



**УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ  
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ**

**Ивана М. Станојевић**

**СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НЕКИХ  
МЕТАЛ(II) И МЕТАЛ(III) КОМПЛЕКСА СА  
ДИАМИНОПОЛИКАРБОКСИЛАТНИМ  
ЛИГАНДИМА**

**Докторска дисертација**

**Крагујевац, 2014.**

## Аутор

Име и презиме: Ивана М. Станојевић  
Датум и место рођења: 02. 02. 1985. године, Крушевац  
Садашње запослење: истраживач-сарадник

## Докторска дисертација

Наслов: Синтеза и карактеризација неких метал(II) и метал(III) комплекса са диаминополикарбоксилатним лигандима  
Број страница: 108 + 30 (прилог)  
Број слика: 29  
Број табела: 26  
Број библиографских података: 103  
Установа и место где је рад израђен: Природно-математички факултет, Крагујевац  
Научна област (УДК): Хемија (54) - Неорганска хемија (546)  
Ментор: Проф. др Милош И. Ђуран

## Оцена и одбрана

Датум пријаве теме: 16. 10. 2013. године  
Број одлуке и датум прихватања теме докторске дисертације: 1040/XIV-1 од 18. 12. 2013. године  
Комисија за оцену подобности теме и кандидата: **1.** Др Милош И. Ђуран, редовни професор Природно-математички факултет, Крагујевац  
*Научна област:* Неорганска хемија  
**2.** Др Живадин Д. Бугарчић, редовни професор Природно-математички факултет, Крагујевац  
*Научна област:* Неорганска хемија  
**3.** Др Душанка Д. Радановић, научни саветник Институт за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду  
*Научна област:* Неорганска хемија  
**4.** Др Снежана Рајковић, ванредни професор Природно-математички факултет, Крагујевац  
*Научна област:* Неорганска хемија  
Број одлуке и датум одређивања комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације: 520/V-3 од 29. 05. 2014. године  
Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације: **1.** Др Милош И. Ђуран, редовни професор Природно-математички факултет, Крагујевац  
*Научна област:* Неорганска хемија  
**2.** Др Живадин Д. Бугарчић, редовни професор Природно-математички факултет, Крагујевац  
*Научна област:* Неорганска хемија  
**3.** Др Душанка Д. Радановић, научни саветник Институт за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду  
**4.** Др Снежана Рајковић, доцент Природно-математички факултет, Крагујевац  
*Научна област:* Неорганска хемија

Број одлуке и датум усвајања  
извештаја комисије за оцену и  
одбрану докторске дисертације: .....

Датум одбране докторске  
дисертације: .....

Диаминополикарбоксилатни лиганди, који у односу на edta лиганд (edta = етилендиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат) садрже продужене диаминске, или карбоксилатне ланце, су се показали веома погодним за синтезу комплекса са различитим јонима метала. У односу на edta лиганд, ови лиганди се у реакцијама са јонима метала већег атомског полупречника хексадентатно координују градећи комплексе различитих структурних карактеристика. Изоловање производа ових реакција врло често није једноставно, а њихово карактерисање најчешће захтева примену најсавременијих метода спектроскопских и рендгенско-структурних метода. Истраживања у области ових комплексних система су допринела бољем разумевању њихове стереохемије, биолошке активности и њихове потенцијалне примене у медицини. Због тога је карактеризација комплекса метала(II) и метала(III) са диаминополикарбоксилатним лигандима edta- и 1,3-pdta-типа предмет интензивних изучавања у истраживачкој групи проф. Милоша И. Ђурана.

Експериментални део ове докторске дисертације је рађен у Институту за хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу. Резултати постигнути у оквиру ове докторске дисертације су објављени у оквиру три научна рада у часописима (један из категорије **M21** и два из категорије **M22**) и део су програма пројекта који финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (Пројекат 172036). Тему за докторску дисертацију је предложио др Милош И. Ђуран, редовни професор Природно-математичког факултета у Крагујевцу, коме се искрено захваљујем на разумевању, стрпљењу, подршци и помоћи током рада и писања ове докторске дисертације.

Посебну захвалност дугујем др Душанки Д. Радановић, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду, на

корисним саветима и помоћи у изради и писању ове докторске дисертације, као и учешћу у комисији за њену оцену и одбрану.

Велику захвалност изражавам проф. др Уршули Рихлевској (Urszula Rychlewska) и др Беати Варзајтис (Beata Warżajtis) са Универзитета Адам Мицкијевич у Познању (Пољска) које су урадиле све рендгенске структурне анализе и значајно допринеле интерпретацији ових резултата. Такође, овом приликом желим да се захвалим проф. др Нику Радуловићу са Природно-математичког факултета у Нишу за помоћ у снимању и интерпретацији NMR спектра 1,3-pdta- и 1,3-pndta-Cr(III) комплекса.

Искрено се захваљујем проф. др Живадину Д. Бугарчићу са Природно-математичког факултета у Крагујевцу за корисне савете и сугестије у току израде ове дисертације, као и за учешће у комисији за оцену и одбрану докторске дисертације.

Велику захвалност дугујем др Ненаду С. Драшковићу, ванредном професору Пољопривредног факултета Универзитета у Приштини са седиштем у Косовској Митровици на несебичној помоћи у току експерименталне израде ове дисертације.

Захвалност дугујем др Снежани Рајковић, ванредном професору Природно-математичког факултета у Крагујевцу, на помоћи приликом интерпретације резултата, као и на учешћу у комисији за оцену и одбрану докторске дисертације.

Захвалност изражавам свим сарадницима из лабораторије професора Милоша И. Ђурана за корисне сугестије током експерименталног рада и писања ове докторске дисертације.

Велику захвалност дугујем компанији Хенкел (Компанија Henkel, Немачка) на пруженој помоћи и указаном поверењу у виду дугогодишњег стипендирања током школовања.

Највећу захвалност дугујем свом супругу Владимиру, као и свим пријатељима, на разумевању и подршци коју су ми пружали током израде и писања ове докторске дисертације.

## САДРЖАЈ

<b>ИЗВОД</b> .....	I
<b>SUMMARY</b> .....	III
<b>1. ОПШТИ ДЕО</b> .....	1
1.1. Стереохемија $[M(edta)]^{n-}$ комплекса (M = метал(II) и метал(III)) .....	1
1.2. Структурна карактеризација метал(II) и метал(III) комплекса са 1,3-pdta лигандом .....	4
1.2.1. Структурна карактеризација 1,3-pdta-метал(II) комплекса .....	5
<i>Карактеризација 1,3-pdta-метал(II) комплекса помоћу рендгенске структурне анализе</i> .....	5
<i>Карактеризација 1,3-pdta-метал(II) комплекса помоћу електронских апсорпционих спектра</i> .....	11
<i>Карактеризација 1,3-pdta-метал(II) комплекса помоћу инфра-црвених (IR)спектра</i> .....	15
<i>Карактеризација 1,3-pdta-метал(II) комплекса помоћу <math>^{13}C</math> NMR спектра у чврстом стању</i> .....	17
1.2.2. Структурна карактеризација 1,3-pdta-метал(III) комплекса.....	18
<i>Карактеризација 1,3-pdta-метал(III) комплекса помоћу рендгенске структурне анализе</i> .....	18
<i>Карактеризација 1,3-pdta-метал(III) комплекса помоћу електронских апсорпционих спектра</i> .....	24

<i>Карактеризација 1,3-pdta-метал(III) комплекса помоћу инфра-црвених спектра</i> .....	26
<i>Карактеризација 1,3-pdta-метал(III) комплекса помоћу нуклеарно-магнетно-резонанционих (NMR) спектра</i> .....	26
1.3. Анализа напона у $[M(1,3-pdta)]^{n-}$ комплексима (M = метал(II) и метал(III)) .....	28
<b>2. ПРЕДМЕТ ИСТРАЖИВАЊА</b> .....	32
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО</b> .....	35
3.1. Хемикалије и реагенси .....	35
3.2. Синтеза баријум-1,3-пропандиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетатобаријумат(II) дихидрата, $Ba[Ba(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$ .....	35
3.3. Синтеза хексааква-1,3-пропандиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетато-стронцијум(II) монохидрата, $[Sr_2(1,3-pdta)(H_2O)_6] \cdot H_2O$ .....	36
3.4. Синтеза баријумових соли 1,3-пентандиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетрасирћетне (1,3- $H_4pdnta$ ) и 1,3-пентандиамин- <i>N,N,N'</i> -трисирћетне (1,3- $H_3pdnta$ ) киселине .....	37
3.5. Синтеза никал(II) комплекса са 1,3- $pndta$ и 1,3- $pndnta$ лигандима: $Mg[Ni_2(1,3-pndnta)_2] \cdot 8H_2O$ и $Mg[Ni(1,3-pndta)] \cdot 10H_2O$ .....	37
3.6. Синтеза бакар(II) комплекса са 1,3- $pndta$ и 1,3- $pndnta$ лигандима: $Mg[Cu_2(1,3-pndnta)_2] \cdot 7H_2O$ , $Mg[Cu(1,3-pndta)] \cdot 7H_2O$ и $Ba[Cu(1,3-pndta)] \cdot 5H_2O$ .....	39
3.7. Синтеза 1,3-пентандиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетрасирћетне киселине (1,3- $H_4pdnta$ ).....	40
3.8. Синтеза 1,3-пентандиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетатохромат(III) комплекса: $Na[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$ , $K[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$ и $Ca[Cr(1,3-pndta)]_2 \cdot 4H_2O$ .....	40
3.9. Мерење рН вредности .....	42
3.10. Елементарне микроанализе .....	42

3.11. Електронски апсорпциони (UV-Vis) спектри .....	42
3.12. Инфра-црвени (IR) спектри .....	42
3.13. $^1\text{H}$ NMR мерења .....	42
3.14. Дифракција праха .....	43
3.15. Основни кристалографски подаци и рендгенска структурна анализа [Sr <sub>2</sub> (1,3-pdta)(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O комплекса .....	43
3.16. Основни кристалографски подаци и рендгенска структурна анализа Mg[(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][Ni(1,3-pndta)]·4H <sub>2</sub> O комплекса.....	45
3.17. Основни кристалографски подаци и рендгенска структурна анализа Na[Cr(1,3-pndta)]·H <sub>2</sub> O, K[Cr(1,3-pndta)]·H <sub>2</sub> O и Ca[Cr(1,3-pndta)] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O комплекса .....	47
<b>4. ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА.....</b>	<b>50</b>
4.1. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НЕКИХ МЕТАЛ(II) И МЕТАЛ(III) КОМПЛЕКСА СА ДИАМИНОПОЛИКАРБОКСИЛАТНИМ ЛИГАНДИМА .....	50
4.1.1. Карактеризација Sr(II) комплекса са 1,3-пропандиамин- <i>N,N,N',N'</i> - тетраацетато лигандом.....	55
<i>Кристална структура [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O комплекса.....</i>	<i>55</i>
<i>Структурне карактеристике M<sup>II</sup>[M<sup>III</sup>(1,3-pdta)] комплекса у поређењу са аналогним комплексима edta-типа .....</i>	<i>59</i>
<i>Поређење узорака на основу њихових дифракционих слика .....</i>	<i>62</i>
<i>IR спектри 1,3-pdta комплекса .....</i>	<i>63</i>
4.1.2. Карактеризација Ni(II) и Cu(II) комплекса са 1,3-пентандиамин- <i>N,N,N'</i> -триаацетато и 1,3-пентандиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетато лигандима .....	66
<i>Кристална структура Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H<sub>2</sub>O (I) комплекса.....</i>	<i>66</i>
<i>IR спектри Ni(II) и Cu(II) комплекса.....</i>	<i>71</i>
<i>Електронски апсорпциони спектри Ni(II) и Cu(II) комплекса .....</i>	<i>73</i>



4.1.3. Карактеризација Cr(III) комплекса са 1,3-пентандиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетато лигандом.....	79
<i>Структурна карактеризација [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> комплексног ањона.....</i>	80
<i>Самоорганизација катјонских и ањонских комплексних врста у кристалима комплекса (1), (2) и (3).....</i>	84
<i>Електронски апсорпциони спектри Cr(III) комплекса .....</i>	91
<i><sup>1</sup>H NMR карактеризација Cr(III) комплекса .....</i>	94
<b>5. ЗАКЉУЧАК.....</b>	<b>97</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>101</b>
<b>БИОГРАФИЈА.....</b>	<b>108</b>

## СКРАЋЕНИЦЕ И ОЗНАКЕ

edta	етилендиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетат
1,3-pdta	1,3-пропандиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетат
UV-Vis спектрофотометрија	ултраљубичаста-видљива спектрофотометрија
IR спектроскопија	инфрацрвена спектроскопија
1,3-pndta	1,3-пентандиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетат
1,3-pnd3a	1,3-пентандиамин- <i>N,N,N'</i> -триацетат
1,3-pd3a	1,3-пропандиамин- <i>N,N,N'</i> -триацетат
R(S)	конфигурација на хиралном угљениковом атому
$\Lambda(\Delta)$	хиралитет октаедарских комплекса
$\lambda(\delta)$	конформација хелатних прстенова
1D	једнодимензионална полимерна структура
2D	дводимензионална полимерна структура
3D	тродимензионална полимерна структура
E	етилендиамински прстен
G	хелатни прстенови у октаедарској равни
R	хелатни прстенови ван октаедарске равни
1,3-pddadp	1,3-пропандиамин- <i>N,N'</i> -диацетат- <i>N,N'</i> -ди-3-пропионат
T	1,3-пропандиамински прстен
$\text{\AA}$	ангстрем
$\Delta O_h$	просечна девијација октаедарских углова
M-O <sub>G</sub>	просечна дужина везе у октаедарској равни
M-O <sub>R</sub>	просечна дужина везе ван октаедарске равни
<i>o</i> -phdta	орто-фенилендиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетраацетат
$\lambda$	таласна дужина
$\epsilon$	моларна апсорптивност
$O_h, D_{4h}$	означавање прелаза
edtp	етилендиамин- <i>N,N,N',N'</i> -тетра-3-пропионат
eddadp	етилендиамин- <i>N,N'</i> -диацетат- <i>N,N'</i> -ди-3-пропионат
<i>v</i>	учесталост, фреквенција
asym	несиметричне валенционе вибрације координованих карбоксилних група
sym	симетричне валенционе вибрације координованих карбоксилних група
s	трака јаког интензитета у инфра-црвеном спектру
m	трака средњег интензитета у инфра-црвеном спектру
w	трака слабог интензитета у инфра-црвеном спектру
<sup>13</sup> C NMR	угљеник-13 нуклеарна магнетна резонанца

Скраћенице и ознаке

$^1\text{H}$ NMR	протонска нуклеарна магнетна резонанца
1,3- $\text{H}_4\text{pdta}$	1,3-пентандиамин- $N,N,N',N'$ -тетрасирћетна киселина
TSP	натријум-3-(триметилсилил)пропаноат
КБ	координациони број
r(M)	јонски радијус метала
$\Sigma\Delta N$	сума апсолутних вредности девијација шест тетраедарских углова веза од идеалне вредности $109,5^\circ$
ESLP	енергија стабилизације лигандног поља
1,3-pd3ap	1,3-пропандиамин- $N,N,N'$ -триацетат- $N'$ -3-пропионат
1,3-pda3p	1,3-пропандиамин- $N$ -моноацетат- $N,N',N'$ -три-3-пропионат
1,3- $\text{H}_4\text{pndta}$	1,3-пропандиамин- $N,N,N',N'$ -тетрасирћетна киселина
1,3- $\text{H}_3\text{pnd3a}$	1,3-пентандиамин- $N,N,N'$ -трисирћетна киселина
1,3- $\text{H}_4\text{pddadp}$	1,3-пропандиамин- $N,N'$ -дисирћетна- $N,N'$ -ди-3-пропионска киселина
FID	Фуријеова трансформација оригиналног распада слободне индукције
Lp фактор	Lorenz-ов поларизациони фактор
ed3a	етилендиамин- $N,N,N'$ -триацетат
3DMOF	тродимензионални метал-органски оквир
phen	1,10-фенантролин
2,4-ptnta	2,4-пентандиамин-тетраацетат
CD	циркуларни дихроизам
Spy	квадратно пирамидална геометрија

## ПРЕГЛЕД СЛИКА И ТАБЕЛА

- Слика 1. Шематски приказ структуре  $[M(edta)]^{n-}$  комплекса
- Слика 2. Могуће конформације етилендиаминског (E) и 1,3-пропандиаминског (T) прстена
- Слика 3. ORTEP дијаграм комплексног  $[Co(1,3-pdta)]^{2-}$  анјона и  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$  катјона у  $[Mg(H_2O)_6][Co(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$  комплексу
- Слика 4. ORTEP-дијаграм комплексног анјона  $[Cd(1,3-pdta)(H_2O)]^{2-}$  и катјона  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$  у  $[Mg(H_2O)_6][Cd(1,3-pdta)(H_2O)] \cdot 2H_2O$  комплексу
- Слика 5. Координациона сфера два структурно независна  $Ca^{2+}$  јона (Ca1 и Ca2). Лиганд 1,3-pdta је, такође, координован за два суседна јона метала (Ca2) преко кисеоникових атома: O1, O2, O3 и O4 (атом кисеоника O4 повезује два симетријски зависна Ca2 јона). Симетријске трансформације употребљене за генерисање одговарајућих атома:  $iii = 1-x, 1-y, 2-z$  и  $iv = x, y+1, z$
- Слика 6. Кристална структура  $Na[Rh(1,3-pdta)] \cdot 3H_2O$  комплекса. Симетријски кодови:  $b = 1/2-x, 1-y, 1/2+z$ ;  $c = -1/2+x, 1/2-y, 1-z$  и  $f = -x, 1/2+y, 1/2-z$ . Водоникови атоми на C-атомима су изостављени ради прегледности
- Слика 7. Кристална структура  $K[Co(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$  комплекса (O5\_a је молекул воде; симетријски кодови:  $a = x, -1-y, -1-z$  и  $b = -1/2+x, -1-y, -1/2-z$ ). Co(1), C(1) и K(1) леже на осам симетрије другог реда (Co(1) и C(1) на  $2||a$  и K(1) на  $2||c$ )
- Слика 8. Кристална структура  $K[Fe(1,3-pdta)]$  комплекса. Неозначени атоми на слици су генерисани инверзијом кроз центар инверзије  $1/2 \ 0 \ 1/2$ . Симетријски кодови:  $a = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ;  $b = 2-x, -y, 1-z$ ;  $c = x, 1/2-y, 1/2+z$  и  $d = 2-x, -1/2+y, 1/2-z$
- Слика 9. Структура  $[Fe(1,3-pdta)]^-$  комплексног анјона у  $Li[Fe(1,3-pdta)] \cdot 3H_2O$  комплексу (референтни код KABDEW)
- Слика 10. Шематски приказ синтезе  $[Sr_2(1,3-pdta)(H_2O)_6] \cdot H_2O$  комплекса полазећи од  $Ba[Ba(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$  као лиганда

- Слика 11. Шематски приказ синтезе 1,3-pndta и 1,3-pnd3a лиганада. Лиганди су добијени као смеша баријумових соли 1,3-H<sub>4</sub>pndta и 1,3-H<sub>3</sub>pnd3a киселина и као такви су коришћени за синтезу одговарајућих Cu(II) и Ni(II) комплекса
- Слика 12. Шематски приказ синтезе Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H<sub>2</sub>O и Mg[Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O комплекса полазећи од смеше баријумових соли 1,3-pndta и 1,3-pnd3a лиганада. На исти начин су добијени и Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H<sub>2</sub>O и Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O комплекси
- Слика 13. (a) *cis(N)*- Геометријски изомер код хексадентатне координације 1,3-pdta-типа лиганада; (b) Шематски приказ структурних формула неких геометријских изомера код пентадентатне координације неких геометријских изомера код пентадентатне координације 1,3-pd3a-типа лиганада
- Слика 14. Шематски приказ синтезе Na[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O, K[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O и Ca[Cr(1,3-pndta)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O комплекса полазећи од смеше баријумових соли 1,3-pndta и 1,3-pnd3a лиганада
- Слика 15. ORTEP дијаграм динуклеарне јединице Sr(II)-1,3-pdta комплекса. Термални елипсоиди су приказани са 40% степеном вероватноће
- Слика 16. Приказ мостног повезивања суседних Sr<sup>2+</sup> катјона. Атоми водоника су изостављени ради јаснијег приказа
- Слика 17. Дијаграм паковања [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O комплекса приказује тродимензионални метал-органски оквир {3D *metal-organic framework* (3D MOF)} и канале са молекулима воде. Некоординовани молекули воде су приказани као сфере
- Слика 18. Дифракциона слика за Ba/Ba-1,3-pdta (тип V, црн) комплекс је поређена са дифракционим сликама за Mg/Mg-1,3-pdta (тип I, рози), Mg/Cd-1,3-pdta (тип II, тамно-плав), Ca/Ca-1,3-pdta (тип III, зелен) и Sr/Sr-1,3-pdta (тип IV, црвен) комплексе познате кристалне структуре. Испитивани комплекси су приказани на идентичној скали на апсциси ради лакшег поређења

- Слика 19. Део IR спектра (област од 1200 до 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) за 1,3-pdta-M(II) комплексе: (I)[Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Mg(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O; (II)[Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Cd(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O; (III)[Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Ca(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O; (IV) [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O и (V) Ba[Ba(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O
- Слика 20. ORTEP дијаграм катјона и анјона у [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(1,3-pndta)]·4H<sub>2</sub>O комплексу (1). Термални елипсоиди су приказани са 40% степеном вероватноће. Водоникови атоми су приказани као сфере произвољног полупречника
- Слика 21. Приказ распореда катјонских и анјонских регија у кристалу [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(1,3-pndta)]·4H<sub>2</sub>O (1) комплекса посматран дуж *a*-осе. Приказ илуструје хидратисане канале и етил-супституенте који су смештени између ових канала
- Слика 22. Електронски апсорпциони спектри Ni(II) комплекса: Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H<sub>2</sub>O (1); Mg[Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O (2); Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (5). Превој у области првог апсорпционог максимума комплекса (2) са тенденцијом цепања на страни ниже енергије је означен стрелицом
- Слика 23. Електронски апсорпциони спектри Cu(II) комплекса: Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H<sub>2</sub>O (3); Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (4); Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (6); Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (7). Превоји у спектрима комплекса (4) и (7) који указују на тенденцију цепања апсорпционог максимума на страни ниже енергије су означени стрелицом
- Слика 24. ORTEP дијаграм [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> комплексног анјона у комплексу (1) са *R*-конфигурацијом етил-супституисаног C1 угљениковог атома, увијеном (*twist*)  $\lambda$  конформацијом диаминског прстена и  $\Delta$  конфигурацијом централног јона метала. Термални елипсоиди су приказани са 40% степеном вероватноће. Водоникови атоми су приказани као сфере произвољног полупречника
- Слика 25. Различити начини везивања карбоксилатних фрагмената у испитиваним кристалним структурама. За објашњење ознака на слици погледати текст и референцу

- Слика 26. Изглед 3D полимерног система присутног у кристалима комплекса (1) са етил-супституентима који су смештени у одвојеним каналима који се формирају око центара инверзије и заузимају правац простирања паралелан *a*-оси. Атоми водоника су изостављени ради јаснијег приказа
- Слика 27. Пројекција дуж [001] приказује слојевиту структуру комплекса (2). Слојеви садрже или потпуно уређене или неуређене комплексне молекуле и веома су слабо повезани преко неуређених молекула воде који су на слици представљени као црвене сфере. Етил-супституенти се налазе бочно са обе стране слојева. Атоми водоника су изостављени ради јаснијег приказа
- Слика 28. Изглед једнодимензионалних (1D) полимерних ланаца који се групишу преко молекула воде у кристалима комплекса (3). Атоми водоника су изостављени ради јаснијег приказа
- Слика 29. Електронски апсорпциони спектри Cr(III) комплекса са хексакоординованим 1,3-pdta и 1,3-pndta лигандима

---



---

Табела 1.	Неки структурни параметри за комплексе $[M^{II}(H_2O)_6][M^{II}(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$ типа
Табела 2.	Електронски апсорпциони подаци Co(II) комплекса са неким диаминополикарбоксилатним лигандима
Табела 3.	Електронски апсорпциони подаци Ni(II) комплекса са неким диаминополикарбоксилатним лигандима
Табела 4.	Електронски апсорпциони подаци неких хексадентатних Cu(II) комплекса
Табела 5.	Положаји фреквенција несиметричних и симетричних валенционих вибрација координованих карбоксилних група ( $\nu = cm^{-1}$ ) испитиваних $[M^{II}(1,3-pdta)]^{2-}$ комплекса
Табела 6.	Електронски апсорпциони подаци M(III) комплекса са хексакоординованим 1,3-pdta лигандом
Табела 7.	$^{13}C$ NMR хемијска померања сигнала за неке $[M(1,3-pdta)]^-$ комплексе (M = Co(III) и Rh(III)). Спектри су снимани у D <sub>2</sub> O растварачу, а хемијска померања су дата у односу на TSP као референтни сигнал

- Табела 8. Просечна M – L растојања, N – M – N валенциони углови и напон око хелатних азотових атома у  $[M(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  комплексима са различитим јонима метала<sup>a</sup>
- Табела 9. Тотална девијација октаедарских углова у  $[M(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексима у функцији опадања енергије стабилизације лигандног поља  $[ESLP(\Delta_0)]$
- Табела 10. Кристалографски и други експериментални подаци за комплекс  $[Sr_2(1,3\text{-pdta})(H_2O)_6] \cdot H_2O$
- Табела 11. Кристалографски и други експериментални подаци за комплекс  $Mg(H_2O)_6[Ni(1,3\text{-pndta})] \cdot 4H_2O$
- Табела 12. Кристалографски и други експериментални подаци за комплексе  $Na[Cr(1,3\text{-pndta})] \cdot H_2O$ ,  $K[Cr(1,3\text{-pndta})] \cdot H_2O$  и  $Ca[Cr(1,3\text{-pndta})]_2 \cdot 4H_2O$
- Табела 13. Одабрани геометријски параметри (Å) за  $[Sr_2(1,3\text{-pdta})(H_2O)_6] \cdot H_2O$  комплекс
- Табела 14. Параметри водоничних веза у  $[Sr_2(1,3\text{-pdta})(H_2O)_6] \cdot H_2O$  комплексу
- Табела 15. Геометрија комплекса, улога лиганда и анализа напона око атома азота у одабраним 1,3-pdta и edta комплексима
- Табела 16. Положаји фреквенција несиметричних валенционих вибрација карбоксилних група за испитиване 1,3-pdta-M(II) комплексе и структурне карактеристике координованих карбоксилних група
- Табела 17. Поређење одабраних геометријских параметара (Å, °) за  $[Mg(H_2O)_6][Ni(1,3\text{-pndta})] \cdot 4H_2O$  (1) и  $[Mg(H_2O)_6][Ni(1,3\text{-pdta})] \cdot 2H_2O$  комплексе
- Табела 18. Положаји фреквенција несиметричних и симетричних валенционих вибрација координованих карбоксилних група ( $\nu = \text{cm}^{-1}$ ) испитиваних Ni(II) и Cu(II) комплекса са хексадентатним (1,3-pdta и 1,3-pndta) и пентадентатним (1,3-pd3a и 1,3-pnd3a) лигандима
- Табела 19. Електронски апсорпциони подаци за Ni(II) комплексе са хексадентатним 1,3-pdta, 1,3-pndta и пентадентатним 1,3-pnd3a лигандима. За снимање ових спектра употребљени су водени раствори концентрације  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$



- Табела 20. Електронски апсорпциони подаци Cu(II) комплекса са хексадентатним (1,3-pdta и 1,3-pndta) и пентадентатним (1,3-pd3a и 1,3-pnd3a) лигандима. За снимање ових спектра употребљени су водени раствори следећих концентрација: (3) и (6) =  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>; (4) и (7) =  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>
- Табела 21. Поређење одабраних геометријских параметара (Å, °) за [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> комплексе
- Табела 22. Дужине метал-лиганд веза (Å) у октаедарским [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> комплексима
- Табела 23. Вредности за екваторијалне N–Cr–N и O–Cr–O углове (°) у [Cr(1,3-pdta-типу)]<sup>-</sup> комплекса
- Табела 24. Анализа напона Cr(III) комплекса са 1,3-pdta-типом лиганда
- Табела 25. Начини везивања карбоксилатних фрагмената 1,3-pndta лиганда у комплексима (1), (2) и (3) (означавање је по Porai-Koshits-у)<sup>a</sup>
- Табела 26. Електронски апсорпциони подаци Cr(III) комплекса са хексакоординаним 1,3-pdta, 1,3-pddadr и 1,3-pndta лигандима

# СПИСАК ОБЈАВЉЕНИХ НАУЧНИХ РАДОВА У ОКВИРУ ОВЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Резултати приказани у овој докторској дисертацији су до сада објављени у оквиру три научна рада у часописима међународног значаја (један рад из категорије **M21** и два рада из категорије **M22**). Сепарати радова су дати на крају текста у оквиру **Прилога 2**.

- 1. U. Rychlewska, B. Warżajtis, D. D. Radanović, N. S. Drašković, I. M. Stanojević, M. I. Djuran**  
Structural diversification of coordination mode of divalent metals with 1,3-propanediaminetetraacetate (1,3-pdta): the missing crystal structure of the s-block metal complex  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$   
*Polyhedron*, **30** (2011) 983-989.

**M21**  
ISSN: 0277-5387  
DOI:10.1016/j.poly.2010.12.045  
I.F. = 2,207 (2009)
- 2. N. S. Drašković, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warżajtis, I. M. Stanojević, M. I. Djuran**  
Synthesis and spectral characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with the hexadentate  $(\pm)$ -1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand and its pentadentate derivative. Stereospecific formation and crystal structure of  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
*Polyhedron*, **43** (2012) 185-193.

**M22**  
ISSN: 0277-5387  
DOI:10.1016/j.poly.2012.06.013  
I.F. = 2,057 (2011)
- 3. B. Warżajtis, U. Rychlewska, D. D. Radanović, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, N. S. Radulović, M. I. Djuran**  
Carboxylato-bridged polymeric complexes of chromium(III) with the hexadentate  $(\pm)$ -1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand carrying different counter ions. Stereospecific formation and crystal structures of  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
*Polyhedron*, **67** (2014) 270-278.

**M22**  
ISSN: 0277-5387  
DOI: 10.1016/j.poly.2013.09.009  
I.F. = 1,813 (2012)

## ИЗВОД

У првом делу ове докторске дисертације, на основу резултата рендгенске структурне анализе, описана је кристална структура  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  комплекса. Нађено је да се у координационој сфери сваког Sr(II) јона, поред четири молекула воде, налазе један атом азота и четири атома кисеоника карбоксилних група које потичу из 1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато лиганда (1,3-pdta). Два Sr(II) јона у  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  комплексу су међусобно повезани преко диаминског ланца 1,3-pdta лиганда. Поред тога, сваки Sr(II) јон је мостно повезан преко два карбоксилна кисеоникова атома и молекула воде са два суседна Sr(II) јона. На бази резултата дифракције рендгенских зрака са прахова и резултата IR спектроскопије за различите M(II)-1,3-pdta комплексе, испитиван је начин координације 1,3-pdta лиганда у зависности од величине централних јона метала, као и тип комплекса који при томе настаје. Резултати ових испитивања су објављени у раду: U. Rychlewska, B. Warżajtis, D. D. Radanović, N. S. Drašković, I. M. Stanojević and M. I. Djuran, *Polyhedron*, **30** (2011) 983-989.

У другом делу дисертације описана је синтеза и спектроскопска (UV-Vis и IR спектри) карактеризација комплекса никла(II) и бабра(II) са новим хексадентатним ( $\pm$ )-1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (1,3-pndta) и пентадентатним ( $\pm$ )-1,3-пентандиамин-*N,N,N'*-триацетато (1,3-pnd3a) лигандима. Ови лиганди су структурно слични са раније описаним хексадентатним 1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (1,3-pdta) и пентадентатним 1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетато (1,3-pd3a) лигандима. Резултати рендгенске структурне анализе добијени за

октаедарски  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  комплекс указују да присуство етил-супституента на  $\alpha$ -угљениковом атому доприноси стварању новог хиралног центра, што има за последицу грађење изомера ( $\Delta\Delta$  (R) и  $\Lambda\Lambda$  (S)) који се разликују у конфигурацији овог центра (R или S). Нађено је да  $\delta$  увијена форма леђног диаминског прстена условљава  $\Lambda$  конфигурацију, док је у случају  $\lambda$  увијене форме овог прстена потврђена  $\Delta$  конфигурација  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплекса. У случају стереоизомера  $\Delta\Delta$  (R) и  $\Lambda\Lambda$  (S) нађено је да етил група заузима екваторијални положај на централном шесточланом диаминском прстену. Електронски апсорпциони и инфра-црвени спектри Ni(II) и Cu(II) комплекса са хексадентатно координованим 1,3-pndta лигандом ( $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) и пентадентатно координованим 1,3-pnd3a лигандом ( $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) су поређени са одговарајућим спектрима аналогних  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  комплекса познатих кристалних структура. Резултати ових испитивања су објављени у раду: N. S. Drašković, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warżajtis, I. M. Stanojević and M. I. Djuran, *Polyhedron*, **43** (2012) 185-193.

У трећем делу дисертације описана је синтеза и карактеризација серије хром(III) комплекса са хексадентатно координованим ( $\pm$ )-1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (1,3-pndta) лигандом и  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  јонима као контра-катјонима. Структура ових комплекса је потврђена на основу рендгенске структурне анализе. Испитиван је утицај контра-катјона и супституисаног диаминског прстена на самоорганизацију молекула и степен хидратације молекула у кристалима. Различити начини везивања карбоксилних група за јоне метала условљавају формирање 3D, 2D и 1D полимерних структура. Електронски апсорпциони и  $^1\text{H}$  NMR спектри  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  комплекса су дискутовани у односу на  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексе познатих кристалних структура. Резултати ових испитивања су објављени у раду: B. Warżajtis, U. Rychlewska, D. D. Radanović, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, N. S. Radulović and M. I. Djuran, *Polyhedron*, **67** (2014) 270-278.

**Кључне речи:** 1,3-pdta-Sr(II) комплекс, 1,3-pndta-Cu(II) комплекс, 1,3-pnd3a-Cu(II) комплекс, 1,3-pndta-Ni(II) комплекс, 1,3-pnd3a-Ni(II) комплекс, 1,3-pndta-Cr(III) комплекс, инфра-црвени спектри, електронски апсорпциони спектри,  $^1\text{H}$  NMR спектри, рендгенска структурна анализа.

## S U M M A R Y

The first part of this thesis deals with synthesis and the X-ray characterization of the missing homonuclear s-block metal complex  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ . In the title compound, the hexadentate 1,3-propanediaminetetraacetate (1,3-pdta) ligand joins to two Sr(II) centers *via* the diamine chain. Moreover, each Sr(II) is bridged through two carboxylate O atoms and a water molecule to two neighboring Sr(II) ions. The coordination sphere around each Sr(II) ion consists of one diamine nitrogen, four carboxylate oxygens and four water molecules. Comparison with the previously reported M(II)-1,3-pdta complexes reveals that increasing of the ion size results in incorporation of water molecules into its first coordination sphere and consequent increase of the C.N. from six to seven or eight while keeping the hexadentate coordination mode of the ligand. Further increase of the metal ion size leads to the loss of the chelating properties of the diamine and formation of bis-tridentate complex. Associated with it is the change in the binding mode of the carboxylate groups. This forms the basis for classification of the divalent metal 1,3-pdta complexes into five distinct structural classes. Additionally, in the present study the X-ray powder diffraction and IR spectroscopy were used for distinguishing different structural types of M(II)-1,3-pdta complexes including Ba[Ba(1,3-pdta)] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O which has been used for their preparation. The above mentioned results have been published in the paper: U. Rychlewska, B. Warżajtis, D. D. Radanović, N. S. Drašković, I. M. Stanojević and M. I. Djuran, *Polyhedron*, **30** (2011) 983-989.

In the second part of this thesis, structural variations modulated by ethyl side group have been analyzed for nickel(II) and copper(II) complexes with ( $\pm$ )-1,3-

pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand (1,3-pndta) and its pentadentate derivative ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N'*-triacetate (1,3-pnd3a). X-ray results obtained for the octahedral 1,3-pndta-Ni(II) complex indicate the distinct correlation of the central chirality of the metal with the chirality at the diamine  $\alpha$ -carbon, which leads to the formation of a racemic mixture of  $\Delta\Delta\Delta(R)$  and  $\Lambda\Delta\Lambda(S)$  enantiomeric anionic complexes, where the *R* and *S* labels designate the absolute configuration at the ligand (ethyl-substituted) stereogenic center. These stereoisomers are those required to maintain an equatorial ethyl group on the central six-membered chelate ring, whose conformation is  $\lambda$  *twist-boat* for the  $\Delta\Delta\Delta$  isomer and  $\delta$  *twist-boat* for the  $\Lambda\Delta\Lambda$  isomer. Ethyl group discernibly affects the variation of the Ni–N and Ni–O bond lengths compared to the analogous complex lacking the substitution of one of the diastereotopic diamine CH<sub>2</sub> hydrogens and functions as steric bulkiness which hampers an efficient and of high symmetry packing, observed in the crystals of the parent complex. The infrared and electronic absorption spectra of hexadentate Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H<sub>2</sub>O and Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H<sub>2</sub>O, and pentadentate Mg[Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O and Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O complexes are presented and discussed in comparison with those of the analogous Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O, Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O and Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O complexes of known crystal structures. The obtained results from this investigation has been published in: N. S. Drašković, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, I. M. Stanojević and M. I. Djuran, *Polyhedron*, **43** (2012) 185-193.

Finally in this thesis, series of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> salts of chromium(III) complexes with the hexadentate ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate (1,3-pndta) ligand was evaluated. The extent of distortion exhibited in the geometry of these octahedral complexes was computed and related to the configuration at the metal center and the ligand stereogenic center. The materials have been used to investigate the effect of the counter ion and the diamine ring substitution on the self organization and degree of hydration of these molecules in crystals. Various modes of carboxylate binding to metal atoms have been related to the formation of 3D, 2D and 1D polymeric structures. The electronic absorption and <sup>1</sup>H NMR spectra of 1,3-pndta-Cr(III) complexes are discussed in relation to those of 1,3-pdta-Cr(III) complex (1,3-propanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ion) of known structure. The results of this investigation has been published in: B. Warzajtis, U. Rychlewska, D. D. Radanović, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, N. S. Radulović and M. I. Djuran, *Polyhedron*, **67** (2014) 270-278.

**Keywords:** 1,3-pdta-Sr(II) complex, 1,3-pndta-Cu(II) complex, 1,3-pnd3a-Cu(II) complex, 1,3-pndta-Ni(II) complex, 1,3-pnd3a-Ni(II) complex, 1,3-pndta-Cr(III) complex, infrared spectra, electronic absorption spectra,  $^1\text{H}$  NMR spectra, X-ray analysis.

# 1. ОПШТИ ДЕО

Хемија комплекса прелазних метала са диаминополикарбоксилатним лигандима edta-типа (edta-етилендиамин- $N,N,N',N'$ -тетраацетат) и структурно сличним лигандима, који у односу на edta лиганд имају продужен диамински, или неки од карбоксилатних ланаца, значајно доприноси општем развоју координационе хемије. Истраживања у области ових комплексних система су допринела бољем разумевању њихове стереохемије [1,2], биолошке активности [3,4] и њихове потенцијалне примене у медицини [5]. У циљу разумевања стереохемијских односа и структурних типова ових комплекса потребно је дефинисати факторе који утичу на координациони број и условљавају геометрију ових комплекса имајући у виду присуство јона метала различитих димензија и различиту структуру лиганата edta-типа.

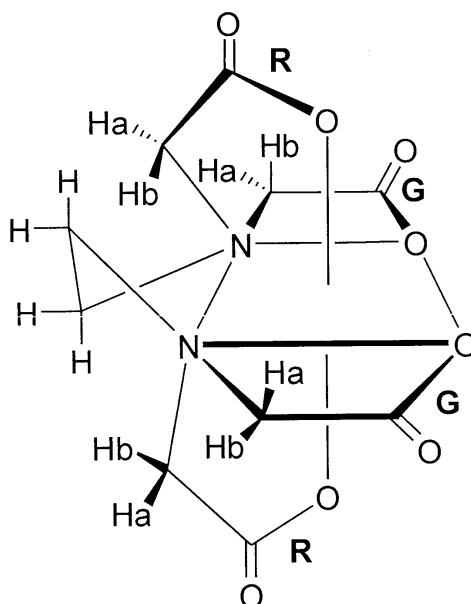
## 1.1. Стереохемија $[M(edta)]^{n-}$ комплекса ( $M = \text{метал(II)}$ и $\text{метал(III)}$ )

Утицај величине јона метала као и његове електронске  $d^n$  конфигурације на координациони број и геометрију  $[M(edta)]^{n-}$  комплекса је детаљно разматран од стране Yamamoto-а и сарадника [6,7]. Такође, нађено је да структура лиганда, односно величина "леђног" диаминског низа значајно утиче на координациони број и геометрију  $[M(edta\text{-тип})]^{n-}$  комплекса [8]. Критични јонски полупречници су до сада успешно употребљавани у предвиђању координационих бројева edta-комплекса, где централни јони метала имају неку од сферно симетричних конфигурација ( $d^0$ ,  $d^5$  и  $d^{10}$ ) [6,7a].



За тровалентне јоне метала као критичан јонски полупречник код кога се координациони мења од 6 до 7, узет је полупречник Fe(III) јона (0,785 Å) [9], а за двовалентне јоне метала полупречник Zn(II) јона (0,88 Å) [9], или Mg(II) јона (0,86 Å) [9]. Међутим, посматрано са електронског аспекта, јони метала електронске конфигурације  $d^1$  и  $d^2$ , ниско-спинске  $d^3$  и  $d^4$ , и високо-спинске  $d^6$  и  $d^7$  су такође у могућности да формирају хептакоординоване комплексе са edta лигандом [7].

Комплекси  $[M(edta)]^{n-}$  типа садрже етилендиамински (E) и два глицинато (G) прстена у екваторијалној равни. Друга два глицинато прстена се налазе у аксијалном положају и означени су као R прстенови (Слика 1). Напон хелатних прстенова у  $[M(edta)]^{n-}$  типу комплекса је различит, при чему је напон етилендиаминског (E) и два глицинато (G) прстена већи у односу на напон глицинато (R) прстенова који се налазе у аксијалном положају. На основу ових чињеница, лако се може објаснити зашто се приликом супституционих реакција са  $[M(edta)]^{n-}$  типом комплекса лакше раскидају G прстенови, при чему се граде хексакоординовани комплекси који садрже пентадентатно координовани edta лиганд, док је у екваторијалном положају координован монодентатни лиганд (X) [4].



Слика 1. Шематски приказ структуре  $[M(edta)]^{n-}$  комплекса

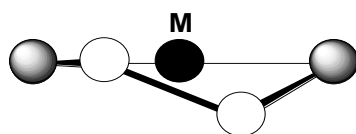
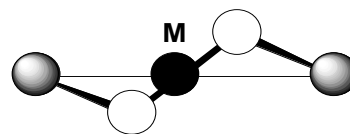
Комплекси чија је структура шематки приказана на слици 1 представљају структуре које указују на различиту ангуларну зависност од стабилизације

лигандног поља са знатно израженом октаедарском дисторзијом. Међутим,  $[M(edta)]^{n-}$  комплекси који садрже централне јоне метала већих димензија, а уз то поседују и значајну стабилизацију лигандног поља, по правилу лакше граде „киселе“ комплексе у којима се лиганд edta понаша као пентадентат, а шесто место у октаедру најчешће заузима молекул воде. Овај тип комплекса је веома стабилан и награђен је са већим бројем различитих јона прелазних метала.

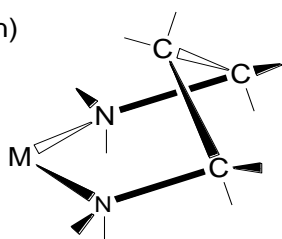
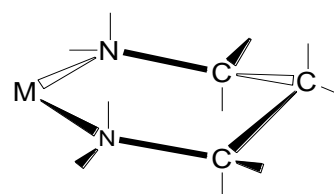
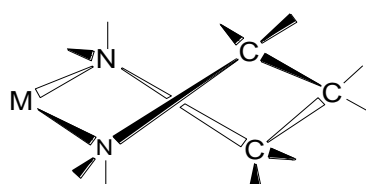
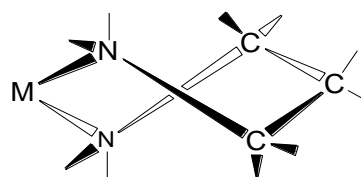
Из кристалографских параметара  $[M(edta\text{-тип})]^{n-}$  комплекса се види да петочлани диамински прстен (E) има конформацију коверте или увијену  $\lambda(\delta)$  конформацију (Слика 2). Лиганди edta-типа, 1,3-pdta (1,3-пропандиамин- $N,N,N',N'$ -тетраацетат) и 1,3-pddadp (1,3-пропандиамин- $N,N'$ -диацетат- $N,N'$ -ди-3-пропионат) при координовању граде шесточлани диамински (1,3-пропандиамински, T) прстен, који у хексадентатним комплексима може да гради неку од четири основне конформације, а то су конформација столице, лађе и две увијене- $\lambda(\delta)$  (Слика 2).

Стабилан хексадентатни комплекс углавном има  $\lambda(\delta)$  конформацију T-прстена. Увијена  $\lambda(\delta)$  конформација условљава  $\Lambda$  конфигурацију комплекса, а увијена ( $\lambda$ )  $\lambda(\delta)$  конформација прстена захтева  $\Delta$  конфигурацију комплекса, што је и потврђено рендгенском структурном анализом на примерима  $[M(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  комплекса (M = Fe(III) [10], Co(III) [11], Rh(III) [12], Cr(III) [12], V(III) [13], Ga(III) [14], Cu(II) [15,16], Ni(II) [17], Co(II) [18], Mg(II) [19], Zn(II) [20] и Mn(II) [21]).

E(prsten)

*koverta**twist*

T(prsten)

*ladja**stolica**uvijena(δ)**uvijena(λ)*

**Слика 2.** Могуће конформације етилендиаминског (E) и 1,3-пропандиаминског (T) прстена

## 1.2. Структурна карактеризација метал(II) и метал(III) комплекса са 1,3-pdta лигандом

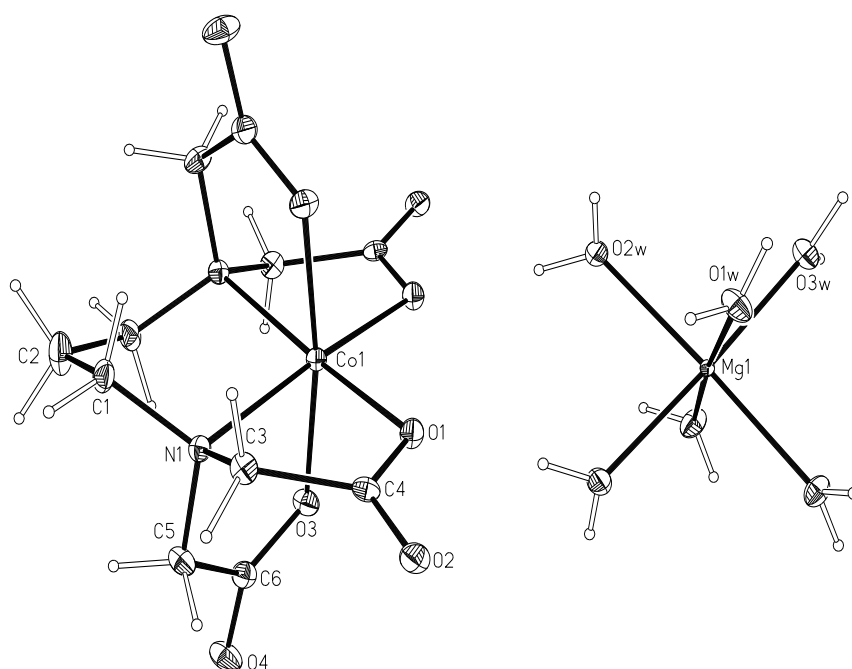
У односу на edta, лиганд 1,3-pdta (1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат) садржи продужен диамински низ за једну  $\text{CH}_2$  група. Хексадентатни 1,3-pdta лиганд има четири иста карбоксилатна ланца и при његовом потпуном координовању са јоном метала може да гради само један *cis*(N)-геометријски изомер. Досадашњи резултати испитивања су показали да 1,3-pdta лиганд има могућност грађења веома стабилних комплекса са различитим јонима метала ( $\text{M} = \text{Fe(III)}$  [6,10,22],  $\text{Co(III)}$  [11],

Cr(III) [12], Rh(III) [12], V(III) [13], Ga(III) [14], Cu(II) [15,16], Ni(II) [17], Co(II) [18], Mg(II) [19], Ca(II) [19], Zn(II) [20], Cd(II) [20] и Mn(II) [21]). Величина и флексибилност 1,3-пропандиаминоског прстена (T) снижава ангуларни напон у екваторијалној равни, што се може видети из до сада објављених кристалографских података за различите комплексе јона метала са 1,3-pdta лигандом [23].

### 1.2.1. Структурна карактеризација 1,3-pdta-метал(II) комплекса

#### *Карактеризација 1,3-pdta-метал(II) комплекса помоћу рендгенске структурне анализе*

Комплекси 1,3-pdta-типа показују структурну разноврсност у зависности од величине јона метала и његовог наелектрисања. Комплекси опште формуле  $[M(H_2O)_6][M'(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$  (M(II), M'(II) = Mg,Cu [15]; Mn,Cu [16]; Mg,Ni [17]; Mg,Co [18]; Co,Co [18]; Mg,Mg [19]; Mg,Zn [20]; Zn,Zn [20] и Mg,Mg/Mn [21]) у којима централни јон метала има јонски радијус (0,83-0,97 Å) су изоструктурални. У наведеним комплексним једињењима 1,3-pdta лиганд је хексадентатно координован (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> координација) за централни јон метала формирајући октаедарску геометрију. У овим једињењима комплексни анјони и катјони су међусобно повезани преко многобројних релативно јаких водоничних веза. Изоструктурални M(II) комплекси [15-21] кристалишу у *Pnna* просторној групи са идентичним паковањем унутар групе. Имајућу у виду ове чињенице, на слици 3 је приказана кристална структура  $[Mg(H_2O)_6][Co(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$  [18] комплекса.



**Слика 3.** ORTEP дијаграм комплексног  $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  анијона и  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  катјона у  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [18] комплексу

Као што се види на слици 3, структурну јединицу  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [18] комплекса чине два октаедра,  $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  и  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , и два молекула некоординоване воде. У комплексном  $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  анијону  $\text{Co}(\text{II})$  јон је координован преко шест доносних атома лиганда (2N и 4O) формирајући октаедарску геометрију. Највиша оса симетрије ( $C_2$ ) комплекса пролази кроз  $\text{Mg}(1)$ ,  $\text{Co}(1)$  и  $\text{C}(2)$  атоме и сече  $\text{N}(1)\text{-Co}(1)\text{-N}(1)$  угао везе чинећи два R и два G глицинато прстена међусобно еквивалентним. Означавање различитих хелатних прстенова у оваквим типовима хелата је предложено од стране Weakliem-а и Hoard-а [24]. Према овим ауторима G ознаку имају хелатни прстенови чија је просечна раван паралелна, или приближно паралелна са N-M-N равни, док R ознаку имају хелатни прстенови чија је просечна раван нормална, или приближно нормална, на N-M-N раван. У овој структури шесточлани 1,3-пропандиамински прстен (T) заузима флексибилну конформацију *увијене лађе* (*twist-boat*). Аксијални R глицинато прстенови су готово планарни, док екваторијални G глицинато прстенови овог комплексног анијона значајно одступају од планарности и поседују конформацију између *коверте* (*envelope*) и *увијене* (*twist*).

**Табела 1.** Неки структурни параметри за комплексе  $[M^{II}(H_2O)_6][M'^{II}(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$  типа

M / M'	M'-N (Å)	M'-O <sub>G</sub> (Å) <sup>a</sup>	M'-O <sub>R</sub> (Å) <sup>a</sup>	$\Delta O_h$	Лит.
Mg(II)/Mg(II)	2,199	2,015	2,087	7,4	[19]
Mg(II)/Co(II) <sup>б</sup>	2,142	2,054	2,110	5,9	[18]
Co(II)/Co(II) <sup>б</sup>	2,143	2,055	2,112	5,9	[18]
Mg(II)/Zn(II) <sup>б</sup>	2,156	2,037	2,146	5,9	[20]
Zn(II)/Zn(II) <sup>б</sup>	2,153	2,035	2,152	5,8	[20]
Mg(II)/Cu(II)	2,047	1,974	2,272	5,4	[15]
Mn(II)/Cu(II)	2,049	1,974	2,285	5,3	[16]
Mg(II)/Ni(II)	2,073	2,027	2,078	5,2	[17]

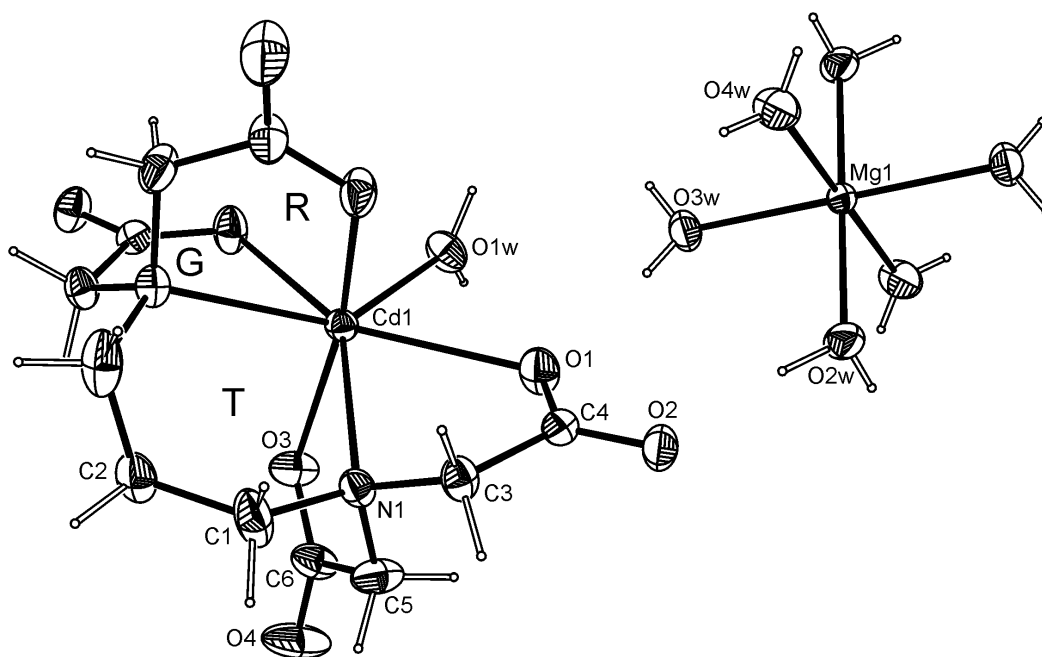
<sup>a</sup>M-O<sub>G</sub> означава просечну дужину везе у октаедарској равни; M-O<sub>R</sub> означава просечну дужину везе ван октаедарске равни; <sup>б</sup>Структурна мерења су вршена на ниској температури (120 K за Co(II) комплексе и 130 K за Zn(II) комплексе).

У табели 1 су приказане дужине веза и просечна девијација октаедарских углова ( $\Delta O_h$  параметар) за серију комплекса  $[M^{II}(H_2O)_6][M'^{II}(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$  типа који граде изоморфне кристале. Најближи правилној октаедарској геометрији је  $[Ni(1,3-pdta)]^{2-}$  [17] комплексни анјон у коме су Ni-N и Ni-O<sub>R</sub> везе практично једнаке дужине. Насупрот томе, у  $[Mg(1,3-pdta)]^{2-}$  комплексу [19], Mg-N везе су значајно дуже од Mg-O веза, што је и очекивано имајући у виду чињеницу да су интеракције између јона метала и аминских атома азота релативно слабе.

Слично као и у другим кристалним структурама двовалентних јона метала са 1,3-pdta лигандом [15-20], појединачни октаедри  $[Co(1,3-pdta)]^{2-}$  и  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$  су у кристалу распоређени наизменично, што указује на готово сферну дистрибуцију наелектрисања на свакој комплексној јединици понаособ. При томе је сваки комплексни јон окружен са шест комплексних контра-јона, који су смештени на крајевима замишљеног октаедра. Из овог произилази да, не само прва, већ и друга координациона сфера метала заузима приближно правилну октаедарску геометрију.

У комплексима опште формуле  $[M^{II}(H_2O)_6][M'(1,3-pdta)(H_2O)] \cdot 2H_2O$  (M' = Mn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>) [20] (јонски радијус M' = 0,97-1,09 Å) јон метала је хептакоординан.

Наиме, структура наведених комплекса садржи хексадентатно координован 1,3-pdta лиганд као и један молекул воде, при чему координациони полиедар одговара пентагонално-бипирамидалној геометрији. Комплекси кристалишу у *Pbcn* просторној групи. На слици 4 је приказана кристална структура (ORTEP-дијаграм)  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [20] комплекса. Структурна јединица комплекса се састоји од  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  комплексног катјона смештеног на центру инверзије и  $[\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  комплексног анјона који лежи на оси симетрије другог реда. Поред тога, ова структурна јединица садржи и два молекула кристалне воде који су међусобно повезани инверзијом кроз центар симетрије. Највиша оса симетрије ( $C_2$ ) комплексног анјона пролази кроз Cd(1) и O(1W) атоме чинећи тако два глицинато прстена ван равни (R прстенови), као и два глицинато прстена у равни (G прстенови) међусобно еквивалентним.



**Слика 4.** ORTEP-дијаграм комплексног анјона  $[\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  и катјона  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  у  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [20] комплексу

Јон Cd(II) је хептакоординован, при чему шест координационих места заузимају донорски атоми хексадентатног 1,3-pdta лиганда (2N и 4O), а седмо

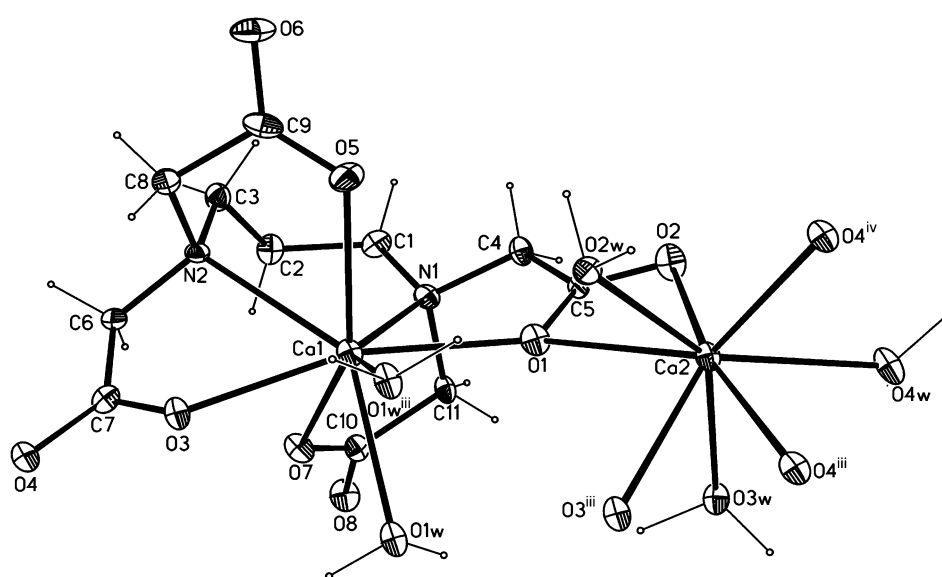
координационо место у комплексу припада молекулу воде. Координациони полиедар који је формиран око Cd(1) одговара дисторгованој пентагоналној бипирамиди. Хелатни глицински прстенови заузимају конформацију *коверте*, а шесточлани диамински прстен *полу-лађе* (*софа*). Mg(1) јон је координован са шест молекула воде и формира скоро идеалну октаедарску структуру. Паковање у кристалној структури испитиваног  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [20] комплекса се разликује од оног раније нађеног за серију изоморфних кристалних структура  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}'(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  типа (M(II)/M'(II) = Mg,Cu [15]; Mn,Cu [16]; Mg,Ni [17]; Mg,Co [18]; Co,Co [18]; Mg,Mg [19]; Mg,Zn [20] и Zn,Zn [20]). У наведеним изоморфним кристалним структурама  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}'(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  типа комплекса, комплексни катјони и анјони су наизменично распоређени дуж целог кристала. Међутим, у кристалној структури испитиваног  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [20] комплекса одговарајуће анјонске и катјонске комплексне врсте су раздвојене тако да формирају анјонске и катјонске слојеве.

У  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплексу [19] (јонски радијус  $\text{Ca}^{2+} = 1,140 \text{ \AA}$ ) јон метала је октакоординован. Наиме, структура комплекса садржи хексадентатно координован 1,3-pdta лиганд, као и два монодентатно координована молекула воде, при чему координациони полиедар одговара геометрији квадратне антипризме. Комплекс кристалише у  $P\bar{1}$  просторној групи. Кристалну структуру  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [19] комплекса чине једнодимензионални полимерни ланци који настају мостним везивањем атома Ca преко карбоксилатног атома кисеоника 1,3-pdta лиганата. На слици 5 приказана је структура (ORTEP-дијаграм) комплекса [19] са прилагођеном шемом означавања (нумерисања) за поједине атоме.

Калцијум (Ca1) је октакоординован са 2N и 4O атома 1,3-pdta лиганда и са два молекула воде O1W и O1W<sup>iii</sup> (где је симетријски код iii = 1-x, 1-y, 2-z). Очекивана квадратно-антипризматична геометрија око Ca1 атома није карактеристична за 1,3-pdta системе. Нађене конформације хелатних прстенова су *увијена*, односно *коверта* у случају петочланих R и G глицинских прстенова и неправилна *полу-лађа* (*софа*) у случају шесточланог 1,3-пропандиаминског прстена. Два симетријски зависна калцијумова јона (Ca1 и Ca1<sup>iii</sup>) су мостно повезана преко заједничких молекула воде (O1W и O1W<sup>iii</sup>) око центра симетрије ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ), тако да две комплексне јединице граде



димер. Растојање између два катјона метала у димеру износи 4,281(1) Å. Мостно повезивање Ca1 и Ca1<sup>iii</sup> јона и два симетријски зависна Ca2 јона (на растојањима 4,632 и 4,704 Å) се одвија преко оба кисеоникова атома карбоксилних група C(5) и C(7) при чему се формира тетрамерна структура. Надаље, Ca2 и Ca2<sup>v</sup> (где је  $v = 1-x, 2-y, 2-z$ ) су мостно повезани преко два карбонилна атома кисеоника O4<sup>iii</sup> и O4<sup>iv</sup> (где је  $iv = x, 1+y, z$ ) око центра симетрије ( $\frac{1}{2} 0 0$ ). На овај начин су тетрамери повезани преко координативних веза у једнодимензионалне полимерне ланце.



**Слика 5.** Координациона сфера два структурно независна Ca<sup>2+</sup> јона (**Ca1** и **Ca2**). Лиганд 1,3-pdta је, такође, координован за два суседна јона метала (**Ca2**) преко кисеоникових атома: O1, O2, O3 и O4 (атом кисеоника O4 повезује два симетријски зависна **Ca2** јона) [19]. Симетријске трансформације употребљене за генерисање одговарајућих атома:  $iii = 1-x, 1-y, 2-z$  и  $iv = x, y+1, z$

Координациони број Ca2 је 8, а координациони полиедар формиран око овог центра метала је веома неправилног облика и најбоље се може описати као додекаедар. Јон Ca2 је окружен са пет атома кисеоника (O1, O2, O3<sup>iii</sup>, O4<sup>iii</sup> и O4<sup>iv</sup>) и са три молекула воде (O2W, O3W и O4W). Две карбоксилне групе 1,3-pdta лиганда су бидентатно координоване (преко O1, O2, O3<sup>iii</sup> и O4<sup>iii</sup> атома кисеоника) за Ca2 јон, а два карбоксилна кисеоника (O4<sup>iii</sup> и O4<sup>iv</sup>) су подељена између два Ca2 јона. На

основу наведених чињеница, може се закључити да постоје значајне структурне разлике између  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [19] комплекса и комплекса  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}'^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  типа [15-21].

### **Карактеризација 1,3-pdta-метал(II) комплекса помоћу електронских апсорпционих спектра**

Комплекси Co(II) јона могу имати различите координационе бројеве (4, 5 и 6) и геометрију, при чему су најчешће заступљене тетраедарска и октаедарска геометрија [25]. За анализу електронских апсорпционих спектра тетраедарских и октаедарских Co(II) комплекса погодна је примена Оргеловог дијаграма [26]. У октаедарским системима,  ${}^4\text{A}_{2g}$  стање је обично блиско  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  стању и прелази између ова два стања су врло слични у енергији. У видљивом делу спектра октаедарских комплекса Co(II), доминантан прелаз највише енергије је  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ . Такође, постоји један додатни спински-дозвољени прелаз,  $[{}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}]$ , који се углавном јавља у блиској-инфрацрвеној области.

У табели 2 дати су одговарајући електронски апсорпциони подаци за неке кобалт(II) комплексе који садрже лиганде edta- и 1,3-pdta-типа  $\{[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Co}$  и  $\text{Mg}$  [18]),  $\text{trans}(\text{O}_6)\text{-}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,3\text{-pddadp})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (1,3-pddadp = 1,3-пропандиамин-*N,N'*-диацетат-*N,N'*-ди-3-пропионат) [27],  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{edta})]^{2-}$  и  $[\text{Co}(o\text{-phdta})]^{2-}$  (*o-phdta* = *ortho*-фенилендиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат) [28]}. На основу података датих у табели 2 може се закључити да електронски апсорпциони спектри  $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  и  $\text{trans}(\text{O}_6)\text{-}[\text{Co}(1,3\text{-pddadp})]^{2-}$  комплекса  $\text{C}_2$  молекулске симетрије и  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}_2\text{O}_4$  хромофоре лигандног поља, имају сличан мултиплицитет и положај трака као и октаедарски  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  комплекс  $\text{O}_h$  симетрије. Међутим, спектри  $[\text{Co}(\text{edta})]^{2-}$  и  $[\text{Co}(o\text{-phdta})]^{2-}$  комплекса, са истом  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}_2\text{O}_4$  хромофором лигандног поља, показују веће разлагање у односу на спектре  $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  и  $\text{trans}(\text{O}_6)\text{-}[\text{Co}(1,3\text{-pddadp})]^{2-}$  комплекса. Ово се може објаснити чињеницом да  $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  и  $\text{trans}(\text{O}_6)\text{-}[\text{Co}(1,3\text{-pddadp})]^{2-}$  комплекси садрже флексибилни 1,3-пропандиамински прстен, док  $\text{trans}(\text{O}_6)\text{-}[\text{Co}(1,3\text{-pddadp})]^{2-}$  комплекс поред тога садржи и продужене карбоксилатне ланце. Присуство шесточланих хелатних прстенова (1,3-пропандиамински или  $\beta$ -аланинато) доводи до

смањења напона у октаедарским комплексним системима, што утиче на слабије разлагање електронских апсорпционих трака. Ово је посебно изражено у случају електронског апсорпционог спектра  $trans(O_6)-[Co(1,3-pddadp)]^{2-}$  комплекса.

**Табела 2.** Електронски апсорпциони подаци  $Co(II)$  комплекса са неким диаминополикарбоксилатним лигандима

Комплекс	Апсорпција		Означавање прелаза ( $O_h$ )	Лит.
	$\lambda$ , (nm)	$\epsilon$ , ( $M^{-1} cm^{-1}$ )		
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	1234,0	1,4	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	[28]
	625,0	0,3	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$	
	515,0	4,9	${}^4T_{1g} \rightarrow$	
	462,0(pr)		${}^4T_{1g}(P)$	
$[Co(edta)]^{2-}$	1090,0	8,2		[28]
	617,0	2,6		
	514,0	12,3		
	485,0	13,3		
	467,0	14,1		
$Na_2[Co(o-phdta)] \cdot 3H_2O$	1030,0	6,2		[28]
	614,0	1,7		
	515,0	9,1		
	485,0	9,1		
	457,0	10,4		
$[Ba(H_2O)_6][Co(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$	1060,7	6,9		[18]
	573,9	7,8		
	483,0	13,5		
	460,0(pr)	12,4		
$[Co(H_2O)_6][Co(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$	1074,3	7,3		[18]
	581,0(pr)	7,9		
	497,5(pr)	15,9		
	485,1	16,4		
	462,2(pr)	14,5		
$[Mg(H_2O)_6][Co(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$	1062,8	6,6		[18]
	572,5	7,3		
	483,0	12,9		
	460,0(pr)	11,7		
$trans(O_6)-[Mg(H_2O)_6][Co(1,3-pddadp)] \cdot H_2O$	1086,0	5,4		[27]
	536,0(pr)	9,0		
	501,0	12,4		

Комплекси  $Ni(II)$  имају различите координационе бројеве (4, 5 и 6), при чему су заступљене све основне геометрије: октаедарска, тригонално-бипирамидална,

квадратно-пирамидална, тетраедарска и квадратно-планарна. Основно стање у Ni(II) комплексима може бити триплет (високоспински комплекси) или синглет (нискоспински комплекси), што зависи од релативних вредности међуелектронских репулзија и енергије стабилизације лигандног поља, која пак зависи од ковалентности везе метал-лиганд, природе лиганда и стереохемије комплекса. Хексакоординовани Ni(II) комплекси су углавном високоспински.

На бази поређења електронских апсорпционих спектра Ni(II) комплекса са хексадентатним лигандима 1,3-pdta- и edta-типа, може се закључити да комплекси Ni(II)-1,3-pdta-типа који садрже шесточлани диамински прстен (Т прстен) у односу на комплексе Ni(II)-edta-типа који садрже петочлани диамински прстен (Е прстен) показују ширење прве апсорпционе траке на страни ниже енергије, што указује на утицај тетрагоналности на спектрохемијско понашање ових комплекса ( $D_{4h}$  модел) [17,29,30]. Уколико је екваторијално  $N_2O_2$  лигандно поље слабије од оног кога стварају аксијално координовани кисеоникови атоми, тада се за  $D_{4h}$  модел очекују прелази:  ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$  (прелаз ниже енергије) и  ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g$  (прелаз више енергије) који потичу из  ${}^3T_{2g}$  ( $O_h$ ) стања. Међутим, компоненте тетрагоналног поља су мале у поређењу са пољем апроксимативне кубне симетрије, тако да се за интерпретацију електронских апсорпционих спектра Ni(II) комплекса са лигандима 1,3-pdta-типа [17,30] користи октаедарски ( $O_h$ ) модел:  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  (F) (трака **I**),  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (F) (трака **III**) и  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P) (трака **IV**) (Табела 3), као што је и утврђено за случај комплекса Ni(II)-edta-типа [29]. Први спински дозвољени прелаз ( ${}^3T_{2g}$ ) обично се налази у области  $7000-13000\text{ cm}^{-1}$ . Други спински дозвољени прелаз ( ${}^3T_{1g}(F)$ ), се налази у области  $11000-20000\text{ cm}^{-1}$  и у неким случајевима је разложена на две компоненте као последица спин-орбиталног купловања  ${}^1E_g$  (D) нивоа са  ${}^3T_{1g}$  (F) нивоом. Трећи спински дозвољени прелаз ( ${}^3T_{1g}(P)$ ) се налази у области између  $19000-27000\text{ cm}^{-1}$ . У табели 3 су приказани електронски апсорпциони подаци неких хексадентатних Ni(II) комплекса. Апсорпциони максимуми edtp (етилендиамин- $N,N,N',N'$ -тетра-3-пропионат) и eddadr (етилендиамин- $N,N'$ -диацетат- $N,N'$ -ди-3-пропионат) Ni(II) комплекса [29] (траке **I** и **III**, Табела 3) се налазе на нижој енергији од одговарајућих максимума  $[Ni(1,3-pdta)]^{2-}$  [17] комплекса. Јачина лигандног поља ових комплекса расте у низу: edtp < eddadr < 1,3-pdta са опадањем броја шесточланих прстенова које садржи дати комплекс (Табела 3).

У табели 4 су приказани електронски апсорпциони подаци хексадентатних комплекса Cu(II)-1,3-pdta-типа који имају исту 5–6–5 комбинацију хелатних прстенова у G равни. Наведени комплекси имају  $C_2$  молекулску симетрију (у апроксимацији за  $trans(O_6)$ -[Cu(H<sub>2</sub>1,3-pddadp)] комплекс) и показују једну несиметричну апсорпциону траку која се може приписати  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  прелазима са  $d_{x^2-y^2}$  основним стањем. Структурни параметри добијени на бази рендгенске структурне анализе за ове комплексе [15,31,32] показују да су аксијалне интеракције (Cu(II)⋯O) јаче у случају [Cu(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> [15] комплекса у односу на [Cu(H<sub>2</sub>1,3-pddadp)] [31] и [Cu(1,3-pddadp)]<sup>2-</sup> [32] комплексе  $trans(O_6)$  геометрије. Јаче аксијалне интеракције повећавају енергију  $d_{z^2}$  орбитале а самим тим енергија  $d_{x^2-y^2}$  орбитале постаје нижа, што доводи до померања d-d прелаза ка нижој енергији. Као што се види из података приказаних у табели 4, очекивано снижење енергије d-d прелаза је нађено у случају [Cu(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> комплекса [15].

**Табела 3.** Електронски апсорпциони подаци Ni(II) комплекса са неким диаминополикарбоксилатним лигандима

Комплекс	Апсорпција <sup>a</sup>			Означавање прелаза ( $O_h$ )	Лит.
	$\nu_{\text{доб.}}$	$\epsilon$	$\nu_{\text{визр.}}$		
[Ni(edtp)] <sup>2-</sup>	I	10,02	19,0		<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> (F) [29]
	II	13,02	4,0	16,25	→ <sup>1</sup> E <sub>g</sub> (D)
	III	16,34	7,8	27,02	→ <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)
	IV	27,02	12,6		→ <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)
$trans(O_5)$ -[Ni(eddadp)] <sup>2-</sup>	I	10,33	24,0		[29]
	II	12,90	5,5	16,48	
	III	16,84	9,0	26,68	
	IV	26,68	13,4		
[Ni(1,3-pdta)] <sup>2-</sup>	I	10,50	16,6		[17]
	II	12,98	3,9	16,60	
	III	17,54	6,8	26,37	
	IV	26,37	7,6		
			~28,57(sh)		

<sup>a</sup> У јединицама: cm<sup>-1</sup> × 10<sup>3</sup> за апсорпционе максимуме и mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup> за моларне апсорптивности ( $\epsilon$ ).

**Табела 4.** Електронски апсорпциони подаци неких хексадентатних Cu(II) комплекса

Комплекс	Апсорпција		Лит.
	$\nu$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	
[Cu(1,3-pdta)] <sup>2-</sup>	14,16 (~14,17)	86	[15]
<i>trans</i> (O <sub>6</sub> )-[Cu(1,3-pddadp)] <sup>2-</sup>	14,97 (~14,97)	80	[32]
<i>trans</i> (O <sub>6</sub> )-[Cu(H <sub>2</sub> 1,3-pddadp)]	15,97 (~15,97)	54	[31,32]

Апсорпциони подаци за рефлексционе спектре су дати у заградама.

### **Карактеризација 1,3-pdta-метал(II) комплекса помоћу инфра-црвених (IR) спектра**

Несиметричне валенционе вибрације диаминополикарбоксилатних лиганата edta- и 1,3-pdta-типа (карбоксилатна област) се са успехом могу употребити за испитивање околине карбоксилних група као и геометрије одговарајућих комплекса. У том смислу добро су дефинисане области појединих фреквенција: протонване карбоксилне групе,  $> 1700 \text{ cm}^{-1}$ ; координоване карбоксилне групе (шесточлани и петочлани прстенови),  $\sim 1680\text{-}1560 \text{ cm}^{-1}$ ; карбоксилатни јон,  $< 1600 \text{ cm}^{-1}$  [33,34,35]. Такође, нађено је да вредности фреквенција несиметричних валенционих вибрација координованих карбоксилних група, зависе од природе јона метала:  $1600\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$  за јоне метала као што су Cr(III) и Co(III), и  $1610\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$  за јоне метала као што су Cu(II), Ni(II) и Zn(II). Поред тога, на примерима *tris*(аминоацидато)кобалт(III) комплекса потврђено је да се несиметричне валенционе вибрације карбоксилатних група петочланих хелатних прстенова [36] налазе на вишој енергији у односу на одговарајуће вибрације шесточланих хелатних прстенова [37]. У табели 5 су дате вредности фреквенција за симетричне и несиметричне валенционе вибрације координованих карбоксилатних група које су нађене у инфра-црвеним (IR) спектрима неких  $[\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекса. Као што се може видети у табели 5, све наведене фреквенције за несиметричне валенционе вибрације карбоксилатних група испитиваних комплекса су у области  $1690 - 1590 \text{ cm}^{-1}$ , што указује на чињеницу да су све карбоксилатне групе у овим комплексима координоване [29,32,33а,34,35,38-48]. IR спектри  $[\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекса су јако слични по облику. Хексадентатни

Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O [17] и Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O [15] комплекси, у области несиметричних валенционих вибрација карбоксилатних група, показују по једну интензивну траку (на 1590 и 1599 cm<sup>-1</sup>, наведеним редоследом). Ове траке показују тенденцију разлагања на страни више енергије, што има за последицу појаву нових трака слабог интензитета на 1687 за Ni(II) и 1691 cm<sup>-1</sup> за одговарајући Cu(II) комплекс [15,17]. Област симетричних валенционих вибрација координованих карбоксилатних група хексадентатних Ni(II) и Cu(II) комплекса са 1,3-pdta лигандом је нешто комплекснија и показује више трака различитих интензитета. На основу података у табели 5, може се, такође, закључити да вредности фреквенција несиметричних валенционих вибрација координованих карбоксилних група за Ni(II)-1,3-pdta комплекс леже на нешто нижој енергији у односу на одговарајуће фреквенције аналогног Cu(II) комплекса.

У области несиметричних валенционих вибрација координованих карбоксилних група, Co(II) комплекси са 1,3-pdta лигандом показују по једну траку јаког интензитета и то на 1593 cm<sup>-1</sup> за [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Co(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O и 1592 cm<sup>-1</sup> за [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Co(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O комплекс [27]. Ове траке не показују тенденцију разлагања ка вишој енергији, која је уочена у IR спектрима Ni(II) и Cu(II) комплекса са 1,3-pdta лигандом. У области симетричних валенционих вибрација координованих карбоксилних група сваки од испитиваних 1,3-pdta-Co(II) комплекса показује по две траке (једну јаког и једну средњег интензитета).

Инфра-црвени спектри испитиваног [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Ca(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O комплекса [19] показују две траке у области несиметричних валенционих вибрација координованих карбоксилних група. Прва трака је слабијег интензитета, и налази се на 1638 cm<sup>-1</sup>, а друга је јачег интензитета и налази се на 1587 cm<sup>-1</sup>, што указује да су глицинато прстенови у овом комплексу нееквивалентни.

**Табела 5.** Положаји фреквенција несиметричних и симетричних валенционих вибрација координованих карбоксилних група ( $\nu = \text{cm}^{-1}$ ) испитиваних  $[\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекса

Комплекс	$\nu_{\text{asym}}$	$\nu_{\text{sym}}$	Лит.
$\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1590 ( <i>s</i> ), 1687 ( <i>w</i> )	1477 ( <i>w</i> ), 1448 ( <i>m</i> ) 1406 ( <i>s</i> ), 1333 ( <i>m</i> )	[17]
$\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1599 ( <i>s</i> ), 1691 ( <i>w</i> )	1474 ( <i>w</i> ), 1451 ( <i>w</i> ), 1404 ( <i>s</i> ), 1370 ( <i>w</i> ), 1333 ( <i>m</i> )	[15]
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1593 ( <i>s</i> )	1404 ( <i>s</i> ), 1333 ( <i>m</i> )	[27]
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1592 ( <i>s</i> )	1404 ( <i>s</i> ), 1332 ( <i>m</i> )	[27]
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1587 ( <i>s</i> ), 1638 ( <i>w</i> )		[19]

asym = асиметричне; sym = симетричне; *s* = јаке; *m* = средње; *w* = слабе.

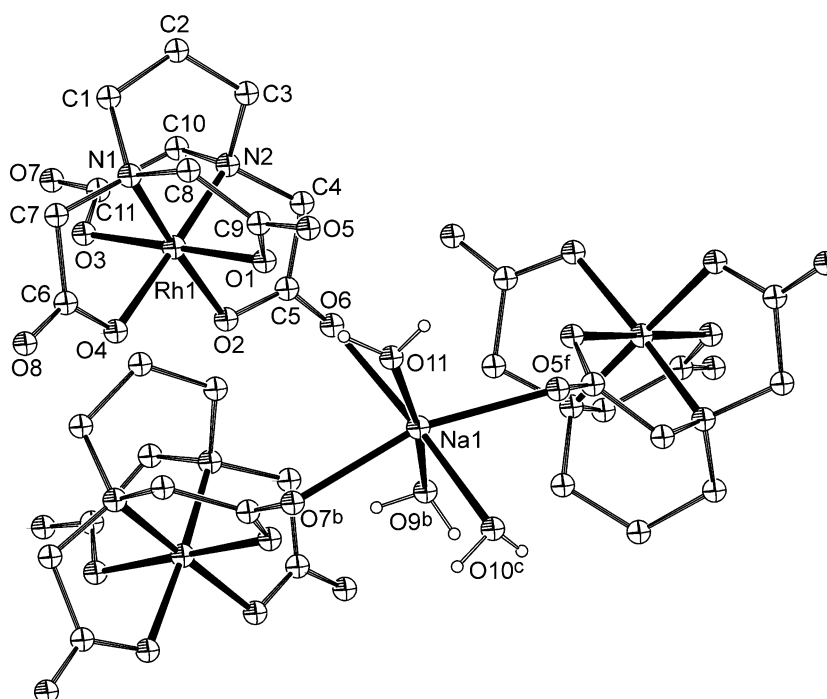
### **Карактеризација 1,3-pdta-метал(II) комплекса помоћу $^{13}\text{C}$ NMR спектра у чврстом стању**

За карактеризацију  $[\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  и  $[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекса [19] употребљени су  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR спектри снимани у чврстом стању. Сигнал на хемијском померању од 180,0 ppm може се приписати карбоксилатним (C1) угљениковим атомима, док се сигнали на 66,6 и 58,6 ppm приписују C2 метиленским угљениковим атомима за нееквивалентне глицинато прстенове  $[\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекса. Врло широк сигнал на 63,0 ppm одговара C2 метиленским угљениковим атомима  $[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекса. Сигнал на највишем пољу са хемијским померањем од 24,3 ppm за  $[\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  и 27,9 ppm за  $[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекс припада C4 централном угљениковом атому 1,3-пропандиаминског прстена. Сигнали на 52,5 ppm за  $[\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекс и на 56,2 ppm за  $[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекс одговарају терминалним C3 угљеницима 1,3-пропандиаминског прстена. Два сигнала у карбоксилатној области за  $[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекс (179,9 и 178,9 ppm) потичу од два пара нееквивалентних глицинато прстенова. Такође, по два





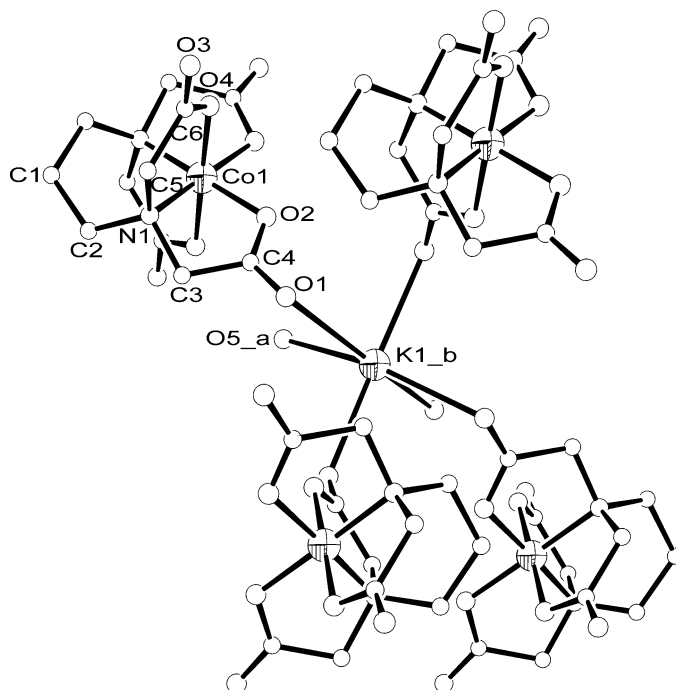
а три карбоксилним групама из три различита, али симетријски зависна комплексна анјона. Овај координациони полиедар се може најбоље описати као дисторговани октаедар. У комплексном анјону Rh(III) јон је координован са шест доворских атома 1,3-pdta лиганда (2N и 4O), при чему се гради комплекс октаедарске геометрије у коме шесточлани диамински прстен (Т прстен) заузима  $\delta$  конформацију *увијене-лађе* (*twist-boat*). Два екваторијална G глицинато прстена заузимају конформацију *коверте* (*envelope*), док су два R глицинато прстена релативно планарни. Такође, комплекс поседује  $\Lambda$  конфигурацију у односу на централни јон метала.



**Слика 6.** Кристална структура  $\text{Na}[\text{Rh}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплекса [12]. Симетријски кодови:  $b = 1/2-x, 1-y, 1/2+z$ ;  $c = -1/2+x, 1/2-y, 1-z$  и  $f = -x, 1/2+y, 1/2-z$ . Водоникови атоми на C-атомима су изостављени ради прегледности

Структурно сличан,  $\text{K}[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекс [11] (јонски радијус Co(III) је  $0,68 \text{ \AA}$ ) кристалише у  $B22_12$  просторној групи орторомбичног система. На слици 7 је приказана кристална структура  $\text{K}[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [11] комплекса. У кристалној структури  $\text{K}[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекса [11]  $\text{K}^+$  катјон је окружен

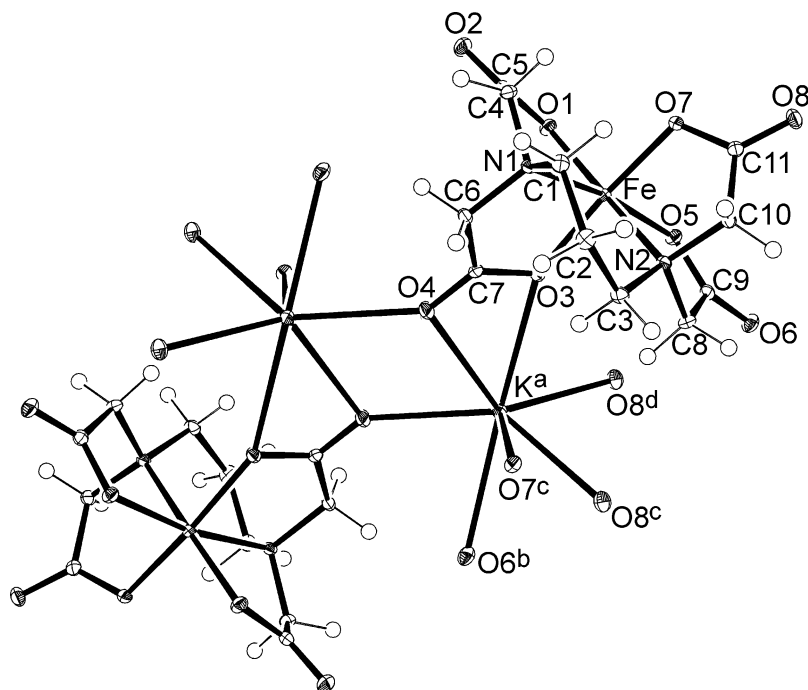
(координован) са четири карбонилна кисеоникова атома из карбоксилних група суседних лиганда и са два атома кисеоника који припадају молекулима воде. У комплексном анјону 1,3-pdta је хексадентатно координован за  $\text{Co(III)}$  јон преко шест донорских атома лиганда (2N и 4O), формирајући октаедарску геометрију у којој шесточлани диамински прстен има  $\delta$  конформацију *увијене-лађе* (*twist-boat*). У комплексном анјону оса ротације другог реда пролази кроз атом кобалта и атом метиленског угљеника шесточланог диаминског прстена. Интересантна карактеристика у паковању комплексних анјона је та да се они налазе у слојевима паралелним са (010) равни кристалне решетке. Између слојева комплексних анјона се налазе  $\text{K}^+$  јони и молекули координоване воде. Атоми кисеоника који припадају молекулима воде су повезани преко водоничних веза са два карбоксилатна кисеоникова атома из комплексних анјона који припадају суседним слојевима. Према томе, катјонски и анјонски слојеви се „држе“ заједно помоћу карбоксилатних мостова који повезују  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{K}^+$  јоне и интермолекулских водоничних веза које се граде између молекула координоване воде и карбоксилатних кисеоникових атома. Апсолутна конфигурација комплексног анјона је означена са  $\Delta\Delta\Delta$ . При поређењу  $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^-$  и  $[\text{Co}(\text{edta})]^-$  комплекса [24] примећене су незнатне разлике у облику и величини четири глицинато прстена. Наиме, постоје два кристалографски независна глицинато прстена, један је у равни са шесточланим диаминским прстеном (G прстен), а други лежи нормално на раван G прстена (R прстен). Као што је и очекивано, глицинато прстенови у равни (G прстенови) су под већим напоном у односу на прстенове који стоје нормално на раван (R прстенови). Слична тенденција је уочена и код комплексног  $[\text{Co}(\text{edta})]^-$  анјона [24].



**Слика 7.** Кристална структура  $\text{K}[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекса [11] ( $\text{O5\_a}$  је молекул воде; симетријски кодови:  $a = x, -1-y, -1-z$  и  $b = -1/2+x, -1-y, -1/2-z$ ).  $\text{Co}(1)$ ,  $\text{C}(1)$  и  $\text{K}(1)$  леже на осама симетрије другог реда ( $\text{Co}(1)$  и  $\text{C}(1)$  на  $2\|a$  и  $\text{K}(1)$  на  $2\|c$ )

У односу на претходно описане  $\text{M}(\text{III})$  комплексе [10a,11-14],  $\text{K}[\text{Fe}(1,3\text{-pdta})]$  комплекс [22], који кристалише у  $P2_1/c$  просторној групи моноклиничног система показује значајне разлике у кристалном паковању. Кристална структура  $\text{K}[\text{Fe}(1,3\text{-pdta})]$  комплекса [22] је приказана на слици 8.

Кристално паковање раније описаних октаедарских  $\text{M}(\text{II})$  комплекса са 1,3-pdta лигандом, опште формуле  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}'(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}(\text{II})$ ,  $\text{M}'(\text{II}) = \text{Mg}, \text{Cu}$  [15];  $\text{Mn}, \text{Cu}$  [16];  $\text{Mg}, \text{Ni}$  [17];  $\text{Mg}, \text{Co}$  [18];  $\text{Co}, \text{Co}$  [18];  $\text{Mg}, \text{Mg}$  [19];  $\text{Mg}, \text{Zn}$  [20];  $\text{Zn}, \text{Zn}$  [20] и  $\text{Mg}, \text{Mg}/\text{Mn}$  [21]), детерминише тродимензионална мрежа релативно јаких водоничних веза која укључује метал-хексааква јоне као доноре водоника и карбоксилатне кисеоникове атоме из комплексних анјона као акцепторе, док молекули некоординоване воде имају улогу двоструког донора и двоструког акцептора.



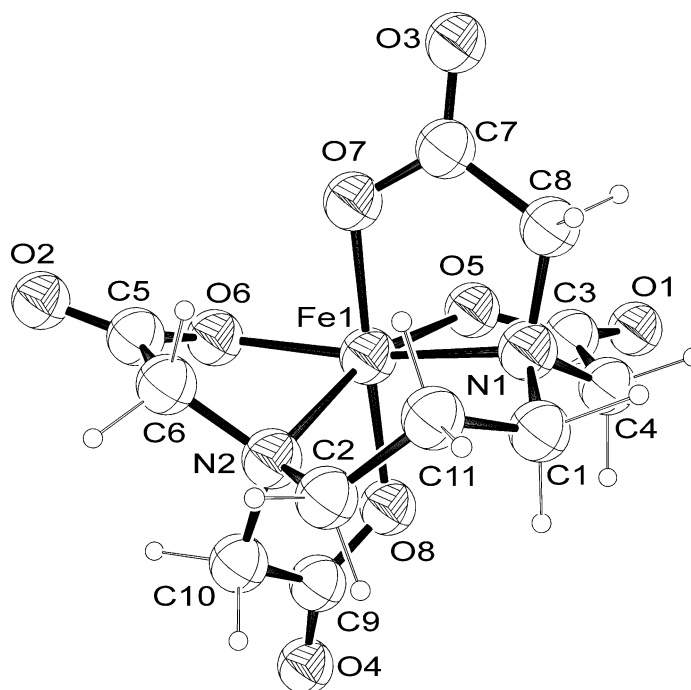
**Слика 8.** Кристална структура  $K[Fe(1,3\text{-pdta})]$  комплекса [22]. Неозначени атоми на слици су генерисани инверзијом кроз центар инверзије  $1/2\ 0\ 1/2$ . Симетријски кодови:  $a = 1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$ ;  $b = 2 - x, -y, 1 - z$ ;  $c = x, 1/2 - y, 1/2 + z$  и  $d = 2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$

Међутим, у структурама  $M(III)$  комплекса са 1,3-pdta лигандом, карбоксилне групе имају улогу мостних лиганата, што доприноси формирању полимерних структура. Сходно наведеној чињеници, изоструктурални комплекси опште формуле  $M[M'(1,3\text{-pdta})] \cdot 3H_2O$  ( $M(I), M'(III) = Na, Cr$  [12];  $Na, Rh$  [12];  $Na, V$  [13];  $Na, Fe$  [10a] и  $K, Ga$  [14], као и  $K[Co(1,3\text{-pdta})] \cdot 2H_2O$  [11] и  $K[Fe(1,3\text{-pdta})]$  [22] представљају 3D полимерне структуре.

Већина октаедарских  $[M(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  комплекса ( $M = Fe(III)$  [6,10a,22],  $Co(III)$  [11,50],  $Cr(III)$  [12],  $Rh(III)$  [12],  $V(III)$  [13],  $Ga(III)$  [14],  $Cu(II)$  [15,16],  $Ni(II)$  [17],  $Co(II)$  [18,51],  $Mg(II)$  [19],  $Zn(II)$  [20] и  $Mn(II)$  [21]), у којима је 1,3-pdta лиганд хексадентатно координован за јон метала, имају шесточлани диамински прстен у конформацији *увијене-лађе* (*twist-boat*). Изузетак представљају  $Li_2[Co(1,3\text{-pdta})] \cdot 5H_2O$  [51] и  $Li[Fe(1,3\text{-pdta})] \cdot 3H_2O$  [6,22] комплекси, у којима конформација *полу-столице* (*half-chair*) шесточланог диаминског прстена представља доминантну конформацију.

Поред тога, у кристалној структури  $C(NH_2)_3[Fe(1,3-pdta)] \cdot 2H_2O$  [22] комплекса, за неуређени комплексни анјон нађено је да 6% шесточланог диаминског прстена заузима конформацију *полу-столице* (*half-chair*), док осталих 94% заузима конформацију *увијене-лађе* (*twist-boat*). Супротно овим кристалографским резултатима, проучавањем равнотеже у воденом раствору између конформера *увијене-лађе* (*twist-boat*) и *полу-столице* (*half-chair*)  $[Fe(1,3-pdta)]^-$  комплексног анјона, нађено је да су ова два конформера присутна у односу 1:1 [22]. Код стабилних октаедарских  $[M(1,3-pdta)]^{n-}$  комплекса са хексадентатно координованим лигандом, нађено је да  $\delta$  увијена форма леђног диаминског прстена условљава  $\Lambda$  конфигурацију комплексног  $[M(1,3-pdta)]^{n-}$  анјона, док је у случају  $\lambda$  увијене форме овог прстена потврђена  $\Delta$  конфигурација комплекса [2,10a,11-22,50].

Очекивана октаедарска геометрија комплекса са хексадентатно координованим 1,3-pdta лигандом је нађена и у случају  $Li[Fe(1,3-pdta)] \cdot 3H_2O$  [6,22] комплекса. Такође, овај комплекс (јонски радијус  $Fe^{3+}$  је 0,78 Å) кристалише у  $P2_1/n$  просторној групи моноклиничног система, а шесточлани диамински прстен заузима конформацију *полу-столице* (*half-chair*), по чему се и разликује од осталих  $M(III)-1,3-pdta$  комплекса. На слици 9 је приказана структура  $[Fe(1,3-pdta)]^-$  комплексног анјона у  $Li[Fe(1,3-pdta)] \cdot 3H_2O$  [6] комплексу.



Слика 9. Структура  $[\text{Fe}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексног анјона у  $\text{Li}[\text{Fe}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплексу (референтни код KABDEW [6,23])

### Карактеризација 1,3-pdta-метал(III) комплекса помоћу електронских апсорпционих спектра

За нискоспински  $d^6$ -систем  $\text{Co}(\text{III})$  и  $\text{Rh}(\text{III})$  у октаедарском лигандном пољу ( $O_h$ ) очекују се два спински дозвољена прелаза:  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  (ниже енергије) и  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  (више енергије). У тетрагоналном лигандном пољу ( $D_{4h}$  симетрије), прелази  ${}^1T_{1g}$  ( $O_h$ ) и  ${}^1T_{2g}$  ( $O_h$ ) се даље разлажу на по две компоненте:  ${}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g} + {}^1E_g^a$  и  ${}^1T_{2g} \rightarrow {}^1B_{2g} + {}^1E_g^b$ . За холоедарске комплексе  $D_{4h}$  (*cis*- $[\text{N}_2\text{O}_4]$ ) симетрије, који поседују слабије лигандно поље дуж осе  $z$  (O-O), енергија прелаза  ${}^1E_g^a$  ( ${}^1T_{1g}$ ) је нижа од енергије прелаза  ${}^1A_{2g}$  ( ${}^1T_{1g}$ ). За комплексе поменуте симетрије, разлагање  ${}^1T_{2g}$  нивоа је слабије изражено и енергија  ${}^1E_g^b$  ( ${}^1T_{2g}$ ) прелаза је нижа од енергије  ${}^1B_{2g}$  ( ${}^1T_{2g}$ ) прелаза [52].

За комплексе  $\text{Cr}(\text{III})$  ( $d^3$ -систем), два спински дозвољена прелаза се очекују у октаедарском пољу:  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (ниже енергије) и  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (више енергије). У тетрагоналном лигандном пољу  $D_{4h}$  симетрије, основно стање је  ${}^4B_{1g}$  и прелаз  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  ( $O_h$ ) се разлаже дајући два нова прелаза:  ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g^a$  (ниже енергије) и  ${}^4B_{1g} \rightarrow$

${}^4B_{2g}$  (више енергије). Разлагање  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  ( $O_h$ ) прелаза за  $D_{4h}$  модел је знатно мање и редослед компонената зависи од знака и вредности тетрагоналних компонената.

У табели 6 дати су подаци за електронске апсорпционе спектре  $[Co(1,3-pdta)]^-$ ,  $[Cr(1,3-pdta)]^-$  и  $[Rh(1,3-pdta)]^-$  комплекса. Као што се види, за разлику од електронских спектра  $[Co(1,3-pdta)]^-$  и  $[Cr(1,3-pdta)]^-$  комплекса, електронски апсорпциони спектар  $[Rh(1,3-pdta)]^-$  комплекса показује разлагање апсорпционе траке ниже енергије у области спинских дозвољених прелаза [53-55]. Ово указује на чињеницу да се спектар 1,3-pdta-Rh(III) комплекса мора интерпретирати преко  $D_{4h}$  молекулске симетрије. Траке Rh(III) комплекса су толико широке да обухватају обе области спински дозвољених прелаза. На основу података у табели 6, може се закључити да величина централног јона ( $Co(III) < Cr(III) < Rh(III)$ ) значајно утиче на октаедарску дисторзију ових система, па није случајно да је комплекс  $[Rh(1,3-pdta)]^-$  много више дисторгован и да поседује нижу молекулску симетрију од одговарајућих  $Co(III)$  и  $Cr(III)$  комплекса.

**Табела 6.** Електронски апсорпциони подаци  $M(III)$  комплекса са хексакоординованим 1,3-pdta лигандом

Комплекс	Апсорпција		Означавање прелаза	Лит.
	$\nu$ ( $10^3 \text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $M^{-1} \text{cm}^{-1}$ )		
<b>[Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup></b>			$O_h$	
Na[Cr(1,3-pdta)]·3H <sub>2</sub> O	19,65 25,97	118 83	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	[54]
<b>[Rh(1,3-pdta)]<sup>-</sup></b>			$D_{4h}$	
Na[Rh(1,3-pdta)]·3H <sub>2</sub> O	~27,94 (sh) ~29,58 (sh) 34,13	284 274 243	${}^1E_g^a$ ${}^1A_{2g}$ ${}^1B_{2g}, {}^1E_g^b$	[53]
<b>[Co(1,3-pdta)]<sup>-</sup></b>			$O_h$	
Na[Co(1,3-pdta)]·3H <sub>2</sub> O	18,20 26,40	131 115	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	[55]



### ***Карактеризација 1,3-pdta-метал(III) комплекса помоћу инфра-црвених спектра***

Инфра-црвени (IR) спектар  $\text{Na}[\text{Rh}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплекса, показује једну веома јаку траку на  $1640\text{ cm}^{-1}$  и једну слабију на  $1690\text{ cm}^{-1}$  [43]. Трака више енергије ( $1690\text{ cm}^{-1}$ ) се приписује асиметричним валенционим вибрацијама карбоксилатних група G прстенова, а трака ниже енергије ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) одговарајућим вибрацијама R прстенова. Међутим, IR спектри  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [54] и  $\text{K}[\text{Ga}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [14] комплекса, у одговарајућој области, показују по једну веома интензивну траку ( $1638\text{ cm}^{-1}$  за Cr(III) и  $1661\text{ cm}^{-1}$  за Ga(III)). Имајући у виду чињеницу да асиметричне валенционе вибрације протонованих карбоксилних група обухватају област  $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ , може се закључити да су све карбоксилатне групе 1,3-pdta лиганда у одговарајућим комплексима Cr(III), Rh(III) и Ga(III) координоване [14,43,54].

### ***Карактеризација 1,3-pdta-метал(III) комплекса помоћу нуклеарно-магнетно-резонанционих (NMR) спектра***

У случају дијамагнетичних Co(III) и Rh(III) комплекса за њихову карактеризацију коришћени су нуклеарно-магнетно-резонанциони ( $^1\text{H}$  NMR и  $^{13}\text{C}$  NMR) спектри [1]. Наиме, на основу ранијих испитивања  $^1\text{H}$  NMR спектра аминокполикарбоксилатних Co(III) комплекса [56-64] нађено је да се геминалне константе купловања метиленских протона глицинских прстенова могу поделити у две групе:

- а) константе купловања у области од  $16 \pm 0,5\text{ Hz}$  и
- б) константе купловања у области од  $18 \pm 0,5\text{ Hz}$ .

Геминалне константе купловања у области од  $16 \pm 0,5\text{ Hz}$  су приписане метиленским протонима G, док су константе купловања у области од  $18 \pm 0,5\text{ Hz}$  приписане метиленским протонима R глицинских прстенова.

У складу са овим резултатима интерпретирани су  $^1\text{H}$  NMR спектри Rh(III) и Ga(III) комплекса са 1,3-pdta лигандом.  $^1\text{H}$  NMR спектар  $[\text{Rh}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекса за метиленске протоне глицинских прстенова показује два АВ квартета са центром на  $3,83\text{ ppm}$  ( $\delta_A = 4,11\text{ ppm}$  и  $\delta_B = 3,55\text{ ppm}$ ,  $J_{AB} = 18,2\text{ Hz}$ ) и центром на  $3,80\text{ ppm}$  ( $\delta_A =$

3,96 ppm и  $\delta_B = 3,64$  ppm,  $J_{AB} = 15,8$  Hz), што је у складу са структуром овог комплекса који има два еквивалентна R и два међусобно еквивалентна G глицинска прстена [43].  $^1\text{H}$  NMR спектар  $\text{K}[\text{Ga}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплекса је поређен са спектром некоординоване 1,3- $\text{H}_4\text{pdta}$  киселине, при чему су запажене знатне разлике између њихових спектра [14]. Наиме,  $^1\text{H}$  NMR спектар некоординоване 1,3- $\text{H}_4\text{pdta}$  киселине показује два сигнала на 1,932 и 3,095 ppm који потичу од три групе метилених протона 1,3-пропандиаминског ланца. Насупрот томе, у  $^1\text{H}$  NMR спектру  $\text{K}[\text{Ga}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплекса, за метилenske протоне из 1,3-пропандиаминског ланца уочена су три сигнала са хемијским померањима између 2,113 и 3,496 ppm. Метилени протони који потичу из глицинског низа некоординоване 1,3- $\text{H}_4\text{pdta}$  киселине дају само један сигнал у  $^1\text{H}$  NMR спектру, док одговарајући протони који потичу из метилених протона глицинских прстенова  $\text{K}[\text{Ga}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплекса дају пет сигнала са хемијским померањима између 3,564 и 4,051 ppm. На основу ових резултата може се закључити да ли је дошло до потпуне хексадентатне координације 1,3-pdta лиганда за Ga(III) јон.

За карактеризацију хексадентатних Rh(III) и Co(III) комплекса са 1,3-pdta лигандом успешно су примењени њихови  $^{13}\text{C}$  NMR спектри (Табела 7). Као што се из табеле 7 може уочити,  $^{13}\text{C}$  NMR спектри  $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^-$  [49] и  $[\text{Rh}(1,3\text{-pdta})]^-$  [43] комплекса су, по броју сигнала и њиховом хемијском померању, међусобно потпуно идентични. Угљеникови атоми из 1,3-pdta лиганда су у овом случају нумерисани на начин како је то раније урађено на страни 18 овог поглавља. На највећем хемијском померању постоје два сигнала који одговарају угљениковим атомима карбоксилних група за два пара међусобно нееквивалентних R и G глицинских прстенова. Такође, два сигнала су добијена у спектрима ових комплекса и за метилenske угљеникове атоме нееквивалентних глицинских прстенова. Сигнал средњег угљеника 1,3-пропандиаминског прстена, се у оба комплекса налази на највишем пољу, с обзиром да је овај угљеник највише заштићен. Интензитет овог сигнала је знатно нижи у односу на интензитете осталих сигнала у  $^{13}\text{C}$  NMR спектру ових комплекса. Сигнали два крајња метилenska угљеника 1,3-пропандиаминског прстена, се за наведене комплексе налазе у очекиваној области хемијског померања.

**Табела 7.**  $^{13}\text{C}$  NMR хемијска померања сигнала за неке  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексе ( $\text{M} = \text{Co}(\text{III})$  и  $\text{Rh}(\text{III})$ ). Спектри су снимани у  $\text{D}_2\text{O}$  растварачу, а хемијска померања су дата у односу на TSP као референтни сигнал

$^{13}\text{C}$ NMR хемијска померања (ppm)*						
Комплекс	C1(2R)	C1(2G)	C2(2R)	C2(2G)	C3	C4
$[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^-$ [49]	183,66	181,84	63,21	70,35	52,03	21,03
$[\text{Rh}(1,3\text{-pdta})]^-$ [43]	183,30	180,74	62,64	69,59	54,84	23,03

\*Угљеникови атоми 1,3-pdta лиганда су нумерисани на начин како је приказанао на страни 18 овог поглавља.

### 1.3. Анализа напона у $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^{n-}$ комплексима ( $\text{M} = \text{метал}(\text{II})$ и $\text{метал}(\text{III})$ )

Комплекси  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  типа ( $\text{M} = \text{Fe}(\text{III})$  [6,10,22],  $\text{Co}(\text{III})$  [11,50,55],  $\text{Cr}(\text{III})$  [12],  $\text{Rh}(\text{III})$  [12],  $\text{V}(\text{III})$  [13],  $\text{Ga}(\text{III})$  [14],  $\text{Cu}(\text{II})$  [15,16],  $\text{Ni}(\text{II})$  [17],  $\text{Co}(\text{II})$  [18,51],  $\text{Mg}(\text{II})$  [19],  $\text{Zn}(\text{II})$  [20] и  $\text{Mg}(\text{II})/\text{Mn}(\text{II})$  [21]) имају координациони број 6 и октаедарску геометрију. Одступање од октаедарске геометрије и координационог броја 6 је нађено у случају  $\text{Ca}(\text{II})$  [19],  $\text{Cd}(\text{II})$  [20] и  $\text{Mn}(\text{II})$  [21] комплекса. Наиме, 1,3-pdta- $\text{Ca}(\text{II})$  комплекс има координациони број 8 и квадратно-антипризматичну геометрију, док одговарајући  $\text{Cd}(\text{II})$  и  $\text{Mn}(\text{II})$  комплекси имају координациони број 7 и пентагонално-бипирамидалну геометрију. Стереохемија  $[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  [15] комплекса је условљена присуством Jahn-Tellerovog ефекта и овај комплекс поседује две дуже, али међусобно једнаке  $\text{Cu-O}(\text{R})$  везе ( $\text{Cu-O}(\text{R}) = 2,272 \text{ \AA}$ ). Сходно томе, овај комплекс представља тетрагонално-издужени октаедар [14]. Као што се може видети у табели 8, просечне  $\text{M-O}$  везе у посматраним комплексима су краће од просечних  $\text{M-N}$  веза, са изузетком у случају  $\text{Cu}(\text{II})$  комплекса [15,16] тетрагонално-издужене октаедарске геометрије. За серију октаедарских  $\text{M}(\text{III})$ -1,3-pdta комплекса ова разлика у дужинама веза правилно расте са порастом величине јонског радијуса [9,65], изузев у случају  $\text{Rh}(\text{III})$  комплекса у коме су просечне  $\text{M-O}$  и  $\text{M-N}$  везе скоро идентичне.

**Табела 8.** Просечна М – L растојања, N – M – N валенциони углови и напон око хелатних азотових атома у  $[M(1,3-pdta)]^{n-}$  комплексима са различитим јонима метала<sup>a</sup>

Комплекс	$r(M)^b$ (Å)	КБ	Геометрија	N–M–N (°)	M–N (Å)	M–O (Å)	$\Sigma\Delta$ (N) <sup>b</sup> (°)	Лит.
<b><math>[M^{II}(1,3-pdta)]^{2-}</math></b>								
$[Ni(1,3-pdta)]^{2-}$	0,830	6	Октаедарска	96,3(3)	2,073	2,052	11	[17]
$[Mg(1,3-pdta)]^{2-}$	0,860	6	Октаедарска	92,2(1)	2,199(2)	2,05	13	[19]
$[Cu(1,3-pdta)]^{2-}$	0,870	6	Октаедарска	96,8(1)	2,047	M–O(G) 1,974 M–O(R) 2,272	13	[15]
$[Zn(1,3-pdta)]^{2-\tau}$	0,880	6	Октаедарска	94,83(10)	2,155(2)	2,092(3)	13	[20]
$[Co(1,3-pdta)]^{2-\tau}$	0,885	6	Октаедарска	95,7(1)	2,142(2)	2,083(3)	11	[18]
$[Cd(1,3-pdta)(H_2O)]^{2-}$	1,090	7	Пентагонална бипирамидална	90,5(2)	2,440(3)	2,405(3)	16	[20,21]
$[Ca(1,3-pdta)(H_2O)]^{2-}$	1,140	8	Квадратна антипризма	79,0(1)	2,681(4)	2,415(4)	28	[19]
<b><math>[M^{III}(1,3-pdta)]^-</math></b>								
$[Co(1,3-pdta)]^-$	0,685	6	Октаедарска	99,0(3)	1,966	1,882	15	[11,66]
$[Cr(1,3-pdta)]^-$	0,765	6	Октаедарска	95,8(2)	2,065	1,956	14	[12,66]
$[V(1,3-pdta)]^-$	0,780	6	Октаедарска	96,7(1)	2,143(2)	1,98(2)	14	[13]
$[Fe(1,3-pdta)]^-$	0,785	6	Октаедарска	93,6(7)	2,18(1)	1,98(1)	21	[4, 10]
$[Rh(1,3-pdta)]^-$	0,805	6	Октаедарска	98,3 (1)	2,032	2,023	12	[12]

<sup>a</sup>Вредности у загради се односе на стандардне девијације за појединачне комплексе; <sup>b</sup>Јонски радијус за координациони број К.Б.= 6 [9]; <sup>c</sup> $\Sigma\Delta(N)$  је сума апсолутних вредности одступања од угла 109,5° за шест углова веза који настају хелатном координацијом атома азота. Вредности се односе на два атома азота; <sup>r</sup> Мерења интензитета рефлексија су вршена на ниским температурама.

У складу са теоријом, минимални напон шесточланог 1,3-пропандиаминског прстена се очекује у случају када N-M-N угао износи  $109,5^\circ$  [8]. За серију  $[M(1,3-pdta)]^{n-}$  комплекса ( $M = Co(III), Cr(III), V(III), Fe(III), Rh(III), Ni(II), Cu(II), Co(II), Mg(II)$  и  $Zn(II)$ ), који поседују мање или више дисторговану октаедарску геометрију утврђено је да се вредности N-M-N угла крећу од  $92,2^\circ$  до  $99,0^\circ$  [17]. Ове вредности више одговарају идеалној октаедарској, него тетраедарској геометрији.

Као што се може видети из табеле 8, просечна девијација хелатних углова око N-атома од идеалне вредности ( $109,5^\circ$ ) за октаедарске  $[M(1,3-pdta)]^{n-}$  комплексе ( $M = Co(III)$  [11,66],  $Cr(III)$  [12,66],  $V(III)$  [13],  $Fe(III)$  [4,10],  $Rh(III)$  [12],  $Cu(II)$  [15],  $Ni(II)$  [17],  $Co(II)$  [18],  $Mg(II)$  [19],  $Zn(II)$  [20]) се креће од  $11$  до  $21^\circ$ . Добијена велика вредност укупног напона око N-атома за  $[Ca(1,3-pdta)(H_2O)]^{2-}$  ( $28^\circ$ ) комплекс указује на могућност раскидања C-N везе у супституционим реакцијама испитиваног комплекса [19].

У табели 9 су дате вредности за тоталну девијацију октаедарских углова за  $[M(1,3-pdta)]^-$  комплексе [ $M(III) = Co, Rh, Cr, V$  и  $Fe$ ], израчунате употребом израза  $\Sigma(\alpha_i - 90^\circ)$  (где је  $\Sigma(\alpha_i - 90^\circ)$  сума апсолутних вредности одступања 12 октаедарских углова од  $90^\circ$ ). Као што се види из табеле 9, вредности  $\Sigma(\alpha_i - 90^\circ)$  за поменуте комплексе расту са смањењем енергије стабилизације лигандног поља  $[ESLP(\Delta_o)]$ , са изузетком за  $[Rh(1,3-pdta)]^-$  и  $[Cr(1,3-pdta)]^-$  комплексе.

**Табела 9.** Тотална девијација октаедарских углова у  $[M(1,3-pdta)]^-$  комплексима у функцији опадања енергије стабилизације лигандног поља  $[ESLP(\Delta_o)]$

Комплекс	$\Sigma \alpha_i - 90^\circ $	$[ESLP(\Delta_o)]$	Лит.
$[Co(1,3-pdta)]^-$	34	$d^6 (-2, 4)$	[11]
$[Rh(1,3-pdta)]^-$	57	$d^6 (-2,4)$	[12]
$[Cr(1,3-pdta)]^-$	56	$d^3 (-1,2)$	[12]
$[V(1,3-pdta)]^-$	75	$d^2 (-0,8)$	[13]
$[Fe(1,3-pdta)]^-$	105	$d^5 (0,0)$	[6]

Имајући у виду чињеницу да ниско-спински  $d^6$  систем има двоструко већу енергију стабилизације лигандног поља (ESLP) у односу на  $d^3$ , очекује се да

$[\text{Rh}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекс покаже мању октаедарску дисторзију у односу на  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекс. Међутим, ова два комплекса показују приближно исти степен октаедарске дисторзије. Приметно је да октаедарска дисторзија ових комплекса расте са опадањем енергије стабилизације лигандног поља, али ефекат величине централног јона метала и структура лиганда се не може занемарити. Како је енергија стабилизације лигандног поља највећа за нискоспинске  $d^6$  комплексе  $\text{Co}(\text{III})$  и  $\text{Rh}(\text{III})$  ( $\text{ESLP} = -2,4 \Delta_0$ ), а најмања за високоспински  $d^5$  комплекс  $\text{Fe}(\text{III})$  ( $\text{ESLP} = 0,0 \Delta_0$ ), за очекивати је да октаедарски L-M-L углови комплекса  $\text{Co}(\text{III})$  и  $\text{Rh}(\text{III})$  најмање одступају од идеалне вредности ( $90^\circ$ ), тј. да је правилна октаедарска структура ових комплекса најмање нарушена. Треба напоменути да је девијација октаедарских углова и осталих параметара од идеалних вредности највише изражена код одговарајућих  $\text{Fe}(\text{III})$  комплекса и они по правилу највише одступају од правилне октаедарске геометрије [2,6,7,17,29,67].

## 2. ПРЕДМЕТ ИСТРАЖИВАЊА

Диаминополикарбоксилатни лиганди који, за разлику од edta лиганда (edta је етилендиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат), имају продужен диамински или карбоксилатни низ су се показали веома погодним за комплексирање различитих јона метала.

У односу на edta, лиганд 1,3-pdta (1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат), садржи продужен диамински низ за једну -CH<sub>2</sub>- групу и при координовању за јон метала, у зависности од његовог јонског радијуса и наелектрисања (јонски радијус за M<sup>2+</sup> = 0,83 - 1,14 Å, за M<sup>3+</sup> = 0,68 - 0,80 Å), може да гради комплексе који показују структурну разноврсност. Ранија истраживања су показала да 1,3-pdta лиганд има могућност грађења веома стабилних комплекса са великим бројем јона метала (M = Fe(III) [6,10,22], Co(III) [11], Cr(III) [12], Rh(III) [12], V(III) [13], Ga(III) [14], Cu(II) [15,16], Ni(II) [17], Co(II) [18], Mg(II) [19], Ca(II) [19], Zn(II) [20], Cd(II) [20] и Mn(II) [21]).

Последњих неколико деценија предмет интензивних изучавања координационих хемичара су лиганди 1,3-pdta-типа, који у односу на претходно поменути 1,3-pdta лиганд имају структурне промене у карбоксилатним ланцима [1,2]. Ове структурне промене се огледају у томе да је један или више карбоксилатних ланаца 1,3-pdta лиганда продужен за по једну -CH<sub>2</sub>- групу, при чему овако добијени лиганди могу да граде мешовите петочлане (глицинатно) и шесточлане ( $\beta$ -аланинато) хелатне прстенове, на пример: 1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетат-*N'*-моно-3-пропионат, 1,3-pd3ap; 1,3-пропандиамин-*N,N'*-диацетат-*N,N'*-ди-3-пропионат, 1,3-pddadp; 1,3-пропандиамин-*N*-моноацетат-*N,N',N'*-три-3-

пропионат, 1,3-pda3p). Због различите оријентације петочланих и шесточланих карбоксилатних прстенова око октаедра ови лиганди могу да граде већи број геометријских изомера. Изучавања у области координационе хемије лиганата 1,3-pdta-типа су дала одговоре на многа питања која се односе на то како електронска конфигурација и величина јона метала, затим структура лиганда, односно број петочланих и шесточланих карбоксилатних прстенова у хелатном систему, утичу на стабилност комплекса, дистрибуцију геометријских изомера, напон хелатног система и спектроскопске карактеристике комплекса метала. Претходно поменута изучавања се односе на лиганде 1,3-pdta-типа са структурним променама у карбоксилатним ланцима, док су изучавања лиганата овог типа са структурним променама у 1,3-пропандиаминском ланцу веома оскудна. Имајући у виду ову чињеницу, предмет ове докторске дисертације се односи на синтезу и структурну карактеризацију комплекса метала са хексадентатним (1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат, 1,3-pndta) и пентадентатним (1,3-пентандиамин-*N,N,N'*-триацетат, 1,3-pnd3a) лигандима који у односу на структурно аналогне 1,3-pdta и 1,3-pd3a (1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетат) лиганде имају етил-супституент на  $\alpha$ -угљениковом атому 1,3-пропандиаминског низа. Сходно томе, за предмет ове докторске дисертације постављени су следећи задаци:

1) Синтеза и изоловање комплекса Sr(II) и Ba(II) са 1,3-pdta лигандом. Карактеризација 1,3-pdta-Ba(II) комплекса помоћу дифракције рендгенских зрака са прахова и инфра-црвене спектроскопије, док ће се одговарајући комплекс Sr(II) додатно окарактерисати методом дифракције рендгенских зрака са кристала.

2) Синтеза баријумових соли ( $\pm$ )-1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетрасирћетне (1,3-H<sub>4</sub>pndta) и ( $\pm$ )-1,3-пентандиамин-*N,N,N'*-трисирћетне (1,3-H<sub>3</sub>pnd3a) киселине. Соли ових киселина биће употребљене за синтезу одговарајућих Ni(II) и Cu(II) комплекса. Спектроскопски подаци ових комплекса (UV-Vis и IR) биће поређени са подацима аналогних Cu(II) и Ni(II) комплекса са 1,3-pdta и 1,3-pd3a лигандима познатих кристалних структура. Кристална структура комплекса Ni(II) са хексадентатно координованим 1,3-pndta лигандом одредиће се методом дифракције рендгенских зрака са кристала.

3) Синтеза нових Cr(III) комплекса са 1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (1,3-pndta) лигандом који садрже различите контра-катионе из групе алкалних и земноалкалних метала. Карактеризација Cr(III) комплекса ће се урадити



помоћу елементарне микроанализе, UV-Vis, IR и  $^1\text{H}$  NMR спектроскопије. Кристалне структуре добијених комплекса биће одређене на основу рендгенске структурне анализе.

У свим претходно наведеним случајевима испитиваће се утицај структуре лиганда на грађење комплекса метала, дистрибуцију геометријских и конфигурационих изомера, паковање комплексног анјона и катјона у кристалној решетци, утицај структуре лиганда и величине централног јона метала на напон и конформацију хелатних прстенова, као и утицај ових фактора на дужину веза и величину углова веза у испитиваним комплексима.

## 3. Е К С П Е Р И М Е Н Т А Л Н И Д Е О

### 3.1. Хемикалије и реагенси

Хемикалије и реагенси 1,3-пропандиамин, 1,3-пентандиамин, хлорсирћетна киселина, набављени су од Fluka Chemical Co. Остале хемикалије употребљене у овом раду биле су комерцијални производи аналитичког степена чистоће и купљене су од домаћих произвођача. За припремање раствора употребљена је бидестилована вода.

### 3.2. Синтеза баријум-1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-

#### тетраацетатобаријумат(II) дихидрата, $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Баријум-1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетатобаријумат(II) дихидрат,  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  је у овом раду добијен по модификованом поступку у односу на поступке који су раније описани [15,54].

У  $75,0 \text{ cm}^3$  воде се раствори  $86,0 \text{ g}$  ( $0,91 \text{ mol}$ ) монохлорсирћетне киселине и раствор хлади у леденом купатилу. У овај раствор уз мешање постепено се укапава хладан раствор натријум-хидроксида ( $36,0 \text{ g}$ ,  $0,90 \text{ mol}$  у  $90,0 \text{ cm}^3$  воде). Брзина укапавања раствора  $\text{NaOH}$  се подеси тако да се температура реакционе смеше одржава испод  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . У тако припремљен раствор се дода 1,3-пропандиамин ( $15,0 \text{ g}$ ,  $0,20 \text{ mol}$ ) и смеша продужи да се меша уз загревање на  $80\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$  за време од два сата. За то време у смешу се укапава нова количина раствора  $\text{NaOH}$  ( $36,0 \text{ g}$ ,  $0,90 \text{ mol}$  у  $60,0 \text{ cm}^3$  воде) водећи при томе рачуна да се рН раствора реакционе смеше одржава на

око 8. Раствор се затим испари до запремине од око 200,0 cm<sup>3</sup>, а потом издвојени NaCl одвоји цеђењем. У добијени филтрат се затим дода врућ раствор (90 °C) BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (98,0 g, 0,40 mol у 180,0 cm<sup>3</sup> воде) и реакциона смеша се меша уз загревање (90 °C) за време од два часа. За то време, рН реакционе смеше се одржава на око 9-10 уз постепено додавање раствора NaOH. Издвојени бели талог Ba[Ba(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O (практично нерастворан у води) се одвоји цеђењем, пропере топлом водом, па етанолом и етром и суши на ваздуху. Принос: 110,0 g. Сиров производ се дода у топлу воду и суспензија загрева (90-100 °C) уз мешање још извесно време, а потом поново цеди. Добијени талог се пропере топлом водом, па етанолом и етром и суши на ваздуху. Принос: 105,0 g (93 %). Састав и чистоћа комплекса су проверени помоћу елементарне микроанализе.

**Анализа:**

Израчунато за Ba[Ba(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O = Ba<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (Mr = 612,93):

C, 21,55; H, 2,96; N, 4,57; Ba, 44,81.

Нађено: C, 21,04; H, 2,63; N, 4,53; Ba, 44,74%.

### 3.3. Синтеза хексааква-1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато-стронцијум(II) монохидрата, [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O

У топлу суспензију SrSO<sub>4</sub> (1,83 g, 0,01 mol у 1800 cm<sup>3</sup> воде) се дода чврсти Ba[Ba(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O (3,07 g, 0,005 mol) и реакциона смеша се загрева уз мешање на 80-90 °C за време од 12 сати. Запремина раствора се упари на 1200 cm<sup>3</sup>, охлади на собној температури, а затим издвојени талог BaSO<sub>4</sub> се одвоји цеђењем. Након тога, добијени филтрат се упари на воденом купатилу на 250,0 cm<sup>3</sup>, а затим остави на собној температури неколико дана. Издвојени безбојни кристали [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O се одвоје цеђењем, проперу етанолом, етром и суше на ваздуху. Филтрат се испари на 70,0 cm<sup>3</sup>, остави на собној температури два дана при чему долази до кристализације нове количине [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O. Укупан принос: 1,85 g (61 %). Прекристализација добијеног комплекса се врши растварањем у врелој води, а затим се раствор остави на собној температури неколико дана. Чистоћа и састав комплекса су проверени помоћу елементарне микроанализе.

**Анализа:**

Израчунато за [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O = Sr<sub>2</sub> C<sub>11</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>15</sub> (Mr = 603,59):

C, 21,89; H, 4,67; N, 4,64.

Нађено: C, 21,74; H, 4,77; N, 4,54 %.

### 3.4. Синтеза баријумових соли 1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетрасирћетне (1,3-Н<sub>4</sub>pn<sub>4</sub>tda) и 1,3-пентандиамин-*N,N,N'*-трисирћетне (1,3-Н<sub>3</sub>pn<sub>3</sub>tda) киселине

Баријумове соли 1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетрасирћетне (1,3-Н<sub>4</sub>pn<sub>4</sub>tda) и 1,3-пентандиамин-*N,N,N'*-трисирћетне (1,3-Н<sub>3</sub>pn<sub>3</sub>tda) киселине су добијене модификацијом раније описаног поступка за синтезу Ba[Ba(1,3-pn<sub>4</sub>tda)]·2H<sub>2</sub>O [15,54].

У 100,0 cm<sup>3</sup> воде раствори се 86,00 g (0,91 mol) монохлорсирћетне киселине и раствор охлади у леденом купатилу. У овај раствор, уз мешање, се постепено укапава хладан раствор натријум-хидроксида (36,40 g, 0,91 mol у 80,0 cm<sup>3</sup> воде). Брзина укапавања раствора NaOH се подеси тако да се температура реакционе смеше одржава испод 15 °C. Затим се у овај раствор дода 1,3-пентандиамин (20,86 g, 0,20 mol) и добијена смеша се након тога загрева на температури од 80-90 °C уз мешање за време од четири сата. За то време у смешу се укапава нова количина раствора NaOH (36,00 g, 0,90 mol у 60,0 cm<sup>3</sup> воде) водећи при томе рачуна да се рН реакционе смеше одржава на око 8. Раствор се затим испари до запремине од око 200,0 cm<sup>3</sup>, а потом се издвојени NaCl одвоји цеђењем. У добијени филтрат дода се врућ раствор (90 °C) BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (98,00 g, 0,40 mol у 180,0 cm<sup>3</sup> воде) и реакциона смеша се меша уз загревање (90 °C) за време од два сата. За то време, рН реакционе смеше се одржава на око 9-10 уз постепено додавање раствора NaOH. Издвојени бели талог који представља смешу Ba<sup>2+</sup> соли 1,3-Н<sub>4</sub>pn<sub>4</sub>tda и 1,3-Н<sub>3</sub>pn<sub>3</sub>tda киселина (практично нерастворан у води) се одвоји цеђењем, пропере топлем водом, па етанолом и етром и суши на ваздуху. Принос: 85,0 g. Сиров производ се дода у топлу воду и суспензија загрева (90-100 °C) уз мешање за време од 30 мин, а затим охлади на собној температури. Бели талог се одвоји цеђењем на вакууму, пропере топлем водом, па етанолом и етром и суши на ваздуху. Талог садржи смешу Ba<sup>2+</sup> соли 1,3-pn<sub>4</sub>tda и 1,3-pn<sub>3</sub>tda лиганата (у односу ~ 75: 25%).

### 3.5. Синтеза никал(II) комплекса са 1,3-pn<sub>4</sub>tda и 1,3-pn<sub>3</sub>tda лигандима: Mg[Ni<sub>2</sub>(1,3-pn<sub>3</sub>tda)<sub>2</sub>]-8H<sub>2</sub>O и Mg[Ni(1,3-pn<sub>4</sub>tda)]-10H<sub>2</sub>O

У 25,0 cm<sup>3</sup> воде се раствори 2,62 g (0,015 mol) NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Добијени раствор се меша уз загревање на 60 °C за време од пет минута. Овом раствору се затим дода

смеша  $\text{Ba}^{2+}$  соли 1,3- $\text{H}_4\text{pndta}$  и 1,3- $\text{H}_3\text{pnd3a}$  киселина (10,0 g) и мешање уз загревање на  $80\text{ }^\circ\text{C}$  се настави у току наредна три сата. Након тога, настали талог  $\text{BaSO}_4$  се одвоји цеђењем, а филтрат плаве боје се нанесе на колону (димензија: 60 cm x 5 cm) напуњену анјонским измењивачем Dowex 1X8 (200-400 меша) у  $\text{Cl}^-$  облику. Колона се добро пропере дестилованом водом, а затим се елуирање настави са 0,05 M раствором  $\text{MgCl}_2$  (брзина елуирања:  $0,5\text{ cm}^3/\text{мин.}$ ) у току наредних 7-8 дана. При томе су добијене две траке плаве боје, од којих је прва трака, која представља  $[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$  комплекс, знатно слабијег интензитета што је у складу са мањим приносом овог комплекса. Оба елуата су испарена на запремину од 15 - 20  $\text{cm}^3$ , а затим обесољена техником гел-филтрације (за ову сврху употребљен је Sephadex G-10) са дестилованом водом као елуентом. Покушаји да се добије кристал  $[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$  комплекса помоћу различитих односа растварача воде-ацетона или воде-етанола и заменом  $\text{Mg}^{2+}$  катјона са  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$  катјонима нису били успешни. Због тога је у овом раду  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплекс добијен упаравањем раствора на воденом купатилу, а затим сушењем у ексикатору изнад  $\text{CaCl}_2$  у току два дана. Принос: 0,31 g. Друга трака, која садржи хексадентатни  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплекс, се испари на запремину од 7,0  $\text{cm}^3$ , охлади на собној температури, а затим се дода иста запремина етанола и раствор остави у фрижидеру неколико дана. Добијени светло-плави кристали  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  комплекса се одвоје цеђењем, проперу етанолом, етром и суше на ваздуху. Принос: 2,08 g. Прекристализација комплекса се врши растварањем у топлој води уз додатак етанола и хлађењем у фрижидеру. Састав и чистоћа добијених комплекса су проверени помоћу елементарне микроанализе.

**Анализа:**

Израчунато за  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{MgNi}_2\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{20}$  ( $M_r = 832,34$ ):

C, 31,75; H, 6,05; N, 6,73.

Нађено: C, 31,80; H, 5,78; N, 6,77%.

Израчунато за  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{MgNiC}_{13}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{18}$  ( $M_r = 593,44$ ):

C, 26,31; H, 6,45; N, 4,72.

Нађено: C, 26,17; H, 6,39; N, 4,74%.

### 3.6. Синтеза бакар(II) комплекса са 1,3-pndta и 1,3-pnd3a лигандима: $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

У 25,0 cm<sup>3</sup> воде се раствори 3,75 g (0,015 mol)  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Добијени раствор се меша уз загревање на 60 °C за време од пет минута. Овом раствору се затим дода смеша  $\text{Ba}^{2+}$  соли 1,3- $\text{H}_4\text{pndta}$  и 1,3- $\text{H}_3\text{pnd3a}$  киселина (10,0 g) и мешање уз загревање на 80 °C се настави у току наредна три сата. Након тога, настали талог  $\text{BaSO}_4$  се одвоји цеђењем, а филтрат плаве боје се нанесе на колону (димензија: 60 cm x 5 cm) напуњену анјонским измењивачем Dowex 1X8 (200-400 меша) у  $\text{Cl}^-$  облику. Колона се добро пропере дестилованом водом, а затим се елуирање настави са 0,05 M раствором  $\text{MgCl}_2$  (брзина елуирања: 0,5 cm<sup>3</sup>/мин) у току наредних 7-8 дана. При томе су добијене две траке плаве боје (прва трака представља пентадентатни  $[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$ , а друга хексадентатни  $[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплекс). Оба елуата су испарена на запремину од 8-10 cm<sup>3</sup>, а затим су обесољени техником гел-филтрације (за ову сврху употребљен је Sephadex G-10) са дестилованом водом као елуентом. Покушаји кристализације  $[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$  и  $[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплекса помоћу различитих односа растварача (вода, ацетон, етанол и диметил-формаид) и заменом  $\text{Mg}^{2+}$  катјона са  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$  катјонима су резултирали једино добијањем кристала у случају  $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  комплекса. Комплекс је кристалисао стајањем воденог раствора изнад метанола у ексикатору за време од пет дана. Магнезијумове соли  $[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$  и  $[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплекса су добијене упаравањем раствора на воденом купатилу и сушењем чврстог остатка у ексикатору изнад  $\text{CaCl}_2$ . Састав и чистоћа добијених  $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  комплекса су проверени помоћу елементарне микроанализе.

#### Анализа:

Израчунато за  $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{BaCuC}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{13}$  (Mr = 621,23):  
C, 25,13; H, 4,54; N, 4,51.

Нађено: C, 25,07; H, 4,53; N, 4,49%.

Израчунато за  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgCu}_2\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_{19}$  (Mr = 824,04):  
C, 32,07; H, 5,87; N, 6,79.

Нађено: C, 31,32; H, 5,45; N, 6,64%.

Израчунато за  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgCuC}_{13}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{15}$  (Mr = 544,24):  
C, 28,69; H, 5,92; N, 5,15;

Нађено: C, 28,88; H, 5,13; N, 5,19%.

### 3.7. Синтеза 1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетрасирћетне киселине (1,3- $H_4pndta$ )

Поступак добијања 1,3- $H_4pndta$  киселине из одговарајућих  $Ba^{2+}$  соли је нешто модификован у односу на раније описане поступке за добијање 1,3- $H_4pdta$  [54] (1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетрасирћетна киселина) и 1,3- $H_4pddadp$  [68] (1,3-пропандиамин-*N,N'*-дисирћетна-*N,N'*-ди-3-пропионска киселина) киселина.

Смеша  $Ba^{2+}$  соли 1,3- $H_4pndta$  и 1,3- $H_3pnd3a$  киселина (10,0 g) се дода у 200  $cm^3$  воде и рН ове суспензије се подеси на рН ~ 2 додавањем 1,0 М  $H_2SO_4$  (30,4  $cm^3$ ). Овако добијена суспензија се загрева на 90 °C уз мешање за време од пет сати. Након тога, талог  $BaSO_4$  се одвоји цеђењем, а филтрат провери на присуство  $Ba^{2+}$  јона додавањем неколико капи 1 М  $H_2SO_4$ . У случају непотпуног таложења  $Ba^{2+}$  јона поново се, уз мешање и загревање, у филтрат лагано за време од једног сата дода 5,0  $cm^3$  1 М  $H_2SO_4$ . Новонастали талог  $BaSO_4$  се одвоји цеђењем, а филтрат без присуства  $Ba^{2+}$  јона се испари до запремине од 30,0  $cm^3$  и остави да се охлади на собној температури преко ноћи. Бели талог 1,3- $H_4pndta$ , који садржи врло мало 1,3- $H_3pnd3a$  киселине, се одвоји цеђењем, пропере етанолом и остави да се суши на ваздуху. Принос: 4,43 g (85 %). Потпуно чиста 1,3- $H_4pndta$  киселина није могла бити добијена прекристализацијом из воденог раствора, због чега је у даљем раду за синтезу Cr (III) комплекса коришћен производ који садржи врло мале примесе 1,3- $H_3pnd3a$  киселине.

### 3.8. Синтеза 1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетатохромат(III) комплекса: $Na[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$ , $K[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$ и $Ca[Cr(1,3-pndta)]_2 \cdot 4H_2O$

У 80,0  $cm^3$  воде се раствори 5,07 g (~ 0,0152 mol) 1,3- $H_4pndta$  са траговима 1,3- $H_3pnd3a$  киселине на собној температури и рН раствора се подеси на око 7 лаганим укапавањем раствора NaOH (2,43 g, 0,0608 mol у 80,0  $cm^3$  воде). У неутралисани раствор киселине се дода раствор  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  (3,83 g, 0,0144 mol у 30  $cm^3$  воде) и добијена смеша се меша за време од четири сата на собној температури. Након тога, температура раствора се повећа на 40 °C и настави се са мешањем и загревањем још четири сата. Након што раствор постане љубичасто-црвен,

температура се повећа на 80 °C уз мешање и загревање још четири сата. За то време, рН раствора се одржава на рН = 6,5 додавањем претходно преосталог раствора NaOH. Добијени раствор се испари на запремину од 60,0 cm<sup>3</sup>, охлади на собној температури и обесоли техником гел-филтрације (за ову сврху употребљен је Sephadex G-10) са дестилованом водом као елуентом. Елуат се нанесе на колону (димензија: 60 cm x 5 cm) напуњену ањонским измењивачем Dowex 1X8 (200-400 меша) у Cl<sup>-</sup> облику. Колона се пропере дестилованом водом, а затим се елуирање настави са 0,05 M раствором CaCl<sub>2</sub> за добијање Ca[Cr(1,3-pndta)]<sub>2</sub>, или 0,1 M NaCl и 0,1 M KCl за добијање Na[Cr(1,3-pndta)] и K[Cr(1,3-pndta)] комплекса (брзина елуирања: 0,5 cm<sup>3</sup>/мин) у току наредних 7-8 дана. На колони постоји само једна трака љубичасто-црвене боје која одговара [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> комплексу. Елуат се испари на запремину од 15 - 20 cm<sup>3</sup>, обесоли техником гел-филтрације (за ову сврху употребљен је Sephadex G-10) са дестилованом водом као елуентом. Сви елуати су испарени на запремину од 10,0 cm<sup>3</sup>, а затим се у овако добијене растворе дода иста запремина етанола и раствори оставе у фрижидеру за време од неколико дана при чему долази до кристализације комплекса. Добијени кристали [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> комплекса са одговарајућим контра-катјонима се одвоје цеђењем, проперу етанолом и суше на ваздуху. Комплекси су добијени у следећим приносима: Na[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O = 3.85 g (60%), K[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O = 3.81 g (55%) и Ca[Cr(1,3-pndta)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O = 7.44 g (56%). Прекристализација добијених комплекса се врши растварањем у топлој води уз додатак исте запремине етанола, а затим хлађењем у фрижидеру. Састав и чистоћа добијених комплекса проверени су помоћу елементарне микроанализе.

**Анализа:**

Израчунато за Na[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O = NaCrC<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Mr = 423,29):

C, 36,89; H, 4,76; N, 6,62.

Нађено: C, 36,21; H, 4,58; N, 6,08%.

Израчунато за K[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O = KCrC<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Mr = 439,40):

C, 35,53; H, 4,59; N, 6,38.

Нађено: C, 34,79; H, 4,58; N, 6,04%.

Израчунато за Ca[Cr(1,3-pndta)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O = CaCr<sub>2</sub>C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub> (Mr = 876,71):

C, 35,62; H, 5,06; N, 6,39.

Нађено: C, 35,19; H, 5,01; N, 6,47%.



### 3.9. Мерење рН вредности

Сва рН мерења су вршена на 25 ° С. За ову сврху употребљен је рН-метар Iskra MA 5704, који је калибрисан у односу на Фишерове (Fischer) пуферске растворе за рН = 4,0 и рН = 7,0.

### 3.10. Елементарне микроанализе

Све микроанализе за С, Н и N параметре рађене су у Микроаналитичком одељењу Института за хемију Хемијског факултета, Универзитета у Београду.

### 3.11. Електронски апсорпциони (UV-Vis) спектри

Електронски апсорпциони спектри у видљивој и блиској UV-области мерени су помоћу Perkin-Elmer 35 спектрофотометра. За снимање ових спектра употребљени су водени раствори следећих концентрација:  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})] \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})] \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  и  $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

### 3.12. Инфра-црвени (IR) спектри

Инфра-црвени (IR) спектри снимани су на Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR спектрофотометру употребом KBr технике.

### 3.13. $^1\text{H}$ NMR мерења

$^1\text{H}$  NMR спектри парамагнетичних 1,3-pndta-Cr(III) и 1,3-pdta-Cr(III) комплекса снимани су на Bruker AVANCE III 400 спектрометру који је био повезан са суперпроводним магнетом (магнетна индукција 9,4 Т) на приближно 25 °С. Сви спектри су снимљени уз корекцију поља на основу вредности за резонанцу деутеријума из растварача ( $\text{D}_2\text{O}$ ), а хемијска померања су изражена у односу на сигнал водоника из натријум-3-(триметилсилил)пропионат-2,2,3,3- $\text{d}_4$  [0,75%

(маса/маса), TSP,  $\delta$  0,0 (ppm)]. Типични параметри приликом снимања NMR спектра водоника парамагнетичних комплекса хрома(III) су били: високо-енергетски пулсеви (најчешће 3 dB), кратак период релаксације од 0,1 s, снимано је 100.000 скенова, спектрална ширина од 100 kHz и сакупљано је 65.000 појединачних података. Однос сигнал-шум је побољшаван тако што је пре Фуријеове трансформације оригиналног распада слободне индукције (FID) за ширину спектралне линије узимана вредност од 30 Hz.

### 3.14. Дифракција праха

Дифракциона слика за  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекс је забележена на Bruker D8 Advance дифрактометру који садржи Lynx-Eye детектор, помоћу монохроматске  $\text{CuK}\alpha$  радијације [овај рад]. Дифракционе слике за  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [19] (тип I),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [20,21] (тип II),  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [19] (тип III), и  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  [овај рад] (тип IV) комплексе познате кристалне структуре су израчунате помоћу MERCURY програма [69].

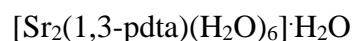
Дифракциона слика за  $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  комплекс је забележена на SuperNova four-circle дифрактометру који садржи Atlas CCD-детектор [70] помоћу монохроматске  $\text{CuK}\alpha$  радијације ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Дифракциона слика за  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  познате кристалне структуре је израчуната помоћу MERCURY програма [69].

### 3.15. Основни кристалографски подаци и рендгенска структурна анализа $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$ комплекса

Безбојни кристали  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплекса, погодни за дифракцију рендгенских зрака добијени су прекристалисавањем из воденог раствора. Мерење интензитета рефлексија вршено је на KM4CCD дифрактометру употребом Mo K $\alpha$  радијације ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) на 295 K. Добијени интензитети су кориговани за Lp ефекте и за апсорпцију [71]. Структура комплекса је решена директном методом, коришћењем програма SHELXS-86 [72], и утачњавана методом најмањих квадрата помоћу SHELXL-97 програма [72]. Сви атоми тежи од водоника

утачњавани су анизотропно. Положаји атома водоника из –CH<sub>2</sub>– група су израчунати на стандардизованим растојањима од 0.97 Å и утачњавани изотропно употребом “riding“ модела са изотропним температурним факторима већим за 20% од изотропних еквивалената С атома за које су везани. У случају ове структуре положаји атома водоника из воде нису могли бити одређени.

**Табела 10.** Кристалографски и други експериментални подаци за комплекс



Комплекс	[Sr <sub>2</sub> (1,3-pdta)(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ].H <sub>2</sub> O
Емпиријска формула	C <sub>11</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>15</sub> Sr <sub>2</sub>
Молекулска маса	603,59
Кристални систем, просторна група	Орторомбичан, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Температура (К)	295
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,9828(4), 13,6346(6), 13,7671(5)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2249,28(15)
<i>Z</i>	4
Радијација	Мо К $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4,81
Димензије кристала (mm)	0,10 × 0,05 × 0,05
<i>Прикупљање података</i>	
Дифрактометар	Xcalibur, Eos дифрактометар
Корекција на апсорпцију	вишеструка-претраживања
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,969, 1,000
Број измерених, независних и примећених рефлексиија	16070, 3961, 3149
Критеријум за рефлексиије	<i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )
R <sub>int</sub>	0,039
<i>Утачњавање</i>	
R[ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], wR( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0,048, 0,136, 1,00
Број рефлексиија	3961
Број параметара	272
Број ограничења	0
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,98, -0,62
Flack-ов параметар	0,27(2)

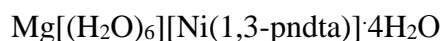
Структура је утачњавана као рацемски близанац са мањом фракционом компонентом од 0.27(2) [73]. За графичку презентацију кристалних структура употребљени су програми SIEMENS [74] и MERCURY [69]. Остали кристалографски подаци и експериментални детаљи за комплекс  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  дати су у табели 10.

### 3.16. Основни кристалографски подаци и рендгенска структурна анализа $\text{Mg}[(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ комплекса

Светло-плави кристали  $\text{Mg}[(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  комплекса, погодни за дифракцију рендгенских зрака, добијени су прекристалисавањем из смеше вода-етанол, хлађењем у фрижидеру неколико дана. Комплекс кристалише у просторној групи  $P\bar{1}$  триклиничног кристалног система. Рендгеноструктурна испитивања комплекса су вршена на бази мерења интензитета рефлексација помоћу Xcalibur дифрактометра карра-геометрије применом  $\text{Mo K}\alpha$  радијације ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) на 295 K. Структура је решена директним методама применом SHELXS-86 програма [75], а утачњавање је извршено методом најмањих квадрата помоћу SHELXL-97 програма [72]. Добијени подаци за интензитете су кориговани за апсорпционе ефекте [70]. Анизотропни параметри померања су коришћени за атоме већих релативних атомских маса од масе атома водоника. Положаји атома водоника везаних за угљеникове атоме су израчунати на стандардизованим растојањима од  $0,96 \text{ \AA}$  и утачњавани изотропно употребом “riding” модела са изотропним параметрима померања већим за 20% (за метил-групе 50%) од изотропних еквивалената C атома за које су везани. Положаји атома водоника из молекула воде су одређени на основу узастопних диферентних Fourier-ових синтеза и дужине O-H веза су стандардизоване на  $0,85 \text{ \AA}$ , а затим су утачњавани употребом “riding” модела. За већину атома водоника из молекула воде изотропни параметри померања су утачњавани слободно са изузетком за водоникове атоме везане за O9W и O10W, за које су изотропни параметри померања подешени да буду 20% већи од изотропних еквивалената кисеониковог атома са којима граде везу. У току процеса утачњавања структуре било је очигледно да су етил-супституенти неуређени. У циљу дефинисања степена неуређености ми смо укључили у циклус утачњавања структуре (методом најмањих квадрата) три преклопива примера за етил групе са међуодносом 0,5:0,25:0,25. Строга ограничења задата у процесу утачњавања структуре су се односила на 1,2 и

1,3 растојања. SIMENS [74] и MERCURY [69] компјутерски програми су употребљени за графичко представљање структуре. Одговарајући кристалографски и експериментални подаци су наведени у табели 11, а одабране вредности за дужине и углове веза су наведени у табели 17.

**Табела 11.** Кристалографски и други експериментални подаци за комплекс



Комплекс	$\text{Mg}[(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Емпиријска формула	$\text{MgNiC}_{13}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{18}$
Молекулска маса	593,47
Кристални систем, просторна група	Триклинчан, $P\bar{1}$
Температура (К)	295
$a, b, c$ (Å)	9,26763(12), 10,00461(12), 14,43138(17)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	87,2994(10), 73,3857(11), 85,9803(10)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1278,53(3)
$Z$	2
Радијација	Мо $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,87
Димензије кристала (mm)	0,55 × 0,40 × 0,05
<i>Прикупљање података</i>	
Дифрактометар	Xcalibur, Eos detector
Корекција на апсорпцију	вишеструка-претраживања
$T_{\min}, T_{\max}$	0,866, 1,000
Број измерених, независних и примећених рефлексиија	34681, 5039, 4265
Критеријум за примећене рефлексиије	$I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}}$	0.028
<i>Утачњавање</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,031, 0,095, 1,12
Број рефлексиија	5039
Број параметара	341
Број благих ограничења	9
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,57, -0,36

Геометријски параметри за водоничне везе у структури  $\text{Mg}[(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  комплекса су дати у Прилогу ове дисертације (види табелу П1). Атомске координате, анизотропни температурни параметри и табеле које укључују све дужине веза и углове веза су депоновани у Cambridge Crystallographic Data Centre (Deposition No. CCDC 867842).

### 3.17. Основни кристалографски подаци и рендгенска структурна анализа $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ комплекса

Кристали  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  комплекса, погодни за дифракцију рендгенских зрака, су добијени прекристалисавањем из смеше вода-етанол и хлађењем раствора у фрижидеру за време од неколико дана. Рендгеноструктурна испитивања кристала наведених комплекса су вршена на бази мерења интензитета рефлексија помоћу Xcalibur kappa-geometry дифрактометра применом  $\text{Mo K}\alpha$  радијације ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) на 295 K. Корекција на апсорпцију је извршена на бази вишеструких претраживања [76]. У табели 12 приказани су основни кристалографски подаци, као и други релевантни параметри и резултати рендгенске структурне анализе за  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  комплексе. Структуре комплекса су решене директном методом помоћу SHELXS-86 програма [72], и утачњаване методом најмањих квадрата на бази  $F^2$  (пуна-матрица) помоћу SHELXL-97 програма [72]. Један од два независна молекула у структури  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  комплекса показао је потпуну неуређеност која потиче од близине општих положаја атома оси симетрије другог реда. Анизотропни параметри померања у  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  комплексу су дефинисани за све атоме веће релативне атомске масе од масе атома водоника изузев за угљеников атом метил-групе, који у кристалу заузима две наизменичне оријентације са окупационим факторима од 0,42 (C26) и 0,08 (C26'). Положаји атома водоника који су везани за атоме угљеника су израчунати на стандардизованим растојањима (метил C–H = 0.96, метилени C–H = 0.97 у метински C–H = 0.98  $\text{ \AA}$ ) и утачњавани помоћу „riding” модела са изотропним параметрима померања већим за 20% (за метил-групе 50%) од изотропних еквивалената C атома за које су везани.

**Табела 12.** Кристалографски и други експериментални подаци за комплексе

Na[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O, K[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O и Ca[Cr(1,3-pndta)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

Комплекс	Na[Cr(1,3-pndta)]·H <sub>2</sub> O	K[Cr(1,3-pndta)]·H <sub>2</sub> O	Ca[Cr(1,3-pndta)] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Емпиријска формула	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> NaCrN <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> KCrN <sub>2</sub> O <sub>8,5</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> CaCr <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>19</sub> ·H <sub>2</sub> O
Молекулска маса	423,29	439,40	876,71
Кристални систем, просторна група	Триклинични, $P\bar{1}$	Орторомбични, $Pnc2$	Триклинични, $P\bar{1}$
$a, b, c$ (Å)	9,0967(4), 12,8574(9), 14,8849(10)	35,0568(9), 13,7822(2), 7,4087(1)	11,1385(3), 12,4560(3), 14,3511(5)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	82,918(6), 72,390(5), 81,710(4)	90, 90, 90	97,856(2), 109,187(3), 109,729(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1636,15(17)	3579,59(12)	1700,04(9)
$Z$	4	8	2
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,78	0,92	0,88
Димензије кристала (mm)	0,25 × 0,15 × 0,05	0,30 × 0,30 × 0,15	0,20 × 0,20 × 0,15
<i>Прикупљање података</i>			
Корекција на апсорпцију	вишеструка-претраживања	вишеструка-претраживања	вишеструка-претраживања
$T_{\min}, T_{\max}$	0,922, 1,000	0,699, 1,000	0,976, 1,000
Број измерених, независних и примећених рефлексija	14999, 5769, 4802	27680, 6292, 5865	41752, 5981, 5426
Критеријум за рефлексije	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}}$	0,025	0,038	0,027
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,595	0,595	0,595
<i>Утачњавање</i>			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,033, 0,089, 1,02	0,076, 0,206, 1,09	0,027, 0,070, 1,06
Број рефлексija	5769	6292	5981
Број параметара	471	709	480
Број ограничења	0	40	0
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,71, -0,43	0,93, -1,89	0,29, -0,34
Flack-ов параметар	–	0,49 (4)	–

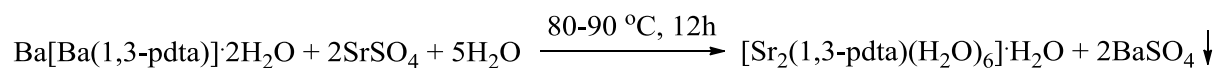
Положаји водоникових атома из молекула воде су одређени на основу узастопних диферентних Fourier-ових мапа, а дужине O–H растојања су стандардизоване на 0.85 Å. Ови H –атоми су утачњавани употребом „riding” модела тако што су њихови изотропни параметри померања подешени да буду 50% већи од изотропних еквивалената атома кисеоника са којим граде везу. У структури  $K[Cr(1,3-pncta)] \cdot H_2O$  комплекса положаји атома водоника који су везани за неуређену C26 метил-групу, као и положаји атома водоника из воде у овом комплексу, нису били одређивани. SIEMENS [74] и MERCURY [69] компјутерски програми су коришћени за графичко представљање структура.



## 4. ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

### 4.1. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НЕКИХ МЕТАЛ(II) И МЕТАЛ(III) КОМПЛЕКСА СА ДИАМИНОПОЛИКАРБОКСИЛАТНИМ ЛИГАНДИМА

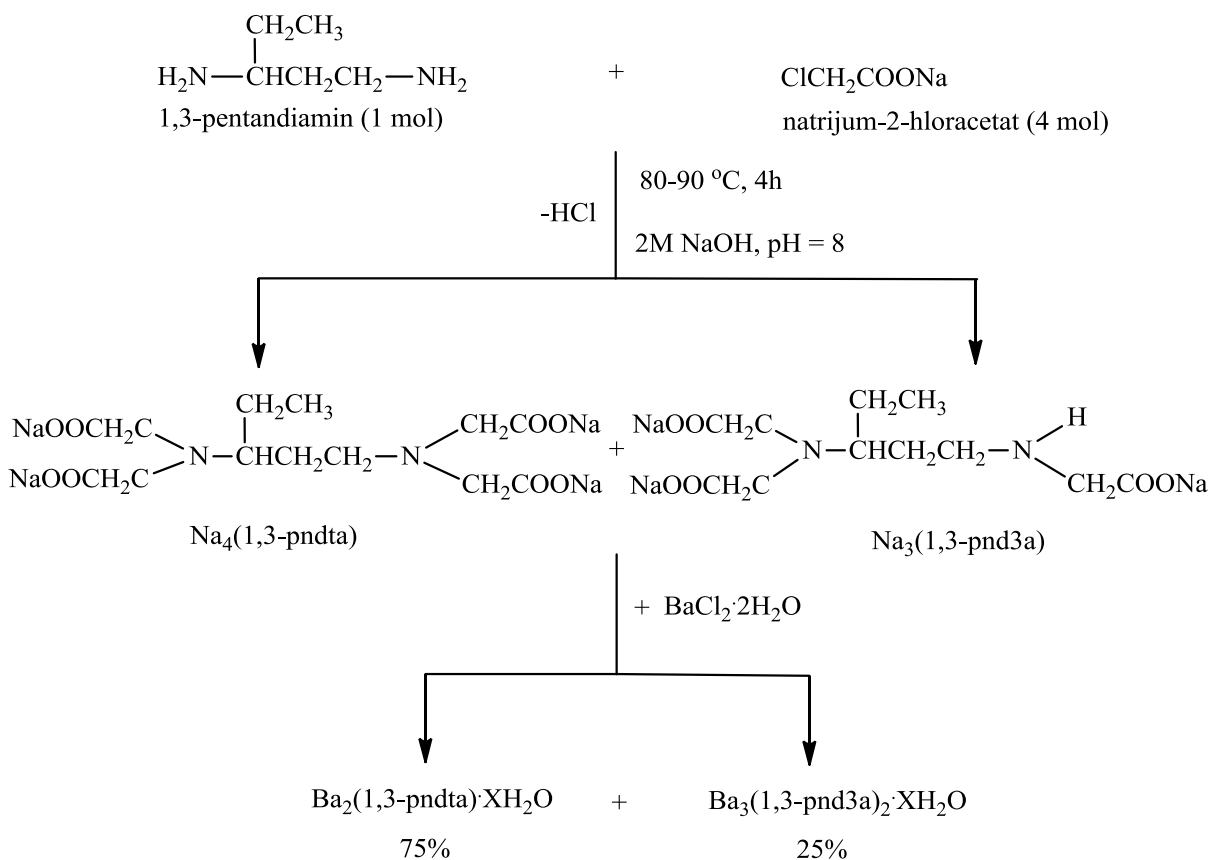
У првом делу овог поглавља описана карактеризација Sr(II) комплекса са 1,3-pdta лигандом (1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат). Полазећи од чврстог Ba[Ba(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O и суспензије SrSO<sub>4</sub> у води синтетисан је [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O комплекс према реакционој шеми која је приказана на слици 10. Чистоћа и састав овог комплекса су проверени помоћу елементарне микроанализе, док је структурна карактеризација комплекса извршена на бази инфра-црвене спектроскопије и рендгенске структурне анализе.



**Слика 10.** Шематски приказ синтезе [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O комплекса полазећи од Ba[Ba(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O као лиганда

У другом делу овог поглавља описана је карактеризација комплекса Cu(II) и Ni(II) са новим 1,3-pndta [(±)-1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат] и 1,3-pnd3a [(±)-1,3-пентандиамин-*N,N,N'*-триацетат] лигандима. Ови лиганди, у односу на

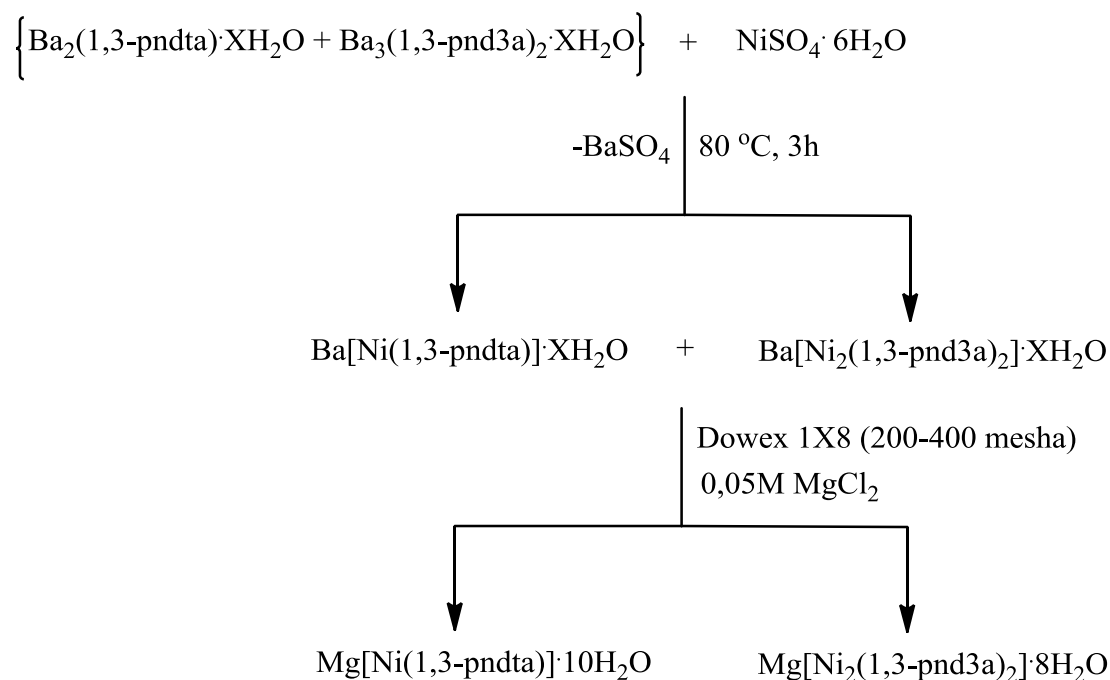
структурно аналогне 1,3-pdta и 1,3-pd3a (1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетат) лиганде, имају етил-супституент на  $\alpha$ -угљениковом атому 1,3-пропандиаминског низа. Полазећи од 1,3-пентандиамина и монохлорсирћетне киселине синтетисани су 1,3-pndta и 1,3-pnd3a лиганди према реакционој шеми приказаној на слици 11. Лиганди су изоловани као смеша баријумових соли 1,3- $H_4$ pndta и 1,3- $H_3$ pnd3a киселина и као такви су употребљени за синтезу одговарајућих хексадентатних 1,3-pndta-Cu(II) и 1,3-pndta-Ni(II), односно пентадентатних 1,3-pnd3a-Cu(II) и 1,3-pnd3a-Ni(II) комплекса.



**Слика 11.** Шематски приказ синтезе 1,3-pndta и 1,3-pnd3a лиганда. Лиганди су добијени као смеша баријумових соли 1,3- $H_4$ pndta и 1,3- $H_3$ pnd3a киселина и као такви су коришћени за синтезу одговарајућих Cu(II) и Ni(II) комплекса

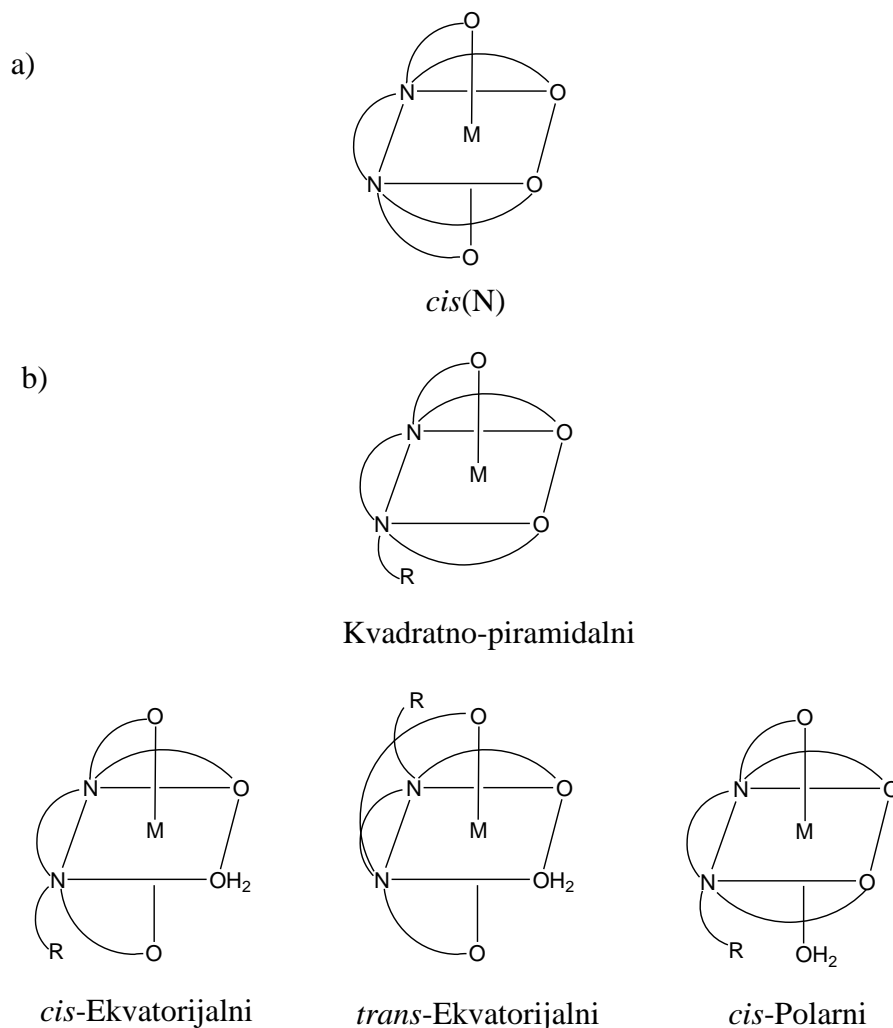
С обзиром на чињеницу да су наведени лиганди добијени као смеша баријумових соли, њихова карактеризација није могла бити извршена на основу елементарне микроанализе и одговарајућих спектроскопских метода. Однос појединих

компоненти у реакционој смеши [%] ових лиганата (1,3-pndta : 1,3-pnd3a = 75 : 25) је одређен након њиховог комплексирања са метал(II) јоном (метал(II) = Cu(II) и Ni(II)), и то на основу интензитета трака одговарајућих комплекса на јоноизмењивачкој колони. Комплекси Ni(II) и Cu(II) са 1,3-pndta и 1,3-pnd3a лигандима су добијени у реакцији полазећи од смеше баријумових соли ових лиганата и  $M^{II}SO_4 \cdot xH_2O$  ( $M = Ni(II)$  или  $Cu(II)$ ), према реакционој шеми која је приказана на слици 12. За изоловање комплекса у чистом стању употребљена је јоноизмењивачка хроматографија (Dowex 1X8, 200-400 меша у  $Cl^-$  облику), елуирањем помоћу  $MgCl_2$  концентрације  $0,05 \text{ mol/dm}^3$ . При потпуној хексадентатној координацији 1,3-pndta лиганда теоријски је могуће очекивати грађење само једног геометријског изомера октаедарске *cis(N)*-конфигурације (Слика 13a).



**Слика 12.** Шематски приказ синтезе  $Mg[Ni(1,3\text{-pndta})] \cdot 10H_2O$  и  $Mg[Ni_2(1,3\text{-pnd3a})_2] \cdot 8H_2O$  комплекса полазећи од смеше баријумових соли 1,3-pndta и 1,3-pnd3a лиганата. На исти начин су добијени и  $Mg[Cu(1,3\text{-pndta})] \cdot 7H_2O$  и  $Mg[Cu_2(1,3\text{-pnd3a})_2] \cdot 7H_2O$  комплекси

Супротно томе, 1,3-pnd3a лиганд представља лиганд пентадентатног типа и при његовој потпуној координацији је могуће очекивати већи број изомера различите геометрије. Кристалографска испитивања Cu(II) комплекса са структурно сличним ed3a (етандиамин-*N,N,N'*-триацетат) [77] и 1,3-pd3a (1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетат) [77] лигандима су показала да ови лиганди при потпуној координацији граде комплекс квадратно-пирамидалне геометрије (Слика 13б).



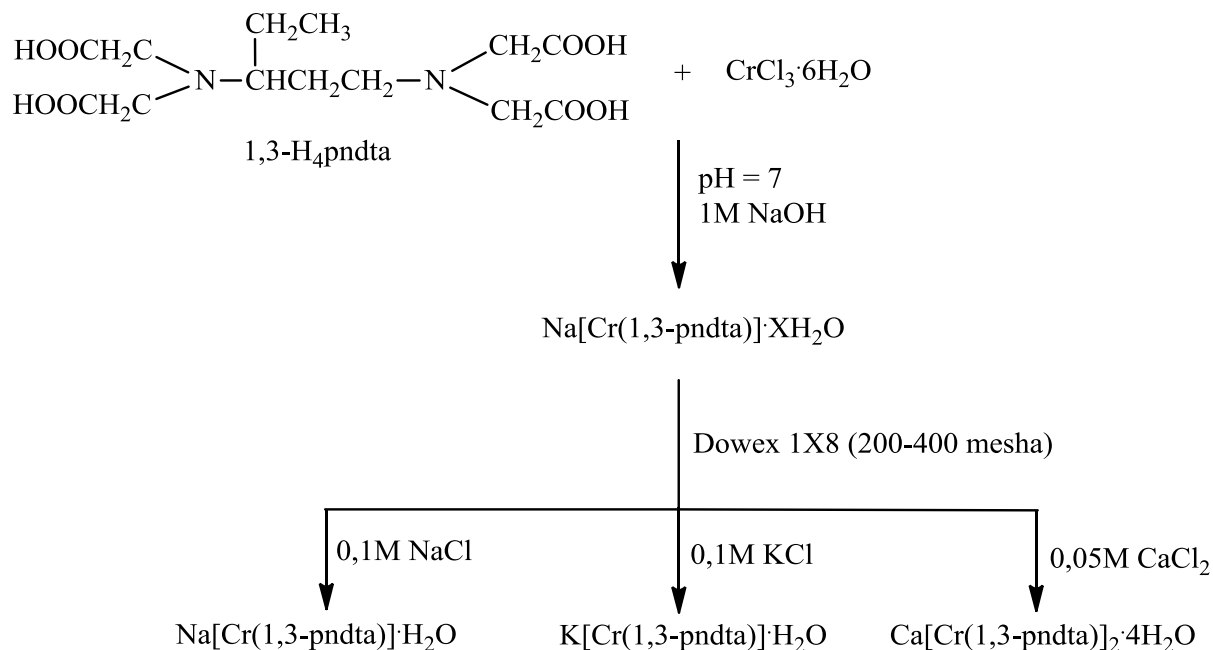
**Слика 13.** (a) *cis(N)*- Геометријски изомер код хексадентатне координације 1,3-pdta-типа лиганата; (b) Шематски приказ структурних формула неких геометријских изомера код пентадентатне координације 1,3-pd3a-типа лиганата

У овом раду чистоћа и састав синтетисаних комплекса Ni(II) ( $Mg[Ni(1,3-pndta)] \cdot 10H_2O$  и  $Mg[Ni_2(1,3-pnd3a)_2] \cdot 8H_2O$ ) и Cu(II) ( $Mg[Cu(1,3-pndta)] \cdot 7H_2O$  и

$\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pd}3\text{a})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), су проверени на основу резултата елементарне микроанализе на С, Н и N параметре, а њихова карактеризација је извршена помоћу инфра-црвене и електронске апсорпционе спектроскопије. Спектроскопски подаци ових комплекса су поређени са подацима аналогних комплекса са 1,3-pdta и 1,3-pd3a лигандима ( $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pd}3\text{a})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) познатих кристалних структура [15,17,77]. Покушај кристализације Ni(II) и Cu(II) комплекса са 1,3-pdta и 1,3-pd3a лигандима из њихових аморфних прахова са различитим контра-катјонима је у нашем случају био успешан само код кристализације  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  комплекса. Кристална структура  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  комплекса је потврђена на основу рендгенске структурне анализе, док је због немогућности изоловања монокристалне форме  $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  комплекса урађена дифракција X-зрака са кристалног праха овог комплекса.

У трећем делу поглавља **Дискусија резултата** описана је структурна карактеризација Cr(III) комплекса са 1,3-pdta лигандом. За синтезу ових комплекса употребљена 1,3- $\text{H}_4\text{pdta}$  киселина и  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  према реакционој шеми приказаној на слици 14. Добијена су три нова Cr(III) комплекса са хексадентатно координованим 1,3-pdta лигандом који садрже различите контра-катјоне и то:  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Добијени комплекси су окарактерисани применом елементарне микроанализе, UV-Vis, IR и  $^1\text{H}$  NMR спектроскопије. Применом рендгенске структурне анализе одређене су молекулске структуре синтетисаних комплекса и извршено је поређење утицаја различитих контра-катјона на паковање у кристалним решеткама ових комплекса. Такође, извршено је поређење структурних параметара испитиваних  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекса са одговарајућим параметрима за аналогни  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекс познате молекулске структуре [12,54].

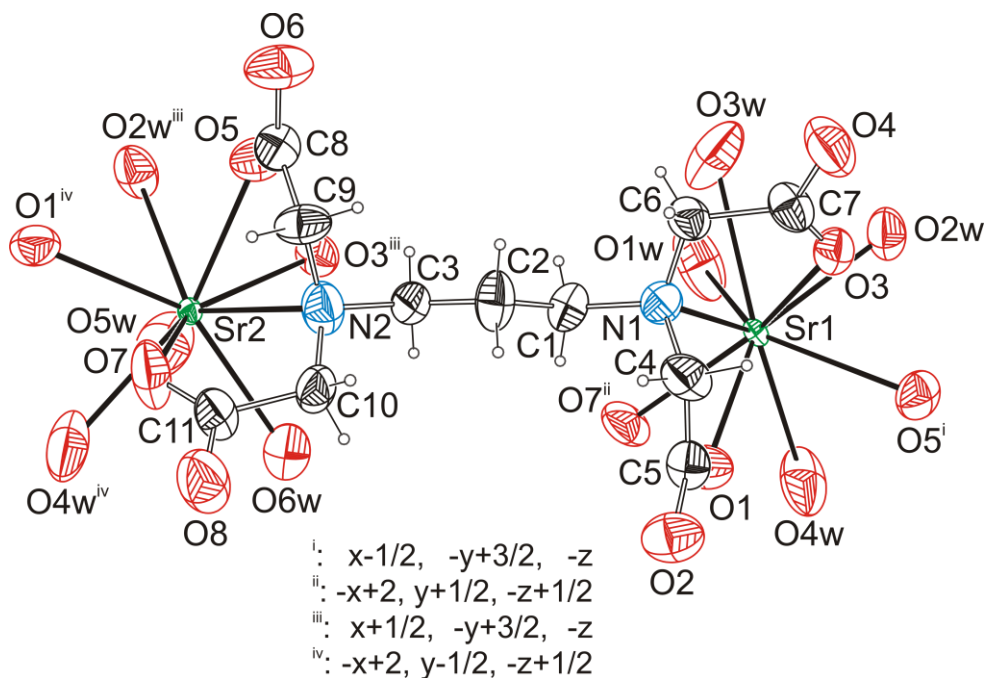


**Слика 14.** Шематски приказ синтезе Na[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O, K[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O и Ca[Cr(1,3-pndta)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O комплекса полазећи од смеше баријумових соли 1,3-pndta и 1,3-pnd3a лигананда

#### 4.1.1. Карактеризација Sr(II) комплекса са 1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато лигандом

##### *Кристална структура [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]H<sub>2</sub>O комплекса*

Кристална структура [Sr<sub>2</sub>(1,3-pdta)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]H<sub>2</sub>O комплекса је приказана на слици 15, док су одабрани геометријски параметри дати у табели 13. У испитиваној кристалној структури је присутан *bis*-тридентатни начин координације хексадентатног 1,3-pdta лиганда. Сваки Sr<sup>2+</sup> катјон остварује координацију преко девет атома (једног атома азота, четири атома кисеоника из карбоксилних група и четири молекула воде) који су распоређени тако да формирају приближно правилну *tri-capped* (три-покривену) тригоналну призму (D<sub>3h</sub> симетрија) (Слика 15). Несиметрична кристална јединица садржи укупно седам молекула воде, од којих су шест координовани а један је некоординован. Од шест координованих молекула воде, два молекула (O2W и O4W) имају улогу мостних лигананда.



**Слика 15.** ORTEP дијаграм динуклеарне јединице Sr(II)-1,3-pdta комплекса. Термални елипсоиди су приказани са 40% степеном вероватноће

**Табела 13.** Одабрани геометријски параметри (Å) за  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  комплекс

Sr1—O1	2,718 (8)	Sr2—O2W <sup>iii</sup>	2,843 (9)
Sr1—O3	2,789 (9)	Sr2—O5W	2,874 (17)
Sr1—O1W	2,801 (12)	Sr2—N2	2,959 (11)
Sr1—O5 <sup>i</sup>	2,812 (8)	Sr2—O7	2,836 (10)
Sr1—O2W	2,826 (9)	Sr2—O4W <sup>iv</sup>	2,829 (14)
Sr1—O7 <sup>ii</sup>	2,855 (9)	Sr2—O6W	2,785 (11)
Sr1—O4W	2,912 (13)	Sr2—O1 <sup>iv</sup>	2,756 (9)
Sr1—O3W	2,944 (14)	Sr2—O3 <sup>iii</sup>	2,740 (9)
Sr1—N1	3,003 (11)	Sr2—O5	2,709 (10)

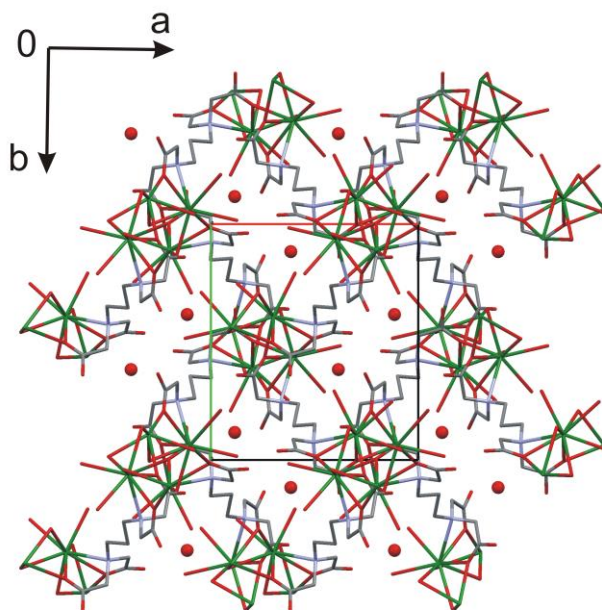
Симетријски кодови: (i)  $x-1/2, -y+3/2, -z$ ; (ii)  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x+1/2, -y+3/2, -z$ ; (iv)  $-x+2, y-1/2, -z+1/2$ .

Сваки Sr(II) катјон је преко три мостне везе везан за друга два Sr(II) катјона (Слика 16). Ово троструко везивање се постиже преко једног молекула воде и два атома кисеоника који припадају различитим карбоксилним групама. Један мост је формиран преко O2W, O3 и O5, а други преко O4W, O1 и O7 кисеоникових атома. Удаљеност између троструко мостно везаних  $\text{Sr}^{2+}$  катјона износи 4,300(1) и





Молекули воде формирају јаке водоничне везе са карбоксилним групама. У табели 14 су приказана најкраћа О...О растојања приликом формирања водоничних веза. Координовани молекули воде формирају водоничне везе преко једног (O4W), два (O1W, O2W, O3W и O5W) или три (O6W) атома кисеоника. Молекул воде (O7W) који није координован за јон метала је смештен у каналима који се простиру дуж *c*-правца и повезан је са O8, O2W и O6W атомима кисеоника (Слика 17).



**Слика 17.** Дијаграм паковања  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  комплекса приказује тродимензионални метал-органски оквир {3D *metal-organic framework* (3D MOF)} и канале са молекулима воде. Некоординовани молекули воде су приказани као сфере

Табела 14. Параметри водоничних веза у  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  комплексу

	D...A (Å)	Симетријске операције на А
O1W...O8	2,720(16)	2-x, 0,5+y, 0,5-z
O1W...O4	2,841(17)	2-x, 0,5+y, -0,5-z
O2W...O2	2,621(14)	1,5-x, 2-y, -0,5+z
O2W...O7W	2,848(14)	
O3W...O2	2,657(16)	0,5+x, 1,5-y, -z
O3W...O1W	2,913(21)	
O4W...O6	2,740(16)	-0,5+x, 1,5-y, -z
O5W...O3	3,188(17)	0,5+x, 1,5-y, -z
O5W...O2W	3,152(18)	0,5+x, 1,5-y, -z
O6W...O4	2,771(16)	0,5+x, 1,5-y, -z
O6W...O6	2,789(16)	2-x, 0,5+y, 0,5-z
O6W...O7W	2,878(17)	x, y, 1+z
O7W...O8	2,828(15)	0,5+x, 1,5-y, -z

**Структурне карактеристике  $M^{\text{II}}[M^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})]$  комплекса у поређењу са аналогним комплексима *edta*-типа**

Узајамна повезаност структуре комплекса, функције лиганда и напона насталог хелатном координацијом азотових атома је разматрана за серију  $M^{\text{II}}[M^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})]$  комплекса [15-21] (Табела 15) и упоређивана са подацима добијеним за аналогне  $M^{\text{II}}[M^{\text{II}}(\text{edta})]$  комплексе [28,79-87]. Комплекси су класификовани у структурне типове на бази њихове способности да формирају изоструктурне кристале. Аналогни структурни типови из две серије (1,3-pdta vs. edta) садрже комплексе исте молекуларне геометрије, међутим њихова кристална паковања се углавном разликују изузев у случају комплекса 1,3-pdta-типа II ( $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [21] и  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [21]) и edta-типа IIa ( $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [83] и  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [84]) који формирају изоструктурне кристале. На основу података из табеле 15, може се закључити да се координациони број  $M(\text{II})$ -1,3-pdta комплекса повећава са повећањем радијуса централног јона метала и да је хексадентатни начин координације 1,3-pdta лиганда промењен у *bis*-тридентатни са координационим бројем 9.

Напон око азотових атома који настаје при хелатној координацији 1,3-pdta лиганда доприноси укупном напону хелатног система и изражава се преко  $\Sigma\Delta(N)$  вредности која представља суму апсолутних вредности девијација шест тетраедарских углова веза од идеалне вредности  $109,5^\circ$ . За комплексе приказане у табели 15 се узима средња  $\Sigma\Delta(N)$  вредност која је добијена за два координована атома азота. На бази израчунатих  $\Sigma\Delta(N)$  вредности које варирају у опсегу од  $11$  до  $13^\circ$  за 1,3-pdta-тип I и од  $17$  до  $23^\circ$  за edta-тип I комплексе (Табела 15), може се закључити да октаедарски комплекси 1,3-pdta-типа I [15-21] показују значајно мањи напон око хелатних азотових атома у односу на одговарајуће комплексе edta-типа I [28,79-82]. Међутим, у  $M(II)$ -edta комплексима, повећање координационог броја на 7 или 8 доприноси значајном смањењу напона око хелатних азотових атома. Следствено томе, хелатни напон који настаје око координованих азотових атома у  $M(II)$ -edta комплексима координационог броја 7 или 8 (типови II и III) се може упоредити са напоном око координованих азотових атома у комплексима 1,3-pdta-типа I (координациони број шест). Израчунате  $\Sigma\Delta(N)$  вредности (Табела 15) показују да напон око хелатних азотових атома у  $M(II)$ -edta комплексима опада са порастом координационог броја, док супротно важи за  $M(II)$ -1,3-pdta комплексе. Наиме, повећање координационог броја са 6 на 7 или 8 доприноси додатном стварању напона око координованих азотових атома у  $M(II)$ -1,3-pdta комплексима. Тако да израчуната  $\Sigma\Delta N$  вредност за  $\{[Ca(H_2O)_3Ca(1,3-pdta)(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$  [19] (1,3-pdta-тип III, координациони број 8) комплекс износи чак  $28^\circ$  што указује на чињеницу да су везе око координованих азотових атома у овом комплексу под највећим напоном. Са друге стране,  $\{[Sr_2(1,3-pdta)(H_2O)_6] \cdot H_2O\}_n$  (1,3-pdta-тип IV) комплекс, у коме је 1,3-pdta лиганд *bis*-тридентатно координован показује значајно нижу  $\Sigma\Delta N$  вредност у односу на  $[Ca(H_2O)_3Ca(1,3-pdta)(H_2O)] \cdot 2H_2O$  комплекс ( $19^\circ$  vs.  $28^\circ$ ). Напон око хелатних атома азота у  $\{[Sr_2(1,3-pdta)(H_2O)_6] \cdot H_2O\}_n$  комплексу је сличан као и у посматраним 1,3-pdta-тип II [21] или edta-тип I [28,79-82] комплексима. Промена начина координације 1,3-pdta лиганда из хексадентатног у *bis*-тридентатни доприноси смањењу напона око хелатних азотових атома који се иначе јавља у хексадентатним  $M(II)$ -1,3-pdta комплексима са сферно симетричним јоном метала и високим координационим бројем.

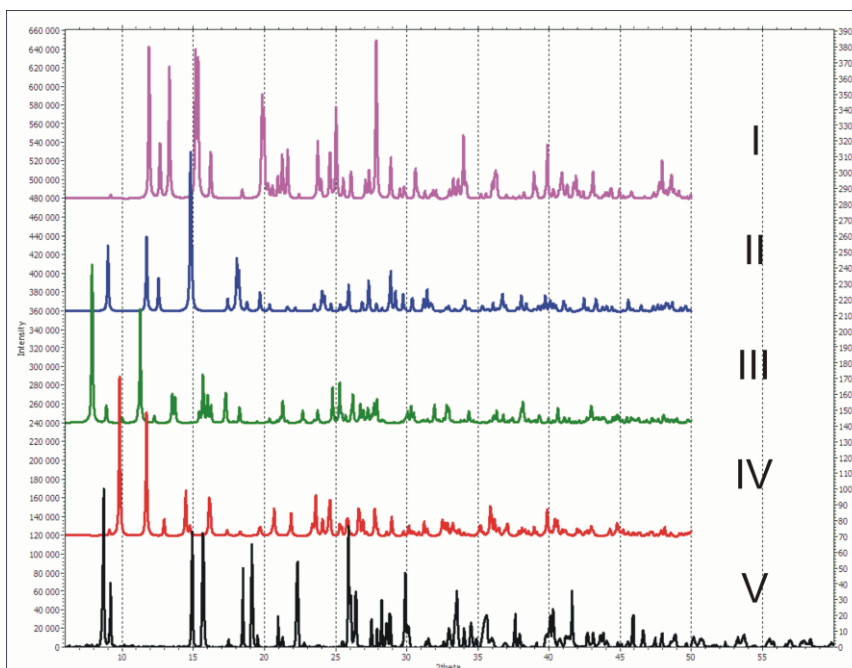
Табела 15. Геометрија комплекса, улога лиганда и анализа напона око атома азота у одабраним 1,3-pdta и edta комплексима

Комплекс	$r(M') (\text{Å})^a$	К.Б.	Геометрија	Начин координације лиганда	Просторна група	$\Sigma\Delta N$ (°)	Лит.
Контра катјон/централни јон метала; CSD REF CODE [88]							
<i>M(II)-1,3-PDТА</i>							
1,3-PDТА–ТИП I: $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][M^{III}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$							
Mg/Ni; OCEQIW	0,830	6	октаедар	хексадентатни	<i>Pnna</i>	11	[17]
Mg/Mg; JAMQAQ	0,860					13	[19]
Mg/Cu; KEQRAZ	0,870					13	[15]
Mn/Cu; QILFEW						13	[16]
Mg/Zn <sup>6</sup> ; DAWVED	0,880					13	[20]
Zn/Zn <sup>6</sup> ; DAWVIN						13	
Mg/Co <sup>6</sup> ; IMAFOR	0,885	11	[18]				
Co/Co <sup>6</sup> ; IMAFIL		11					
Mg/Mg <sub>0.5</sub> -Mn <sub>0.5</sub> ; YIGCON	0,860; 0,970	13	[21]				
1,3-PDТА–ТИП II: $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][M^{III}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$							
Mg/Mn <sup>6</sup> ; YIBROR	0,970	7	пентагонална бипирамида	хексадентатни	<i>Pbcn</i>	20	[21]
Mg/Cd <sup>6</sup> ; DAWVON01	1,090					16	[21]
1,3-PDТА–ТИП III: $\{[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_3M^{III}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$							
Ca/Ca <sup>6</sup> ; JAMPUJ	1,140	8	квадратна-антипризма	хексадентатни	<i>P-1</i>	28	[19]
1,3-PDТА–ТИП IV: $\{[M^{II}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_2\text{O}\}_n$							
Sr/Sr	1,320	9	tri-capped тригонална призма	bis-тридентатни	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	19	Овај рад
<i>M(II)-EDТА</i>							
EDТА–ТИП I: $\{[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_4M^{III}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$							
Ni/Ni; DOPWEK	0,830	6	октаедар	хексадентатни	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	23	[79]
Zn/Ni; GAZVIM						21	[80]
Mn/Cu; BINBAB10	0,870					23	[81]
Mg/Cu; CMGEDT01						23	[82]
Zn/Cu; GAZVEI						19	[80]
Mg/Zn; ZNEDTA12						22	[81]
Mn/Co; BINBEF10	0,885	17	[81]				
Co/Co; COEDTA		21	[28]				
EDТА–ТИП IIa: $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][M^{III}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$							
Mg/Mg; MGEDTA01	0,860	7	пентагонална бипирамида	хексадентатни	<i>Pbcn</i>	10	[83]
Mg/Mn; KAVBUE	0,970					12	[84]
EDТА–ТИП IIb: $\{[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_4M^{III}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$							
Mn/Cd; BINBOR10	1,090	7	пентагонална бипирамида	хексадентатни	<i>P-1</i>	11	[85]
EDТА–ТИП IIIa: $[M^{II}(\text{Phen})_3][M^{III}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$							
Ni/Ca; MUJFEC	1,140	8	квадратна-антипризма	хексадентатни	<i>P-1</i>	10	[86]
EDТА–ТИП IIIb: $[M^{II}(\text{Phen})_3]_2[M^{III}_2(\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$							
Ni/Ba; MUJFAY	1,490	8	квадратна-антипризма	хексадентатни	<i>P-1</i>	10	[87]

<sup>a</sup> Јонски радијус за координациони број К.Б = 6 [9]; <sup>6</sup> Мерења интензитета рефлексија вршена на ниским температурама.

### Поређење узорака на основу њихових дифракционих слика

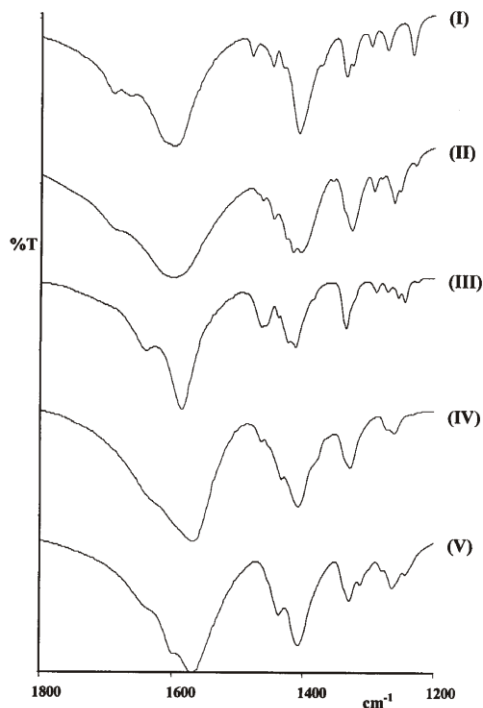
У циљу проналажења начина за брзу идентификацију структурних типова  $M(II)[M'(II)-1,3\text{-pdta}]$  комплекса ми смо симулирали дифракционе слике  $[Mg(H_2O)_6][Mg(1,3\text{-pdta})] \cdot 2H_2O$  [19] (тип I),  $[Mg(H_2O)_6][Cd(1,3\text{-pdta})(H_2O)] \cdot 2H_2O$  [20,21] (тип II),  $\{[Ca(H_2O)_3Ca(1,3\text{-pdta})(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$  [19] (тип III), и  $\{[Sr_2(1,3\text{-pdta})(H_2O)_6] \cdot H_2O\}_n$  [овај рад] (тип IV) комплекса познате кристалне структуре и снимили дифрактограм праха испитиваног  $Ba[Ba(1,3\text{-pdta})] \cdot 2H_2O$  комплекса који није могао бити добијен у форми монокристала. Дифракционе слике горе наведених комплекса су приказане на слици 18 и на основу њиховог тумачења се може извести закључак да  $Ba[Ba(1,3\text{-pdta})] \cdot 2H_2O$  комплекс представља нови, још увек недовољно испитани тип комплекса који не припада ниједном структурном типу који је до сада окарактерисан на основу рендгенске структурне анализе.



**Слика 18.** Дифракциона слика за  $Ba/Ba-1,3\text{-pdta}$  (тип V, **црн**) комплекс је поређена са дифракционим сликама за  $Mg/Mg-1,3\text{-pdta}$  (тип I, **рози**),  $Mg/Cd-1,3\text{-pdta}$  (тип II, **тамно-плав**),  $Ca/Ca-1,3\text{-pdta}$  (тип III, **зелен**) и  $Sr/Sr-1,3\text{-pdta}$  (тип IV, **црвен**) комплексе познате кристалне структуре. Испитивани комплекси су приказани на идентичној скали на апсциси ради лакшег поређења

**IR спектри 1,3-pdta комплекса**

Део IR спектра (област од 1200 до 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) за  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [19] (тип I),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [20,21] (тип II),  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [19] (тип III) и  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  [овај рад] (тип IV) комплексе је приказан на слици 19.



**Слика 19.** Део IR спектра (област од 1200 до 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) за 1,3-pdta-M(II) комплексе: **(I)**  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; **(II)**  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; **(III)**  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; **(IV)**  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  и **(V)**  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Табела 16.** Положаји фреквенција несиметричних валенционих вибрација карбоксилних група за испитиване 1,3-pdta-M(II) комплексе и структурне карактеристике координованих карбоксилних група

Комплекс	$\nu_{\text{asym}} \text{ COOM}$ $\text{cm}^{-1}$	Начин координације 1,3-pdta лиганда	Структурна улога четири карбоксилатна анјона (означавање по Porgai-Koshits-у [78])	Дужине карбоксилатних C–O веза (Å)	Лит.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1598	хексадентатни	монодентатни (1- <i>a</i> )	1,239(2)-1,275(2) 1,256(15)	[19]
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1598	хексадентатни	монодентатни (1- <i>a</i> )	1,237(2)-1,266(2) 1,252(12) 1,245(5)-1,270(4) 1,2585(12)	[20] [21]
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1638 &1585	хексадентатни	2x монодентатни (1- <i>a</i> ) 2x мостни и хелатни ( <i>a</i> -4 <sub>3</sub> - <i>a</i> и 3 <sub>2</sub> - <i>a</i> )	1,259(5)-1,282(6) 1,266(7)	[19]
$[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1567	bis-тридентатни	bis-монодентатни (2- <i>sa</i> )	1,236(15)-1,309(15) 1,28(2)	[овај рад]
$\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1569	непознат	непознат	непознат	[15,54]

У табели 16 су дате вредности фреквенција за несиметричне валенционе вибрације карбоксилних група. Одговарајући нумерички подаци као и IR спектри горе наведених 1,3-pdta-M(II) комплекса познатих кристалних структура су поређени са подацима који су дати за  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекс [15,54].  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекс је употребљен за добијање свих испитиваних 1,3-pdta-M(II) комплекса у реакцијама са одговарајућим неорганским солима. Због потешкоћа добијања погодног монокристала за рендгеноструктурну анализу, структура  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекса је још увек недовољно испитана. Несиметричне валенционе вибрације карбоксилних група аминокиселинских лиганата edta- и 1,3-pdta-типа често су коришћене за испитивање околине ових функционалних група и означавање геометрије комплекса [29,32,33a,34,35,39-48]. У том смислу дефинисане су области појединих фреквенција за ацетатне и 3-пропионатне карбоксилне групе: а) протонване карбоксилне групе у области  $> 1700 \text{ cm}^{-1}$ , б) координоване карбоксилне групе у области од 1680 до  $1560 \text{ cm}^{-1}$  и

в) карбоксилатни ањон у области  $< 1600 \text{ cm}^{-1}$ . Као што се може видети на слици 19 и у табели 16, сви испитивани 1,3-pdta-M(II) комплекси, у области несиметричних валенционих вибрација карбоксилних група (са.  $1680\text{-}1560 \text{ cm}^{-1}$ ), показују веома интензивну траку, што указује на чињеницу да су све карбоксилатне групе у овим комплексима координоване [33a,34,35]. Хексадентатни  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  [19] (тип I) и  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  [20,21] (тип II) комплекси са монодентатно координованим карбоксилним групама показују једну јасно одвојену траку на  $1598 \text{ cm}^{-1}$ . IR спектар  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  (тип III) комплекса је нешто другачији од осталих и показује раздвајање пикова на  $1638$  и  $1585 \text{ cm}^{-1}$  које се тумачи присуством два различита начина координовања карбоксилних група што је у сагласности са резултатима рендгенске структурне анализе [19]. Једна од ових трака се може приписати несиметричним валенционим вибрацијама карбоксилних група које су и мостно и хелатно везане за металне центре, а друга монодентатно координованим карбоксилним групама [89]. У инфра-црвеном спектру  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплекса [овај рад] (комплекс типа IV) трака која одговара несиметричним валенционим вибрацијама карбоксилних група не показује тенденцију разлагања и практично је слична онима у инфра-црвеним спектрима комплекса типа I и II, али се налази на нешто нижој енергији у односу на траке у спектрима комплекса типа I и II ( $1567$  vs.  $1598 \text{ cm}^{-1}$ ). Појава само једне, нешто шире траке, која одговара bis-монодентатном начину координовања све четири карбоксилне групе је у складу са резултатима рендгенске структурне анализе. Ширење траке се може објаснити чињеницом да све карбоксилне групе имају исти начин координовања, али различиту геометрију и улогу у формирању водоничних веза. У инфра-црвеном спектру  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекса трака која одговара несиметричним валенционим вибрацијама карбоксилних група се налази на скоро истој енергији као и одговарајућа трака у инфра-црвеном спектру  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплекса. На основу наведених чињеница може се претпоставити да у овим комплексима ( $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) постоји сличан начин мостног везивања карбоксилних група. Међутим, трака у спектру  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекса која одговара несиметричним валенционим вибрацијама карбоксилних група показује тенденцију разлагања на страни више енергије што може да укаже на неко одступање од поменуте структурне улоге карбоксилних група. Стално померање фреквенција у области несиметричних

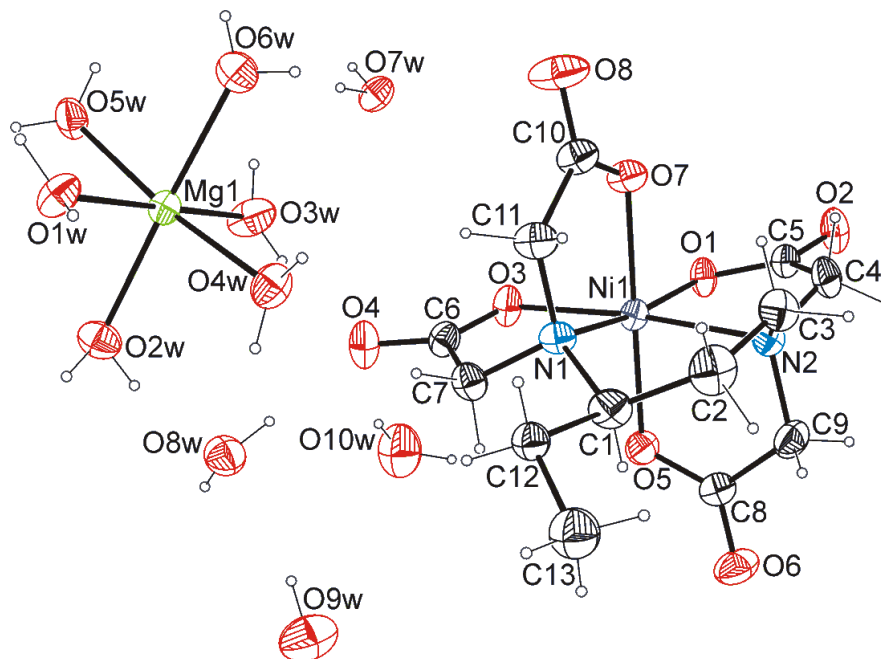


валенционих вибрација карбоксилних група ка нижој енергији (у низу идући од  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  према  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) у односу на одговарајуће фреквенције за  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (тип I) и  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (тип II) комплексе највероватније указује на слабљење С–О везе, као што то показују резултати рендгенске структурне анализе (Табела 16). На основу IR података, може се закључити да је  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекс више сличан  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплексу него осталим типовима  $\text{M}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})]$  комплекса који су дискутовани у овом раду, што наводи на чињеницу да овај комплекс представља нови структурални тип и да у кристалној форми гради проширен метал-органски оквир у коме диамински ланац нема хелатну функцију, а карбоксилне групе имају улогу полидентатних мостних хелата.

#### 4.1.2. Карактеризација Ni(II) и Cu(II) комплекса са 1,3-пентандиамин-*N,N,N'*-триацетато и 1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато лигандима

##### *Кристална структура Mg[Ni(1,3-pndta)]10H<sub>2</sub>O (1) комплекса*

Кристална структура  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  комплекса (**1**) је приказана на слици 20. Одабране дужине веза и валенциони углови између веза комплекса (**1**) су поређени са одговарајућим подацима за аналогни  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплексни анјон (Табела 17). Структурна јединица комплекса (**1**) садржи два одвојена октаедра,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$ , и четири молекула кристалне воде. У комплексном анјону Ni(II) јон је координован са шест доворских атома 1,3-pndta лиганда (2N и 4O), при чему се гради комплекс октаедарске геометрије у коме шесточлани диамински прстен заузима конформацију *увијене-лађе*. Конформација шесточланог диаминског прстена је одређена на бази Cremer-Pople-ових параметара набирања [90] ( $QT = 0,766(2) \text{ \AA}$ ,  $q_2 = 0,767(2) \text{ \AA}$ ,  $q_3 = 0,002(2) \text{ \AA}$ ,  $\theta = 89,88(15)^\circ$  и  $\varphi = 92,73(15)^\circ$ ).



**Слика 20.** ORTEP дијаграм катјона и анјона у  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  комплексу (**1**). Термални елипсоиди су приказани са 40% степеном вероватноће. Воденикови атоми су приказани као сфере произвољног полупречника

Ова конформација шесточланог диаминског прстена је, такође, нађена у кристалним структурама октаедарских комплекса  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  типа ( $\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$  [15,16],  $\text{Ni}(\text{II})$  [17],  $\text{Co}(\text{II})$  [18],  $\text{Mg}(\text{II})$  [19],  $\text{Zn}(\text{II})$  [20],  $\text{Mg}(\text{II})/\text{Mn}(\text{II})$  [21],  $\text{Co}(\text{III})$  [11,50],  $\text{Cr}(\text{III})$  [12],  $\text{Rh}(\text{III})$  [12],  $\text{V}(\text{III})$  [13],  $\text{Fe}(\text{III})$  [10a,22] и  $\text{Ga}(\text{III})$  [14]). Сви  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  комплекси, са хексадентатно координованим 1,3-pdta лигандом, су хирални и поседују  $\Lambda$  или  $\Delta$  конфигурацију у односу на централни јон метала. Нађено је да  $\delta$  увијена форма леђног диаминског прстена условљава  $\Lambda$  конфигурацију комплексног  $[\text{M}(1,3\text{-pndta})]^{n-}$  анјона, док је у случају  $\lambda$  увијене форме овог прстена потврђена  $\Delta$  конфигурација комплекса [2,10a,11-22,50]. У испитиваној центросиметричној структури  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплекса (просторна група  $P\bar{1}$ ) оба изомера су подједнако заступљена, од којих је  $\lambda/\Delta$  изомер приказан на слици 20. Присуство супституента на  $\alpha$ -угљениковом атому диаминског ланца доприноси стварању новог хиралног центра, што има за последицу грађење изомера који се разликују у конфигурацији овог центра. Изомер  $\lambda/\Delta$  који је представљен на слици 20 има  $R$

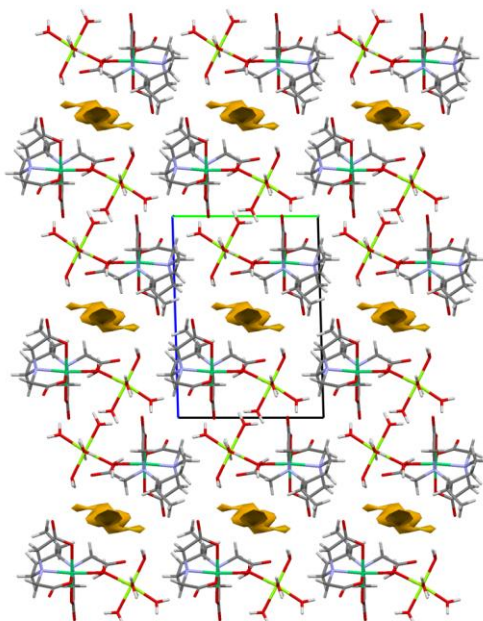
конфигурацију етил-супституисаног угљениковог атома, док у случају  $\delta/\Lambda$  изомера овај угљеников атом има супротну  $S$  конфигурацију. У испитиваној кристалној структури  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекса присутна су два енантиомера,  $\lambda/\Delta/R$  и  $\delta/\Lambda/S$ , мада се у случају када леђни диамински прстен заузима конформацију *увијене-лађе* теоријски могу очекивати четири дијастереоизомера, то јест два пара енантиомера. Поред два претходно поменута, могућа су још два,  $\lambda/\Delta/S$  и  $\delta/\Lambda/R$ , енантиомера. Стереоиизомери присутни у кристалној решетки испитиваног комплекса (**1**) имају неуређену етил-групу у екваторијалном положају, што се може закључити на основу вредности угла између  $\text{C}(1)\text{--C}(12\text{A})$  везе (компонента чији је допринос у неуређености највећи) и просечне равни диаминског прстена, који износи  $3,8(2)^\circ$ . Угао између  $\text{C}(1)\text{--H}(1)$  везе и просечне равни диаминског прстена износи  $74^\circ$ . Анализом кристалографских података  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$  [15,16],  $\text{Ni}(\text{II})$  [17],  $\text{Co}(\text{II})$  [18],  $\text{Mg}(\text{II})$  [19],  $\text{Zn}(\text{II})$  [20],  $\text{Mg}(\text{II})/\text{Mn}(\text{II})$  [21],  $\text{Co}(\text{III})$  [50],  $\text{Cr}(\text{III})$  [12],  $\text{Rh}(\text{III})$  [12],  $\text{V}(\text{III})$  [13] и  $\text{Fe}(\text{III})$  [10a,22]) комплекса [88], чији шесточлани леђни диамински прстен има конформацију *увијене-лађе*, нађене су две групе вредности за углове између две дијастереотопне  $\text{C}\text{--H}$  везе и просечне равни диаминског прстена ( $2\text{--}18^\circ$  и  $70\text{--}79^\circ$ ), што указује да су ове  $\text{C}\text{--H}$  везе у екваторијалном, односно аксијалном положају. Конфигурациони изомери  $\lambda/\Delta/S$  и  $\delta/\Lambda/R$  који нису изоловани имају етил-групу у аксијалном положају и самим тим нису фаворизовани. Стереоспецифична координација хексадентатног 1,3-pdta-типа лиганда је, такође, нађена при формирању октаедарских  $\text{M}(\text{III})$   $\{\text{M}(\text{III}) = \text{Co}$  [91] и  $\text{Cr}$  [92] $\}$  комплекса са 2,4-пентандиамин- $N,N,N',N'$ -тетраацетато лигандом, који има два хирална центра на оба  $\alpha$ -угљеникова атома у диаминском ланцу. Стереоспецифична координација у овом случају је фаворизована метил-групама које су у екваторијалном положају у односу на набрани леђни диамински прстен [91]. У реакцији  $\text{Co}(\text{III})$  са  $R,R\text{-}2,4\text{-ptnta}$  и  $\text{Cr}(\text{III})$  са  $S,S\text{-}2,4\text{-ptnta}$ , лигандима, изоловани су одговарајући оптички изомери,  $(+)\text{D}\text{-}[\text{Co}(R,R\text{-}2,4\text{-ptnta})]^-$  [91] и  $(+)\text{589}\text{-}[\text{Cr}(S,S\text{-}2,4\text{-ptnta})]^-$  [92]. Апсолутна конфигурација ових изомера,  $\Delta$  за  $(+)\text{D}\text{-}[\text{Co}(R,R\text{-}2,4\text{-ptnta})]^-$  и  $\Lambda$  за  $(+)\text{589}\text{-}[\text{Cr}(S,S\text{-}2,4\text{-ptnta})]^-$ , је одређена на бази поређења знака  $\text{CD}$  компоненте најниже енергије у оквиру прве апсорпционе траке са одговарајућим знаком у  $\text{CD}$  спектру комплекса edta-типа.

Дужине веза и валенциони углови веза у испитиваном  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплексу су поређени са одговарајућим подацима за  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекс [17] (Табела 17). Може се закључити да је скраћивање просечне дужине  $\text{Ni}-\text{O}_{\text{axial}}$  везе праћено издуживањем просечних дужина  $\text{Ni}-\text{N}$  и  $\text{Ni}-\text{O}_{\text{equatorial}}$  веза, што доводи до приближно идеалне октаедарске геометрије у случају  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплекса. На основу поређења просечних  $\Delta O_{\text{h}}$  вредности (просечна  $\Delta O_{\text{h}}$  вредност је дефинисана као просечно одступање 12 октаедарских углова од идеалне вредности од  $90^\circ$ ) за  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  ( $\Delta O_{\text{h}} = 4,7^\circ$ ) и  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  ( $\Delta O_{\text{h}} = 5,0^\circ$ ) комплексе, закључено је да је испитивани  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплекс ближи идеалној октаедарској геометрији у односу на аналогни  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекс, који не садржи супституент у диаминском ланцу. Ово се може објаснити чињеницом да присуство етил-групе у диаминском прстену нарушава  $C_2$  молекулску симетрију  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплекса која је присутна у кристалној решетки раније испитиваног  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекса [17], што омогућава разлику у геометријским параметрима између два екваторијална и два аксијална петочлана прстена, а самим тим и слабљење напона у  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплексу. Одступање од идеалне суме углова у хелатном прстену ( $538,5^\circ$ ) је мерило напона у  $G$  (*girdle*, прстен који се налази у равни са диаминским прстеном) и  $R$  (*relaxed*, прстен ван равни диаминског прстена) глицинато прстеновима. Један од два  $G$  глицинато прстена у  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплексу је под мањим напоном у односу на одговарајући прстен у  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплексу (одступање је  $-7^\circ$  за  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  у односу од  $-11^\circ$  за  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$ ). Други  $G$  глицинато прстен у  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплексу показује исту вредност одступања као и одговарајући  $G$  глицинато прстен у  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплексном анјону. Одступање за  $R$  глицинато прстенове износи  $+1^\circ$  за оба комплексна анјона. У кристалу  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) комплекса могу се уочити катјонске и анјонске регије које се простиру нормално на  $c$ -правац. Распоред катјонских и анјонских врста посматран дуж  $a$ -осе дат је на слици 21. Хидратисани комплексни катјони су повезани водоничним везама са  $\text{O}7\text{W}$  молекулима воде, док су хелатни комплексни анјони водоничним везама повезани са три различита молекула воде ( $\text{O}8\text{W}$ ,  $\text{O}9\text{W}$  и  $\text{O}10\text{W}$ ). Хидратисани простор који се налази између суседних  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  анјона је прилично разређено испуњен молекулима воде, омогућавајући на тај начин да се у овај простор сместе неуређени етил-супституенти

који потичу из две анјонске регије повезане преко центра симетрије. Ефикасност паковања код комплекса **(1)** је мања него код његовог несупституисаног аналога **(5)**, што се види из добијених вредности за густину кристала (1,542 за комплекс **(1)** и 1,649 Mg/m<sup>3</sup> за комплекс **(5)**).

**Табела 17.** Поређење одабраних геометријских параметара (Å, °) за [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(1,3-pndta)]·4H<sub>2</sub>O **(1)** [овај рад] и [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O [17] комплексе

	<b>(1)</b> [овај рад]	[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] [Ni(1,3-pdta)]·2H <sub>2</sub> O [17]		<b>(1)</b> [овај рад]	[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] [Ni(1,3-pdta)]·2H <sub>2</sub> O [17]
Ni1—O5	2,0297 (14)	2,078 (5)	O8—C10	1,233 (3)	1,233(8)
Ni1—O3	2,0471 (13)	2,026 (5)	N1—C7	1,482 (3)	1,477 (8)
Ni1—O1	2,0517 (13)	2,026 (5)	N1—C11	1,483 (3)	1,479 (8)
Ni1—O7	2,0611 (14)	2,078 (5)	N1—C1	1,501 (3)	1,478 (8)
Ni1—N2	2,0743 (15)	2,073 (6)	N2—C4	1,475 (3)	1,477 (8)
Ni1—N1	2,1016 (15)	2,073 (6)	N2—C9	1,481 (3)	1,479 (8)
O1—C5	1,267 (2)	1,262(8)	N2—C3	1,495 (2)	1,478 (8)
O2—C5	1,241 (2)	1,246 (8)	C1—C2	1,529 (3)	1,533 (9)
O3—C6	1,265 (2)	1,262(8)	C2—C3	1,538 (3)	1,533 (9)
O4—C6	1,247 (2)	1,246 (8)	C4—C5	1,514 (3)	1,532 (9)
O5—C8	1,276 (2)	1,269 (8)	C6—C7	1,515 (3)	1,532 (9)
O6—C8	1,236 (3)	1,233(8)	C8—C9	1,512 (3)	1,52 (1)
O7—C10	1,265 (2)	1,269 (8)	C10—C11	1,520 (3)	1,52 (1)
O5—Ni1—O3	90,97 (6)	91,0 (2)	C4—N2—C9	111,66 (17)	110,8 (5)
O5—Ni1—O1	91,52 (6)	92,1 (2)	C4—N2—C3	109,45 (16)	110,0 (5)
O3—Ni1—O1	97,98 (5)	99,4 (3)	C9—N2—C3	112,46 (16)	110,7 (6)
O5—Ni1—O7	178,42 (5)	173,1 (3)	C4—N2—Ni1	103,99 (11)	104,0 (4)
O3—Ni1—O7	90,09 (6)	92,1 (2)	C9—N2—Ni1	108,38 (12)	109,2 (4)
O1—Ni1—O7	89,50 (6)	91,0 (2)	C3—N2—Ni1	110,58 (12)	111,8 (4)
O5—Ni1—N2	83,44 (6)	82,5 (2)	N1—C1—C2	113,49 (17)	115,1 (6)
O3—Ni1—N2	174,29 (6)	173,3 (2)	C1—C2—C3	121,43 (17)	120,7 (8)
O1—Ni1—N2	83,40 (6)	82,5 (2)	N2—C3—C2	115,43 (18)	115,1 (6)
O7—Ni1—N2	95,47 (6)	94,2 (2)	N2—C4—C5	114,02 (16)	111,0 (6)
O5—Ni1—N1	96,09 (6)	94,2 (2)	O2—C5—O1	124,37 (18)	125,2 (7)
O3—Ni1—N1	82,76 (6)	82,5 (2)	O2—C5—C4	117,63 (17)	119,4 (7)
O1—Ni1—N1	172,34 (6)	173,3 (2)	O1—C5—C4	117,92 (17)	115,3 (6)
O7—Ni1—N1	82,88 (6)	82,5 (2)	O4—C6—O3	123,96 (18)	125,2 (7)
N2—Ni1—N1	96,61 (6)	96,3 (3)	O4—C6—C7	118,19 (17)	119,4 (7)
C5—O1—Ni1	112,53 (12)	115,0 (4)	O3—C6—C7	117,77 (17)	115,3 (6)
C6—O3—Ni1	112,59 (12)	115,0 (4)	N1—C7—C6	112,48 (16)	111,0 (6)
C8—O5—Ni1	115,62 (13)	115,7 (5)	O6—C8—O5	124,9 (2)	126,3 (7)
C10—O7—Ni1	115,16 (13)	115,7 (5)	O6—C8—C9	117,33 (19)	116,3 (7)
C7—N1—C11	110,67 (16)	110,8 (5)	O5—C8—C9	117,79 (18)	117,3 (7)
C7—N1—C1	110,45 (16)	110,0 (5)	N2—C9—C8	114,34 (16)	115,1 (6)
C11—N1—C1	113,41 (16)	110,7 (6)	O8—C10—O7	124,12 (19)	126,3 (7)
C7—N1—Ni1	101,98 (11)	104,0 (4)	O8—C10—C11	116,98 (18)	116,3 (7)
C11—N1—Ni1	108,41 (11)	109,2 (4)	O7—C10—C11	118,90 (18)	117,3 (7)
C1—N1—Ni1	111,32 (12)	111,8 (4)	N1—C11—C10	114,37 (16)	115,1 (6)



**Слика 21.** Приказ распореда катјонских и ањонских регија у кристалу  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) комплекса посматран дуж *a*-осе. Приказ илуструје хидратисане канале и етил-супституенте који су смештени између ових канала

### ***IR* спектри Ni(II) и Cu(II) комплекса**

У табели 18 су дате вредности фреквенција за симетричне и несиметричне валенционе вибрације карбоксилатних група у инфра-црвеном (IR) спектру Ni(II) и Cu(II) комплекса са различитим аминокполикарбоксилатним лигандима, хексадентатним (1,3-pdta и 1,3-pndta) и пентадентатним (1,3-pnd3a и 1,3-pd3a). Нађено је да се IR спектри у области несиметричних валенционих вибрација карбоксилних група комплекса прелазних метала који садрже аминокполикарбоксилатне лиганде edta-и 1,3-pdta-типа могу са успехом употребити за испитивање геометрије ових комплекса [29,32,33a,34,35,38-48]. Ово је засновано на добро познатој чињеници да се несиметричне валенционе фреквенције некоординованих карбоксилних група налазе у области од  $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ , док су

одговарајуће фреквенције за координоване карбоксилне групе (шесточлани и петочлани прстенови) налазе у области  $< 1700 \text{ cm}^{-1}$ . Такође, нађено је да вредност фреквенције зависи од природе јона метала:  $1600\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$  за јоне метала као што су Cr(III) и Co(III), и  $1610\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$  за јоне метала као што су Cu(II), Ni(II) и Zn(II). У овом раду вредности фреквенција симетричних и несиметричних валенционих вибрација испитиваних Ni(II) и Cu(II) комплекса са 1,3-pndta [комплекси (1) и (3)] и 1,3-pnd3a лигандима [комплекси (2) и (4)] су поређени са одговарајућим фреквенцијама аналогних комплекса познатих кристалних структура, као што су  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  (5),  $[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  (6) и  $[\text{Cu}_2(1,3\text{-pd3a})_2]^{2-}$  (7) комплекси [15,17,77]. Као што се види у табели 18, све наведене фреквенције за несиметричне валенционе вибрације карбоксилатних група испитиваних комплекса су у области између  $1690 - 1590 \text{ cm}^{-1}$ , што указује на чињеницу да су све карбоксилатне групе у овим комплексима координоване [29,32,33a,34,35,38-48]. Хексадентатни  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  (5) [17] и  $[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  (6) [15] комплекси, у области несиметричних валенционих вибрација карбоксилатних група, показују по две интензивне траке, док аналогни 1,3-pndta комплекси показују у овој области само једну широку и веома интензивну траку. Траке на  $1590$  и  $1599 \text{ cm}^{-1}$ , које одговарају координованим карбоксилатним групама  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  (5) и  $[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  (6) комплекса, показују тенденцију разлагања на страни више енергије, што има за последицу појаву нових трака слабог интензитета на  $1687$  за Ni(II) и  $1691 \text{ cm}^{-1}$  за одговарајући Cu(II) комплекс [15,17]. Област симетричних валенционих вибрација координованих карбоксилатних група хексадентатних Ni(II) (5) и Cu(II) (6) комплекса са 1,3-pdta лигандом је нешто комплекснија са више трака у односу на ову област за аналогне 1,3-pndta комплексе [комплекси (1) и (3)]. Такође, нешто комплекснији спектар са више трака у овој области је добијен за раније описан  $[\text{Cu}_2(1,3\text{-pd3a})_2]^{2-}$  (7) [77] комплекс у односу на Ni(II) (2) и Cu(II) (4) комплексе са новим пентадентатним 1,3-pnd3a лигандом. На основу података у табели 18, може се, такође, закључити да вредности фреквенција несиметричних валенционих вибрација испитиваних Ni(II) комплекса леже на нижој енергији у односу на одговарајуће фреквенције аналогних Cu(II) комплекса.

**Табела 18.** Положаји фреквенција несиметричних и симетричних валенционих вибрација координованих карбоксилних група ( $\nu = \text{cm}^{-1}$ ) испитиваних Ni(II) и Cu(II) комплекса са хексадентатним (1,3-pdta [15,17] и 1,3-pndta [овај рад]) и пентадентатним (1,3-pd3a [77] и 1,3-pnd3a [овај рад]) лигандима

Комплекс	$\nu_{\text{asym}}$	$\nu_{\text{sym}}$	Лит.
<b>Ni(II):</b>			
Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H <sub>2</sub> O ( <b>5</b> )	1590 ( <i>s</i> ), 1687 ( <i>w</i> )	1477 ( <i>w</i> ), 1448 ( <i>m</i> ) 1406 ( <i>s</i> ), 1333 ( <i>m</i> )	[17]
Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H <sub>2</sub> O ( <b>1</b> )	1597 ( <i>s</i> )	1446 ( <i>m</i> ), 1407 ( <i>s</i> ), 1353 ( <i>m</i> )	[овај рад]
Mg[Ni <sub>2</sub> (1,3-pnd3a) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> )	1597 ( <i>s</i> )	1403 ( <i>s</i> ), 1320 ( <i>m</i> )	[овај рад]
<b>Cu(II):</b>			
Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H <sub>2</sub> O ( <b>6</b> )	1599 ( <i>s</i> ), 1691 ( <i>w</i> )	1474 ( <i>w</i> ), 1451 ( <i>w</i> ), 1404 ( <i>s</i> ), 1370 ( <i>w</i> ), 1333 ( <i>m</i> )	[15]
Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H <sub>2</sub> O ( <b>3</b> )	1605 ( <i>s</i> )	1403 ( <i>s</i> ), 1326 ( <i>w</i> )	[овај рад]
Mg[Cu <sub>2</sub> (1,3-pd3a) <sub>2</sub> ]·7H <sub>2</sub> O ( <b>7</b> )	1607 ( <i>s</i> )	1464 ( <i>w</i> ), 1449 ( <i>w</i> ), 1432 ( <i>s</i> ), 1392 ( <i>w</i> ), 1336 ( <i>w</i> ), 1325 ( <i>w</i> )	[77]
Mg[Cu <sub>2</sub> (1,3-pnd3a) <sub>2</sub> ]·7H <sub>2</sub> O ( <b>4</b> )	1607 ( <i>s</i> )	1399 ( <i>s</i> ), 1327 ( <i>w</i> )	[овај рад]

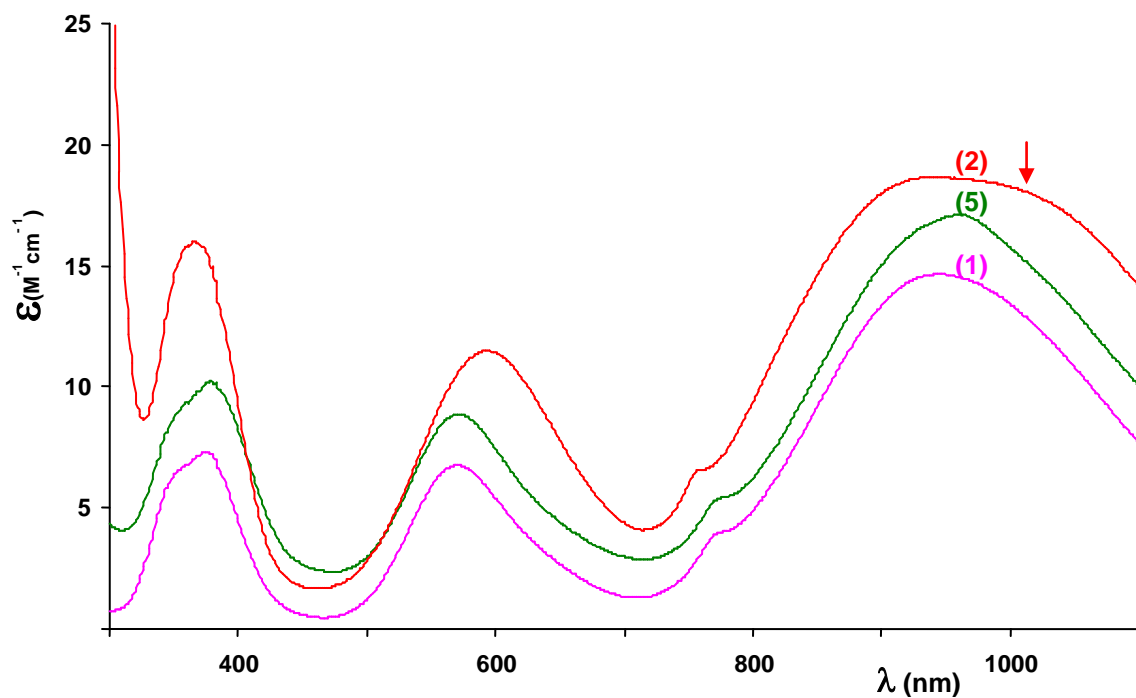
asym = асиметричне; sym = симетричне; *s* = јаке; *m* = средње; *w* = слабе.

### Електронски апсорпциони спектри Ni(II) и Cu(II) комплекса

Електронски апсорпциони спектри испитиваних Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H<sub>2</sub>O (**1**) и Mg[Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O (**2**) комплекса и њихови нумерички подаци су поређени са одговарајућим подацима за Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (**5**) комплекс познате кристалне структуре и дефинисаних апсорпционих максимума [17] (Слика 22 и Табела 19). Електронски апсорпциони спектри са нумеричким подацима испитиваних Cu(II) комплекса, Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H<sub>2</sub>O (**3**) и Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (**4**), поређени са одговарајућим вредностима за аналогне Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O [15] (**6**) и Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O [77] (**7**) комплексе (Слика 23 и Табела 20). Кристалне структуре и електронски апсорпциони спектри последња два Cu(II) комплекса су раније описани у литератури [15,77], па су у овом раду спектри ових комплекса поново приказани да би се поредили са спектрима испитиваних комплекса Cu(II). У сагласности са претходно нађеним резултатима за Ni(II)-edta-тип комплексе [29], као и многе друге Ni(II) комплексе [93-96], интерпретација електронског апсорпционог спектра Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (**5**) [17] комплекса је извршена преко октаедарског ( $O_h$ ) модела:  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  (F) (трака **I**);  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (F) (трака **III**) и  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P) (трака **IV**) (Табела 19). Имајући у виду чињеницу да су електронски апсорпциони спектри



Ni(II) комплекса, који су приказани на слици 22, врло слични по облику, онда се за интерпретацију електронских апсорпционих спектра у овом раду испитиваних Ni(II) комплекса (1) и (2), такође, може применити исти октаедарски модел ( $O_h$ ). Електронски апсорпциони спектри  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  (1) и  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  (5) комплекса (Слика 22 и Табела 19) су скоро идентични по облику и положају апсорпционих максимума. Ово је у складу са чињеницом да ови комплекси имају  $C_2$  молекулску симетрију, са хексадентатно координованим 1,3-pndta и 1,3-pdta лигандима и Ni(II)- $\text{N}_2\text{O}_4$  хромофором лигандног поља. Међутим, електронски апсорпциони спектар  $[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$  комплекса (2) са пентадентатно координованим 1,3-pnd3a лигандом и Ni(II)- $\text{N}_2\text{O}_3$  хромофором лигандног поља се разликује по облику и положају апсорпционог максимума у односу на комплексе (1) и (5). Ове разлике се углавном огледају у првом и четвртом апсорпционом максимуму, који су лоцирани на најмањој, односно највишој, енергији у електронском апсорпционом спектру (Слика 22 и Табела 19). У односу на комплекс (2), електронски апсорпциони спектри Ni(II) комплекса (1) и (5) имају тенденцију цепања у области четвртог апсорпционог максимума. Као што се види, први апсорпциони максимум комплекса (2) је прилично широк са јасно израженом тенденцијом цепања на страни ниже енергије. Широки апсорпциони максимуми првих апсорпционих трака са тенденцијом цепања на страни ниже енергије су, такође, уочени код квадратно-пирамидалних Cu(II) комплекса са пентадентатно координованим ed3a и 1,3-pd3a лигандима [77]. У складу са овим, иста квадратно-пирамидална геометрија ( $S_{\text{py}}$ ) може се претпоставити за испитивани  $[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$  комплекс (2). Поред тога, за комплекс (2) може се претпоставити да има октаедарску *cis*-поларну геометрију. Нажалост, наши покушаји да добијемо кристал комплекса (2) погодан за рендгенску структурну анализу, са циљем да потврдимо претпостављену квадратно-пирамидалну геометрију, нису били успешни.

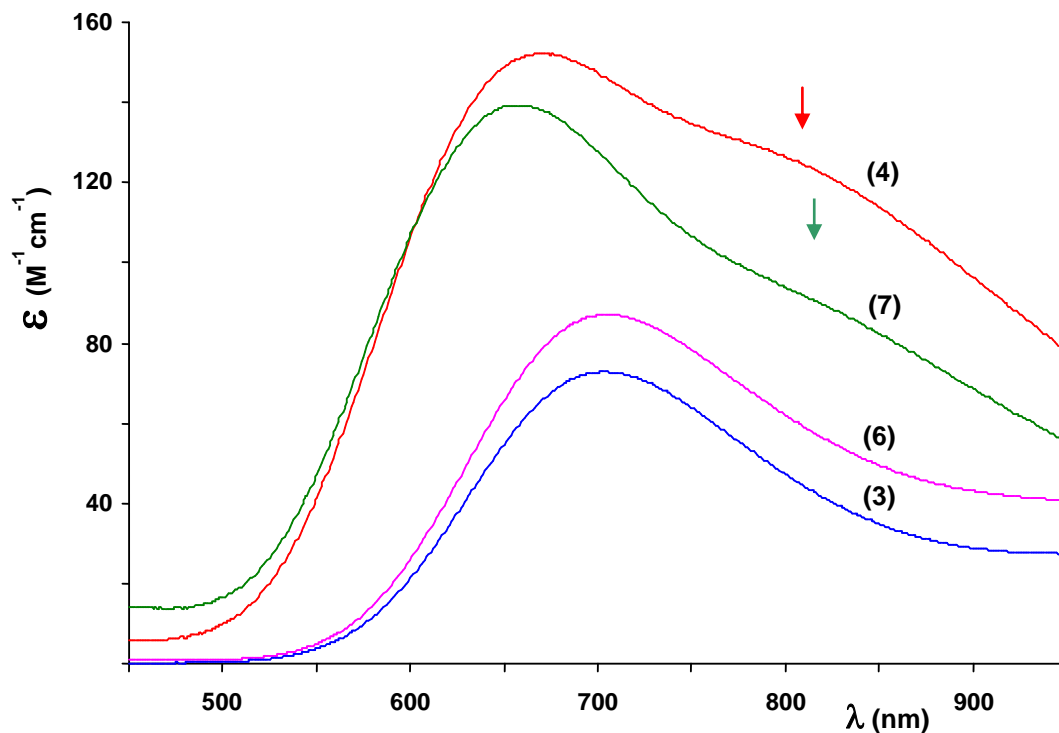


**Слика 22.** Електронски апсорпциони спектри Ni(II) комплекса:  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]10\text{H}_2\text{O}$  (1);  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]8\text{H}_2\text{O}$  (2);  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]8\text{H}_2\text{O}$  (5) [17]. Превој у области првог апсорпционог максимума комплекса (2) са тенденцијом цепања на страни ниже енергије је означен стрелицом

**Табела 19.** Електронски апсорпциони подаци за Ni(II) комплексе са хексадентатним 1,3-pdta [17], 1,3-pndta [овај рад] и пентадентатним 1,3-pnd3a лигандима [овај рад]. За снимање ових спектра употребљени су водени раствори концентрације  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

Комплекс		Апсорпција		Означавање прелаза $O_h$	Лит.
		$\lambda$ (nm)	$\varepsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )		
Mg[Ni(1,3-pdta)] $\cdot$ 8H <sub>2</sub> O (5)	I	959,9	15,4	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	[17]
	II	770,3	3,9	$\rightarrow ^1E_g(D)$	
	III	571,5	7,3	$\rightarrow ^3T_{1g}(F)$	
	IV	379,7 (sh)	7,9	$\rightarrow ^3T_{1g}(P)$	
Mg[Ni(1,3-pndta)] $\cdot$ 10H <sub>2</sub> O (1)	I	943,8	14,7		[овај рад]
	II	776,1	4,0		
	III	570,7	6,8		
	IV	374,7 (sh)	7,3		
Mg[Ni <sub>2</sub> (1,3-pnd3a) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 8H <sub>2</sub> O (2)	I	941,1	18,7		[овај рад]
		1020,0 (sh)	17,9		
	II	761,0	6,6		
	III	593,7	11,5		
	IV	366,0	16,0		

Електронски апсорпциони спектри испитиваних Mg[Cu(1,3-pndta)] $\cdot$ 7H<sub>2</sub>O (3) и Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>] $\cdot$ 7H<sub>2</sub>O (4) комплекса поређени са спектрима и одговарајућим нумеричким подацима за аналогне Mg[Cu(1,3-pdta)] $\cdot$ 8H<sub>2</sub>O (6) [15] и Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>] $\cdot$ 7H<sub>2</sub>O (7) [77] комплексе познатих кристалних структура (Слика 23 и Табела 20)



**Слика 23.** Електронски апсорпциони спектри Cu(II) комплекса: Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H<sub>2</sub>O (3); Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (4); Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (6) [15]; Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (7) [77]. Превоји у спектрима комплекса (4) и (7) који указују на тенденцију цепања апсорпционог максимума на страни ниже енергије су означени стрелицом

Као што се може видети на слици 23, сви Cu(II) комплекси показују једну квази-симетричну [комплекси (3) и (6)], или несиметричну [комплекси (4) и (7)] траку. У основи, ове траке припадају  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  прелазима са  $d_{x^2-y^2}$  основним стањем, што је у сагласности са  $D_{4h}$  [октаедарски комплекси (3) и (6)] или  $C_{4v}$  [квадратно-пирамидални комплекси (4) и (7)] симетријом ових комплекса. Структура комплекса (6), са хексадентатно координованим 1,3-pdta лигандом и конформацијом *увијене-лађе* шесточланог диаминског прстена, је потврђена рендгенском структурном анализом [15,16].

**Табела 20.** Електронски апсорпциони подаци  $\text{Cu(II)}$  комплекса са хексадентатним (1,3-pdta [15] и 1,3-pndta [овај рад]) и пентадентатним (1,3-pd3a [77] и 1,3-pnd3a [овај рад]) лигандима. За снимање ових спектра употребљени су водени раствори следећих концентрација: **(3)** и **(6)** =  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ; **(4)** и **(7)** =  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Комплекс	Апсорпција		Лит.
	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	
$\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <b>(6)</b>	705,0	87,03	[15]
$\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <b>(3)</b>	703,7	72,75	[овај рад]
$\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pd3a})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <b>(7)</b>	659,2	139,30	[77]
	806,0 (sh)	92,60	
$\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <b>(4)</b>	670,0	152,20	[овај рад]
	774,0 (sh)	130,70	

У складу са кристалографским подацима и чињеницама да су електронски апсорпциони спектри комплекса **(3)** и **(6)** скоро идентични по изгледу и положају апсорпционог максимума (Слика 23 и Табела 20), може се закључити да је исти  $\text{N}_2\text{O}_4$  начин координације 1,3-pndta и 1,3-pdta лиганда одиграва у оба  $\text{Cu(II)}$  комплекса. Пентадентатна координација 1,3-pd3a лиганда и квадратно-пирамидална ( $\text{Spu}$ ) геометрија  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pd3a})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  комплекса **(7)** је потврђена рендгенском структурном анализом [77]. У обе  $\text{Cu-1,3-pd3a}$  јединице,  $\text{Cu(II)}$  јон је координан за пет донорских атома 1,3-pd3a лиганда: три атома кисеоника из депротонуваних карбоксилних група и два атома азота из две аминок групе (секундарна и терцијарна). Апсорпциони максимуми пентадентатних  $\text{Cu(II)}$  комплекса **(4)** и **(7)** су знатно померени ка вишој енергији у поређењу са хексадентатним  $\text{Cu(II)}$  комплексима **(3)** и **(6)**. Такође, електронски апсорпциони спектар пентадентатног  $\text{Cu(II)}$  комплекса показује већи интензитет и тенденцију цепања апсорпционог максимума на страни ниже енергије у поређењу са хексадентатним  $\text{Cu(II)}$  комплексом. Електронски апсорпциони спектри пентадентатних  $\text{Cu(II)}$  комплекса **(4)** и **(7)** су веома слични по облику и положају апсорпционих максимума. Стога се може претпоставити да испитивани комплекс **(4)**, са пентадентатно координованим 1,3-pnd3a лигандом, такође, има квадратно-пирамидалну структуру.

### 4.1.3. Карактеризација Cr(III) комплекса са 1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато лигандом

За синтезу нових Cr(III) комплекса коришћен је 1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (1,3-pndta) лиганд који је структурно сличан 1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (1,3-pdta) лиганду. Добијена су три нова Cr(III) комплекса са хексадентатно координованим 1,3-pndta лигандом који садрже различите контра-катјоне и то: Na[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O (**1**), K[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O (**2**) и Ca[Cr(1,3-pndta)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (**3**). Комплекси су окарактерисани применом елементарне микроанализе, UV-Vis, IR и <sup>1</sup>H NMR спектроскопије. Кристалне структуре добијених комплекса су одређене на основу рендгенске структурне анализе. Одабрани геометријски параметри комплекса (**1**), (**2**) и (**3**) су приказани у табели 21.

**Табела 21.** Поређење одабраних геометријских параметара (Å, °) за [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> комплексе

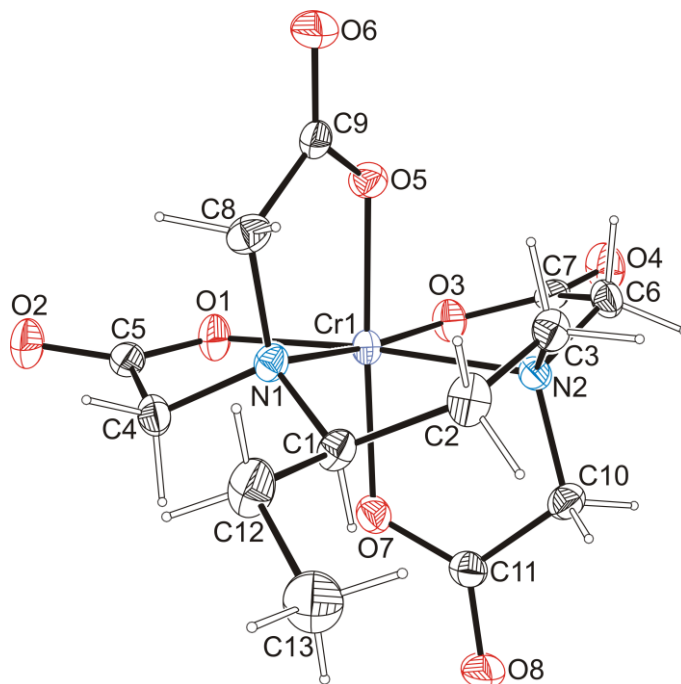
Комплекс	Cr–N	Cr–O <sub>eq</sub>	Cr–O <sub>ax</sub>	N–Cr–N	O–Cr–O
<b>1<sup>a</sup></b>					
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>	Cr1–N1 2,090(2) Cr1–N2 2,071(2)	Cr1–O1 1,963(2) Cr1–O3 1,951(2)	Cr1–O5 1,955(2) Cr1–O7 1,967(2)	96,45(8)	97,78(7)
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>	Cr2–N3 2,102(2) Cr2–N4 2,062(2)	Cr2–O9 1,972(2) Cr2–O11 1,969(2)	Cr2–O13 1,957(2) Cr2–O15 1,948(2)	95,04(8)	100,08(7)
<b>2<sup>b</sup></b>					
Уређен	Cr1–N1 2,085(4) [Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup> Cr1–N2 2,062(4)	Cr1–O1 1,949(4) Cr1–O3 1,954(3)	Cr1–O5 1,943(4) Cr1–O7 1,943(4)	97,2(2)	97,5(2)
Неуређен	Cr2–N3 2,065(13) [Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup> Cr2–N4 2,115(16)	Cr2–O9 1,930(14) Cr2–O11 1,943(13)	Cr2–O13 1,969(13) Cr2–O15 1,922(13)	99,6(6)	98,1(6)
Неуређен	Cr2A–N3A 2,100(11) [Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup> Cr2A–N4A 2,072(14)	Cr2A–O9A 1,956(16) Cr2A–O11A 1,922(15)	Cr2A–O13A 1,994(14) Cr2A–O15A 1,944(12)	97,1(6)	97,3(6)
<b>3<sup>a</sup></b>					
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>	Cr1–N1 2,105(2) Cr1–N2 2,061(2)	Cr1–O1 1,959(1) Cr1–O3 1,957(1)	Cr1–O5 1,966(1) Cr1–O7 1,952(1)	95,99(6)	98,11(6)
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>	Cr2–N3 2,098(2) Cr2–N4 2,055(2)	Cr2–O9 1,956(1) Cr2–O11 1,957(1)	Cr2–O13 1,972(1) Cr2–O15 1,961(1)	96,38(6)	98,16(6)

<sup>a</sup> Подаци за два кристалографски независна комплексна анјона; <sup>b</sup> Подаци за три кристалографски независна комплексна анјона; <sup>a</sup> Подаци за две мононуклеарне јединице.

**Структурна карактеризација  $[Cr(1,3-pndta)]^-$  комплексног анјона**

Применом рендгенске структурне анализе окарактерисана су три нова Cr(III) комплекса,  $Na[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$  (**1**),  $K[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$  (**2**) и  $Ca[Cr(1,3-pndta)_2] \cdot 4H_2O$  (**3**). Комплекс (**1**) кристалише са два комплексна молекула у симетријски независном делу јединичне ћелије. Комплекс (**2**), такође, садржи два комплексна молекула у симетријски независном делу јединичне ћелије, један од њих је неуређен преко две кристалографске позиције, што доводи до тога да у кристалу постоје формално три кристалографски независна комплексна молекула. Према сваки од ових кристала садржи формално један молекул воде по једном комплексном јонском пару, улога молекула воде у овим кристалима је различита (*vide infra*). У случају комплекса (**3**) кристалографски независна структурна јединица се састоји од динуклеарног комплекса ( $Ca[Cr(1,3-pndta)_2]$ ) и садржи три координована и један некоординовани молекул воде.

ORTEP дијаграм  $[Cr(1,3-pndta)]^-$  комплексног анјона са бројчаном шемом за одговарајуће атоме приказан је на слици 24. Овај комплексни анјон је представник свих седам независних  $[Cr(1,3-pndta)]^-$  комплексних анјона који су уочени у овом раду описаним кристалним структурама. У комплексном анјону 1,3-pndta је хексадентатно координован за Cr(III) јон преко шест доносних атома лиганда (2N и 4O), формирајући октаедарску геометрију у којој шесточлани диамински прстен има конформацију *увујене-лађе* (*twist-boat*) (Слика 24). У све три кристалне структуре,  $\lambda/\Delta$  и  $\delta/\Lambda$  изомери су присутни у једнаким количинама, док је на слици 24 приказан само један, то јест,  $\lambda/\Delta$  изомер.  $\lambda/\Delta$  изомер поседује R-конфигурацију етил-супституисаног угљениковог атома диаминског прстена, док угљеников атом његовог енантиомера ( $\delta/\Lambda$ ), који је генерисан у испитиваним кристалним структурама помоћу клизне равни или центра инверзије, поседује S-конфигурацију. У овом пару енантиомера ( $\lambda/\Delta/R$  и  $\delta/\Lambda/S$ ) етил-група на централном шесточланом диаминском прстену је задржала екваторијални положај, док у другом пару мање фаворизованих конфигурационих изомера ( $\lambda/\Delta/S$  и  $\delta/\Lambda/R$ ) етил-група заузима аксијални положај.



**Слика 24.** ORTEP дијаграм  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  комплексног анјона у комплексу (**1**) са *R*-конфигурацијом етил-супституисаног C1 угљениковог атома, увијеном (*twist*)  $\lambda$  конформацијом диаминског прстена и  $\Delta$  конфигурацијом централног јона метала. Термални елипсоиди су приказани са 40% степеном вероватноће. Водоникови атоми су приказани као сфере произвољног полупречника

На основу поређења дужина метал-лиганд веза у посматраним  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  комплексним анјонима (кристалне структуре **1–3**) са одговарајућим вредностима у структурно сличном  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексном анјону [12] (Табела 22), могу се уочити мале али статистички значајне разлике. Статистички значај уочених разлика у дужинама веза које су праћене својим стандардним одступањима (s.u. вредности) је процењен на основу теорије вероватноће. У овом случају употребљен је три сигма критеријум, који говори да се два једнака квантитета не могу разликовати више од износа троструке стандардне неизвесности (то јест, три пута s.u. вредност). За вредности за које не постоје стандардна одступања употребљен је критеријум да се за добро одређене кристалне структуре вредности за стандардна одступања у дужинама веза налазе испод  $0,01 \text{ \AA}$ , а оне за углове између веза и торзионе углове износе  $0,1^\circ$  или мање.



**Табела 22.** Дужине метал-лиганд веза (Å) у октаедарским  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  КОМПЛЕКСИМА

Комплекс	Cr–N	средња вредност	Cr–Oeq	средња вредност	Cr–Oax	средња вредност
$\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	Cr1–N1 2,0646(3) Cr1–N2 2,0648(3)	<b>2,065</b>	Cr1–O2 1,9597(3) Cr1–O4 1,9729(3)	<b>1,966</b>	Cr1–O1 1,9493(4) Cr1–O3 1,9415(3)	<b>1,945</b>
$\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{pdta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) <sup>б</sup> $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$	Cr1–N1 2,090(2) Cr1–N2 2,071(2) Cr2–N3 2,102(2) Cr2–N4 2,062(2)	<b>2,081</b> <b>2,082</b>	Cr1–O1 1,963(2) Cr1–O3 1,951(2) Cr2–O9 1,972(2) Cr2–O11 1,969(2)	<b>1,957</b> <b>1,971</b>	Cr1–O5 1,955(2) Cr1–O7 1,967(2) Cr2–O13 1,957(2) Cr2–O15 1,948(2)	<b>1,961</b> <b>1,952</b>
$\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) <sup>в</sup> Уређен $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$ Неуређен $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$ Неуређен $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$	Cr1–N1 2,085(4) Cr1–N2 2,062(4) Cr2–N3 2,065(13) Cr2–N4 2,115(16) Cr2A–N3A 2,100(11) Cr2A–N4A 2,072(14)	<b>2,074</b> <b>2,090</b> <b>2,086</b>	Cr1–O1 1,949(4) Cr1–O3 1,954(3) Cr2–O9 1,930(14) Cr2–O11 1,943(13) Cr2A–O9A 1,956(16) Cr2A–O11A 1,922(15)	<b>1,952</b> <b>1,936</b> <b>1,939</b>	Cr1–O5 1,943(4) Cr1–O7 1,943(4) Cr2–O13 1,969(13) Cr2–O15 1,922(13) Cr2A–O13A 1,994(14) Cr2A–O15A 1,944(12)	<b>1,943</b> <b>1,946</b> <b>1,969</b>
$\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) <sup>г</sup> $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$ $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$	Cr1–N1 2,105(2) Cr1–N2 2,061(2) Cr2–N3 2,098(2) Cr2–N4 2,055(2)	<b>2,083</b> <b>2,077</b>	Cr1–O1 1,959(1) Cr1–O3 1,957(1) Cr2–O9 1,956(1) Cr2–O11 1,957(1)	<b>1,958</b> <b>1,956</b>	Cr1–O5 1,966(1) Cr1–O7 1,952(1) Cr2–O13 1,972(1) Cr2–O15 1,961(1)	<b>1,959</b> <b>1,966</b>

<sup>а</sup> [12]; <sup>б</sup> Подаци за два независна комплексна ањона; <sup>в</sup> Подаци за три независна комплексна ањона; <sup>г</sup> Подаци за две мононуклеарне јединице.

У  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексним ањонима, просечне дужине Cr–N веза у равни су дуже, док су просечне дужине Cr–O веза краће у поређењу са одговарајућим вредностима у аналогном  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексном ањону. Такође, уочена је већа вредност углова између N–Cr–N веза (просечна вредност је  $96,8^\circ$ ) као и мања вредност углова између O–Cr–O веза у равни (просечна вредност је  $98,2^\circ$ ), у односу на одговарајуће вредности углова у  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексном ањону ( $95,8(2)$  и  $99,7(2)^\circ$ ) (Табела 23). Резултати анализе напона за сродне  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  и  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексне врсте су приказани у табели 24. На основу просечних  $\Delta O_h$  вредности за  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  (просечна вредност за седам комплексних ањона износи  $4,5^\circ$ ) и  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  ( $\Delta O_h = 4,7^\circ$ ) комплексе, закључено је да испитивани 1,3-pndta-Cr(III) комплекси показују нешто мању октаедарску дисторзију у односу на аналогни 1,3-pdta-Cr(III) комплекс. Као што је и очекивано, петочлани G глицинато прстенови (*G-girdle*, прстен који се налази у равни са диаминским прстеном) су под већим напонам у односу на R глицинато прстенове (*R-relaxed*, прстен ван равни диаминског прстена). У случају два G глицинато прстена у  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексу, уочена су одступања од  $-8^\circ$  и  $-12^\circ$ , што даје разлику у одступању од  $-4^\circ$ . Сличан распон у одступању је примећен и у испитиваним  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексним

анјонима (од  $-8$  до  $-15^\circ$ ), док разлика у напону између два G глицинато прстена у појединачним комплексним анјонима варира од  $-7^\circ$  до  $0^\circ$ . Такође, важан узрок напона у системима хелатног типа је геометрија која настаје услед формирања хемијске везе коју граде хелатни азотови атоми. Сваки координовани атом азота гради четири хемијске везе и шест углова између веза (идеална вредност је  $109,5^\circ$ ). Укупна девијација углова око два хелатна атома азота у  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплексу је иста и износи  $14^\circ$ , док у случају  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  комплексних анјона хелатни азотови атоми показују значајну разлику у напону која се може приписати присуству етил-супституента. Хелатни атом азота који је везан за С атом на коме се налази бочна етил-група је под већим напоном од другог хелатног атома азота 1,3-pndta лиганда. Укупна девијација углова варира од  $16$  до  $33^\circ$  за први и од  $12$  до  $17^\circ$  за други атом азота. На основу наведених чињеница, можемо закључити да постоји приметан утицај етил-супституента на укупну геометрију комплекса.

**Табела 23.** Вредности за екваторијалне N–Cr–N и O–Cr–O углове ( $^\circ$ ) у  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta-типу})]^-$  комплекса

Комплекс	N–Cr–N	O–Cr–O
$\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	95,8(2)	99,7(2)
$\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) <sup>б</sup>		
$[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$	96,45(8)	97,78(7)
$[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$	95,04(8)	100,08(7)
$\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) <sup>в</sup>		
уређен $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$	97,2(2)	97,5(2)
неуређен $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$	99,6(6)	98,1(6)
неуређен $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$	97,1(6)	97,3(6)
$\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) <sup>г</sup>		
$[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$	95,99(6)	98,11(6)
$[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$	96,38(6)	98,16(6)

<sup>а</sup> [12]; <sup>б</sup> Подаци за два независна комплексна анјона; <sup>в</sup> Подаци за три независна комплексна анјона; <sup>г</sup> Подаци за две мононуклеарне јединице.

**Табела 24.** Анализа напона Cr(III) комплекса са 1,3-pdta-типом лигананда

Комплекс	$\Delta(O_h)_{av.}^a$ (°)	$\Delta\Sigma^b$ (°)		$\Delta(M-O-C)^c$ (°)		$\Sigma\Delta(N)^d$ r (°)	
		диамински прстен	R	G	R	G	
Na[Cr(1,3-pdta)]·3H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	4,7	+35	+1; 0	-8; -12	+9; +9	+6; +6	14; 14
Na[Cr(1,3-pndta)]·H <sub>2</sub> O (1) <sup>b</sup>							
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>	4,6	+32	+1; +1	-12; -9	+9; +9	+6; +6	16; 12
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>	4,5	+32	-1; +1	-12; -11	+8; +8	+6; +6	18; 14
K[Cr(1,3-pndta)]·H <sub>2</sub> O (2) <sup>c</sup>							
уређен	4,4	+36	-1; +1	-8; -11	+8; +7	+6; +7	18; 13
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>							
неуређен	4,8	+42	-1; +1	-8; -15	+3; +11	+8; +7	17; 17
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>							
неуређен	4,4	+36	-3; +1	-9; -9	+4; +10	+5; +6	33; 16
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>							
Ca[Cr(1,3-pndta)] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (3) <sup>*k</sup>							
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>	4,6	+31	-1; 0	-10; -12	+9; +8	+6; +6	16; 14
[Cr(1,3-pndta)] <sup>-</sup>	4,5	+36	+1; 0	-10; -10	+8; +8	+7; +5	17; 13

<sup>a</sup> Просечна  $\Delta O_h$  вредност је дефинисана као просечно одступање 12 октаедарских углова од идеалне вредности за прави угао, 90°;<sup>b</sup>  $\Delta\Sigma$ (прстен) представља одступање суме углова између веза од идеалне вредности за одговарајући хелатни прстен. Идеалне вредности су: 637,5° за шесточлани диамински прстен и 538,5° за петочлане глицинато прстенове (G *girdle*, прстен који се налази у равни са диаминским прстеном и R *relaxed*, прстен ван равни диаминског прстена);<sup>c</sup>  $\Delta(M-O-C)$  (прстен) представља вредност одступања M-O-C углова веза од 109,5° за одговарајући прстен;<sup>d</sup>  $\Sigma\Delta(N)$  представља збир апсолутних вредности одступања од 109,5°, за шест углова између веза око хелатних атома азота;<sup>e</sup> [12];<sup>b</sup> Подаци за два независна комплексна анијона;<sup>c</sup> Подаци за три независна комплексна анијона;<sup>\*k</sup> Подаци за две мононуклеарне јединице.

### Самоорганизација катјонских и анијонских комплексних врста у кристалима комплекса (1), (2) и (3)

На основу кристалографских података који су дати за натријумове соли [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> комплексног анијона и 1-етил деривата (1), извршено је поређење наведених комплексних једињења у циљу проучавања улоге етил-супституента у самоорганизацији катјонских и анијонских врста комплексног једињења. Дуплирање асиметричног дела јединичне ћелије у кристалној структури (1) које није примећено у кристалној структури аналогног комплекса са 1,3-pdta лигандом у комбинацији са мањом густином кристала (1,718 према 1,724 gcm<sup>-3</sup>) и нижом симетријом кристалног система (триклиничан у случају комплекса (1) и орторомбичан у случају [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> комплекса) указује на потешкоће у паковању проузроковане стерним сметњама гломазне алкил групе. Повећана хидрофобност и смањена растворљивост испитиваног комплекса (1) се доводи у везу са чињеницом да је у испитиваном комплексу за Na<sup>+</sup> јон спољашње координационе сфере координован један молекул воде за разлику од аналогног комплекса са 1,3-pdta лигандом у коме су за Na<sup>+</sup> јон координована три молекула воде. Испитивани Na[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O комплекс и

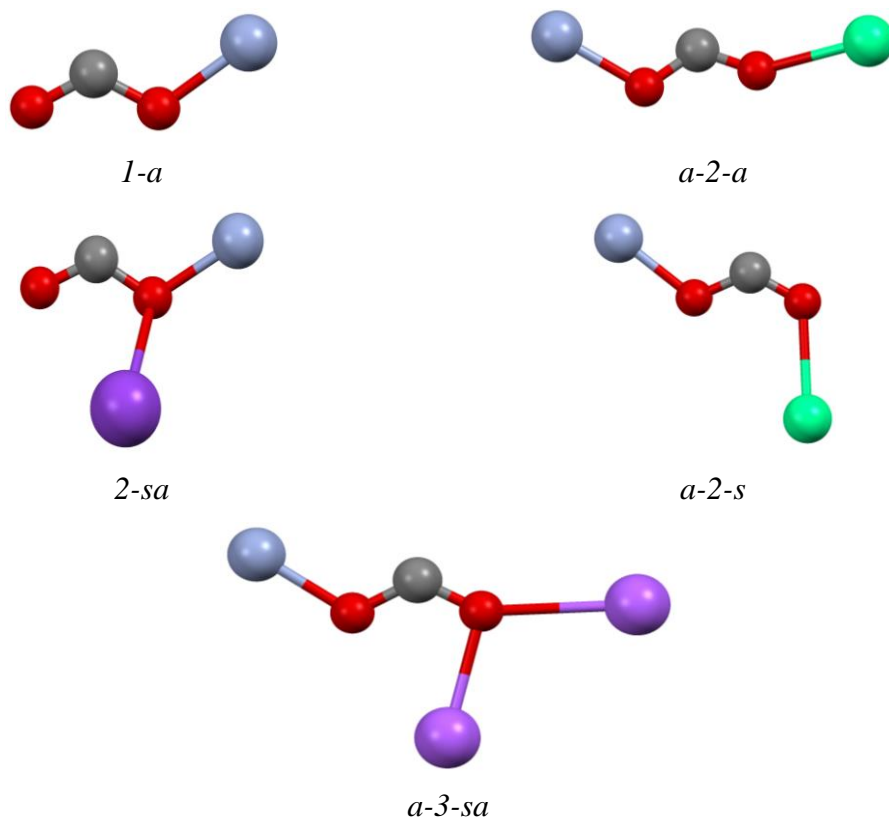
његов аналог  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  формирају 3D полимерне структуре у којима карбоксилатне групе граде различите типове мостова.

У циљу описивања различитих улога мостних карбоксилних група у кристалним структурама (1), (2) и (3) употребљена су означавања која су дата од стране Porai-Koshits-a [78]. Добијени резултати су приказани у табели 25, док је начин везивања преко карбоксилних група приказан на слици 25.

**Табела 25.** Начини везивања карбоксилатних фрагмената 1,3-pndta лиганда у комплексима (1), (2) и (3) (означавање је по Porai-Koshits-y)<sup>a</sup>

Комплекс	Карбоксилатни фрагменти	Ознака
$\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	O1-C5-O2	<i>a-2-s</i>
	O3-C7-O4	<i>1-a</i>
	O5-C9-O6	<i>a-2-s</i>
	O7-C11-O8	<i>a-3-sa</i>
	O9-C18-O10	<i>a-2-a</i>
	O11-C20-O12	<i>a-2-a</i>
	O13-C22-O14	<i>a-2-s</i>
	O15-C24-O16	<i>a-2-s</i>
$\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) <sup>6</sup>	O1-C5-O2	<i>2-sa</i>
	O3-C7-O4	<i>a-3-sa</i>
	O5-C9-O6	<i>1-a</i>
	O7-C11-O8	<i>a-3-sa</i>
$\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) <sup>B</sup>	O9-C18-O10	<i>2-sa</i>
	O11-C20-O12	<i>a-3-sa</i>
	O13-C22-O14	<i>1-a</i>
	O15-C24-O16	<i>a-3-sa</i>
$\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) <sup>B</sup>	O9A-C18A-O10A	<i>1-a</i>
	O11A-C20A-O12A	<i>a-3-sa</i>
	O13A-C22A-O14A	<i>1-a</i>
	O15A-C24A-O16A	<i>a-3-sa</i>
$\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)	O1-C5-O2	<i>a-2-a</i>
	O3-C7-O4	<i>1-a</i>
	O5-C9-O6	<i>a-2-s</i>
	O7-C11-O8	<i>a-2-s</i>
	O9-C18-O10	<i>1-a</i>
	O11-C20-O12	<i>1-a</i>
	O14-C22-O13	<i>1-a</i>
	O15-C24-O16	<i>a-2-a</i>

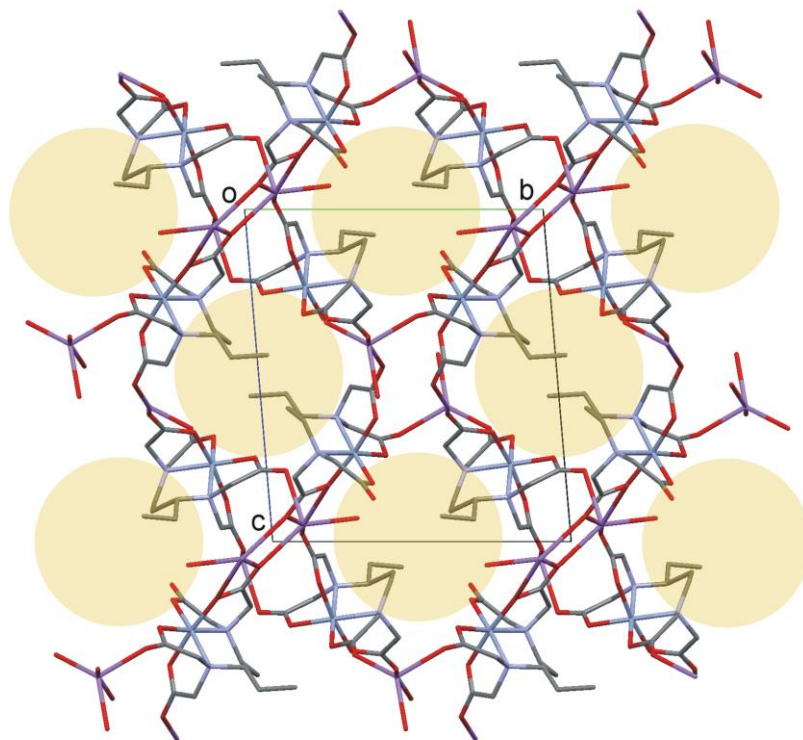
<sup>a</sup> [78]; <sup>6</sup> Уређени део структуре (2); <sup>B</sup> Неуређени део структуре (2).



**Слика 25.** Различити начини везивања карбоксилатних фрагмената у испитиваним кристалним структурама. За објашњење ознака на слици погледати текст и референцу [78]

У Porai-Koshits нотационом систему разликујемо: **главни број** који представља укупан координациони капацитет (дентатност) карбоксилне групе, **индексни број** који представља број јона метала везаних за карбоксилну групу (даје се у случају када се разликује од дентатности) и ***a/s*** скраћене ознаке за *anti/syn* оријентацију М–О везе у односу на другу С–О везу у карбоксилној групи. Означивање оријентације карбоксилатних група (*anti/syn*) које су координоване за Cr(III) јон је поједностављено због положаја атомских орбитала Cr(III) јона које имају тенденцију да леже у равни карбоксилатних група. Међутим, за јоне метала као што су Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> означавање није једноставно зато што ови јони метала углавном прилазе карбоксилатним групама из правца који не леже у карбоксилатној равни и налазе се на континуално различитим растојањима од карбоксилатног кисеониковог атома. При проучавању карбоксилатне координације, као гранични критеријум је узет збир одговарајућих ефективних јонских радијуса предложен од стране Shannon-а [9]

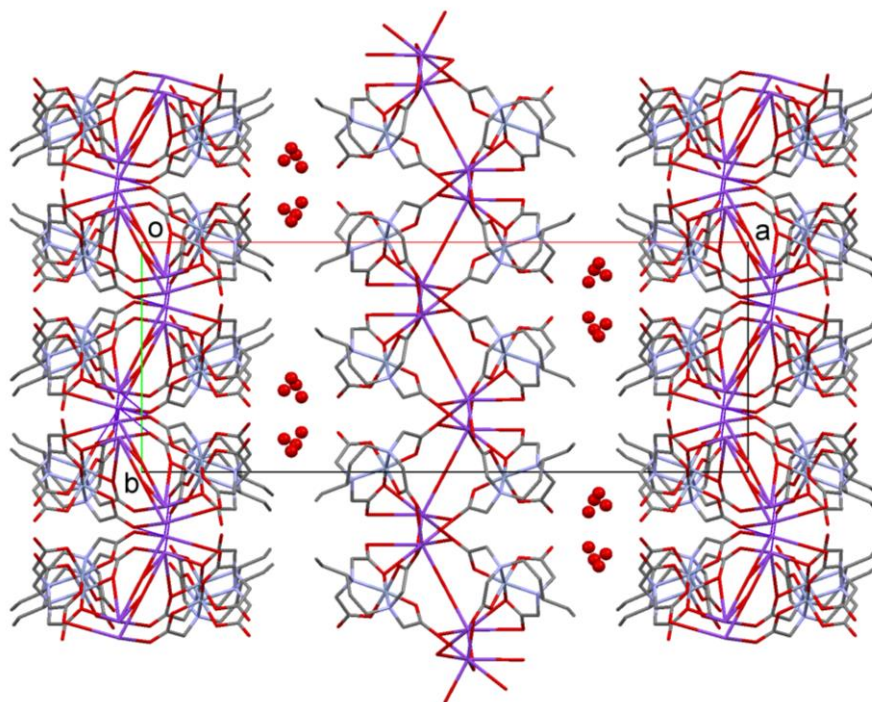
(1,28 Å за кисеоник, 1,53 Å за натријум, 1,78 Å за калијум и 1,48 Å за калцијум). У  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплексу је присутан бидентатни мостни начин координације (*a-2-s* тип) за три од четири карбоксилне групе које су координоване за  $\text{Cr}(\text{III})$  јон за разлику од кристалне структуре **(1)**, у којој су присутни различити начини мостне координације карбоксилне групе и то: монодентатни (*1-a*), бидентатни (*a-2-s* и *a-2-a*) и тридентатни (*a-3-sa*). Последњи начин координације доводи до истовременог формирања два моноатомна моста између два  $\text{Na}^+$  јона која се налазе на растојању од 4,071(2) Å. Оваква мостна функција једног од два карбоксилатна кисеоникова атома доприноси да се други карбоксилатни кисеоников атом нађе у близини мостно везаног  $\text{Na}^+$  катјона, али на растојању већем од збира јонских радијуса. Све то доводи до екстензивнијег и мање симетричног окружења  $\text{Na}^+$  јона у  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплексу у односу на аналогни  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплекс, у коме  $\text{Na}^+$  јон има приближно октаедарску геометрију ( $\Delta O_h$  је  $6,4^\circ$ ). У кристалној структури комплекса **(1)** оба  $\text{Na}^+$  јона су пентакоординована. Геометрија око  $\text{Na}1$  је интермедијарна између квадратно-пирамидалне и тригонално-бипирамидалне, а око  $\text{Na}2$  квадратно-пирамидална што се може видети на основу  $\tau$  вредности [97] (0,53 и 0,28). Испитивани комплекс **(1)** гради 3D полимерну структуру са засебним каналима у којима су смештене бочне етил-групе 1,3-pndta лиганда (Слика 26). Ови канали се формирају око центара инверзије и простиру се дуж *a*-правца.



**Слика 26.** Изглед 3D полимерног система присутног у кристалима комплекса **(1)** са етил-супституентима који су смештени у одвојеним каналима који се формирају око центара инверзије и заузимају правац простирања паралелан *a*-оси. Атоми водоника су изостављени ради јаснијег приказа

Структура комплекса **(2)** се разликује од структуре комплекса **(1)** по томе што садржи већи  $K^+$  јон као контра-катјон уместо  $Na^+$  јона. Ова замена јона метала у спољашњој сфери  $[Cr(1,3-pndta)]^-$  комплекса значајно утиче на начин самоорганизовања молекула у кристалу (Слика 27). Кристал комплекса **(2)** формално садржи два симетријски независна  $K[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$  комплексна молекула од којих је један неуређен око осе симетрије другог реда. Половина молекула воде из комплексног молекула има улогу моста између два суседна  $K^+$  катјона доводећи их на удаљеност од  $5,768(3) \text{ \AA}$  и  $5,754(8) \text{ \AA}$  у уређеном и неуређеном комплексном молекулу, наведеним редоследом. Друга половина молекула воде (некоординована вода) је неуређена између слојева (равни) коју формирају мостно повезани комплексни анјони и катјони. Ове равни су паралелне са

(100) равни кристалне решетке и конструисане су наизменично или од потпуно уређених или од потпуно неуређених комплексних молекула.



**Слика 27.** Пројекција дуж [001] приказује слојевиту структуру комплекса (2). Слојеви садрже или потпуно уређене или неуређене комплексне молекуле и веома су слабо повезани преко неуређених молекула воде који су на слици представљени као црвене сфере. Етил-супституенти се налазе бочно са обе стране слојева. Атоми водоника су изостављени ради јаснијег приказа

У уређеном слоју, молекул воде формира мост између  $K^+$  јона који су повезани осом симетрије другог реда, док у неуређеном слоју спаја два симетријски независна  $K^+$  јона (сваки са половином заузећа). Слојеви су веома слабо повезани преко неуређених молекула некоординоване воде. Етил-супституенти се налазе бочно са обе стране ових слојева. У структури комплекса (2) доминира тридентатни тип координације (*a-3-sa*), мада су такође присутни монодентатни (*1-a*) и бидентатни (*2-sa*) начини координације карбоксилне групе (Табела 25). Постојање *2-sa* или *a-3-sa* типова координације подразумева формирање моноатомских мостова између металних центара, као на пример између  $K_2$  и  $Cr_2$  који су повезани преко  $O_9$  атома кисеоника на удаљености од  $3,460(5)$  Å. Поред тога, истовремено формирање два

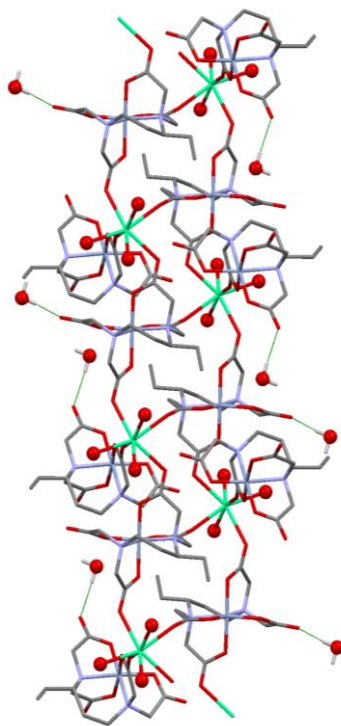


моноатомска моста преко карбоксилатног кисеоника доводи  $K^+$  јоне на следеће удаљености:  $K1 \cdots K1$  4,106(1) Å,  $K2 \cdots K2$  4,619(6) Å и  $K2A \cdots K2A$  3,788(2) Å. Следствено томе, примећена је велика концентрација карбоксилних група у непосредној близини обе врста јона метала као и мали број молекула воде (пола молекула координоване воде између  $K^+$  јона). У уређеном слоју у оквиру радијуса од 3,06 Å  $K^+$  јон је повезан са пет карбоксилатних атома кисеоника и једним атомом кисеоника који припада молекулу воде ( $KO_6$  окружење) тако да је координациони полиедар формиран око  $K1$  приближан дисторгованом октаедру. Насупрот томе, у неуређеном слоју, два независна  $K^+$  јона ( $K2$  и  $K2A$ ) су повезана са четири карбоксилатна атома кисеоника и једним атомом кисеоника који припада молекулу воде ( $KO_5$  окружење). Оба координациона полиедра су приближна дисторгованој тригоналној бипирамиди са осама  $O18-K2-O16$  и  $O18-K2A-O16A$ .

У кристалној структури комплекса (3) јони метала су повезани преко мостних карбоксилатних група 1,3-pndta лиганда градећи при том 1D полимерне ланце који се простиру паралелно са *a*-правцем (Слика 28). Конструкција полимерног ланца се заснива на мостном везивању  $Cr1$  за три различита  $Ca1$  катјона, док је  $Cr2$  везан за само један  $Ca1$  катјон. Ова структура се разликује од претходних по томе што је сваки пар металних јонана повезан само преко једне мостне карбоксилне групе. Од осам карбоксилних група, четири су координоване монодентатно (1-*a*), а у случају преостале четири једнако су присутни *a*-2-*a* и *a*-2-*s* типови бидентатног везивања (Табела 25). Једнодимензионални (1D) полимерни ланци су повезани преко интермолекулских водоничних веза које укључују координоване и некоординоване молекуле воде као доноре и карбоксилатне кисеоникове атоме и некоординовани молекули воде као акцепторе.  $Ca1$  јон је хептакоординован за четири карбоксилна кисеоника и три молекула воде формирајући моноцентрирану тригонално призматичну геометрију.

На крају овог поглавља можемо закључити да су у високо хидратисаној  $Ca^{2+}$  соли присутни искључиво монодентатни и бидентатни начини координације карбоксилне групе, док у мање хидратисаној  $K^+$  соли доминира тридентатни начин координације карбоксилне групе са моноатомским мостовима (Слика 25, Табела 25). Хелатна функција карбоксилатне групе није примећена. У ситуацији када је сваки јонски пар везан мостно преко само једне карбоксилне групе долази до формирања

једнодимензионалних (1D) полимерних ланаца који су међусобно повезани водоничним везама између координованих молекула воде и молекула растварача. С друге стране, ситуација када је пар металних јонова повезан преко више од једног моноатомског карбоксилатног моста оцртава особине алкалних метала који теже да приђу карбоксилатним групама из различитих праваца и на различитим растојањима на тај начин “ослобађајући” молекуле воде.

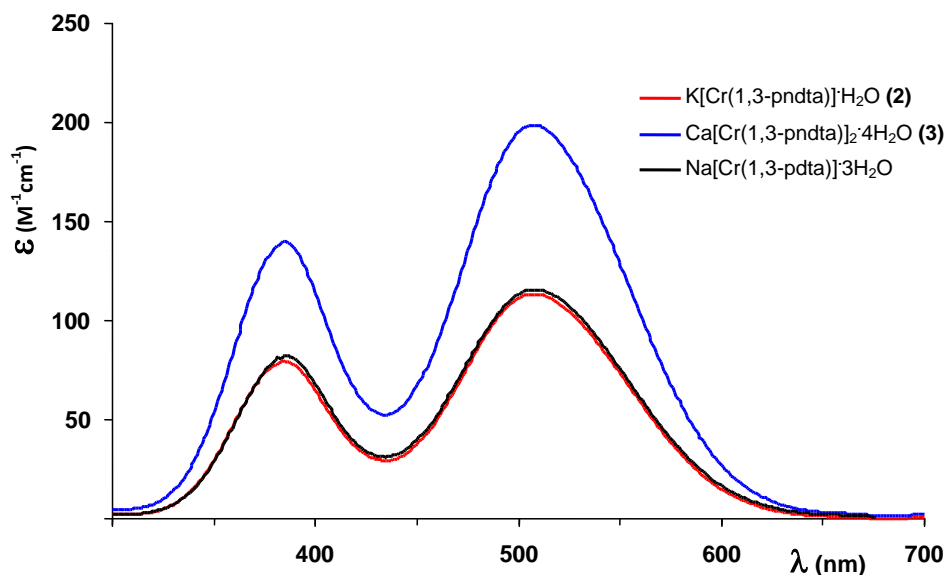


**Слика 28.** Изглед једнодимензионалних (1D) полимерних ланаца који се групишу преко молекула воде у кристалима комплекса (3). Атоми водоника су изостављени ради јаснијег приказа

### ***Електронски апсорпциони спектри Cr(III) комплекса***

Електронски апсорпциони спектри испитиваних Cr(III) комплекса (2) и (3) су приказани на слици 29. Ови спектри су поређени са одговарајућим спектром аналогног  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекса [54] са хексадентатно координованим 1,3-pdta лигандом који је структурно сличан испитиваном 1,3-pndta лиганду. Електронски апсорпциони подаци добијени за комплексе (2), (3) и  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  су упоређивани

са одговарајућим подацима за  $[\text{Cr}(1,3\text{-pddadp})]^-$  комплекс са хексадентатно координованим 1,3-pddadp (1,3-pddadp = 1,3-пропандиамин- $N,N'$ -диацетато- $N,N'$ -ди-3-пропионато) лигандом [98] (Табела 26). Електронски апсорпциони спектар комплекса (1), који представља натријумову со  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  анјона је практично идентичан са спектром комплекса (2), који представља калијумову со. У складу с овом чињеницом, само су електронски апсорпциони спектар комплекса (2) и одговарајући нумерички подаци дискутовани у даљем тексту. Електронски апсорпциони спектри Cr(III) комплекса са 1,3-pdta и 1,3-pddadp лигандима су раније дискутовани [98], а у овом раду су употребљени ради поређења са спектрима одговарајућих Cr(III)-1,3-pndta комплекса. У сагласности са претходно нађеним резултатима за Cr(III)-edta [42,45,46,92,99-101] и Cr(III)-1,3-pdta-тип комплексе [54,98], интерпретација електронских апсорпционих спектра испитиваних Cr(III) комплекса је извршена преко октаедарског ( $O_h$ ) модела:  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (трака I) и  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (трака II) која је на вишој енергији (Табела 26). Електронски апсорпциони спектри комплекса (2), (3) и  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  [54] су веома слични по облику и положају апсорпционих максимума (Слика 29 и Табела 26).



**Слика 29.** Електронски апсорпциони спектри Cr(III) комплекса са хексакоординованим 1,3-pdta [54] и 1,3-pndta лигандима

**Табела 26.** Електронски апсорпциони подаци Cr(III) комплекса са хексакоординованим 1,3-pdta [54], 1,3-pddadp [98] и 1,3-pndta лигандима

Комплекс	Апсорпција		Означавање прелаза $O_h$
	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	
Na[Cr(1,3-pdta)]·3H <sub>2</sub> O	509,0	118,0	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
	385,0	83,0	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
K[Cr(1,3-pndta)]·H <sub>2</sub> O (2) <sup>a</sup>	508,0	113,37	
	387,0	79,08	
Ca[Cr(1,3-pndta)] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (3)	509,0	198,55	
	387,0	138,90	
<i>trans</i> (O <sub>6</sub> )-K[Cr(1,3-pddadp)]·3H <sub>2</sub> O	510,0	90,6	
	383,0	44,7	
<i>trans</i> (O <sub>5</sub> O <sub>6</sub> )-Li[Cr(1,3-pddadp)]·3H <sub>2</sub> O	529,0	118,4	
	390,0	69,8	
<i>trans</i> (O <sub>5</sub> )-Li[Cr(1,3-pddadp)]·3.5H <sub>2</sub> O	540,0	126,9	
	403,0	81,0	

<sup>a</sup> Електронски апсорпциони спектри и одговарајући нумерички подаци комплекса (1) и (2) су скоро идентични.

На основу ових чињеница, може се закључити да је присутан исти N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> начин координације 1,3-pndta и 1,3-pdta [54] лиганата у Cr(III) комплексима. У електронским апсорпционим спектрима Cr(III) комплекса приказаним на слици 29, траке које одговарају прелазима у  ${}^4T_{2g}$  и  ${}^4T_{1g}(O_h)$  стања су симетричне, без тенденције цепања. У односу на [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> комплекс [54], испитивани комплекси (2) и (3) имају супституисану етил-групу на терминалном угљенику 1,3-пропандиаминоског ланца. Ова супституција нема утицај на електронске апсорпционе спектре Cr(III) комплекса. Међутим, апсорпциони максимуми комплекса (3) имају готово двоструко већи интензитет у поређењу са интензитетима комплекса (2), што се може повезати са чињеницом да комплекс (3) садржи две [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> комплексне јединице у свом молекулу.

Апсорпциони максимуми [Cr(1,3-pddadp)]<sup>-</sup> комплекса [98] су померени ка нижој енергији у поређењу са одговарајућим максимумима хексадентатних Cr(III) комплекса (2), (3) и [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> [54] (Табела 26). Ово померање произилази из чињенице да 1,3-pddadp лиганд који има два глицинато и два β-аланинато фрагмента ствара слабије лигандно поље око Cr(III) у односу на 1,3-pndta и 1,3-pdta лиганде

који имају четири глицинато фрагмента. Слично померање је уочено код аналогних 1,3-pddadp-Co(III) комплекса [68] који су поређени са 1,3-pdta-Co(III) комплексом [55a]. Три геометријска изомера  $[\text{Cr}(1,3\text{-pddadp})]^-$  комплекса показују разлике у енергијама и у интензитетима спински дозвољених трака (енергија њихових апсорпционих максимума опада редоследом  $\text{trans}(\text{O}_6) > \text{trans}(\text{O}_5\text{O}_6) > \text{trans}(\text{O}_5)$ , Табела 26) што се може приписати промени локалне симетрије око јона метала, односно различитим комбинацијама хелатних прстенова ( $\text{O}_5$ - и  $\text{O}_6$ -карбоксилатни прстенови) у екваторијалном ( $\text{CrN}_2\text{O}_2$ -раван) и аксијалном положају.

### **$^1\text{H}$ NMR карактеризација Cr(III) комплекса**

У циљу лакшег и прецизнијег означавања  $^1\text{H}$  NMR резонанци  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  анјона у комплексима (1), (2) и (3) спектри ових комплекса су поређени са одговарајућим спектром аналогног  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплекса [12], који има вишу молекулску симетрију у односу на испитиване 1,3-pdta комплексе. У  $^1\text{H}$  NMR спектру парамагнетичног  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплекса, који је снимљен у  $\text{D}_2\text{O}$  растварачу и први пут се у овом раду даје његова интерпретација, постоје четири слабо разложена сигнала на следећим хемијским померањима ( $\delta$ ): +27, +11, -12, и -48 ppm. Сигнали за које се претпоставља да припадају  $\beta\text{-CH}_2$  протонима леђног 1,3-пропандиаминог прстена су слабо разложени и врло широки ( $\Delta\nu_{1/2} \gg 120$  Hz, са најужим сигналом од  $\Delta\nu_{1/2} = 1688$  Hz, односно најширим сигналом од  $\Delta\nu_{1/2} = 6116$  Hz). Ови сигнали се налазе у врло уском опсегу ( $\sim 80$  ppm) и њихова хемијска померања су на вишем, односно нижем пољу у односу на померања одговарајућих сигнала за дијамагнетични некоординовани 1,3-pdta лиганд. Присуство само четири сигнала у  $^1\text{H}$  NMR спектру  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплекса, од којих два одговарају метиленим протонима међусобно еквивалентних R и G глицинских прстенова, док преостала два припадају  $\alpha\text{-CH}_2$  протонима 1,3-пропандиаминог прстена. Број сигнала у овом делу спектра је у складу са  $C_2$  молекулском симетријом  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекса и његовом осом другог реда која пролази кроз јон метала и  $\beta\text{-CH}_2$  групу 1,3-пропандиаминог прстена.  $^1\text{H}$  NMR спектри раније окарактерисаних аналогних  $[\text{Fe}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  и  $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  комплекса указују на постојање брзе  $\Delta$ - $\Lambda$  изомеризације, која је иначе типична за комплексе са флексибилним edta-типом

лиганата [102]. У спектрима наведених комплекса сигнали који одговарају  $\alpha$ - и  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонима леђног 1,3-пропандиаминског прстена ( $\Delta\nu_{1/2} = 368$  и  $337$  Hz) су знатно ужи у односу на сигнале метиленских протона R и G глицинских прстенова (700 Hz). На основу ових чињеница, у овом раду је претпостављено да у <sup>1</sup>H NMR спектру Na[Cr(1,3-pdta)]·3H<sub>2</sub>O комплекса сигнал на хемијском померању  $\delta = 11$  ppm, са просечном ширином NMR линије од 1688 Hz, одговара  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протонима 1,3-пропандиаминског прстена. С обзиром да је  $\beta$ -CH<sub>2</sub> група 1,3-пропандиаминског прстена најудаљенија од Cr(III) јона, ово означавање је у складу са чињеницом да величина изотропног померања зависи од растојања ( $1/r^3$ ) метиленских  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протона од јона метала [103]. Ова чињеница не долази до изражаја код [Fe(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> и [Co(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> комплекса, код којих је сигнал који потиче од  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протона померен ка вишем пољу ( $\delta = -78$  за Fe(III) и  $\delta = -100$  ppm за Co(III) комплекс) [102]. На основу приближних вредности интеграла, показано је да су два најшира сигнала са негативним вредностима хемијских померања у <sup>1</sup>H NMR спектру [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> комплекса једнака по интензитету, при чему је вредност интеграла сигнала на хемијском померању од  $\delta = 11$  ppm нешто мања од ове вредности за други сигнал. Протони који потичу од  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> групе 1,3-пропандиаминског прстена доприносе повећању интензитета једне од две резонанце које имају негативне вредности хемијских померања, што је последица поларизације спина која се уочава на основу наизменичних промена у хемијском померању ка вишем, односно нижем пољу [103]. Тако ако је сигнал који потиче од  $\beta$ -CH<sub>2</sub> протона леђног диаминског прстена померен ка нижем пољу, онда се може очекивати да ће сигнал од  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> протона овог прстена бити померен ка вишем пољу, што је нађено код два аналогна [Fe(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> и [Co(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> комплекса [102]. Од два сигнала у NMR спектру Fe(II) и Co(II) комплекса, ужи и симетричнији сигнал ( $\delta = -12$  ppm и  $\Delta\nu_{1/2} \approx 2500$  Hz) потиче од  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> протона 1,3-пропандиаминског прстена. Поред тога, у <sup>1</sup>H NMR спектрима ових комплекса постоје још два слабо разложена сигнала на хемијским померањима од  $\delta = +27$  и  $\delta = -48$  ppm за које је претпостављено да потичу од еквивалентних глицинских протона.

<sup>1</sup>H NMR спектри испитиваних [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> комплекса (**1-3**) су потпуно идентични без обзира на природу контра-катонона. Ови спектри су мање симетрични и комплекснији у односу на спектар [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> комплекса. У <sup>1</sup>H NMR спектру

испитиваних комплекса се могу уочити седам прилично широких и недовољно разложених сигнала на хемијским померањима:  $\delta = +38, +23, +10, +2,4, -16, -32$  и  $-51$  ppm, која су приближно идентична са померањем сигнала у спектру  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекса. Због значајног преклапања ових сигнала, у овом раду није било могуће са великом прецизношћу одредити вредности њихових интеграла. Сигнал највећег интензитета, на хемијском померању од  $\delta = +2,4$  ppm, потиче од протона етил-групе координованог 1,3-pndta лиганда. По вредности хемијско померање овог сигнала је прилично идентично са померањем сигнала протона етил-групе некоординованог лиганда (0,9-1,5 ppm). Код означавања сигнала који потичу од протона етил-групе, сигнал који се налази на хемијском померању  $\delta = +2,4$  ppm ( $\sim 315$  Hz) је најужи, док је сигнал на  $\delta = -51$  ppm најшири ( $>13000$  Hz). Код  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  и  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекса, примећена је повезаност између хемијских померања и ширине сигнала (сигнали на  $\delta = +10$  и  $-16$  ppm за  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$ , односно  $\delta = +11$  и  $-12$  ppm за  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$ ). Сличне  $\Delta\nu_{1/2}$  вредности ( $\sim 1700$  Hz на нижем пољу и  $\sim 2600$  Hz на вишем пољу) указују да ови сигнали, највероватније, одговарају протонима  $\beta\text{-CH}_2$  (ниже поље) и протонима  $\alpha\text{-CH}_2$  групе (више поље) леђног 1,3-пентандиаминског прстена. Вредности интеграла ових сигнала указују на смањен интензитет сигнала на вишем пољу у односу на ову вредност за сигнал који се налази на нижем пољу, што се може приписати утицају етил-групе у 1,3-пропандиаминском прстену. Други сигнал на хемијском померању од  $\delta = -32$  ppm, који је у непосредној близини сигнала који одговара  $\alpha\text{-CH}_2$  протонима, може се приписати протону  $\alpha'\text{-CH}$  групе леђног диаминског прстена за коју је везан етил-супституент. Изглед преосталих неозначених сигнала у  $^1\text{H}$  NMR спектру  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  комплекса, који највероватније припадају метиленским протонима глицинато прстенова, је различит у односу на одговарајуће сигнале  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекса. Одговарајући сигнали  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  комплекса, који имају негативне вредности хемијских померања, су по облику широки, док сигнали са позитивним вредностима хемијског померања показују јасно изражену тенденцију цепања на две резонанце. Комплекснији изглед спектра  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  у метиленској глицинато области у односу на одговарајући спектар  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекса је последица увођења етил-супституента, што доводи до нарушавања симетрије овог комплекса и могуће присуство стереоизомерних комплексних врста у раствору.

## 5. ЗАКЉУЧАК

На основу резултата из ове докторске дисертације који се односе на синтезу, спектроскопску и рендгеноструктурну карактеризацију: (а) комплекса Sr(II) са 1,3-pdta (1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат) лигандом, (б) комплекса Cu(II), Ni(II) са 1,3-pndta [(±)-1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат] и 1,3-pnd3a [(±)-1,3-пентандиамин-*N,N,N'*-триацетат] лигандима и (в) комплекса Cr(III) са 1,3-pndta лигандом, могу се извести следећи закључци.

Резултати рендгенске структурне анализе  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  комплекса су показали да се у координационој сфери сваког Sr(II) јона, поред четири молекула воде, налазе један атом азота и четири атома кисеоника карбоксилних група који потичу из 1,3-pdta лиганда. У  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  комплексу, два Sr(II) јона су међусобно повезани преко диаминског ланца 1,3-pdta лиганда. Осим тога, сваки Sr(II) јон је мостно повезан преко два карбоксилна кисеоникова атома и молекула воде са два друга Sr(II) јона из суседних комплексних јединица, што доприноси формирању тродимензионалног метал-органског оквира. На основу дифракционих слика прахова и IR спектра различитих 1,3-pdta-метал(II) комплекса, утврђен је начин координације 1,3-pdta лиганда у зависности од величине централног јона метала, као и тип комплекса који при томе настаје. У случају 1,3-pdta-метал(II) комплекса са јонима метала већег јонског полупречника, као што су Sr(II) и Ba(II) јони, уочена је дехелатација 1,3-пропандиаминског прстена, што је у складу са мањим напоном углова веза око азотових атома.

Синтетизовани су и спектроскопски (UV-Vis и IR спектри) окарактерисани комплекси Ni(II) и Cu(II) са новим хексадентатним 1,3-pndta и пентадентатним



1,3-pnd3a лигандима. Ови лиганди су структурно слични са раније описаним хексадентатним 1,3-pdta и пентадентатним 1,3-pd3a (1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетат) лигандима. Структура  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  комплекса је окарактерисана помоћу рендгенске структурне анализе, електронске апсорпционе и инфра-црвене спектроскопије. Резултати рендгенске структурне анализе, добијени за октаедарски  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  комплекс, указују да присуство етил-супституента на  $\alpha$ -угљениковом атому 1,3-пропандиаминог прстена доприноси стварању новог хиралног центра, што има за последицу грађење изомера ( $\Delta\Delta$  (R) и  $\Lambda\Lambda$  (S)) који се разликују у конфигурацији овог центра (R или S). Утврђено је да  $\delta$  увијена форма леђног диаминског прстена условљава  $\Lambda$  конфигурацију, док је у случају  $\lambda$  увијене форме овог прстена потврђена  $\Delta$  конфигурација  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  комплекса. Поређењем испитиваног  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  комплекса са структурно аналогним  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплексом, нађено је да присуство етил-супституента у  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  комплексу утиче на дужину Ni–N и Ni–O веза, као и на ефикасност паковања, нарушавајући  $C_2$  молекулску симетрију присутну у  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплексу. За карактеризацију хексадентатног  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  комплекса и пентадентатних  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплекса употребљене су електронска апсорпциона и инфра-црвена спектроскопија. Имајући у виду сличност електронског апсорпционог спектра хексадентатног  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  комплекса са спектром  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплекса познате кристалне структуре, као и сличност између електронског апсорпционог спектра пентадентатног  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  комплекса са спектром  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  комплекса, такође познате кристалне структуре, за испитиване  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  комплексе претпостављене су дисторгована октаедарска и квадратно-пирамидална геометрија, наведеним редоследом. Електронски апсорпциони спектар испитиваног пентадентатног  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплекса се разликује од електронских апсорпционих спектра октаедарских  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплекса познатих кристалних структура. Ова разлика се углавном манифестује у апсорпционим максимумима **I** ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  (F)) и **IV** ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P)). Електронски апсорпциони спектри октаедарских  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплекса показују тенденцију разлагања **IV** апсорпционог максимума, док је у спектру пентадентатног  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплекса

уочено ширење I апсорпционог максимума са његовом тенденцијом разлагања на страни ниже енергије. Имајући у виду чињеницу да је ширење апсорпционе траке, са тенденцијом разлагања на страни ниже енергије, такође уочено у електронским апсорпционим спектрима квадратно-пирамидалних Cu(II)-1,3-pd3a-типа комплекса, на основу чега је претпостављено да пентадентатни  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплекс има сличну квадратно-пирамидалну геометрију као и одговарајући комплекси Cu(II)-1,3-pd3a-типа. Мада у случају  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  комплекса није искључена и октаедарска структура са монодентатним лигандом ( $\text{Cl}^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ) у *cis*-поларном положају у односу на секундарни азотов атом 1,3-pnd3a лиганда.

Синтетизовани су и окарактерисани Cr(III) комплекси са хексадентатно координованим 1,3-pndta лигандом и  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  јонима као контра-катјонима. Структура ових комплекса је окарактерисана на основу рендгенске структурне анализе, електронске апсорпционе и  $^1\text{H}$  NMR спектроскопије. Испитивани  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  комплексни анјон, у односу на структурно аналогни  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекс, показује нешто мањи напон октаедарских углова. Значајан допринос укупном напону у  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  комплексним анјонима чини напон око хелатног азотовог атома, који је везан за угљеников атом на коме се налази етил-супституент и напон у G глицинским прстеновима (*G-girdle*, прстен који се налази у равни са диаминским прстеном). У кристалним структурама испитиваних  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  комплекса уочени су различити начини мостног везивања карбоксилних група за јоне метала, што утиче на формирање 3D, 2D и 1D полимерних структура, наведеним редоследом. У односу на аналогни  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  комплекс, испитивани  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  комплекс показује нешто већу липофилност која се манифестује у приметно мањем броју молекула воде присутних у кристалној решетки. Електронски апсорпциони и  $^1\text{H}$  NMR спектри 1,3-pndta-Cr(III) комплекса су дискутовани у односу на структурно аналогни 1,3-pdta-Cr(III) комплекс познате кристалне структуре. Електронски апсорпциони спектри  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  и  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекса су потпуно идентични, на основу чега се може закључити да етил-супституент у диаминском прстену  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  комплекса не утиче на полагај и облик апсорпционих максимума у његовом спектру. Супротно томе,  $^1\text{H}$  NMR спектар  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  комплекса је сложенији, са широким и слабо разложеним сигнаlima, у односу на одговарајући спектар аналогног  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  комплекса, што је последица

нарушене симетрије 1,3-pndta-Cr(III) комплекса узроковане увођењем етил-супституента у његов диамински прстен, као и могуће присуство стереоизомерних комплексних врста у раствору 1,3-pndta-Cr(III) комплекса.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. J. Radanović, *Coord. Chem. Rev.* **54** (1984) 159
- [2] B. E. Douglas, D. J. Radanović, *Coord. Chem. Rev.* **128** (1993) 139
- [3] J. I. Leeg, *Coord. Chem. Rev.* **25** (1978) 103; K. Igi, M. S. Urdea, J. I. Leeg, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3208 и референце цитиране у овом раду
- [4] H. Ogino, M. Shimura, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech* **4** (1986) 107
- [5] R. A. Bulman, *Structure Bonding (Berlin)*, **67** (1987) 91
- [6] T. Yamamoto, K. Mikata, K. Miyoshi, H. Yoneda, *Inorg. Chim. Acta*, **150** (1988) 237
- [7] (a) T. Mizuta, T. Yamamoto, N. Shibata, K. Miyoshi, *Inorg. Chim. Acta* **169** (1990) 257  
(b) T. Mizuta, J. Wang, K. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66** (1993) 2457
- [8] R. D. Hancock, *Perspectives in Coordination Chemistry*, *Verlag Helvetica Chimica Acta*: Basel, Switzerland, 1992; CH-401
- [9] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., A* **32** (1976) 751
- [10] a) K. Okamoto, K. Kanamori, J. Hidaka, *Acta Crystallogr., C* **46** (1990) 1640  
b) H.P. Bommeli, G. Anderegg, W. Petter, *Z. Kristallogr.* **174** (1986) 23
- [11] R. Nagao, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr., B* **28** (1972) 1852

- [12] R. Herak, G. Srdanov, M. I. Djuran, D. J. Radanović, M. Bruvo, *Inorg. Chim. Acta* **83** (1984) 55
- [13] J. C. Robles, Y. Matsuzaka, S. Inomata, M. Shimoi, W. Mori, H. Ogono, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 13
- [14] J. Wang, G. R. Gao, Zh. H. Zhang, X. D. Zhang, X. Zh. Liu, Y. M. Kong, Y. Li, *Koord. Khim.* **33** (2007) 258
- [15] U. Rychlewska, D. D. Radanović, V. S. Jevtović, D. J. Radanović, *Polyhedron* **19** (2000) 1
- [16] M. Hernandez-Padilla, E. China, S. Dominguez, A. Mederos, M. C. Munoz, F. Lloret, *Polyhedron* **19** (2000) 1175
- [17] D. J. Radanović, T. Ama, H. Kawaguchi, N. S. Drašković, D. M. Ristanović, S. Janićijević, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74** (2001) 701
- [18] D. D. Radanović, U. Rychlewska, M. I. Djuran, B. Waržajtis, N. S. Drašković, M. M. Vasojević, I. M. Hodžić, D. J. Radanović, *Polyhedron* **22** (2003) 2745
- [19] D. D. Radanović, U. Rychlewska, M. I. Djuran, B. Waržajtis, N. S. Drašković, D. M. Gurešić, *Polyhedron* **23** (2004) 2183
- [20] U. Rychlewska, D. M. Gurešić, B. Waržajtis, D. D. Radanović, M. I. Djuran, *Polyhedron* **24** (2005) 2009
- [21] U. Rychlewska, B. Waržajtis, D. Cvetić, D. D. Radanović, D. M. Gurešić, M. I. Djuran, *Polyhedron* **26** (2007) 1717
- [22] R. Meier, J. Maigut, B. Kallies, N. Lehnert, F. Paulat, F. W. Heinemann, G. Zahn, M. P. Feth, H. Krautscheid, R. van Eldik, *Chem. Commun.* (2007) 3960
- [23] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **8** (1992) 1 и 31
- [24] H. A. Weakliem, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 549; K. Okamoto, T. Tsukihara, J. Hidaka, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 3534
- [25] L. Sacconi, *J. Chem. Soc. A* (1970) 248; R. L. Carlin, *Transition Metal Chem.* **1** (1965) 1
- [26] L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1004

- [27] N. S. Drašković, M. I. Djuran, M. S. Cvijović, D. D. Radanović, V. Jevtović, *Transition Metal Chem.* **29** (2004) 874
- [28] E. F. K. McCandlish, T. K. Michael, A. J. Neal, E. C. Lingafelter, N. J. Rose, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1383
- [29] D. J. Radanović, S. Ianelli, G. Pelosi, Z. D. Matović, S. Tasić – Stojanović, B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* **278** (1998) 66
- [30] Z. D. Matović, S. Ianelli, G. Pelosi, S. K. Janičijević, V. M. Ristanović, G. Ponticelli, D. J. Radanović, *Polyhedron* **21** (2002) 2667
- [31] B. V. Prelesnik, D. D. Radanović, P. T. Djurdjević, Z. D. Tomić, D. J. Radanović, D. S. Veselinović, *Polyhedron* **15** (1996) 3761
- [32] D. J. Radanović, B. V. Prelesnik, D. D. Radanović, Z. D. Matović, B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* **262** (1997) 203
- [33] (a) D. H. Busch, J.C. Bailar, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 4574; **78** (1956) 716;  
(b) R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (1963) 4271
- [34] M. L. Morris, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5178
- [35] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963
- [36] K. Nakamoto, Y. Morimoto, A. E. Marteel, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4528
- [37] M. B. Čelap, S. R. Niketić, T. J. Janjić, V. N. Nikolić, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 2063
- [38] K. Swaminathan, D. H. Busch, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20** (1961) 159
- [39] R. E. Sievers, J. C. Bailar, Jr., *Inorg. Chem.* **1** (1962) 174
- [40] J. A. Neal, N. J. Rose, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 2405
- [41] J. A. Neal, N.J. Rose, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1226
- [42] D. J. Radanović, B. E. Douglas, *J. Coord. Chem.* **4** (1975) 191
- [43] K. D. Gailey, D. J. Radanović, M. I. Djuran, B. E. Douglas, *J. Coord. Chem.* **8** (1978) 161
- [44] D. J. Radanović, M. I. Djuran, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4239

- [45] D. J. Radanović, M. I. Djuran, M. M. Djorović, B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* **146** (1988) 199
- [46] D. J. Radanović, M. I. Djuran, M. D. Dimitrijević, B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* **186** (1991) 13
- [47] D. J. Radanović, V. Č. Matović, Z. D. Matović, L. P. Battaglia, G. Pelizzi, G. Ponticelli, *Inorg. Chim. Acta* **237** (1995) 151
- [48] D. J. Radanović, V. D. Miletić, T. Ama, H. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 1605
- [49] C. A. Chang, B. E. Douglas, *J. Coord. Chem.* **9** (1979) 93
- [50] De-Wu Sun, Qi Zhang, Hong-Ju Zhai, *Acta Crystallogr., E* **62** (2006) m2770
- [51] U. Rychlewska, B. Warzajtis, M. I. Djuran, D. D. Radanović, M. Dj. Dimitrijević, S. Rajković, *Acta Crystallogr., C* **64** (2008) m 217
- [52] R. A. D. Wentworth, T. S. Piper, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 709
- [53] D. J. Radanović, M. I. Djuran, K. D. Gailey, B. E. Douglas, *J. Coord. Chem.* **11** (1982) 247
- [54] J. A. Weyh, R. E. Hamm, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 2431
- [55] C. W. Van Saun, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 1145; H. Ogino, M. Takahashi, N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970) 424
- [56] J. B. Terrill, C. N. Reilley, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1988
- [57] J. I. Legg, D. W. Cooke, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1576; *ibid.* **5** (1966) 594
- [58] J. L. Sudmeier, G. Occupati, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 2524
- [59] R. J. Day, C. N. Reilley, *Anal.chem.* **36** (1964) 1073; *ibid.* **37** (1965) 1326
- [60] D. W. Cooke, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1411
- [61] G. L. Blackmer, R. E. Hamm, J. I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6632
- [62] B. B. Smith, R. H. Betts, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7749
- [63] B. B. Smith, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 922, 2020
- [64] J. L. Sudmeier, A. J. Senzel, G. L. Balckmer, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 90
- [65] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Kb Acta Crystalogr., B* **25** (1969) 925

- [66] M. Parvez, C. Maricondi, D. J. Radanović, M. I. Djuran, B. E. Douglas, *Inorg. Chem. Acta* **182** (1991) 177
- [67] a) M. D. Lind, M. J. Hamor, T. A. Hamor, J. L. Hoard, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 34; b) N. V. Novozhilova, T. N. Polynova, M. A. Porai-Koshits, N. I. Pechurova, L. I. Martynenko, A. Khadi, *Zh. Strukt. Khim.* **14** (1973) 745; c) Y. Kushi, K. Morimasa, K. Yoshitsugu, H. Yoneda, 35<sup>th</sup> *Symp. Coordination Chemistry*, Hiroshima, Japan, (1985), Abstract 2B01; d) C. H. L. Kennard, *Inorg. Chim. Acta* **1** (1967) 347; e) T. Mizuta, T. Yamamoto, K. Miyoshi, Y. Kushi, *Inorg. Chim. Acta* **175** (1990) 121
- [68] D. J. Radanović, S. R. Trifunović, M. S. Cvijović, C. Maricondi, B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* **196** (1992) 161
- [69] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., B* **58** (2002) 389
- [70] CrysAlis CCD Software, Version 1.171, Oxford Diffraction, Oxfordshire, England, 2000
- [71] Oxford Diffraction, CrysAlisCCD and CrysAlisRED software, Version 1.171, Oxfordshire (England), 2007
- [72] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., A* **64** (2008) 112
- [73] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., A* **39** (1983) 876
- [74] Siemens, Stereochemical Workstation Operation Manual, Release 3.4. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA, 1989
- [75] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., A* **46** (1990) 467
- [76] CrysAlis PRO, Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011
- [77] Z. D. Matović, A. Meetsma, V. D. Miletić, P. J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 2420
- [78] Porai-Koshits, *J. Struct. Chem.* **21** (1980) 369
- [79] E. Coronado, M. Drillon, A. Fuertes, D. Beltran, A. Mosset, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 900
- [80] M.V. Leont'eva, A.Ya. Fridman, N.M. Dyatlova, V.M. Agre, T.F. Sysoeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **32** (1987) 2494



- [81] X. Solans, M. Font-Altaba, J. Oliva, J. Herrera, *Acta Crystallogr., C* **39** (1983) 435
- [82] I. N. Polyakova, V. S. Sergienko, A. L. Poznyak, L. V. Stopolyanskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **44** (1999) 1454
- [83] E. Passer, J. G. White, K. L. Cheng, *Inorg. Chim. Acta* **24** (1977) 13
- [84] X. Solans, S. Gali, M. Font-Altaba, J. Oliva, J. Herrera, *Afinidad* **45** (1988) 243
- [85] X. Solans, M. Font-Altaba, J. Oliva, J. Herrera, *Acta Crystallogr., C* **41** (1985) 1020
- [86] A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, A. L. Poznyak, V. S. Sergienko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **47** (2002) 43
- [87] G. G. Sadikov, A. S. Antsyshkina, V. S. Sergienko, A. L. Poznyak, *Russ. J. Inorg. Chem.* **47** (2002) 54
- [88] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., B* **58** (2002) 380
- [89] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **33** (1980) 227
- [90] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1354
- [91] F. Mizukami, H. Ito, J. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 3051 и референце цитиране у овом раду
- [92] S. Kaizaki, H. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 3562
- [93] C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 1362; *ibid* **10** (1956) 887
- [94] N. J. Rose, C. A. Root, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1431
- [95] W. C. E. Higginson, S. C. Nyburg, J. S. Wood, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 463
- [96] O. Bostrup, C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1223
- [97] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349
- [98] S. Kaizaki, M. Byakuno, M. Hayashi, J. I. Legg, K. Umakoshi, S. Ooi, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2395
- [99] S. Kaizaki, H. Mizu-uchi, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2732
- [100] D. J. Radanović, N. Sakagami, V. M. Ristanović, S. Kaizaki, *Inorg. Chim. Acta* **292** (1999) 16
- [101] D. J. Radanović, V. M. Ristanović, B. Stojčeva-Radovanović, A. D. Todorovska, N. Sakagami, A. Iino, S. Kaizaki, *Transition Met. Chem.* **24** (1999) 403

[102] J. Maigut, R. Meier, A. Zahl, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 5702

[103] K. E. Schwarzhan, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **9** (1970) 946

## БИОГРАФИЈА



Ивана М. Станојевић је рођена 02. 02. 1985. године у Крушевцу од оца Милана и мајке Радмиле. Основну школу и средњу Медицинску школу, фармацеутски смер, завршила је у Крушевцу. На Природно-математички факултет у Крагујевцу, група Хемија, смер истраживање и развој, уписала се 2004/05. године, где је и дипломирала, септембра 2009. године, са просечном оценом 8,62. Докторске студије, смер Неорганска хемија, уписала је на Природно-математичком факултету у Крагујевцу, школске 2009/10. године. Бави се истраживачким радом у области неорганске и координационе хемије који се односи на синтезу, спектралну и рендгенско-структурну карактеризацију неорганских комплексних једињења која садрже различите јоне прелазних метала, као што су кобалт, хром, бакар, никал, кадмијум и др. У јуну 2011. године примљена је у радни однос на Природно-математичком факултету у Крагујевцу, као истраживач-приправник, а августа 2012. године је изабрана у звање истраживач-сарадник за рад на пројектима које финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (Пројекат бр. 172036).

## Списак радова и саопштења Иване М. Станојевић

### 1. Научни радови објављени у међународним научним часописима који су у оквиру теме за докторску дисертацију

#### 1.1. U. Rychlewska, B. Warżajtis, D. D. Radanović, N. S. Drašković, I. M. Stanojević and M. I. Djuran

Structural diversification of the coordination mode of divalent metals with 1,3-propanediaminetetraacetate (1,3-pdta): The missing crystal structure of the s-block metal complex  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$

*Polyhedron*, **30** (2011) 983-989.

**M21**

#### 1.2. N. S. Drašković, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warżajtis, I. M. Stanojević and M. I. Djuran

Synthesis and spectral characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with the hexadentate ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand and its pentadentate derivative: Stereospecific formation and crystal structure of  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

*Polyhedron*, **43** (2012) 185-193.

**M22**

#### 1.3. B. Warżajtis, U. Rychlewska, D. D. Radanović, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, N. S. Radulović and M. I. Djuran

Carboxylato-bridged polymeric complexes of chromium(III) with the hexadentate ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand carrying different counter ions. Stereospecific formation and crystal structures of  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

*Polyhedron*, **67** (2014) 270-278.

**M22**

**2. Саопштења на националним научним скуповима штампана у изводу**

**2.1. D. M. Gurešić, I. M. Stanojević, N. S. Drašković and M. I. Djuran**

Syntheses and characterisation of copper(II) complexes with 1,3- pentanediaminetetraacetate ligand

*XLVIII savetovanje srpskog hemijskog društva , Novi Sad, Serbia, April 17-18, 2010, NH- 01.*

**M64**

**2. 2. I. M. Stanojević, N. S. Drašković, U. Rychlewska, D. D. Radanović, M. I. Djuran**

Syntheses and characterisation of nickel (II) complexes with 1,3- pentanediamine-*N,N,N',N'*- tetraacetate ligand

*XLIX savetovanje srpskog hemijskog društva , Kragujevac, Serbia, May 13-14, 2011, NH-10.*

**M64**

# **ПРИЛОГ 1**

**Табела III.** Вредности параметара за водоничне везе у  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  комплексу

$D\text{---}H\cdots A$	$D\text{---}H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D\text{---}H\cdots A$ (°)
O1W—H1W $\cdots$ O7W <sup>i</sup>	0,85	1,91	2,739 (2)	166
O1W—H2W $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	0,85	1,90	2,748 (2)	177
O2W—H3W $\cdots$ O10W <sup>i</sup>	0,85	1,99	2,834 (3)	170
O2W—H4W $\cdots$ O8W	0,85	1,94	2,767 (2)	164
O3W—H5W $\cdots$ O8 <sup>ii</sup>	0,85	1,86	2,693 (2)	167
O3W—H6W $\cdots$ O4	0,85	2,01	2,850 (2)	172
O4W—H7W $\cdots$ O9W <sup>iii</sup>	0,85	1,94	2,776 (3)	167
O4W—H8W $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,85	2,00	2,821 (2)	161
O5W—H9W $\cdots$ O2 <sup>iv</sup>	0,85	1,90	2,753 (2)	176
O5W—H10W $\cdots$ O7 <sup>ii</sup>	0,85	1,94	2,774 (2)	167
O6W—H11W $\cdots$ O7W <sup>ii</sup>	0,85	1,89	2,723 (2)	166
O6W—H12W $\cdots$ O7 <sup>ii</sup>	0,85	2,42	3,101 (2)	138
O7W—H13W $\cdots$ O2 <sup>v</sup>	0,85	1,92	2,767 (2)	172
O7W—H14W $\cdots$ O8 <sup>ii</sup>	0,85	1,85	2,697 (2)	177
O8W—H15W $\cdots$ O6 <sup>vi</sup>	0,85	1,85	2,698 (2)	173
O8W—H16W $\cdots$ O4	0,85	1,97	2,817 (2)	176
O9W—H17W $\cdots$ O8W	0,85	2,07	2,852 (3)	152
O9W—H18W $\cdots$ O5 <sup>vi</sup>	0,85	1,90	2,726 (2)	164
O10W—H19W $\cdots$ O9W <sup>vi</sup>	0,85	1,92	2,764 (3)	171
O10W—H20W $\cdots$ O4	0,85	2,37	3,184 (3)	162

Симетријски кодови(s): (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (iii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (iv)  $x-1, y-1, z$ ; (v)  $-x+2, -y+1, -z$ ; (vi)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

## **ПРИЛОГ 2**





# Structural diversification of the coordination mode of divalent metals with 1,3-propanediaminetetraacetate (1,3-pdta): The missing crystal structure of the s-block metal complex $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Urszula Rychlewska<sup>a,\*</sup>, Beata Warżajtis<sup>a</sup>, Dušanka D. Radanović<sup>b,\*</sup>, Nenad S. Drašković<sup>c</sup>, Ivana M. Stanojević<sup>c</sup>, Miloš I. Djuran<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, P.O. Box 815, 11001 Belgrade, Serbia

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, R. Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 30 September 2010

Accepted 28 December 2010

Available online 9 January 2011

### Keywords:

M(II)–1,3-pdta complexes

Sr(II) ion

Synthesis

X-ray characterization

## ABSTRACT

This paper reports the synthesis and X-ray characteristics of the missing homonuclear s-block metal complex  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . In the title compound, the hexadentate 1,3-propanediaminetetraacetate (1,3-pdta) ligand joins to two Sr(II) centers via the diamine chain. Moreover, each Sr(II) is bridged through two carboxylate O atoms and a water molecule to two neighboring Sr(II) ions. The coordination sphere around each Sr(II) ion consists of one diamine nitrogen, four carboxylate oxygens and four water molecules. Comparison with the previously reported M(II)–1,3-pdta complexes reveals that increasing of the ion size results in the incorporation of water molecules into its first coordination sphere and consequent increase of the coordination number (C.N.) from six to seven or eight, while keeping the hexadentate coordination mode of the ligand. Further increase of the metal ion size leads to the loss of the chelating properties of the diamine and formation of a bis-tridentate complex. Associated with it is the change in the binding mode of the carboxylate groups. This forms the basis for classification of divalent metal 1,3-pdta complexes into five distinct structural classes. Additionally, in the present study X-ray powder diffraction and IR spectroscopy were used to distinguish the different structural types of M(II)–1,3-pdta complexes, including  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  which has been used for their preparation.

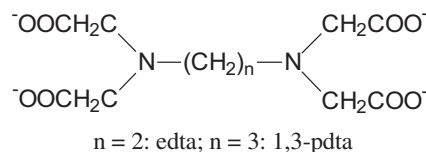
© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The structural preferences of metal(II) complexes with the hexadentate 1,3-pdta ligand (1,3-pdta is the 1,3-propanediaminetetraacetate ion), which with respect to edta has a longer diamine chain, have been considered in terms of the central metal ion size, d-electron configuration and the type of compensation cation [1–8]. For the homonuclear  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5],  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5],  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4] and  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6], and the heteronuclear  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [3],  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1],  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2],  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4],  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6],  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6,7],  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7] and  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7] complexes with divalent metal ions three distinct structural types have been evidenced.

\* Corresponding authors. Tel.: +48 61 8291 268; fax: +48 61 865 8008 (U. Rychlewska), tel./fax: +381 11 636 061 (D.D. Radanović).

E-mail addresses: [urszular@amu.edu.pl](mailto:urszular@amu.edu.pl) (U. Rychlewska), [radanovic@chem.bg.ac.rs](mailto:radanovic@chem.bg.ac.rs) (D.D. Radanović).



The M(II) ions [M(II) = Ni(II), Mg(II), Cu(II), Zn(II) and Co(II)] of the ionic radius  $r(\text{M})$  [9] from 0.830 to 0.885 Å form with the 1,3-pdta ligand a series of isostructural crystals containing octahedral complexes (homonuclear and heteronuclear) of the general formula  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (type I) [1–6]. Meanwhile, somewhat larger metal ions such as Mn(II) [ $r(\text{M}) = 0.970$  Å] and Cd(II) [ $r(\text{M}) = 1.090$  Å] form with this ligand another series of isostructural crystals built of complexes of pentagonal-bipyramidal geometry of the general formula  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (type II) [6,7]. The Mn(II) ion is well suited for the geometrical requirements of both structural types (I and II), as evidenced in the crystal structures of  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7] and  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7]. Consequently, the ionic radius of 0.97 Å (radius of the high-spin Mn(II) ion [9]) was considered to be the “critical” radius for determining the C.N. of

M(II)–1,3-pdta complexes. The Ca(II) ion [ $r(M) = 1.140 \text{ \AA}$ ] [9] forms with 1,3-pdta a homonuclear complex [5] of the formula  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (structural type III) in which the Ca(II) ion, coordinated with 1,3-pdta and two symmetry related water molecules, forms an irregular square-antiprismatic structure. The crystals of this complex are composed of 1D polymeric chains of carboxylate-bridged coordination complexes. This contrasts with the crystal packing of complexes of type I and II, where distinct cation/anion complex species either alternate (type I) or are separated into alternating cationic and anionic layers (type II). Here, we report the synthesis and the X-ray characterization of the s-block metal complex  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ , which represents a new structural type (IV). Besides single-crystal X-ray diffraction, X-ray powder diffraction and IR spectroscopy were used for distinguishing different structural types of  $\text{M}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})]$  complexes, including  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , which has been used for their preparation, but does not form crystals suitable for single crystal X-ray analysis [1,10].

## 2. Experimental

### 2.1. Compounds preparation

All commercially obtained reagent-grade chemicals were used without further purification. The preparation of barium (1,3-propylenediaminetetraacetato)barium(II) dihydrate,  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , has been reported elsewhere [1,10].

#### 2.1.1. Preparation of $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

The  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  complex was prepared by modification of a method previously used in our laboratory for the preparation of a series of M(II)–1,3-pdta complexes of the general formulas  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  (M(II) = Cu [1], Ni [3], Co [4], Mg [5], Zn [6], Mn [7]; C.N. = 6),  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (M(II) = Cd [6] and Mn [7]; C.N. = 7) and  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (M(II) = Ca [5]; C.N. = 8). To the warm suspension of  $\text{SrSO}_4$  (1.83 g; 10 mmol) in 1800 cm<sup>3</sup> of water, solid  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3.07 g, 5 mmol) was added and the reaction was stirred with heating for 12 h at 80–90 °C. During this time the volume of the mixture was reduced to ca. 1200 cm<sup>3</sup>. The mixture was allowed to cool to room temperature and precipitated barium sulfate was filtered out. The filtrate containing the  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  complex was concentrated to a volume of 250 cm<sup>3</sup> and then it was left to stand at room temperature for several days. The colorless light crystals of  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  were filtered off, washed with ethanol and air-dried. The remaining filtrate was then evaporated to a volume of 70 cm<sup>3</sup> and an additional amount of the corresponding  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  complex crystallized after standing at room temperature for two days. Yield: 1.85 g (~61%). Anal. Calc. for  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{Sr}_2$  (FW = 603.59): C, 21.89; H, 4.67; N, 4.64. Found: C, 21.74; H, 4.77; N, 4.54%.

### 2.2. Physical measurements

The IR spectra were recorded on a Perkin–Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer using the KBr pellet technique. Elemental microanalyses for carbon, hydrogen and nitrogen were done at the Faculty of Chemistry, University of Belgrade.

### 2.3. X-ray crystallography

#### 2.3.1. Powder diffractometry

The powder diffraction pattern for  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  has been registered on a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Lynx-Eye detector using monochromated Cu K $\alpha$  radiation.

**Table 1**

X-ray experimental details for  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
<i>Crystal data</i>	
Chemical formula	$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{Sr}_2$
$M_r$	603.59
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
Temperature (K)	295
$a$ (Å)	11.9828 (4)
$b$ (Å)	13.6346 (6)
$c$ (Å)	13.7671 (5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2249.28 (15)
$Z$	4
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4.81
Crystal size (mm)	0.10 × 0.05 × 0.05
<i>Data collection</i>	
Diffractometer	Xcalibur, Eos diffractometer
Absorption correction	Multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.969, 1.000
Number of measured [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	16070
Number of independent reflections	3961
[ $I > 2\sigma(I)$ ]	
Number of observed reflections [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3149
$R_{\text{int}}$	0.039
<i>Refinement</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.048, 0.136, 1.00
Number of reflections	3961
Number of parameters	272
Number of restraints	0
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta_{\text{max}}, \Delta_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.98, -0.62
Flack parameter	0.27 (2)

Powder patterns for  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5] (type I),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6,7] (type II),  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [5] (type III), and  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  [this work] (type IV) complexes of known X-ray crystal structures were calculated using the MERCURY program [11].

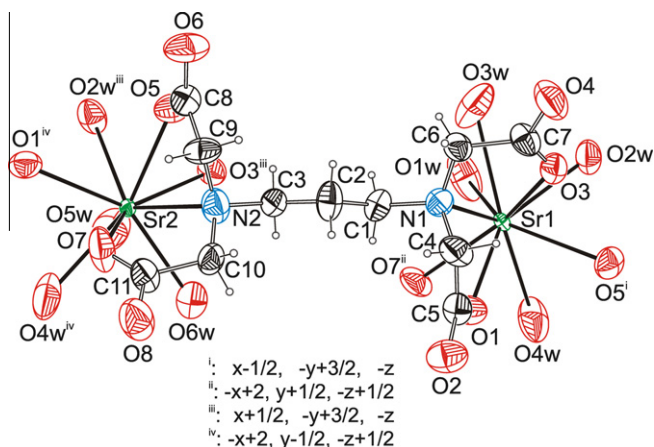
#### 2.3.2. Single crystal structure analysis

Single crystals of the  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  complex, suitable for X-ray diffraction, were obtained from a water solution. The intensity data were collected with a KM4CCD kappa-geometry diffractometer equipped with graphite monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) at 295 K. The intensity data were corrected for Lp effects as well as absorption [12]. The structures were solved by direct methods using SHELXS86 [13] and refined by least-squares techniques with SHELXL97 [13]. Anisotropic displacement parameters were employed for non-hydrogen atoms. The positions of the hydrogen atoms were calculated at standardized distances of 0.97 Å and were refined using a riding model with isotropic temperature factors 20% higher than the isotropic equivalent for the atom to which the H-atom was bonded. Water hydrogen atoms have not been located. The structure has been refined as an inversion twin with the minor component fraction of 0.27(2) [14]. MERCURY [11] and SIEMENS computer graphics program [15] were used to prepare the drawings. Details of the X-ray analysis and crystal data are collected in Table 1.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Single crystal X-ray results

The ORTEP diagram of the  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  complex is presented in Fig. 1, while selected geometrical parameters are listed in Table 2. In the investigated crystal structure the hexaden-



**Fig. 1.** Perspective view of the binuclear unit of the Sr(II)-1,3-pdta complex and the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids have been drawn at the 40% probability level.

tate 1,3-pdta ligand acts as bis-tridentate. Both Sr cations display C.N. nine and adopt approximately a  $D_{3h}$  face-capped trigonal prismatic arrangement, shown in Fig. 1. Each Sr cation is surrounded by one nitrogen and four oxygen atoms belonging to the carboxylate groups, and four water molecules. Altogether there are seven water molecules in the asymmetric unit, six coordinated and one uncoordinated. Of the six coordinated water molecules, two (i.e. O2W and O4W) act as bridging ligands.

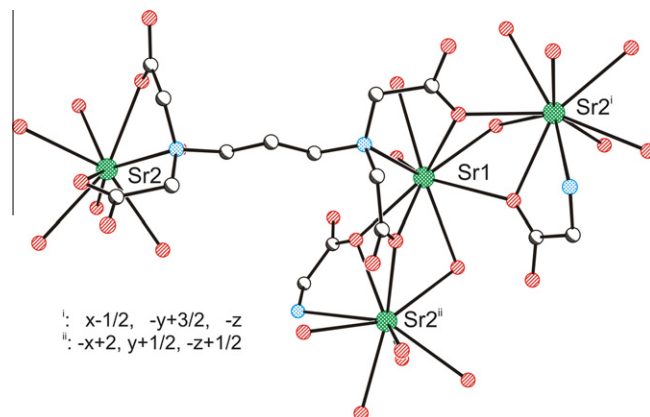
Each Sr(II) cation is triply bridged to two other Sr(II) cations (Fig. 2). The triple bridging is achieved via one water molecule and two oxygens, each belonging to different carboxylate groups. One such bridge utilizes O2W, O3 and O5 oxygens, the other O4W, O1 and O7 oxygens. The distances between the triply bridged Sr cations amount to 4.300(1) and 4.262(1) Å, while the distance between two Sr cations connected by the diamine chain is equal to 9.113(1) Å. Following the standard notation used by Porai-Koshits [16] for bridging carboxylates, all four carboxylates can be classified as possessing the 2-sa purely bridging function. Noteworthy, in the crystal structures of type I and II, all four carboxylate groups display monodentate non-bridging coordination to the metal ion [1–7], while in  $\{[Ca(H_2O)_3Ca(1,3-pdta)(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$  crystals the carboxylate ligands are not equivalent; two act as monodentate and the remaining two as chelating polydentate with coordination capacities of 3 and 4 [5]. The increase of the denticity of the carboxylate groups might be connected with an increase of the metal ion size in both the anionic and the cationic part of the complex salt.

The investigated crystal displays  $P2_12_12_1$  symmetry, characteristic for chiral crystals, but it has been refined as a racemic twin. The SHELXL program suggested the presence of approximately 27% of the other enantiomer in the crystal lattice. The molecules form a 3D MOF (Metal Organic Framework). Water molecules are in-

**Table 2**  
Selected geometrical parameters (Å) for  $[Sr_2(1,3-pdta)(H_2O)_6] \cdot H_2O$ .

Sr1–O1	2.718 (8)	Sr2–O2W <sup>iii</sup>	2.843 (9)
Sr1–O3	2.789 (9)	Sr2–O5W	2.874 (17)
Sr1–O1W	2.801 (12)	Sr2–N2	2.959 (11)
Sr1–O5 <sup>i</sup>	2.812 (8)	Sr2–O7	2.836 (10)
Sr1–O2W	2.826 (9)	Sr2–O4W <sup>iv</sup>	2.829 (14)
Sr1–O7 <sup>ii</sup>	2.855 (9)	Sr2–O6W	2.785 (11)
Sr1–O4W	2.912 (13)	Sr2–O1 <sup>iv</sup>	2.756 (9)
Sr1–O3W	2.944 (14)	Sr2–O3 <sup>iii</sup>	2.740 (9)
Sr1–N1	3.003 (11)	Sr2–O5	2.709 (10)

Symmetry code(s): (i)  $x-1/2, -y+3/2, -z$ ; (ii)  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x+1/2, -y+3/2, -z$ ; (iv)  $-x+2, y-1/2, -z+1/2$ .

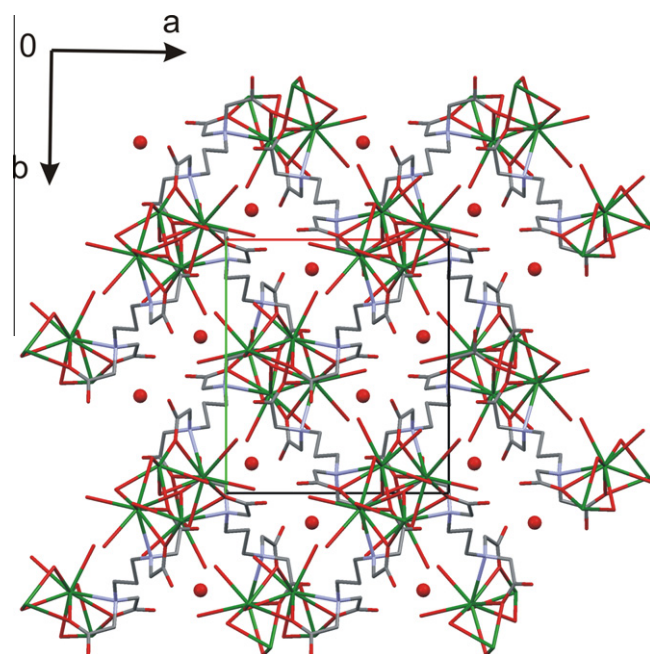


**Fig. 2.** Bridging of the neighbouring Sr(II) centers. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

**Table 3**  
Hydrogen-bond parameters for  $[Sr_2(1,3-pdta)(H_2O)_6] \cdot H_2O$ .

D...A (Å)	Symmetry operations on A
O1W...O8	$2-x, 0.5+y, 0.5-z$
O1W...O4	$2-x, 0.5+y, -0.5-z$
O2W...O2	$1.5-x, 2-y, -0.5+z$
O2W...O7W	
O3W...O2	$0.5+x, 1.5-y, -z$
O3W...O1W	
O4W...O6	$-0.5+x, 1.5-y, -z$
O5W...O3	$0.5+x, 1.5-y, -z$
O5W...O2W	$0.5+x, 1.5-y, -z$
O6W...O4	$0.5+x, 1.5-y, -z$
O6W...O6	$2-x, 0.5+y, 0.5-z$
O6W...O7W	$x, y, 1+z$
O7W...O8	$0.5+x, 1.5-y, -z$

involved in strong hydrogen bonds with the carboxylate groups. Table 3 lists the shortest O...O contacts. Coordinated water



**Fig. 3.** Water channels and 3D MOF seen in the crystal structure of  $[Sr_2(1,3-pdta)(H_2O)_6] \cdot H_2O$ . Uncoordinated water molecules are represented as spheres.

molecules form hydrogen bonds with one (O4W), two (O1W, O2W, O3W and O5W) or three oxygen atoms (O6W). The water molecule not involved in a metal bond (O7W) is situated in channels running along the *c*-direction (Fig. 3) and is linked to O8, O2W and O6W.

### 3.2. Geometrical preferences of $M^{II}[M^{II}(1,3\text{-pdta})]$ complexes in relation to the analogous edta complexes

The correlation between the structure of the complex, ligand functionality and the strain about the chelating N atoms has been considered for a series of  $M^{II}[M^{II}(1,3\text{-pdta})]$  complexes [1–7] (Table 4) and compared with those of the corresponding  $M^{II}[M^{II}(\text{edta})]$  complexes [18–27]. We have classified these complexes into the same structural type on the basis of their ability to form isostructural crystals. The analogous structural types from the two series (1,3-pdta vs. edta) contain complexes that are of the same molecular geometry, but might differ in their crystal packing. Despite that, crystals assigned to 1,3-pdta-type II and edta-type IIa are also isostructural. Inspection of Table 4 reveals that the C.N. of M(II)–1,3-pdta complexes increases with increasing size of the central metal ion and that the hexadentate coordination mode of 1,3-pdta is present prior to C.N. 9, where it changes to bis-tridentate.

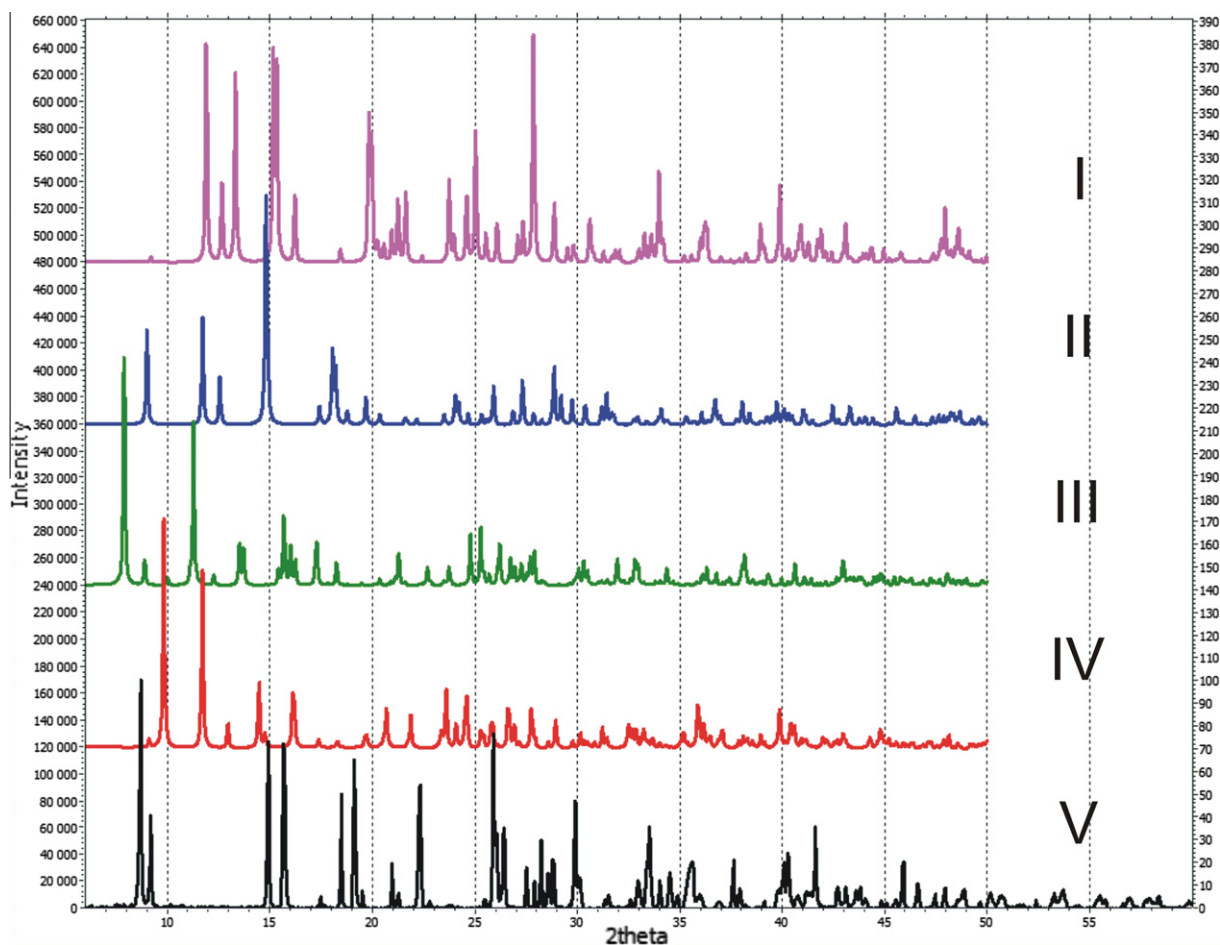
One of the measures of the strain associated with the ligand chelation is the  $\Sigma\Delta(N)$  value, defined as the sum of the absolute values of the deviations from  $109.5^\circ$  of the six bond angles made by the chelate nitrogen atoms. A mean  $\Sigma\Delta(N)$  value for the two ligand nitrogens is reported in Table 4 for all the complexes in question. It follows from this table that the octahedral 1,3-pdta-type I complexes [1–7] show significantly lower strain about the chelating N atoms than the corresponding complexes of the edta-type I [18–22], as evidenced by the calculated  $\Sigma\Delta(N)$  values of  $11\text{--}13^\circ$  vs.  $17\text{--}23^\circ$ , respectively. However, the M(II)–edta system is released from strain about the N atoms when the C.N. of the system is increased to 7 or 8. Consequently, the strain formed about the chelating N atoms in the M(II)–edta complexes of C.N. 7 or 8 (types II and III, respectively) becomes comparable to that in 1,3-pdta-type I complexes. This behavior of the M(II)–edta series is contrasted with that of the M(II)–1,3-pdta series. In the latter series an increase of the C.N. from 6 to 7 or 8 generates additional strain about the N atoms. The calculated  $\Sigma\Delta(N)$  value of  $28^\circ$  for  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [5] (1,3-pdta-type III complex of C.N. 8) indicates that it contains N atoms with the most highly strained bonds. On the other hand, the  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (1,3-pdta-type IV) complex, in which the 1,3-pdta ligand acts as bis-tridentate, shows a significantly lower  $\Sigma\Delta(N)$  value than the  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complex ( $19^\circ$  vs.  $28^\circ$ ).

**Table 4**  
Coordination geometry, ligand functionality and strain about the N atoms in selected 1,3-pdta and edta metal complexes.

Complexes	$r(M^I)$ (Å) <sup>a</sup>	C.N.	Geometry	Coordination mode of ligand	Space group	$\Sigma\Delta(N)$ (°)	Ref.
Counter cation/central metal ion; CSD REFCODE [17]							
M(II)–1,3-pdta							
1,3-pdta-type I: $[\text{M}^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{II}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$							
Mg/Ni; OCEQIW	0.830	6	Octahedral	Hexadentate	<i>Pnna</i>	11	[3]
Mg/Mg; JAMQAQ	0.860					13	[5]
Mg/Cu; KEQRAZ	0.870					13	[1]
Mn/Cu; QILFEW						13	[2]
Mg/Zn <sup>b</sup> ; DAWVED	0.880					13	[6]
Zn/Zn <sup>b</sup> ; DAWVIH						13	
Mg/Co <sup>b</sup> ; IMAFOR	0.885					11	[4]
Co/Co <sup>b</sup> ; IMAFIL						11	
Mg/Mg <sub>0.5</sub> –Mn <sub>0.5</sub> ; YIGCOH	0.860; 0.970					13	[7]
1,3-pdta-type II: $[\text{M}^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{II}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$							
Mg/Mn <sup>b</sup> ; YIBROR	0.970	7	PB	Hexadentate	<i>Pbcn</i>	20	[7]
Mg/Cd <sup>b</sup> ; DAWVON01	1.090					16	[7]
1,3-pdta-type III: $\{[\text{M}^{II}(\text{H}_2\text{O})_3\text{M}^{II}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$							
Ca/Ca <sup>b</sup> ; JAMPUJ	1.140	8	Square-antiprismatic	Hexadentate	<i>P1</i>	28	[5]
1,3-pdta-type IV: $\{[\text{M}^{II}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$							
Sr/Sr	1.320	9	Tri-capped trigonal prismatic	Bis-tridentate	<i>P2_12_12_1</i>	19	This work
M(II)–edta							
edta-type I: $\{[\text{M}^{II}(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}^{II}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$							
Ni/Ni; DOPWEK	0.830	6	Octahedral	Hexadentate	<i>Pna2_1</i>	23	[18]
Zn/Ni; GAZVIM						21	[19]
Mn/Cu; BINBAB10	0.870					23	[20]
Mg/Cu; CMGEDT01						23	[21]
Zn/Cu; GAZVEI						19	[19]
Mg/Zn; ZNEDTA12	0.880					22	[20]
Mn/Co; BINBEF10	0.885					17	[20]
Co/Co; COEDTA						21	[22]
edta-type IIa: $[\text{M}^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{II}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$							
Mg/Mg; MGEDTA01	0.860	7	PB	Hexadentate	<i>Pbcn</i>	10	[23]
Mg/Mn; KAVBUE	0.970					12	[24]
edta-type IIb: $\{[\text{M}^{II}(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}^{II}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$							
Mn/Cd; BINBOP10	1.090	7	PB	Hexadentate	<i>P1</i>	11	[25]
edta-type IIIa: $[\text{M}^{II}(\text{Phen})_3][\text{M}^{II}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$							
Ni/Ca; MUJFEC	1.140	8	Square-antiprismatic	Hexadentate	<i>P1</i>	10	[26]
edta-type IIIb: $[\text{M}^{II}(\text{Phen})_3]_2[\text{M}^{II}_2(\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$							
Ni/Ba; MUJFAY	1.490	8	Square-antiprismatic	Hexadentate	<i>P1</i>	10	[27]

<sup>a</sup> Ionic radius for C.N. = 6 [9].

<sup>b</sup> Low-temperature data.



**Fig. 4.** X-ray powder diffraction pattern measured for Ba/Ba-1,3-pdta (type V complex, black) compared with the powder pattern calculated from the crystal structures of Mg/Mg-1,3-pdta (type I complex, pink), Mg/Cd-1,3-pdta (type II complex, navy blue), Ca/Ca-1,3-pdta (type III complex, green) and Sr/Sr-1,3-pdta (type IV complex, red). For ease of comparison the patterns are stacked with identical scales on the abscissa. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

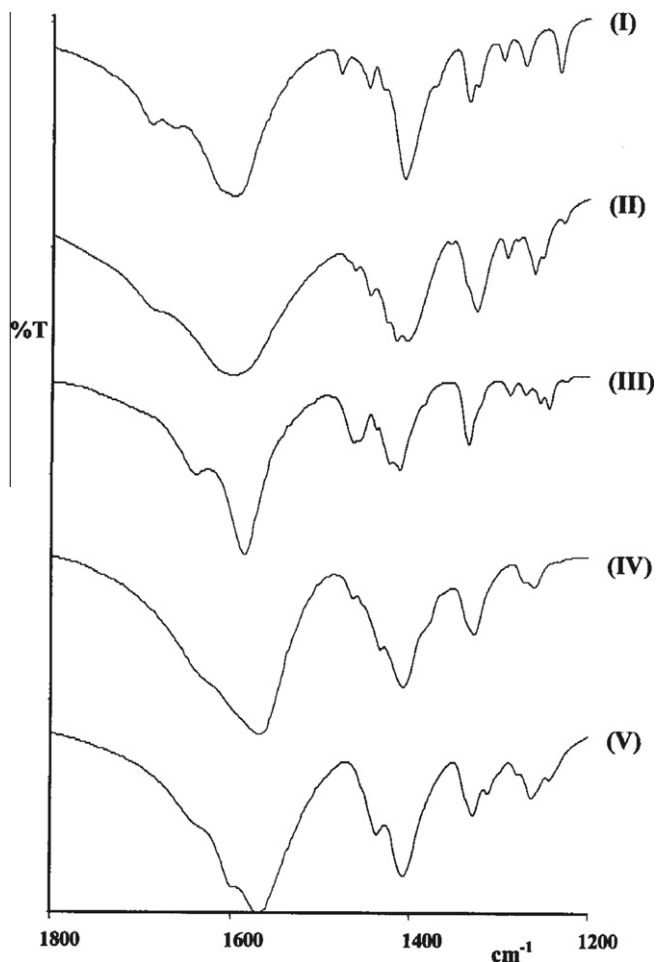
The strain about the chelating N atoms in  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  is similar to that observed in complexes of 1,3-pdta-type II [7] or edta-type I [18–22]. The change in the coordination mode of the 1,3-pdta ligand from hexadentate to bistridentate may result from an attempt to release the high bond-strain about the chelating N atoms that would otherwise appear in the hexadentate M(II)-1,3-pdta system with a large spherically symmetric metal ion possessing a high coordination number.

### 3.3. Comparison of powder patterns

In order to provide the means to readily identify the structural types of M(II)[M'(II)-1,3-pdta] complexes we have simulated the powder diffraction patterns for the fully structurally characterized  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5] (type I),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6,7] (type II),  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [5] (type III) and  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  [this work] (type IV) complexes, and registered the powder diffraction pattern for the  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complex, for which no single crystals suitable for X-ray analysis could be obtained. Fig. 4 compares the measured and calculated powder patterns. The powder patterns of the complexes specified above differ considerably, thus allowing us to unambiguously establish that the  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complex does not belong to any of the structural types characterized by a single crystal X-ray analysis and represents a new, yet unknown, structural type.

### 3.4. Infrared spectra of 1,3-pdta complexes

The portions of the IR spectra ( $1200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ) for  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5] (type I),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6,7] (type II),  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [5] (type III) and  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [this work] (type IV) complexes are shown in Fig. 5. The important IR data in the  $\text{COO}^-$  asymmetric stretching region are given in Table 5. The IR spectra and the corresponding spectroscopic data for the above mentioned 1,3-pdta-M(II) complexes of known crystal structures were compared with those for the  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complex [1,10]. The later complex was used for preparation of all the investigated 1,3-pdta-M(II) complexes, by the reaction with the corresponding inorganic salt. Its crystal structure is still unknown due to difficulties in obtaining crystals suitable for X-ray analysis. The asymmetric carboxylate stretching frequencies of aminopolycarboxylate edta- and 1,3-pdta-type ligands have been used to analyze the environment of this functional group in various metal complexes [28,29]. In general the following have been found: protonated carboxylate,  $>1700\text{ cm}^{-1}$ ; coordinated carboxylate, *ca.*  $1680\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ ; ionic carboxylate,  $<1600\text{ cm}^{-1}$ . As can be seen from Fig. 5 and Table 5, all the investigated 1,3-pdta-M(II) complexes exhibit very strong band(s) in the asymmetric carboxylate stretching frequency region (*ca.*  $1680\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ ) indicating that all the carboxylate groups of the 1,3-pdta ligand in these complexes are coordinated [28a,b,d]. The  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5]



**Fig. 5.** Portions of the infrared spectra of 1,3-pdta-metal complexes: (I)  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (II)  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (III)  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (IV)  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  and (V)  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

(type I) and  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6,7] (type II) complexes with hexadentate coordination of the 1,3-pdta ligand and uniform monodentate coordination of all the carboxylate ligands exhibit at  $1598\text{ cm}^{-1}$  a well separated band. At variance, in the IR spectrum of the  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  complex (type III), the peak splits into two at  $1638$  and  $1585\text{ cm}^{-1}$ , which might be interpreted as an indication of the presence of two different binding modes of the carboxylate groups, as revealed by X-ray

crystallography [5]. One of these bands can be assigned to an asymmetric stretching vibrational mode of the bridging carboxylate chelates and the other can be assigned to an asymmetric stretching vibrational mode of the non-bridging monodentate carboxylate groups [30]. In the IR spectrum of  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  [this work] (complex of type IV), this asymmetric stretching band does not show any tendency for splitting and behaves more like the IR spectra for the types I and II, but it is shifted with respect to these bands ( $1567$  vs.  $1598\text{ cm}^{-1}$ ). The appearance of only one, though slightly broadened, peak is in accordance with the crystal structure where all four carboxylate groups act as one atom bridging (bis-monodentate). The broadening can obviously be explained by the number of carboxylates involved in the same type of binding mode, which may still differ in both the geometry and the involvement in hydrogen bonding. Nearly the same location of the asymmetric carboxylate stretching frequency band is observed for the  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complex. This might suggest a similar carboxylate binding mode as in  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$ . However, this band displays some tendency for splitting on the higher-energy side, which in turn might indicate some diversification of the structural role of the carboxylate groups. Steady shifting of the asymmetric carboxylate frequencies to lower energy (when going from  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  to  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complex) compared to  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (type I) and  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (type II) complexes illustrates, presumably, a steady weakening of the carboxylate C–O bonds, as revealed by X-ray crystallography (Table 5). The IR data for the  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complex and their greater similarity to the IR spectra of  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  than to any other type of  $\text{M}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pdta})]$  complex discussed in this paper, allowed us to speculate that this complex represents a new structural type and that it forms in a crystal an extended metal–organic-framework by depriving the diamine of its chelating function and by utilizing the carboxylate ligands as polydentate bridging chelates.

#### 4. Conclusions

The variation in C.N. of M(II)–1,3-pdta and M(II)–edta systems affects the strain about the chelating N atoms. With increasing the C.N. of the hexadentate M(II)–1,3-pdta system, the strain about the N atoms increases, while the opposite is observed for M(II)–edta complexes. The change of coordination mode of the M(II)–1,3-pdta system from hexadentate to bis-tridentate is a consequence of relatively highly strained bonds about the chelating N atoms that appear in the hexadentate M(II)–1,3-pdta system with a large spherically symmetric metal ion of high coordination number. An increase of the metal ion size is associated with the change in the binding mode of the carboxylate groups.

**Table 5**

Infrared asymmetric carboxylate stretching frequencies for selected 1,3-pdta complexes and structural characteristics of their carboxylate ligands.

Complex	$\nu_{\text{asym COOM}}, \text{cm}^{-1}$	Coordination mode of 1,3-pdta ligand	Structural functions of the four carboxylate anions (notation according to Porai-Koshits [16])	The range and the average values of carboxylate C–O bond lengths (Å)	References
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1598	Hexadentate	Non-bridging monodentate (1-a)	1.239(2)–1.275(2) 1.256(15)	[5]
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cd}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1598	Hexadentate	Non-bridging monodentate (1-a)	1.237(2)–1.266(2) 1.252(12) 1.245(5)–1.270(4) 1.2585(12)	[6] [7]
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1638 & 1585	Hexadentate	2x Non-bridging monodentate (1-a) 2x Bridging and chelating (a-4 <sub>3</sub> -a and 3 <sub>2</sub> -a)	1.259(5)–1.282(6) 1.266(7)	[5]
$[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$	1567	Bis(tridentate)	One atom bridging (bis-monodentate) (2-sa)	1.236(15)–1.309(15) 1.28(2)	[this work]
$\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1569	Unknown	Unknown	Unknown	[1,10]

## Acknowledgements

This work was funded in part by the Ministry of Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Projects No. 172036 and 172055).

## Appendix A. Supplementary data

CCDC 791991 contains the supplementary crystallographic data for  $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## References

- [1] U. Rychlewska, D.D. Radanović, V.S. Jevtović, D.J. Radanović, *Polyhedron* 19 (2000) 1.
- [2] M. Hernandez-Padilla, E. Chinea, S. Dominguez, A. Mederos, M.C. Munoz, F. Lloret, *Polyhedron* 19 (2000) 1175.
- [3] D.J. Radanović, T. Ama, H. Kawaguchi, N.S. Drašković, D.M. Ristanović, S. Janičijević, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 701.
- [4] D.D. Radanović, U. Rychlewska, M.I. Djuran, N.S. Drašković, M.M. Vasojević, I.M. Hodžić, D.J. Radanović, *Polyhedron* 22 (2003) 2745.
- [5] D.D. Radanović, U. Rychlewska, M.I. Djuran, B. Waržajtis, N.S. Drašković, D.M. Gurešić, *Polyhedron* 23 (2004) 2183.
- [6] U. Rychlewska, D.M. Gurešić, B. Waržajtis, D.D. Radanović, M.I. Djuran, *Polyhedron* 24 (2005) 2009.
- [7] U. Rychlewska, B. Waržajtis, D. Cvetić, D.D. Radanović, D.M. Gurešić, M.I. Djuran, *Polyhedron* 26 (2007) 1717.
- [8] U. Rychlewska, B. Waržajtis, M.I. Djuran, D.D. Radanović, M.Dj. Dimitrijević, S. Rajković, *Acta Crystallogr., Sect. C* 64 (2008) 217.
- [9] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* 32 (1976) 751.
- [10] J.A. Weyh, R.E. Hamm, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2431.
- [11] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* 58 (2002) 389.
- [12] OXFORD DIFFRACTION, CRYSLISCCD and CRYSLISRED software, Version 1.171, Oxfordshire, England, 2007.
- [13] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 64 (2008) 112.
- [14] H.D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* 39 (1983) 876.
- [15] SIEMENS, Stereochemical Workstation Operation Manual, Release 3.4. Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1989.
- [16] Porai-Koshits, *J. Struct. Chem.* (1980) 369.
- [17] F.H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* 58 (2002) 380.
- [18] E. Coronado, M. Drillon, A. Fuertes, D. Beltran, A. Mosset, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 900.
- [19] M.V. Leont'eva, A.Ya. Fridman, N.M. Dyatlova, V.M. Agre, T.F. Sysoeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* 32 (1987) 2494.
- [20] X. Solans, M. Font-Altaba, J. Oliva, J. Herrera, *Acta Crystallogr., Sect. C* 39 (1983) 435.
- [21] I.N. Polyakova, V.S. Sergienko, A.L. Poznyak, L.V. Stopolyanskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* 44 (1999) 1454.
- [22] E.F.K. McCandlish, T.K. Michael, J.A. Neal, E.C. Lingafelter, N.J. Rose, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1383.
- [23] E. Passer, J.G. White, K.L. Cheng, *Inorg. Chim. Acta* 24 (1977) 13.
- [24] X. Solans, S. Gali, M. Font-Altaba, J. Oliva, J. Herrera, *Afinidad* 45 (1988) 243.
- [25] X. Solans, M. Font-Altaba, J. Oliva, J. Herrera, *Acta Crystallogr., Sect. C* 41 (1985) 1020.
- [26] A.S. Antsyshkina, G.G. Sadikov, A.L. Poznyak, V.S. Sergienko, *Russ. J. Inorg. Chem.* 47 (2002) 43.
- [27] G.G. Sadikov, A.S. Antsyshkina, V.S. Sergienko, A.L. Poznyak, *Russ. J. Inorg. Chem.* 47 (2002) 54.
- [28] (a) D.H. Busch, J.C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4574;  
(b) M.L. Moris, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5178;  
(c) R.E. Sievers, J.C. Bailar Jr., *Inorg. Chem.* 1 (1962) 174;  
(d) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963.
- [29] (a) J.A. Neal, N.J. Rose, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2405;  
(b) J.A. Neal, N.J. Rose, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1226;  
(c) D.J. Radanović, B.E. Douglas, *J. Coord. Chem.* 4 (1975) 191;  
(d) K.D. Gaily, D.J. Radanović, M.I. Djuran, B.E. Douglas, *J. Coord. Chem.* 8 (1978) 161;  
(e) D.J. Radanović, M.I. Djuran, B.E. Douglas, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4239;  
(f) D.J. Radanović, M.I. Djuran, M.M. Djorović, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 146 (1988) 199;  
(g) D.J. Radanović, M.I. Djuran, M.D. Dimitrijević, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 186 (1991) 13;  
(h) D.J. Radanović, V.Č. Matović, Z.D. Matović, L.P. Battaglia, G. Pelizzi, G. Ponticelli, *Inorg. Chim. Acta* 237 (1995) 151;  
(i) D.J. Radanović, B.V. Prelesnik, D.D. Radanović, Z.D. Matović, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 262 (1997) 203;  
(j) D.J. Radanović, S. Ianelli, G. Pelosi, Z.D. Matović, S. Tasić-Stojanović, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 278 (1998) 66;  
(k) D.D. Radanović, V.D. Miletić, T. Ama, H. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71 (1998) 1605.
- [30] G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227.



# Synthesis and spectral characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with the hexadentate ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand and its pentadentate derivative: Stereospecific formation and crystal structure of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Nenad S. Drašković<sup>a</sup>, Dušanka D. Radanović<sup>b</sup>, Urszula Rychlewska<sup>c,\*</sup>, Beata Warżajtis<sup>c</sup>, Ivana M. Stanojević<sup>a</sup>, Miloš I. Djuran<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, R. Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, P.O. Box 815, 11001 Belgrade, Serbia

<sup>c</sup> Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 17 April 2012

Accepted 10 June 2012

Available online 17 June 2012

### Keywords:

Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,3-pndta

and 1,3-pnd3a ligands

Synthesis

X-ray characterization

Infrared and electronic absorption spectra

## ABSTRACT

Structural variations modulated by ethyl side group have been analyzed for nickel(II) and copper(II) complexes with ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand (1,3-pndta) and its pentadentate derivative ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N'*-triacetate (1,3-pnd3a). X-ray results obtained for the octahedral 1,3-pndta-Ni(II) complex indicate the distinct correlation of the central chirality of the metal with the chirality at the diamine  $\alpha$ -carbon, which leads to the formation of a racemic mixture of  $\Delta\Delta\Delta(R)$  and  $\Lambda\Lambda\Lambda(S)$  enantiomeric anionic complexes, where the *R* and *S* labels designate the absolute configuration at the ligand (ethyl-substituted) stereogenic center. These stereoisomers are those required to maintain an equatorial ethyl group on the central six-membered chelate ring, whose conformation is  $\lambda$  *twist-boat* for the  $\Delta\Delta\Delta$  isomer and  $\delta$  *twist-boat* for the  $\Lambda\Lambda\Lambda$  isomer. Ethyl group discernibly affects the variation of the Ni–N and Ni–O bond lengths compared to the analogous complex lacking the substitution of one of the diastereotopic diamine  $\text{CH}_2$  hydrogens and functions as steric bulkiness which hampers an efficient and of high symmetry packing, observed in the crystals of the parent complex. The infrared and electronic absorption spectra of hexadentate  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**3**), and pentadentate  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**2**) and  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**4**) complexes are presented and discussed in comparison with those of the analogous  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**6**) and  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**7**) complexes of known crystal structures.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

A large number of M(II) complexes with the hexadentate 1,3-pndta (1,3-pndta = 1,3-propanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ion) ligand have been synthesized in recent years and characterized applying X-ray diffraction methods [1–8]. The M(II) complexes with 1,3-pndta have been classified into five distinct structural types:  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pndta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (type I) (M(II), M'(II) = Mg, Cu [1], Mn, Cu [2], Mg, Ni [3], Mg, Co [4], Co, Co [4], Mg, Mg [5], Mg, Zn [6], Zn, Zn [6] and Mg, Mn/Mg [7]),  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pndta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (type II) (M(II), M'(II) = Mg, Cd [6,7] and Mg, Mn [7]),  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pndta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (type III) [5],

$\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pndta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (type IV) [8] and  $\text{Ba}[\text{Ba}(1,3\text{-pndta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (type V) [1,8,9] on the basis of their ability to form isostructural crystals. The 1,3-pndta ligand functions as a hexadentate in the octahedral  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pndta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M(II), M'(II) = Mg, Cu [1], Mn, Cu [2], Mg, Ni [3], Mg, Co [4], Co, Co [4], Mg, Mg [5], Mg, Zn [6], Zn, Zn [6] and Mg, Mn/Mg [7]), pentagonal-bipyramidal  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{\text{II}}(1,3\text{-pndta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M(II), M'(II) = Mg, Cd [6,7] and Mg, Mn [7]) and square-antiprismatic  $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pndta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [5] structures (structural types I, II and III, respectively) whereas in  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pndta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  [8] (type IV) the bis-tridentate coordination mode of 1,3-pndta is observed. The coordination mode of 1,3-pndta in  $\text{Ba}_2(1,3\text{-pndta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (type V) has been postulated as being similar, but not identical, to that of  $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pndta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (type IV) [8].

For a stable octahedral  $[\text{M}(1,3\text{-pndta})]^{n-}$  complex with the ligand hexadentate, the  $\delta$  *twist* conformation of the diamine ring is always accompanied by the  $\Lambda$  configuration at the metal center while the

\* Corresponding authors. Tel.: +48 61 829 1268; fax: +48 61 865 8008 (U. Rychlewska), tel.: +381 34 300 251; fax: +381 34 335 040 (M.I. Djuran).

E-mail addresses: [urszular@amu.edu.pl](mailto:urszular@amu.edu.pl) (U. Rychlewska), [djuran@kg.ac.rs](mailto:djuran@kg.ac.rs) (M.I. Djuran).



$\lambda$  twist conformation is accompanied by the  $\Delta$  configuration, as verified crystallographically [1–7,10–17]. The structural parameters around the metal centers can be subtly modulated by accommodating side groups on the 1,3-pdta ligand. We have thus extended our work to choose a 1,3-pdta ligand that has a bulky side group capable of altering structural features. Herein we report the synthesis and structural characterization of Cu(II) and Ni(II) complexes with the hexadentate 1,3-pndta (1,3-pentanediamine-*N,N,N'*-tetraacetate) ligand, which is structurally related to 1,3-pdta, as well as with its pentadentate derivative 1,3-pnd3a (1,3-pentanediamine-*N,N,N'*-triacetate), which is structurally related to 1,3-pd3a (1,3-propanediamine-*N,N,N'*-triacetate). The 1,3-pndta ligand, which possesses a stereogenic center at one of the  $\alpha$ -carbons in the diamine part, upon hexadentate coordination with metal ions can form four diastereoisomers:  $\Delta$ -[M(3R-1,3-pndta)]<sup>n-</sup>,  $\Delta$ -[M(3S-1,3-pndta)]<sup>n-</sup>,  $\Lambda$ -[M(3R-1,3-pndta)]<sup>n-</sup> and  $\Lambda$ -[M(3S-1,3-pndta)]<sup>n-</sup>. In this respect the number of possible stereoisomers of the octahedral [M(1,3-pnd3a)X]<sup>n-</sup> (X = H<sub>2</sub>O or other monodentate ligand) complex with pentadentate 1,3-pnd3a ligand significantly increases, firstly because of three possible coordination sites of the monodentate ligand X and consequent formation of three geometrical isomers, *cis*-eq, *trans*-eq and *cis*-polar [18], secondly because of additional stereogenic center at one of the diamine nitrogens. Hence, owing to the presence of two stereogenic centers (at one of the  $\alpha$ -carbons and at a secondary nitrogen atom) and taking into account the central chirality of the metal for each *cis*-eq-[M(1,3-pnd3a)X]<sup>n-</sup> and *cis*-polar-[M(1,3-pnd3a)X]<sup>n-</sup> isomer eight diastereoisomers are theoretically possible, while only four diastereoisomers are possible for *trans*-eq-[M(1,3-pnd3a)X]<sup>n-</sup> isomer lacking the chirality at the metal center.

We report here the synthesis and spectral characterization of [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(1,3-pndta)]·4H<sub>2</sub>O (**1**), Mg[Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O (**2**), Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H<sub>2</sub>O (**3**) and Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (**4**) complexes. These complexes have been characterized on the basis of comparison of their infrared and electronic absorption spectra with those of Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (**5**) [3], Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (**6**) [1] and Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (**7**) [19] of known crystal structures. Moreover, crystals of [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(1,3-pndta)]·4H<sub>2</sub>O (**1**) complex have been subjected to X-ray analysis.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

(±)-1,3-Pentanediamine and chloroacetic acid were obtained from Fluka Chemical Co. All other common chemicals were of reagent grade and used without further purification.

### 2.2. Preparation of barium salts of (±)-1,3-pentanediamine-*N,N,N'*-tetraacetic (1,3-*H*<sub>4</sub>pndta) and (±)-1,3-pentanediamine-*N,N,N'*-triacetic (1,3-*H*<sub>3</sub>pnd3a) acids

Barium salts of 1,3-*H*<sub>4</sub>pndta and 1,3-*H*<sub>3</sub>pnd3a acids were prepared with modification of the procedure for preparation of the corresponding salt of 1,3-propanediamine-*N,N,N'*-tetraacetic acid, Ba<sub>2</sub>(1,3-pdta)·2H<sub>2</sub>O [1,9]. The condensation mixture of (±)-1,3-pentanediamine (20.80 g, 0.20 mol) and chloroacetic acid (96.0 g, 0.91 mol) in aqueous NaOH solution (36.4 g NaOH, 0.91 mol in 80 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O) was prepared. Deposited NaCl was removed by filtration and filtrate was added to the hot solution of BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (98.00 g, 0.40 mol in 180 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O). The obtained solution was then stirred at 90 °C for 2 h and white precipitate of Ba<sup>2+</sup> salts of 1,3-*H*<sub>3</sub>pnd3a and 1,3-*H*<sub>4</sub>pndta acids was filtered, washed with warm water and air-dried. Yield 85.00 g. The purification of this

solid product was achieved by pouring it into 800 cm<sup>3</sup> of boiling water and obtained suspension was stirred for 30 min. The purified Ba<sup>2+</sup> salts were filtered, washed with warm water and air-dried. This solid product containing the mixture of Ba<sup>2+</sup> salts of 1,3-pndta and 1,3-pnd3a ligands (in ratio ~75:25%, respectively) was used for preparation of the corresponding Ni(II) and Cu(II) complexes.

### 2.3. Preparation of Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,3-pndta and 1,3-pnd3a ligands

The solid product containing the mixture of Ba<sup>2+</sup> salts of 1,3-*H*<sub>3</sub>pnd3a and 1,3-*H*<sub>4</sub>pndta acids (10.00 g) was added to the warm water solution of NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (2.62 g, 0.015 mol) or CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (3.75 g, 0.015 mol). The resulted suspension was heated at 80 °C with stirring for 3 h. The precipitated BaSO<sub>4</sub> was removed by filtration and after cooling at room temperature the filtrates of Ni(II) and Cu(II) complexes were passed through the separate column (5 × 60 cm) supplied with Dowex 1-X8 anion exchange resin in the Cl<sup>-</sup> form.

#### 2.3.1. Separation of Ni(II) complexes

The column with mixture of Ni(II) complexes with 1,3-pnd3a and 1,3-pndta ligands was washed with water and then eluted with 0.05 M MgCl<sub>2</sub> solution for 5 days. Two blue colored bands of anionic Ni(II) complexes appeared on the column during this time. The first band containing [Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> complex (**2**) was lower yield in respect to the second band. Both eluates were evaporated to a volume of 15–20 cm<sup>3</sup> and then desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluant. Our attempts to crystallize [Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> complex (**2**) by using different ratio of water–acetone or water–ethanol solvents and by replacing of Mg<sup>2+</sup> counter cation with K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> ions were unsuccessful. In all cases electronic absorption spectra were compared with the absorption spectrum of the initially used Mg<sup>2+</sup> complex. No differences in the shape and positions of absorption maxima were observed. The solid product of Mg[Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O (**2**) complex was obtained by evaporation of water solution to dryness on a water bath at 50 °C and then it was kept in a desiccator over CaCl<sub>2</sub> for 2 days. Yield 0.31 g. The desalted eluate of the second band containing [Ni(1,3-pndta)]<sup>2-</sup> complex (**1**) was concentrated to a volume of 7 cm<sup>3</sup> and then to the obtained solution 5–6 cm<sup>3</sup> of ethanol was added and the solution was left to stand in a refrigerator for several days. The light-blue crystals of Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H<sub>2</sub>O (**1**) were collected, washed with ethanol and air-dried. Yield 2.08 g. *Anal. Calc.* for Mg[Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O (**2**) = MgNi<sub>2</sub>C<sub>22</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub> (FW = 832.34): C, 31.75; H, 6.05; N, 6.73. Found: C, 31.80; H, 5.78; N, 6.77%. *Anal. Calc.* for Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H<sub>2</sub>O (**1**) = MgNiC<sub>13</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>18</sub> (FW = 593.44): C, 26.31; H, 6.45; N, 4.72. Found: C, 26.17; H, 6.39; N, 4.74%.

#### 2.3.2. Separation of Cu(II) complexes

The column with mixture of Cu(II) complexes of 1,3-pnd3a and 1,3-pndta ligands was washed with water and then eluted with 0.05 M MgCl<sub>2</sub> solution for 7 days. Two bands of anionic Cu(II) complexes appeared on the column during this time. The first and second eluates containing [Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (**4**) and [Cu(1,3-pndta)]<sup>2-</sup> (**3**) complexes, respectively, were concentrated on a water bath at 60 °C to a volume of 8–10 cm<sup>3</sup> and then desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluant. Our attempts to crystallize [Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (**4**) and [Cu(1,3-pndta)]<sup>2-</sup> (**3**) complexes with different counter cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) and from different solvents (water, acetone, ethanol and dimethyl formamide) resulted only in crystallization of Ba[Cu(1,3-pndta)]·5H<sub>2</sub>O. This complex was crystallized by diffusion of methanol into a water solution of the corresponding amorphous product. The purity of this complex was

checked by elemental microanalyses and its electronic absorption spectrum was identical with that for the corresponding  $\text{Mg}^{2+}$  salt (**3**). *Anal. Calc.* for  $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{BaCuC}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{13}$  ( $FW = 621.23$ ): C, 25.13; H, 4.54; N, 4.51. *Found*: C, 25.07; H, 4.53; N, 4.49%. The solid  $\text{Mg}^{2+}$  salts of  $[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$  (**4**) and  $[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  (**3**) complexes were obtained from water solution by evaporation to dryness. *Yield*: 0.62 g for  $[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$  and 1.91 g for  $[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  complex. *Anal. Calc.* for  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**4**) =  $\text{MgCu}_2\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_{19}$  ( $FW = 824.04$ ): C, 32.07; H, 5.87; N, 6.79. *Found*: C, 31.32; H, 5.45; N, 6.64%. *Anal. Calc.* for  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**3**) =  $\text{MgCuC}_{13}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{15}$  ( $FW = 544.24$ ): C, 28.69; H, 5.92; N, 5.15. *Found*: C, 28.88; H, 5.13; N, 5.19%.

#### 2.4. Physical measurements

The infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer using the KBr pellet technique. Electronic absorption spectra of Ni(II) and Cu(II) complexes were recorded on a Perkin-Elmer spectrophotometer. The following concentrations of aqua solutions have been used for these measurements:  $1.0 \times 10^{-2}$  M for all Ni(II) complexes,  $5 \times 10^{-2}$  M for  $[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  (**3**) and  $[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  (**6**) and  $1.0 \times 10^{-3}$  M for  $[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$  (**4**) and  $[\text{Cu}_2(1,3\text{-pd3a})_2]^{2-}$  (**7**) complexes. Elemental microanalyses for carbon, hydrogen and nitrogen were performed by the Microanalytical Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade.

#### 2.5. Single crystal structure analysis

A monocrystal of (**1**) was subjected to X-ray structure determination. The intensity data were measured with a Xcalibur kappa-geometry diffractometer [20] equipped with graphite monochromated Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). The structure was solved by direct methods using SHELXS-86 [21] and refined by least-squares techniques with SHELXL-97 [22]. The intensity data were corrected for absorption effects [23]. Anisotropic displacement parameters were employed for non-hydrogen atoms. The positions of the hydrogen atoms attached to the carbon atoms were calculated at standardized distances of 0.96 Å and refined using a riding model with isotropic displacement parameters 20% (for methyl groups 50%) higher than the isotropic equivalent for the atom to which the H-atom was bonded. The positions of the water hydrogens have been determined from subsequent difference Fourier maps and the O–H distances were standardized to 0.85 Å, and refined as riding. For most water hydrogens the isotropic displacement parameters were refined freely with the exception of hydrogen atoms attached to O9W and O10W for which the isotropic displacement parameters were set to be 20% higher than the isotropic equivalent for the oxygen atom to which the H-atom was bonded. During the refinement process it became evident that the ethyl substituent is disordered. In order to account for this disorder we have included in the least-squares refinement three overlapping instances of the ethyl group in the ratio 0.5:0.25:0.25. The constrained refinement involved 1,2 and 1,3 distances. SIEMENS [24] and MERCURY [25] computer graphics programs were used to prepare drawings. The relevant crystal data collection and refinement parameters are listed in Table 1 and selected bond distances and angles are reported in Table 2. Hydrogen-bond parameters are listed in Table S1 of the Supporting Information. Atomic coordinates, anisotropic displacement parameters and tables of all bond distances and angles have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (Deposition No. CCDC 867842).

#### 2.6. Powder diffraction analysis

The powder diffraction pattern for  $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  has been registered on a SuperNova four-circle diffractometer equipped with Atlas CCD-detector [20] using mirror monochromatized Cu  $K\alpha$  radiation from high-flux micro-focus source ( $\lambda = 1.54178$  Å).

The powder pattern for  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) the crystal structure of which is reported in this paper has been calculated using the MERCURY program [25].

### 3. Results and discussion

The mixture containing ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N'*-tetraacetate (1,3-pndta) and its derivative ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N'*-triacetate (1,3-pnd3a) ligands have been used for syntheses of the corresponding Ni(II) and Cu(II) complexes (see Fig. 1). Four complexes, two hexadentate,  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**3**), and two pentadentate,  $\text{Mg}[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**2**) and  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**4**), have been characterized using infrared and electronic absorption spectroscopic methods. The spectroscopic data for these complexes are compared with those of the analogous complexes with 1,3-pdta and 1,3-pd3a ligands, i.e.  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $\text{Mg}[\text{Cu}(1,3\text{-pdta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**6**) and  $\text{Mg}[\text{Cu}_2(1,3\text{-pd3a})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**7**), of known crystal structures [1,3,19]. Our attempts to crystallize 1,3-pndta and 1,3-pnd3a Cu(II) and Ni(II) complexes from their amorphous powders using different solvent solutions and by replacing counter cations, resulted in crystallization of only  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  (**2**) as  $\text{Ba}^{2+}$  salt. Crystallization of complex (**1**) provided monocrystals displaying sufficient diffracting ability to perform single crystal X-ray analysis. Having not succeeded in growing single crystals of  $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , we have decided to collect a powder diffraction pattern for this sample to prove that the material is indeed crystalline. Comparison of the X-ray powder diffraction pattern for  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) (calculated on the basis of its crystal structure) with the one obtained experimentally for  $\text{Ba}[\text{Cu}(1,3\text{-pndta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  complex showed, as expected, substantial structural differences between the two complexes.

#### 3.1. The crystal structure of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

An ORTEP drawing of  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) is depicted in Fig. 2, where the numbering scheme adopted for the respective atoms is also given. Selected bond distances and valence angles are compared in Table 2 with the analogous data for  $[\text{Ni}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$  complex anion.

The structural unit in the crystal structure of (**1**) consists of  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  and  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  octahedra and four solvent water molecules. The 1,3-pndta ligand is coordinated to the central metal ion through 2N and 4O atoms forming an octahedral complex in which the six-membered diamine chelate ring adopts a *twist-boat* conformation, as indicated by the Cremer and Pople ring puckering parameters [26] ( $QT = 0.766(2)$  Å,  $q_2 = 0.767(2)$  Å,  $q_3 = 0.002(2)$  Å,  $\theta = 89.88(15)^\circ$  and  $\varphi = 92.73(15)^\circ$ ). The same conformational mode of the six-membered diamine chelate ring has been evidenced in the crystal structures of numerous octahedral  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  ( $M = \text{Cu(II)}$  [1,2],  $\text{Ni(II)}$  [3],  $\text{Co(II)}$  [4],  $\text{Mg(II)}$  [5],  $\text{Zn(II)}$  [6],  $\text{Mg(II)/Mn(II)}$  [7],  $\text{Co(III)}$  [10,11],  $\text{Cr(III)}$  [12],  $\text{Rh(III)}$  [12],  $\text{V(III)}$  [13],  $\text{Fe(III)}$  [14,15] and  $\text{Ga(III)}$  [16]) complexes. Any  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  complex with the ligand hexadentate is chiral and possesses either  $\Lambda$  or  $\Delta$  configuration at the central metal ion. It has been well established [1–7,10–17] that the  $\delta$  *twist* form of the backbone diamine ring is accompanied by the  $\Lambda$  configuration of the

**Table 1**  
Experimental details for (1).

<i>Crystal data</i>	
Chemical formula	MgNiC <sub>13</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>18</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	593.47
Crystal system, space group	triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$
<i>T</i> (K)	295
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	9.26763(12), 10.00461(12), 14.43138(17)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	87.2994(10), 73.3857(11), 85.9803(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1278.53(3)
<i>Z</i>	2
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.87
Crystal size (mm)	0.55 × 0.40 × 0.05
<i>Data collection</i>	
Diffractometer	Xcalibur, Eos detector
Absorption correction	multi-scan
<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.866, 1.000
Number of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] reflections	34681, 5039, 4265
<i>R<sub>int</sub></i>	0.028
<i>Refinement</i>	
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.031, 0.095, 1.12
Number of reflections	5039
Number of parameters	341
Number of restraints	9
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.57, -0.36

complex anion, while the  $\lambda$  twist always goes together with the  $\Delta$  configuration. In the investigated centrosymmetric crystal structure (space group *P* $\bar{1}$ ) both isomers are present in equal amounts, while only one of them, namely the  $\lambda/\Delta$  isomer, is displayed in Fig. 2. Moreover, the presence of a substituent at the diamine  $\alpha$ -carbon atom gives rise to a new chirality center and consequent formation of isomers differing in the configuration at this chiral center. The  $\lambda/\Delta$  isomer presented in Fig. 2 displays the *R*-configuration at the substituted diamine carbon, while its centrosymmetric counterpart, the  $\delta/\Lambda$  isomer, displays the *S*-configuration at this carbon atom. Hence, in the investigated crystal structure we witness the presence of two enantiomers, namely  $\lambda/\Delta/R$  and  $\delta/\Lambda/S$ , while for the system with a *twist-boat* conformation of the diamine ring four diastereoisomers (two pairs of enantiomers) are theoretically possible, the other two being the combination of  $\lambda/\Delta/S$  and  $\delta/\Lambda/R$ . The stereoisomers present in the crystal lattice of (1) have a disordered ethyl substituent in an equatorial position, as indicated by the angle between the C(1)–C(12A) bond, a constituent of the major disorder component, and the mean diamine chelate ring plane, which amounts to 3.8(2)°. The angle between the C(1)–H(1) bond and the mean diamine chelate ring plane is 74°. An analysis of the crystallographic data for the [M(1,3-pdta)]<sup>*n*-</sup> (M = Cu(II) [1,2], Ni(II) [3], Co(II) [4], Mg(II) [5], Zn(II) [6], Mg(II)/Mn(II) [7], Co(III) [11], Cr(III) [12], Rh(III) [12], V(III) [13] and Fe(III) [14,15]) complexes [27] all of which possess the six-membered diamine chelate ring in a *twist-boat* conformation, provides two sets of values for angles between the two diastereotopic C–H bonds and the mean diamine chelate ring plane, namely 2–18° and 70–79° indicating the equatorial and axial positions of the two C–H bonds, respectively. The ‘missing’ configurational isomers, i.e.  $\lambda/\Delta/S$  and  $\delta/\Lambda/R$  would possess the axially positioned ethyl group and are therefore disfavored. The stereospecific coordination of hexadentate 1,3-pdta-type ligand to metal ions has also been evidenced at the formation of octahedral M(III) {M(III) = Co [28] and Cr [29]} complexes with 2,4-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ion (2,4-ptnta) which has two chirality centers at both  $\alpha$ -carbon atoms in the diamine part. This was due to the favorable equatorial orientation of methyl

groups with respect to the puckered backbone diamine ring [28]. In the reactions of Co(III) with *R,R*-2,4-ptnta and Cr(III) with *S,S*-2,4-ptnta, the corresponding optical isomers (+)<sub>D</sub>-[Co(*R,R*-2,4-ptnta)]<sup>-</sup> [28] and (+)<sub>589</sub>-[Cr(*S,S*-2,4-ptnta)]<sup>-</sup> [29] have been isolated and assigned  $\Delta$  and  $\Lambda$ , respectively, on the basis of comparison of their CD patterns with those of corresponding edta-type complexes in the region of the first absorption bands.

The bond distances and valence angles observed in the [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> complex are comparable with those found in the [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> [3] (see Table 2). However, worth to mention is a slight shortening of the mean Ni–O<sub>axial</sub> bond length and accompanying slight lengthening of the mean Ni–N and Ni–O<sub>equatorial</sub> bonds, which results in nearly ideal octahedral geometry. Rather unexpectedly, the investigated complex is closer to the ideal octahedral geometry than its unsubstituted counterpart, as indicated by the average  $\Delta O_h$  values (average  $\Delta O_h$  is defined as the mean deviation of 12 octahedral angles from ideal 90°) of 4.7° and 5.0°, respectively. This may be due to the fact that substitution by ethyl group destroys the C<sub>2</sub> molecular symmetry, imposed on the [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> complex anion in its crystal lattice, thus allowing geometrical differentiation between two equatorial and two axial five-membered rings and consequent release of strain induced by symmetry requirement. The deviation from ideal sum (538.5°) of the internal chelate ring bond angles is the measure of strain in G (*girdle*, or in-plane with respect to the diamine ring) and R (*re-laxed*, or out-of-plane with respect to the diamine ring) glycinate rings. The strain in one of two G glycinate rings in [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> is released with respect to that observed in [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> (the deviation is -7° versus -11°). The other G glycinate ring in [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> shows the same deviation as the G rings in [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup>. The R glycinate rings deviate +1° in both [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> and [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup>.

In the crystal structure one can distinguish the cationic and anionic regions arranged perpendicular to the *c*-direction (Fig. 3). The hydrated complex cations are glued by O7W water molecules, while the chelated complex anions are fastened by three different water molecules (O8W, O9W and O10W). This hydrated region, situated in between the neighboring complex anions, is rather loosely filled with water molecules, allowing for accommodation of disordered ethyl substituents from two centrosymmetrically related anionic regions. The packing of (1) is significantly less efficient than that of its unsubstituted analog [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O as evidenced by the crystal density values 1.542 versus 1.649 Mg/m<sup>3</sup>, respectively.

### 3.2. Infrared spectra of Ni(II) and Cu(II) complexes

IR carboxylate stretching frequencies for Ni(II) and Cu(II) complexes with different aminopolycarboxylate ligands, hexadentate (1,3-pdta and 1,3-pndta) and pentadentate (1,3-pnd3a and 1,3-pd3a), are summarized in Table 3. It was shown that IR asymmetric carboxylate stretching frequencies of aminopolycarboxylate edta- and 1,3-pdta-type ligands can be used for determination of the environment of the carboxylate group in various metal complexes [8,30,31]. This finding was based on the simple rule that the ionized and uncoordinated COO asymmetric stretching bands occur at 1700–1750 cm<sup>-1</sup>, whereas those frequencies for the coordinated COO groups are at <1700 cm<sup>-1</sup>. Also, it was found that latter frequencies depend upon the nature of the metal: 1600–1620 cm<sup>-1</sup> for metal ions such as Cr(III) and Co(III), and 1610–1590 cm<sup>-1</sup> for metal ions such as Cu(II), Ni(II) and Zn(II). IR carboxylate stretching frequencies of investigated Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,3-pndta [complexes (1) and (3)] and 1,3-pnd3a ligands [complexes (2) and (4)] are compared with those for the analogous [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> (5) [Cu(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> (6) and [Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (7) complexes of known crystal structures [1,3,19]. As it is shown in

**Table 2**Comparison of selected geometric parameters (Å, °) for [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(1,3-pndta)]·4H<sub>2</sub>O (**1**) and [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(1,3-pdta)]·2H<sub>2</sub>O [**3**] complexes.

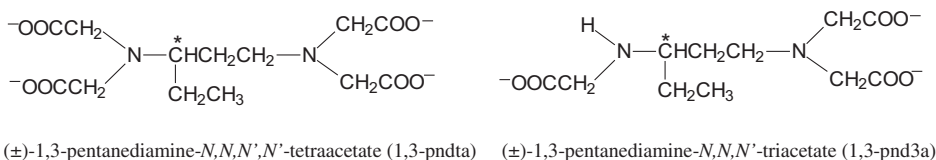
	(1) This work	[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][Ni(1,3-pdta)]·2H <sub>2</sub> O [ <b>3</b> ]		(1) This work	[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][Ni(1,3-pdta)]·2H <sub>2</sub> O [ <b>3</b> ]
Ni1–O5	2.0297 (14)	2.078 (5)	O8–C10	1.233 (3)	1.233(8)
Ni1–O3	2.0471 (13)	2.026 (5)	N1–C7	1.482 (3)	1.477 (8)
Ni1–O1	2.0517 (13)	2.026 (5)	N1–C11	1.483 (3)	1.479 (8)
Ni1–O7	2.0611 (14)	2.078 (5)	N1–C1	1.501 (3)	1.478 (8)
Ni1–N2	2.0743 (15)	2.073 (6)	N2–C4	1.475 (3)	1.477 (8)
Ni1–N1	2.1016 (15)	2.073 (6)	N2–C9	1.481 (3)	1.479 (8)
O1–C5	1.267 (2)	1.262(8)	N2–C3	1.495 (2)	1.478 (8)
O2–C5	1.241 (2)	1.246 (8)	C1–C2	1.529 (3)	1.533 (9)
O3–C6	1.265 (2)	1.262(8)	C2–C3	1.538 (3)	1.533 (9)
O4–C6	1.247 (2)	1.246 (8)	C4–C5	1.514 (3)	1.532 (9)
O5–C8	1.276 (2)	1.269 (8)	C6–C7	1.515 (3)	1.532 (9)
O6–C8	1.236 (3)	1.233(8)	C8–C9	1.512 (3)	1.52 (1)
O7–C10	1.265 (2)	1.269 (8)	C10–C11	1.520 (3)	1.52 (1)
O5–Ni1–O3	90.97 (6)	91.0 (2)	C4–N2–C9	111.66 (17)	110.8 (5)
O5–Ni1–O1	91.52 (6)	92.1 (2)	C4–N2–C3	109.45 (16)	110.0 (5)
O3–Ni1–O1	97.98 (5)	99.4 (3)	C9–N2–C3	112.46 (16)	110.7 (6)
O5–Ni1–O7	178.42 (5)	173.1 (3)	C4–N2–Ni1	103.99 (11)	104.0 (4)
O3–Ni1–O7	90.09 (6)	92.1 (2)	C9–N2–Ni1	108.38 (12)	109.2 (4)
O1–Ni1–O7	89.50 (6)	91.0 (2)	C3–N2–Ni1	110.58 (12)	111.8 (4)
O5–Ni1–N2	83.44 (6)	82.5 (2)	N1–C1–C2	113.49 (17)	115.1 (6)
O3–Ni1–N2	174.29 (6)	173.3 (2)	C1–C2–C3	121.43 (17)	120.7 (8)
O1–Ni1–N2	83.40 (6)	82.5 (2)	N2–C3–C2	115.43 (18)	115.1 (6)
O7–Ni1–N2	95.47 (6)	94.2 (2)	N2–C4–C5	114.02 (16)	111.0 (6)
O5–Ni1–N1	96.09 (6)	94.2 (2)	O2–C5–O1	124.37 (18)	125.2 (7)
O3–Ni1–N1	82.76 (6)	82.5 (2)	O2–C5–C4	117.63 (17)	119.4 (7)
O1–Ni1–N1	172.34 (6)	173.3 (2)	O1–C5–C4	117.92 (17)	115.3 (6)
O7–Ni1–N1	82.88 (6)	82.5 (2)	O4–C6–O3	123.96 (18)	125.2 (7)
N2–Ni1–N1	96.61 (6)	96.3 (3)	O4–C6–C7	118.19 (17)	119.4 (7)
C5–O1–Ni1	112.53 (12)	115.0 (4)	O3–C6–C7	117.77 (17)	115.3 (6)
C6–O3–Ni1	112.59 (12)	115.0 (4)	N1–C7–C6	112.48 (16)	111.0 (6)
C8–O5–Ni1	115.62 (13)	115.7 (5)	O6–C8–O5	124.9 (2)	126.3 (7)
C10–O7–Ni1	115.16 (13)	115.7 (5)	O6–C8–C9	117.33 (19)	116.3 (7)
C7–N1–C11	110.67 (16)	110.8 (5)	O5–C8–C9	117.79 (18)	117.3 (7)
C7–N1–C1	110.45 (16)	110.0 (5)	N2–C9–C8	114.34 (16)	115.1 (6)
C11–N1–C1	113.41 (16)	110.7 (6)	O8–C10–O7	124.12 (19)	126.3 (7)
C7–N1–Ni1	101.98 (11)	104.0 (4)	O8–C10–C11	116.98 (18)	116.3 (7)
C11–N1–Ni1	108.41 (11)	109.2 (4)	O7–C10–C11	118.90 (18)	117.3 (7)
C1–N1–Ni1	111.32 (12)	111.8 (4)	N1–C11–C10	114.37 (16)	115.1 (6)

**Table 3**, the asymmetric carboxylate stretching frequencies for all investigated Ni(II) and Cu(II) complexes are in the region between 1690 and 1590 cm<sup>-1</sup> indicating that all carboxylate groups in these complexes are coordinated [8,30,31]. The hexadentate [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> (**5**) [**3**] and [Cu(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> (**6**) [**1**] complexes show two bands in the asymmetric carboxylate spectral region while the analogous 1,3-pndta complexes show in this region only one very broad band. The bands at 1590 and 1599 cm<sup>-1</sup> due to the coordinated carboxylate group of [Ni(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> (**5**) and [Cu(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> (**6**) complexes, respectively, show tendency for splitting at the higher energy side with very weak bands at 1687 for Ni(II) and 1691 cm<sup>-1</sup> for Cu(II) complexes [1,3]. The parts of the IR spectra due to the symmetric stretching vibrations of the coordinated carboxylate groups for hexadentate 1,3-pdta Ni(II) (**5**) and Cu(II) (**6**) complexes show more bands with respect to the analogous 1,3-pndta complexes [complexes (**1**) and (**3**)]. More bands in this region were also obtained for [Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (**7**) [19] with respect to the presently investigated pentadentate 1,3-pnd3a Ni(II) (**2**) and Cu(II) (**4**) complexes. Also, from **Table 3** it can be seen that the asymmetric carboxylate stretching frequencies of Ni(II) com-

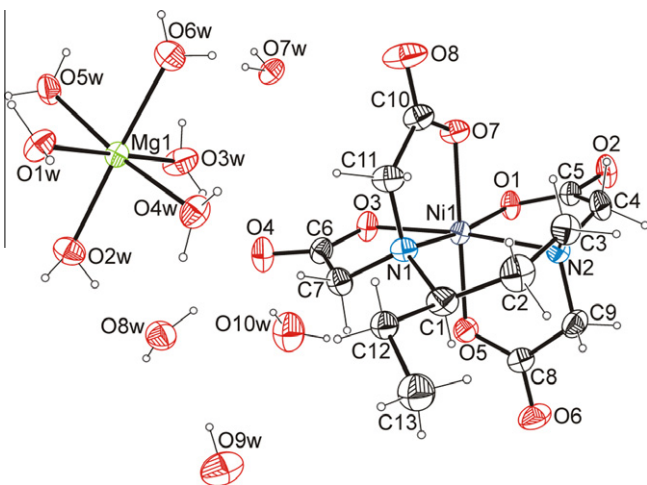
plexes are positioned at lower energy in comparison with those for analogous Cu(II) complexes.

### 3.3. Electronic absorption spectra of Ni(II) and Cu(II) complexes

The electronic absorption spectra of investigated Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H<sub>2</sub>O (**1**) and Mg[Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O (**2**) complexes and their numerical data are compared with those for Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (**5**) complex of known X-ray crystal structure and defined absorption maxima [**3**] (**Fig. 4** and **Table 4**). For the investigated Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H<sub>2</sub>O (**3**) and Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (**4**) complexes their spectra and the corresponding numerical data are compared with those for analogous Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (**6**) and Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (**7**) complexes, respectively (**Fig. 5** and **Table 5**). The crystal structures and electronic absorption spectra of the latter two Cu(II) complexes have been previously reported [1,19] and here these spectra have only been repeated for the sake of comparison with the spectra of the presently investigated Cu(II) complexes. In accordance with the previously established results for the Ni(II)-edta-type [31] and

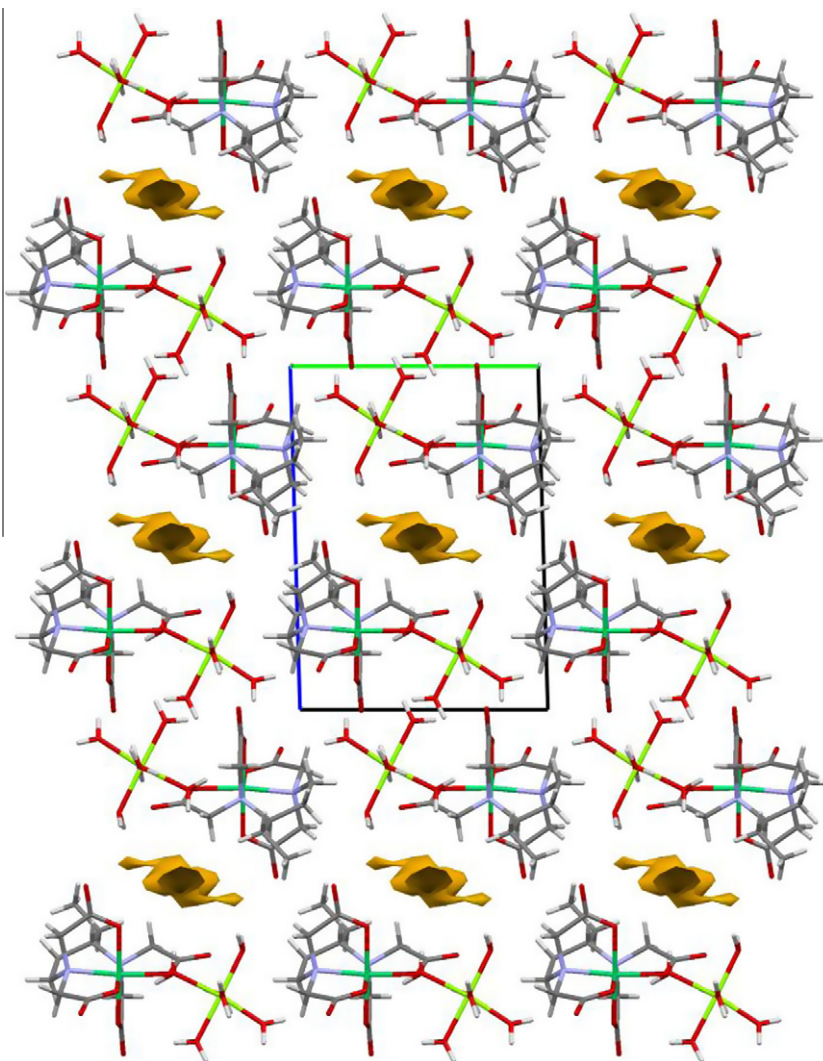


**Fig. 1.** Formulae of ligands used for the syntheses of Ni(II) and Cu(II) complexes. Stereogenic centers are marked with asterisks.



**Fig. 2.** The ORTEP drawing of the  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) with the complex anion possessing *R*-configuration at C1, twist  $\lambda$  conformation of the diamine ring and  $\Delta$  configuration at the metal center. Thermal ellipsoids are drawn at the 40% probability level, H-atoms are drawn as circles of an arbitrary radii. Only the major constituent of the disordered ethyl group is displayed. The numbering scheme presented here differs from that of IUPAC.

most other Ni(II) complexes [32–35], the interpretation of the electronic spectrum of  $\text{Mg}[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**5**) complex [3] has been done by using an octahedral model ( $O_h$ ):  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  (F) (band I);  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (F) (band III) and  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P) (band IV) (Table 4). Due to the general similarities in the shape between the electronic absorption spectra of Ni(II) complexes shown in Fig. 4, the same octahedral ( $O_h$ ) model can be applied for interpretation of the corresponding spectra of the examined Ni(II) complexes (**1**) and (**2**). The electronic absorption spectra of  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  (**1**) and  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  (**5**) complexes (Fig. 4 and Table 4) are almost the same in the shape and position of the absorption maxima. This is in accordance with the fact that these complexes have  $C_2$  symmetry and hexadentately coordinated 1,3-pndta and 1,3-pndta ligands with Ni(II)– $\text{N}_2\text{O}_4$  chromophore of the ligand field. However, the electronic absorption spectrum of  $[\text{Ni}_2(1,3\text{-pnd3a})_2]^{2-}$  complex (**2**) with pentadentate coordination of 1,3-pnd3a ligand and Ni(II)– $\text{N}_2\text{O}_3$  chromophore of the ligand field differ in the shape and positions of the absorption maxima from those for the complexes (**1**) and (**5**). These differences are mainly manifested in the first and fourth absorption maxima located at the lowest and highest energy sides of the electronic absorption spectrum, respectively (Fig. 4 and Table 4). With respect to complex (**2**) the other two Ni(II) complexes (**1**) and (**5**) exhibit a tendency for splitting of the fourth absorption maxima. However, the first absorption maximum of



**Fig. 3.** View down the *c*-direction illustrating channels occupied by water molecules and ethyl substituents situated in between these channels.

**Table 3**

IR carboxylate stretching frequencies ( $\nu = \text{cm}^{-1}$ ) of Ni(II) and Cu(II) complexes with hexadentate (1,3-pdta [13] and 1,3-pndta) and pentadentate (1,3-pd3a [19] and 1,3-pnd3a) ligands.

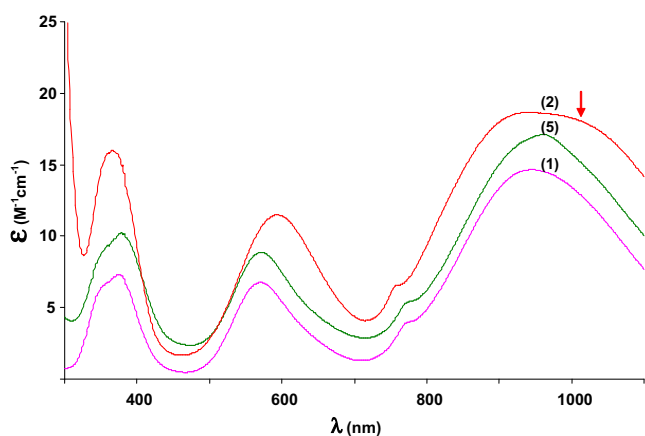
Complexes	$\nu_{\text{asym}}$	$\nu_{\text{sym}}$	Ref.
<i>Ni(II)</i>			
Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H <sub>2</sub> O (5)	1590 (s), 1687 (w)	1477 (w), 1448 (m) 1406 (s), 1333 (m)	[3]
Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H <sub>2</sub> O (1)	1597 (s)	1446 (m), 1407 (s), 1353 (m)	This work
Mg[Ni <sub>2</sub> (1,3-pnd3a) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O (2)	1597 (s)	1403 (s), 1320 (m)	This work
<i>Cu(II)</i>			
Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H <sub>2</sub> O (6)	1599 (s), 1691 (w)	1474 (w), 1451 (w), 1404 (s), 1370 (w), 1333 (m)	[1]
Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H <sub>2</sub> O (3)	1605 (s)	1403 (s), 1326 (w)	This work
Mg[Cu <sub>2</sub> (1,3-pd3a) <sub>2</sub> ]·7H <sub>2</sub> O (7)	1607 (s)	1464 (w), 1449 (w), 1432 (s), 1392 (w), 1336 (w), 1325 (w)	[19]
Mg[Cu <sub>2</sub> (1,3-pnd3a) <sub>2</sub> ]·7H <sub>2</sub> O (4)	1607 (s)	1399 (s), 1327 (w)	This work

asym = asymmetrical; sym = symmetrical; s = strong; m = medium; w = weak.

the complex (2) is much broader with clearly manifested tendency for splitting on the lower energy side. The broadening of the absorption maxima with tendency for their splitting on the lowest energy sides was also observed for the square-pyramidal Cu(II) complexes with pentadentately coordinated ed3a and 1,3-pd3a ligands [19]. In accordance to this the same square-pyramidal geometry (Spy) can be assumed for the presently investigated [Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> complex (2). Likewise, the [Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> complex (2) may be considered as octahedral of *cis*-polar geometry. Unfortunately,

our attempts to obtain crystals of the complex (2) suitable for X-ray analysis with aim to support the proposed Spy geometry were unsuccessful.

The ligand field absorption spectra of the investigated Cu(II) complexes are given in Fig. 5, while the corresponding numerical data for these complexes are presented in Table 5. As it can be seen from this figure, all Cu(II) complexes exhibit a single quasi-symmetric [complexes (3) and (6)] or asymmetric [complexes (4) and (7)] band. In general, these bands can be assigned to the  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  transitions with a  $d_{x^2-y^2}$  ground state that should be in agreement with their  $D_{4h}$  [for octahedral complexes (3) and (6)] or  $C_{4v}$  [for square-pyramidal complexes (4) and (7)] symmetry. The structure of complex (6) with hexadentately coordinated 1,3-pdta ligand and *twist-boat* conformation of the six-membered diamine ring has been established by X-ray crystallography [1,2]. In accordance to these crystallographic results and the facts that electronic absorption spectra of the complexes (3) and (6) are nearly identical in shape and position of the absorption maxima (see Fig. 5 and Table 5) it can be stated that the same N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> coordination mode of 1,3-pndta and 1,3-pdta ligands occurs in these two Cu(II) complexes. A five coordinate, square-pyramidal (Spy) geometry has been established crystallographically for the Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O complex 7 [19]. In the each of these two Spy Cu-1,3-pd3a units the copper(II) ion coordinates five donor atoms from the 1,3-pd3a ligand: three deprotonated acetate oxygens and two amine nitrogen atoms (secondary and tertiary). The absorption maxima for both pentadentate Cu(II) complexes (4) and (7) are significantly shifted to higher energy in respect to those for hexadentate Cu(II) complexes (3) and (6). Also, the electronic absorption spectra of pentadentate Cu(II) complexes in comparison with those of hexadentate Cu(II) complexes show a higher intensity with a tendency for splitting of the absorption max-

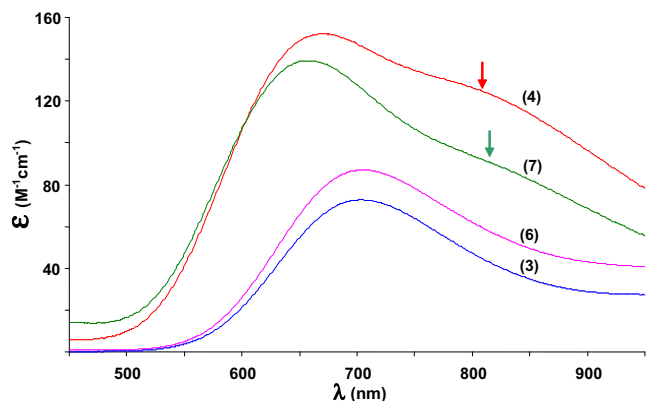


**Fig. 4.** Electronic absorption spectra of Ni(II) complexes: Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H<sub>2</sub>O (1); Mg[Ni<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O (2); Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (5) [3]. The shoulder in the first absorption maximum of complex (2) indicating its tendency for splitting on the lower energy side was assigned by arrow.

**Table 4**

Electronic absorption data of Ni(II) complexes with hexadentate 1,3-pdta [3] and 1,3-pndta and pentadentate 1,3-pnd3a ligands. All spectra were measured with concentration  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> in water.

Complex		Absorption		Assignments $O_h$	Ref.
		$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )		
Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H <sub>2</sub> O (5)	I	959.9	15.4	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ $\rightarrow {}^1E_g(D)$ $\rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ $\rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	[3]
	II	770.3	3.9		
	III	571.5	7.3		
	IV	379.7 (sh)	7.9		
Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H <sub>2</sub> O (1)	I	943.8	14.7	This work	
	II	776.1	4.0		
	III	570.7	6.8		
	IV	374.7 (sh)	7.3		
Mg[Ni <sub>2</sub> (1,3-pnd3a) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O (2)	I	941.1	18.7	This work	
	II	1020.0 (sh)	17.9		
	III	761.0	6.6		
	IV	593.7	11.5		
			366.0	16.0	



**Fig. 5.** Electronic absorption spectra of Cu(II) complexes: Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H<sub>2</sub>O (3); Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pnd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (4); Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H<sub>2</sub>O (6) [1]; Mg[Cu<sub>2</sub>(1,3-pd3a)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (7) [19]. The shoulders in the absorption maxima of complexes (4) and (7) indicating their tendency for splitting on the lower energy side were assigned by arrows.

**Table 5**

Electronic absorption data of Cu(II) complexes with two hexadentate (1,3-pdta [1] and 1,3-pndta) and two pentadentate (1,3-pd3a [19] and 1,3-pnd3a) ligands. All spectra were measured in water solutions with following concentrations: (3) and (6) =  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>; (4) and (7) =  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Complex	Absorption		Ref.
	λ (nm)	ε (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	
Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H <sub>2</sub> O (6)	705.0	7.03	[1]
Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H <sub>2</sub> O (3)	703.7	2.75	This work
Mg[Cu <sub>2</sub> (1,3-pd3a) <sub>2</sub> ]·7H <sub>2</sub> O (7)	659.2	139.30	[19]
	806.0 (sh)	2.60	
Mg[Cu <sub>2</sub> (1,3-pnd3a) <sub>2</sub> ]·7H <sub>2</sub> O (4)	670.0	52.20	This work
	774.0 (sh)	30.70	

imum on the lower energy side. The electronic absorption spectra of pentadentate Cu(II) complexes (4) and (7) are very similar in the shape and position of the bands. Therefore, it is reasonable to assume that in the presently investigated complex (4) the pentadentate coordination of 1,3-pnd3a ligand takes place leading to the square-pyramidal surrounding in coordination sphere of Cu(II) ion.

#### 4. Conclusions

X-ray analysis of the octahedral Ni(II) complex has revealed that substitution at one of the diamine ring carbon atoms results in a complex anion in which Ni(II) coordination sphere is closer to octahedral than in the analogous complex lacking substitution at the diamine carbons. This is because the complex anion, being asymmetrical, is free from constraints imposed by the crystal lattice on its parent analog, which is positioned on the C<sub>2</sub> site symmetry in the crystal. Replacement of one of the diastereotopic CH<sub>2</sub> hydrogens generates a new stereogenic center, which combined with the central chirality at the metal center leads to the formation of two out of four possible diastereoisomers, specifically only one pair of enantiomers 3R/Δ and 3S/Λ. Moreover, the ethyl side group functions as steric bulkiness which hampers an efficient and of high symmetry packing, observed in the crystals of the parent complex. Spectroscopic data of the examined 1,3-pndta and 1,3-pnd3a complexes are similar to those of the analog 1,3-pdta and 1,3-pd3a complexes of known crystal structures indicating that the same geometries, octahedral for 1,3-pndta and 1,3-pdta and square-pyramidal for 1,3-pnd3a and 1,3-pd3a, are present in the corresponding Ni(II) and Cu(II) complexes.

#### Acknowledgment

This work was funded in part by the Ministry of Education and Science of the Republic of Serbia (Project No. 172036).

#### Appendix A. Supplementary data

CCDC 867842 contains the supplementary crystallographic data for [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(1,3-pndta)]·4H<sub>2</sub>O. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2012.06.013>.

#### References

- [1] U. Rychlewska, D.D. Radanović, V.S. Jevtović, D.J. Radanović, *Polyhedron* 19 (2000) 1.
- [2] M. Hernandez-Padilla, E. Chinea, S. Dominguez, A. Mederos, M.C. Munoz, F. Lloret, *Polyhedron* 19 (2000) 1175.
- [3] D.J. Radanović, T. Ama, H. Kawaguchi, N.S. Drašković, D.M. Ristanović, S. Janičević, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 701.
- [4] D.D. Radanović, U. Rychlewska, M.I. Djuran, N.S. Drašković, M.M. Vasojević, I.M. Hodžić, D.J. Radanović, *Polyhedron* 22 (2003) 2745.
- [5] D.D. Radanović, U. Rychlewska, M.I. Djuran, B. Waržajtis, N.S. Drašković, D.M. Gurešić, *Polyhedron* 23 (2004) 2183.
- [6] U. Rychlewska, D.M. Gurešić, B. Waržajtis, D.D. Radanović, M.I. Djuran, *Polyhedron* 24 (2005) 2009.
- [7] U. Rychlewska, B. Waržajtis, D. Cvetić, D.D. Radanović, D.M. Gurešić, M.I. Djuran, *Polyhedron* 26 (2007) 1717.
- [8] U. Rychlewska, B. Waržajtis, D.D. Radanović, N.S. Drašković, I.M. Stanojević, M.I. Djuran, *Polyhedron* 30 (2011) 983.
- [9] J.A. Weyh, R.E. Hamm, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2431.
- [10] R. Nagao, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B* 28 (1972) 1852.
- [11] De-Wu Sun, Qi Zhang, Hong-Ju Zhai, *Acta Crystallogr., Sect. E* 62 (2006) m2770.
- [12] R. Herak, G. Srdanov, M.I. Djuran, D.J. Radanović, M. Bruvo, *Inorg. Chim. Acta* 83 (1984) 55.
- [13] J.C. Robles, Y. Matsuzaka, S. Inomata, M. Shimoi, W. Mori, H. Ogino, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 13.
- [14] K. Okamoto, K. Kanamori, J. Hidaka, *Acta Crystallogr., Sect. C* 46 (1990) 1640.
- [15] R. Meier, J. Maigut, B. Kallies, N. Lehnert, F. Paulat, F.W. Heinemann, G. Zahn, M.P. Feth, H. Krautscheid, R. van Eldik, *Chem. Commun.* (2007) 3960.
- [16] J. Wang, G.R. Gao, Zh.H. Zhang, X.D. Zhang, X.Zh. Liu, Y.M. Kong, Y. Li, *Koord. Khim.* 33 (2007) 258.
- [17] B.E. Douglas, D.J. Radanović, *Coord. Chem. Rev.* 128 (1993) 139.
- [18] U. Rychlewska, M.I. Djuran, B. Waržajtis, D.D. Radanović, M.M. Vasojević, D.J. Radanović, *Polyhedron* 22 (2003) 3265 (and references cited therein).
- [19] Z.D. Matović, A. Meetsma, V.D. Miletić, P.J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 2420.
- [20] CrysAlis CCD Software, Version 1.171, Oxford Diffraction, Oxford-shire, England, 2000.
- [21] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 46 (1990) 467.
- [22] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 64 (2008) 112.
- [23] CrysAlis RED Software, Version 1.171, Oxford Diffraction, Oxford-shire, England, 2000.
- [24] SIEMENS, Stereochemical Workstation Operation Manual, Release 3.4, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA, 1989.
- [25] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* 58 (2002) 389.
- [26] D. Cremer, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1354.
- [27] F.H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* 58 (2002) 380.
- [28] F. Mizukami, H. Ito, J. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 3051 (and references cited therein).
- [29] S. Kaizaki, H. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 3562.
- [30] (a) D.H. Busch, J.C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4574, 78 (1956) 716; (b) M.L. Moris, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5178; (c) K. Swaminathan, D.H. Busch, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20 (1961) 159; (d) R.E. Sievers, J.C. Bailar Jr., *Inorg. Chem.* 1 (1962) 174; (e) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963.
- [31] (a) J.A. Neal, N.J. Rose, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2405; (b) J.A. Neal, N.J. Rose, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1226; (c) D.J. Radanović, B.E. Douglas, *J. Coord. Chem.* 4 (1975) 191; (d) K.D. Gailey, D.J. Radanović, M.I. Djuran, B.E. Douglas, *J. Coord. Chem.* 8 (1978) 161; (e) D.J. Radanović, M.I. Djuran, B.E. Douglas, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4239; (f) D.J. Radanović, M.I. Djuran, M.M. Djorović, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 146 (1988) 199;

- (g) D.J. Radanović, M.I. Djuran, M.D. Dimitrijević, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 186 (1991) 13;
- (h) D.J. Radanović, V.Č. Matović, Z.D. Matović, L.P. Battaglia, G. Pelizzi, G. Ponticelli, *Inorg. Chim. Acta* 237 (1995) 151;
- (i) D.J. Radanović, B.V. Prelesnik, D.D. Radanović, Z.D. Matović, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 262 (1997) 203;
- (j) D.J. Radanović, S. Ianelli, G. Pelosi, Z.D. Matović, S. Tasić-Stojanović, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 278 (1998) 66;
- (k) D.D. Radanović, V.D. Miletić, T. Ama, H. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71 (1998) 1605.
- [32] C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 1362. 10 (1956) 887.
- [33] N.J. Rose, C.A. Root, D.H. Busch, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1431.
- [34] W.C.E. Higginson, S.C. Nyburg, J.S. Wood, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 463.
- [35] O. Bostrup, C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 1223.





# Carboxylato-bridged polymeric complexes of chromium(III) with the hexadentate ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand carrying different counter ions. Stereospecific formation and crystal structures of $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Beata Warżajtis<sup>a,\*</sup>, Urszula Rychlewska<sup>a</sup>, Dušanka D. Radanović<sup>b,\*</sup>, Ivana M. Stanojević<sup>c</sup>, Nenad S. Drašković<sup>c</sup>, Niko S. Radulović<sup>d</sup>, Miloš I. Djuran<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, P.O. Box 815, 11001 Belgrade, Serbia

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, R. Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia

<sup>d</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Niš, Višegradska 33, 18000 Niš, Serbia

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 May 2013

Accepted 11 September 2013

Available online 20 September 2013

### Keywords:

1,3-Pdta-like complexes

Chromium(III) diaminopolycarboxylates

Ethyl substitution

Counter ion effect

MOFs

Carboxylate binding to metals

## ABSTRACT

A series of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  salts of chromium(III) complexes with the hexadentate ( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate (1,3-pndta) ligand was evaluated. The extent of distortion exhibited in the geometry of these octahedral complexes was computed and related to the configuration at the metal center and the ligand stereogenic center. The materials have been used to investigate the effect of the counter ion and the diamine ring substitution on the self organization and degree of hydration of these molecules in crystals. Various modes of carboxylate binding to metal atoms have been related to the formation of 3D, 2D and 1D polymeric structures. The electronic absorption and  $^1\text{H}$  NMR spectra of 1,3-pndta-Cr(III) complexes are discussed in relation to those of 1,3-pdta-Cr(III) complex (1,3-propanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ion) of known structure.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

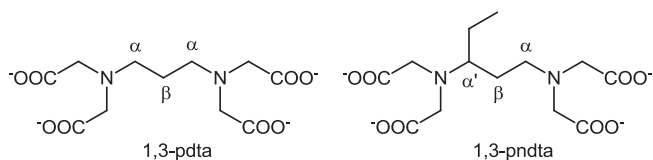
Most, but not all of the octahedral complexes  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  with the hexadentate 1,3-propanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate (1,3-pdta) ligand ( $\text{M} = \text{Co(III)}$  [1,2],  $\text{Cr(III)}$  [3],  $\text{Rh(III)}$  [3],  $\text{V(III)}$  [4],  $\text{Fe(III)}$  [5–7],  $\text{Ga(III)}$  [8],  $\text{Cu(II)}$  [9,10],  $\text{Ni(II)}$  [11],  $\text{Co(II)}$  [12,13],  $\text{Mg(II)}$  [14],  $\text{Zn(II)}$  [15] and  $\text{Mg(II)/Mn(II)}$  [16]) have the six-membered diamine chelate ring in a *twist-boat* conformation. The exceptions are the crystals of lithium salts  $\text{Li}_2[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [13] and  $\text{Li}[\text{Fe}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [7], in which the *half-chair* conformation is either solely observed or constitutes a dominant conformer in the disordered model. Moreover, about 6% of the *half-chair* conformation was found in the disordered complex anion in the crystals of  $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{Fe}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7], but the remaining 94% belonged to the *twist-boat* form. Contrary to the

crystallographic results, in studies on the equilibrium between the *twist-boat* and *half-chair* conformers of  $[\text{Fe}(1,3\text{-pdta})]^-$  in aqueous solution, the ratio of the two forms has been estimated as 1:1 [7]. For a stable octahedral  $[\text{M}(1,3\text{-pdta})]^{n-}$  complex with the ligand hexadentate, the  $\delta$  *twist* conformation of the central diamine ring is always accompanied by the  $\lambda$  configuration at the metal center while the  $\lambda$  *twist* conformation is accompanied by the  $\Delta$  configuration, as verified crystallographically [1–5,7–12,14–17]. Similarly, for the octahedral  $[\text{Co}(2,4\text{-ptnta})]^-$  [18] (2,4-ptnta = 2,4-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ion) and  $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  [19] (1,3-pndta = 1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate) complexes, which have alkyl side group(s), the *twist-boat* form of the six-membered diamine chelate ring has been established, in the first instance by molecular modeling and in the second instance by X-ray crystallography. The hexadentate 2,4-ptnta and 1,3-pndta ligands coordinate stereospecifically to metal ions, as has been evidenced in the case of  $[\text{Co}(2,4\text{-ptnta})]^-$  [18] and  $[\text{Cr}(2,4\text{-ptnta})]^-$  [20] and in our studies of  $[\text{M}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ni(II)}$  and  $\text{Cu(II)}$ ) complexes [19]. Out of four theoretically possible diastereoisomers for  $[\text{M}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$  complex:

\* Corresponding authors. Tel.: +48 61 8291 264 (B. Warżajtis), tel./fax: +381 11 636 061 (D.D. Radanović).

E-mail addresses: [beataw@amu.edu.pl](mailto:beataw@amu.edu.pl) (B. Warżajtis), [radanovic@chem.bg.ac.rs](mailto:radanovic@chem.bg.ac.rs) (D.D. Radanović).

$\Delta - [M(3R-1,3-pndta)]^{n-}$ ,  $\Delta - [M(3S-1,3-pndta)]^{n-}$ ,  $\Lambda - [M(3R-1,3-pndta)]^{n-}$  and  $\Lambda - [M(3S-1,3-pndta)]^{n-}$  only two  $\Delta - [M(3R-1,3-pndta)]^{n-}$  and  $\Lambda - [M(3S-1,3-pndta)]^{n-}$  have been observed in the crystals of  $[Ni(1,3-pndta)]^{2-}$  complex [19]. These stereoisomers are those required to maintain an equatorial ethyl group on the central six-membered diamine chelate ring, whose conformation is  $\lambda$  twist-boat for the  $\Delta(R)$  isomer and  $\delta$  twist-boat for the  $\Lambda(S)$  isomer, where the *R* and *S* labels designate the absolute configuration at the ethyl-substituted stereogenic center. The present work was carried out to address the range of structural effects caused by substitution of a hydrogen atom by an ethyl group in the 1,3-pndta-type complexes and to assess the effect of the counter ion on the crystal structure of  $[Cr(1,3-pndta)]^-$  complexes. We report here the synthesis and X-ray study of hexadentate 1,3-pndta-Cr(III) complexes carrying different counter ions,  $Na[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$  (**1**),  $K[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$  (**2**) and  $Ca[Cr(1,3-pndta)]_2 \cdot 4H_2O$  (**3**). The electronic absorption and  $^1H$  NMR spectroscopy have been used for the characterization of **1–3**. The X-ray structural and spectral data of **1–3** have been compared with those for the analogous  $Na[Cr(1,3-pndta)] \cdot 3H_2O$  complex [3]. A direct comparison of the investigated crystal structures allowed estimation of the counter ion effects in association aggregates.



## 2. Experimental

### 2.1. Materials

( $\pm$ )-1,3-Pentanediamine and chloroacetic acid were obtained from Fluka Chemical Co. All other common chemicals were of reagent grade and used without further purification.

### 2.2. Preparation of 1,3-*H*<sub>4</sub>pndta ligand

This ligand was prepared from the solid product containing the mixture of  $Ba^{2+}$  salts of 1,3-pndta and 1,3-pnd3a (( $\pm$ )-1,3-pentanediamine-*N,N,N'*-triacetate anion) ligands (in ratio  $\sim 75:25\%$ , respectively). This solid product was prepared using previously described procedure [19]. The method applied for preparation of 1,3-*H*<sub>4</sub>pndta from the corresponding  $Ba^{2+}$  salt was similar with those previously described for preparation of 1,3-*H*<sub>4</sub>pndta [21] and 1,3-*H*<sub>4</sub>pddadp [22] acids. The solid mixture of  $Ba^{2+}$  salts of 1,3-*H*<sub>4</sub>pndta and 1,3-*H*<sub>3</sub>pnd3a acids (10.00 g) was added to 0.2 dm<sup>3</sup> of water and pH of this suspension was adjusted to *ca.* 2 by the addition of 1 M  $H_2SO_4$  (30.4 cm<sup>3</sup>), which was followed by heating at 90 °C with stirring for 5 h. The hot reaction mixture was filtered off to remove precipitated  $BaSO_4$ . The filtrate was checked for the presence of  $Ba^{2+}$  ion by addition of few drops of  $H_2SO_4$ . In the case of an incomplete precipitation of  $Ba^{2+}$  ions, additional 5.0 cm<sup>3</sup> of 1 M  $H_2SO_4$  was added to the filtrate and then the mixture was heated with stirring for one hour. The newly formed precipitate of  $BaSO_4$  was removed and the filtrate without  $Ba^{2+}$  ions evaporated to *ca.* 30 cm<sup>3</sup> and then left to cool at room temperature overnight. The white precipitate of 1,3-*H*<sub>4</sub>pndta with some traces of 1,3-*H*<sub>3</sub>pnd3a acid was collected by filtration, washed with ethanol and then ether, and air-dried. Yield 4.43 g (85%). Because of the difficulty of a further purification of 1,3-*H*<sub>4</sub>pndta acid from the above

mixture, this solid product was used for the preparation of the Cr(III) complexes.

### 2.3. Preparation of Cr(III) complexes: $Na[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$ (**1**), $K[Cr(1,3-pndta)] \cdot H_2O$ (**2**), and $Ca[Cr(1,3-pndta)]_2 \cdot 4H_2O$ (**3**)

A 5.07 g quantity of 1,3-*H*<sub>4</sub>pndta with some traces of 1,3-*H*<sub>3</sub>pnd3a acid ( $\sim 0.0152$  mol) was dissolved in 80 cm<sup>3</sup> of water at room temperature. The pH of this solution was adjusted to 7.0 by slow addition of a solution containing 2.43 g of NaOH (0.0608 mol) in 80 cm<sup>3</sup> of water (only 80% of the total volume of NaOH solution was used for this purpose). The neutralized solution was mixed with a solution containing 3.83 g of  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  (0.0144 mol) in 30 cm<sup>3</sup> of water and obtained mixture was stirred at room temperature for 4 h. After that the temperature of this solution was increased to 40 °C and stirring with heating was continued for the next 4 h. The temperature of the resulting purple-red solution was then increased to 80 °C and stirring with heating at this temperature was continued for the next 4 h. During this time the pH of the solution was kept at 6.5 by addition of the above remaining volume of NaOH solution. The volume of the resulting solution was reduced to 60 cm<sup>3</sup> and then after cooling at room temperature it was desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluant. The eluate was then passed through the column (5 × 60 cm) supplied with a Dowex 1-X8 anion exchange resin in the Cl<sup>-</sup> form. This column was washed with water and then eluted with 0.05 M  $CaCl_2$  for  $Ca[Cr(1,3-pndta)]_2$  or with 0.1 M NaCl and 0.1 M KCl for  $Na[Cr(1,3-pndta)]$  and  $K[Cr(1,3-pndta)]$  complexes, respectively. After five days only one intensive purple-red colored band, which represents  $[Cr(1,3-pndta)]^-$  complex, was present on the column. The eluate of this band was evaporated to a volume of 15–20 cm<sup>3</sup> and then desalted by passage through a G-10 Sephadex column, with distilled water as the eluant. All eluates were concentrated to volume of 10 cm<sup>3</sup> and then to the obtained solutions the same volume of ethanol was added. The solid  $[Cr(1,3-pndta)]^-$  complexes with  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  and  $K^+$  counter cations were obtained from the corresponding water–ethanol solutions after cooling in a refrigerator for several days. The crystals of the corresponding  $[Cr(1,3-pndta)]^-$  complexes were collected from the solution, washed with ethanol and air-dried. Yield: 3.85 g (60%) for **1**, 3.81 g (55%) for **2**, and 7.44 g (56%) for **3**. *Anal. Calc.* for **1** =  $C_{13}H_{20}N_2O_9CrNa$  (FW = 423.29): C, 36.89; H, 4.76; N, 6.62. Found: C, 36.21; H, 4.58; N, 6.08%. *Anal. Calc.* for **2** =  $C_{13}H_{20}N_2O_9CrK$  (FW = 439.40): C, 35.53; H, 4.59; N, 6.38. Found: C, 34.79; H, 4.58; N, 6.04%. *Anal. Calc.* for **3** =  $C_{26}H_{44}N_4O_{20}Cr_2Ca$  (FW = 876.71): C, 35.62; H, 5.06; N, 6.39. Found: C, 35.19; H, 5.01; N, 6.47%.

Infrared spectra of Cr(III) complexes confirm that all the carboxylate groups of the 1,3-pndta ligand are coordinated (asymmetric carboxylate stretching frequencies,  $\nu_{asym}$ , are in the range 1560–1680 cm<sup>-1</sup> [23]): 1640, 1613 for **1**, 1658 for **2**, and 1639 cm<sup>-1</sup> for **3**.

### 2.4. Analyses

Elemental microanalyses for carbon, hydrogen and nitrogen were performed by the Microanalytical Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Belgrade.

### 2.5. pH Measurements

All pH measurements were realized at ambient temperature using an Iskra MA 5704 pH meter calibrated with Fischer certified buffer solutions of pH 4.00 and 7.00.

## 2.6. Spectroscopic measurements

The infrared spectra were recorded on a Perkin–Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer using the KBr pellet technique. Electronic absorption spectra of Cr(III) complexes were recorded on a Perkin–Elmer Lambda 35 double-beam spectrophotometer equipped with thermostated 1.00 cm quartz Suprasil cells. The following concentrations of aqua solutions have been used for these measurements:  $3.5 \times 10^{-3}$  M for **1** and **2**, and  $2.0 \times 10^{-3}$  M for **3**. All measurements were performed at 298 K. The proton (at 400.14 MHz) NMR spectra of chromium(III) complexes were obtained using a Bruker AVANCE III 400 spectrometer equipped with a superconducting magnet (magnetic induction 9.4 T) at approximately 25 °C. All spectra were acquired in deuterium solvent-locked mode ( $D_2O$ ) and referenced to sodium 3-(trimethylsilyl)propionate-2,2,3,3- $d_4$  [0.75% (w/w), TSP,  $\delta$  0.0 (ppm)]. Typical acquisition parameters for the proton NMR spectra of paramagnetic chromium(III) complexes were a high power level for the transmitter  $^1H$  pulse (usually 3 dB), a relaxation delay of 0.1 s, 100 000 scans, a sweep width of 100 kHz, and 65 K data points. Signal-to-noise ratios were improved by applying a line-broadening factor of 30 Hz to the FID prior to Fourier transformation.

## 2.7. Crystallographic data collection and refinement of the structures

Diffraction data for **1**, **2** and **3** complexes were measured with a Xcalibur kappa-geometry diffractometer using CrysAlisPro software [24] and monochromated Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). Multi-scan correction for absorption was also applied [24]. Further crystallographic and refinement data can be found in Table 1. The structures were solved by direct methods using SHELXS-86 [25] and refined by full-matrix least-squares calculations on  $F^2$  with SHELXL-97 [25]. One of the two independent molecules in **2** displayed a whole molecule disorder stemming from its general position close to the twofold symmetry axis. Anisotropic displacement parameters were refined for all non-hydrogen atomic positions except

**Table 1**

Experimental details. All experiments were carried out at 295 K with Mo  $K\alpha$  radiation using a Xcalibur diffractometer. H-atom parameters were constrained.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<i>Crystal data</i>			
Chemical formula	$C_{13}H_{20}NaCrN_2O_9$	$C_{13}H_{19}KCrN_2O_{8.5} \cdot 0.5H_2O$	$C_{26}H_{42}CaCr_2N_4O_{19} \cdot H_2O$
$M_r$	423.29	439.40	876.71
mp (°C)	291	277	291
Crystal system, space group	triclinic, $P\bar{1}$	orthorhombic, $Pnc2$	triclinic, $P\bar{1}$
a, b, c (Å)	9.0967(4), 12.8574(9), 14.8849(10)	35.0568(9), 13.7822(2), 7.4087(1)	11.1385(3), 12.4560(3), 14.3511(5)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	82.918(6), 72.390(5), 81.710(4)	90, 90, 90	97.856(2), 109.187(3), 109.729(2)
V (Å <sup>3</sup> )	1636.15(17)	3579.59(12)	1700.04(9)
Z	4	8	2
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.78	0.92	0.88
Crystal size (mm)	0.25 × 0.15 × 0.05	0.30 × 0.30 × 0.15	0.20 × 0.20 × 0.15
<i>Data collection</i>			
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$T_{min}, T_{max}$	0.922, 1.000	0.699, 1.000	0.976, 1.000
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	14999, 5769, 4802	27680, 6292, 5865	41752, 5981, 5426
$R_{int}$	0.025	0.038	0.027
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.595	0.595	0.595
<i>Refinement</i>			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.033, 0.089, 1.02	0.076, 0.206, 1.09	0.027, 0.070, 1.06
No. of reflections	5769	6292	5981
No. of parameters	471	709	480
No. of restraints	0	40	0
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.71, -0.43	0.93, -1.89	0.29, -0.34
Absolute structure	–	H.D. Flack, Acta Cryst. A39 (1983) 876–881	–
Flack parameter	–	0.49 (4)	–

for one methyl carbon atom in **2**, which adopts in a crystal two alternative orientations with site occupancies 0.42 (C26) and 0.08 (C26'). The positions of the hydrogen atoms attached to the carbon atoms were calculated at standardized distances (methyl C–H = 0.96, methylene C–H = 0.97 and methine C–H = 0.98 Å) and refined using a riding model with isotropic displacement parameters 20% (for methyl groups 50%) higher than the isotropic equivalent for the atom to which the H-atom was bonded. The positions of the water hydrogens have been determined from subsequent difference Fourier maps and the O–H distances were standardized to 0.85 Å. These H-atoms were refined as riding with the isotropic displacement parameters set to be 50% higher than the isotropic equivalent for the oxygen atom to which the H-atom was bonded. In **2** the positions of hydrogen atoms attached to the disordered C26 methyl group and to the water molecules have not been determined. SIEMENS [26] and MERCURY [27] computer graphics programs were used to prepare drawings.

## 3. Results and discussion

*rac*-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate (1,3-pndta) ligand, which is structural analogue of 1,3-propanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate (1,3-pdta) ion, has been used for syntheses of the Cr(III) complexes. Three new hexadentate 1,3-pndta-Cr(III) complexes carrying different charge balancing cations, Na[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O (**1**), K[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O (**2**) and Ca[Cr(1,3-pndta)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (**3**), have been characterized using elemental microanalyses, infrared, electronic absorption and  $^1H$  NMR spectroscopic methods. The crystal structures of these complexes have been solved by applying X-ray diffraction techniques. Selected geometrical parameters for complexes **1**, **2** and **3** are listed in Table 2.

### 3.1. Structural characterization of the [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> complex anion

Na[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O (**1**) crystallizes with two molecules in the independent part of the unit cell. Although formally

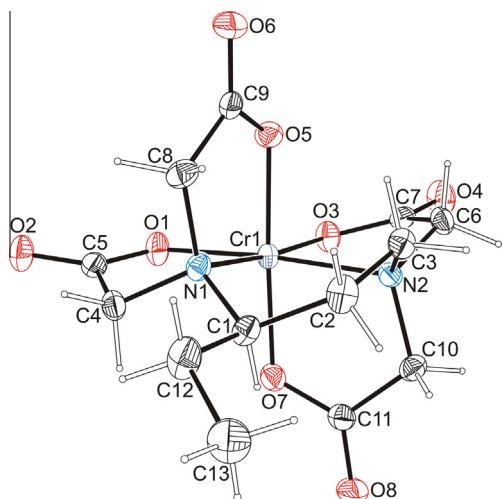
**Table 2**  
Selected bond distances (Å) and angles (°) in [Cr(1,3-pndta)]<sup>−</sup> complexes.

Complex	Cr–N	Cr–O <sub>eq</sub>	Cr–O <sub>ax</sub>	N–Cr–N	O–Cr–O
<b>1<sup>a</sup></b>					
[Cr(1,3-pndta)] <sup>−</sup>	Cr1–N1 2.090(2)	Cr1–O1 1.963(2)	Cr1–O5 1.955(2)	96.45(8)	97.78(7)
	Cr1–N2 2.071(2)	Cr1–O3 1.951(2)	Cr1–O7 1.967(2)		
[Cr(1,3-pndta)] <sup>−</sup>	Cr2–N3 2.102(2)	Cr2–O9 1.972(2)	Cr2–O13 1.957(2)	95.04(8)	100.08(7)
	Cr2–N4 2.062(2)	Cr2–O11 1.969(2)	Cr2–O15 1.948(2)		
<b>2<sup>b</sup></b>					
Ordered [Cr(1,3-pndta)] <sup>−</sup>	Cr1–N1 2.085(4)	Cr1–O1 1.949(4)	Cr1–O5 1.943(4)	97.2(2)	97.5(2)
	Cr1–N2 2.062(4)	Cr1–O3 1.954(3)	Cr1–O7 1.943(4)		
Disordered [Cr(1,3-pndta)] <sup>−</sup>	Cr2–N3 2.065(13)	Cr2–O9 1.930(14)	Cr2–O13 1.969(13)	99.6(6)	98.1(6)
	Cr2–N4 2.115(16)	Cr2–O11 1.943(13)	Cr2–O15 1.922(13)		
Disordered [Cr(1,3-pndta)] <sup>−</sup>	Cr2A–N3A 2.100(11)	Cr2A–O9A 1.956(16)	Cr2A–O13A 1.994(14)	97.1(6)	97.3(6)
	Cr2A–N4A 2.072(14)	Cr2A–O11A 1.922(15)	Cr2A–O15A 1.944(12)		
<b>3<sup>c</sup></b>					
[Cr(1,3-pndta)] <sup>−</sup>	Cr1–N1 2.105(2)	Cr1–O1 1.959(1)	Cr1–O5 1.966(1)	95.99(6)	98.11(6)
	Cr1–N2 2.061(2)	Cr1–O3 1.957(1)	Cr1–O7 1.952(1)		
[Cr(1,3-pndta)] <sup>−</sup>	Cr2–N3 2.098(2)	Cr2–O9 1.956(1)	Cr2–O13 1.972(1)	96.38(6)	98.16(6)
	Cr2–N4 2.055(2)	Cr2–O11 1.957(1)	Cr2–O15 1.961(1)		

<sup>a</sup> Data for two independent complex anions.<sup>b</sup> Data for three independent complex anions.<sup>c</sup> Data for two mononuclear units.

K[Cr(1,3-pndta)]·H<sub>2</sub>O (**2**) also contains two molecules in the independent part of the unit cell, one of them is disordered over two crystallographic sites, which results in the presence in the crystal of three crystallographically different complex molecules, two with a half occupancy and the whole molecule disorder. Similarly, although each of these crystals contains formally one water molecule per one complex ionic pair, its structural role in the two crystals is different (*vide infra*). In complex **3** the crystallographically independent unit consists of a binuclear complex (Ca[Cr(1,3-pndta)]<sub>2</sub>) and contains three coordinated and one uncoordinated water molecule.

An ORTEP drawing of [Cr(1,3-pndta)]<sup>−</sup> complex anion observed in crystals of **1** is depicted in Fig. 1, where the numbering scheme adopted for the respective atoms is also given. This complex anion serves as a representative of seven independent [Cr(1,3-pndta)]<sup>−</sup> complex anions observed in the reported crystal structures. The hexadentate 1,3-pndta ligand is coordinated to chromium(III) through 2 N and 4 O atoms forming an octahedral complex in which the six-membered diamine chelate ring adopts a *twist-boat*



**Fig. 1.** ORTEP presentation of [Cr(1,3-pndta)]<sup>−</sup> complex anion observed in **1** with *R*-configuration at C1, *twist λ* form of the diamine ring and *Δ* configuration at the metal center. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H-atoms are presented as circles of arbitrary radii.

conformation (see Fig. 1). In all three crystal structures *λ/Δ* and *δ/Δ* isomers are present in equal amounts, while only one of them, namely the *λ/Δ* isomer, is displayed in Fig. 1. The *λ/Δ* isomer displays the *R*-configuration at the substituted diamine carbon, while its enantiomeric counterpart (*δ/Δ*), generated in these crystals either by a glide plane or by inversion, displays the *S*-configuration. In this pair of enantiomers (*λ/Δ/R* and *δ/Δ/S*) an ethyl group on the central six-membered diamine chelate ring maintains an equatorial orientation. The other configurational isomers, i.e., *λ/Δ/S* and *δ/Δ/R* would possess the axially positioned ethyl group and are therefore disfavored.

Comparison of metal–ligand bond lengths observed in [Cr(1,3-pndta)]<sup>−</sup> complex anions (crystal structures **1–3**) with the corresponding values in the parent [Cr(1,3-pdta)]<sup>−</sup> [**3**] complex, presented in Table S1, indicates small but statistically significant differences. The significance of the observed differences in values that are accompanied by their standard uncertainties (s.u.), was judged on the basis of the probability theory. We have used the criterion of three sigma, which states that two equal quantities would be found to differ by no more than 3 times their s.u.'s. For the values lacking s.u.'s we have used the criterion that for a well determined crystal structure the s.u. values in bond distances will be well under 0.01 Å and those in bond and torsion angles 0.1 degree or less.

In [Cr(1,3-pndta)]<sup>−</sup> complex anions the mean in-plane Cr–N bonds are longer, while the mean in-plane Cr–O bonds are shorter than the corresponding values in [Cr(1,3-pdta)]<sup>−</sup>. On average, the [Cr(1,3-pndta)]<sup>−</sup> complex anions have N–Cr–N bond angles larger (mean value 96.8°) and the in-plane O–Cr–O bond angles smaller (mean value 98.2°) than those in [Cr(1,3-pdta)]<sup>−</sup> complex (95.8(2) and 99.7(2)°, respectively, Table S2). The results of a comparative study of the strain characteristics of related complex species ([Cr(1,3-pndta)]<sup>−</sup> and [Cr(1,3-pdta)]<sup>−</sup>) are given in Table S3 in the supplementary material. As indicated by the average  $\Delta O_h$  values, the [Cr(1,3-pndta)]<sup>−</sup> complex anions exhibit slightly lower octahedral distortion (mean  $\Delta O_h = 4.5^\circ$ ) than the parent complex [Cr(1,3-pdta)]<sup>−</sup> ( $\Delta O_h = 4.7^\circ$ ). As expected for these kinds of chelates, the five-membered glycinato rings of the *G* type (*G girdle*, or in-plane with respect to the central diamine ring) are much more strained than those of the *R* type (*R relaxed*, or out-of-plane with respect to the diamine ring). The deviations of  $-8^\circ$  and  $-12^\circ$  have been observed for two nonequivalent *G* glycinato rings

in  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  complex, giving a discrepancy of  $-4^\circ$ . In  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  complex anions these deviations span similar range, i.e.,  $-8^\circ$  to  $-15^\circ$ , with the discrepancy in the strain between two G glycinate rings in the same complex anion varying from  $-7^\circ$  to  $0^\circ$ . Another important source of strain in these types of chelates is the bonding geometry made by the chelating nitrogens. Each N atom makes four bonds, with six bond angles of ideally  $109.5^\circ$ . The total deviation about the two chelating N atoms in  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  is the same and sums  $14^\circ$ , while in the  $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$  complex anions the two nitrogen atoms exhibit significant difference in strain as a consequence of ethyl substitution. The chelating N atom which is bonded to the C atom bearing the ethyl side group is more strained than the other chelating N atom of fully coordinated 1,3-pndta. The total deviation varies from  $16^\circ$  to  $33^\circ$  for the former and from  $12^\circ$  to  $17^\circ$  for the latter N atom. We may conclude this section by saying that the influence of ethyl substitution on the overall geometry of the complex anion is noticeable but very modest.

### 3.1.1. Self-assembly of cationic and anionic species

Having access to X-ray data for the sodium salts of the parent  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  complex anion and its 1-ethyl derivative **1**, we have performed a comparative study aiming at the estimation of the role of ethyl substitution in self-assembly of anionic and cationic species. Duplication of the asymmetric part of the unit cell in the crystals of **1**, not observed in the crystals of its 1,3-pdta analogue, combined with lower crystal density ( $1.718$  vs.  $1.724 \text{ g cm}^{-3}$ ) and symmetry (triclinic in **1** vs. orthorhombic in the 1,3-pdta analogue) points to the difficulties in packing, induced by a bulky alkyl group. Also worth to note is coordination of only one water molecule by  $\text{Na}^+$  ion in **1**, as opposed to three water molecules bound to  $\text{Na}^+$  in the parent compound, which in principle should increase hydrophobicity and lower water solubility of the investigated complex. Although both types of crystals form a 3D framework by means of bridging carboxylate groups, the bridging function of these groups varies in the two structures.

To describe the various carboxylate functions we have used a notation proposed by Porai-Koshits [28], summarized the results in Table S4 of the supplementary material, and provided a pictorial representation in Fig. 2. In Porai-Koshits notation the principal number gives the total coordination capacity (denticity) of the carboxylate, the subscript gives the number of metal ions joined to a carboxylate (if different from the carboxylate denticity) and *a/s* represent *anti/syn* orientation of the metal–oxygen bond with

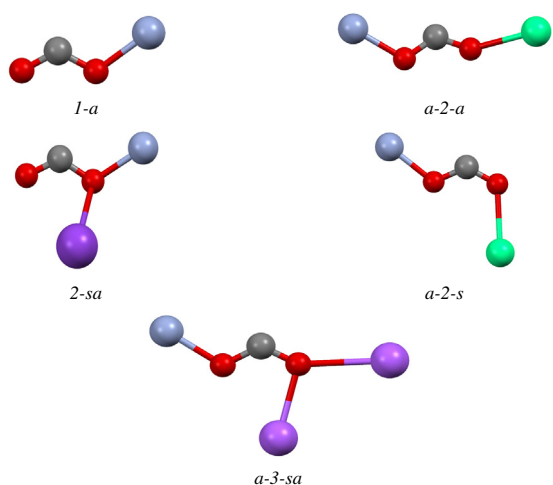
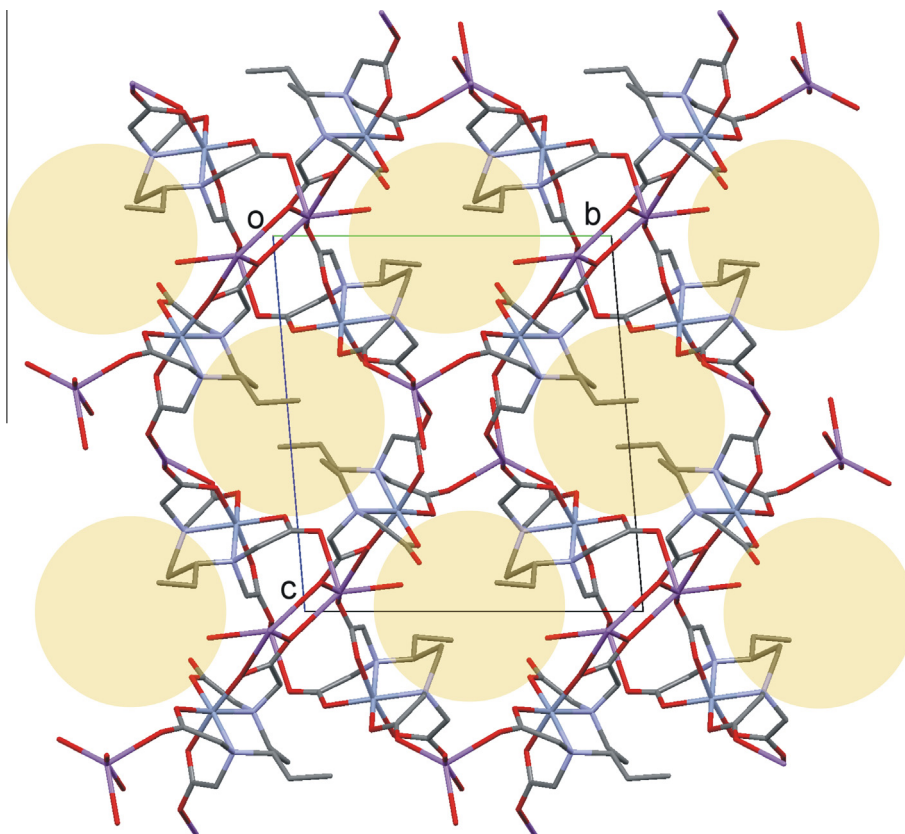


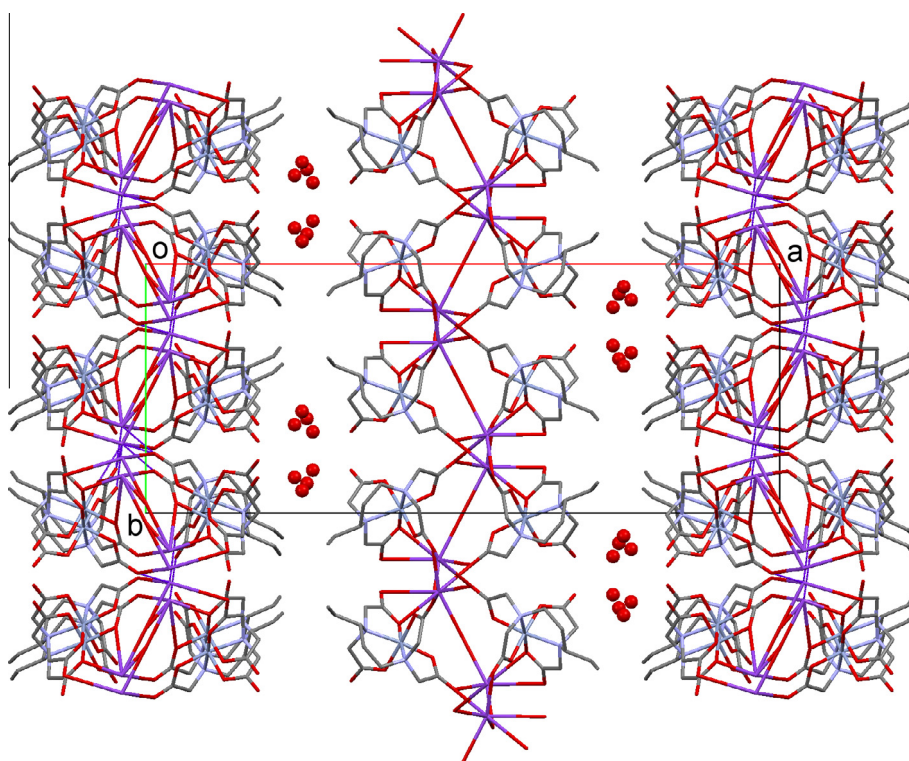
Fig. 2. Binding modes of carboxylate ligands found in the investigated crystal structures. For explanation of the notation see text and Ref. [28].

respect to the other C–O carboxylate bond. The *a,s* assignment is straightforward for Cr(III) ion, having directed atomic orbitals, because it tends to lie in the plane of the carboxylate ion. However, for the highly ionic metals, such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  the assignment is not so straightforward, because these metals approach the carboxylate groups from directions other than the carboxylate main plane and at continually varying distances. As a cutoff criterion of the carboxylate coordination we have used the sum of the corresponding effective ionic radii provided by Shannon [29] ( $1.28$ ,  $1.53$ ,  $1.78$  and  $1.48 \text{ \AA}$  for oxygen, sodium, potassium and calcium ions, respectively). Bidentate bridging mode of the *a-2-s* type, displayed by three out of four carboxylate groups coordinated to chromium(III) in the parent  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  complex, contrasts with the various types of carboxylate bridging modes observed in the crystals of **1**. In the latter crystals, the function of carboxylates varies from monodentate (*1-a*), bidentate bridging (*a-2-s* and *a-2-a* types) to tridentate (*a-3-sa*). Combined with this latter motif is simultaneous formation of two monoatomic bridges between  $\text{Na}_2$  ions, bringing them at a distance of only  $4.071(2) \text{ \AA}$ . Such bridging function of one of the two carboxylate oxygens brings the other oxygen close to one of the two bridged metals, although usually at a distance longer than the sum of the ionic radii. All this results in a more extensive and less symmetrical carboxylate surrounding of the sodium ions in  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals than in the crystals of its parent compound,  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , where the sodium ion was found in approximately octahedral environment ( $\Delta O_h$  equals to  $6.4^\circ$ ). In the crystal structure of **1** both sodium ions can be considered as five-coordinate with the geometry around  $\text{Na}_1$  intermediate between the square-based pyramidal and trigonal bipyramidal, and the square-based pyramidal around  $\text{Na}_2$ , as evidenced by  $\tau$  descriptors [30], which amount to  $0.53$  and  $0.28$ , respectively. The ethyl side groups of the 1,3-pndta ligand are placed in separate channels build around inversion centers and running along the *a*-direction (Fig. 3).

The crystal structure of complex **2** varies from **1** by having potassium instead of sodium as a counter ion and this makes a great impact on the mode of molecular self-organization (Fig. 4). The crystal formally contains two symmetry independent molecules  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , of which one suffers from the whole molecule disorder about a 2-fold axis. Half of a water molecule, ascribed to each complex molecule, functions as a bridge between two neighboring potassium cations, bringing them at distances  $5.768(3)$  and  $5.754(8) \text{ \AA}$  in ordered and disordered molecules, respectively, while the other half is disordered in between the layers build of the complex anions and cations. These layers extend parallel to the (100) lattice planes and are constructed, alternatively, of either fully ordered or fully disordered components. Within the ordered layer the water bridge is formed between two-fold related potassium ions, while in the disordered layer it joins two symmetry independent potassium ions (each of half occupancy). The layers are only very loosely bound by disordered water molecules. Ethyl substituents are put aside on both sides of these layers. The dominant function of carboxylates is tridentate bridging of the *a-3-sa* type, although in each ion pair monodentate (*1-a*) and bidentate (*2-sa*) functions are also encountered (Table S4). The presence of either *2-sa* or *a-3-sa* types of carboxylate binding implies formation of monoatomic bridges between metal centers, e.g.,  $\text{K}_2$  and  $\text{Cr}_2$ , which are bridged by  $\text{O}_9$  oxygen atom and are only  $3.460(5) \text{ \AA}$  apart. Moreover, simultaneous formation of two monoatomic carboxylate bridges brings potassium ions at distances  $\text{K}_1 \cdots \text{K}_1$   $4.106(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{K}_2 \cdots \text{K}_2$   $4.619(6) \text{ \AA}$  and  $\text{K}_2\text{A} \cdots \text{K}_2\text{A}$   $3.788(2) \text{ \AA}$ . Consequently, we observe high concentration of carboxylate groups in a close vicinity of both kinds of metal ions and hardly any existence of coordinated water molecules. Within the radius of  $3.06 \text{ \AA}$ , the potassium ion in the ordered layer is in contact with five carboxylate and one water oxygen



**Fig. 3.** 3D polymeric framework in the crystals of **1** with ethyl substituents concentrated in channels formed around inversion centers and extending along the *a*-direction. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.



**Fig. 4.** View along [001] displaying the layered structure of the crystals of **2**. The consequent layers contain either fully ordered or disordered components and are very loosely bound *via* disordered water molecules, represented here as red spheres. Ethyl substituents are situated on both sides of the layers. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

( $KO_6$  environment), and the coordination polyhedron about K1 approximates to a distorted octahedron. Contrasted with this is the  $KO_5$  environment of the two independent potassium ions (K2 and K2A) in the disordered layer, both of which are in contact with four carboxylate and one water oxygen. Both coordination polyhedra can be approximated to a distorted trigonal bipyramid, with O18–K2–O16 and O18–K2A–O16A regarded as the axes of these bipyramids.

The crystal structure of complex **3** consists of 1D polymeric chains of carboxylato-bridged coordination complexes propagating parallel to the  $a$ -direction (Fig. 5). The chain construction is based on bridging between Cr1 and three different Ca1 cations, while Cr2 is joined to only one Ca1 cation. This structure differs from the previous in that each pair of metal ions is bridged by only one carboxylate group. Of eight independent carboxylate groups four act as monodentate (1- $a$ ) and the remaining four as bidentate bridging, equally divided between  $a$ -2- $a$  and  $a$ -2- $s$  categories. The chains are connected by intermolecular hydrogen bonds that involve coordinated and solvent water molecules as donors and carboxylate oxygens and solvent water molecules as acceptors. The Ca1 ion is seven-coordinated in a monocapped trigonal prismatic geometry by four carboxylate oxygens and three water molecules.

We may conclude this section by stating that exclusively monodentate and bidentate bridging function of carboxylates, observed in a relatively highly hydrated  $Ca^{2+}$  salt, contrasts with dominant tridentate coordination and multiple monoatomic bridging of carboxylates in the low hydrated  $K^+$  salt. Chelating function is not observed. The situation in which each pair of metal ions is joined by

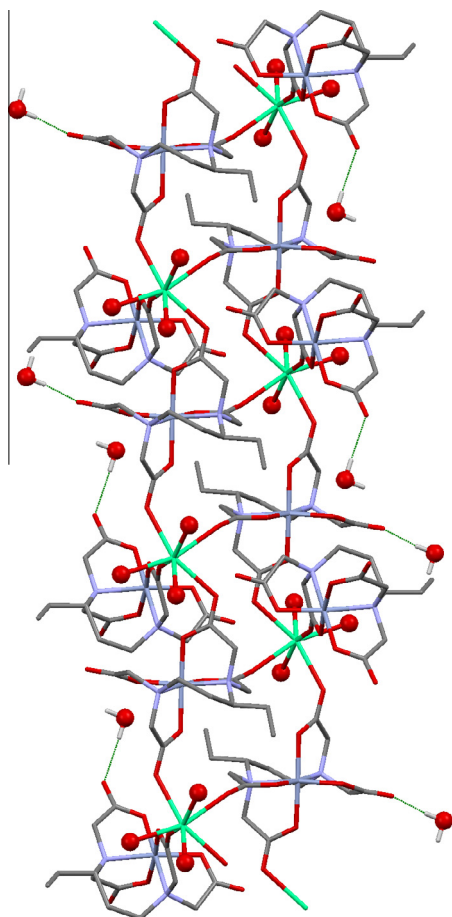


Fig. 5. 1D polymeric chains assembled via water molecules in the crystals of **3**. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

only one carboxylate bridge leads to formation of 1D polymeric chains, interconnected by hydrogen bonds formed between coordinated and solvent water molecules. On the other hand, the situation, in which a pair of metal ions is linked by more than one monoatomic carboxylate bridge depicts a property of alkali metal ions, which tend to approach the carboxylate groups from different directions and at a wide range of distances, thus 'freeing up' water molecules.

### 3.2. Electronic absorption spectra of Cr(III) complexes

Electronic absorption spectra of investigated Cr(III) complexes **2** and **3** are given in Fig. 6. These spectra have been compared with the corresponding for  $[Cr(1,3-pdta)]^-$  complex [21] having hexadentate coordinated 1,3-pdta ligand, which is structurally similar with presently investigated 1,3-pndta. The electronic absorption data of these three complexes are compared with those for  $[Cr(1,3-pddadp)]^-$  complexes with hexadentate coordinated 1,3-pddadp ligand (1,3-pddadp is 1,3-propanediamine- $N,N'$ -diacetate- $N,N'$ -di-3-propionate ion) [31] (Table 3). The electronic absorption spectrum of complex **1**, which represents the sodium salt of  $[Cr(1,3-pndta)]^-$  anion, is almost identical with that for complex **2**, which represents the potassium salt. In accordance with this only electronic absorption spectrum and corresponding numerical data for complex **2** are presented in this text. The electronic absorption spectra of 1,3-pdta and 1,3-pddadp Cr(III) complexes have been discussed previously in detail [31] and here their data have only been repeated for the sake of comparison with the spectra of the corresponding 1,3-pndta complexes. In accordance with the previously established results for the Cr(III)-edta [20,32–37] and Cr(III)-1,3-pdta-type complexes [21,31], the interpretation of the electronic spectra of the presently investigated Cr(III) complexes have been done by using an octahedral model ( $O_h$ ):  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (band I) and the one at higher energy is  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (band II) (Table 3). The electronic absorption spectra of complexes **2**, **3** and  $[Cr(1,3-pdta)]^-$  [21] (Fig. 6 and Table 3) are almost the same in the shape and position of the absorption maxima. From this it can be stated that the same  $N_2O_4$  coordination mode of 1,3-pndta and 1,3-pdta ligands [21] occurs. Both bands in the electronic absorption spectra, which correspond to transitions to the  ${}^4T_{2g}$  and  ${}^4T_{1g}(O_h)$  states for all Cr(III) complexes presented in Fig. 6 are symmetrical, showing no obvious splitting. In respect to the  $[Cr(1,3-pdta)]^-$  [21] the new complexes **2** and **3** have ethyl substituent on the terminal carbon atom of 1,3-propanediamine ring. It is clear that this substituent has no influence on the electronic absorption spectra of these complexes. However, almost twice larger intensities of both absorption maxima for **3** in

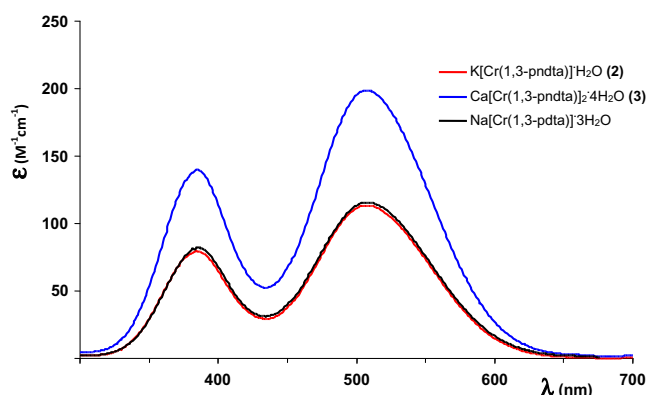


Fig. 6. Electronic absorption spectra of Cr(III) complexes with hexadentate coordinated 1,3-pdta [21] and 1,3-pndta ligands.

**Table 3**

Electronic absorption data of Cr(III) complexes with hexadentate 1,3-pdta [21], 1,3-pddadp [31] and 1,3-pndta ligands.

Complex	Absorption		Assignments $O_h$
	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	
Na[Cr(1,3-pdta)]·3H <sub>2</sub> O	509.0	118.0	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$
	385.0	83.0	
K[Cr(1,3-pndta)]·H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> ) <sup>a</sup>	508.0	113.37	
	387.0	79.08	
Ca[Cr(1,3-pndta)] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O ( <b>3</b> )	509.0	198.55	
	387.0	138.90	
<i>trans</i> (O <sub>6</sub> )-K[Cr(1,3-pddadp)]·3H <sub>2</sub> O	510.0	90.6	
	383.0	44.7	
<i>trans</i> (O <sub>5</sub> O <sub>6</sub> )-Li[Cr(1,3-pddadp)]·3H <sub>2</sub> O	529.0	118.4	
	390.0	69.8	
<i>trans</i> (O <sub>5</sub> )-Li[Cr(1,3-pddadp)]·3.5H <sub>2</sub> O	540.0	126.9	
	403.0	81.0	

<sup>a</sup> The electronic absorption spectra and corresponding data of complexes **1** and **2** are almost identical.

comparison with those for complex **2** arise from the fact that the former complex has two [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> units in the formal uncharged molecule.

From Table 3 it can be seen that absorption maxima of [Cr(1,3-pddadp)]<sup>-</sup> complexes [31] are shifted to lower energy than those for hexadentate Cr(III) complexes **2**, **3** and the [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> complex [21]. This shifting results from the fact that 1,3-pddadp ligand with its two pairs of glycinate and  $\beta$ -alaninate carboxylate arms represents a weaker-field ligand toward Cr(III) than the other 1,3-pndta and 1,3-pdta ligands having four glycinate carboxylate arms. Similar shifting was observed for the analogous 1,3-pddadp-Co(III) complexes [22] in comparison with 1,3-pdta-Co(III) complex [38]. Variations in energies and intensities of spin-allowed bands for three geometrical isomers of [Cr(1,3-pddadp)]<sup>-</sup> complex (the energy of their absorption maxima decreased in order *trans*(O<sub>6</sub>) > *trans*(O<sub>5</sub>O<sub>6</sub>) > *trans*(O<sub>5</sub>); see Table 3) may arise from changes in the local symmetry at the metal center, i.e., from different combinations of chelate rings (O<sub>5</sub>- and O<sub>6</sub>-carboxylate rings) in the planar (CrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-plane) and axial positions.

### 3.3. <sup>1</sup>H NMR spectra of Cr(III) complexes

High-resolution NMR spectra can be helpful for the characterization of paramagnetic complexes if the relaxation of the unpaired electron(s) is fast enough with respect to the NMR timescale. The presence of unpaired electrons in the same molecule results in large isotropic shifts (up to several hundred ppm) and severely broadened resonances, which usually obscure any nuclear spin-spin coupling and make integration of signals difficult. The magnitude of these effects depends on the number of unpaired electrons and the electron spin relaxation time, varying with the metal, formal oxidation state, and coordination environment. The effects can be roughly divided into two groups, i.e., signal shifts due to Fermi contact interactions and those due to pseudo-contact interactions. In effect, there exists no generally applicable empirical relationship between chemical shift and chemical environment, and the line broadening can make signals of low intensity all but undetectable [39]. In a number of occasions, paramagnetic <sup>1</sup>H, <sup>2</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR have been shown to be useful in characterizing Cr(III) carboxylate assemblies [40].

To aid us in the assignment of the <sup>1</sup>H NMR resonances of the complex anion [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> in compounds **1–3**, the parent Na[Cr(1,3-pdta)]·3H<sub>2</sub>O complex [3], possessing higher symmetry than the investigated [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> complexes, was prepared and its <sup>1</sup>H NMR spectrum recorded. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> in D<sub>2</sub>O comprised of four paramagnetically broadened and contact-shifted resonances at +27, +11, -12, and -48 ppm. Badly resolved, heavily broadened signals

( $\Delta\nu_{1/2} \gg 120$  Hz, with the sharpest and broadest peaks having  $\Delta\nu_{1/2} = 1688$  and 6116 Hz, respectively) with hyperfine shifted resonances are spread over a relatively narrow spectral window (ca. 80 ppm) and are strongly down- or upfield shifted with respect to their position in the diamagnetic free ligand. This impeded a straightforward integration and an easy assignment of the  $\beta$ -CH<sub>2</sub> group in the backbone diamine ring. The presence of an effective C<sub>2</sub> symmetry in the molecule, with the twofold axis passing through the metal centre and the  $\beta$ -CH<sub>2</sub> group, was confirmed by the equivalence of both in-plane and out-of-plane glycinate protons, as well as the  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> groups in the diamine ring, i.e., the existence of only four signals in the <sup>1</sup>H NMR of [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup>. Previously reported <sup>1</sup>H NMR spectra of the analogous [Fe(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> and [Co(1,3-pdta)]<sup>2-</sup>, displaying a fast  $\Delta-A$  isomerization typical of flexible edta-type ligands [41], were characterized by two much sharper signals originating from the mentioned  $\alpha$ - and  $\beta$ -CH<sub>2</sub> groups of the backbone diamine ring ( $\Delta\nu_{1/2} = 368$  and 337 Hz, respectively) when compared with the glycinate protons in those complexes (ca. 700 Hz). On this basis we could assume that the  $\beta$ -CH<sub>2</sub> protons would give rise to the sharpest signal of the Cr(III) complex and assign the signal at 11 ppm, with an intermediate line width of 1688 Hz, to these protons. Since  $\beta$ -CH<sub>2</sub> is the farthest group from the chromium atom, this assignment is also in accordance with the fact that the magnitude of isotropic shift is dependent on the distance ( $1/r^3$ ) separating the proton in question from the metal ion [39] (although this was not the case for the [Fe(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> and [Co(1,3-pdta)]<sup>2-</sup> complex anions where the signal for the  $\beta$ -CH<sub>2</sub> was strongly shifted upfield (-78 and -100 ppm, respectively) [41]). According to a very rough integration, the two negative (and the broadest) signals in the spectrum of [Cr(1,3-pdta)]<sup>-</sup> were equal in intensity, with the peak area being higher than that of the peak at 11 ppm, further corroborating the assignment of the peaks. The protons from the  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> of the diamine ring should give rise to one of the two negative resonances due to the spin polarization indicated by an alternating, upfield/downfield pattern [39] (if the  $\beta$ -CH<sub>2</sub> from the diamine backbone ring was shifted downfield then one could expect the  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> in this ring to be shifted upfield, a pattern observed in the two analogous complexes [41]). A sharper ( $\Delta\nu_{1/2} \approx 2500$  Hz) and more symmetric of the two peaks at -12 ppm was assigned to the  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> in analogy with the Fe(II) and Co(II) complexes. The unaccounted two signals (at +27 and -48) should be assigned to the nonequivalent glycinate protons with no means of their further differentiation.

The <sup>1</sup>H NMR spectra of the presently investigated [Cr(1,3-pndta)]<sup>-</sup> complexes (**1–3**) were all identical and irrespective of the nature of the counter ion, indicating the same chemical environment and conduct of the complex anion in solution. These



spectra reveal a non-averaged and complex resonance pattern of a less symmetrical system than that in  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$ . The spectra exhibited seven distinct, but again mostly very broad, signals ( $\delta$  +38, +23, +10, +2.4, -16, -32, -51) in a chemical shift range similar to that of  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$ . Severe overlapping did not permit any reliable integration but just a coarse estimation. The most intense resonance at +2.4 ppm was readily assigned to the overlapped ethyl hydrogens of the ligand by its intensity and by the chemical shift value being close to those found in the diamagnetic free ligand (0.9–1.5 ppm). The broadness at half-height of the observed signals varied significantly with the signal at +2.4 ppm being the sharpest (315 Hz) and the signal at -51 ppm being the broadest (more than 13000 Hz broad at half-height), once more corroborating the assignation of ethyl protons. A correspondence between the values of chemical shifts and the broadness of the signals of  $[\text{Cr}(1,3\text{-pnnda})]^-$  and  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$  was noted (the resonances at +10, -16, and +11, -12 ppm, respectively). Similar  $\Delta\nu_{1/2}$  values (ca. 1700 Hz for the downfield signal and ca. 2600 Hz for the upfield signal) indicated that these could be signals corresponding to the  $\beta$ -CH<sub>2</sub> groups and a single  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> group of the backbone 1,3-pentanediamine ring, respectively. The values of the integrals suggested only a drop in intensity of the upfield signal in comparison with the downfield one, in agreement with the introduction of the ethyl group. Another signal, at -32 ppm, i.e., in relatively close proximity of the  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, might be the signal originating from the  $\alpha'$ -CH group (ethyl substituted carbon atom in the backbone diamine ring). The remaining unassigned (glycinate) protons of  $[\text{Cr}(1,3\text{-pnnda})]^-$  seem further broadened, in the case of the negative signal, and split into two resonances, in the case of the positive ones, when compared with those of  $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$ . This is an expected result of desymmetrization caused by the introduction of the ethyl group and possible presence of stereoisomeric species in solution.

#### 4. Conclusions

The carboxylato-bridged polymeric complexes:  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pnnda})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**)  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pnnda})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**), and  $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pnnda})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**) have been obtained applying the ion exchange techniques. Infrared, electronic absorption and <sup>1</sup>H NMR data for these complexes are in accord with hexadentate coordination of 1,3-pnnda ligand to Cr(III) ion. The X-ray results assert the presence of two configurational isomers  $\lambda/\Delta/R$  and  $\delta/\Delta/S$  in the racemic crystals of studied complexes. The  $[\text{Cr}(1,3\text{-pnnda})]^-$  complex anions exhibit slightly smaller octahedral distortion than their parent complex ( $[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]^-$ ) but display considerable strain about the chelating N atom bonded to the ethyl substituted carbon atom. Compared with the parent  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  complex, the investigated  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pnnda})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  complex, with added ethyl group, shows an increased lipophilicity, manifested in a markedly reduced number of water molecules present in the crystal lattice. Formation of 3D, 2D and 1D polymeric complexes in complexes **1**, **2** and **3**, respectively, is effected by the various bridging modes of carboxylato groups and by the degree of hydration of these complexes. The latter property is modulated not only by the ethyl substitution but also by the counter ion surface charge density and is the highest in the crystals of the calcium salt and the lowest in the crystals containing the potassium(I) counterion. The information how the particular metal ions approximate the carboxylate groups provides a mechanism for searching for metal-binding positions in proteins.

#### Acknowledgements

This work was funded in part by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Project No. 172036).

#### Appendix A. Supplementary data

CCDC 934295–934297 contains the supplementary crystallographic data for  $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pnnda})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pnnda})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pnnda})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . This data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2013.09.009>.

#### References

- [1] R. Nagao, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B28* (1972) 1852.
- [2] De-Wu Sun, Qi Zhang, Hong-Ju Zhai, *Acta. Crystallogr., Sect. E62* (2006) m2770.
- [3] R. Herak, G. Srdanov, M.I. Djuran, D.J. Radanović, M. Bruvo, *Inorg. Chim. Acta* 83 (1984) 55.
- [4] J.C. Robles, Y. Matsuzaka, S. Inomata, M. Shimoi, W. Mori, H. Ogino, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 13.
- [5] K. Okamoto, K. Kanamori, J. Hidaka, *Acta Crystallogr., Sect. C46* (1990) 1640.
- [6] T. Yamamoto, K. Mikata, K. Miyoshi, H. Yoneda, *Inorg. Chim. Acta* 150 (1988) 237.
- [7] R. Meier, J. Maigut, B. Kallies, N. Lehnert, F. Paulat, F.W. Heinemann, G. Zahn, M.P. Feth, H. Krautscheid, R. van Eldik, *Chem. Commun.* (2007) 3960.
- [8] J. Wang, G.R. Gao, Zh.H. Zhang, X.D. Zhang, X.Zh. Liu, Y.M. Kong, Y. Li, *Koord. Khim.* 33 (2007) 258.
- [9] U. Rychlewska, D.D. Radanović, V.S. Jevtović, D.J. Radanović, *Polyhedron* 19 (2000) 1.
- [10] M. Hernandez-Padilla, E. Chinea, S. Dominguez, A. Mederos, M.C. Munoz, F. Lloret, *Polyhedron* 19 (2000) 1175.
- [11] D.J. Radanović, T. Ama, H. Kawaguchi, N.S. Drašković, D.M. Ristanović, S. Janičević, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 701.
- [12] D.D. Radanović, U. Rychlewska, M.I. Djuran, N.S. Drašković, M.M. Vasojević, I.M. Hodžić, D.J. Radanović, *Polyhedron* 22 (2003) 2745.
- [13] U. Rychlewska, B. Waržajtis, M.I. Djuran, D.D. Radanović, M.Dj. Dimitrijević, S. Rajković, *Acta Crystallogr., Sect. C64* (2008) m217–m220.
- [14] D.D. Radanović, U. Rychlewska, M.I. Djuran, B. Waržajtis, N.S. Drašković, D.M. Gurešić, *Polyhedron* 23 (2004) 2183.
- [15] U. Rychlewska, D.M. Gurešić, B. Waržajtis, D.D. Radanović, M.I. Djuran, *Polyhedron* 24 (2005) 2009.
- [16] U. Rychlewska, B. Waržajtis, D. Cvetič, D.D. Radanović, D.M. Gurešić, M.I. Djuran, *Polyhedron* 26 (2007) 1717.
- [17] B.E. Douglas, D.J. Radanović, *Coord. Chem. Rev.* 128 (1993) 139.
- [18] F. Mizukami, H. Ito, J. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 3051.
- [19] N.S. Drašković, D.D. Radanović, U. Rychlewska, B. Waržajtis, I.M. Stanojević, M.I. Djuran, *Polyhedron* 43 (2012) 185.
- [20] S. Kaizaki, H. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 3562.
- [21] J.A. Weyh, R.E. Hamm, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2431.
- [22] D.J. Radanović, S.R. Trifunović, M.S. Cvijović, C. Maricondi, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 196 (1992) 161.
- [23] U. Rychlewska, B. Waržajtis, D.D. Radanović, N.S. Drašković, I.M. Stanojević, M.I. Djuran, *Polyhedron* 30 (2011) 983.
- [24] CrysAlis PRO, Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.
- [25] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A64* (2008) 112.
- [26] SIEMENS, Stereochemical Workstation Operation Manual, Release 3.4, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1989.
- [27] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B58* (2002) 389.
- [28] Porai-Koshits, *J. Struct. Chem.* 21 (1980) 369.
- [29] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A32* (1976) 751.
- [30] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
- [31] S. Kaizaki, M. Byakuno, M. Hayashi, J.I. Legg, K. Umakoshi, S. Ooi, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2395.
- [32] S. Kaizaki, H. Mizu-uchi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2732.
- [33] D.J. Radanović, B.E. Douglas, *J. Coord. Chem.* 4 (1975) 191.
- [34] D.J. Radanović, M.I. Djuran, M.M. Djorović, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 146 (1988) 199.
- [35] D.J. Radanović, M.I. Djuran, M.B. Dimitrijević, B.E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta* 186 (1991) 13.
- [36] D.J. Radanović, N. Sakagami, V.M. Ristanović, S. Kaizaki, *Inorg. Chim. Acta* 292 (1999) 16.
- [37] D.J. Radanović, V.M. Ristanović, B. Stojčeva-Radovanović, A.D. Todorovska, N. Sakagami, A. Iino, S. Kaizaki, *Transition Met. Chem.* 24 (1999) 403.
- [38] C.W. Van Saun, B.E. Douglas, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1145.
- [39] K.E. Schwarzhan, *Angew. Chem., Int. Ed.* 9 (1970) 946.
- [40] H. Watson, J. Hatfield, J.B. Vincent, *Inorg. Chim. Acta* 344 (2003) 265.
- [41] J. Maigut, R. Meier, A. Zahl, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5702.