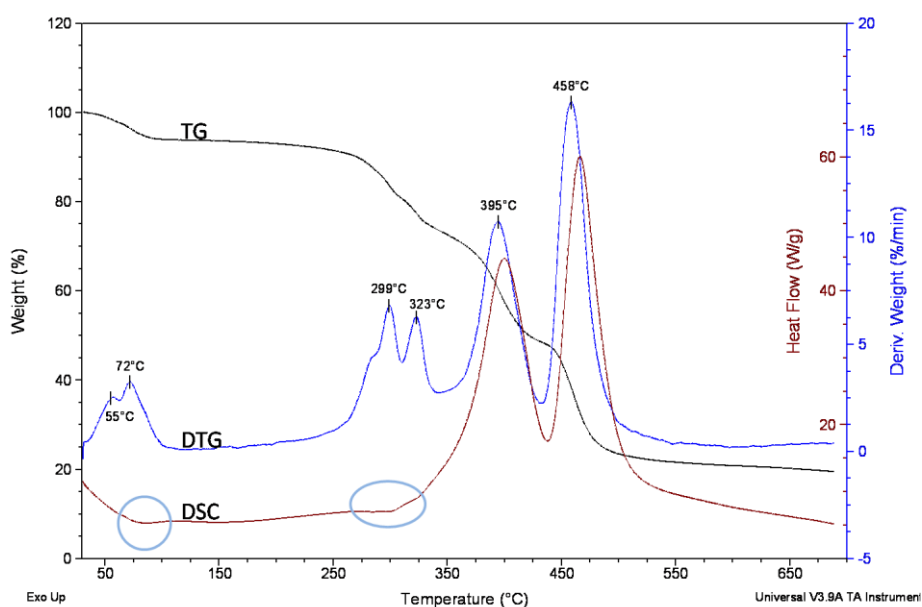
Dekompozicija kompleksa sa tiocijanato ligandima je praćena u inertoj atmosferi azota. U ispitivanom temperaturskom opsegu dekompozicija je kontinualna. Jedinjenja imaju vrlo različite strukture: u kompleksu **10** [Cu(*ampf*)(NCS)(SCN)] jedinice su prostorno umrežene preko –N–CH–S– mostova, Ni(II) gradi monomerni kompleks sa dva molekula kristalne vode, [Ni(*ampf*)(NCS)₂]·2H₂O (**11**), dok se jedinjenje kobalta(II) sastoji od katjonskog i anjonskog kompleksa [Co(*ampf*)₂][Co(NCS)₄] (**12**). Različitim strukturama odgovaraju različiti mehanizmi dekompozicije. TG, DTG i DSC krive kompleksa su prikazane na slikama 5.45 (**10**), 5.46 (**11**) i 5.46 (**12**).



Slika 5.44. TG, DTG i DSC krive kompleksa [Cu(*ampf*)(NCS)(SCN)]SCHN (**10**) u azotu

Termička stabilnost tiocijanatnog kompleksa bakra(II) (**10**) je prilično velika (190 °C onset) što je u skladu sa njegovom polimernom strukturom. Razgradnja je kontinualna (slika 5.44) bez stabilnog intermedijera i teče znatno sporije od razgradnje ostalih kompleksa sa *ampf* ligandom. Spora termička razgradnja kompleksa takođe može biti posledica njegove složene strukture. U cilju kvalitativne analize odlazećih fragmenata, gasovi iz termičkog uređaja su uvedeni u zakišeljani rastvor srebro-nitrata. Iznad 200 °C počinje izdvajanje belog taloga srebro(I)-tiocijanata. Termička dekompozicija kompleksa **10** se u celoj ispitanoj oblasti temperature sastoji od procesa koji se praktično ne mogu razdvojiti. U inertoj atmosferi azota do 700 °C nema finalnog proizvoda dekompozicije. Osim endoternog početka dekompozicije i izdvajanja HNCS, ostali procesi su egzotermni, koji postaju izuzetno izraženi iznad 500 °C.

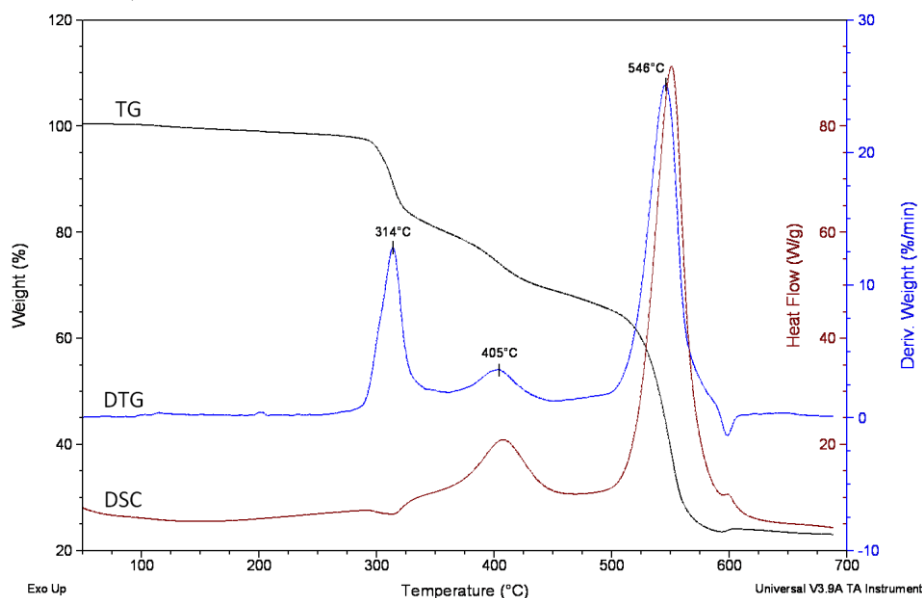
TG, DTG i DSC krive kompleksa $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) su prikazane na slici 5.45. Dekompozicija počinje odlaženjem molekula metanola već na sobnoj temperaturi što je praćena gubitkom mase od 6,1% (6,47%). Niska temperatura desolvatacije sa jedne strane ukazuje na kristalni karakter solventa. S druge strane može objasniti razgradnju monokristala tokom određivanja molekulske strukture na sobnoj temperaturi metodom difrakcije X-zraka. Naime, gubitkom metanola kristalna faza prelazi u amorfnu. U sledećem intenzivnom koraku odlaze molekuli HNCS, što je utvrđeno propuštanjem razvijenih gasova kroz zakišljen rastvor srebro-nitrata, pri čemu se taloži belo AgSCN . Međutim, pre nego što se proces završi, počinje fragmentacija organskog liganda. Osim desolvatacije i izdvajanja HNCS, svi procesi su egzotermni, a iznad 350 °C dekompozicija postaje vrlo intenzivno egzotermna (slika 5.45). Preko 500 °C linearne TG i DTG krive bi mogli ukazati na završetak dekompozicije. No, vrednost DTG krive iznosi oko 0,4% min^{-1} i nastavlja se približno istom brzinom do preko 700 °C.



Slika 5.45. TG, DTG i DSC krive kompleksa $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) u azotu

Do 300 °C kod jedinjenja $[\text{Co}(\text{ampf})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (**12**) se zapaža samo oko 2% smanjenja mase što je najverovatnije posledica okludovanih molekula rastvarača. Prema tome, može se smatrati da je kompleks termički stabilan do oko 300 °C (302 °C onset). Iznad 300 °C počinje termička razgradnja kompleksa. Odgovarajuća DTG kriva (slika 5.46) pokazuje da se odigravaju paralelno bar dva preklapljena procesa. Do minimuma na DTG krivi (~325 °C) masa uzorka se smanjuje za 16,4% što je nešto veća promena od one koja odgovara odlaženju 2 molekula HNCS (12,78%), a čije razvijanje je dokazano i metodom EGD. No, pre nego što se završava endotermna evaporacija HNCS, počinje egzotermna razgradnja organskog dela kompleksa, što objašnjava veće smanjenje mase uzorka. Termička dekompozicija se prividno završava do oko 620 °C sa čvrstim ostatkom od 23%. Ova vrednost je nešto veća od one što bi odgovarala ostatku

CoO ili Co₂O₃ (17,90%). Međutim vrednost DTG krive iznad 620 °C iznosi oko 0,2% min⁻¹ što ukazuje na nekompletnu dekompoziciju. Ova pojava je inače uobičajena u inertnim atmosferama.



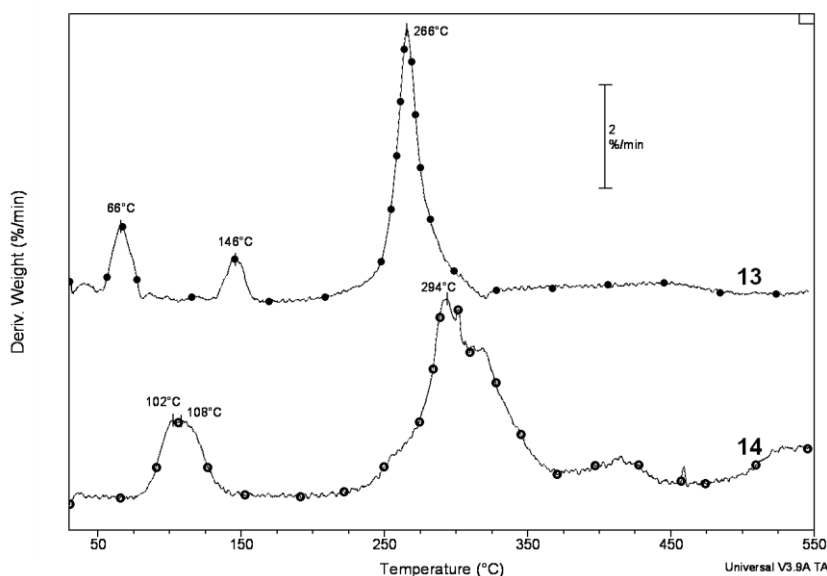
Slika 5.46. TG, DTG i DSC krive kompleksa $[Co(ampf)_2][Co(NCS)_4]$ (**12**) u azotu

5. 11. 3. Kompleksi Co(II) i Ni(II) perhlorata sa *ampf*

S obzirom da je kontrajon u kompleksima **13** i **14** perhloratni jon, termička svojstva jedinjenja su praćena samo u inertnoj atmosferi azota sa minimalnom količinom uzoraka (0,5 – 0,7 mg) zbog opasnosti od eksplozije.

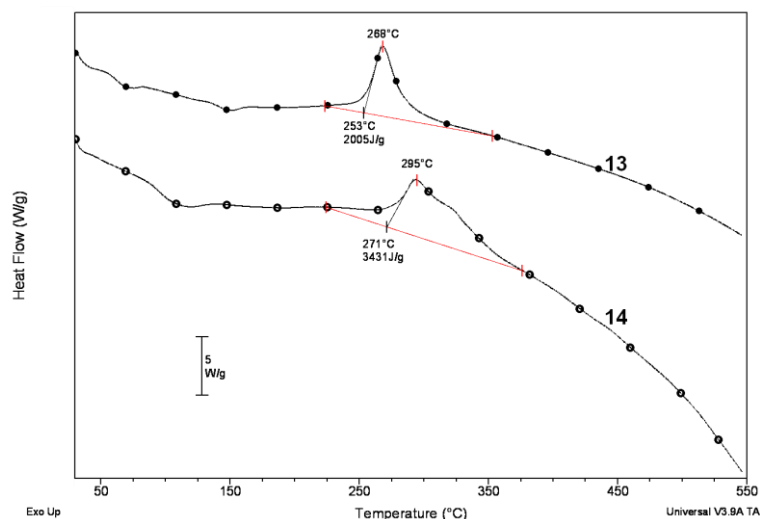
Tok termičke dekompozicije kompleksa kobalta(II) $[Co(ampf)(H_2O)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**13**) i nikla(II) $[Ni(ampf)(H_2O)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**14**) se razlikuje iako su ovi kompleksi izomorfni. Ovakva odstupanja su već opisana kod jedinjenja **1** i **2** (strana 53), kao i kod kompleksa **9** i odgovarajućeg kompleksa kobalta(II)¹⁵⁶(strana 85). Razlike u termičkoj dekompoziciji kompleksa su jasno uočljive već kod procesa evaporacije kristalne i koordinovane vode. Jedina zajednička karakteristika kompleksa **13** i **14** je da sadrže nezatnu količinu adsorptivne vode koja se isparava skoro na sobnoj temperaturi. Na slici 5.47 su prikazane DTG krive za oba kompleksa. Vidi se da kompleks Co(II) (**13**) otpušta molekule vode u temperaturskom intervalu od oko 50 do 175 °C u dva jasno razdvojena koraka. Ukupno smanjenje mase do prvog minimuma na DTG krivi iznosi 7,0% uključujući i isparavanje adsorptivne vode (~1%) i odgovara odlasku 2 molekula strukturne vode (5,83%). Preostala voda odlazi uglavnom u temperaturskom intervalu od 85 do 175 °C (4,8%). Iznad te temperature evaporacija je vrlo spora (~0,8%, 0,1% min⁻¹) i praktično se ne završava do 254 °C onset, gde dolazi do intenzivne fragmentacije organskog liganda.

Za razliku od kompleksa kobalta(II), na DTG krivi za dehidraciju i deakvataciju kompleksa nikla(II) se vide dva skoro potpuno preklapljena pika, pa se može smatrati da isparavanje vode odvija praktično u jednom koraku (slika 5.47). Ukupno smanjenje mase od 12,3% u intervalu od 100 °C do 140 °C odgovara odlasku adsorptivne vode (~0,5%, do 55 °C) i četiri molekula strukturne vode (11,67%). Anhidrovani kompleks je relativno stabilan i izolovan je pod kvazi-izotermnim uslovima. Razgradnja anhidrovanog kompleksa nikla(II) počinje na 270 °C onset.



Slika 5.47. DTG krive za $[Co(ampf)(H_2O)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**13**) i $[Ni(ampf)(H_2O)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**14**)

S obzirom da nakon isparavanja vode ne nastaje relativno stabilni intermedijer, mehanizam termičke dekompozicije se ne može definisati. Asimetrični DTG pik na 265 °C verovatno odgovara malo bolje razdvojenom DTG „dubleu“ sa maksimumom na 294 °C koji se javlja kod kompleksa Ni(II). U oblasti od 350 do 550 °C brzina razgradnje kompleksa Ni(II) je daleko veća, ali dekompozicija ni jednog ni drugog kompleksa se ne završava do 550 °C.



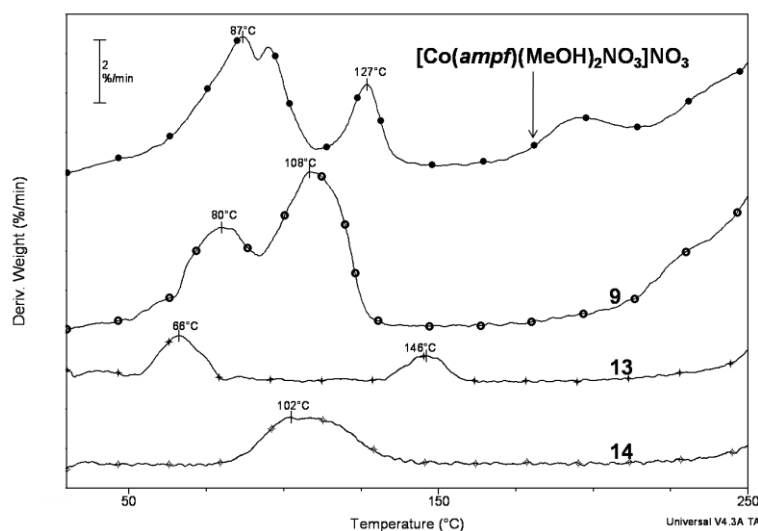
Slika 5.48. DSC krive kompleksa **13** i **14**

Posle endotermne desolvatacije, fragmentaciju organskog liganda u temperaturskoj oblasti od oko 200 do oko 350 °C prate egzotermni efekti (DSC krive, slika 5.48). Toplotni efekat fragmentacije organskog liganda u prisustvu perhlorata ima prilično visoku vrednost (2 kJ g⁻¹ za **13** i 3,4 kJ g⁻¹ za **14**). Na osnovu ovog svojstva kompleksi bi mogli služiti kao energetska materijala. Međutim, brzina oslobađanja toplote je nešto sporija što može ograničiti njihovu praktičnu primenu kao energetske materijale. Iznad 400 °C dekompozicija oba kompleksa teče endotermno.

5. 11. 4. Uticaj centralnog atoma na termičku stabilnost izostrukturalnih kompleksa

Među sintetizovanim jedinjenjima sa *ampf* ligandom postoje dva para izostrukturalnih kompleksa. Centralni atomi su u oba slučaja kobalt(II) i nikel(II). Prvi par čine kompleks $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (**9**) sa analognim ranije opisanim jedinjenjem $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$, dok je drugi par jedinjenja $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**13**) i $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**). Detaljno je analiziran tok evaporacije solventa kod oba izostrukturalna para i utvrđeno je da se mehanizam desolvatacije značajno razlikuje (vidi sliku 5.49), iako je iz literature poznato da mehanizam dekompozicije izostrukturalnih jedinjenja je najčešće vrlo sličan.^{141-142,175-181} Istraživanja, opisana u ovoj disertaciji, su pokazala da se bez obzira na izostrukturalnost, jasne razlike mogu uočiti u mehanizmu dekompozicije. Kod izostrukturalnog para $[\text{Cd}(\text{dpca})_2\text{I}_2$ (**1**) i $[\text{Cd}(\text{dpca})_2\text{Br}_2$ (**2**) različit tok dekompozicije mogao bi se objasniti na osnovu HSAB principa, na osnovu različite „mekoće“ jodidnog i bromidnog jona, koji se vezuju za „meki“ centralni atom kadmijuma različitom jačinom. Međutim, daleko je teže naći razlog za objašnjenje različitog mehanizma desolvatacije

izomorfni i izostrukturini jedinjenja **9** i odgovarajućeg kompleksa kobalta(II)¹⁵⁶ odnosno kompleksa **13** i **14**. Strukturne razlike su suviše male da bi bile razlog za signifikantno različiti tok desolvatacije. Čak i raznovrsni procesi difuzije kod izomorfni jedinjenja bi trebali biti vrlo slični. Stoga najverovatniji razlog za različiti mehanizam desolvatacije u slučaju kompleksa Ni(II) i Co(II) su njihova različita redoks svojstva¹⁷². Drugo objašnjenje za neočekivano termičko ponašanje izomorfni kompleksa može biti različiti mehanizam nastajanja nove čvrste faze i/ili različiti proces formiranja nukleusa.

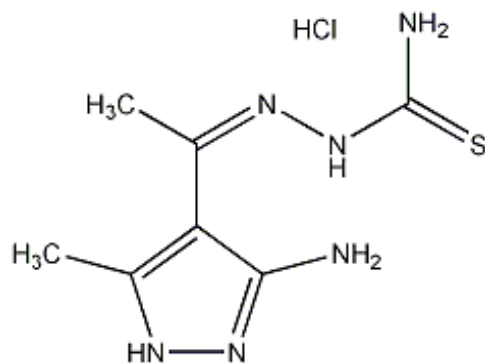


Slika 5.49. DTG krive izostrukturinih parova kompleksa kobalta(II)¹⁵⁶ i **13** i nikla(II) **9** i **14**

Za adekvatno objašnjenje povezanosti strukturalnih karakteristika kompleksa i njihovih termičkih svojstava neophodna su dalja ekperimentalna i teorijska istraživanja sa većim brojem izostrukturalni kompleksa.

5. 12. Planovi i dalje reakcije 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola u cilju dobijanja liganada malih molekularnih masa

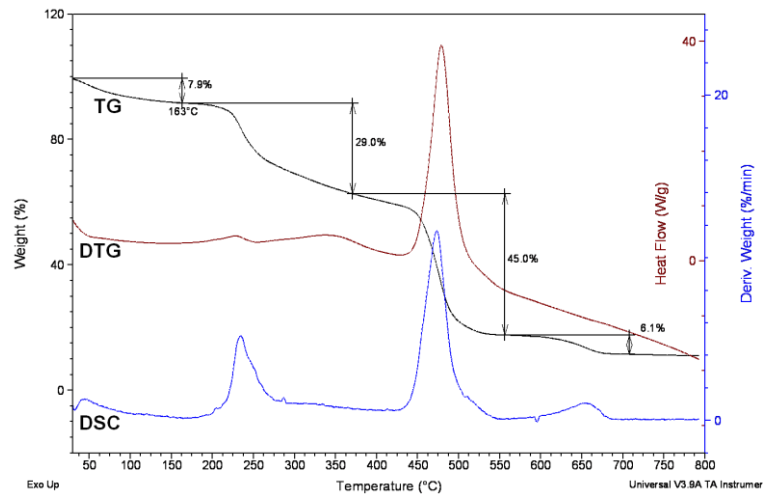
S obzirom da *aamp* ima jedan stereo nezaštićeni karbonilni kiseonik, postoji mogućnost da sa različitim jedinjenjima koja sadrže bar jednu amino grupu, gradi Šifove baze. Od jedinjenja sa kojima je pokušano dobijanje novih Šifovih baza *aamp*-a, jedino je reakcija sa tiosemikarbazid hidrohloridom dala nov derivat. Najverovatnije je nastao tiosemikarbazon 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola (*tsc-aamp*) koji sadrži heteroatome u položajima pogodnim za koordinaciju. Stoga može igrati ulogu tridentatnog NNN ili NNS liganda, a u zavisnosti od centralog atoma dentatnost liganda može biti i manja. Kristalna i molekularna struktura liganda nije određena jer pokušaji za njegovo dobijanje u obliku monokristala do sada nisu bili uspešni. Na osnovu podataka mikroanalize i hemijskih svojstava polaznih komponenti pretpostavljeni sastav liganda je dat sumarnom formulom $C_7H_{13}ClN_6S$, a pretpostavljena struktura je prikazana na slici 5.50.



Slika 5.50. Pretpostavljena struktura tsc-aamp

Novi ligand u reakciji sa bakar(II)-acetatom u metanolu se formira mikrokristalno crno jedinjenje. Za određivanje sastava i strukture jedinjenja za sada su korišćeni samo podaci mikroanalize i termička dekompozicija. Termičko razlaganje kompleksa je praćena u atmosferi vazduha da bi na osnovu mase finalnog proizvoda izračunali molarnu masu kompleksa. Na osnovu poznate molarne mase kompleksa bi se moglo proveriti da li pretpostavljena struktura kompleksa odgovara eksperimentalno nađenim podacima. Naime, u oksidativnoj atmosferi najčešće nastaje oksid, u ovom slučaju bakar(II)-oksid. Na oko 700 °C vrednost DTG krive je 0 što ukazuje na to da je dekompozicija potpuno završena. Uz pretpostavku da je čvrsti ostatak crne boje od 11,5% odgovara CuO, relativna molarna masa desolvatisanog kompleksa bi iznosila oko 600. Promeni mase od 8,4% odgovara relativna molarna masa od 63. To može biti voda (3,5 molekula) ili MeOH (2 molekula), pri čemu je verovatnije nastajanje kristalohidrata, s obzirom na relativno visoku temperaturu desolvatacije. Na osnovu proračuna relativna molarna masa kompleksa sa kristalnim solventom bi iznosio 664.

TG, DTG i DSC krive dekompozicije su prikazane na slici 5.51. Vidi se da je termička dekompozicija kontinualna i počinje već na sobnoj temperaturi evaporacijom solventa koji na osnovu sintetskog postupka može biti metanol ili voda. Do minimuma DTG krive na 163 °C promena mase iznosi 8,4%. Ako se pretpostavi da se kompleks kristališe sa dva molekula rastvarača, ova vrednost je manje od teorijske vrednosti (10,04%, MeOH; 12,31%, H₂O). Manji sadržaj solventa bi se moglo objasniti činjenicom da isparavanje teče već na sobnoj temperaturi. Desolvatisani kompleks nije stabilan i praktično pre nego što se evaporacija rastvarača završi, počinje fragmentacija organskog liganda. Tok termičke dekompozicije je praćen i metodom EGD, propuštanjem gasova kroz zakišljeni rastvor srebrno-nitrata. Utvrđeno je da na oko 250 °C odlazi HCl, koji daje beli talog AgCl. U sledećem koraku javlja se crn talog Ag₂S od razvijenog H₂S. Oba procesa su praćena egzotermnim toplotnim efektom koji se jasno vide na slici 5.51. Iznad 400 °C počinju intenzivni oksidacioni procesi koji vode do potpune razgradnje kompleksa.



Slika 5.51. TG, DTG i DSC krive hloridnog kompleksa bakra(II) sa tsc-aamp

U okviru ekperimentalnih grešaka određivanja metodom TA, rezultati delimično potvrđuju nastajanje bis(ligand) kompleksa, tj. bidentatnu koordinaciju liganda, najverovatnije preko NS atoma. U prisustvu acetata bila bi moguća i deprotonacija liganda i nastajanje neutralnog kompleksa. Međutim EGD analiza dokazuje prisustvo hlorida, na osnovu čega se može pretpostaviti oktaedarsko okruženje centralnog atoma Cu(II). Ipak, za detaljnu analizu strukture su potrebna dodatna merenja kao što je FT-IR spektrometrija, magnetna merenja, merenje molarne provodljivosti i dr. Pored toga, za određivanje kristalne i molekulske strukture kompleksa promenom uslova sinteze treba pokušati sintezu jedinjenja u obliku monokristala.

6. ZAKLJUČAK

Shodno postavljenim ciljevima rada, u ovoj doktorskoj disertaciji su prikazane reakcije prelaznih metala sa 3,5-dimetilpirazol-1-karboksamidinijum nitratom ($dpca \cdot HNO_3$) i 4-acetil-3-amino-5-metilpirazolom ($aamp$) pri različitim reakcionim uslovima. Opisana je reakcija $aamp$ sa trietil-ortoformatom ($teof$) u templatnoj reakciji u prisustvu jona metala. Takođe je prikazana reakcija kondenzacije $aamp$ sa tiosemikarbazidom (tsc) i kompleksiranje dobijenog derivata pirazola sa jonom bakra(II). Dobijeno i okarakterisano je dvanaest novih jedinjenja a karakterizacija dva ranije poznata kompleksa je značajno proširena.

Za sintezu kompleksa halogenida kadmijuma i cink(II)-hlorida sa $dpca \cdot HNO_3$ korišćena je analitička metoda taloženja iz homogene sredine. Naime, primenom ove metode može se kontrolisati brzina nukleacije, a samim tim i veličina kristala. Halogenidi kadmijuma(II) i cink(II)-hlorid su rastvoreni u amonijaku pri čemu nastaju njihovi ammin kompleksi. Koncentracija centralnog atoma je određena konstantama stabilnosti ammin kompleksa i viška amonijaka. Dodatkom liganda $dpca \cdot HNO_3$, amonijak neutrališe katjon $Hdpca^+$. Deprotonacija oslobađa atom azota karboksamidinske grupe za kompleksiranje. U reakciji $dpca$ liganda i slobodnih jona Cd^{2+} , odnosno Zn^{2+} ravnoteža se pomera u pravcu formiranja kompleksa sa $dpca$. Pošto je na početku reakcije koncentracija jona metala kao i koncentracija slobodnog liganda niska, broj kristalizacionih centara je mali. Pri takvim uslovima nastajanje i rast kristala na početku reakcije se odvija sporo i jedinjenja se izdvajaju u obliku monokristala pogodnih za određivanje strukture.

Primenom rentgenostrukturne analize određena je kristalna i molekulska struktura sledećih $dpca$ -kompleksa: $[Cd(dpca)_2I_2]$ (**1**), $[Cd(dpca)_2Br_2]$ (**2**), $[Cd_2(dpca)_4(\mu-Cl)_2](NO_3)_2$ (**3**), $[Zn(dpca)_2Cl]NO_3$ (**4**).

U seriji kompleksnih jedinjenja CdX_2 ($X = Cl, Br, I$) i $ZnCl_2$ sa $dpca$ se može pratiti kako promena tvrdo-mekih svojstava jona odnosno koordinirajućih atoma liganda utiču na strukturu i svojstva nastalih kompleksa. Ligand $dpca$ se u ovim kompleksima koordinira na isti način. Jedinjenja **1** i **2** su izomorfna i izostrukturna. U reakciji $dpca$ i ammin kompleksa $CdCl_2$ nastaje binuklearni kompleks **3** sa dva hlorida u ulozi mosta. Različita struktura hloridnog kompleksa kadmijuma(II) kao i kompleksa cinka(II) (**4**) sa $dpca$ može se objasniti primenom HSAB principa. Rezultati strukturne analize ukazuju na primenljivost HSAB principa prilikom planiranja hemijskih reakcija za dobijanje kompleksa željene strukture.

Svi kompleksi sa $dpca$ su okarakterisani FT-IR spektrima. Asignacija je urađena na osnovu izračunatih spektara. Upoređivanjem eksperimentalno dobijenih spektara sa izračunatima nađeno je dobro slaganje u srednjoj IR oblasti, dok su u dalekoj IR oblasti, odnosno u području M-L vibracija odstupanja su značajnija. Termičke karakteristike ove serije su u skladu sa strukturama jedinjenja. Različiti termički otisak izostrukturnih kompleksa **1** i **2** je najverovatnije posledica različite preferencije meke kiseline Cd(II) prema mekoj jodidnoj odnosno malo tvrđoj bromidnoj bazi. Termičko ponašanje

hloridnog kompleksa kadmijuma(II) (**3**) i kompleksa cinka(II) (**4**), shodno njihovim različitim strukturama, je različito.

Drugu grupu čine kompleksi cinka(II) i žive(II) sa ligandima *aamp* i NCS⁻ koje opisuju formule [Zn(NCS)₂(*aamp*)₂] (**5**) i (*Haamp*)₂[Hg(SCN)₄] (**6**). Kompleks **5** koji je od ranije poznat¹⁰⁷, u ovom radu promenom rastvarača dobijen u obliku monokristala i njegova struktura je određena difrakcijom X-zraka na monokristalu. Strukturne razlike se i kod ovih kompleksa mogu objasniti tvrdo-mekim svojstvima centralnih atoma i ligatora. Naime, Zn(II) sa srednje tvrdim svojstvima veže se sa srednje tvrdim N atomima liganada *aamp* i NCS grupe. U kompleksu žive(II)¹⁰⁸ (**6**) meki Hg(II) se koordinuje sa mekim atomom sumpora SCN grupe formirajući stabilni kompleksni jon [Hg(SCN)₄]²⁻, a protonovani derivat pirazola *Haamp*⁺ igra ulogu kontrajona. Struktura tiocijanato-kompleksa je optimizovana računskim putem. Na osnovu optimizovane strukture izračunati su IR-spektri, pomoću kojih je urađena asignacija traka u eksperimentalnim spektrima. Položaji karakterističnih traka su u skladu sa strukturama, odnosno νC≡N trake se javljaju na nižim frekvencijama u spektru kompleksa **5**, nego u spektru kompleksa **6**. Termička dekompozicija jedinjenja žive(II) počinje na 150 °C odlaskom dva HNCS molekula, pri čemu se najverovatnije formira nestabilni intermedijer, analog kompleksa cinka(II). Razgradnja je kontinualna i završava se bez ostatka na 680 °C.

Da bi bio eliminisan uticaj tragova vode u reakcionoj smeši, ispitano je kako se *aamp* ponaša u prisustvu trietil-ortoformata (*teof*), koji pored uloge dehidratacionog agensa može učestvovati i u formiranju novih liganada. Nađeno je da *teof* pored dehidratacije reakcione sredine, *in situ* povezuje preko CH-grupe dva *aamp* liganda formirajući tridentatni *N,N'*-bis(4-acetil-5-metilpirazol-3-il)formamidin (*ampf*) ligand koji sa CuCl₂ daje deformisani kvadratno-piramidalni kompleks formule [Cu(*ampf*)Cl₂] (**7**). Sa Cu(NO₃)₂ i Ni(NO₃)₂ nastaju oktaedarski kompleksi sličnog sastava ali sa različitim setom liganada: [Cu(*ampf*)MeOH(NO₃)₂]MeOH (**8**) odnosno, [Ni(*ampf*)(MeOH)₂NO₃]NO₃ (**9**). U kompleksu nikla(II) centralni atom pored NNN seta ligatora *ampf* liganda veže jedan nitratni jon i dva molekula metanola u *cis*-položaju, dok se za Cu(II) pored *ampf* koordinuju molekul metanola i dve nitrato grupe zauzimajući *trans*-položaje. Struktura jedinjenja je određena metodom rentgenostrukturne analize. Kompleksi su okarakterisani FT-IR spektrima u kojima je asignacija traka izvršena na osnovu teorijsko izračunatih spektara. Položaji karakterističnih traka organskog liganda su u svim spektrima bliski, a kod M–L vibracija razlike su znatno veće, što je u skladu sa strukturama jedinjenja. Termičkom analizom je utvrđeno da je kompleks **7** stabilan do oko 250 °C jer ne sadrži molekule rastvarača. Dekompozicija solvatnih kompleksa uvek počinje evaporacijom solventa. Kod uzoraka **8** i **9** desolvatacija počinje već na oko 65 °C. Na osnovu termičkih krivi kompleksa nikla(II) (**9**) i izostrukturnog kompleksa kobalta(II)¹⁵⁶ analiziran je mehanizam desolvatacije. Utvrđeno je da iako su kompleksi kobalta(II) i nikla(II) izostrukturni, njihove termičke krive se primetno razlikuju. Veće sličnosti se uočavaju kod desolvatacije jedinjenja bakra(II) (**8**) i nikla(II) (**9**) koji nisu izostrukturni, nego kod izostrukturnih kompleksa kobalta(II) i nikla(II).

Pored detaljne fizičke, hemijske i biološke karakterizacije kompleksa **7**, **8** i **9**, kod kompleksa **8** i **9** ispitane su reakcije izmene nitrato liganada tiocijanatnom grupom. Na taj način su dobijeni kompleksi $[\text{Cu}(\text{ampf})(\text{NCS})(\text{SCN})]\text{SCHN}$ (**10**) i $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**). Reakcija zamene nitratnog jona tiocijanatnim kod kompleksa $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ nije bila uspešna. Za dobijanje tiocijanato kompleksa kobalta(II) je primenjena direktna sinteza koristeći odgovarajuću tiocijanatnu so, $\text{Co}(\text{NCS})_2$, pri čemu se dobija kompleks $[\text{Co}(\text{ampf})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (**12**). Strukture kompleksa **10** i **12** su određene metodom difrakcije X-zraka na monokristalu. Jedinjenje **11** se raspalo prilikom ozračivanja. Strukture jedinjenja **10** i **12** su vrlo interesantne, jer formiranjem SCHNNCHS „štapa“ i SSS veze dolazi do polimerizacije kompleksa **10**. Mada je njegova struktura vrlo neobična, i jedinjenje **10** se dobija reproduktivno. Kompleks **12** je takođe zanimljiv jer se sastoji od dva kompleksna jona kobalta(II) pri čemu je kompleksni katjon je do sada jedino poznato bis(*ampf*) jedinjenje. Zbog složenih struktura jedinjenja **10** i **12**, kao i zbog nedostatka strukturnih parametara za kompleks **11**, IR-spektri ovih kompleksa nisu izračunati. Usled različitih molekulskih struktura, i njihovo termičko ponašanje se razlikuje. Primenom EGD analize je utvrđeno da razgradnja jedinjenja **10** i **12** počinje odlaskom HNCS molekula. Prilikom termičke dekompozicije kompleksa **11** prvo odlazi kristalna voda, a tek onda HNCS.

Reakcijom perhlorata kobalta(II) i nikla(II) i *aamp* u prisustvu *teof* sintetisani su kompleksi $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**13**) i $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**). Ispitivan je uticaj molskog odnosa soli metala i ligand prekursora na ishod reakcije. Nađeno je da se monokristali **13** i **14** dobijaju isključivo kod molskog odnosa $M(\text{ClO}_4)_2/\text{aamp} = 0,8/1$. Kompleksi su izomorfni. Za centralni atom se u oba kompleksa koordinuju, pored *ampf*, tri molekula vode. Jedan molekul H_2O se ugrađuje u kristalnu rešetku kompleksa. Elektroneutralnost jedinjenja obezbeđuju perhloratni joni. Kvantno-hemijskim proračunima strukture su optimizovane. Rezultati optimizacije se slažu sa eksperimentalno određenim strukturnim parametrima. Izračunati su i odgovarajući IR-spektri koji su korišćeni za asignaciju snimljenih spektara. U spektrima su jasno uočljive sličnosti u srednjoj i razlike u dalekoj IR-oblasti.

Upoređivanjem termičkih krivi izostrukturnih kompleksa **13** i **14** uočene su razlike u mehanizmu desolvatacije, slično $\text{Co}(\text{II}) - \text{Ni}(\text{II})$ paru sa nitrato grupama. Za različiti tok desolvatacije kompleksa $\text{Co}(\text{II})$ i $\text{Ni}(\text{II})$ do sada nije nađeno adekvatno objašnjenje. Jedan od mogućih razloga za neobično ponašanje kompleksa prilikom desolvatacije jesu različita redoks svojstva centralnih $\text{Co}(\text{II})$ i $\text{Ni}(\text{II})$ atoma.

Kompleksi sa perhloratnim jonom mogu biti zanimljivi kao energetski materijali. Stoga se u nastavku istraživanja planira određivanje kinetičkih parametara termičke dekompozicije **13** i **14**.

U nastavku istraživanja planira se ispitivanje mogućnosti dobijanja novih potencijalno biološki aktivnih liganada malih molekulskih masa na bazi pirazola, a pre svega, na bazi *aamp*. Do sada je testirana reakcija *aamp* sa tiosemikarbazidom pri čemu se dobija novi ligand, tiosemikarbazon 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola (*tsc-aamp*). U

reakciji novog liganda sa $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dobija se mikrokrystalno jedinjenje koje je u fazi karakterizacije.

7. CONCLUSION

In accordance with the aims of this doctoral thesis, reactions of 3,5-dimethylpyrazole-1-carboxamidinium nitrate (*dpca*·HNO₃) and 4-acetyl-3-amino-5-methylpyrazole (*aamp*) with transition metals under different reaction conditions are presented. The template reaction of *aamp* with triethyl orthoformate (*teof*) in the presence of metal ion is described. Besides, condensation of *aamp* with thiosemicarbazide (*tsc*) and the coordination of its product to copper(II) ion is also described. Twelve new complex compounds are synthesized and fully characterized. The characterization of two other, already known complexes is significantly enriched.

The complexes of cadmium(II) halides and zinc(II) chloride are obtained by precipitation from homogeneous solution. This method is well known in analytical chemistry. By this way the nucleation rate and therefore also the size of the crystals can be controlled. By dissolving of cadmium(II) halides and zinc(II) chloride in ammonia their ammin complexes are forming. The concentration of central atom is determined by the stability constants of corresponding ammin complexes. Ammonia neutralizes *Hdpca*⁺ cation of *dpca*·HNO₃ ligand. The deprotonated nitrogen atom of the carboxamidine group is free for coordination. The reaction of Cd(II) and Zn(II) with the neutral *dpca* shifts the equilibrium toward complex formation. At the beginning of the reaction, due to the low metal ion and neutral ligand concentration, the number of crystallization centers is also low. Under these conditions the crystal formation and its growing is slow and the compounds precipitate in the form of single crystals.

Molecular and crystal structure of *dpca*-complexes, described by formulae [Cd(*dpca*)₂I₂] (**1**), [Cd(*dpca*)₂Br₂] (**2**), [Cd₂(*dpca*)₄(μ-Cl)₂](NO₃)₂ (**3**) and [Zn(*dpca*)₂Cl]NO₃ (**4**) is determined by X-ray diffraction.

In the series of complexes **1-4** the influence of changing in hard-soft properties of metal ions and ligators on the structure and characteristics of compounds can be monitored. Ligand *dpca* is coordinated identically in all four complexes. Compounds **1** and **2** are isostructural and isomorphous. In the reaction of *dpca* and [Cd(NH₃)₆]Cl₂ binuclear complex **3** is formed with two chlorides as bridging atoms. The structural differences between the chlorido complexes of cadmium(II) and zinc(II) can be explained by HSAB principle. The results of structure analysis refer to the applicability of HSAB principle in planning of preparation of complexes with desired structure.

All complexes with *dpca* ligand are characterized by FT-IR spectra. Their assignation is based on computed IR spectra. The experimental and calculated spectra are in good agreement in the middle range, but in far IR range (the range of M-L vibrations) the deviations are more significant. The thermal properties of the complexes in *dpca* series agree with their structures. The different thermal fingerprint of isostructural **1** and **2** is most probable a consequence the different preference of soft Cd(II) acid toward soft iodide and a somewhat harder bromide base. The thermal

behavior of Cd(II) (**3**) and Zn(II) (**4**) chlorido complexes, according to their different structures, is different.

The complexes of zinc(II) and mercury(II) with *aamp* and NCS⁻ ligands, formulae [Zn(NCS)₂(*aamp*)₂] (**5**) and (*Haamp*)₂[Hg(SCN)₄] (**6**) belong to the second group. Compound **5**, already known¹⁰⁷, by solvent change this time is obtained in the form of single crystals and its structure is determined by X-ray diffraction. The differences between the structures of **5** and **6** can be explained also by hard-soft properties of central atom and ligands. Namely, the medium hard Zn(II) bonds to medium hard N atoms of *aamp* and NCS⁻ ligands. In the complex of mercury(II)¹⁰⁸, **6**, the soft Hg(II) atom is bonded to soft sulfur of SCN group forming a stable [Hg(SCN)₄]²⁻ complex ion. The protonated pyrazole derivative, *Haamp*⁺, plays the role of contraion. The structure of thiocyanato complexes is optimized by computation. Their IR spectra are calculated on the basis of optimized structures. The theoretical intensities and wavelengths are used for assignation of the experimental spectra. The positions of characteristic bands are in accordance with the structures. In the spectrum of **5** νC≡N band is observed at lower frequency than the corresponding band in the spectrum of **6**. Thermal decomposition of mercury(II) compound starts at 150 °C with the departure of two HNCS molecules, probably forming an unstable intermediate, analogue of compound **5**. The thermal decomposition is continuous and ends at 680 °C without residue.

In order to eliminate the influence of traces of water in the reaction mixture, the reaction of *aamp* is tested in the presence of triethyl orthoformate (*teof*), too. Namely, *teof* can act either as dehydrating and ligand forming agent. It is found that beside dehydration, *teof* through its CH group is condensing *in situ* two *aamp* molecules resulting in *N,N'*-bis(4-acetyl-5-methylpyrazol-3-yl)formamidine (*ampf*) ligand that with CuCl₂ gives a deformed square-pyramidal compound of [Cu(*ampf*)Cl₂] (**7**). The *ampf* ligand with Cu(NO₃)₂ and Ni(NO₃)₂ forms octahedral complexes of [Cu(*ampf*)MeOH(NO₃)₂]MeOH (**8**) and [Ni(*ampf*)(MeOH)₂NO₃]NO₃ (**9**) with similar composition, but different ligand set. In the complex of nickel(II) the central atom, beside the NNN set of *ampf* ligand, is coordinated to one nitrate ion and two methanol molecules in *cis* positions. Differently, copper(II) beside *ampf* is coordinated to two nitrate ions in *trans* positions and one methanol molecule. The structure of the compounds is determined by single crystal X-ray diffraction. The complexes are characterized by FT-IR spectra. The assignation of IR bands is assisted by computed vibrational modes and frequencies. The position of characteristic bands of organic ligand is similar in all three spectra, but the position of M-L bands, in accordance with their structures, is significantly different. By thermal analysis it was found that compound **7** is stable up to 250 °C, because it does not contain solvent molecules. The decomposition of solvates always begins with solvent evaporation. The desolvation of samples **8** and **9** starts at 65 °C. The desolvation mechanism is analyzed on the basis of thermal curves for isostructural nickel(II)- and cobalt(II)¹⁵⁶ compounds. Despite the isostructurality of Ni(II) and Co(II) complexes, their thermal curves are significantly different. The desolvation of copper(II) (**8**) and nickel(II) (**9**) complexes, which are not

isostructural, is more similar than the desolvation of isostructural compounds of cobalt(II) and nickel(II).

Beside the physical, chemical and biological characterization of complexes **7**, **8** and **9**, nitrate to thiocyanato ligand exchange reactions are also investigated using compounds **8** and **9**. By this way complexes of $[\text{Cu}(\text{ampf})(\text{NCS})(\text{SCN})]\text{SCHN}$ (**10**) and $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) are obtained. The ligand exchange reaction in the case of $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{MeOH})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ complex is not successful. Thiocyanato complex of cobalt(II) is prepared directly, using the corresponding thiocyanate salt, $\text{Co}(\text{NCS})_2$ when $[\text{Co}(\text{ampf})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (**12**) compound is formed. Structure of complexes **10** and **12** is determined by single crystal X-ray diffraction. Compound **11** decomposes during the X-rays exposure. The structure of compounds **10** and **12** is very interesting. Compound **10** is polymerized by forming SCHNNCHS „sticks“ and SSS bonds. Although the structure is really uncommon, its synthesis is also repeatable. The structure of complex **12** is intriguing too, as it is built from two complex ions. This cation is the only known *mer*-bis(*ampf*) compound yet. Because of the complex structure of **10** and **12**, and due to lack of structural parameters of compound **11**, the IR spectra are not computed. Their different structures result in different thermal properties. By EGD analysis it is found, that the decomposition of compounds **10** and **12** begins with evaporation of HNCS molecules. During the thermal decomposition of **11**, water is the first departing molecule which is followed by HNCS evaporation.

By reaction of cobalt(II) and nickel(II) perchlorate with *aamp* and *teof* complexes of $[\text{Co}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**13**) and $[\text{Ni}(\text{ampf})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**14**) are obtained. The influence of metal salts-to-ligand precursor mole ratio on complex formation is investigated. It is observed that single crystals of **13** and **14** can be obtained only with $\text{M}(\text{ClO}_4)_2/\text{aamp}$ 0,8/1 mole ratio. The compounds are isomorphous. Beside *ampf*, to the central atom three water molecules are coordinated. One water molecule is enclathrated in the crystal lattice. The electroneutrality is achieved by the perchlorate counter ions. The structures are optimized by quantum chemical computations. The results agree well with the experimental structural parameters. The corresponding IR spectra are also computed to assist the assignation of recorded FT-IR spectra. Good agreement is observed in the middle range, but in the far IR range the theoretical and the experimental spectra are different.

By comparison of thermal curves of isostructural **13** and **14** complexes differences in desolvation mechanism are observed, similarly to nitrate complexes of Co(II) and Ni(II). For the different desolvation pattern of cobalt(II) and nickel(II) complexes there is no adequate explanation yet. One of the possible reasons for this unexpected phenomenon may be related to the different redox properties of central atoms.

Complexes with perchlorate ions are potential energetic materials. Therefore, in continuation of the research the calculation of kinetic parameters of thermal decomposition of **13** and **14** is planned.

In continuation of the research, the possibility of preparation of potentially biologically active, low molar mass *aamp* pyrazole based ligands is planned. Until now the reaction of *aamp* with thiosemicarbazide is tested. In the reaction of the new ligand

and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a microcrystalline compound is obtained, which characterization is underway.

8. LITERATURA

1. D. R. Lide (Ed.-in-Chief), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84 Edition, 2003-2004, CRC Press, str. 1243
2. K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organska hemija: struktura i funkcija*, 4. izdanje, prevod sa engleskog, Data Status: Nauka, Beograd, 2004
3. S. T. Heller, S. R. Natarajan, *Org. Lett.* 8 (2006) 2675-2678
4. X. Deng, N. S. Mani, *Org. Lett.* 8 (2006) 3505-3508
5. F. Gosselin, P. D. O'Shea, R. A. Webster, R. A. Reamer, R. D. Tillyer, E. J. J. Grabowski, *Synlett* (2006) 3267-3270
6. M. S. M. Ahmed, K. Kobayashi, A. Mori, *Org. Lett.* 7 (2005) 14487-14489
7. R. Martin, M. R. Rivero, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7079-7082
8. N. Nakamichi, Y. Kawashita, M. Hayashi, *Synthesis* (2004) 1015-1020
9. T. Wagner, *Thin Film Science in European White Book On Fundamental Research In Materials Science*, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, 2001.
10. M. Tiitta, L. Niinisto, *Chem. Vap. Deposition* 3 (1997) 167-182
11. C. Yélamos, K. R. Gust, A. G. Baboul, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6451-6462
12. D. Pfeiffer, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2377-2384
13. I. A. Guzei, A. G. Baboul, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3387-3388
14. B. D. Fahlman, *Curr. Org. Chem.* 10 (2006) 1021-1033
15. D. Pfeiffer, B. J. Ximba, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, M. J. Heeg, D. M. Coleman, H. B. Schlegel, T. F. Kuech, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4539-4548
16. J. Hitzbleck, A. Y. O'Brien, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10329-10337
17. A. Singhal, R. Mishra, S. K. Kulshreshtha, Paul V. Bernhardt, Edward R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 1402-1410
18. G. Malandrino, R. Lo Nigro, I. L. Fragalá, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 1138-1142
19. V. Leovac, *Hemijski pregled*, 38 (1997) 137-148
20. C. Cheng, C. Tang, X. X. Ding, X. T. Huang, Z. X. Huang, S. R. Qi, L. Hu, X. Y. Li, *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 626-629
21. Y. Liu, Q. Li, S. Fan, *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 632-635
22. Y. Kashiwada, Y. Furuhashi, *Phys. Status Solidi A* 36 (1976) K29-K31
23. O. M. El-Kadri, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 3902-3911
24. O. M. El-Kadri, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Dalton T.*, 2006, 1943-1953
25. C. L. Dezelah, M. K. Wiedmann, K. Mizohata, R. J. Baird, L. Niinisto, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12370-12371
26. M. B. Saleh, A. A. Abdel Gaber, M. M. R. Khalaf, A. M. Tawfeek, *Anal. Lett.* 39 (2006) 17-31

27. M. B. Saleh, A. A. Abdel Gaber, M. M. R. Khalaf, A. M. Tawfeek, *Sensor. Actuat. B-Chem* 119 (2006) 275–281
28. A. K. Singh, V. Aggarwal, U. P. Singh, S. Mehtab, *Talanta* 77 (2008) 718–726
29. M. Mac, T. Uchacz, T. Wróbel, A. Danel, E. Kulig, *J. Fluoresc.* 20 (2010) 525–532
30. B. Lou, Z. Q. Chen, Z. Q. Bian, C. H. Huang, *New J. Chem.*, 34 (2010) 132–136
31. World Health Organization, *Fifty-third Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Technical Report Series 896*, Geneva, Switzerland, 2000.
32. M. Rezaee, Y. Assadi, M. R. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, *J. Chromatogr. A* 1116 (2006) 1–9
33. P. Liang, H. Sang, *Anal. Biochem.* 380 (2008) 21–25
34. H. Abdolmohammad-Zadeh, E. Ebrahimzadeh, *Cent. Eur. J. Chem.* 8 (2010) 617–625
35. R. Pavithran, M. L. P. Reddy, *Anal. Chim. Acta* 536 (2005) 219–226
36. C. Lin, H. Wang, Y. Wang, Z. Cheng, *Talanta* 81 (2010) 30–36
37. N. Burham, S. A. Azeem, M. F. El-Shahat, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2009) 945–954
38. A. A. Barney, A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Chem. Commun.* (1999) 2379–2380
39. T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 5074–5084
40. C. Ohrenberg, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4276–4283
41. J. Reglinski, M. Garner, I. D. Cassidy, P. A. Slavin, M. D. Spicer, D. R. Armstrong, *Dalton T.* (1999) 2119–2126
42. M. Shu, R. Walz, B. Wu, J. Seebacher, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2502–2511
43. M. M. Ibrahim, G. He, J. Seebacher, B. Benkmil, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 4070–4077
44. M. Ji, B. Benkmil, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3518–3523
45. K. Ruth, S. Tüllmann, H. Vitze, M. Bolte, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem.-Eur. J.* 14 (2008) 6754 – 6770
46. M. Wagner, C. Limberg, B. Ziemer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 3970–3976
47. C. Pérez Olmo, K. Böhmerle, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 1510–1516
48. M. M. Ibrahim, C. Pérez Olmo, T. Tekeste, J. Seebacher, G. He, J. A. Maldonado Calvo, K. Böhmerle, G. Steinfeld, H. Brombacher, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7493–7502
49. A. Rajapakshe, R. A. Snyder, A. V. Astashkin, P. Bernardson, D. J. Evans, C. G. Young, D. H. Evans, J. H. Enemark, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4603–4608
50. R. Hille, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2757–2816
51. U. P. Singh, A. K. Sharma, P. Tyagi, S. Upreti, R. K. Singh, *Polyhedron* 25 (2006) 3628–3638
52. J. S. Rebouças, I. Spasojević, D. H. Tjahjono, A. Richaud, F. Méndez, L. Benov, I. Batinić-Haberle, *Dalton T.* (2008) 1233–1242

53. A. S. Potapov, E. A. Nudnova, G. A. Domina, L. N. Kirpotina, M. T. Quinn, A. I. Khlebnikov, I. A. Schepetkin, *Dalton T.* (2009) 4488–4498
54. I. Schepetkin, A. Potapov, A. Khlebnikov, E. Korotkova, A. Lukina, G. Malovichko, L. Kirpotina, M. T. Quinn, *J. Biol. Inorg. Chem.* 11 (2006) 499–513
55. S. F. Poon, D. J. St. Jean, Jr., P. E. Harrington, C. Henley, J. Davis, S. Morony, F. D. Lott, J. D. Reagan, J. Ying-Lin Lu, Y. Yang, C. Fotsch, *J. Med. Chem.* 52 (2009) 6535–6538
56. S. Ci, T. Ren, Z. Su, *Journal of Molecular Modeling* 13 (2007) 457–464
57. N. Boussalaha, R. Touzanib, I. Bouabdallahb, S. El Kadirib, S. Ghalem, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 306 (2009) 113–117
58. A. Dehestani, A. Wu, R. Hayoun, W. Kaminsky, J. M. Mayer, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4534–4538
59. B. A. Messerle, M. J. Page, P. Turner, *Dalton T.* (2006) 3927–3933
60. M. J. Page, J. Wagler, B. A. Messerle, *Dalton T.* (2009) 7029–7038
61. M. L. Soriano, F. A. Jalón, B. R. Manzano, M. Maestro, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4486–4492
62. G. Albertin, S. Antoniutti, A. Bacchi, M. Bortoluzzi, G. Pelizzi, G. Zanardo, *Organometallics* 25 (2006) 4235–4237
63. G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, S. García-Fontán, G. Zanardo, *Organometallics* 26 (2007) 2918–2930
64. G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, S. García-Fontán, G. Zanardo, *Organometallics* 27 (2008) 2789–2794
65. G. Albertin, S. Antoniutti, A. Bacchi, G. Pelizzi, G. Zanardo, *Organometallics* 27 (2008) 4407–4418
66. G. Albertin, S. Antoniutti, S. Paganelli, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 3142–3148
67. I. Saeed, S. Katao, K. Nomura, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5011–5020
68. J. Zhang, P. Braunstein, T. S. A. Hor, *Organometallics* 27 (2008) 4277–4279
69. G. A. Ardizzoia, S. Cenini, G. La Monica, N. Masciocchi, M. Moret, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1458–1463
70. K. Rangan, M. Fianchini, S. Singh, H.V. R. Dias, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4347–4352
71. G. Saxty, S. J. Woodhead, V. Berdini, T. G. Davies, M. L. Verdonk, P. G. Wyatt, R. G. Boyle, D. Barford, R. Downham, M. D. Garrett, R. A. Carr, *J. Med. Chem.* 50 (2007) 2293–2296
72. K. Yao, Y. Y. Cho, A. M. Bode, A. Vummenthala, J. G. Park, K. Liu, Y. P. Pang, Z. Dong, *FEBS Lett.* 583 (2009) 2208–2212
73. S. Sharma, V. K. Srivastava, A. Kumar, *Eur. J. Med. Chem.* 37 (2002) 689–697
74. B. Maggio, G. Daidone, D. Raffa, S. Plescia, L. Mantione, V. M. Catena Cutuli, N. G. Mangano, A. Caruso, *Eur. J. Med. Chem.* 36 (2001) 737–742
75. E. Bansal, V. K. Srivastava, A. Kumar, *Eur. J. Med. Chem.* 36 (2001) 81–92
76. S. A. M. El-Hawash, E. S. A. M. Badawey, I. M. El-Ashmawey, *Eur. J. Med. Chem.* 41 (2006) 155–165

77. S. Grant, P. Tran, Q. Zhang, A. Zou, D. Dinh, J. Jensen, S. Zhou, X. Kang, J. Zachwieja, J. Lippincott, K. Liu, S. Ludlum Johnson, S. Scales, C. Yin, S. Nukui, C. Stoner, G. Prasanna, J. Lafontaine, P. Wells, H. Li, *Eur. J. Pharmacol* 627 (2010) 16–25
78. M. Karima, A. Kantarci, T. Ohira, H. Hasturk, V. L. Jones, B-H. Nam, A. Malabanan, P. C. Trackman, J. A. Badwey, T. E. Van Dyke, *J. Leukocyte Biol.* 78 (2005) 862–870
79. M. P. DeNinno, M. Andrews, A. S. Bell, Y. Chen, C. Eller-Zarbo, N. Eshelby, J. B. Etienne, D. E. Moore, M. J. Palmer, M. S. Visser, L. J. Yu, W. J. Zavadoski, E. M. Gibbs, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 19 (2009) 2537–2541
80. F. J. van der Staay, K. Rutten, L. Bärfaker, J. DeVry, C. Erb, H. Heckroth, D. Karthaus, A. Tersteegen, M. van Kampen, A. Blokland, J. Prickaerts, K. G. Reymann, U. H. Schröder, M. Hendrix, *Neuropharmacology* 55 (2008) 908–918
81. H. Wang, X. Luo, M. Ye, J. Hou, H. Robinson, H. Ke, *J. Med. Chem.* 53 (2010) 1726–1731
82. U. N. Tripathi, G. Venubabu, M. Safi Ahmad, S. S. Rao Kolisetty, A. K. Srivastava, *Appl. Organomet. Chem.* 20 (2006) 669–676
83. U. N. Tripathi, M. Safi Ahmadz, G. Venubabuz, P. Ramakrishna, *J. Coord. Chem.* 60 (2007) 1777–1788
84. U. N. Tripathi, M. Safi Ahmadz, G. Venubabuz, P. Ramakrishna, *J. Coord. Chem.* 60 (2007) 1709–1720
85. B. Bauer-Siebenlist, S. Dechert, F. Meyer, *Chem– Eur. J.* 11 (2005) 5343 – 5352
86. E. Wong, C. M. Giandomenico, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2451–2466
87. M. J. Clarke, F. Zhu, D. R. Frasca, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2511–2533
88. T. V. Segapelo, I. A. Guzei, L. C. Spencer, W. E. Van Zyl, J. Darkwa, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 3314–3324
89. K. Sakai, Y. Tomita, T. Ue, K. Goshima, M. Ohminato, T. Tsubomura, K. Matsumoto, K. Ohmura, K. Kawakami, *Inorg. Chim. Acta* 297 (2000) 64–71
90. F. P. Pruchnik, P. Jakimowicz, Z. Ciunik, J. Zakrzewska-Czerwińska, A. Opolski, J. Wietrzyk, E. Wojdat, *Inorg. Chim. Acta* 334 (2002) 59–66
91. I. Kostova, G. Momekov, *Eur. J. Med. Chem.* 41 (2006) 717–726
92. Z. K. Wen, H. B. Song, M. Du, Y. P. Zhai, L. F. Tang, *Appl. Organomet. Chem.* 19 (2005) 1055–1059
93. Y. Zhang, L. Zhang, L. Liu, J. Guo, D. Wu, G. Xu, X. Wang, D. Jia, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 289–293
94. S. Dutta, S. Padhye, F. Ahmed, F. Sarkar, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 3617–3624
95. S. A. F. Rostom, M. A. Shalaby, M. A. El-Demellawy, *Eur. J. Med. Chem.* 38 (2003) 959–974
96. S. A. F. Rostom, *Bioorg. Med. Chem.* 14 (2006) 6475–6485
97. M. Labbozzetta, R. Baruchello, P. Marchetti, M. C. Gueli, P. Poma, M. Notarbartolo, D. Simoni, N. D’Alessandro, *Chem.-Biol. Interact.* 181 (2009) 29–36
98. C. Lamberth, *Heterocycles* 71 (2007) 1467–1502
99. K. Grossmann, T. Ehrhardt, *Pest Manag. Sci.*, 63 (2007) 429–439
100. H. B. Li, Y. Q. Zhu, X. W. Song, F. Z. Hu, B. Liu, Y. H. Li, Z. X. Niu, P. Liu, Z. H. Wang, H. B. Song, X. M. Zou, H. Z. Yang, *J. Agr. Food Chem.* 56 (2008) 9535–9542

101. W. Zheng, S. R. Yates, S. K. Papiernik, *J. Agr. Food Chem.* 56 (2008) 7367–7372
102. G. A. Carter, J. L. Huppertz, R. L. Wain, *Ann. Appl. Biol.* 84 (1976) 333–342
103. H. Q. Wang, W. P. Zhou, Y. Y. Wang, C. R. Lin, *J. Agr. Food Chem.* 56 (2008) 7321–7325
104. S. Chandra, D. Jain, A. K. Sharma, P. Sharma, *Molecules* 14 (2009) 174–190
105. D. X. Jiang, X. L. Lu, S. Hu, X. B. Zhang, H. H. Xu, *Pestic. Biochem. Phys.* 95 (2009) 126–130
106. A. Hergold-Brundić, B. Kaitner, B. Kamenar, V. M. Leovac, E. Z. Ivegeš, N. Juranić, *Inorg. Chim. Acta* 188 (1991) 151–158
107. K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, Ž. K. Jaćimović, V. I. Češljević, A. Kovács, G. Pokol, S. Gál, *J. Therm. Anal. Calorim.* 63 (2001) 723–732
108. Ž. K. Jaćimović, *Sinteze i strukture kompleksa Zn(II), Cd(II), Hg(II) i Cu(II) sa nekim di- i trisupstituisanim derivatima pirazola*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad, 1998., str. 87
109. W. J. Geary, *Coordin. Chem. Rev.* 7 (1971) 81–122
110. A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* 27 (1994) 435–436
111. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 Program for the Refinement of Crystal Structures*, 1997 (University of Göttingen: Göttingen, Germany).
112. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 466–470
113. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652
114. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785–789
115. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270–283
116. A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.*, 208 (1993) 111–114
117. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr, 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, V. Bakken, 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* (2004) (Gaussian, Inc.: Wallingford, CT).

118. 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09* (2009) (Gaussian, Inc.: Wallingford CT).
119. G. J. Southan, D. Gauld, A. Lubeskie, B. Zingarelli, S. Cuzzocrea, A. L. Salzman, C. Szabó, D. J. Wolff, *Biochem. Pharmacol.* 54 (1997) 409-417
120. Y. Lee, P. Martásek, L. J. Roman, R. B. Silverman, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 10 (2000) 2771-2774
121. A. G. Miller, S. J. Meade, J. A. Gerrard, *Bioorgan. Med. Chem.* 11 (2003) 843-852
122. A. B. Khudoyarov, F. F. Mirdzhalalov, Kh. T. Sharipov, S. P. Khudaiberdyeva, *Uzb. Khim. Z.* (1995) 5-7
123. B. Holló, Z. D. Tomić, P. Pogány, A. Kovács, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, *Polyhedron* 28 (2009) 3881-3889
124. T. Barszcz, J. Glowiak, K. Jezierska, K. Kurdziel, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 1056-1058
125. T. Barszcz, J. Glowiak, A. Jezierska, A. Tomkiewicz, *Polyhedron* 23 (2004) 1309-1316
126. K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, V. I. Češljević, A. Kovács, G. Pokol, Gy. Argay, A. Kálmán, G. A. Bogdanović, Ž. K. Jaćimović, A. Spasojević-de Birè, *Inorg. Chim. Acta* 353 (2003) 253-262
127. K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, B. Holló, Z. D. Tomić, nepublikovani kristalografski rezultati
128. Ž. K. Jaćimović, V. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, J. A. K. Howard, I. Radosavljević Evans, *Acta Crystallogr. C*, 3C60 (2004) m467-m470
129. A. Kovács, K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, Z. D. Tomić, Gy. Pokol, *J. Organomet. Chem.*, 692 (2007) 2582-2592
130. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, hrvatski prevod 6. izdanja, Školska Knjiga, Zagreb 1992
131. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533-3539
132. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1999, 598-612
133. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, prevod 2. izdanja, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest, 1999, 1653-1668
134. R. X. Yao, Z. M. Hao, C. H. Guo, X. M. Zhang, *CrystEngComm* 12 (2010) 4416-4423

135. T. G. Roya, S. K. S. Hazaria, K. K. Baruaa, N. Anwarb, J. Zukerman-Schpectorc, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.* 24 (2010) 878–887
136. K. Das, T. N. Mandal, S. Roy, S. Gupta, A. K. Barik, P. Mitra, A. L. Rheingold, S. K. Kar, *Polyhedron* 29 (2010) 2892–2899
137. I. Radosavljević Evans, K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, *Acta Crystallogr. E* 61 (2005) m641-m643
138. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751-767, tabela se može naći i na web adresi <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php>
139. Y. Iwadate, J. Mochinaga, K. Kawamura, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3708-3712
140. S. Gál, J. Madarász, E. Forizs, I. Labádi, V. Izvekov. G. Pokol, *J. Therm. Anal. Calorim.* 53 (1998) 343–354
141. W. Ferenc, B. Cristóvão, J. Sarzyński, *J. Therm. Anal. Calorim.* 86 (2006) 783–789
142. Z. Rzączyńska, M. Woźniak, W. Wołodkiewicz, A. Ostasz, S. Pikus, *J. Therm. Anal. Calorim.* 88 (2007) 871–876
143. S. A. Gromilov, E. A. Shusharina, P. E. Plyusnin, S. P. Khrenenko, *J. Struct. Chem.* 51 (2010) 773-777
144. R. Łyszczek, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1736–1739
145. X. Q. Wang, L. Y. Zhu, J. D. Fan, W. T. Yu, G. Yu, D. Xu, *J. Chem. Crystallogr.* 40 (2010) 93-99
146. K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, Ž. K. Jaćimović, V. I. Češljević, A. Kovács, G. Pokol, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 66 (2001) 573-581
147. K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, Ž. K. Jaćimović, G. Pokol, *J. Therm. Anal. Calorim.* 74 (2003) 943–952
148. M. de F.V. de Moura, Ó. A. de Oliveira, R. F. de Farias, *Thermochim. Acta* 405 (2003) 219–224
149. M. Arshad, A. H. Qureshi, S. Rehman, K. Masud, *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (2007) 561–566
150. V. M. Leovac, Z. D. Tomić, K. Mészáros Szécsényi, L. S. Jovanović, M. D. Joksović, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1281-1293
151. V. Yu. Kukushkin, E. A. Aleksandrova, V. M. Leovac, E. Z. Ivegeš, V. K. Belsky, V. M. Konovalov, *Polyhedron* 11 (1992) 2691-2696
152. B. Holló, V. M. Leovac, P. Bombicz, A. Kovács, Lj. S. Jovanović, G. Bogdanović, V. Kojić, V. Divjaković, M. D. Joksović, K. Mészáros Szécsényi, *Aust. J. Chem.*, 63 (2010) 1557–1564
153. Ž. K. Jaćimović, G. A. Bogdanović, B. Holló, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, *J. Serb. Chem. Soc.* 74 (2009) 1259–1271
154. S. R. Lukić, V. M. Leovac, A. F. Petrović, S. J. Skuban, V. I. Češljević, M. M. Garić, *Syn. React. Inorg. Met.* 32 (2002) 873-884
155. Z. D. Tomić, Ž. K. Jaćimović, V. M. Leovac, V. I. Češljević, *Acta Crystallogr. C*56 (2000) 777-779
156. V. M. Leovac, Z. D. Tomić, A. Kovács, M. D. Joksović, Lj. S. Jovanović, K. Mészáros Szécsényi, *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 77-86

157. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Sixth edition, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, 120-126
158. W. K. Li, G. D. Zhou, T. C. W. Mak, *Advanced Structural Inorganic Chemistry*, IUCr Texts on Crystallography 10, 1. izdanje, Oxford University Press, Oxford, 2008, 403-411
159. G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 279 (1964) 98-110
160. A. B. Neiding, *Fizicheskaia Khimiia, Magnetokhimiia, Vsesoyuznyi Institut Nauchnoi i Tekhnicheskoi Informatsii, Moskva* (1970), str. 119-245
161. B. Holló, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, V. Divjaković, nepublikovani kristalografski rezultati
162. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, prevod 2. izdanja, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest, 1999, 891-900
163. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, prevod 2. izdanja, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest, 1999, 1580-1586
164. V. M. Leovac, V. Divjaković, R. Fazlić, P. Engel, *Transit. Metal Chem.* 14 (1989) 139-142
165. M. B. Talawar, A. P. Agrawal, J. S. Chhabra, S. N. Asthana, *J. Hazard. Mater.* A113 (2004) 57-65
166. A. Yu. Zhilin, M. A. Ilyushin, I. V. Tselinskii, Yu. A. Nikitina, A. S. Kozlov, and I. V. Shugalei, *Russ. J. Appl. Chem.* 78 (2005) 188-192
167. T. M. Klapötke, C. M. Sabaté, J. Stierstorfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 1867-1874
168. M. Đaković, M. Došen, Z. Popović, *J. Chem. Crystallogr.* 41 (2011) 180-185
169. B. K. Tripuramallu, R. Kishore, S. K. Das, *Polyhedron* 29 (2010) 2985-2990
170. Q. P. Lin, J. Zhang, X. Y. Cao, Y. G. Yao, Z. J. Li, L. Zhang, Z. F. Zhou, *CrystEngComm* 12 (2010) 2938-2942
171. B. Holló, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, V. Divjaković, nepublikovani kristalografski rezultati
172. <http://webbook.nist.gov/chemistry>, 2011
173. B. Donkova, B. Kotzeva, P. Vasileva, D. Mehandjiev, *Thermochim. Acta*, 481 (2009) 12-19
174. J. Paulik, F. Paulik, *Comprehensive Analytical Chemistry, Thermal Analysis* (Vol. 12) Elsevier (W. W. Wendlandt, Adv. Ed.), 1981, str. 55-67
175. J. Rogan, D. Poleti, *Thermochim. Acta*, 413 (2004) 227-234
176. D. Czakis-Sulikowska, J. Radwańska-Doczekalska, A. Czilkowska, J. Gołuchowska, *J. Therm. Anal. Calorim.* 78 (2004) 501-511
177. T. Premkumar, S. Govindarajan, *J. Therm. Anal. Calorim.* 79 (2005) 115-121
178. T. Premkumar, S. Govindarajan, *J. Therm. Anal. Calorim.* 84 (2006) 395-399
179. O. Z. Yeşiel, H. Ölmez, H. İçbudak, *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (2007) 555-559

SPISAK SKRAĆENICA

<i>dpca</i>	3,5-dimetilpirazol-1-karboksamidin
<i>aamp</i>	4-acetil-3-amino-5-metilpirazol
<i>ampf</i>	<i>N,N'</i> -bis(4-acetil-5-metilpirazol-3-il)formamidin
<i>tsc-aamp</i>	tiosemikarbazon 4-acetil-3-amino-5-metilpirazola
<i>teof</i>	trietil-ortoformat, (CH(OC ₂ H ₅)) ₃
<i>dmf</i>	dimetilformamid
<i>dmsO</i>	dimetilsulfoksid
EtOH	etanol
MeOH	methanol
DFT	Density Functional Theory
TG	termogravimetrija
DTG	derivativna termogravimetrija
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
EGD	Evolved Gas Detection (detekcija oslobođenih gasova)

PRILOG 1

Kristalografski podaci, dužine odabranih veza i odabrani uglovi jedinjenja

Tabela P1.1. Kristalografski podaci liganda *dpca*·HNO₃ i kompleksa nekih prelaznih metala sa ovim ligandom

Jedinjenje	1	2	3	4	<i>dpca</i>·HNO₃
Empirijska formula	Cd C ₁₂ H ₂₀ N ₈ I ₂	Cd C ₁₂ H ₂₀ N ₈ Br ₂	Cd ₂ C ₂₄ H ₄₀ N ₁₆ Cl ₂ (NO ₃) ₂	Zn C ₁₂ H ₂₀ N ₈ Cl (NO ₃)	C ₆ H ₁₁ N ₄ NO ₃
Molekulska masa	642,56	548,58	972,46	439,21	201,20
Kristalni sistem	Monoklinični	Monoklinični	Triklinični	Triklinični	Monoklinični
Prostorna grupa	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P-1	P-1	I2/a
<i>a</i> (Å)	8,4699(4)	8,4019(3)	8,6447(3)	11,248(3)	16,150(2)
<i>b</i> (Å)	12,3845(5)	12,0321(5)	9,3781(4)	12,714(4)	7,0922(9)
<i>c</i> (Å)	18,9335(7)	18,5989(8)	12,8373(5)	13,612(4)	17,348(2)
α (°)	90	90	81,306(4)	70,237(9)	90
β (°)	100,615(4)	101,134(4)	76,821(3)	85,22(1)	110,84(1)
γ (°)	90	90	88,699(3)	86,187(9)	90
<i>V</i> (Å ³)	1952,1(1)	1844,8(1)	1001,60(7)	1824,1(9)	1857,0(4)
<i>Z</i>	4	4	1	4	8

Tabela P1.2. Kristalografski podaci strukture kompleksa Zn(II) i Hg(II) sa ligandom *aamp*¹⁵

Jedinjenje	5	6
Emp. formula	Zn C ₁₄ H ₁₈ N ₈ O ₂ S ₂	Hg C ₁₆ H ₂₀ N ₁₀ O ₂ S ₄
Molekulska masa	459,85	713,26
Kristalni sistem	Triklinični	Monoklinični
Prostorna grupa	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8,3466(4)	10,055(2)
<i>b</i> (Å)	10,8641(5)	10,379(3)
<i>c</i> (Å)	12,4718(5)	24,442(4)
α (°)	74,927(4)	90
β (°)	88,563(4)	92,49(2)
γ (°)	68,802(4)	90
<i>V</i> (Å ³)	1015,13(8)	2548,4(10)
<i>Z</i>	2	4

Tabela P1.3. Kristalografski podaci kompleksa Cu(II) i Ni(II) sa ligandom *ampf*¹⁶

Jedinjenje	7	8	9
Empirijska formula	[Cu C ₁₃ H ₁₅ N ₆ O ₂ Cl ₂]	[Cu C ₁₄ H ₂₀ N ₈ O ₉]CH ₃ OH	[Ni C ₁₅ H ₂₄ N ₇ O ₇]NO ₃
Molekulska masa	422,76	539,96	535,13
Kristalni sistem	Monoklinični	Triklinični	Triklinični
Prostorna grupa	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	15,9960(1)	9,6541(4)	7,6623(3)
<i>b</i> (Å)	6,866(5)	11,0310(4)	10,6179(4)
<i>c</i> (Å)	16,7020(1)	11,3691(5)	14,7531(4)
α (°)	90	78,207(3)	96,271(3)
β (°)	115,284(2)	75,386(3)	102,091(3)
γ (°)	90	87,216(3)	103,385(3)
<i>V</i> (Å ³)	1658,6(1)	1146,84(8)	1125,97(7)
<i>Z</i>	4	2	2

¹⁵ *aamp* je 4-acetil-3-amino-5-metilpirazol¹⁶ *ampf* je N,N'-bis(4-acetil-5-metilpirazol-3-il)formamidin

Tabela P1.4. Kristalografski podaci kompleksa druge serije sa ligandom *ampf*

Jedinjenje	10	12
Empirijska formula	[CuC ₁₅ H ₁₆ N ₉ O ₂ S ₃]	[CoC ₂₆ H ₃₂ N ₁₂ O ₄][Co(NCS) ₄]
Molekulska masa	514,10	926,82
Kristalni sistem	Triklinični	Monoklinični
Prostorna grupa	P -1	P 21/c
<i>a</i> (Å)	8,149(5)	12,402(5)
<i>b</i> (Å)	10,815(5)	23,454(5)
<i>c</i> (Å)	12,492(5)	14,324(5)
α (°)	73,057(5)	90
β (°)	87,908(5)	103,869(5)
γ (°)	79,863(5)	90
<i>V</i> (Å ³)	1036,58	4045,05
<i>Z</i>	2	4

Tabela P1.5. Kristalografski podaci izomorfni kompleksa treće serije sa ligandom *ampf*

Jedinjenje	13	14
Empirijska formula	[CoC ₁₃ H ₂₂ N ₆ O ₅](ClO ₄) ₂ H ₂ O	[NiC ₁₃ H ₂₂ N ₆ O ₅](ClO ₄) ₂ H ₂ O
Molekulska masa	618,21	617,99
Kristalni sistem	Monoklinični	Monoklinični
Prostorna grupa	P 21/c	P 21/c
<i>a</i> (Å)	14,907(5)	14,888(5)
<i>b</i> (Å)	13,498(5)	13,508(5)
<i>c</i> (Å)	13,176(5)	13,086(5)
β (°)	110,338(5)	110,295(5)
<i>V</i> (Å ³)	2485,92	2468,31
<i>Z</i>	4	4

Tabela P1.6. Dužine odabranih veza (Å) u kompleksima **1** i **2**

1		2	
Cd1-I2	3,1353(7)	Cd1-Br1	2,8559(9)
Cd1-I1	3,0115(7)	Cd1-Br2	2,944(1)
Cd1-N3A	2,286(5)	Cd1-N3	2,268(5)
Cd1-N2A	2,318(6)	Cd1-N2	2,309(6)
Cd1-N2	2,324(6)	N3-C1	1,265(8)
Cd1-N3	2,296(5)	C1-N1	1,422(9)
N2-N1	1,359(7)	N1-N2	1,381(8)
C1-N3	1,270(9)	N2-C3	1,29(1)
N1-C1	1,428(9)	C3-C4	1,41(1)
C1-N4	1,314(9)	C4-C5	1,33(1)
N1-C5	1,393(9)	C5-N1	1,38(1)
C5-C4	1,35(1)	C5-C6	1,48(1)
C4-C3	1,42(1)	C3-C2	1,50(1)
C3-N2	1,32(1)	C1-N4	1,351(9)
C3-C2	1,47(1)	Cd1-N3A	2,281(6)
N3A-C010	1,262(9)	Cd1-N2A	2,314(6)
C010-N1A	1,419(8)	N2A-N1A	1,357(7)
N1A-N2A	1,368(7)	N1A-C1A	1,423(8)
		C1A-N3A	1,255(9)
		C1A-N4A	1,342(8)
		N2A-C3A	1,30(1)

U strukturi kompleksa **1** i **2** se pojavljuje 3D mreža vodoničnih veza. Dužine veza se kreću u intervalu 3,742-3,906 Å i 3,513-3,740 Å, redom za komplekse **1** i **2**. Donorni su atomi azota u oba slučaja, dok akceptori vodonika su jodido, odnosno bromido ligand.

Tabela P1.7. Dužine odabranih veza (Å) u kompleksima **3** i **4**

3		4	
Cd1-N3A	2,242(2)	N2B-Zn2	2,184(3)
Cd1-N2A	2,442(2)	N3B-Zn2	1,994(3)
Cd1-N2	2,422(2)	Zn2-N2C	2,180(3)
Cd1-N3	2,238(2)	Zn2-N3C	2,001(3)
Cd1-Cl1	2,6214(6)	Zn2-Cl2	2,312(1)
Cd1-Cl1	2,6279(7)	N2C-C3C	1,318(6)
N3A-C1A	1,280(3)	N1C-C5C	1,379(6)
C1A-N1A	1,410(3)	C3C-C4C	1,401(6)
N1A-N2A	1,365(3)	C4C-C5C	1,360(6)
N2A-C3A	1,326(3)	N1C-C1C	1,413(5)
C3A-C4A	1,395(4)	N1C-N2C	1,381(5)
C4A-C5A	1,349(4)	C1C-N3C	1,290(6)
C5A-N1A	1,371(3)	C1C-N4C	1,329(5)
C1A-N4A	1,338(2)	C3C-C2C	1,490(6)
C5A-C6A	1,490(4)	C5C-C6C	1,478(7)
C3A-C2A	1,495(4)	N3B-C1B	1,278(6)
Cl1-Cd1	2,628(1)	N1B-N2B	1,386(5)
Cl1-Cd1	2,621(1)	N1B-C5B	1,373(6)
N3-C1	1,267(2)	C5B-C6B	1,482(6)
C1-N1	1,415(3)	C5B-C4B	1,363(5)
N1-N2	1,368(2)	C4B-C3B	1,391(7)
		C3B-N2B	1,327(5)
		C3B-C2B	1,489(6)
		C1B-N4B	1,340(5)

U strukturi kompleksa **3** i **4** se pojavljuje mreža vodoničnih veza koja stabilizuje strukturu povežući molekule u nizu. Dužine veza se kreću u intervalu 2,959-3,060 Å, odnosno 2,888-2,948 Å. Donori su atomi azota liganda, dok akceptori vodonika su nitratni joni kod oba kompleksa.

Tabela P1.8. Odabrani uglovi ($^{\circ}$) u kompleksima **1**, **2**, **3** i **4**

1		2		3		4	
I1-Cd1-I2	178,67(2)	Br1-Cd1-Br2	178,07(3)	N2-Cd1-N2A	86,76(6)	Cl2-Zn2-N2B	99,66(8)
N2A-Cd1-N2	174,0(2)	N2A-Cd1-N2	174,5(2)	N3-Cd1-N3A	166,62(7)	Cl2-Zn2-N3B	109,0(1)
N3A-Cd1-N3	174,3(2)	N3A-Cd1-N3	175,3(2)	N2A-Cd1-N3A	69,92(6)	Cl2-Zn2-N2C	97,41(9)
N2-Cd1-N3	70,8(2)	N2-Cd1-N3	70,7(2)	N2A-Cd1-N3	99,24(6)	Cl2-Zn2-N3C	120,5(1)
N3A-Cd1-N2A	69,7(2)	N3A-Cd1-N2A	70,6(2)	N3-Cd1-N2	68,08(6)	N3B-Zn2-N3C	130,5(1)
N3A-Cd1-N2	113,2(2)	N3A-Cd1-N2	105,7(2)	N3-Cd1-Cl1	90,23(5)	N3B-Zn2-N2B	76,3(1)
N2A-Cd1-N3	106,0(2)	N2A-Cd1-N3	112,7(2)	N3A-Cd1-Cl1	98,43(5)	N2B-Zn2-N3C	96,0(1)
I2-Cd1-N3	82,5(1)	Cd1-N2-N1	113,6(4)	N3A-Cd1-N2	102,63(6)	N3C-Zn2-N2C	76,2(1)
I2-Cd1-N2	86,5(1)	N2-N1-C1	116,3(5)	Cl1-Cd1-Cl1	86,74(2)	Zn2-N2C-N1C	111,1(2)
I2-Cd1-N3A	93,4(1)	N1-C1-N3	117,8(5)	Cd1-Cl1-Cd1	93,26(2)	N2C-N1C-C1C	115,4(3)
I2-Cd1-N2A	88,1(1)	C1-N3-Cd1	116,8(4)	Cd1-Cl1-Cd1	93,26(2)	N1C-C1C-N3C	116,2(3)
Cd1-N3-C1	116,6(4)	C3-N2-N1	106,8(5)	Cd1-N3A-C1A	120,0(1)	C1C-N3C-Zn2	120,1(3)
N3-C1-N1	116,7(6)	N2-N1-C5	108,9(5)	N3A-C1A-N1A	116,9(2)	N3C-C1C-N4C	126,1(4)
C1-N1-N2	118,1(5)	N3-C1-N4	128,0(6)	C1A-N1A-N2A	116,8(2)	N2B-Zn2-N2C	162,9(1)
N1-N2-Cd1	113,2(4)	N3A-C1A-N4A	127,5(6)	N1A-N2A-Cd1	108,7(1)		
C3-N2-N1	106,2(5)			N3A-C1A-N4A	127,5(2)		
N2-N1-C5	111,0(5)			N2A-Cd1-Cl1	159,18(5)		
N3-C1-N4	126,6(6)			N2-Cd1-Cl1	158,25(4)		

Tabela P1.9. Dužine (Å) odabranih veza u kompleksima **5** i **6**

5		6	
Zn-N4A	1,942(2)	Hg-S1B	2,534(3)
C7A-N4A	1,152(3)	Hg-S1A	2,539(2)
C7A-S1A	1,603(3)	Hg-S1B	2,534(3)
Zn-N4B	1,954(2)	Hg-S1A	2,539(2)
N4B-C7B	1,143(3)	S1A-C7A	1,639(5)
C7B-S1B	1,608(2)	C7A-N4A	1,149(7)
Zn-N2A	2,012(1)	S1B-C7B	1,621(5)
N2A-N3A	1,374(2)	C7B-N4B	1,122(7)
N3A-C5A	1,313(2)	S1B-C7B	1,621(5)
C5A-C3A	1,403(3)	C7B-N4B	1,122(7)
C3A-C4A	1,414(3)	S1A-C7A	1,639(5)
C4A-N1A	1,350(3)	C7A-N4A	1,149(7)
C4A-N2A	1,334(2)	N4A-N2	2,847(7)
C3A-C2A	1,446(2)	N4B-N1	2,856(7)
C2A-O1A	1,233(3)	N1-C4	1,332(6)
C2A-C1A	1,486(3)	C4-N2	1,339(6)
C5A-C6A	1,489(3)	N2-N3	1,349(6)
Zn-N2B	2,008(2)	N3-C5	1,324(6)
N2B-N3B	1,379(2)	C5-C3	1,412(6)
N3B-C5B	1,313(3)	C3-C4	1,405(6)
C5B-C3B	1,398(2)	C3-C2	1,452(6)
C3B-C4B	1,419(3)	C2-H1E	2,024(4)
C4B-N2B	1,343(2)	C5-H6C	2,022(5)
C4B-N1B	1,339(2)	N4A-N2	2,847(7)
C5B-C6B	1,491(3)	N4B-N1	2,856(7)
C3B-C2B	1,438(3)	N2-C4	1,339(6)
C2B-C1B	1,488(4)	C4-N1	1,332(6)
C2B-O1B	1,228(2)	C4-C3	1,405(6)
		C3-C5	1,412(6)
		C5-N3	1,324(6)
		N3-N2	1,349(6)
		C3-C2	1,452(6)
		C2-O1	1,233(5)
		C5-C6	1,489(8)
		C2-C1	1,489(7)

Kristalna struktura jedinjenja **5** je stabilizovana inter- i intramolekulskim vodoničnim vezama čije dužine se kreću u intervalu 2,714-2,801 Å. Preko ovih veza se formiraju supramolekulski lanci. Struktura kompleksa **6** je stabilizovana 1D mrežom vodoničnih veza i molekuli su u kristalu raspoređeni u slojeve. Dužine veza se kreću u intervalu 2,750-2,856 Å. Donori su atomi azota, a akceptori vodonika su atomi kiseonika (**5** i **6**) i atomi azota koordinovane SCN grupe (**6**).

Tabela P1.10. Odabrani uglovi (°) u kompleksima 5 i 6

5		6	
N2B-Zn-N2A	106,81(6)	S1B-Hg-S1B	114,73(9)
N4A-Zn-N4B	114,08(9)	S1A-Hg-S1A	102,31(5)
N4A-Zn-N2A	104,58(8)	S1B-Hg-S1A	108,01(7)
N2A-Zn-N4B	110,51(8)	S1A-Hg-S1B	111,55(7)
N4B-Zn-N2B	109,06(8)	S1B-Hg-S1A	108,01(7)
N2B-Zn-N4A	111,49(8)	S1A-Hg-S1B	111,55(7)
N4A-C7A-S1A	179,4(2)	Hg-S1B-C7B	95,8(2)
N4B-C7B-S1B	177,3(2)	Hg-S1A-C7A	105,2(2)
C4A-N2A-N3A	104,4(1)	Hg-S1B-C7B	95,8(2)
N1A-C4A-N2A	121,6(2)	Hg-S1A-C7A	105,2(2)
N2A-C4A-C3A	110,9(2)	S1B-C7B-N4B	176,4(5)
C3A-C5A-N3A	106,6(2)	S1A-C7A-N4A	176,5(5)
C5A-C3A-C4A	104,7(2)	S1B-C7B-N4B	176,4(5)
C5A-N3A-N2A	113,5(2)	S1A-C7A-N4A	176,5(5)
C3A-C2A-C1A	120,6(2)	N2-C4-N1	123,3(4)
N3A-C5A-C6A	120,0(2)	C4-N2-N3	108,7(4)
N3B-N2B-C4B	104,1(2)	N2-N3-C5	110,9(4)
N2B-N3B-C5B	113,5(2)	N3-C5-C3	106,8(4)
		C3-C4-N2	107,6(4)
		C4-C3-C5	106,0(4)
		C3-C2-C1	120,7(4)
		N3-C5-C6	121,0(4)

Tabela P1.11. Dužine odabranih veza (Å) u kompleksima **7**, **8** i **9**

7		8		9	
Cu-N4	1,963(4)	Cu-N4	1,963(3)	Ni-N4	2,016(2)
Cu-N6	2,008(3)	Cu-N6	1,978(3)	Ni-N6	2,050(2)
Cu-O4	1,973(3)	Cu-O4	1,954(3)	Ni-O4	2,019(1)
Cu-Cl2	2,5435(9)	Cu-O3	1,974(3)	Ni-O3	2,065(2)
Cu-Cl1	2,288(1)	Cu-O1	2,381(2)	Ni-O1	2,089(2)
N4-N3	1,363(5)	Cu-O2	2,539(3)	Ni-O2	2,112(2)
N4-C4	1,322(4)	N4-N3	1,364(5)	N4-N3	1,369(3)
C4-N5	1,367(5)	N3-C3	1,322(4)	N3-C3	1,327(3)
N5-C9	1,341(6)	C3-C2	1,399(5)	C3-C2	1,388(4)
C9-N6	1,301(5)	C2-C4	1,404(5)	C2-C4	1,409(3)
N6-C8	1,414(5)	C4-N4	1,331(4)	C4-N4	1,318(3)
C8-C6	1,420(5)	C4-N5	1,372(5)	C4-N5	1,382(3)
C6-C5	1,424(5)	N5-C9	1,340(4)	N5-C9	1,339(3)
C5-O4	1,252(6)	C9-N6	1,301(3)	C9-N6	1,290(3)
C8-N7	1,317(5)	N6-C8	1,413(5)	N6-C8	1,411(3)
N7-N8	1,369(5)	C8-C6	1,427(4)	C8-C6	1,422(3)
N8-C7	1,325(5)	C6-C5	1,425(5)	C6-C5	1,434(3)
C7-C6	1,407(5)	C5-O4	1,247(5)	C5-O4	1,240(3)
C7-C13	1,494(6)	C5-C11	1,488(5)	C8-N7	1,317(3)
C5-C11	1,495(7)	C6-C7	1,404(6)	N7-N8	1,365(3)
N3-C3	1,330(5)	C7-C13	1,494(5)	N8-C7	1,315(3)
C3-C2	1,391(5)	N8-C7	1,322(5)	C7-C6	1,392(4)
C2-C4	1,424(6)	N8-N7	1,366(5)	C7-C13	1,494(4)
C2-C1	1,458(5)	N7-C8	1,311(5)	C5-C11	1,501(3)
C1-O5	1,220(5)	C3-C10	1,504(7)	C3-C10	1,504(4)
C1-C12	1,500(6)	C2-C1	1,458(4)	C2-C1	1,461(3)
C3-C10	1,492(6)	C1-C12	1,510(5)	C1-O5	1,215(4)
		C1-O5	1,209(5)	O2-N2	1,271(3)
		O3-C14	1,430(5)	O1-C14	1,413(4)
		O1-N1	1,251(4)	O3-C15	1,425(4)
		N1-O12	1,220(6)		
		N1-O11	1,224(5)		

U strukturi kompleksa **7**, **8** i **9** se pojavljuje 3D mreža vodoničnih veza. Dužine veza se kreću u intervalu 2,829-3,132 Å i 2,760-2,899 Å i 2,690-2,957 Å, redom za komplekse **7**, **8** i **9**. Donori su atomi azota u oba slučaja, dok akceptori vodonika su atomi kiseonika samog liganda i nitratnih jona (**8** i **9**), odnosno hlorido liganda (**7**).

Tabela P1.12. Odabrani uglovi ($^{\circ}$) u kompleksima 7, 8 i 9

	7		8		9
O4-Cu-N4	172,2(1)	O4-Cu-N4	173,0(1)	O4-Ni-N4	178,96(7)
N6-Cu-Cl1	160,85(9)	O3-Cu-N6	169,6(1)	N6-Ni-O3	177,29(7)
N6-Cu-Cl2	95,17(9)	O1-Cu-O2	170,3(1)	O1-Ni-O2	173,74(7)
Cl2-Cu-Cl1	103,92(4)	N4-Cu-N6	89,1(1)	N4-Ni-O1	88,86(7)
N4-Cu-Cl2	93,86(9)	N4-Cu-O1	101,4(1)	O4-Ni-O2	84,54(6)
Cl1-Cu-N4	89,47(9)	O4-Cu-O3	87,7(1)	N6-Ni-O1	90,03(7)
N3-N4-C4	104,7(3)	O4-Cu-O2	91,0(1)	O3-Ni-O2	94,30(6)
N4-C4-N5	121,6(3)	Cu-N4-C4	127,3(2)	Ni-N4-C4	126,8(2)
C4-N5-C9	127,0(3)	N4-N3-C3	113,3(3)	N4-N3-C3	113,2(2)
N5-C9-N6	125,5(4)	N3-N4-C4	103,7(3)	N4-C4-N5	122,4(2)
N4-N3-C3	112,9(3)	N4-C4-N5	121,5(3)	C4-N5-C9	128,7(2)
C9-N6-Cu	127,2(3)	C4-N5-C9	127,7(3)	N5-C9-N6	125,5(2)
C9-N6-C8	113,9(3)	N5-C9-N6	125,0(3)	C9-N6-Ni	125,2(1)
N6-C8-C6	126,1(3)	C9-N6-Cu	126,4(2)	C9-N6-C8	115,1(2)
C8-C6-C5	126,8(3)	N6-C8-C6	125,4(3)	N6-C8-C6	126,3(2)
O4-C5-C6	122,2(3)	C8-C6-C5	126,5(3)	C8-C6-C5	127,1(2)
C5-O4-Cu	129,3(3)	C6-C5-O4	121,3(3)	C6-C5-O4	122,3(2)
C6-C8-N7	112,3(3)	C5-O4-Cu	130,1(2)	C5-O4-Ni	130,5(1)
C8-N7-N8	103,6(3)	C8-N7-N8	103,1(3)	C8-N7-N8	103,1(2)
N7-N8-C7	114,4(3)	N7-N8-C7	115,1(3)	N7-N8-C7	114,8(2)
N6-Cu-O4	93,8(1)	C9-N6-C8	114,5(3)	C2-C1-O5	120,0(3)
		Cu-O1-N1	123,9(2)	O5-C1-C12	120,1(3)
		Cu-O2-N2	131,6(2)	Ni-O3-C15	124,8(2)
		Cu-O3-C14	128,7(3)	Ni-O1-C14	129,3(2)
		C2-C1-O5	119,7(3)	Ni-O2-N2	124,8(1)

Tabela P1.13. Dužine odabranih veza (Å) u kompleksima **10** i **12***

10		12			
Cu1-N13	1,9723(7)	Co1-N25	2,0866(4)	Co1-N12	2,0809(4)
Cu1-N9	2,0220(7)	Co1-N18	2,1295(7)	Co1-N24	2,1505(7)
Cu1-O6	1,9435(7)	Co1-O13	2,0696(4)	Co1-O10	2,0953(5)
Cu1-S2	2,771(1)	N25-N11	1,3512(3)	N12-N9	1,3652(3)
S2-C26	1,6466(6)	N11-C23	1,3247(3)	N9-C32	1,3240(3)
S2-S4	2,267(1)	C23-C26	1,4068(4)	C28-C32	1,3862(4)
S4-S3	2,3512(7)	C26-C37	1,4202(4)	C32-C44	1,4831(3)
S3-C28	1,5788(5)	C37-N25	1,3201(4)	C33-N12	1,3282(4)
N13-C24	1,3092(5)	C26-C29	1,4519(4)	C28-C19	1,4588(4)
C24-N10	1,4149(5)	C29-O7	1,2312(3)	C19-O8	1,2483(4)
N10-C30	1,3739(4)	C29-C31	1,4997(6)	C19-C48	1,5182(5)
C30-N9	1,2772(5)	C37-N15	1,3876(3)	C33-N14	1,3698(3)
N9-C20	1,3870(4)	N15-C46	1,3399(4)	N14-C40	1,3363(4)
C20-C15	1,4644(6)	C46-N18	1,2800(3)	C40-N24	1,2782(3)
C15-C18	1,4467(5)	N18-C39	1,4318(4)	N24-C34	1,4298(4)
C18-O6	1,2296(4)	C39-N17	1,3355(4)	C34-N21	1,3192(4)
C18-C27	1,5141(6)	N17-N20	1,3717(4)	N21-N27	1,3709(4)
C15-C21	1,3914(5)	N20-C47	1,3231(4)	N27-C42	1,3291(4)
C21-25	1,5050(5)	C47-C36	1,4036(4)	C42-C22	1,3878(4)
C21-N11	1,3392(4)	C47-C45	1,4980(4)	C22-C34	1,4162(3)
N11-N8	1,3885(4)	C36-C39	1,4149(3)	C42-C53	1,4961(4)
N8-C20	1,3049(5)	C36-C43	1,4191(5)	C22-C54	1,4241(5)
N13-N12	1,3657(5)	C43-C55	1,5093(3)	C54-O10	1,2393(4)
N12-C14	1,3056(6)	C43-O13	1,2446(3)	C54-C56	1,4959(4)
C14-C16	1,4017(4)	Co2-N50	1,9399(4)	Co2-N38	1,9330(4)
C16-C24	1,4096(4)	N50-C51	1,1865(2)	N38-C52	1,1771(3)
C16-C23	1,4588(6)	C51-S4	1,5443(3)	C52-S6	1,5967(4)
C23-O7	1,2427(4)	Co2-N30	1,9620(5)	Co2-N49	1,9622(5)
C23-C29	1,4734(4)	N30-C16	1,1855(3)		
C14-C22	1,4943(5)	C16-S3	1,5713(4)		
Cu1-N17	1,9487(6)				
S4-C31	1,8465(6)				
C31-N5	1,4913(5)				
N5-N5	1,4138(5)				

Polimerni lanci kompleksa **10** su međusobno povezani vodoničnim vezama dužine 2,762-2,874 Å u 3D mrežu. Katjoni kompleksa **12** su povezani vodoničnim vezama i raspoređeni u nizove. Dužine vodoničnih veza se kreću u intervalu 2,748-2,815 Å. Donori su u oba slučaja N atomi amf ligandada, a akseptori vodonika O atomi ligandada i kod kompleksa **10** N atom NCS grupe.

* Prikazane su dužine veza kod oba amf ligandada u kompleksu.

Tabela P1.14. Odabrani uglovi (°) u kompleksima **10** i **12**

10		12	
O6-Cu1-N13	176,27	N25-Co1-O13	172,71
N9-Cu1-N17	163,77	N18-Co1-N24	172,99
O6-Cu1-N17	85,64	N12-Co1-O10	172,19
N9-Cu1-S2	96,17	N25-Co1-N12	94,09
S2-Cu1-N17	100,05	O10-Co1-O13	94,50
S2-Cu1-N13	91,19	Co1-N25-C37	127,62
Cu1-N13-C24	128,28	N25-C37-N15	123,17
N13-C24-N10	122,52	C37-N15-C46	127,60
C24-N10-C30	126,33	N15-C46-N18	126,06
N10-C30-N9	125,34	C46-N18-Co1	126,17
C30-N9-Cu1	126,61	C46-N18-C39	112,91
C30-N9-C20	113,46	N18-C39-C36	126,25
N9-C20-C15	126,06	C39-C36-C43	127,32
C20-C15-C18	125,17	C36-C43-O13	122,50
C15-C18-O6	121,95	C43-O13-Co1	132,79
C18-O6-Cu1	132,03	C37-N25-N11	103,83
C20-N8-N11	105,85	N25-N11-C23	114,25
N8-N11-C21	111,25	C26-C29-O7	117,77
N13-N12-C14	113,29	C39-N17-N20	101,44
C16-C23-O7	118,80	N17-N20-C47	115,96
C26-S2-S4	114,86	N38-Co2-N50	109,07
S2-S4-S3	106,93	N30-Co2-N50	109,71
S4-S3-C28	99,18	N38-Co2-N49	116,50
C28-N17-Cu1	154,47	C40-N24-C34	113,57
S4-C31-N5	166,74	C33-N12-N9	104,08
C31-N5-N5	166,28	C28-N19-O8	118,46
		C34-N21-N27	102,38
		C54-O10-Co1	131,34

Tabela P1.15. Dužine odabranih veza (Å) u kompleksima **13** i **14**

13		14	
Co-N3	2,057(3)	Ni-N3	2,016(2)
Co-N1	2,087(3)	Ni-N1	2,045(2)
Co-O4	2,052(3)	Ni-O4	2,012(2)
Co-O2	2,113(4)	Ni-O2	2,076(3)
Co-O3	2,114(4)	Ni-O3	2,091(4)
Co-O1	2,108(3)	Ni-O1	2,084(3)
N3-N4	1,365(5)	N3-N4	1,367(4)
N4-C10	1,323(5)	N4-C10	1,324(4)
C10-C13	1,503(7)	C10-C13	1,501(6)
C10-C9	1,391(6)	C10-C9	1,389(4)
C9-C11	1,457(6)	C9-C11	1,456(4)
C11-C12	1,479(7)	C11-C12	1,483(5)
C11-O5	1,219(7)	C11-O5	1,216(5)
C9-C8	1,417(5)	C9-C8	1,403(4)
C8-N3	1,317(4)	C8-N3	1,317(3)
C8-N2	1,379(5)	C8-N2	1,383(4)
N2-C1	1,330(6)	N2-C1	1,329(4)
C1-N1	1,292(5)	C1-N1	1,294(3)
N1-C2	1,409(5)	N1-C2	1,409(4)
C2-N5	1,319(5)	C2-N5	1,315(4)
N5-N6	1,353(4)	N5-N6	1,364(4)
N6-C6	1,326(5)	N6-C6	1,316(4)
C6-C7	1,482(6)	C6-C7	1,484(4)
C6-C3	1,401(7)	C6-C3	1,405(5)
C3-C2	1,426(5)	C3-C2	1,424(3)
C3-C4	1,442(6)	C3-C4	1,428(4)
C4-C5	1,502(6)	C4-C5	1,498(4)
C4-O4	1,231(6)	C4-O4	1,247(4)

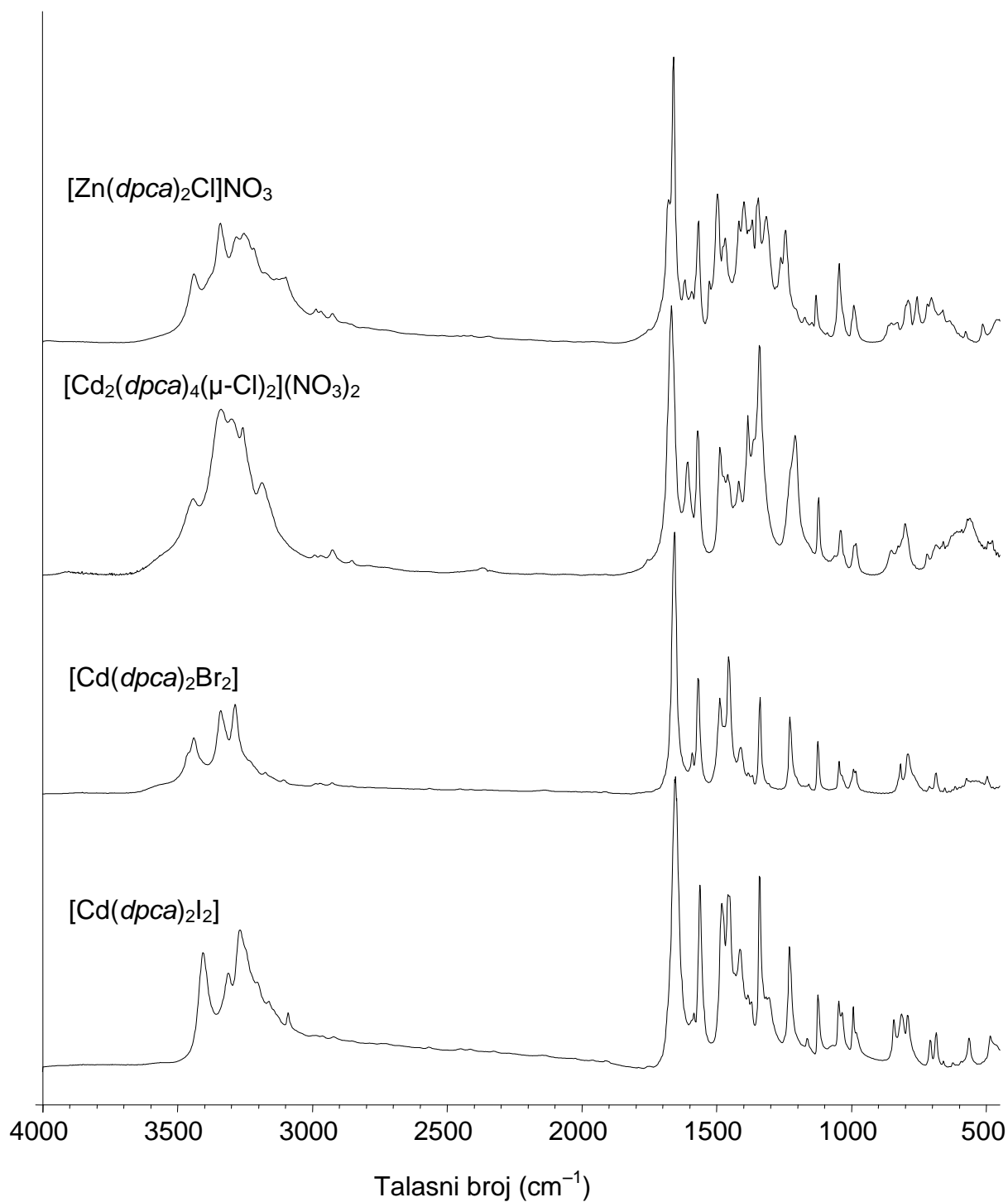
U strukturi kompleksa **13** i **14** se pojavljuje 3D mreža vodoničnih veza. Dužine veza se kreću u intervalu 2,747-2,970 Å i 2,740-2,989 Å, redom za komplekse **13** i **14**. Donori su atomi azota liganda i molekuli vode, dok akceptori vodonika su atomi kiseonika perhloratnih jona, *ampf* liganda i kristalne vode.

Tabela P1.16. Odabrani uglovi ($^{\circ}$) u kompleksima **13** i **14**

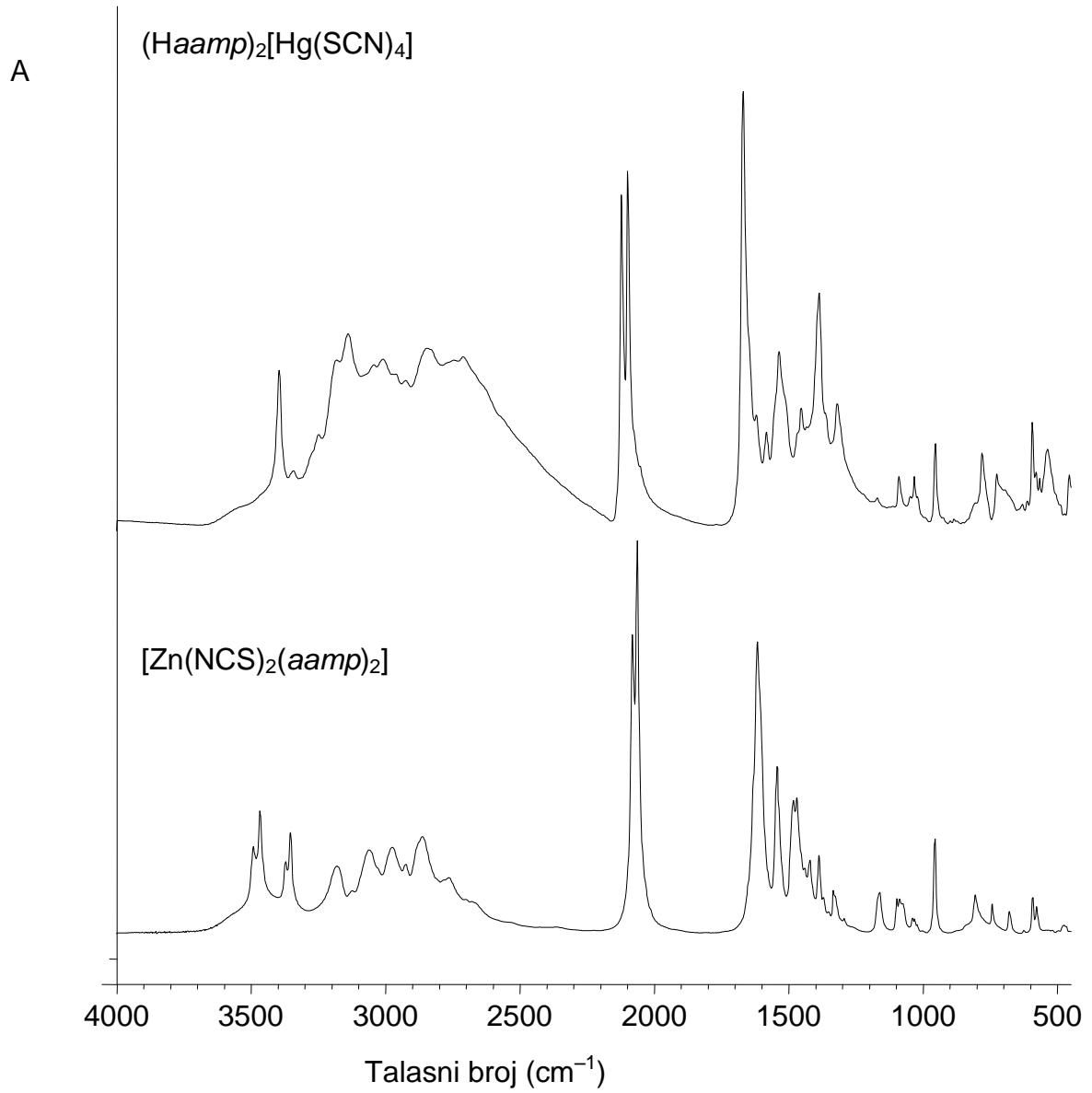
13		14	
O4-Co-N3	175,8(1)	O4-Ni-N3	176,33(9)
N1-Co-O2	175,4(1)	N1-Ni-O2	175,9(1)
O3-Co-O1	167,2(1)	O3-Ni-O1	168,4(1)
N1-Co-N3	87,5(1)	N1-Ni-O3	95,5(1)
N1-Co-O4	91,5(1)	N1-Ni-O1	93,3(1)
O3-Co-N1	96,0(1)	O3-Ni-O2	84,7(1)
O1-Co-N1	93,8(1)	O1-Ni-O2	87,1(1)
O3-Co-O2	83,9(2)	N3-Ni-N1	88,1(1)
O1-Co-O2	87,0(1)	N1-Ni-O4	93,23(9)
O4-Co-O2	93,1(1)	N3-Ni-O3	97,2(1)
N3-Co-O2	87,9(1)	O4-Ni-O3	86,1(1)
O4-Co-O1	85,6(1)	O4-Ni-O2	90,9(1)
N3-Co-O1	90,4(1)	N3-Ni-O2	87,8(1)
N3-Co-O3	98,3(1)	N3-Ni-O1	90,6(1)
O4-Co-O3	85,9(1)	O4-Ni-O1	86,0(1)
C8-N3-N4	104,2(3)	O4-Ni-O2	90,9(1)
N3-N4-C10	113,1(3)	Ni-N3-C8	128,4(2)
Co-O4-C4	131,6(3)	C8-N3-N4	103,8(2)
N3-C8-N2	122,4(3)	N3-C8-N2	121,8(3)
C8-N2-C1	129,6(3)	C8-N2-C1	128,7(3)
N2-C1-N1	126,3(4)	N2-C1-N1	126,1(3)
C1-N1-Co	125,3(3)	C1-N1-Ni	125,6(2)
C1-N1-C2	114,8(3)	C1-N1-C2	114,8(2)
N1-C2-C3	126,9(3)	N1-C2-C3	126,4(2)
C2-N5-N6	104,7(3)	C2-N5-N6	104,1(2)
C2-C3-C4	127,6(4)	C2-C3-C4	127,9(3)
C3-C4-O4	122,1(4)	C3-C4-O4	121,9(3)
C9-C11-O5	119,6(4)	C4-O4-Ni	130,6(2)

PRILOG 2
IR-spektri kompleksa

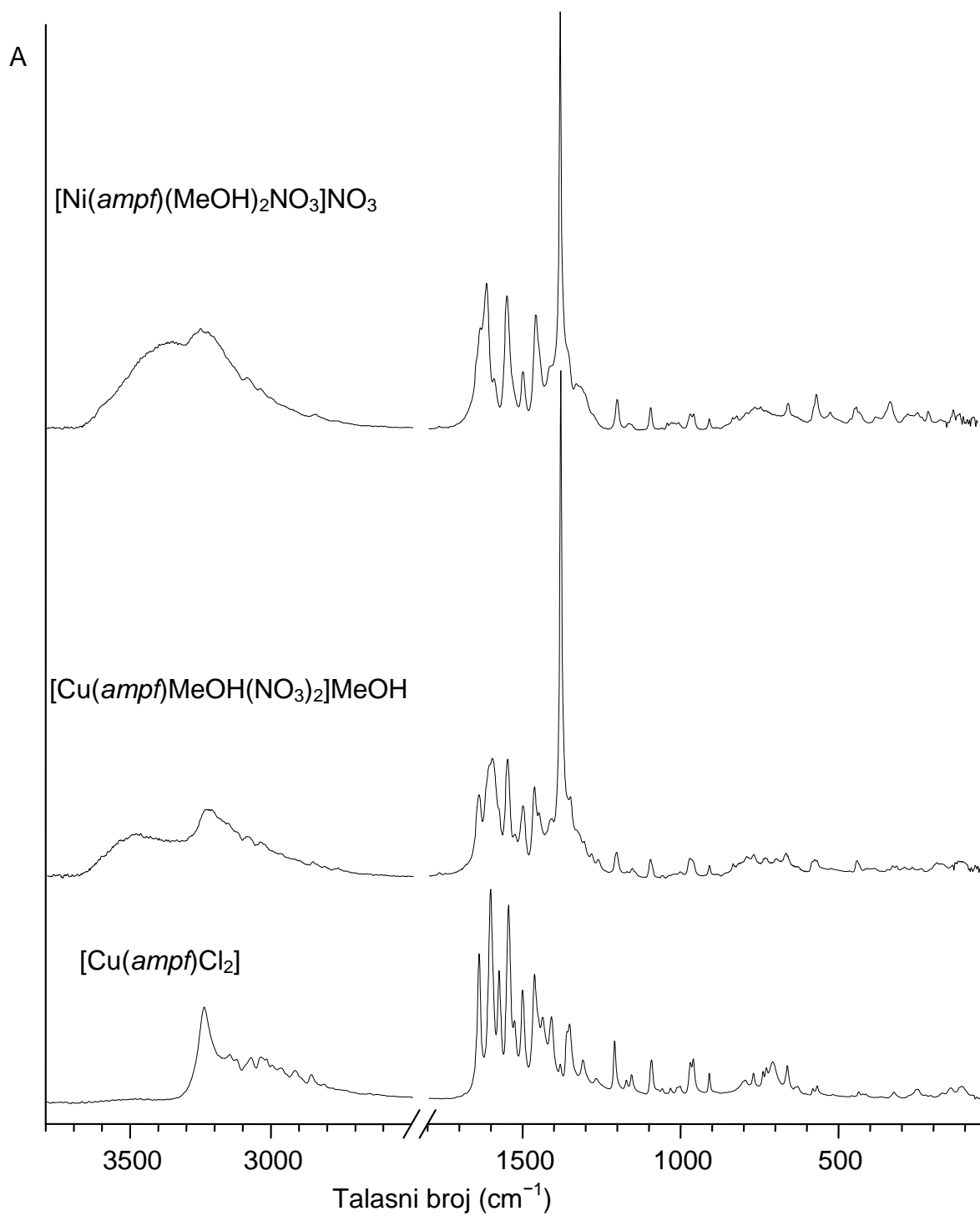
A



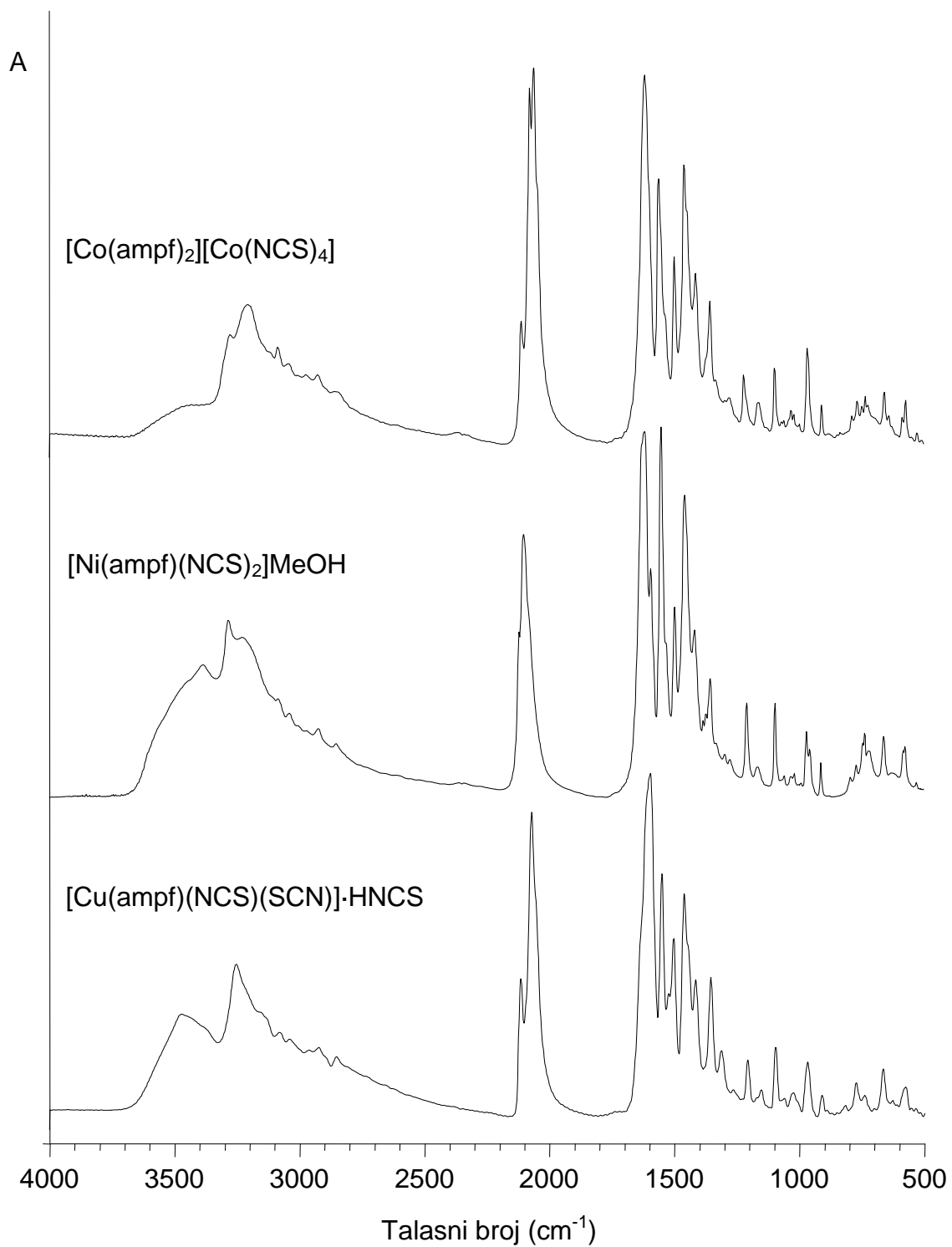
Slika P2.1. IR-spektri jedinjenja Cd(II) i Zn(II) sa dpca ligandom



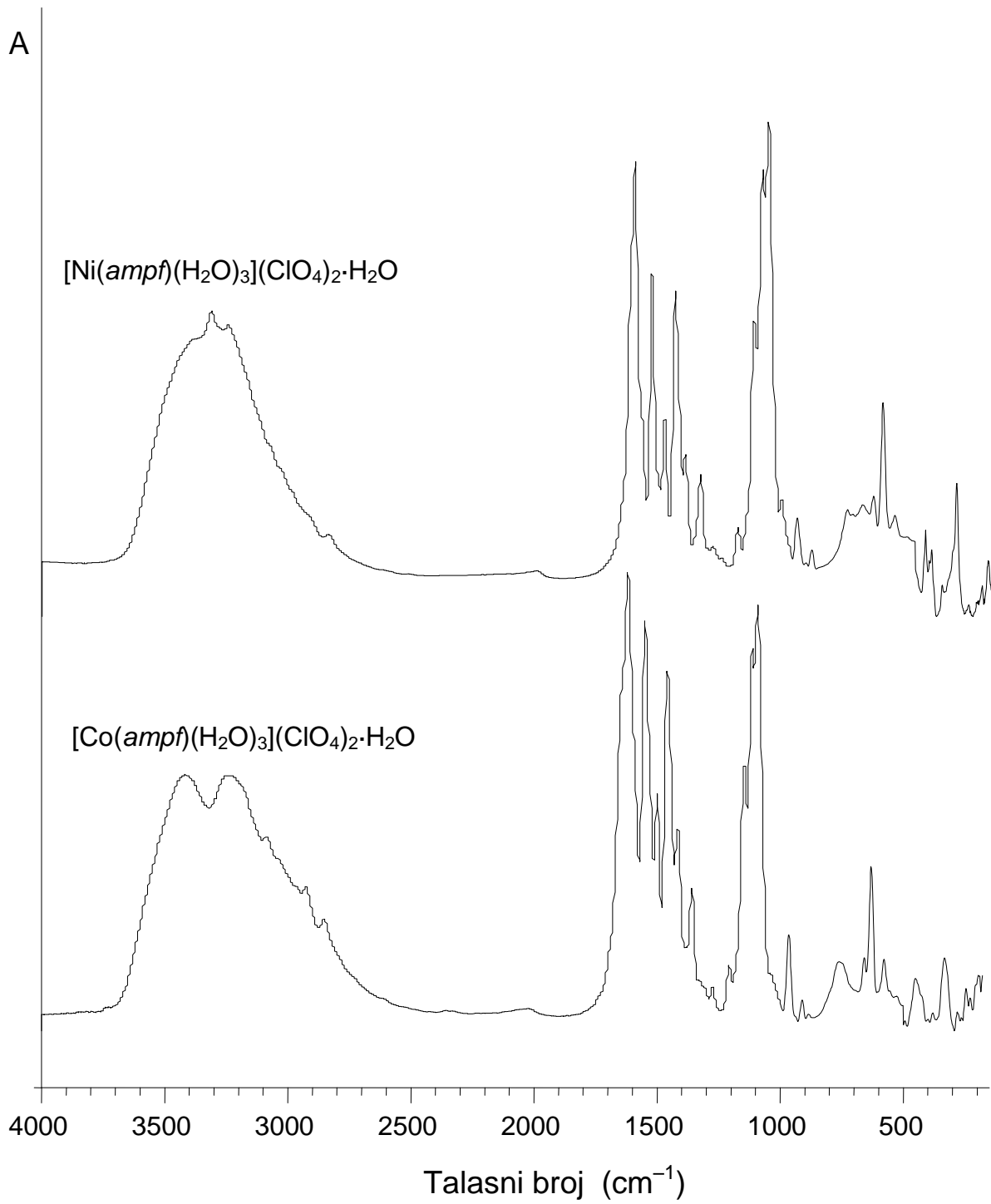
Slika P2.2. IR-spektri kompleksa Zn(II) i Hg(II) sa aamp ligandom



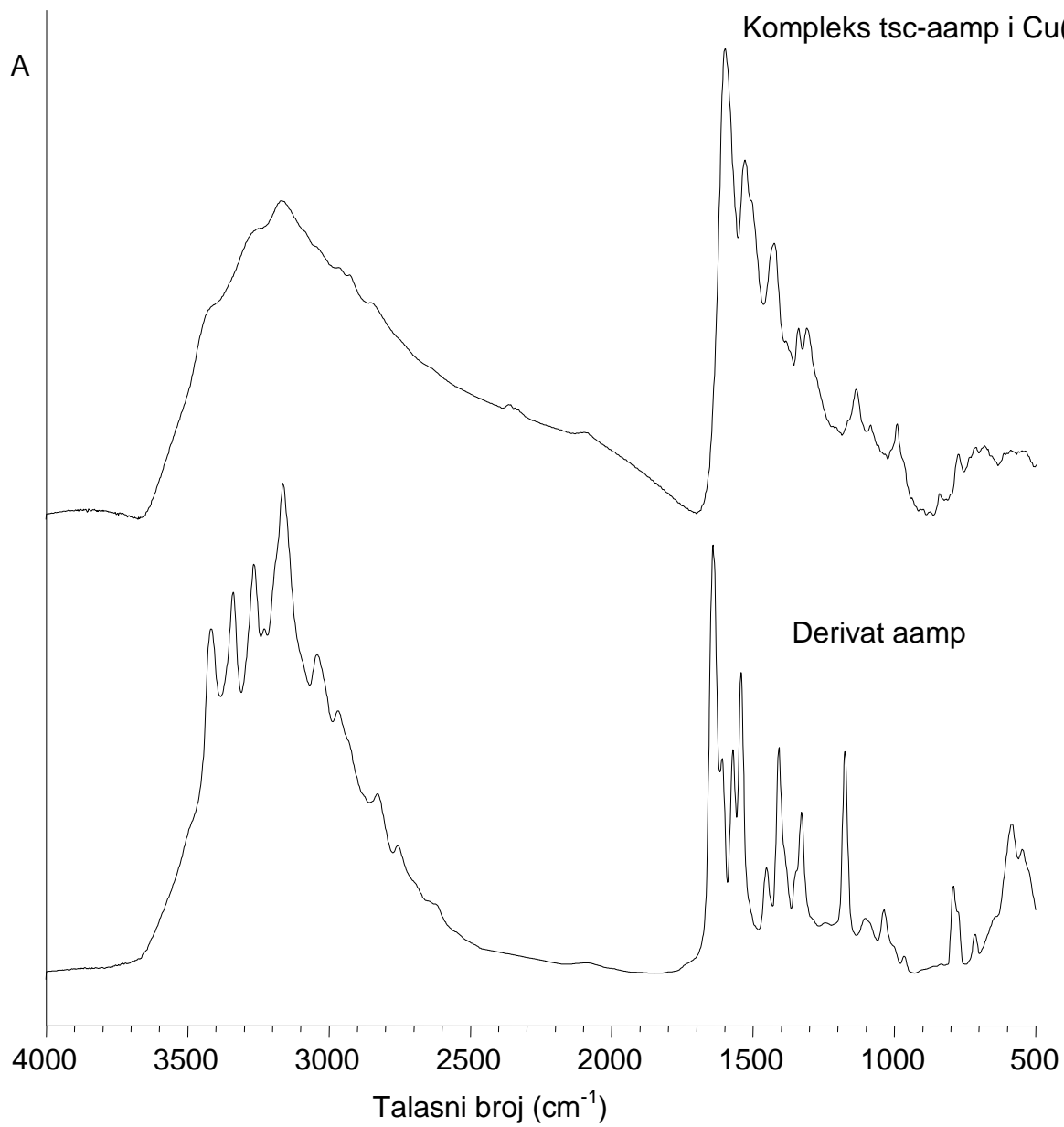
Slika P2.3. IR-spektri kompleksa hlorida bakra(II) i nitrata bakra(II) i nikla(II) sa ampf ligandom



Slika P2.4. IR-spektri jedinjenja Cu(II), Ni(II) i Co(II) sa NCS i ampfligandima



Slika P2.5. IR-spektri kompleksa Co(II)- i Ni(II)-perhlorata sa ampf



Slika P2.6. IR-spektri tsc-aamp i njegovog kompleksa sa Cu(II)

PRILOG 3
Kompletne asignacije IR-spektara kompleksa

Tabela P3.1. Asignacija IR-spektra kompleksa 1

Nađeno ^a	Računato ^b		Asignacija ^c
3406s	3680	(54)	ν NH
3312s	3571	(77)	ν NH
3269vs	3550	(33)	ν NH
3090w	3272	(3)	ν CH
2985w	3142	(32)	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2960w	3118	(20)	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2922w	3053	(45)	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
1652vs	1739	(759)	$\nu\text{C}=\text{N}_{\text{am}}$, $\delta_{\text{sci}}\text{NH}_2$
1584sh	1646	(178)	$\delta_{\text{sci}}\text{NH}_2$
1561vs	1625	(149)	ν ring
1481vs	1519	(89)	ν ring, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$, $\nu\text{C}-\text{CH}_3$
1457vs	1479	(213)	$\nu\text{N}_{\text{ring}-\text{C}_{\text{am}}}$, βNH
1413s	1452	(177)	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$, ν ring, βNH
1384sh	1418	(22)	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1341vs	1385	(90)	ν ring
1229s	1254	(138)	ν ring, βNH , rNH_2
1164w	1194	(21)	βCH , βNH
1124m	1138	(83)	βNH , $\delta_{\text{r}}\text{NH}_2$
1072w	1072	(18)	$\delta_{\text{r}}\text{CH}_3$
1047m	1062	(44)	δ ring, $\delta_{\text{r}}\text{CH}_3$
1034m	1068	(4)	$\delta_{\text{r}}\text{CH}_3$
993m	1006	(40)	$\delta_{\text{r}}\text{CH}_3$, ν ring
842m	823	(35)	wCH
814br, m	803	(281)	τNH
791m	806	(53)	$\nu\text{C}-\text{CH}_3$, δ ring
707m	718	(61)	$\text{wN}_{\text{ring}-\text{C}_{\text{am}}}$, τNH
686m	678	(46)	τ ring, $\beta\text{C}-\text{NH}_2$, $\beta\text{C}=\text{NH}$
659w	671	(22)	τ ring, $\beta\text{C}-\text{NH}_2$, $\beta\text{C}=\text{NH}$
624w	640	(7)	τ ring
592w	595	(21)	β ring, wNH_2
563m	558	(15)	$\beta\text{N}_{\text{ring}-\text{C}_{\text{am}}}$, $\beta\text{C}-\text{CH}_3$
485w	460	(1)	$\beta\text{C}-\text{CH}_3$, $\beta\text{C}=\text{NH}$
472br, s	589	(443)	wNH_2

Tabela P3.2. Asignacija IR-spektra kompleksa 2

Nađeno ^a	Računato ^b		Asignacija ^c
3440 s	3676	(51)	ν NH
3340vs	3569	(72)	ν NH
3287vs	3544	(27)	ν NH
3107w	3271	(3)	ν CH
2988w	3141	(25)	ν_{as} CH ₃
2971w	3118	(21)	ν_{as} CH ₃
2926w	3054	(23)	ν_s CH ₃
1655vs	1739	(521)	ν C=N _{am} , δ_{sci} NH ₂
1591m	1647	(131)	δ_{sci} NH ₂
1569s	1624	(144)	ν ring
1488s	1518	(92)	ν ring, δ_{as} CH ₃ , β NH
1455s	1477	(231)	ν N _{ring-C_{am}} , β NH
1411m	1450	(182)	δ_{as} CH ₃ , ν ring, β NH
1383w	1418	(21)	δ_s CH ₃
1339s	1387	(94)	ν ring
1228s	1256	(132)	ν ring, β NH, δ_r NH ₂
1158w	1192	(26)	β CH, β NH
1124m	1139	(65)	β NH, δ_r NH ₂
1046m	1063	(29)	δ ring, δ_r CH ₃
993m	1006	(43)	δ_r CH ₃ , ν ring
818m	821	(53)	wCH
791m	807	(20)	ν C-CH ₃ , δ ring, τ NH
768br, m	813	(332)	τ NH
710w	723	(68)	wN _{ring-C_{am}} , τ NH
686m	677	(40)	τ ring, β C-NH ₂ , β C=NH
653w	672	(33)	τ ring, β C-NH ₂ , β C=NH
615w	643	(12)	τ ring
573w	556	(17)	β N _{ring-C_{am}} , β C-CH ₃
537br, m	599	(270)	wNH ₂
497w	457	(1)	β C-CH ₃ , β C=NH

Tabela P3.3. Asignacija IR-spektra kompleksa 3

Nađeno ^a	Računato ^b		Asignacija ^c
3441sh	3608	(119)	ν NH
3333sh	3570	(54)	ν NH
3291vs	3409	(585)	ν NH
3240sh	3383	(934)	ν NH
3187s	3191	(829)	ν NH
2992w	3118	(20)	ν_{as} CH ₃
2977w	3115	(11)	ν_{as} CH ₃
2899w	3057	(13)	ν_s CH ₃
1669vs	1747	(1693)	ν C=N _{am} , δ_{sci} NH ₂
1608s	1720	(209)	δ_{sci} NH ₂ , ν C=N _{am}
1597sh	1671	(366)	δ_{sci} NH ₂ , ν C=N _{am}
1569s	1623	(328)	ν ring, ν C=N _{am} , β CH
1487s	1542	(180)	β NH, ν ring, ν N _{ring-C_{am}} , δ_{as} CH ₃
1478sh	1511	(215)	β NH, ν ring, ν N _{ring-C_{am}} , δ_{as} CH ₃
1459m	1483	(1056)	ν C-N _{am} , ν_{as} NO ₃ , δ_{as} CH ₃ , β NH
1417m	1463	(58)	δ_{as} CH ₃ , ν ring
1384vs	1435	(757)	ν_{as} NO ₃ , δ_s CH ₃
1364sh	1426	(83)	δ_s CH ₃
1342vs	1389	(238)	ring, δ ring, δ_s CH ₃ , β NH
1228s	1275	(209)	β NH, ν ring
1161w	1188	(10)	β CH
1123s	1147	(54)	δ ring, δ_r NH ₂ , ν C=N _{am}
1060sh	1095	(8)	ν_s NO ₃
1041m	1070	(23)	ν ring, δ ring, δ_r CH ₃
993sh	1014	(11)	δ_r CH ₃ , ν ring
984m	1005	(82)	δ_r CH ₃ , ν ring, β CH
852sh, br	956	(275)	τ NH, w NH ₂
839m, br	939	(345)	τ NH, w NH ₂
828w	820	(42)	w CH
802s	860	(200)	τ NH, w NH ₂
720w	725	(79)	w N _{ring-C_{am}} , δ_{as} NO ₃
686m, br	694	(30)	δ_{sci} CN _{2am} , δ ring
660w	691	(70)	δ_{sci} CN _{2am} , δ ring
633w	641	(15)	τ ring
591vw	598	(4)	δ ring
569m	569	(13)	β N _{ring-C_{am}} , β C-CH ₃
492w	486	(14)	N _{ring-C_{am}} , β C-CH ₃
478m	482	(252)	N _{ring-C_{am}} , β C-CH ₃ , τ NH ₂
405vw	407	(23)	β C-CH ₃ , β C-NH ₂
389vw	405	(1)	β C-NH ₂ , β C-CH ₃
308vw	296	(30)	β C-CH ₃ , ν Cd...N
269m	276	(34)	β C-CH ₃ , ν Cd...N
189s	201	(208)	ν Cd...Cl, β N...Cd...N
164sh	196	(48)	ν H...O, ν Cd...Cl

Tabela P3.4. Asignacija IR-spektra kompleksa 4

Nađeno ^a	Računato ^b	Asignacija ^c
3439s	3646 (35)	ν NH
3343s	3573 (15)	ν NH
3283s	3507 (133)	ν NH
3175sh	3217 (871)	ν NH
3103sh	3185 (323)	ν NH
2988w	3154 (11)	ν_{as} CH ₃
2969w	3135 (4)	ν_{as} CH ₃
2927w	3118 (18)	ν_{as} CH ₃
2878vw	3050 (20)	ν_s CH ₃
1661vs	1746 (364)	ν C=N _{am} , δ_{sci} NH ₂
1619m	1719 (306)	δ_{sci} NH ₂ , ν C=N _{am}
1593m	1661 (220)	δ_{sci} NH ₂ , ν C=N _{am}
1568s	1620 (139)	ν ring, ν C=N _{am} , β CH
1497s	1542 (165)	β NH, ν ring, ν N _{ring-C_{am}} , δ_{as} CH ₃
1478sh	1513 (64)	β NH, ν C-N _{am} , δ_{as} CH ₃
1468s	1505 (207)	β NH, ν C-N _{am} , δ_{as} CH ₃
1417sh	1457 (77)	ν ring, δ_{as} CH ₃
1399sh	1430 (54)	δ_s CH ₃ , ν_{as} NO ₃
1384s	1418 (253)	ν_{as} NO ₃ , δ_s CH ₃
1370sh	1427 (27)	δ_s CH ₃
1348vs	1392 (82)	ν ring, δ ring, δ_s CH ₃
1318s	1384 (67)	ν ring, δ ring, δ_s CH ₃
1261sh	1270 (73)	β NH, ν ring
1248m	1262 (155)	ν ring, β NH, δ_r NH ₂
1207w	1248 (14)	β NH, δ_r NH ₂
1174w	1210 (22)	β CH, β NH, ν ring
1130m	1151 (62)	δ ring, ν C=N _{am} , ν C-N _{am}
1048m	1071 (27)	ν ring, δ ring, δ_r CH ₃
1034sh	1065 (15)	ν ring, δ ring, δ_r CH ₃
999sh	1019 (15)	δ_r CH ₃ , ν ring
992m	1011 (19)	δ_r CH ₃ , ν ring, β CH
984sh	1009 (31)	δ_r CH ₃ , β CH
~845m, br	930 (698)	wNH ₂
839w	827 (14)	wCH
825sh	825 (22)	wCH
805sh	807 (7)	ν C-CH ₃ , β ring
791m	865 (39)	τ NH, wNH ₂
758m	832 (29)	wNO ₃ , τ NH, γ NH ₂
719m	724 (20)	wN _{ring-C_{am}} , δ_{as} NO ₃
705m	704 (36)	wN _{ring-C_{am}}
660w	691 (42)	δ_{sci} CN _{2am} , β ring
618w	640 (8)	τ ring
577m	575 (16)	β N _{ring-C_{am}} , ν ring, β C-CH ₃
513m	493 (31)	β C-CH ₃ , ν N _{ring-C_{am}}
457s	500 (76)	τ NH ₂
395m	405 (10)	β C-CH ₃ , β C-NH ₂

375vw	397	(5)	$\beta\text{C-CH}_3, \beta\text{C-NH}_2$
355vw	354	(1)	wC-CH ₃
320m	330	(65)	$\nu\text{Zn-Cl}, \nu\text{Zn}\cdots\text{N}$
282m	281	(12)	$\beta\text{C-CH}_3, \nu\text{Zn}\cdots\text{N}$
251s	242	(48)	wC-NH ₂ , $\tau\text{CH}_3, \nu\text{Zn}\cdots\text{N}, \nu\text{H}\cdots\text{O}$
232sh	223	(22)	τCH_3
185sh	197	(8)	$\nu\text{Zn}\cdots\text{N}, \omega\text{N}_{\text{ring}}\text{-C}_{\text{am}}$
173sh	178	(12)	wC-CH ₃
155m	157	(5)	$\beta\text{N}\cdots\text{Zn}\cdots\text{N}$

Tabela P3.5. Asignacija IR-spektra kompleksa 5

Nađeno ^a	Računato ^b		Asignacija ^c
3493m	3655	(343)	$\nu_{as}NH$
3468s	3655	(218)	$\nu_{as}NH$
3373m	3535	(559)	ν_sNH
3354m	3534	(550)	ν_sNH
2082s	2120	(25)	$\nu C\equiv N$
2064s	2110	(1959)	$\nu C\equiv N$
1617s	1734	(494)	$\nu C=O$
1544s	1667	(461)	$\nu ring$
1542s	1607	(117)	$\nu ring$
1483s	1588	(86)	$\nu CNring$
1470s	1525	(223)	$\nu C=Cring, \nu C4-N1$
1441sh	1504	(56)	δCH_3
1422m	1503	(105)	δCH_3
1388m	1466	(57)	$\nu ring, \nu C5-CH_3, \beta NH$
1371sh	1431	(18)	δCH_3
1334m	1406	(69)	δCH_3
1326sh	1370	(34)	$\nu C-C, \delta CH_3, \delta ring, \beta NH$
1294w	1341	(31)	$\delta ring, \beta N3H$
1162m	1206	(32)	$\nu N2-N3$
1098m	1117	(8)	$\delta ring, \beta CH_3-C=O$
1088m	1096	(112)	$\delta ring, \delta_{sci}NH_2$
1075sh	1098	(31)	$\delta ring, \delta_{sci}NH_2$
1040w	1062	(8)	δCH_3
1031w	1044	(4)	δCH_3
1022w	1019	(4)	$\delta ring, \delta CH_3$
957m	961	(101)	$\nu C-C, \delta CH_3, \delta ring, \beta C3-C=O$
806m	820	(15)	$\delta ring$
743w	760	(20)	$\tau ring$
679w	665	(132)	$\gamma N3H, \tau ring$
625w	634	(33)	$\gamma N1H_2, \tau ring$
593m	525	(213)	$\beta N=C=S, \gamma N1H_2$
578m	510	(127)	$\beta N=C=S, \gamma N1H_2$
478w	483	(21)	$\beta N=C=S, \gamma N1H_2$

Tabela P3.6. Asignacija IR-spektra kompleksa 6

Nađeno ^a	Računato ^b	Asignacija ^c
3397s	3724 (211)	$\nu_{as}NH$
3343m	3547 (174)	ν_sNH
2849s	2708 (5193)	$\nu_sNH\cdots N$
2827s	2685 (12617)	$\nu_sNH\cdots N$
2745m-2712m	2614 (978)	$\nu_{as}NH\cdots N$
2123s	2237 (564)	$\nu C\equiv N$
2099s	2229 (2089)	$\nu C\equiv N$
1671s	1746 (860)	$\nu C=O, \nu C=N$
1621m	1702 (84)	$\nu C=N, \nu C=O$
1584m	1661 (123)	$\beta NH_{ring}, \nu C-N_{ring}$
1537s	1600 (268)	$\nu ring$
1508sh	1590 (84)	$\beta NH_{ring}, \beta N1H_2$
1468sh	1509 (69)	δCH_3
1454m	1490 (67)	$\nu C3-C4$
1433m	1500 (39)	δCH_3
1387s	1473 (176)	$\nu C3-C5, \delta_{as}CH_3$
1362sh	1430 (113)	δ_sCH_3
1320m	1360 (177)	$\nu C-C, \delta CH_3, \delta ring$
1171w	1217 (33)	$\nu N2-N3$
1091m	1111 (10)	$\delta ring, \beta CH_3-C=O$
1047w	1071 (84)	$\beta C4-N2-N3, \delta_{sci}NH_2$
1033m	1068 (11)	δCH_3
1020w	1046 (9)	$\gamma CH_3-C=O, \delta CH_3$
991sh	1014 (21)	$\delta ring, \delta CH_3$
956m	995 (125)	γNH
925sh	961 (27)	$\nu C-C, \delta CH_3, \delta ring, \beta C-C=O$
886w	938 (46)	γNH
781m	788 (29)	$\nu SCN-H, \delta ring$
726m	750 (19)	$\tau ring$
696sh	764 (2)	$\nu C-S$
632w	643 (33)	$\gamma N1H_2$
613w	625 (3)	$\tau ring$
594m	598 (28)	$\delta ring, \beta CH_3-C=O$
580m	561 (8)	$\beta C6-C5-C3, \beta CH_3-CO-C$
567w	573 (1)	γCH_3-CO-C
457m	473 (14)	βNCS

Tabela P3.7. Asignacija IR-spektra kompleksa 7

Nađeno ^a	Računato ^b		Asignacija ^c
3241s	3657	(112)	ν NH
3151m	3477	(383)	ν NH
3126m	3411	(366)	ν NH
3074m	3171	(7)	ν_{as} CH ₃
3040m	3152	(8)	ν CH
3020m	3145	(7)	ν_{as} CH ₃
3000m	3132	(12)	ν_{as} CH ₃
2967m	3118	(5)	ν_{as} CH ₃
2919m	3061	(21)	ν_s CH ₃
2860m	3058	(2)	ν_s CH ₃
1641s	1700	(753)	ν C=O
1605s	1681	(184)	ν C=N
1578s	1633	(362)	ν ring, β N6H, ν C=O
1548s	1606	(483)	ν C7-N6
1529m	1587	(45)	ν ring
1504s	1571	(119)	ν ring, β NH _{ring}
1466s	1496	(464)	ν ring, δ_{as} CH ₃
1440m	1497	(30)	δ_{as} CH ₃
1412s	1468	(149)	δ_{as} CH ₃ ,
1355s	1397	(18)	δ_{as} CH ₃ , β CH, β NH
1312m	1339	(88)	ν ring
1212m	1260	(50)	ν N-N
1159m	1218	(41)	ν N-N, ν C7-N6
1096s	1118	(58)	ν ring, ν C-CH ₃
1036w	1061	(5)	δ_r CH ₃
1005w	1044	(2)	δ_r CH ₃
973m	981	(46)	ν C-CH ₃
964m	969	(48)	ν C-CH ₃
913m	924	(16)	δ ring, β N-CH-NH
799s	786	(26)	γ N6H
773m	770	(32)	τ ring, γ N6H
743m	768	(26)	γ N6H, τ ring
732m	748	(40)	γ NH _{ring}
712s	727	(32)	γ NH _{ring}
666m	668	(35)	γ NH _{ring}
587w	583	(15)	δ ring
575w	562	(40)	γ NH _{ring} , τ ring
449w	452	(5)	τ ring, γ C _{ring} -N
343w	368	(13)	ν Cu-N8, ν Cu-O15, β C-C-CH ₃
302sh	314	(13)	γ C-N8
273m	283	(51)	ν Cu-Cl
233w	222	(15)	ν Cu-Cl
172m	178	(2)	β N8-Cu-O15
140m	146	(9)	β N1-Cu-N8
106w	121	(17)	γ CuCl ₂
95sh	100	(9)	τ CH ₃
70sh	62	(11)	β Cl-Cu-Cl

Tabela P3.8. Asignacija IR-spektra kompleksa **8**

Nađeno ^a	Računato ^b		Asignacija ^c
3485s	3582	(714)	ν NH, ν OH
3229s	3417	(542)	ν NH, ν OH
3089sh	3107	(56)	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
3042sh	3152	(8)	ν CH
2973sh	2995	(107)	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
1643s	1721	(200)	$\nu\text{C}=\text{O}42$
1610s	1688	(902)	$\nu\text{C}=\text{N}8$
1601s	1663	(296)	$\nu\text{C}=\text{O}15$
1580sh	1636	(445)	ν ring, $\beta\text{N}6\text{H}$, $\nu\text{C}=\text{O}$
1552s	1598	(428)	$\nu\text{C}7-\text{N}6$
1529w	1584	(124)	ν ring
1504s	1576	(352)	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_3$, βOH
1467s	1543	(75)	ν ring
1453m	1506	(212)	$\nu\text{C}5-\text{N}6$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1413m	1492	(238)	$\nu\text{C}4-\text{C}41$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1384vs	1339	(541)	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_3$
1354sh	1406	(17)	ν ring
1330sh	1388	(22)	$\beta\text{C}7\text{H}$
1207m	1255	(48)	$\nu\text{N}-\text{N}$, $\nu\text{C}9-\text{N}8$
1159w	1220	(16)	$\nu\text{N}-\text{N}$, $\nu\text{C}9-\text{N}8$
1100m	1124	(47)	ν ring, $\nu\text{C}-\text{CH}_3$
1063w	1076	(99)	$\nu_{\text{s}}\text{NO}_3$, $\delta_{\text{r}}\text{CH}_3$
1042w	1065	(91)	$\nu\text{C}-\text{O}$, $\nu_{\text{s}}\text{NO}_3$, $\delta_{\text{r}}\text{CH}_3$
1007w	1054	(59)	$\nu\text{C}-\text{O}$, $\nu_{\text{s}}\text{NO}_3$, $\delta_{\text{r}}\text{CH}_3$
975m	989	(57)	$\nu\text{C}-\text{CH}_3$
914m	926	(15)	$\beta\text{NH}-\text{CH}-\text{N}$, δ ring, $\nu\text{C}-\text{CH}_3$
850-650vbr	949	(207)	τOH
839w	821	(71)	δNO_3 , γNH
794m	792	(18)	$\gamma\text{NH}_{\text{ring}}$, δ ring, $\nu\text{C}9-\text{N}8$
773w	778	(17)	$\beta\text{C}5-\text{N}6-\text{C}7$
703w	746	(17)	τOH , δNO_3 , δ ring
671m	676	(31)	$\beta\text{C}-\text{C}=\text{O}$
589m	597	(26)	δ ring
581m	572	(28)	$\gamma\text{NH}_{\text{ring}}$
451m	455	(5)	τ ring, $\gamma\text{C}5-\text{N}6$
340w	374	(16)	$\nu\text{Cu}-\text{O}$, $\nu\text{Cu}-\text{N}8$
303w	328	(11)	$\nu\text{Cu}-\text{N}8$, $\gamma\text{C}7\text{H}$
279w	308	(42)	$\nu\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}_3}$
253	258	(10)	$\nu\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}_3}$
202m	224	(15)	$\beta\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$, twNO_3
188	188	(9)	$\text{N}8-\text{Cu}-\text{O}$, τCH_3
128m	131	(6)	$\gamma\text{CuO}-\text{CH}_3$
97w	98	(12)	$\beta\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$, τCH_3
56w	52	(3)	twNO_3

Tabela P3.9. Asignacija IR-spektra kompleksa 9

Nađeno ^a	Računato ^b	Asignacija ^c
3355s,br	3385 (509)	ν NH
3254s,br	3010 (1901)	ν NH, ν OH
3086sh	3172 (3)	ν CH
3043sh	3122 (29)	ν_{as} CH ₃
3007sh	3057 (186)	ν_s CH ₃
1650sh	1714 (285)	ν C=O ₄₂
1637sh	1707 (496)	ν C=O ₁₅
1617s	1677 (639)	ν C=N ₈
1594sh	1645 (127)	ν ring, β N ₆ H, ν C=O
1553s	1616 (509)	ν C7-N ₆
1502m	1556 (81)	β OH, ν N-O
1461s	1497 (489)	ν C4-C ₄₁ , δ_{as} CH ₃
1416m	1469 (81)	δ_{as} CH ₃
1384s	1365 (474)	ν_{as} NO ₃
1359sh	1398 (51)	β C ₇ H, δ_s CH ₃
1280w	1311 (72)	ν C5-N ₆ , ν ring, β N ₆ H
1204m	1254 (65)	ν C9-N ₈ , ν N-N
1164w	1214 (55)	ν N-N, ν C9-N ₈
1098m	1119 (62)	ν ring, ν C-CH ₃
1045w	1074 (69)	ν_s NO ₃
1031w	1061 (86)	ν C-O _{MeOH}
1023w	1055 (63)	ν_s NO ₃ , ν C-O _{MeOH}
1010w	1036 (113)	ν C-O _{MeOH}
973w	982 (121)	ν C-CH ₃ , δ CH ₃ , γ NH _{ring} , β NH-CH-N
962w	976 (127)	γ NH _{ring}
913w	924 (45)	β N-C-N, δ ring
870-550vbr	1021 (20)	τ OH
839w	843 (66)	γ N ₆ H
825w	824 (33)	γ NO ₃
795w	794 (21)	γ N ₆ H, δ ring, ν C5-N ₆
768w	777 (15)	β N-C-N
663m	663 (36)	β C-C=O
582sh	611 (217)	τ OH _{axMeOH}
574w	590 (17)	δ ring
529w	567 (36)	γ NH _{ring} , γ C-C=O
444w	455 (11)	τ ring, γ C5-N ₆
381w	399 (24)	ν Ni-O _{eqMeOH}
333m	327 (19)	ν Ni-O _{axMeOH} , ν Ni-O _{NO₃} , ν Ni-N ₈
286w	309 (27)	ν Ni-O _{axMeOH} , ν Ni-O _{NO₃}
274w	287 (37)	ν Ni-O _{axMeOH} , ν Ni-O _{NO₃}
244w	255 (27)	ν Ni-N ₈
210m	218 (18)	ν Ni-N ₈
184w	189 (11)	β N ₈ -Ni-O _{eqMeOH} , τ CH ₃
129m	129 (2)	τ CH ₃ , γ NiO-CH _{3(axMeOH)}
97m	93 (4)	γ C _{ring} -CH ₃ , β N-Ni-O _{eqMeOH}
70m	64 (2)	τ wNO ₃

Tabela P3.10. Asignacija IR-spektra kompleksa **13**

Nađeno ^a	Računato ^b		Asignacija ^c
3420 s	3542	334	ν OH
3253 s	3360	588	ν OH
3217 s	3105	1388	ν NH
3087s-2848m	3061	14	ν CH
1617 vs	1730	306	ν C=O, β H ₂ O
1549 vs	1670	761	ν C=N
1500 s	1510	268	ν C-C, ν C-N, ν ring, δ CH ₃
1458 s	1471	56	δ CH ₃
1416 m	1463	60	ν ring, δ CH ₃
1358 m	1395	71	β CH, δ CH ₃
1327 sh	1373	8	ν C-N, ν C-C, ν ring, δ CH ₃
1275 m	1259	25	β NH, ν N-N _{ring}
1208 m	1214	3	ν N-N _{ring} , β NH
1145s-1114vs	1122	265	ν ClO ₄ , ν C-CH ₃
1090vs-1040sh	1081	200	ν ClO ₄ , δ CH ₃
965 m	1062	204	γ H ₂ O
911 m	821	185	γ H ₂ O
883 w	847	70	γ NH
760 m	801	187	γ H ₂ O
744 m	784	17	β C-NH-CH
658 m	627	118	γ H ₂ O, δ _{rock} H ₂ O
630 m	575	48	δ ClO ₄
578 m	584	41	γ NH, δ _{rock} H ₂ O
452 m	463	19	τ ring, γ C-NH-CH
426 sh	411	53	δ _{twist} H ₂ O, δ _{rock} H ₂ O
401 w	398	20	δ _{twist} H ₂ O, δ ClO ₄
381 w	391	13	ν Co-N, ν Co-O
334 m	374	8	ν Co-H ₂ O
281 w	310	25	ν Co-O
263 w	270	5	γ O-Co-N
245 w	245	15	ν Co-H ₂ O
229 w	223	16	β O-Co-OH ₂
207 w	206	30	τ CH ₃ , ν Ni-O, ν Ni-N

Tabela P3.11. Asignacija IR-spektra kompleksa **14**

Nađeno ^a	Računato ^b		Asignacija ^c
3396s	3528	669	ν OH
3321s	3509	702	ν OH
3252s	3308	956	ν NH
2848m	3135	12	ν CH ₃
1621s	1693	770	ν C=O _{koord} , β H ₂ O
1599s	1675	329	ν CH=N
1557s	1619	543	ν C-NH, β NH
1526m	1592	95	ν ring, β NH
1505s	1498	478	ν C-C, ν C-N, ν ring, δ CH ₃
1463s	1468	84	δ CH ₃
1421m	1457	46	ν ring, δ CH ₃
1360m	1396	43	β CH, δ CH ₃
1330w	1363	28	ν C-N, ν C-C, ν ring, δ CH ₃
1271m	1255	48	β NH, ν N-N _{ring}
1207m	1216	12	ν N-N _{ring} , β NH
1146s-1110s	1143	376	ν ClO ₄
1088s-1036m	1124	207	ν ClO ₄ , γ H ₂ O
975m	1098	157	γ H ₂ O
941w	926	21	β N=C-N, δ ring
915w	900	269	γ H ₂ O
772m	799	299	γ H ₂ O
752m	770	248	γ H ₂ O
710m	721	114	δ _{rock} H ₂ O, γ NH _{ring}
666m	628	69	γ H ₂ O, δ _{rock} H ₂ O
636s	570	61	δ ClO ₄
627s	556	28	δ ClO ₄
578m	600	27	γ NH, γ CH ₃ -C=O
459m	460	8	τ ring, γ C-NH-CH
435m	437	24	δ _{rock} H ₂ O
393w	410	7	δ ClO ₄
366sh	395	13	ν Ni-H ₂ O
348sh	378	17	ν Ni-N, ν Ni-O
334m	353	17	ν Ni-H ₂ O
286w	276	5	ν Ni-O
251vw	268	25	β H ₂ O-Ni-H ₂ O
232w	238	2	ν Ni-N
223w	224	7	β O-Ni-H ₂ O
208w	219	12	τ CH ₃ , ν Ni-O, ν Ni-N

^a Dato u cm⁻¹. Skraćenice vs, s, m, w, vw, br znače vrlo jaka (very strong), jaka (strong), srednja (medium), slaba (weak), vrlo slaba (very weak) i široka (broad) traka, respektivno.

^b Računato na B3LYP/6-31G** nivou koristeći relativne efektivne potencijale jezgara metala.

^c Karakterizacija se zasniva na vizuelnom posmatranju računatih vibracija. Skraćenice ring, s, as, ν , δ , γ , sci, r, w, τ znače pirazolski prsten (pyrazole ring), simetrične (symmetric), asimetrične (asymmetric), valentine (stretch), deformacione (deformation), savijajuće (bend), seckajuće (scissoring), klackajuće (rock), klanjajuće (wag) i torzione (torsion) vibracije, respektivno.

BIOGRAFIJA



Berta Holló (Holo) je rođena 12. 7. 1984. godine u Subotici od majke Sarolta Holló Balázs i oca Imre Holló. Osnovnu školu i gimnaziju je završila u Bačkoj Topoli sa odličnim uspehom. Godine 2003. se upisala na Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, na smer diplomirani hemičar – biohemija. Tokom studiranja je učestvovala na studentskim naučnim skupovima VMTDK i na XLV Savetovanju Srpskog hemijskog društva sa štampanim radom. Osnovne studije je završila za četiri godine i diplomirala je 27. 9. 2007. Godine sa prosečnom ocenom 9,37 (devet 37/100). Iste godine se upisala na doktorske studije hemije takođe na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Prosek ocena položenih ispita na doktorskim studijama je 10 (deset). U toku osnovnih studija četiri puta je dobila fakultetsku nagradu za postignut uspeh, kao i nagradu Srpskog hemijskog društva za postignut uspeh tokom studija. Takođe je osvojila i drugu nagradu Fonda Nenada M. Kostića za najbolji diplomski rad iz oblasti hemijskih nauka na univerzitetima u Srbiji u školskoj 2006./07. godini. Učestvovala na studentskim naučnim skupovima VMTDK i na XLV Savetovanju Srpskog hemijskog društva sa štampanim radom. Godine 2010. je dobila godišnju nagradu VMTDK skupa „Kristalnu kuglu“ za izuzetan naučni uspeh na tim konferencijama.

Počevši od školske 2007./2008. godine je angažovana u izvođenju vežbi iz predmeta Opšta hemija, Neorganska hemija I za studente hemije (prva godina studija). U školskoj 2008./2009. godini je bila uključena u izvođenju praktične nastave iz predmeta Neorganska hemija II takođe za studente hemije. Iz predmeta Neorganska sinteza i metode karakterizacije drži vežbe za studente četvrte godine osnovnih studija. Od juna 2008. do januara 2010. godine je bila stipendista Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru naučno-istraživačkog projekta „Sinteze, fizičke, strukturne i biološke karakteristike novih kompleksnih jedinjenja“. Od 2010. godine je zaposlena na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu kao istraživač-pripravnik. U julu iste godine je izabrana u zvanje istraživač-saradnik. U ovom zvanju je angažovana i trenutno na projektu „Dizajniranje, sinteza, karakterizacija i procena praktične primene koordinacionih i organometalnih jedinjenja“ Ministarstva za obrazovanje i nauku Reoublike Srbije.

Koautor je pet naučnih radova publikovanih u međunarodnim časopisima kategorije M21-M23, kao i saopštenja sa međunarodnih i domaćih naučnih skupova. Dva rada za međunarodne konferencije su štampana u celini, a sedam je objavljeno u vidu apstrakta. Za konferencije nacionalnog značaja su takođe dva saopštenja štampana u celini i sedam u izvodu.

SPIŠAK PUBLIKACIJA

RADOVI OBJAVLJENI U VRHUNSKIM MEĐUNARODNIM ČASOPISIMA (M21)

1. **Berta Holló**, Zoran D. Tomić, Péter Pogány, Attila Kovács, Vukadin M. Leovac, Katalin Mészáros Szécsényi, Transition metal complexes with pyrazole-based ligands. Part 28. Synthesis, structural, DFT and thermal studies of cadmium(II) halides and zinc(II) chloride complexes with 3,5-dimethylpyrazole-1-carboxamide, *Polyhedron* 28 (2009) 3881–3889, doi:10.1016/j.poly.2009.08.020

RADOVI OBJAVLJENI U ISTAKNUTIM MEĐUNARODNIM ČASOPISIMA (M22)

1. **Berta Holló**, Vukadin M. Leovac, Petra Bombicz, Attila Kovács, Ljiljana S. Jovanović, Gordana Bogdanović, Vesna Kojić, Vladimir Divjaković, Milan D. Joksović, Katalin Mészáros Szécsényi, Synthesis, Structural, DFT, and Cytotoxicity Studies of Cu^{II} and Ni^{II} Complexes with 3-Aminopyrazole Derivatives, *Australian Journal of Chemistry* 63 (2010) 1557–1564, doi:10.1071/CH10210

RADOVI OBJAVLJENI U MEĐUNARODNIM ČASOPISIMA (M23)

1. Željko K. Jaćimović, Goran A. Bogdanović, **Berta Holló**, Vukadin M. Leovac, Katalin Mészáros Szécsényi, Transition metal complexes with pyrazole-based ligands. Part 29. Reactions of zinc(II) and mercury(II) thiocyanate with 4-acetyl-3-amino-5-methylpyrazole, *Journal of Serbian Chemical Society* 74 (2009) 1259–1271, doi: 10.2298/JSC0911259J

SAOPŠTENJA SA SKUPOVA MEĐUNARODNOG ZNAČAJA ŠTAMPANA U IZVODU (M34)

1. **B. Holló**, K. Mészáros Szécsényi, V. Leovac, V. Divjaković, Thermal analysis of isostructural solvate complexes of Co(II) and Ni(II), „18th Young Investigators Seminar on Analytical Chemistry”, Novi Sad, Jun 28th-July 1st 2011. ACCEPTED FOR PUBLICATION
2. **B. Holló**, V. M. Leovac, V. Divjaković, Z. Tomić, K. Mészáros Szécsényi, Synthesis and characterisation of Ni(II), Co(II) and Zn(II) perchlorate complexes with formamidine ligand, Twelfth Annual Conference “YUCOMAT 2010”, Herceg Novi, September 6-10, 2010, The Book of Abstracts, p. 81, P.S.A.24

3. **B. Holló**, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, G. Bogdanović, Ž. Jaćimović, Synthesis and structure of Zn(II) and Hg(II) complexes with 4-acetyl-3-amino-5-methyl pyrazole, Eleventh Annual Conference "YUCOMAT 2009", Herceg Novi, August 31- September 4, 2009, The Book of Abstracts, p. 79, P.S.A.6
4. **B. Holló**, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, Lj. S. Jovanović, Synthesis and characterisation of the Cu(II) and Ni(II) complexes with the *in situ* prepared formamidine ligand, Tenth Annual Conference "YUCOMAT 2008", Herceg Novi, September 8–12, 2008, The Book of Abstracts, p. 62, P.S.A.3.
5. K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, I. Radosavljević Evans, A. Kovács, G. Pokol, **B. Holló**, J. Magyari, Thermal decomposition of transition metal complexes with pyrazole-type ligands, synthesized under controlled reaction conditions, ESTAC 9, Kraków, Poland, Aug. 2006, Book of Abstracts, p. 20, FPL-O-02.

SAOPŠTENJA SA SKUPOVA NACIONALNOG ZNAČAJA ŠTAMPANA U CELINI (M63)

1. **B. Holló**, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, Reactions of hexaammincadmium(II)- and tetraamminzinc(II)-chloride with 3,5-dimethylpyrazole-1-carboxamidinium nitrate, 45th Meeting of the Serbian Chemical Society, Novi Sad, Jan. 2007, Proceedings, Full length paper, p. 198, NH03.
2. **B. Holló**, Sinteza pod kontrolisanim uslovima: reakcija 3,5-dimetil-1-karboksamidin- pirazolhidronitrata i heksaaminkadmijum(II)-hlorida, IV. VMTDK, Subotica, 18–20. 11. 2005. Apstrakt je objavljen 2005 u Zborniku apstrakta (VMTDK, Rezümékötet, 2005. old. 83 – 85), a 2006. god. je rad štampan u celini (Látómező, VMFK, Újvidék, 2006, old. 226 – 235).

SAOPŠTENJA SA SKUPOVA NACIONALNOG ZNAČAJA ŠTAMPANA U IZVODU (M64)

1. **B. Holló**, K. Mészáros Szécsényi, V. Leovac, V. Divjaković, Kompleks Ni(II) sa 3,5-dimetil-1h-pirazol-1-karboksamidinijum nitratom, XVIII Konferencija srpskog kristalografskog društva, Andrevlje, Fruška gora, 02. jun – 04. jun 2011. Zbornik apstrakata, str.
2. **B. Holló**, Struktura i praktična primena derivata pirazola i njihovih kompleksa, IX. VMTDK, Novi Sad, 26–28. 11. 2010. VMTDK, Rezümékötet, str. 96 – 98.
3. **B. Holló**, Reakcije soli cinka(II) i žive(II) sa 4-acetil-3-amino-5-metilpirazolom, VIII. VMTDK, Subotica, 20–22. 11. 2009. VMTDK, Rezümékötet, str. 54 – 56.
4. **B. Holló**, K. Mészáros Szécsényi, V. M. Leovac, Thermal decomposition of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with formamidine derivative of pyrazole, 47th

Meeting of the Serbian Chemical Society, Belgrade, March 21, 2009, Book of Abstracts, p. 65, NH05.

5. **B. Holló**, Termička dekompozicija solvatnih kompleksa sa istim ligandima, VII. VMTDK, Novi Sad, 21–23. 11. 2008. VMTDK, Rezümékötet, str. 63 – 64.
6. **B. Holló**, Reakcije tetraammincink(II)-hlorida i 3,4-dimetil-1H-pirazol-1-karboksimid- amid nitrata, V. VMTDK, Novi Sad, 11. 2006. VMTDK, Rezümékötet, str. 25 – 26.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:
RBR

Identifikacioni broj:
IBR:

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija
TD
Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija
VR

Autor: Berta Holló
AU

Mentor: Dr Katalin Mészáros Szécsényi, red. prof.
MN

Naslov rada: Sinteza i karakterizacija nekih derivata pirazola i njihove
reakcije sa prelaznim metalima
NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)
JP

Jezik izvoda: srpski/engleski
JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija
ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina
UGP

Godina: 2011
GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

Mesto i adresa: Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad
MA
Dositeja Obradovića 3.

Fizički opis rada: FO	broj poglavlja 8 broj strana 158 broj lit. citata 179 broj tabela 17 broj slika 109 broj grafika 0 broj priloga 3
Naučna oblast: NO	Hemija
Naučna disciplina: ND	Koordinaciona hemija
Ključne reči: PO	Kompleksi Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Hg(II), 3,5-dimetilpirazol-1-karboksamidinijum nitrat, 4-acetil-3- amino-5- metilpirazol, <i>N,N</i> -bis(4-acetil-5-metilpirazol-3- il)formamidin, tiosemikarbazon 4-acetil-3-amino-5- metilpirazola, fizičko-hemijska karakterizacija, struktura, termička analiza
UDK:	
Čuva se: ČU	Prirodno-matematički fakultet, Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Važna napomena: - VN	
Izvod: IZ	Prikazane su reakcije prelaznih metala sa 3,5- dimetilpirazol-1-karboksamidinijum nitratom (<i>dpca·HNO₃</i>) i 4-acetil-3-amino-5-metilpirazolom (<i>aamp</i>) pri različitim reakcionim uslovima. Opisana je reakcija <i>aamp</i> sa tretil- ortoformatom (<i>teof</i>) u templatnoj reakciji u prisustvu jona metala koji rezultira nastajanje kompleksa sa tridentatnim ONN formamidinskim derivatom. Takođe je prikazana reakcija kondenzacije <i>aamp</i> sa tiosemikarbazidom (<i>tsc</i>) i kompleksiranje dobijenog derivata pirazola sa jonom bakra(II). Dobijeno i fizičko-hemijski okarakterisano je dvanaest novih jedinjenja a karakterizacija dva ranije poznata kompleksa je značajno proširena. Proučavan je uticaj HSAB interakcija metala i ligatora na strukturu dobijenih jedinjenja. Ispitivan je uticaj reakcionih uslova

kako na sastav i strukturu, tako i na kvalitet kristala koji nastaju tokom reakcija. Pored strukturne analize, jedinjenja su okarakterisana podacima elementalne analize, molarne provodljivosti, infracrvene spektrometrije i termičke analize, a odabrana jedinjenja i UV-Vis spektrima, magnetnim merenjima i testovima biološke aktivnosti.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 5. 11. 2009.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

Dr Vukadin Leovac, red. prof., dopisni član VANU, PMF, Novi Sad

Član:

Dr Katalin Mesaroš Sečenji, red. prof., mentor, PMF, Novi Sad

Član:

Dr Vladimir Divjaković, red. prof., PMF, Novi Sad

Član:

Dr Sofija Sovilj, red. prof., Hemijski fakultet, Beograd

Član:

Dr Gordana Vučković, red. prof., Hemijski fakultet, Beograd

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS
KEYWORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monograph type

Type of record:

TR

Printed text

Contents Code:

CC

PhD thesis

Author:

AU

Berta Holló

Mentor:

MN

Dr. Katalin Mészáros Szécsényi, full professor

Title:

TI

Synthesis and characterization of some pyrazole derivatives
and their reactions with transition metals

Language of text:

LT

Serbian (latin alphabet)

Language of abstract:

LA

Serbian/English

Country of publication:

CP

Republic of Serbia

Locality of publication:

LP

Vojvodina

Publication year:

PY

2011

Publisher:

PU

Author's reprint

Publ. Place: PP	Faculty of Sciences and Mathematics, Novi Sad Trg Dositeja Obradovića 3.
Physical description: PD	chapters 8 pages 158 literature 179 tables 17 figures 109 graphics 0 appendix 3
Scientific field: SF	Chemistry
Scientific discipline: SD	Coordination chemistry
Subject/Key words: SKW	Complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Hg(II), 3,5-dimethylpyrazole-1-carboxamidinium nitrate, 4-acetyl-3-amino-5-methylpyrazole, <i>N,N</i> -bis(4-acetyl-5-methylpyrazol-3-yl)formamidine, thiosemicarbazone 4-acetyl-3-amino-5-methylpyrazole, physicochemical characterization, structure, thermal analysis
Holding data: HD	Faculty of Sciences and Mathematics, Library of Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Trg Dositeja Obradovića 3.
Note: N	–
Abstract: A	Reactions of 3,5-dimethylpyrazole-1-carboxamidinium nitrate (<i>dpca</i> ·HNO ₃) and 4-acetyl-3-amino-5-methylpyrazole (<i>aamp</i>) with transition metals under different reaction conditions are presented. The template reaction of <i>aamp</i> with triethyl orthoformate (<i>teof</i>) in the presence of metal ion is described. Besides, condensation of <i>aamp</i> with thiosemicarbazide (<i>tsc</i>) and the coordination of its product to copper(II) ion is also described. Twelve new complex compounds are synthesized and fully characterized. The characterization of two other, already known complexes is significantly enriched. The influence of HSAB interactions between the metal ions and ligands on the structures of obtained compounds is studied. The influence of the reaction conditions on the composition, structure and quality of crystals obtained in the reactions is investigated. Compounds are characterized by structural

analysis, elemental analysis, molar conductivity data, infrared spectrometry and thermal analysis. Some selected complexes are characterized by UV-Vis spectra, magnetic measurements and biological activity tests, too.

Accepted by the Scientific Board on: 5th November 2009.
ASB

Defended:
DE

Thesis defend board:

President: Dr. Vukadin Leovac, full professor, a corresponding member of VANU, Faculty of Sciences, Novi Sad
Member: Dr. Katalin Mészáros Szécsényi, full professor, mentor, Faculty of Sciences, Novi Sad
Member: Dr. Vladimir Divjaković, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad
Member: Dr. Sofija Sovilj, full professor, Faculty of Chemistry, Belgrade
Member: Dr. Gordana Vučković, full professor, Faculty of Chemistry, Belgrade