

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



MARKO RODIĆ

Kompleksi Co(III), Ni(II) i Cu(II) sa
hidrazonima nekih 2-piridil-ketona

— doktorska disertacija —

NOVI SAD, 2015.

**Kompleksi Co(III), Ni(II) i Cu(II) sa
hidrazonima nekih 2-piridil-ketona**
Doktorska disertacija

Autor:

Marko V. Rodić

Asistent

Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine

Prirodno-matematički fakultet

Univerzitet u Novom Sadu

Novi Sad, Srbija

Mentori:

Dr Vukadin M. Leovac

Profesor emeritus

Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine

Prirodno-matematički fakultet

Univerzitet u Novom Sadu

Novi Sad, Srbija

Dr Goran A. Bogdanović

Naučni savetnik

Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Univerzitet u Beogradu

Beograd, Srbija

Prirodno-matematički fakultet

Univerzitet u Novom Sadu

Novi Sad, Srbija

Septembar, 2015.

*„Crystallography has such a fascination for
a few students that, once introduced to it,
they make it their scientific way of life“*

M. J. Buerger

Predgovor

Ova disertacija je urađena na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu u okviru projekta „Dizajniranje, sinteza, karakterizacija i procena praktične primene koordinacionih i organometalnih jedinjenja“ (OI 172014), finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Predmet istraživanja doktorske disertacije je sinteza, fizičko-hemijska, strukturna i biološka karakterizacija kompleksnih jedinjenja kobalta(III), nikla(II) i bakra(II) sa hidrazonima nekih 2-piridil-ketona.

Tekst disertacije je podeljen u sledećih nekoliko celina. U uvodnom poglavlju je opisan predmet istraživanja i definisani su ciljevi rada. Prvi deo rada pokriva teorijske okvire istraživanja i sadrži pregled strukturne hemije relevantnih grupa liganada potklasa hidrazona. U drugom delu su izloženi detaljni eksperimentalni postupci kao i metodologija istraživanja. U trećem delu su dati rezultati istraživanja i njihova diskusija sa zaključnim razmatranjima. Disertacija se završava priložima.



Veliku zahvalnost dugujem mentoru, profesoru emeritusu Vukadinu Levocu, od koga imam čast da učim koordinacionu hemiju, kako teorijski tako i praktično. Profesor je svoje znanje i iskustvo nesebično delio, čime mi je umnogome olakšao istraživački rad. Mentor dr Goranu Bogdanoviću sam zahvalan na velikoj pomoći i sugestijama prilikom interpretacije kristalografskih podataka, podršci tokom pisanja i diskusijama kako da rad obogatim upotrebom Kembričke banke strukturnih podataka.

Članovima Komisije prof. dr Ljiljani Jovanović, prof. dr Katalin Mészáros Szécsényi, prof. dr Ljiljani Vojinović Ješić i prof. dr Milanu Joksoviću se zahvaljujem na pomoći u eksperimentalnom radu, stručnim savetima, sugestijama i interesovanju koje su mi pružili u toku izrade disertacije.

Posebno mesto u ovoj zahvalnici zasluŹuje i dr Vladimir Divjaković, red. prof. u penziji, koji me je još u toku osnovnih studija zainteresovao za rendgensku kristalografiju i od koga sam naučio mnoge „tajne zanata“, od eksperimentalnih do softverskih.

Dr Vukosavi Źivković Radovanović i dr Tatjani Stanojković se zahvaljujem na rezultatima bioloških ispitivanja.

Kolegama sa Katedre za fizičku hemiju se zahvaljujem na prijatnoj radnoj atmosferi i podršci. Naročito sam zahvalan doc. dr Branislavu Joviću i msc Branku Kordiću na snimanju infracrvenih spektara.

Koleginicama dr Mirjani Radanović i doc. dr Berti Barta Holló se zahvaljujem na saradnji i prijateljskoj podršci.

Na kraju, neizmernu zahvalnost dugujem porodici i Dušici, koji su sve vreme bili uz mene i pruŹali mi podršku.

Marko Rodić

Sadržaj

Predgovor	i
1. Uvod	1
1.1. Tiosemikarbazoni i izotiosemikarbazoni.....	1
1.2. Acilhidrazoni	3
2. Teorijski okviri	5
2.1. Koordinaciona hemija tiosemikarbazona 2-acetilpiridina	5
2.1.1. Načini koordinacije	5
2.1.2. Kompleksi kobalta, nikla i bakra	8
2.2. Koordinaciona hemija bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina.....	10
2.2.1. Mononuklearni kompleksi	11
2.2.2. Dinuklearni kompleksi	16
2.2.3. Dinuklearni i polinuklearni helikati.....	17
2.3. Izotiosemikarbazoni kao ligandi	21
2.3.1. Bidentatni izotiosemikarbazoni.....	21
2.3.2. Tridentatni izotiosemikarbazoni	22
2.3.3. Tetridentatni izotiosemikarbazoni	24
2.3.4. Pentadentatni izotiosemikarbazoni.....	25
2.3.5. Metal-indukovane reakcije derivata S-alkilizotiosemikarbazida ..	28
2.4. Koordinaciona hemija acilhidrazona di(2-piridil)-ketona i 2-acetilpiridina u kompleksima bakra(II).....	32
2.4.1. Monomerni kompleksi	33
2.4.2. Dinuklearni kompleksi	35

2.4.3. Polimerni kompleksi.....	36
2.4.4. Tetranuklearni kompleksi.....	36
3. Eksperimentalni deo	39
3.1. Sinteze liganada.....	39
3.2. Sinteze kompleksa	41
3.2.1. Kompleksi sa S-metilzotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina	41
3.2.2. Kompleksi sa bis(S-metilzotiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina	45
3.2.3. Kompleksi sa 1-adamantolhidrazonom 2-acetilpiridina i 1-adamantolhidrazonom di(2-piridil)-ketona	46
3.3. Opšte metode karakterizacije.....	49
3.4. Rendgenska strukturna analiza.....	49
3.4.1. Prikupljanje difrakcionih podataka	50
3.4.2. Redukcija podataka.....	51
3.4.3. Određivanje prostorne grupe	52
3.4.4. Rešavanje i utačnjavanje strukture.....	52
3.4.5. Validacija modela.....	54
3.4.6. Geometrijska analiza.....	55
3.4.7. Rešavanje strukture [Cu(H ₂ L ²)Br ₂] (15) iz kristala blizanca.....	56
3.5. Termička karakterizacija	58
3.6. Biološka karakterizacija	59
3.6.1. Antimikrobna aktivnost.....	59
3.6.2. Citotoksična aktivnost.....	59
4. Rezultati i diskusija.....	61
4.1. Kompleksi sa S-metilzotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina.....	61
4.1.1. Sinteze i neke fizičko-hemijske karakteristike.....	61
4.1.2. IR spektralne karakteristike	65
4.1.3. UV-Vis spektralne karakteristike.....	67
4.1.4. Kristalne i molekulske strukture	68

4.1.5. Termičke karakteristike	88
4.1.6. Antimikrobna aktivnost	94
4.2. Kompleksi sa bis(S-metilzotiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina	94
4.2.1. Sinteze i neke fizičko-hemijske karakteristike	94
4.2.2. Kristalne i molekulske strukture.....	97
4.3. Uporedna analiza koordinacionih veza tiosemi- i izotiosemikarbazona 2-acetil- i 2,6-diacetilpiridina	105
4.4. Kompleksi sa 1-adamantoilhidrazonima 2-acetilpiridina i di(2-piridil)-ketona	111
4.4.1. Sinteze i neke fizičko-hemijske karakteristike	111
4.4.2. Spektralne karakteristike	115
4.4.3. Kristalne i molekulske strukture.....	116
4.4.4. Citotoksična aktivnost	128
5. Izvod	131
6. Summary	137
7. Literatura.....	142
Prilog I — Kristalografski podaci	151
Prilog II — Infracrveni spektri.....	163
IR spektri liganada	164
Spektri kompleksa sa S-metilzotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina.....	167
Spektri kompleksa sa bis(S-metilzotiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina	172
Spektri kompleksa sa 1-adamantoilhidrazonima 2-acetilpiridina i di(2-piridil)-ketona	174
Spisak skraćenica	181
Biografija.....	183

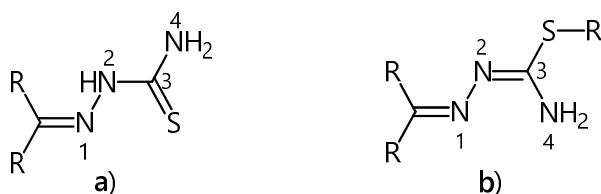
1. Uvod

Koordinaciona hemija predstavlja jednu od osnovnih grana neorganske hemije. Rezultati istraživanja ove naučne discipline imaju veliki značaj, kako fundamentalni, tako i praktični. Naime, koordinaciona jedinjenja su odigrala važnu ulogu u definisanju nekih osnovnih hemijskih koncepata [1] (na primer, valence i stereohemije, višestruke metal—metal veze, itd.), a i danas se ispituju zbog interesantnih hemijskih, fizičko-hemijskih i strukturnih karakteristika. Osim toga, praktična važnost koordinacionih jedinjenja je velika, jer su mnoga našla primenu: u industriji kao katalizatori, boje i pigmenti [2–4]; u medicini kao lekovi, hemoterapeutici i kontrastna sredstva [5, 6]; u nanotehnologiji kao prekursori poluprovodnih filmova i nanočestica [7].

Šifove baze pripadaju grupi najčešćih liganada u koordinacionoj hemiji, pretežno zbog lakoće sinteze i velike raznovrsnosti u pogledu strukturnih karakteristika. Kako Šifove baze relativno lako grade stabilne komplekse sa većinom prelaznih metala, njihova uloga u razvoju koordinacione hemije je velika [8]. Značajan broj kompleksa ove klase liganada je ispitivan zbog raznovrsne biološke aktivnosti.

1.1. Tiosemikarbazoni i izotiosemikarbazoni

Tiosemikarbazoni i njihovi S-alkilovani derivati izotiosemikarbazoni čine potklasu Šifovih baza. Ova jedinjenja nastaju kondenzacijom aldehida ili ketona sa tiosemikarbazidom, odnosno izotiosemikarbazidom (slika 1—1). Koordinaciona hemija tiosemikarbazida počela je davno, pionirskim radovima Jensena 1934. godine [9, 10]. Pojačan interes za ove komplekse, a posebno za komplekse sa tiosemikarbazonima, pojavio se 40-ih godina prošlog veka kada su Domagk i saradnici našli da neki tiosemikarbazoni i njihovi kompleksi imaju antituberkuloznu aktivnost [11]. Nakon toga su usledila sistematska ispitivanja ovih jedinjenja, koja su kao rezultat pokazala da ista poseduju interesantne strukturne i različite fizičko-hemijske karakteristike, kao i vrlo širok spektar biološkog delovanja: antileprotično, antivirusno, antifungalno, antimalarično, pa

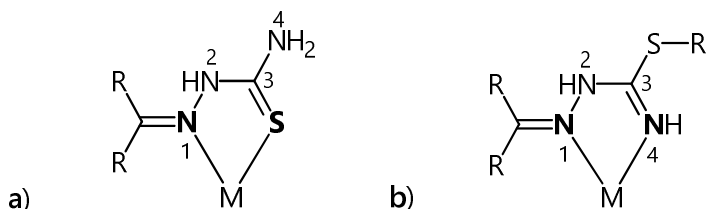


Slika 1—1. Opšte formule tiosemikarbazona (a)
i izotiosemikarbazona (b)

čak i antitumorno, pri čemu se posebno ističu heterociklični tiosemikarbazoni i njihovi kompleksi. Različiti aspekti istraživanja ovih jedinjenja su do sada sumirani u više preglednih radova [12–20].

Koordinaciona hemija izotiosemikarbazida je počela da se razvija znatno kasnije, tek sa radovima Leovca i saradnika [21], jer se sve do tada smatralo da izotiosemikarbazid i izotiosemikarbazoni ne grade kompleksna jedinjenja. Ovo je ujedno i razlog zbog koga je poznat znatno manji broj kompleksa sa izotiosemikarbazonima u odnosu na komplekse sa tiosemikarbazonima. Rezultati istraživanja koordinacione hemije izotiosemikarbazona do 2001. godine su sumirani u monografiji [22].

Sa aspekta koordinacione hemije, tiosemikarbazoni i izotiosemikarbazoni pokazuju principijelne razlike u pogledu načina koordinacije. Naime, tiosemikarbazoni za koordinaciju koriste atom azota N^1 i atom sumpora, a izotiosemikarbazoni umesto atoma sumpora za koordinaciju koriste atom azota N^4 izotioamidne grupe (slika 1—2). Ovakav način koordinacije izotiosemikarbazona ima za posledicu pojavu vrlo interesantnih hemijskih, fizičko-hemijskih i strukturnih karakteristika, koje su u nekim slučajevima principijelno različite od karakteristika analognih tiosemikarbazona. Tu se mogu izdvojiti: prototropna tautomerija, odnosno koordinacija liganda u imido-formi, zatim laka



Slika 1—2. Način koordinacije tiosemikarbazona (a)
i izotiosemikarbazona (b)

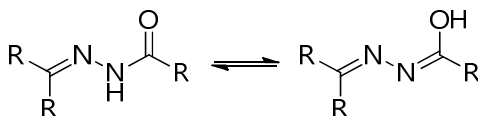
deprotonacija koordinovane $=N^4H_2$ -grupe, kao i njeno lako stupanje u kondenzacionu reakciju sa aldehidima i ketonima, te stabilizacija manje uobičajenih (viših) oksidacionih stanja nekih metala [22]. Treba pomenuti i činjenicu da je za razliku od kompleksa sa tiosemikarbazonima, koji su uglavnom dobijeni netemplatnim putem, najveći broj kompleksa sa izotiosemikarbazonima uvećane dentatnosti dobijen templatno. Zbog toga su rezultati u ovoj oblasti značajni ne samo za koordinacione, već i za organske hemičare, jer se neki polidentatni izotiosemikarbazoni izgleda mogu dobiti jedino demetalacijom templatno nagrađenih kompleksa [22]. Sa aspekta biološke aktivnosti se posebno mogu izdvojiti tiosemikarbazoni 2-piridil-karbonilnih jedinjenja [15, 20] sa kojima su dobijeni kompleksi sa mnogim prelaznim i neprelaznim metalima. O njihovom značaju svedoči činjenica da predstavljaju jedne od najvažnijih inhibitora enzima ribonukleotid reduktaze, između čije aktivnosti i brzine replikacije ćelija kancera postoji pozitivna korelacija [23, 24]. Takođe, pojedine farmakološke studije su pokazale da se biološka aktivnost kompleksa povećava ukoliko se odgovarajući tiosemikarbazonski ligandi supstituišu na poziciji N^4 . Međutim, do sada nije uspostavljena jasna zakonitost između strukture jedinjenja i njihove aktivnosti, pa iz tog razloga strukturalna ispitivanja kompleksa sa tiosemikarbazonima i dalje nastavljaju da privlače interes naučnika [25].

Sa druge strane, kompleksi sa njihovim *S*-alkilovanim analogima, izotiosemikarbazonima 2-piridil-karbonilnih jedinjenja, daleko su manje istraženi i prema našim saznanjima poznato je samo nekoliko kompleksa, od kojih je vrlo mali broj do sada okarakterisan rendgenskom strukturalnom analizom. Zato je deo istraživanja ove disertacije usmeren na sintezu i karakterizaciju novih kompleksnih jedinjenja sa izotiosemikarbazonima 2-piridil-ketona: 2-acetilpiridina i 2,6-diacetilpiridina.

1.2. Acilhidrazoni

Hidrazoni karboksilnih kiselina (acilhidrazoni) su pokazali visoku sposobnost građenja kompleksnih jedinjenja sa prelaznim metalima. Ova jedinjenja su ispitivana kako sa aspekta koordinacione hemije, tako i njihove biološke aktivnosti [26].

Usled postojanja tautomerne ravnoteže (slika 1—3) sa ovom klasom ligandada je moguće dobiti komplekse u kojima se isti koordinuju u neutralnoj keto



Slika 1—3. Keto–enol tautomerija kod acilhidrazona

formi i monoanjonskoj enol formi. Kao što je i očekivano, ovi ligandi za koordinaciju uglavnom koriste atom kiseonika i atom azota hidrazonske funkcije, tako da grade petočlani metalocikl. Ukoliko ligandi sadrže dodatni donorski atom u pogodnom položaju, često se njihova dentatnost uvećava.

Dugi niz godina kompleksi bakra(II) privlače posebnu pažnju u medicinskoj hemiji zbog moguće primene u terapiji kancera [27, 28]. Brojni kompleksi bakra(II) sa potentnim acilhidrazonskim ligandima su sintetisani i testirani na antitumornu aktivnost. Tako na primer, kompleksi Cu(II) sa analogima izonikotinoilhidrazona di(2-piridil)-ketona su pokazali dobar citotoksični efekat na SK-N-MC ćelijskoj liniji [29]. Takođe, benzoilhidrazon 2-acetilpiridina i hidrazon tiofen-2-karboksilne kiseline i 2-acetilpiridina su pokazali odličnu citotoksičnost prema širokom spektru ćelijskih linija humanog kancera [30].

Sa druge strane, derivati adamantana, od kojih je sedam našlo primenu u kliničkoj praksi [31, 32], ređe su korišćeni kao ligandi. Nedavno su sintetisani i strukturno okarakterisani kompleksi Pd(II) i Pt(II) sa 1-adamantoilhidrazonom 2-(difenilfosfino)benzaldehyda, koji su pokazali citotoksičnu aktivnost uporedivu sa karboplatinom i oksaliplatinom [33].

Navedene činjenice su nas podstakle da sintetišemo nove komplekse Cu(II) sa 1-adamantoilhidrazonima 2-acetilpiridina i di(2-piridil)-ketona, i ispitamo njihove strukturne, fizičko-hemijske i biološke karakteristike.

2. Teorijski okviri

U ovom poglavlju biće dat pregled dosadašnjh rezultata koordinacione hemije tiosemikarbazona 2-acetilpiridina, 2,6-diacetilpiridina, kao i acilhidrazona derivata 2-acetilpiridina i di(2-piridil)-ketona. Takođe, biće prikazana i koordinaciona hemija izotiosemikarbazona, sa akcentom na ligande derivate 2-acetilpiridina i 2,6-diacetilpiridina.

2.1. Koordinaciona hemija tiosemikarbazona 2-acetilpiridina

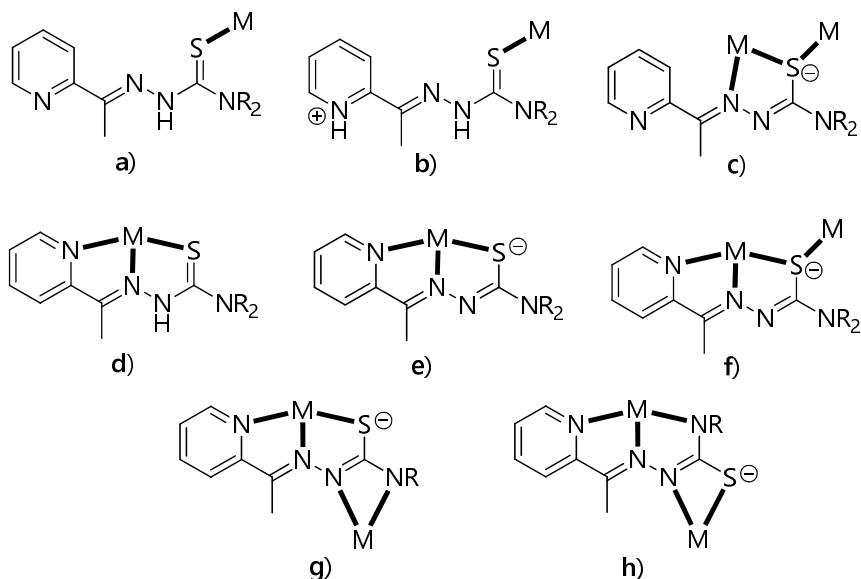
Kao što je u uvodnom poglavlju već rečeno, broj strukturno okarakterisanih kompleksa sa tiosemikarbazonom je vrlo velik. Među njima, značajan broj čine kompleksi tiosemikarbazona 2-acetilpiridina (HL^1) i njegovih N^4 -supstituisanih derivata. Njihova koordinaciona hemija je detaljno razmatrana u [34]. Stoga ćemo u ovom poglavlju sumirati osnovne zaključke i izneti specifičnosti za komplekse kobalta, nikla i bakra.

Sa ovom grupom liganada su poznati kompleksi ne samo sa prelaznim, već i sa neprelaznim metalima. Strukture ovih kompleksa se kreću od mononuklearnih kao najčešćih, do polimernih koji su vrlo retki. Kako je uključen vrlo širok dijapazon metala, koordinacioni brojevi centralnih atoma se kreću od 2 do 7 (8).

2.1.1. Načini koordinacije

Ova grupa liganada poseduje raznovrsne načine koordinacije, što ih čini interesantnim za izučavanje sa aspekta koordinacione hemije. Na slici 2—1. su sumirani do sada nađeni načini koordinacije.

Kako su tridentatni i tetradentatni načini koordinacije ovog liganda najčešći, a ujedno i karakteristični za komplekse kobalta, nikla i bakra, na njih ćemo se osvrnuti nešto kasnije. Za ostale ćemo navesti ilustrativne primere iz literature.

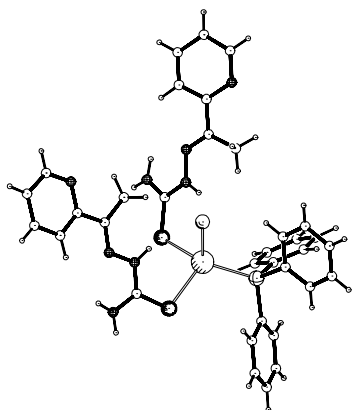
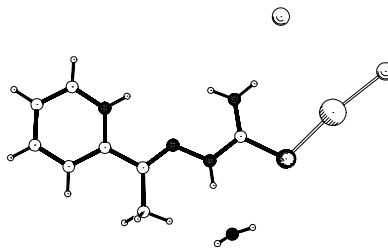
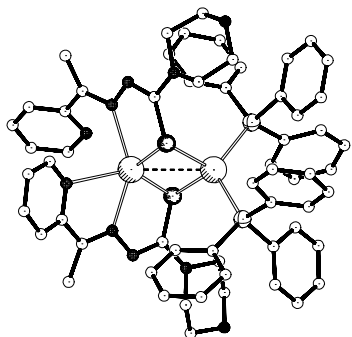
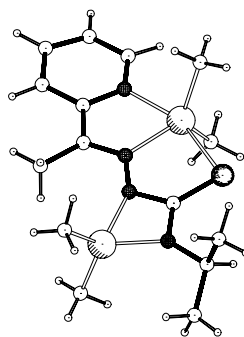
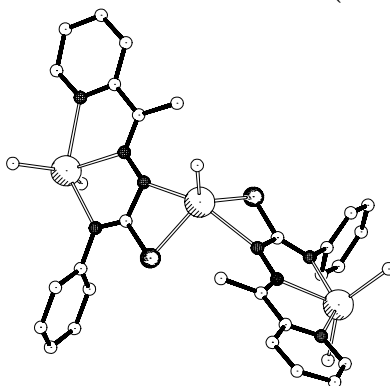


Slika 2—1. Načini koordinacije tiosemikarbazona 2-acetilpiridina i njegovih N^4 -supstituisanih derivata

Monodentatni način koordinacije, i to preko atoma sumpora, nađen je u nekoliko kompleksa sa $4d$ i $5d$ metalima: linearni $[Au(L^iMe_2)(PPh_3)]$ (YALDIA)¹ ($HL^iMe_2 = N^4$ -dimetil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina), $[Au_2(L^iMe_2)_2(dppee)]$ (YALDAS) ($dppee = \text{bis}(\text{difenilfosfino})\text{etilen}$) [35], tetraedarski $[AgCl(HL^i)_2(PPh_3)]$ (GODMIW) [36] (slika 2—1a) i kvadratno-planarni $[Pt(L^iEt)_2]$ (ESAZH) ($HL^iEt = N^4$ -etil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina) [37], $[Pd(L^iHex)_2]$ (MUSVOL) ($HL^iHex = N^4$ -heksameteniminil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina) [38] i $[Pd(L^iMe_2)]$ (TEWZOK) [39]. Ovakav način koordinacije se može razumeti sa stanovišta Pirsonove teorije, jer su ovi metali meke kiseline, a atom sumpora meka baza.

Iznenaduje struktura kompleksa $[AuCl(H_2L^i)]Cl \cdot H_2O$ (SAJVAC) [40] u kojoj se ligand koordinuje kao S -monodentat, ali u monokatjonskoj formi, koja nastaje protonacijom piridinskog atoma azota. U ovom kompleksu je koordinaciono okruženje oko $Au(I)$ linearno i on predstavlja prvo strukturalno okarakterisano jedinjenje u kom je atom Au istovremeno vezan i za S - i Cl -atome [40]. Struktura ovog kompleksa je prikazana na slici 2—2.

¹ Pored molekulske formule biće dat i refkod iz Kembričke banke strukturalnih podataka, kako bi se moglo lakše pristupiti dodatnim informacijama.

[AgCl(HL¹)₂(PPh₃)] (GODMIW) [36][AuCl(H₂L¹)]Cl·H₂O (SAJVAC) [40]*[Ag₂(L¹Morp)₂(PPh₃)₂] (YIMCAZ) [41][Al(Me)₂(L¹*i*-Pr)Al(Me)₂]₂·½C₆H₁₄
(RUNBAD) [42]**[InMe{In(Me)₂(L¹Ph)}₂]₂·THF (NOXMUI) [43]**

Slika 2—2. Strukture kompleksa sa manje uobičajenim načinima koordinacije tiosemikarbazona 2-acetilpiridina. *Prikazana je samo struktura katjona.

**Izostavljeni su molekuli rastvarača

Poznat je samo jedan kompleks u kom ligand iz ove klase ima tridentatni način koordinacije koji uključuje azometinski atom azota i atom sumpora kao most $[\text{Ag}_2(\text{L}^i\text{Morp})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (YIMCAZ) ($\text{HL}^i\text{Morp} = \text{N}^4$ -morfolin-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina) [41] (slika 2—2).

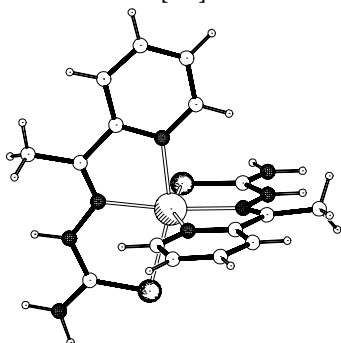
Poznata su i dva organometalna kompleksa Al(III) i In(III) u kojima su opažena dva izuzetno neobična načina koordinacije. Naime, u kompleksu $[\text{Al}(\text{Me})_2(\text{L}^i\text{-Pr})\text{Al}(\text{Me})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_{14}$ (RUNBAD) ($\text{HL}^i\text{-Pr} = \text{N}^4$ -izopropil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina) [42] se ovaj ligand koordinuje kao mostovni pentadentatni ligand, na taj način što se piridinski i azometinski atomi azota, kao i atom sumpora koordinuju uobičajeno za jedan atom metala, dok hidrazinski i izotioamidni atomi azota helatiraju drugi atom metala. Još više iznenađuje struktura trinuklearnog kompleksa $[\text{InMe}\{\text{In}(\text{Me})_2(\text{L}^i\text{Ph})\}_2] \cdot \text{THF}$ (NOXMUI) ($\text{HL}^i\text{Ph} = \text{N}^4$ -fenil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina) [43], čiju strukturu možemo razumeti kao centralnu InMe jedinicu vezanu za dve ekvivalentne $\text{In}(\text{Me})_2(\text{L}^i\text{Ph})$ grupe. Ovde se oba liganda koordinuju kao pentadentati, ali tako da se piridinski, azometinski i izotioamidni atomi azota vezuju za jedan metal, dok se hidrazinski atom azota i atom sumpora vezuju za centralni atom indijuma.

2.1.2. Kompleksi kobalta, nikla i bakra

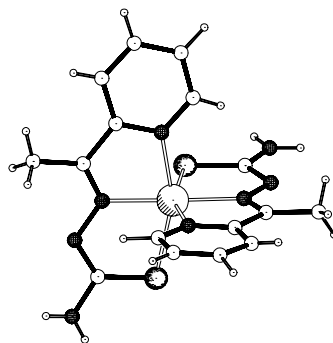
Do sada je strukturno okarakterisano oko dvadeset mononuklearnih kompleksa ovih metala sa različito supstituisanim tiosemikarbazonima 2-acetilpiridina. U najvećem broju kompleksa ligandi se koordinuju tridentatno, uglavnom u monoanjonskoj formi, koja nastaje deprotonacijom tiosemikarbazidnog fragmenta, ili ređe u neutralnoj formi, kao što je to prikazano na slici 2—1d, e. Koordinacija se ostvaruje preko piridinskog i azometinskog atoma azota, kao i preko atoma sumpora. Na ovaj način se grade dva fuzionisana petočlana metalocikla.

Najveći broj kompleksa ima oktaedarsku geometriju, što je sasvim uobičajeno za komplekse Ni(II) i Co(III), dok pojava oktaedarskih kompleksa pomalo iznenađuje kod Cu(II). U ovim kompleksima se dva liganda raspoređuju meridijalno tako da su azometinski atomi azota dva liganda međusobno u *trans* položaju. Molekulske strukture reprezentativnih kompleksa su prikazane na slici 2—3. Interesantno je pomenuti da oktaedarski kompleksi bakra $[\text{Cu}(\text{HL}^i)(\text{L}^i)]\text{NCS}$ (NAHDEF) [44] i $[\text{Cu}(\text{L}^i\text{Me}_2)_2]$ (UWEMEP) [45] imaju naročito deformisane koordinacione poliedre. Koordinaciono okruženje metala ovih kompleksa se može opisati kao spljošteni oktaedar (4+2), sa azometinskim

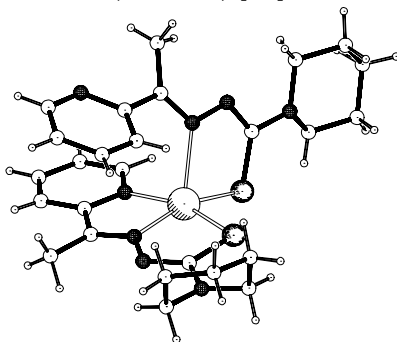
atomima azota u aksijalnim položajima koji grade najkraće metal—ligand veze i piridinskim atomima azota i atomima sumpora u ekvatorijalnim položajima koji grade duže veze. Ovakve strukturne karakteristike su u saglasnosti sa Jan—Telerovim efektom [46].



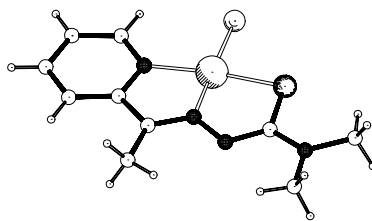
$[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
(CAGCOD) [47]*



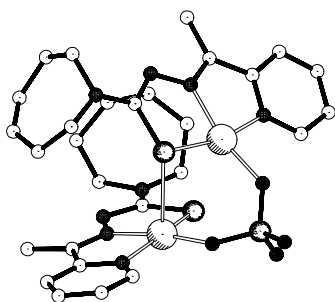
$[\text{Ni}(\text{L}^1)_2] \cdot 0,5\text{EtOH}$ (CAGCIX) [47]**



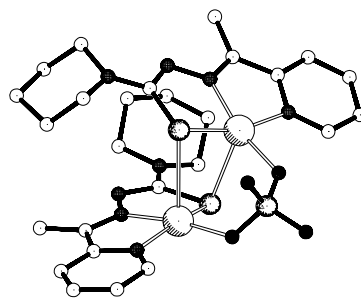
$[\text{Cu}(\text{L}^1\text{Pip})_2]$ (NEMCIR) [48]



$[\text{Ni}(\text{L}^1\text{Me}_2)\text{Cl}]$ (MILBOY) [49]



$[\text{Cu}_2(\text{L}^1\text{Hex})_2](\text{SO}_4) \cdot \text{DMF}$
(EBAWOT) [50]**



$[\text{Cu}_2(\text{L}^1\text{Pip})_2](\text{SO}_4) \cdot \text{CHCl}_3$
(EBAWUZ) [50]**

Slika 2—3. Strukture odabranih kompleksa Ni(II) i Cu(II) sa tiosemikarbazonima 2-acetilpiridina. *Prikazana je samo struktura katjona.

**Izostavljeni su molekuli rastvarača

Poznato je i nekoliko kvadratno-planarnih kompleksa Cu(II) i Ni(II), u kojima se ligand koordinuje kao *NNS* tridentatni monoanjon, a kao primer je prikazana struktura [Ni(L¹Me₂)Cl] (MILBOY) [49] (slika 2—3).

Osim toga, sa Cu(II) je poznat i kompleks kvadratno-piramidalne strukture, [Cu(L¹Pip)₂] (NEMCIR) (HL¹Pip = *N*⁴-piperidil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina) [48], u kom se jedan ligand koordinuje kao tridentatni *NNS* monoanjon, a drugi kao bidentatni *NS* monoanjon, pri čemu izostaje koordinacija njegovog piridinskog atoma azota (slika 2—3). Ovo je jedini poznati primer bidentatne koordinacije ovog liganda.

Poznata su dva dinuklearna kompleksa *N*⁴-supstituisanih tiosemikarbazona 2-acetilpiridina sa Cu(II) formula [Cu₂(L¹Hex)₂(SO₄)]·DMF (EBAWOT) i Cu₂(L¹Pip)₂(SO₄)·CHCl₃ (EBAWUZ) [50] (slika 2—3). U prvom kompleksu se jedan atom bakra nalazi u kvadratno-piramidalnom, a drugi u kvadratno-planarnom koordinacionom okruženju. Ovo se ostvaruje bidentatnom koordinacijom sulfatnog jona, uobičajenom tridentatnom koordinacijom jednog organskog liganda i tetradentatnom koordinacijom drugog tiosemikarbazonkog liganda u kojoj atom sumpora ima mostovnu ulogu. U drugom kompleksu oba atoma bakra se nalaze u kvadratno-piramidalnom okruženju, pri čemu mostovne uloge imaju bidentatni sulfatni jon i oba organska liganda, koji kao most koriste atom sumpora. Ova dva kompleksa predstavljaju ujedno i jedine primere tetradentatne koordinacije *N*⁴-supstituisanih tiosemikarbazona 2-acetilpiridina u kompleksima Co(III), Ni(II) i Cu(II).

2.2. Koordinaciona hemija bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina

Koordinaciona hemija različito supstituisanih tiosemikarbazona 2,6-diacetilpiridina je vrlo bogata, o čemu svedoči činjenica da je strukturno okarakterisano preko 60 kompleksa. Interesantno je primetiti da većinu čine organometalna jedinjenja neprelaznih metala (kalaja, olova i indijuma). Sama činjenica da ligand poseduje devet potencijalnih donornih atoma i da poseduje veliku konformacionu slobodu, teorijski otvara mogućnost raznovrsnim načinima koordinacije.

Pregled koordinacione hemije bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina je dat u radu [20] zajedno sa ostalim tiosemikarbazonkim ligandima, dok je ova grupa liganada detaljnije obrađena u radu [51]. Takođe, pregled literature određenih podgrupa kompleksa ovih liganada dat je u radovima [25, 52, 53].

2.2.1. Mononuklearni kompleksi

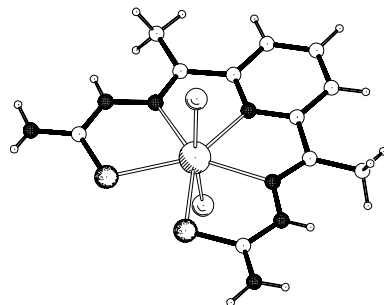
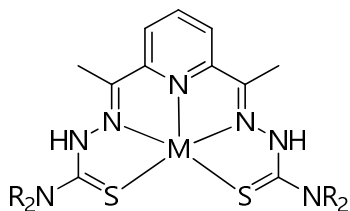
2.2.1.1. Pentadentatna koordinacija

Svakako najzastupljeniji način koordinacije ovog liganda je onaj u kojem se on ponaša kao pentadentatni N_3S_2 ligand sa helatnim sistemom od četiri fuzionisana petočlana metalocikla. Ovakav način koordinacije je ostvaren u neutralnoj, mono- i dianjonskoj formi. Forme pentadentatne koordinacije bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina i strukture reprezentativnih kompleksa [25] [52] [54] su prikazani na slici 2—4.

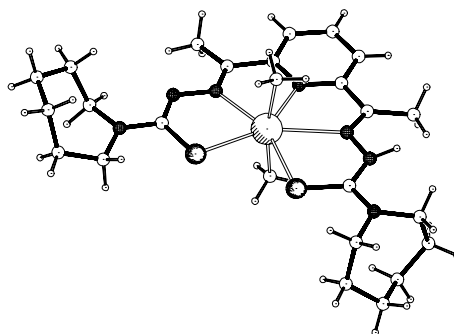
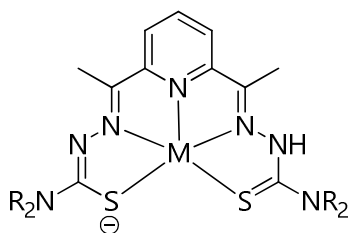
Ovi kompleksi najčešće imaju pentagonalno-bipiramidalnu geometriju, koja se kod organometalnih jedinjenja najčešće ostvaruje dodatnim vezivanjem alkil, aril ili halogenidnih grupa u aksijalnim položajima, a kod koordinacionih kompleksa koordinacijom kiselinskih ostataka ili molekula solventa. Sa stano- višta strukturne koordinacione hemije, u literaturi ima navoda o principijelno različitom ponašanju ovih pentadentatnih liganada u odnosu na slične tridentatne ligande (na primer, tiosemikarbazone 2-acetilpiridina). Pri tome se navodi da kod pentadentatnih liganada kraću M–L vezu gradi piridinski atom azota u poređenju sa vezama između metala i azometinskih atoma azota [55, 56]. Kako do sada u literaturi nema sistematskog pregleda strukturnih karakteristika ovih kompleksa, to nas je navelo da detaljnije proučimo geometrijske karakteristike ovih kompleksa koristeći podatke iz Kembričke banke podataka. Rezultati su izloženi u sekciji 4.3.

Nakratko ćemo se zadržati na hemiji ovog liganda u reakcijama sa solima Fe(III). Naime, prvi strukturno okarakterisan kompleks sa bis(tiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina, formule $[Fe(H_2L^{ii})(NCS)_2]$, dobijen je reakcijom liganda sa $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [57]. Kao što se iz formule ovog kompleksa vidi, u toku reakcije je došlo do redukcije Fe(III) u Fe(II), a redukciono sredstvo je najverovatnije sam ligand (mada ovo autori nisu eksplicitno naveli). Očigledno je da razgradnjom liganda nastaju tiocijanatni joni, koji ulaze u sastav dobijenog kompleksa. Pomenimo da je u literaturi poznato slično ponašanje tiosemikarbazida u reakcijama sa kompleksima bakra [58]. Slično, reakcijom anhidrovanog $FeCl_3$ sa bis(N^4 -feniltiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina ($H_2L^{ii}Ph$) u suvom MeOH, dobijen je takođe kompleks Fe(II), formule $[Fe(H_2L^{ii}Ph)Cl(MeOH)]Cl$ [52]. Ovde takođe nije eksplicitno navedeno redukciono sredstvo. Međutim, dodatno iznenađuje činjenica da, naizgled trivijalna, promena polazne soli iz $FeCl_3$ u $Fe(ClO_4)_3$ rezultuje parcijalnom hidrolizom liganda i izolovanjem visokospinskog oktaedarskog kompleksa Fe(III), formule

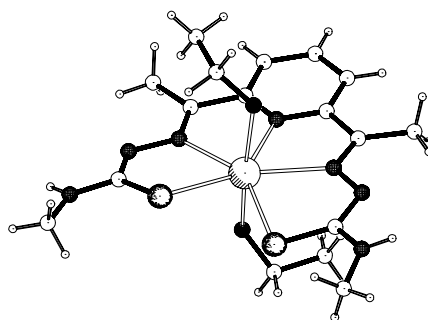
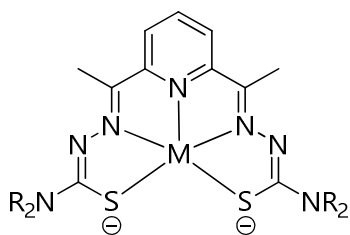
$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ii}}\text{Ph}')_2]\text{ClO}_4$, gde je $\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}}\text{Ph}'$ mono-*N*-feniltiosemikarbazon 2,6-diacetilpiridina [52].



$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (DOSQUY) [52]*



$[\text{Sn}(\text{HL}^{\text{iiHex}})\text{Me}_2]\text{Br}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (KEGKUD) [54]*



$[\text{Mn}(\text{L}^{\text{iiMe}})(\text{EtOH})_2]$ (FIHCOP) [25]

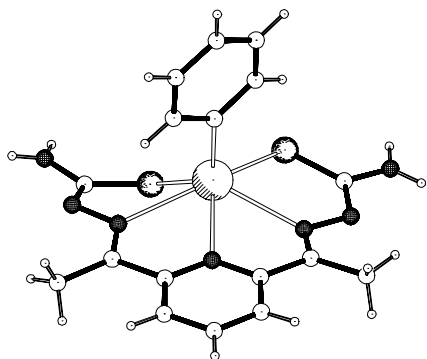
Slika 2—4. Forme pentadentatne koordinacije bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina i strukture reprezentativnih kompleksa. *Prikazana je samo struktura katjona.

Kompleksi sa dianjonima bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina formula $[\text{Pb}(\text{L}^{\text{ii}}\text{Et})(\text{DMSO})]$ (TOPHUC) [53], $[\text{Bi}(\text{L}^{\text{ii}})(\text{N}_3)]$ (VIDWUA) [59] i $[\text{Tl}(\text{L}^{\text{ii}})\text{Ph}]\cdot\text{DMSO}$ (WUTWEN) [60] imaju deformisanu pentagonalno-piramidalnu strukturu (slika 2—5). U svim kompleksima pentadentatni ligandi značajno odstupaju od planarnosti. Kod kompleksa $[\text{Pb}(\text{L}^{\text{ii}}\text{Et})(\text{DMSO})]$ je pretpostavljeno da sedmo koordinaciono mesto zauzima stereohemijski aktivan slobodni elektronski par $\text{Pb}(\text{II})$.

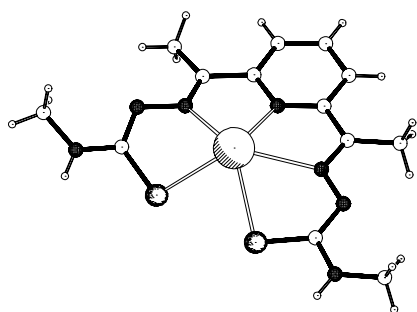
Dva kompleksa olova(II): $[\text{Pb}(\text{L}^{\text{ii}}\text{Me})]$ (FIHCUV) [25] i $[\text{Pb}(\text{L}^{\text{ii}})]$ (HILGAL) [61], gde je $\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}}\text{Me} = \text{bis}(\text{N}^4\text{-metiltiosemikarbazon})$ 2,6-diacetilpiridina, imaju vrlo neobičnu deformisanu pentagonalno-planarnu strukturu (slika 2—6). Naime, ligandi se koordinuju uobičajeno, kao dianjoni, ali je atom olova značajno izdignut iz ravni atoma donora.

Ova dva kompleksa takođe predstavljaju primere struktura u kojima se uočava efekat stereohemijski aktivnog slobodnog elektronskog para $\text{Pb}(\text{II})$. Pretpostavlja se da slobodni elektronski par dovodi do nesferne raspodele elektronske gustine oko $\text{Pb}(\text{II})$, što za posledicu ima formiranje uočljive „šupljine“ u koordinacionoj sferi atoma [62]. Ovaj fenomen je karakterističan za jedinjenja olova sa niskim koordinacionim brojem. Za komplekse sa KB 5 je karakteristično da poseduju hemisferno usmerenu pentagonalno-piramidalnu ili trigonalno-bipiramidalnu strukturu. Prema pravilu, ove dve koordinacione geometrije bi trebalo da budu favorizovane zbog tendencije liganada da se homogeno rasporede na stranu suprotnu od šupljine [25]. Uzimajući ovo u obzir, koordinaciona geometrija ova dva kompleksa bi se mogla bolje opisati kao pentagonalno-piramidalna, tako da ligand zauzima bazalnu ravan, a slobodni elektronski par apikalno mesto. Ovakva geometrija je vrlo neuobičajena za pentadentatne hidrazonske ligande [25].

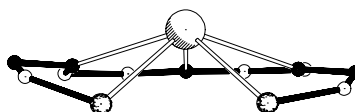
Poznat je samo jedan kompleks bizmuta formule $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}}\text{Me})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (GENXII) [56] (slika 2—6) kod kog je koordinacioni broj bizmuta 9 usled bidentatne koordinacije dva nitrata jona. Koordinacioni poliedar ovog kompleksa se može opisati kao deformisana trokapa trigonalna prizma ili kao deformisana monokapa kvadratna antiprizma. Možemo pomenuti da su *in vitro* citotoksičnost i antimikrobno dejstvo ovog kompleksa znatno jači u poređenju sa slobodnim ligandom.



Slika 2—4. Molekulska struktura kompleksa $[Ti(L^{ii})Ph] \cdot DMSO$ (WUTWEN) [60] (izostavljen je molekul rastvarača)

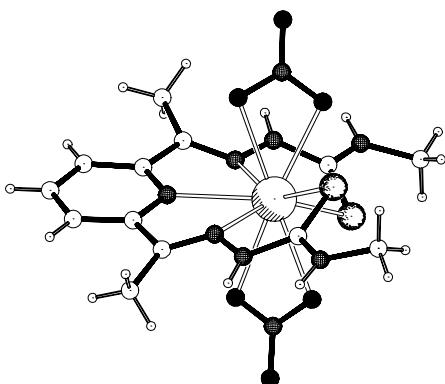


a)



b)

Slika 2—5. a) Molekulska struktura kompleksa $[Pb(L^{ii})Me]$ (FIHCUV) [25]
b) Piramidalna deformacija koordinacionog poliedru

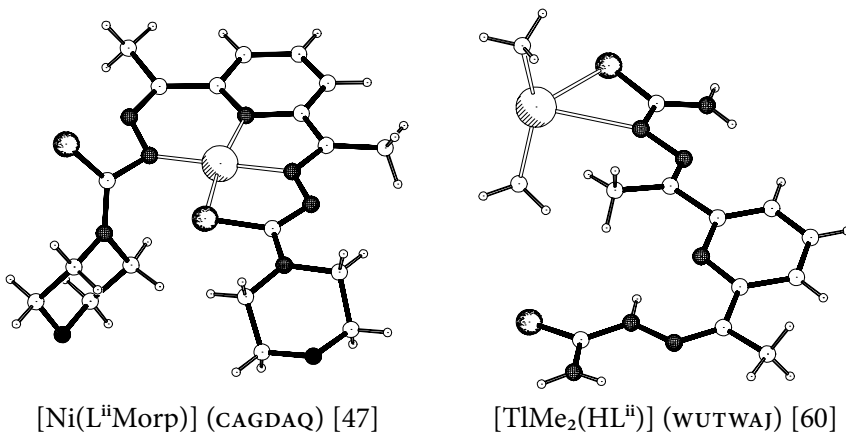


Slika 2—6. Molekulska struktura katjona kompleksa $[Bi(H_2L)(NO_3)_2]NO_3$ (GENXII) [56]

2.2.1.2. Tetradentatna koordinacija

Sa elementima desete grupe periodnog sistema, za čije je d-ekatjone zajedničko da valentni elektroni čine d^8 sistem, strukturno su okarakterisana tri kvadratno-planarna kompleksa: $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{ii}}\text{Morp})]$ (CAGDAQ) [47], $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{ii}}p\text{-Tol})]$ (GEXZEQ) [63], $[\text{Pt}(\text{L}^{\text{ii}}p\text{-Tol})]$ (GEXZIU) [63], gde je $\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}}\text{Morp} = \text{bis}(\text{N}^4\text{-morfolintiosemikarbazon})$ 2,6-diacetilpiridina i $\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}}p\text{-Tol} = \text{bis}(\text{N}^4\text{-}p\text{-toliltiosemikarbazon})$ 2,6-diacetilpiridina. U ovim kompleksima se ligandi koordinuju u dianjonskoj formi kao tetradentati, koristeći piridinski atom azota, azometinski atom azota i atom sumpora jednog tiosemikarbazidnog kraka, kao i hidrazinski atom azota drugog tiosemikarbazidnog kraka (slika 2—7). Na ovaj način nastaju tri fuzionisana metalocikla, dva petočlana i jedan šestočlani. Pri tome izostaje koordinacija jedne tioamidne grupe, što je inače vrlo retko za nemakrociklične tiosemikarbazidne ligande.

Ovakav manje uobičajen način koordinacije je verovatno uslovljen izrazito velikom težnjom ovih metala da grade kvadratno-planarne komplekse, a da se na ovaj način koordinacije liganda ovo okruženje ostvaruje na sterno najpovoljniji način. U slučaju kompleksa $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{ii}}\text{Morp})]$, NMR spektroskopijom je pokazano da se asimetrična koordinacija zadržava i u rastvoru CDCl_3 . Napomenimo da i kompleks $\text{Ni}(\text{II})$ sa vrlo sličnim ligandom, bis(tiosemikarbazonom) 2,6-diformilpiridina, ima analognu strukturu [51].



Slika 2—7. Kompleksi $\text{Ni}(\text{II})$ sa tetra- i bidentatno koordinovanim bis(tiosemikarbazonima) 2,6-diacetilpiridina

2.2.1.3. Bidentatna koordinacija

Ovde ćemo posebno izdvojiti kompleks formule $[\text{TlMe}_2(\text{HL}^{\text{ii}})]$ (WUTWAI) [60] (slika 2—7) kao jedini primer bidentatne koordinacije ovog liganda. Ona je ostvarena preko atoma sumpora i susednog hidrazinskog atoma azota jednog deprotonovanog tiosemikarbazidnog kraka liganda, pri čemu potpuno izostaje koordinacija piridinskog atoma azota i drugog tiosemikarbazidnog ostatka. Na taj način nastaje samo jedan četvoročlani metalocikl. Koordinaciono okruženje oko talijuma(III) je vrlo deformisano (geometrijski indeks τ_4 [64] iznosi 0,71) i koordinacioni poliedar se može klasifikovati u tip tzv. klackalice ili trigonalne piramide.

Međutim, struktura ovog kompleksa se može smatrati i polimernom, ukoliko se usvoji slaba veza preko atoma sumpora koji pripada neutralnom tiosemikarbazidnom kraku za atom talijuma susednog molekula (3,209(3) Å). U tom slučaju koordinaciono okruženje oko talijuma se može shvatiti kao oktaedar, sa jednim upražnjenim koordinacionom mestom [60].

2.2.2. Dinuklearni kompleksi

Reakcijom $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sa $\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}}$ izolovan je kompleks formule $[\{\text{In}(\text{HL}^{\text{ii}})(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (NAQDOY) [65]. Kompleks se sastoji od dva atoma In(III) u pentagonalno-bipiramidalnom koordinacionom okruženju, koje čine pentadentatni organski ligand u ekvatorijalnom položaju, hidroksidni jon u terminalnom aksijalnom položaju i mostovni oksido-jon u zajedničkom aksijalnom položaju. Sličnu strukturu ima i dinuklearni kompleks V(IV) formule $[\{\text{V}(\text{L}^{\text{ii}})(\text{MeOH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (VEBPIC) [66], sa tom razlikom da se ligand koordinuje kao dianjon i da terminalne aksijalne položaje zauzimaju molekuli metanola. Ovaj kompleks predstavlja prvi strukturno okarakterisani dimer koji sadrži $[\text{V}_2\text{O}]^{6+}$ jezgro, tj. $[\text{V}(\text{IV})\text{-O-V}(\text{IV})]$ strukturnu jedinicu [66].

U sledeću grupu izdvojićemo tri dinuklearna kompleksa u kojima se ligand koordinuje heksadentatno, pri čemu atom sumpora ima mostovnu ulogu: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}})\text{Br}_{0,49}(\text{OH})_{0,51}]_2$ (YAPPIP) [67] i $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}})(\text{MeCN})]_2(\text{ClO}_4)_4$ [52]. Oba kompleksa su centrosimetrična, a koordinaciono okruženje centralnih metalnih atoma je deformisano oktaedarsko. Terminalne aksijalne položaje zauzimaju bromidni ili hidroksidni anjoni kod kompleksa Zn(II), odnosno molekuli acetonitrila kod kompleksa Co(II).

Sličnu strukturu ima i kompleks $[\text{Cd}(\text{L}^{\text{ii}}\text{Et})]\cdot\text{DMSO}$ (TOPHOW) [53], sa tom razlikom da ne poseduje centar simetrije, kao i da je koordinaciono okruženje Cd(II) pentagonalno piramidarno.

Reakcijom $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ i bis(N^4 -morfolin-tiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina ($\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}}\text{Morp}$) izolovan je kompleks formule $[\text{Bi}(\text{L}^{\text{ii}}\text{Morp})(\text{NO}_3)_2]_2$ (IVOQOZ) [68]. Kompleks ima dimernu strukturu, pri čemu se oba atoma $\text{Bi}(\text{III})$ nalaze u pentagonalno-bipiramidalnom okruženju. Ligand se koordinuje kao pentadentat, ali asimetrično, tako da se iz jednog tiosemikarbazidnog kraka koordinuju i hidrazinski azot i atom sumpora tioamidne grupe, a iz drugog samo azometinski atom azota. Na taj način nastaje sistem od tri fuzionisana petočlana metalocikla. Atom sumpora drugog tiosemikarbazidnog kraka se koordinuje samo za susedni atom bizmuta i zauzima aksijalno mesto u njegovom koordinacionom poliedru. Prema tome, dimeri su povezani desetočlanim metalociklom. Terminalna aksijalna mesta su zauzeta monodentatno koordinovanim nitratnim jonima.

Na kraju, izdvojićemo kompleks $\text{Co}(\text{III})$ formule $[\text{Co}(\text{L}^{\text{ii}}\text{Ph})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DOSQEI) [52], dobijen reakcijom $\text{H}_2\text{L}^{\text{ii}}\text{Ph}$ i $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Monomerne subjedinice dimernog katjona su povezane osom simetrije drugog reda, pri čemu se svaki atom Co nalazi u deformisanom oktaedarskom okruženju koje čine pet donorskih atoma jednog liganda i atom sumpora iz susedne monomerne jedinice. Ovaj kompleks predstavlja jedini primer u kom bis(tiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina zauzima pet mesta u oktaedarskom koordinacionom poliedru. Da bi se to ostvarilo, dolazi do drastičnog odstupanja od planarnosti, koje se najviše manifestuje uvijanjem tiosemikarbazidnog fragmenta oko N–N veze toliko da ovaj fragment stoji gotovo normalno na ostatak liganda.

2.2.3. Dinuklearni i polinuklearni helikati

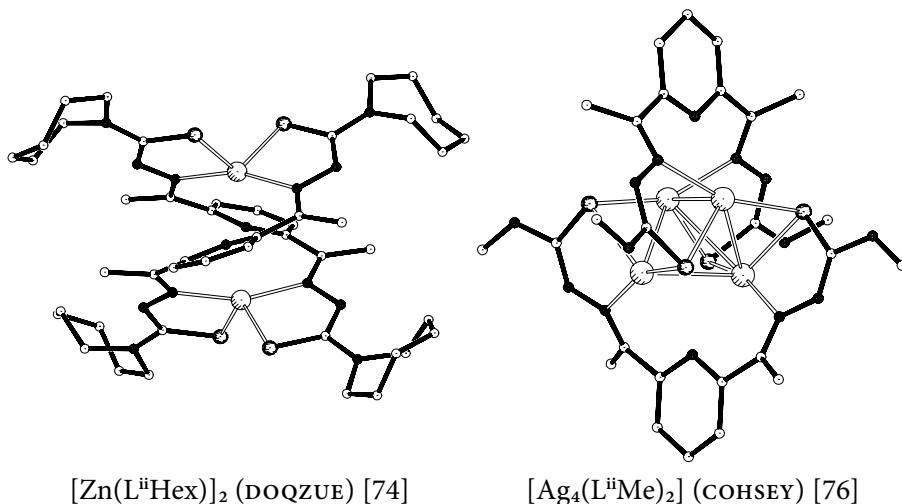
Helikati (engl. *helicates*) predstavljaju važnu klasu supramolekulskih jedinjenja, samim tim što je njihovo ispitivanje dovelo do definisanja nekoliko značajnih principa supramolekulske hemije [69]. Značaj ovih jedinjenja se ogleda u njihovoj primeni kao novih materijala sa planiranim karakteristikama kao što su [70]: luminescencija, vezivanje za DNK, magnetna svojstva, vezivanje anjona itd. Većina ovih jedinjenja su bi- ili trinuklearni kompleksi, dok je poznato vrlo malo primera tetra- i polinuklearnih kompleksa ovog tipa.

Kompleksi cinka(II) sa derivatima bis(tiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina pokazuju vrlo interesantnu strukturnu hemiju, gradeći upravo komplekse helikate. Ovi dinuklearni kompleksi imaju opštu formulu $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$, pri čemu dva atoma metala mogu imati različite koordinacione brojeve. Upravo na osnovu toga se mogu klasifikovati u četiri osnovne grupe [71]:

- a) Oba molekula liganda se koordinuju kao heksadentati, sa mostovnom ulogom piridinskog azota. Na ovaj način oba atoma metala imaju koordinacioni broj šest, pa se ova jedinjenja mogu klasifikovati u tip [6+6] helikata. Ovakvu strukturu ima kompleks $[Zn_2(L^{II})_2] \cdot MeOH \cdot 2DMF$ (YAYLOZ) [72].
- b) Oba molekula liganda se koordinuju kao pentadentati, pri čemu su piridinski atomi azota vezani za isti atom metala. Ovi dimeri sadrže oktaedarski i tetraedarski koordinovane atome cinka, te se ova jedinjenja mogu klasifikovati u tip [6+4] helikata. Ovom tipu pripadaju $[Zn_2(L^{II})_2] \cdot MeOH \cdot H_2O$ (YAYLUF) [72], $[Zn(H_2L^{II}Me)]_2 \cdot EtOH \cdot 2H_2O$ (FIHDAC) [25] i $[Zn(L^{II}Me_2)]_2 \cdot CH_3CN$ (QENSEH) [73].
- c) Oba molekula liganda se koordinuju kao tetradentati, pri čemu su oba piridinska atoma azota predaleko od atoma metala da bi se interakcija smatrala koordinacionom vezom. Oba atoma cinka imaju koordinacioni broj četiri, pa se ova grupa klasifikuje kao [4+4] helikati. Ovu strukturu ima $[Zn(L^{III}Hex)]_2$ (DOQZUE) [74].
- d) Oba molekula liganda se koordinuju kao pentadentati, piridinski atomi azota su koordinovani, ali za različite atome metala. Na ovaj način nastaju [5+5] helikati, tako da se za svaki atom metala nalazi u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju. Ovu strukturu ima $[Zn_2(L^{II})_2]$ (QAWRAI) [71].

Energetske razlike između [6+6], [6+4], [5+5] ili [4+4] strukturnih izomera su verovatno vrlo male, pa je praktičan ishod sinteze jednog od njih verovatno određen brojnim faktorima, kao što su temperatura, koncentracija rastvora, priroda rastvarača (donorska sposobnost, polarna ili nepolarna svojstva), sintetička procedura i dr. [71].

Ovde ćemo dodati da je poznat i jedan dinuklearni mešoviti Co(II)/Co(III) kompleks tipa helikata, formule $[Co^{II}Co^{III}(L^{II})_2]Cl \cdot H_2O$ (UGAWOP) [75]. Kompleks ima strukturu 6+4 helikata, ostvarenu pentadentatnom koordinacijom oba molekula liganda na takav način da se Co(III) jon nalazi u deformisanom oktaedarskom, a Co(II) u deformisanom tetraedarskom okruženju. Ovaj kompleks jedan je od retkih primera gde se tetraedarski okruženi Co(II) i oktaedarski okruženi Co(III) joni nalaze u istom molekulu.



Slika 2—8. Reprezentativni primeri kompleksa bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina tipa helikata i klasternih helikata

Bis(tiosemikarbazoni) 2,6-diacetilpiridina su upotrebljeni za sintezu prvih klasternih helikata — polinuklearnih helikata kod kojih su atomi metala raspoređeni tako da čine poliedarsko jezgro na osi heliksa [70, 76]. Autori su ispravno pretpostavili da će ovi ligandi sa jednovalentnim metalnim jonima dati komplekse tipe $[M_4L_2]$ i mišljenja su da je prisustvo tiolato donora presudno za stabilnost ovih kompleksa. Naime, poznato je da atomi sumpora tiolato-grupe mogu da se ponašaju kao terminalni donori ili da imaju mostovnu ulogu u zavisnosti od tvrdoće/mekoće atoma metala kao Pirsonove kiseline za koje se vezuju. Ukoliko se tvrdoća kiseline povećava, atomi sumpora imaju veću tendenciju da se koordinuju na monodentatni način. Stoga je razumljiva činjenica da su μ_2 - i μ_3 -mostovni načini koordinacije atoma sumpora česti kod kompleksa metala mekih Pirsonovih kiselina.

Prema tome, sintetički pristup izolaciji klasternih helikata je sledeći: umesto dvovalentnih tvrdih kiselina, koriste se jednovalentni metali — meke kiseline, kao i dianjonski heliksni ligandi koji sadrže dva meka donora koji mogu da se koordinuju i kao terminalni i kao mostovni donori, u zavisnosti od tvrdoće atoma metala za koje se koordinuju [70].

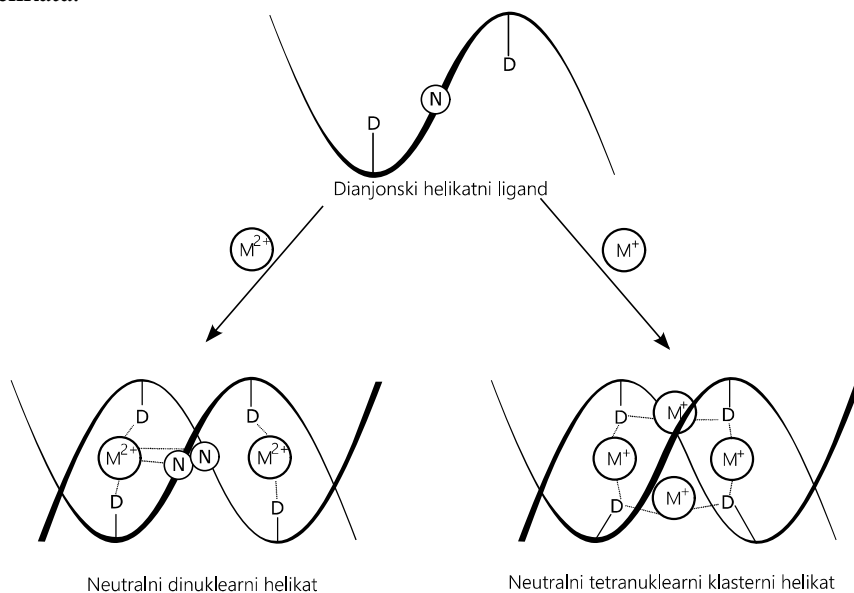
Primenjujući ovaj princip, u reakciji $H_2L^H Et$ sa $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ u toplom acetonitrilu i prekrizacijom tako dobijenog taloga, izolovan je kompleks Cu(I) formule $[Cu_4(L^H Et)_2] \cdot 4MeCN$ (QASRUJ). Kompleks Ag(I) analognog sastava, $[Ag_4(L^H Et)_2] \cdot 4DMSO$ (QASSAF), dobijen je prekrizacijom (iz

DMSO) taloga dobijenog elektrohemijском oksidacijom srebrne ploče u acetonitrilnom rastvoru $H_2L^{II}Et$ [70]. Analognim elektrohemijским sintezama su izolovani i kompleksi sa H_2LMe formula $[Cu_4(L^{II}Me)_2] \cdot 2MeCN$ (COHSAU) i $[Ag_4(L^{II}Me)_2] \cdot H_2O$ (COHSEY) [76] (slika 2—8).

Kompleksi se sastoje od dva molekula deprotonovanog liganda, četiri $M(I)$ jona i četiri nekoordinovana molekula solventa. Oba molekula liganda su spiralno uvijena oko tetraedarskog metalnog jezgra, pri čemu se koordinuju kao $\mu-S_2N_2$ pentadentati, preko azometinskih atoma azota i atoma sumpora koji imaju mostovnu ulogu. Koordinacija piridinskih atoma azota izostaje. Metalna jezgra imaju deformisanu tetraedarsku strukturu, pri čemu su metal—metal rastojanja kraća između premošćenih atoma, nego između nepremošćenih. Ukoliko se broje i veze između atoma metala, koordinacioni broj $Cu(I)$ i $Ag(I)$ u ovim kompleksima je šest, što je dosta neuobičajeno [70].

Zanimljivo je da iako izostaje koordinacija piridinskih atoma, njihovo prisustvo u ligandu ima veliki uticaj na strukturu metalnog jezgra kompleksa. Ovo je pokazano na primeru kompleksa $[Ag_4(dbz(tscEt)_2)_2]$ gde je $dbz(tscEt)_2 = bis(N^4\text{-etiltiosemikarbazon})$ 2,6-diacetilbenzena, kod koga tetranuklearno metalno jezgro nije tetraedarski klaster, već tetranuklearni metalocikl [76].

Na šemi 2—1. prikazani su sintetski putevi do dinuklearnih i klasternih helikata.



Šema 2—1. Sinteze helikata i klasternih helikata [70].

D predstavlja meku Pirsonovu bazu (atom sumpora).

2.3. Izotiosemikarbazoni kao ligandi

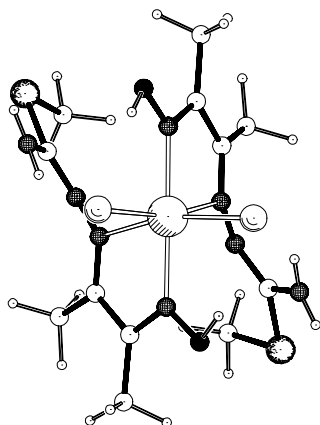
Kao što je u uvodu rečeno, izotiosemikarbazoni predstavljaju kondenzacione proizvode *S*-alkilizotiosemikarbazida i alifatičnih, aromatičnih i heterocikličnih aldehida i ketona. Prema tome, oni se dobijaju prostom kondenzacionom reakcijom, ali za razliku od analognih tiosemikarbazida kao prekursor se najčešće koristi jodidna so izotiosemikarbazida, te se zbog toga reakcija izvodi uz neutralizaciju sa NaOH ili Na₂CO₃. Sinteze kompleksa sa izotiosemikarbazonima niže dentatnosti (bidentatni i tridentatni) su izvođene direktnim reakcijama odgovarajućih metalnih soli i liganada, najčešće u alkoholnim rastvorima. Sa druge strane, kompleksi sa izotiosemikarbazonom više dentatnosti (tetra- i pentadentatni) su dobijeni templatnim reakcijama, zbog teškoća izolacije slobodnih liganada. Na kraju, kompleksi sa makrocikličnim izotiosemikarbazonom, čija dentatnost ide i do 8, dobijeni su reakcijama koordinovanih liganada.

U ovom poglavlju daćemo kratak pregled koordinacione hemije ove klase liganada, uz izdvajanje interesantnih primera. Ligandi će biti klasifikovani prema dentatnosti. Bliže će biti opisani kompleksi sa izotiosemikarbazonom 2-acetil- i 2,6-diacetilpiridina, čijom se koordinacionom hemijom bavi ova teza.

2.3.1. Bidentatni izotiosemikarbazoni

Poznati su kompleksi sa nekoliko liganada izotiosemikarbazona koji se koordinuju bidentatno. Među njima ima i nekoliko onih koji predstavljaju potencijalne tridentatne ligande, ali ipak u kompleksima izostaje koordinacija dodatnog donorskog atoma iz karbonilnog jedinjenja. Način koordinacije ovih liganada je uobičajen i analogan načinu koordinacije izotiosemikarbazida.

Među njima se posebno izdvaja *S*-metilizotiosemikarbazid monoksima, koji je u kompleksu nikla(II) pokazao neobičan način koordinacije [77]. Naime u ovom oktaedarskom kompleksu formule [NiL₂Cl₂], potencijalno N₂O tridentatni *S*-metilizotiosemikarbazon monoksima (L) se koordinuje preko hidrazinskog i oksimskog atoma azota (slika 2—9). Prema tome, ovaj kompleks predstavlja jedan od izuzetno retkih slučajeva u kojima izostaje koordinacija izotioamidnog atoma azota. Važno je napomenuti da u slučaju ovog kompleksa, izotioamidni fragment zauzima amino-formu, koja je karakteristična za slobodne ligande.



Slika 2—9. Struktura $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ [77],
L = S-metilizotiosemikarbazid monoksima

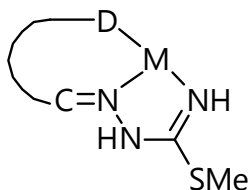
Na kraju, pomenimo i to da za razliku od kompleksa sa bidentatnim tiosemikarbazonima, sa njihovim izo-analogima nisu poznati tris-ligand kompleksi.

2.3.2. Tridentatni izotiosemikarbazoni

Ligandi koji pripadaju ovoj klasi su najbrojniji, a njihova koordinaciona hemija je najviše ispitana. Oni nastaju kondenzacijom izotiosemikarbazida sa aldehidima ili ketonima koji u pogodnom položaju poseduju dodatni donorski atom (slika 2—10), tako da se pored izotiosemikarbazidnog, gradi dodatni petočlani ili šestočlani metalocikl. Kao dodatni donorski atom ligandi najčešće poseduju kiseonik ili azot.

Najviše je ispitana koordinaciona hemija S-metilizotiosemikarbazona salicilaldehida, sa kojim je poznat veći broj kompleksa sa mnogim prelaznim metalima. Ovoj klasi pripada i S-metilizotiosemikarbazon 2-acetilpiridina, koji je i tema ove disertacije, te će zbog toga njegova koordinaciona hemija ovde biti detaljnije prikazana.

Nasuprot velikom broju kompleksa sa tiosemikarbazonom 2-acetilpiridina i njegovim N^4 -supstituisanim derivatima, sa S-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina (HL^1) poznat je ograničen broj kompleksa gvožđa(III), nikla(II), kobalta(III) i bakra(II) [78], među kojima nema strukturno okarakterisanih.

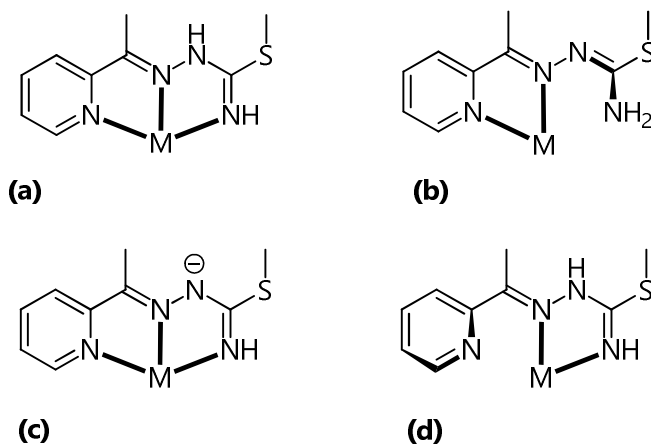


Slika 2—10. Opšta formula i način koordinacije tridentatnih izotiosemikarbazona

Dakle, za razliku od prethodno diskutovanih klasa gde smo u obzir uzimali samo strukturno okarakterisane komplekse, ovde ćemo dati pregled koordinacione hemije *S*-metilizotiosemikarbazona 2-acetilpiridina, uzimajući u obzir koordinacione formule izvedene na osnovu elementalne analize, spektroskopskih, konduktometrijskih i magnetnih merenja [78].

Pretpostavljeno je nekoliko načina koordinacije *S*-metilizotiosemikarbazona 2-acetilpiridina, koji su prikazani na slici 2—11. Za razliku od nemetilovanog tiosemikarbazona 2-acetilpiridina sa *NNS* donornim setom atoma, ovaj ligand poseduje N_3 donorni set atoma i može se ponašati kao tridentatni ligand u neutralnoj ili monodeprotonovanoj formi, dok bi se angažovanjem samo dva atoma azota mogao koordinovati i kao N_2 bidentatni ligand.

Sintetisano je nekoliko kompleksa gvožđa(III) sa *S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina [78]. U kompleksu $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2\text{I}_2]$ je pretpostavljena bidentatna koordinacija dva neutralna liganda uz istovremenu koordinaciju dva jodidna jona. Za komplekse $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)\text{ClO}_4]\text{ClO}_4$, $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)\text{SO}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)\text{Br}]\text{Br}\cdot\text{MeOH}$ pretpostavljeno je oktaedarsko okruženje oko



Slika 2—11. Mogući načini koordinacije HL^1 . Načini **a**—**c** su dokazani rendgenskom strukturnom analizom u ovom radu, a način **d** za sada nije potvrđen

gvožđa(III), koje se realizuje tridentatnom koordinacijom monoanjonskog liganda, bidentatnom koordinacijom neutralnog liganda, dok šesto koordinaciono mesto zauzimaju perhloratni, sulfatni ili bromidni jon, respektivno.

Sa kobaltom su sintetisana dva kompleksa formula $\text{Co}(\text{L}^1)(\text{NCS})$ i $\text{Co}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2$ [78]. Za njih je pretpostavljena kvadratno-planarna struktura, sa N_3 tridentatnom koordinacijom L^1 u kompleksu $\text{Co}(\text{L}^1)(\text{NCS})$, odnosno N_2 bidentatnom koordinacijom HL^1 u kompleksu $\text{Co}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2$.

U radu [78] objavljena je sinteza pet kompleksa nikla(II) sa HL^1 . Dijamagnetičnim kompleksima $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{I}]$ i $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{NCS})]$ je sa sigurnošću pripisana kvadratno-planarna struktura sa N_3 tridentatnom koordinacijom $[\text{L}^1]^-$ i koordinacijom jodidnog, odnosno tiocijanatnog jona. Prisustvo trake $\nu(\text{CS})$ vibracije na 845 cm^{-1} u IR spektru kompleksa $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{NCS})]$ ukazuje da se tiocijanat koordinuje preko atoma azota, što je i očekivano za komplekse $3d$ metala.

Reakcijom $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{I}]$ sa amonijakom nastaje paramagnetični kompleks $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{NH}_3)\text{I}]$. Pretpostavljeno je da kompleks sadrži pentakoordinovani nikal(II).

Vrednosti magnetnih momenata za komplekse $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{I}(\text{NO}_3)$ i $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{I}_2$ koje iznose 2,85, odnosno $2,79\ \mu_{\text{B}}$, ukazuju na oktaedarsko okruženje nikla(II) u ovim kompleksima. Pretpostavljeno je da se ono realizuje bidentatnom koordinacijom dva neutralna molekula HL^1 i koordinacijom kiselinskih ostataka [78].

U istom radu [78] objavljena je i sinteza pet kompleksa bakra(II) sa HL^1 . Kompleksi formula $\text{CuCl}_2(\text{HL}^1)$, $\text{CuCl}(\text{L}^1)\text{NH}_3$ i $\text{CuBrI}(\text{HL}^1)$ najverovatnije imaju strukturu sa pentakoordinovanim bakrom(II) koja je ostvarena tridentatnom koordinacijom HL^1 u monoanjonskoj, odnosno neutralnoj formi i koordinacijom kiselinskih ostataka.

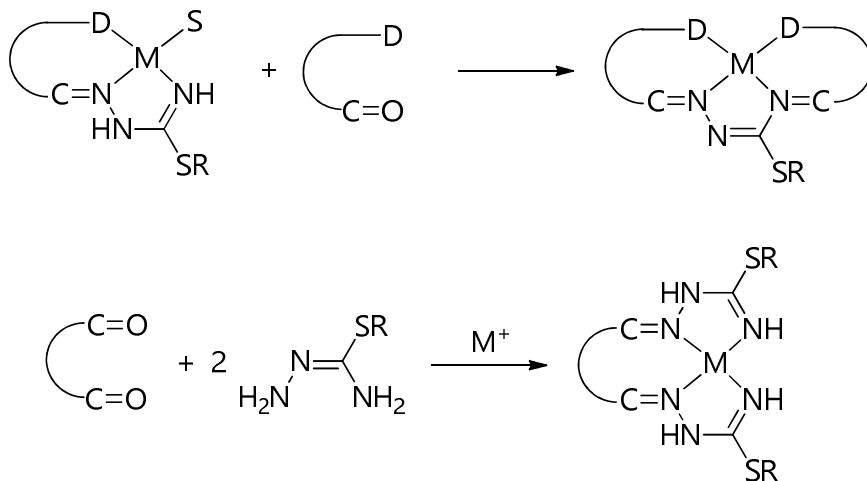
Kompleksi $\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{HL}^1)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{HL}^1)\cdot \text{H}_2\text{O}$, čija je sinteza u ovom radu ponovljena, a rendgenskom strukturnom analizom je redefinisana sastav i formula ovih kompleksa.

2.3.3. Tetridentatni izotiosemikarbazoni

Tetridentatni derivati izotiosemikarbazida se mogu sintetisati na dva različita načina: kondenzacijom izotiosemikarbazida preko oba terminalna atoma azota (N^1 i N^4) sa karbonilnim jedinjenjem, a koje u pogodnom položaju poseduje dodatni donorski atom, u molском odnosu 1:2; kondenzacijom izotiosemikarbazida sa dikarbonilnim jedinjenjem, u molском odnosu 2:1, pri čemu

nastaje bis(izotiosemikarbazon) odgovarajućeg dikarbonilnog jedinjenja [22]. Ova dva sintetska pristupa su prikazana na šemi 2—2.

Treba naglasiti da za razliku od hidrazinske NH_2 -grupe, koja lako stupa u kondenzacione reakcije, izotioamidna NH_2 -grupa je u tom pogledu inertna. Njena kondenzacija je ostvarena isključivo u prisustvu jona metala, tj. templatnom sintezom ili reakcijama već koordinovanih tridentatnih liganada. Interesantni primeri će biti opisani u sekciji 2.3.5.

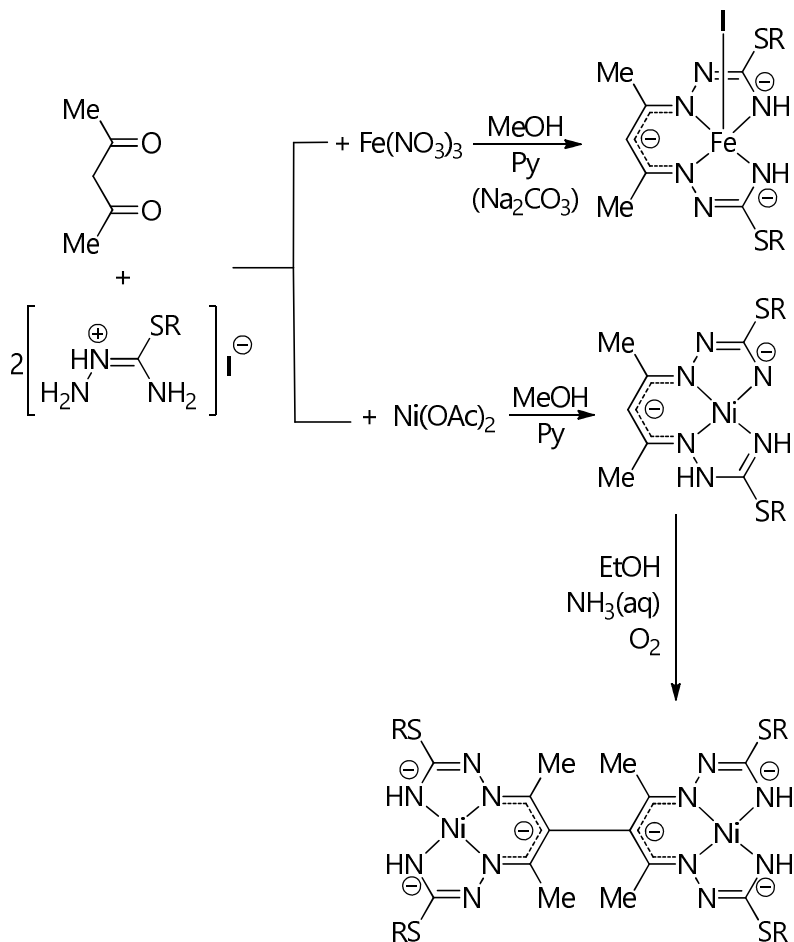


Šema 2—2. Dva načina sinteze tetradentatnih izotiosemikarbazona

Od tetradentatnih bis(izotiosemikarbazona) se po vrlo interesantnom hemizmu i koordinacionoj hemiji izdvaja bis(izotiosemikarbazon) acetilacetona (šema 2—3). Naime, ovaj tetradentatni N_4 ligand u templatnoj reakciji gradi kompleks sa Ni(II) očekivane strukture [79], dok sa druge strane, u analognoj reakciji sa Fe(III) dolazi do oksidacije jona metala i nastajanja kvadratno-piramidalnog kompleksa Fe(IV) sa trianjonskom formom liganda [80, 81]. Međutim, pronađeni su i reakcioni uslovi u kojima se stabilizuje takođe manje uobičajeno više oksidaciono stanje nikla (+3). Naime, u reakciji EtOH rastvora mononuklearnog kompleksa Ni(II) sa $\text{NH}_3(\text{aq})$ dolazi do oksidacije Ni(II) u Ni(III) uz dobijanje dinuklearnog kompleksa sa heksaanjonskim oktadentatnim ligandom koji nastaje povezivanjem dva monomera u dimer jednostrukom C—C vezom (šema 2—3) [82].

2.3.4. Pentadentatni izotiosemikarbazoni

Sa pentadentatnim izotiosemikarbazonima poznat je relativno mali broj kompleksa. Najveći broj njih je izolovan sa *S*-metilizotiosemikarbazonom

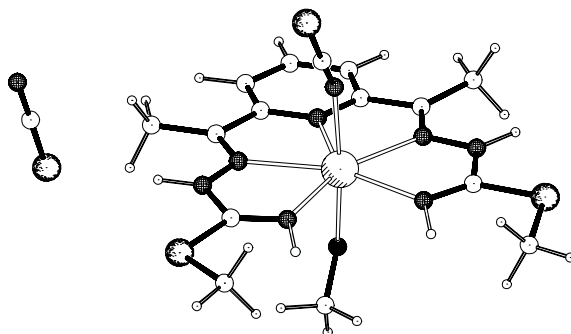


Šema 2—3. Stabilizacija oksidacionog stanja +3 u kompleksima nikla

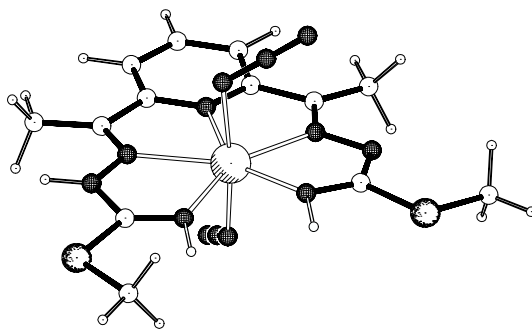
2,6-diacetilpiridina. Usled teškoće izolovanja slobodnog liganda, kompleksi su sintetisani templatno, odnosno reakcijom 2,6-diacetilpiridina i *S*-metilizotiosemikarbazida (u molskom odnosu 1:2) u prisustvu odgovarajuće soli metala. Poznati su sledeći kompleksi sa neutralnim H_2L^2 : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{I}(\text{MeOH})\text{I}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{MeOH})_2]\text{I}_2$ [83] i $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{NCS})\text{MeOH}]\text{NCS}$ [84].

Sastav, magnetne osobine, IR spektri i molarna provodljivost ovih kompleksa ukazuju da oni imaju pentagonalno bipiramidalnu geometriju. Strukturna analiza kompleksa $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{NCS})\text{MeOH}]\text{NCS}$ [84] (slika 2—12) je

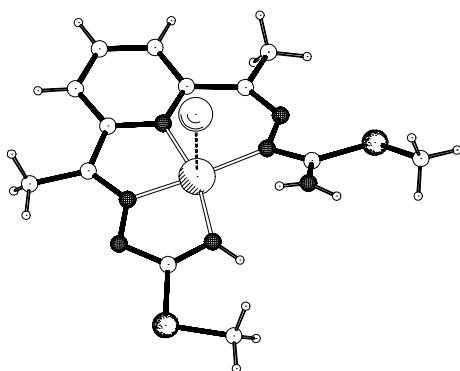
pokazala da se neutralni ligand koordinuje kao pentaaza donor, sa imino-formom izotiosemikarbazidnih fragmenata. Osim toga, evidentna je i visoka planarnost liganda.



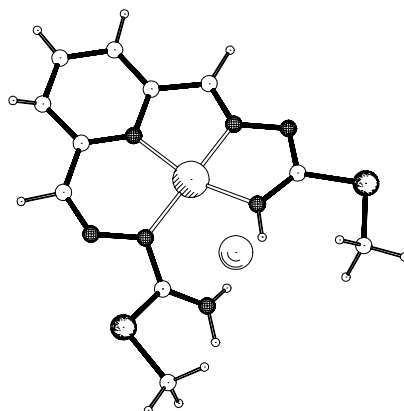
[Mn(H₂L²)(NCS)MeOH]NCS [84]



[Fe(HL²)(N₃)₂] [85]



[Ni(HL²)]I [86]



[Ni(HL^{2'})]I [87]

Slika 2—12. Strukture kompleksa sa penta- i tetradentatnim izotiosemikarbazonima 2,6-diacetilpiridina

Interesantno je napomenuti da pod istim reakcionim uslovima joni Co(II) , Mn(II) i Zn(II) daju komplekse sa neutralnom formom liganda, dok jon Ni(II) gradi kompleks sa monodeprotonovanom formom liganda. Naime, kompleks $[\text{Ni}(\text{HL}^2)]\text{I}$ je dobijen reakcijom $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ i H_2L^2 , a takođe i reakcijom $\text{Ni}(\text{S-meitsc})_2\text{I}_2$ (S-meitsc = S -metilizotiosemikarbazid) i 2,6-diacetilpiridina u molskom odnosu 1:1 [83]. Struktura ovog kompleksa je utvrđena rendgenskom strukturnom analizom [86]. Nađeno je da kompleks ima kvadratno-planarnu strukturu, koja je ostvarena koordinacijom liganda HL^2 kao N_4 tetradentata. Ovo smanjivanje dentatnosti je posledica asimetrične koordinacije dvaju izotiosemikarbazidnih fragmenata. Naime, jedan krak liganda se koordinuje u monodeprotonovanoj imino-formi (uobičajeno), dok se drugi koordinuje neočekivano i to samo preko hidrazinskog atoma azota. Na taj način izostaju koordinacija i azometinskog i izotioamidnog atoma azota, te ovaj fragment zauzima amino-formu (slika 2—12). Ovim načinom koordinacije nastaju tri fuzionisana metalocikla, dva petočlana i jedan šestočlani. Važno je naglasiti da istu strukturu ima i kompleks sa sličnim ligandom, bis(S -metilizotiosemikarbazonom) 2,6-diformilpiridina ($\text{H}_2\text{L}^{2'}$) formule $[\text{Ni}(\text{HL}^{2'})]\text{I}$ [87]. Ova dva kompleksa su za sada jedini primeri izostanka koordinacije azometinskog atoma azota kod izotiosemikarbazidnih liganada.

Kvadratno-planarna geometrija je pripisana i kompleksima $\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{NCS})$ (koji se dobija supstitucionom reakcijom iz kompleksa $[\text{Ni}(\text{HL}^2)]\text{I}$ i $[\text{Ni}(\text{L}^2)]$ koji je dobijen deprotonacijom uz prisustvo viška acetata ili amonijaka [83].

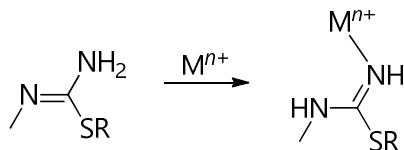
Sa ovim ligandom je strukturno okarakterisan još jedan kompleks formule $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{N}_3)_2]$ [85] (slika 2—12), koji iako je ligand monodeprotonovan ima pentagonalno-bipiramidalnu strukturu. Ovo ukazuje da usled prirode templa, odnosno težnje jona Fe(III) da sa ovim ligandom gradi PBP komplekse, ne dolazi do smanjenja dentatnosti i asimetrične koordinacije monodeprotonovanog liganda.

2.3.5. Metal-indukovane reakcije derivata S -alkilizotiosemikarbazida

Iz udžbenika hemije poznato je da svaku hemijsku reakciju, pa među njima i reakcije kompleksiranja, tj. stvaranja metal—ligand veze, prati promena elektronske strukture reaktanata, što dovodi do promena njihovih hemijskih svojstava, odnosno reaktivnosti. Najprostiji primer su amonijak i voda, za koje

znamo da su tipična baza (NH_3), odnosno amfolit (H_2O), za razliku od koordinovanih NH_3 i H_2O , tj. njihovih kompleksa sa nekim metalima koji pokazuju kiselu reakciju. Takođe, za sinteze mnogih organskih jedinjenja neophodno je prisustvo jona metala ili njihovih kompleksa kao katalizatora.

Izotiosemikarbazidi, kao i izotiosemikarbazoni, u tom smislu nisu izuzeci. Naime, koordinacija atoma azota tioamidne grupe ima za posledicu promenu njene strukture koja se ogleda u prototropnoj tautomeriji, tj. migraciji jednog njenog atoma vodonika na susedni hidrazinski atom azota:

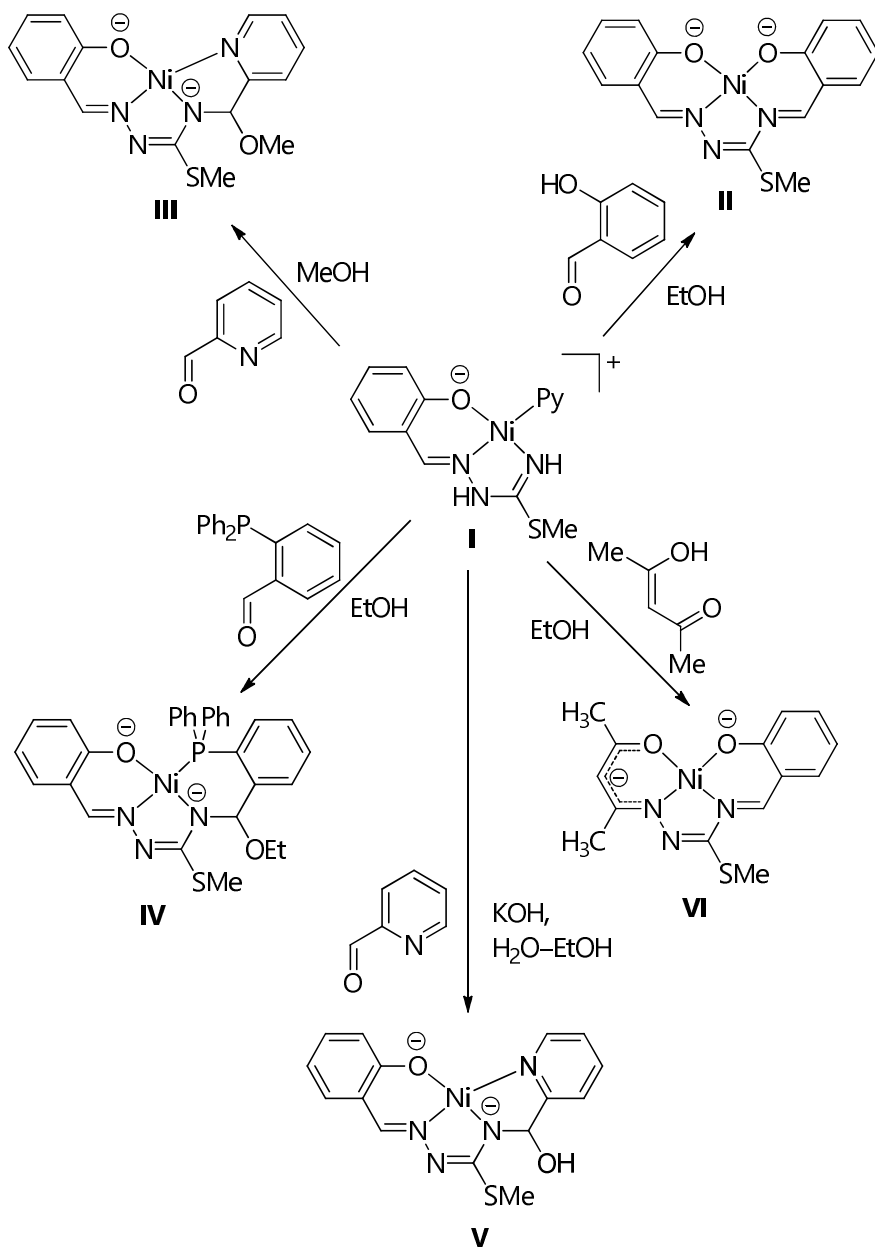


Tako nagrađeni fragment kod koordinovanih polidentatnih izotiosemikarbazona relativno lako podleže deprotonaciji hidrazinskog atoma azota, za šta je u mnogim slučajevima dovoljno i prisustvo acetatnog jona kao akceptora protona.

Osim navedene strukturne i hemijske promene, kao posledica efekta koordinacije NH_2 -grupe jedna od najznačajnijih promena je povećanje njene reaktivnosti u odnosu na kondenzaciju sa karbonilnim jedinjenjima. Naime, tio- i izotiosemikarbazidi, i bez prisustva jona metala, vrlo lako ulaze u kondenzacionu reakciju preko mnogo reaktivnije hidrazinske NH_2 -grupe, dok tio- odnosno izotioamidna NH_2 -grupa u takvu reakciju ne ulazi. Pokazalo se da je za kondenzaciju ove grupe neophodno prisustvo jona metala i za sada je ova reakcija ostvarena samo u slučaju koordinovanih tri- i tetradentatnih izotiosemikarbazona, ali sa bifunkcionalnim karbonilnim jedinjenjima koja u pogodnom položaju imaju atom za koordinaciju, kao što su npr. salicilaldehid, piridin-2-aldehid, 2-(difenilfosfino)benzaldehid i drugi. Na taj način nastaju kompleksi sa tetradentatnim ligandima odgovarajućih setova donorskih atoma.

Na šemi 2—4, a na primerima kompleksa Ni(II) sa *S*-metilizotiosemikarbazonom salicilaldehida (H_2Lsal) kao najpoznatijeg metalnog templatnog centra, odnosno najčešće korišćenog tridentatnog N_2O izotiosemikarbazona, date su neke karakteristične reakcije kao posledica efekta koordinacije izotioamidne NH_2 -grupe. Kako se na slici vidi, u reakciji koordinovanog H_2Lsal (kompleks **I**) sa salicilaldehidom dolazi do očekivane reakcije kondenzacije N^4H_2 -grupe i nastajanja dodatne azometinske $-\text{CH}=\text{N}^4-$ veze, odnosno neutralnog kvadratno-planarnog kompleksa **II** sa dianjonom tetradentatnog N_2O_2 *S*-metil- N^1, N^4 -bis(saliciliden)izotiosemikarbazida [22]. Međutim, reakcija istog kompleksa sa 2-formilpiridinom, odnosno sa 2-(difenilfosfino)benzaldehidom daje

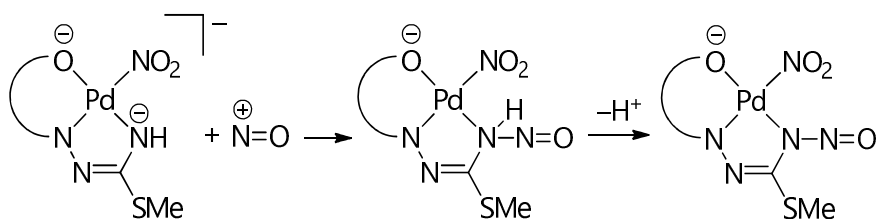
komplekse **III** i **IV** [88, 89] sa dianjonima tetradentatnih N_3O odnosno N_2OP liganada pri kojoj dolazi do adicije alkohola na *in situ* nagrađenu $-CH=N^4-$ vezu.



Šema 2—4. Reakcije koordinovanog S-metilizotiosemikarbazona salicilaldehida

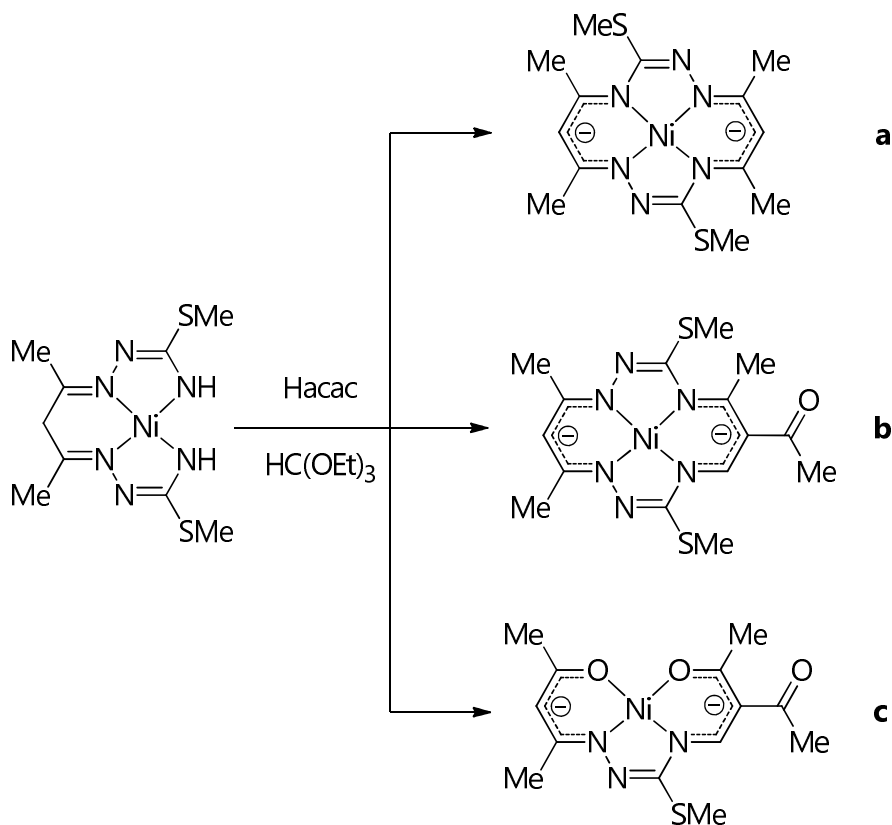
Ako se reakcija kompleksa **I** sa 2-formilpiridinom izvodi u baznoj (KOH) vodeno—alkoholnoj sredini nastaje kompleks **V** koji se od prethodnog kompleksa **III** razlikuje zamenom alkoksi-grupe sa OH-grupom [90]. Treba reći da pri istim reakcionim uslovima u slučaju kompleksa Cu(II) nastaje kompleks sa takođe tetradentatnim ON_3 ligandom, ali koji sadrži pikolinoil-grupu [90]. Pored ovih reakcija, kao posebno interesantnu možemo izdvojiti i reakciju kompleksa **I** sa acetilacetonom u kojoj nastaje kompleks **VI** [91]. Kako se iz njegove strukturne formule vidi, u toku reakcije dolazi do solvolize salicilaldehida i njegovog vezivanja za N^4 atom, dok se za N^1 atom izotiosemikarbazida vezuje acetilaceton. Kao objašnjenje ovakvog ponašanja može se uzeti veća reaktivnost aldehida od ketona sa slabije reaktivnom izotioamidnom grupom.

Jedna vrlo zanimljiva transformacija koordinovane NH_2 -grupe je nađena u reakciji MeOH—HCl rastvora $K_2[Pd(NO_2)_4]$ sa H_2Lsal pri kojoj dolazi do nitrozovanja koordinovane NH_2 -grupe sa *in situ* nastalim nitrozonijum katjonom NO^+ [92]:



Na kraju, kao potvrdu hemijske reaktivnosti koordinovane tioamidne NH_2 -grupe, kod nekih tetradentatnih izotiosemikarbazona navedimo sledeće karakteristične primere dobijanja makrocikličnih kompleksa [79, 93–95] (šema 2–5).

Kako se na ovoj šemi vidi, reakcijom acetilacetonskog rastvora bis(izotiosemikarbazonato)nikal(II) kompleksa sa trietil ortoformatom kao dehidratacionim i formilirajućim agensom nastaju dva tipa četrnaestočlanih heksaaza makrocikličnih kompleksa **a** i **b** sa N_4 setom donorskih atoma i jedan nemakrociklični kompleks (**c**) sa N_2O_2 setom donorskih atoma. Kako se iz strukturnih formula makrocikla vidi, makrociklizacija u kompleksu **a** je izvršena acetilacetonom, a u kompleksu **b** sa *in situ* nagrađenim 3-formilacetilacetonom. Osim po hemijskom sastavu, ova dva makrocikla se razlikuju i po položaju tioalkilnih grupa. U makrociklu **a** kao i u startnom kompleksu one se nalaze u *cis*, a ma-

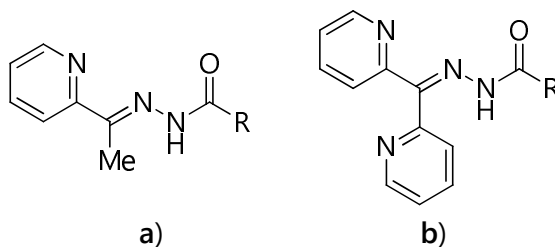


Šema 2—5. Dobijanje makrocikličnih kompleksa izotiosemikarbazida

krociklu **b** u *trans* položaju. Treba reći da su se za ove reakcije kao dobri makrociklizirajući agensi pokazali i 1,1,3,-tetraetoksipropan ili 3-etoksiakrilaldehid.

2.4. Koordinaciona hemija acilhidrazona di(2-piridil)-ketona i 2-acetilpiridina u kompleksima bakra(II)

Kao što je u uvodnom poglavlju rečeno, hidrazoni karboksilnih kiselina (acilhidrazoni) pokazuju visoku sposobnost građenja kompleksa sa prelaznim metalima. Kompleksi prelaznih metala sa acilhidrazonima 2-acetilpiridina ili di(2-piridil)-ketona (slika 2—13) ispitivani su prvenstveno zbog izražene biološke aktivnosti. Kako je deo ove disertacije posvećen izučavanju kompleksa bakra(II) sa 1-adamantoilhidrazonima 2-acetilpiridina ili di(2-piridil)-ketona,



Slika 2—13. Opšta formula acilhidrazona 2-acetilpiridina (a) i di(2-piridil)-ketona (b)

u ovom odeljku ćemo dati pregled koordinacione hemije bakra(II) sa acilhidrazonima pomenutih ketona.

Karakterističan način koordinacije acilhidrazona je tridentatni — preko piridinskog i azometinskog atoma azota, kao i karbonilnog atoma kiseonika. Na taj način nastaju dva fuzionisana petočlana metalocikla. Ukoliko ligand poseduje dodatne donorske atome u pogodnim položajima, javlja se i tetradentatna koordinacija.

2.4.1. Monomerni kompleksi

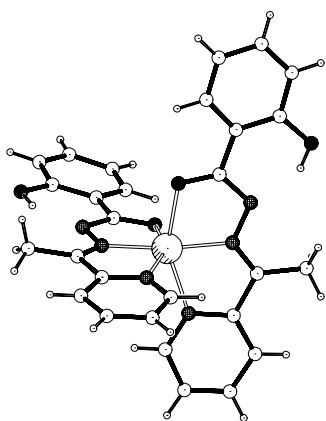
Najveći broj kompleksa je mononuklearne prirode, pri čemu koordinaciono okruženje može biti različito, od oktaedarskog, preko kvadratno-piramidalnog do kvadratno-planarnog (slika 2—14).

Među monomernim kompleksima dominiraju oktaedarski bis-ligand kompleksi, što je ipak neuobičajeno za koordinacionu hemiju bakra(II). Koordinacioni poliedri se mogu približno opisati kao spljošteni ili kao izduženi oktaedri, što je i očekivano, uzimajući u obzir Jan—Telerov efekat, koji je zbog d^9 elektronske konfiguracije valentnih elektrona vrlo izražen kod bakra(II). Svi oktaedarski kompleksi ovih liganada sa Cu(II) su neutralni, odnosno sadrže oba liganda u monoanjonskim formama. Izuzetak je jedino kompleks [Cu(HLⁱⁱⁱBz)(LⁱⁱⁱBz)]CCl₃COO (AZIWA1) [96] (HLⁱⁱⁱBz = benzoilhidrazon 2-acetilpiridina), kod koga se jedan ligand koordinuje u neutralnoj formi, dok trifluoroacetatni jon kompenzuje pozitivno naelektrisanje katjona.

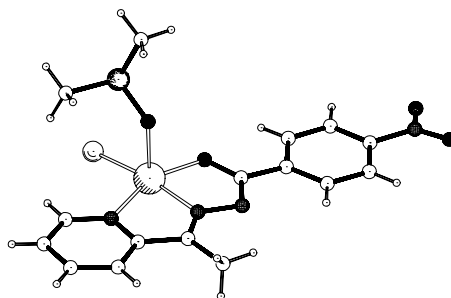
Kod kvadratno-piramidalnih kompleksa, u koordinacionu sferu su, pored tridentatno koordinovanog liganda, uključena ili dva kiselinska ostatka, ili kiselinski ostatak i neutralni koligand, u zavisnosti od toga da li se acilhidrazonski ligand koordinuje u neutralnoj ili monoanjonskoj formi.

Poznata su dva kvadratno-planarna kompleksa, [Cu(LⁱⁱⁱSal)Br] (HIGPIX) [97] (HLⁱⁱⁱSal = salicilhidrazon 2-acetilpiridina) i [Cu(LⁱⁱⁱBz)(NO₃)] (XEKGAX)

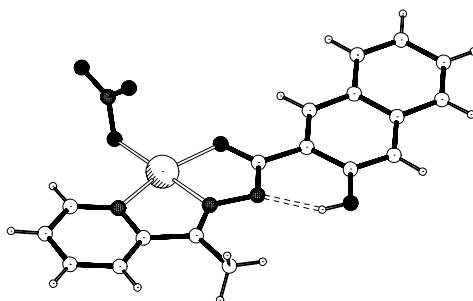
[98], i u oba se acilhidrazonski ligand koordinuje u monoanjonskoj formi. Ove komplekse karakteriše visoka planarnost.



[Cu(L^{III}Sal)₂] (ADEYAK) [99]



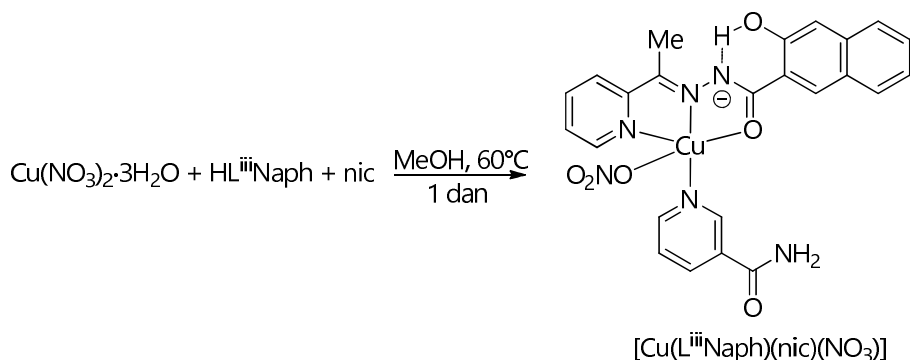
[Cu(L^{III}PhNO₂)Cl(DMSO)] (RATZIX) [100]



[Cu(L^{III}Naph)NO₃] (XEKFUQ) [98]

Slika 2—14. Strukture reprezentativnih mononuklearnih kompleksa bakra(II) sa acilhidrazonima 2-acetil- i di(2-piridil)-ketona

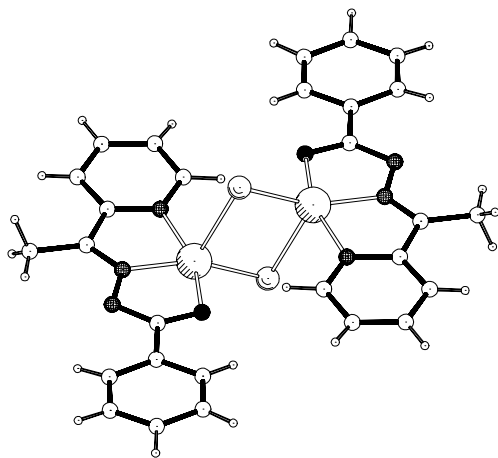
U najvećem broju kompleksa, acilhidrazoni 2-acetil- i di(2-piridil)-ketona se koordinuju kao monoanjoni, čija je struktura stabilizovana isključivo kroz tautomerizaciju u enolnu formu. Međutim, u radu [98] opisani su kompleksi Cu(II) sa 3-hidroksi-2-naftoilhidrazonom 2-acetilpiridina (HL^{III}Naph) u kojima se ovaj ligand koordinuje kao monoanjon, ali u keto formi (šema 2—6). Naime, u ovim kompleksima javlja se jaka O–H⋯N intramolekulska veza u koordinovanom ligandu, koja potpomaže deprotonaciju N–H-grupe amidne funkcije, a zatim stabilizuje strukturu keto forme, što je potvrđeno strukturnom analizom i IR spektroskopijom [98].



Šema 2—6. Sinteza kompleksa Cu(II) sa 3-hidroksi-2-naftoilhidrazonom
2-acetilpiridina (nic = nikotinamid)

2.4.2. Dinuklearni kompleksi

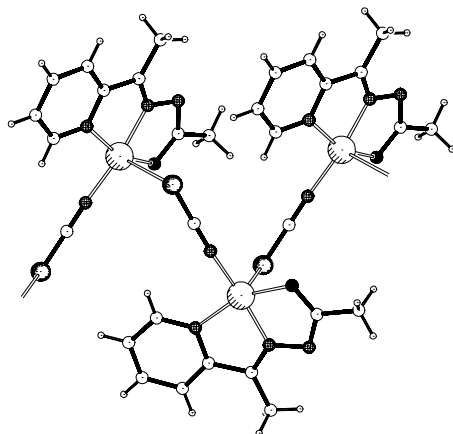
Svi dinuklearni kompleksi imaju centrosimetričnu strukturu, pri čemu se oba metalna centra nalaze u kvadratno-piramidalnim okruženjima. Ona su izgrađena od tridentatno koordinovanih acilhidrazonskih liganada, dok četvrto i peto koordinaciono mesto zauzimaju simetrijski ekvivalentni joni kiselinskih ostataka. Kao primer navodimo kompleks $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{iii}}\text{Bz})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{EtOH}$ (WUKQOI) [101], čija je struktura prikazana na slici 2—15.



Slika 2—15. Struktura kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{iii}}\text{Bz})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{EtOH}$ (WUKQOI) [101]

2.4.3. Polimerni kompleksi

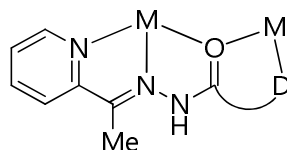
Za polimerne komplekse je karakteristično da ulogu katenacije imaju ambidentatno vezani joni NCS^- , kao što je to nađeno u $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{iii}}\text{Bz})(\mu_{1,3}\text{-NCS})]_n$ (HIDFOQ) [102], $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{iii}}\text{Me})(\mu_{1,3}\text{-NCS})]_n$ (YECGOE) (slika 2—16) [103] i $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{iii}}\text{Me})(\text{NO}_3)(\mu_{1,3}\text{-NCS})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (LAXVOX) [104] ili dicijanamid $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{iii}}\text{Bz})(\mu_{1,5}\text{-N}(\text{CN})_2)]_n$ (PIVHUY) [105]. Centralni atomi ovih kompleksa se nalaze u kvadratno-piramidalnom okruženju monoanjonskih tridentatnih acilhidrazonskih liganada, dok su preostala dva koordinaciona mesta zauzeta mostovnim ligandima. Izuzetak je jedino kompleks $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{iii}}\text{Me})(\text{NO}_3)(\mu_{1,3}\text{-NCS})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ u kom se organski ligand koordinuje u neutralnoj formi, pa centralni jon ima oktaedarsko okruženje, koje je ostvareno dodatnom koordinacijom nitratnog jona na šesto koordinaciono mesto.



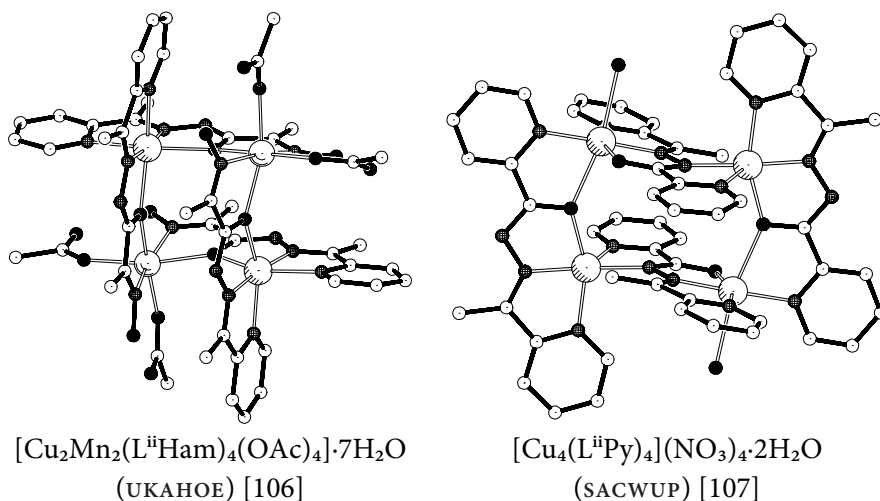
Slika 2—16. Fragment strukture $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{iii}}\text{Me})(\mu_{1,3}\text{-NCS})]_n$ (YECGOE) [103]

2.4.4. Tetranuklearni kompleksi

Ovde ćemo posebno izdvojiti komplekse sa tetradentatnim acilhidrazonskim ligandima, koji imaju vrlo interesantne, tetranuklearne strukture. Naime, ukoliko ligandi poseduju dodatni donorski atom D u položaju kao na slici 2—17, to omogućava građenje još jednog petočlanog helatnog prstena, ali sa drugim jonom metala. Dakle, na ovaj način se otvara put za sintezu kompleksa uvećane nuklearnosti.



Slika 2—17. Opšta formula liganda graditelja tetranuklearnih kompleksa



Slika 2—18. Strukture reprezentativnih tetranuklearnih kompleksa.

$\text{HL}^{\text{II}}\text{Py} = 2\text{-piridilhidrazon } 2\text{-acetilpiridina}$

Ono što je posebno interesantno je to da su kompleksi sa ovakvim ligandima isključivo tetranuklearne strukture, a poznat je i jedan mešoviti Mn(II) Cu(II) kompleks formule $[\text{Cu}_2\text{Mn}_2(\text{L}^{\text{II}}\text{Ham})_4(\text{OAc})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (UKAHOE) ($\text{HL}^{\text{II}}\text{Ham} = 2\text{-(hidroksilimino)-}N'\text{-[1-(2-piridil)etiliden]propanohidrazon}$) [106]. Strukturno, ove komplekse možemo svrstati u dva tipa, prikazana na slici 2—18. Centralni atomi kompleksa imaju oktaedarsko ili kvadratno-piramidalno okruženje. Kompleksi ovog tipa su prvenstveno ispitivani zbog magnetohemijskih osobina.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Sinteze liganada

Sve korišćene hemikalije su komercijalno dostupne, analitičkog stepena čistoće. Izuzetak su *S*-metilizotiosemikarbazidhidrogen-jodid i adamantan-1-karbohidrazid, koji su sintetisani prema procedurama objavljenim u radovima [108], odnosno [109, 110] i korišćeni su bez daljeg prečišćavanja.

***S*-metilizotiosemikarbazon 2-acetilpiridinhidrogen-jodida ([H₂L¹]I)**

Ligand je sintetisan prema proceduri opisanoj u radu [78]. Rastvoru *S*-metilizotiosemikarbazidhidrogen-jodida (3,00 g, 12,9 mmol) u EtOH (20 mL) je dodat 2-acetilpiridin (3 mL, 26,7 mmol) i nastali rastvor je blago zagrevan 2 do 3 minuta, nakon čega počinje izdvajanje žutih igličastih kristala. Talog je posle 24 h odvojen filtracijom i opran sa EtOH. Monokristali pogodni za strukturnu analizu su dobijeni prekrizacijom iz toplog etanolnog rastvora.

Prinos: 3,00 g (79 %). Elementalna analiza, nađeno: C 52,01, H 5,71, N 27,11, S 15,26 %; računato za C₉H₁₂N₄S ($M = 208,08 \text{ g mol}^{-1}$): C 51,90; H 5,81, N 26,90, S 15,39 %. UV-Vis (DMF, $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$, ($\log(\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 219 (4,36), 295 (4,28), 386 (3,23). Provodljivost ($\Lambda_{\text{m}} / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 114 u H₂O, 93 u MeOH. Rastvorljivost: H₂O (dobro), EtOH (nerastvoran), Et₂O (nerastvoran).

***S*-metilizotiosemikarbazon 2-acetilpiridina (HL¹)**

Ligand je sintetisan po nešto modifikovanoj proceduri opisanoj u radu [78]. Rastvoru *S*-metilizotiosemikarbazidhidrogen-jodida (5,00 g, 21,5 mmol) u EtOH (20 mL) doda se 2-acetilpiridin (3 mL, 41,3 mmol), Na₂CO₃·10H₂O (3,34 g, 47 mmol) i rastvor refluktuje na 50–60 °C uz konstantno mešanje u toku 3 h. Nakon refluxa, narandžasti sadržaj balona se prenese u šolju za uparavanje i na sobnoj temperaturi upari do suva. Tamna lepljiva masa se prenese u guč i ispira vodom sve dok talog ne postane blede žute (bele) boje. Ljuspicaški kristali su sušeni na vazduhu na sobnoj temperaturi.

Prinos: 3,08 g (74 %). Elementalna analiza, nađeno: C 51,81, H 5,36, N 26,19, S 15,04 %; računato za C₉H₁₂N₄S ($M = 208,30 \text{ g mol}^{-1}$): C 51,90, H 5,81, N 26,90, S 15,39 %. Provodljivost

($A_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 8 u DMF. UV-Vis (DMF, $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$, ($\log (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$): 315 (4,38). Rastvorljivost: Me₂CO (dobro), MeOH (dobro), EtOH (dobro), Et₂O (dobro), CCl₄ (dobro), DMF (dobro), H₂O (nerastvoran).

Bis(S-metilzotiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina monohidrat (H₂L²·H₂O)

Smeša 2,6-diacetilpiridina (1,63 g, 10 mmol), S-metilzotiosemikarbazidhidrogen-jodida (4,66 g, 20 mmol) i Na₂CO₃·10H₂O (2,8 g, 10 mmol) je prelivena sa EtOH (20 mL) i mešana uz refluks na 75 °C u toku 4 h. Pri zagrevanju se rastvor obojio narandžasto i izbistrio. Rastvor je prelivenu u šolju za uparavanje i uparen skoro do suva na sobnoj temperaturi. Izdvojena narandžasta masa je oblivena vodom i solidifikovana. Dobijeni kristali su samleveni, profiltrirani i isprani sa hladnim EtOH i sušeni na vazduhu.

Prinos: 2,15 g (61 %). Elementalna analiza, nađeno: C 43,41, H 5,20, N 27,21, S 17,66 %; računato za C₁₃H₂₃N₇O₂S₂ ($M = 355,47 \text{ g mol}^{-1}$): C 43,92, H 5,95, N 27,58, S 18,04 %. Rastvorljivost: Me₂CO (dobro), CH₂Cl₂ (dobro), EtOH (slabije, dobro na povišenoj temperaturi), H₂O (nerastvoran), Et₂O (nerastvoran).

S-metilzotiosemikarbazon 2,6-diacetilpiridina monohidrat (DAPITSC·H₂O)

S-metilzotiosemikarbazidhidrogen-jodid (466 mg, 2 mmol) je rastvoren u EtOH (10 mL) uz zagrevanje. U topao blede žuti rastvor je dodat 2,6-diacetilpiridin (4,66 mg, 2 mmol) i smeša je zagrevana sve dok se rastvor nije izbistrio. Rastvor je ostavljen da se uparava i prilikom hlađenja došlo je do izdvajanja žutih kristala, koji su profiltrirani nakon 24 h.

Prinos 549 mg (73 %). Elementalna analiza, nađeno: C 50,59, H 5,58, N 21,32, S 12,14 %; računato za C₁₁H₁₆N₄O₂S ($M = 373,47 \text{ g mol}^{-1}$): C 49,24, H 6,01, N 20,88, S 11,95 %. Rastvorljivost: Me₂CO (dobro), MeOH (dobro), EtOH (dobro), Et₂O (dobro), CH₂Cl₂ (dobro), H₂O (nerastvoran).

1-Adamantoilhidrazon 2-acetilpiridina (HL⁴) i 1-adamantoilhidrazon di(2-piridil)-ketona (HL⁵)

Acilhidrazonski ligandi 1-adamantoilhidrazon 2-acetilpiridina (HL⁴) i 1-adamantoilhidrazon di(2-piridil)-ketona (HL⁵) su sintetisani refluktovanjem ekvimolarnih količina adamantan-1-karbohidrazida (2,91 g; 15 mmol) i 2-acetilpiridina (1,82 g, 15 mmol), odnosno di(2-piridil)-ketona (2,76 g, 15 mmol), u 20 mL EtOH u toku 8 h. Etanolni rastvori su koncentrovani na malu zapreminu i ohlađeni na sobnu temperaturu. Izdvojeni beli kristalni talog je profiltriran, opran malom količinom hladnog EtOH i sušeni *in vacuo* preko CaCl₂.

Podaci za HL⁴. Prinos: 3,61 g (81 %). $T_f = 158$ °C. Elementalna analiza, nađeno: C 72,31, H 7,66, N 14,04 %; računato za C₁₈H₂₃N₃O ($M = 297,40$ g mol⁻¹): C 72,70, H 7,80, N 14,13 %. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, smeša izomera, δ / ppm): 1,77 (s, 6H, Ad), 2,03 (s, 6H, Ad), 2,09 (s, 3H, Ad), 2,41 i 2,50 (s, 3H, CH₃), 7,27 i 7,39 (ddd, $J = 1,0, 4,8$ i 8,2 Hz, 1H, Py), 7,61 i 8,29 (dt, 1H, $J = 1,0$ i 8,2 Hz, Py), 7,71 i 7,92 (td, 1H, $J = 1,8$ i 8,2 Hz, Py), 8,57 i 8,71 (ddd, 1H, $J = 1,0, 1,8$ i 4,8 Hz, Py), 8,72 (D₂O izmena) i 14,99 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, glavni signali, δ / ppm): 22,45 (CH₃), 28,03 (3C, Ad), 36,46 (3C, Ad), 39,02 (3C, Ad), 40,57 (Ad), 123,77 (2C, preklopljeni, Py), 137,74 (Py), 142,45 (Py), 147,16 (Py), 153,14 (C=N), 175,15 (C=O). UV-Vis (DMF, λ_{max} / nm, (log (ϵ / M⁻¹ cm⁻¹)): 294 (4,04), 304 sh (4,00), 323 (3,66). Rastvorljivost: Me₂CO (dobro), MeOH (dobro), EtOH (dobro), DMF (dobro).

Podaci za HL⁵. Prinos: 4,64 g (86 %). $T_f = 182$ °C. Elementalna analiza, nađeno: C 72,83; H 6,52; N 15,50 %; računato za C₂₂H₂₄N₄O ($M = 360,46$ g mol⁻¹): C 73,31; H 6,71; N 15,54 %. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, δ / ppm): 1,78 (s, 6H, Ad), 2,05 (s, 6H, Ad), 2,11 (s, 3H, Ad), 7,27–7,44 (m, 2H, Py), 7,61 (dt, 1H, $J = 1,0$ i 8,2 Hz, Py), 7,77–7,85 (m, 2H, Py), 8,09 (dt, 1H, $J = 1,0$ i 8,2 Hz, Py), 8,58 (ddd, 1H, $J = 1,0, 1,8$ i 4,8 Hz, Py), 8,76 (ddd, 1H, $J = 1,0, 1,8$ i 4,8 Hz, Py), 14,68 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, δ / ppm): 27,91 (3C, Ad), 36,35 (3C, Ad), 38,90 (3C, Ad), 40,75 (Ad), 123,25 (Py), 123,86 (Py), 124,40 (Py), 126,85 (Py), 136,79 (Py), 136,97 (Py), 145,18 (Py), 147,16 (Py), 147,89 (Py), 151,85 (Py), 156,07 (C=N), 175,19 (C=O). UV-Vis (DMF, λ_{max} / nm, (log (ϵ / M⁻¹ cm⁻¹)): 273 (4,10), 316 (4,12). Rastvorljivost: Me₂CO (dobro), MeOH (dobro), EtOH (dobro), DMF (dobro).

3.2. Sinteze kompleksa

3.2.1. Kompleksi sa S-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina

Za sinteze kompleksa su korišćene komercijalno dostupne soli metala, dok su ligandi dobijeni prethodno opisanim procedurama i korišćeni bez daljeg prečišćavanja.

3.2.1.1. Kompleksi kobalta

Opšta procedura za dobijanje kompleksa kobalta: HL¹ je dodat u rastvor kobalt(II) soli u MeOH i mešan na sobnoj temperaturi sve dok se rastvor nije izbistrio. Nakon 24 h uparavanja na sobnoj temperaturi, kristali pogodni za strukturnu analizu su profiltrirani i isprani sa EtOH i sušeni sa Et₂O.

[Co(L¹)₂]NO₃·MeOH (**1**). Co(NO₃)₂·6H₂O (150 mg, 0,5 mmol) u MeOH (5 mL) i HL¹ (104 mg; 0,5 mmol) su tretirani opštom procedurom i dobijeni su crveni monokristali kompleksa **1**.

Prinos: 80 mg (28 %). Elementalna analiza, nađeno: C 40,20, H 23,51, N 4,22, S 12,49 %; računato za C₁₉H₂₆CoN₉O₄S₂ ($M = 567,53$ g mol⁻¹) C 40,21, H 4,62, N 22,21, S 11,30 %. UV-

Vis (λ_{\max} / nm ($\log \varepsilon$ / $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 317 (4,51), 433 (4,11). Provodljivost (Λ_m / $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 78 u DMF, 81 u MeOH.

[Co(L^I)₂]Br·MeOH (2). CoBr₂ (50 mg, 0,25 mmol) u MeOH (10 mL) i HL^I (104 mg, 0,5 mmol) su tretirani opštom procedurom i dobijeni su crveni monokristali kompleksa 2.

Prinos: 50 mg (34 %). Elementalna analiza, nađeno: C 48,14, H 8,00, N 17,31, S 8,88 %; računato za C₁₉H₂₆BrCoN₈O₈S₂ ($M = 585,44 \text{ g mol}^{-1}$): C 48,52, H 7,86, N 17,56, S 8,93 %. UV-Vis (λ_{\max} / nm ($\log \varepsilon$ / $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 318 (4,45), 433 (4,11). Provodljivost (Λ_m / $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 70 u DMF, 80 u MeOH.

[Co(L^I)₂]HSO₄·MeOH (3). CoSO₄·7H₂O (71 mg, 0,25 mmol) u MeOH (10 mL) i HL^I (104 mg, 0,5 mmol) su tretirani opštom procedurom i dobijeni su mrki monokristali kompleksa 3.

Prinos: 180 mg (12 %). Elementalna analiza, nađeno: C 38,22, H 4,21, N 19,31, S 16,82 %; računato za C₁₉H₂₇CoN₈O₈S₃ ($M = 602,6 \text{ g mol}^{-1}$): C 37,87, H 4,52, N 18,60, S 15,96 %. UV-Vis (λ_{\max} / nm ($\log \varepsilon$ / $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 318 (4,43), 433 (4,11). Provodljivost (Λ_m / $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 47 u DMF, 70 u MeOH.

[Co(L^I)₂]₂[Co^{II}(NCS)₄] (4). Co(NCS)₂ (170 mg, 1 mmol) u MeOH (10 mL) i HL^I (208 mg, 1 mmol) su tretirani opštom procedurom i dobijeni su zeleni monokristali kompleksa 4.

Prinos: 300 mg (23 %). Elementalna analiza, nađeno: C 37,02, H 3,15, N 22,19, S 21,91 %; računato za C₄₂H₄₈Co₂N₂₂S₁₀ ($M = 1238,22 \text{ g mol}^{-1}$): C 38,82, H 3,72, N 23,71, S 24,67 %. UV-Vis (λ_{\max} / nm ($\log \varepsilon$ / $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 318 (4,70), 433 (4,34), 584 sh (1,62), 620 (2,34). Provodljivost (Λ_m / $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 172 u DMF, 169 u MeOH. Efektivni magnetni moment, $\mu_{\text{eff}} = 4,65 \mu_B$.

[Co^{III}(L^I)₂][Co^{II}PyCl₃]·Me₂CO (5). HL^I (104 mg, 0,5 mmol) je rastvoren u Me₂CO (10 mL) i u dobijeni bledo-žuti rastvor je dodat piridin (1 mL, 1,33 mmol). Ovaj rastvor je zatim pomešan sa rastvorom CoCl₂·6H₂O (238 mg, 1 mmol) u Me₂CO (5 mL). Reakciona smeša je ostavljena da se uparava na sobnoj temperaturi. Nakon 3 dana su profiltrirani tamno-zeleni monokristali.

Prinos: 170 mg (44 %). Elementalna analiza, nađeno: C 40,03, H 4,19, N 16,24, S 8,06 %; računato za C₂₆H₃₃Cl₃Co₂N₉O₈S₂ ($M = 775,94 \text{ g mol}^{-1}$) C 40,24, H 4,29, N 16,25, S 8,26 %. Provodljivost (Λ_m / $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 67 u DMF.

[Co(HL^I)(L^I)]I₂·2MeOH (6). CoI₂ (180 mg, 0,5 mmol) u MeOH (10 mL) i HL^I (208 mg, 1 mmol) su tretirani opštom procedurom i dobijeni su mrki monokristali kompleksa 6.

Prinos: 265 mg (64 %). Elementalna analiza, nađeno: C 30,14, H 3,21, N 14,00, S 7,98 %; računato za $C_{20}H_{31}CoI_2N_8O_2S_2$ ($M = 792,38 \text{ g mol}^{-1}$): C 30,32, H 3,94, N 14,14, S 8,09 %. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 317 (4,60), 432 (4,18). Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 100 u DMF, 130 u MeOH.

[Co(HL¹)(L¹)] [Co^{II}Cl₄]·MeOH (7). CoCl₂·6H₂O (240 mg, 1 mmol) u MeOH (5 mL) i HL¹ (208 mg, 1 mmol) su tretirani opštom procedurom i dobijeni su zeleni monokristali kompleksa 7.

Prinos: 248 mg (35 %). Elementalna analiza, nađeno: C 32,56, H 4,04, N 16,08, S 9,62 %; računato za $C_{19}H_{27}Cl_4Co_2N_8O_2S_2$ ($M = 707,27 \text{ g mol}^{-1}$): C 32,26, H 3,94, N 15,84, S 9,07 %. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 318 (4,45), 433 (4,15), 596 (2,31), 606 (2,13), 628 (2,04), 677 (2,60). Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 75 u DMF, 290 u MeOH. Efektivni magnetni moment, $\mu_{\text{eff}} = 4,52 \mu_B$.

3.2.1.2. Kompleksi nikla

[Ni(NCS)₂(HL¹)₂] (8). Rastvoru Ni(NO₃)₂·6H₂O (130 mg, 0,5 mmol) u MeOH (5 mL) dodat je HL¹ (100 mg, 0,5 mmol). U mrki rastvor je nakon blagog zagrevanja dodat NH₄NCS (110 mg, 1,6 mmol) i bistar mrki rastvor je ostavljen da se uparava. Nakon 24 h profiltrirani su krupni rubin-crveni monokristali.

Prinos: 160 mg (54 %). Elementalna analiza, nađeno: C 40,52, H 3,90, N 23,70, S 21,78 %; računato za $C_{20}H_{20}N_{10}NiS_4$ ($M = 587,39 \text{ g mol}^{-1}$): C 40,89, H 3,43, N 23,85, S 21,84 %. Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 120 u DMF, 149 u MeOH. Efektivni magnetni moment, $\mu_{\text{eff}} = 3,20 \mu_B$.

3.2.1.3. Kompleksi bakra

[Cu(HL¹)SO₄(H₂O)]·H₂O (9). U topao rastvor liganda, [H₂L¹]I (340 mg, 1 mmol) u EtOH (15 mL) dodat je rastvor CuSO₄·5H₂O (400 mg, 1,5 mmol) u H₂O (5 mL). Smeša je blago zagrevana sve do pojave taloga CuI, koji je nakon hlađenja rastvora profiltriran. Nakon uparavanja u toku 24 h, profiltrirani su zeleni monokristali i isprani sa EtOH i Et₂O.

Prinos: 260 mg (65 %). Elementalna analiza, nađeno: C 26,55, H 4,01, N 13,62; računato za $C_9H_{16}CuN_4O_6S_2$ ($403,92 \text{ g mol}^{-1}$): C 26,76, H 3,99, N 13,87 %. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\log \epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 225 (4,16), 253 sh (4,00), 296 (3,93), 317 (3,91), 410 (3,74), 665 (2,03). Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 20 u MeOH, 37 u DMF. Efektivni magnetni moment, $\mu_{\text{eff}} = 1,78 \mu_B$.

[Cu₂(HL¹)₂(μ -SO₄)₂]·2H₂O (10). U topao rastvor liganda, [H₂L¹]I (340 mg, 1 mmol) u MeOH (15 mL) dodat je rastvor CuSO₄·5H₂O (400 mg, 1,5 mmol) u MeOH (5 mL). Smeša je blago zagrevana sve do pojave taloga CuI,

koji je nakon hlađenja rastvora profiltriran. Nakon uparavanja u toku 24 h, profiltrirani su zeleni monokristali i isprani sa EtOH i Et₂O.

Prinos: 240 mg (32 %). Elementalna analiza, nađeno: C 27,88, H 3,59, N 14,38; računato za C₁₈H₂₈Cu₂N₈O₁₀S₄ (385,90 g mol⁻¹): C 28,01, H 3,66, N 14,52. UV-Vis (λ_{\max} / nm (log ϵ / M⁻¹ cm⁻¹): 225 (4,43), 259 (4,27), 326 (4,24), 410 (3,49), 681(2,26). Provodljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): 117 u MeOH, 92 u DMF. Efektivni magnetni moment, $\mu_{\text{eff}} = 1,57 \mu_B$, po atomu Cu.

[Cu(HL¹)(NCS)(SCN)] (11). U topao rastvor [H₂L¹]I (170 mg, 0,5 mmol) u MeOH (10 mL) dodat je rastvor Cu(ClO₄)₂·6H₂O (280 mg, 0,75 mmol) u MeOH (5 mL) i dobijeni rastvor je blago zagrevan. Nastali CuI je filtriran posle 2 h, nakon čega je u reakcionu smešu dodat trietilortoformat. Nakon 20 h, dodat je rastvor NH₄NCS (90 mg, 1,2 mmol) u MeOH (4 mL) uz zagrevanje. Posle 4 h su profiltrirani zeleni monokristali i oprani sa MeOH i Et₂O.

Prinos: 120 mg (63 %). Elementalna analiza, nađeno: C 34,17, H 3,18; N 21,88; računato za C₁₁H₁₂CuN₆S₃ ($M = 387,99$ g mol⁻¹): C 34,05, H 3,12, N 21,66. UV-Vis (λ_{\max} / nm (log ϵ / M⁻¹ cm⁻¹): 223 (4,30), 254 (4,04), 328 (3,97), 404 (3,23), 672 (2,19). Provodljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): 69 u MeOH, 63 u DMF. Efektivni magnetni moment, $\mu_{\text{eff}} = 1,80 \mu_B$.

[Cu(HL¹)(NO₃)₂]-0,5H₂O (12). Smeša Cu(NO₃)₂·3H₂O (120 mg, 0,5 mmol) i HL¹ (100 mg, 0,5 mmol) prelivena je sa EtOH (5 mL). Smeša je blago zagrevana uz mešanje 2 minuta, dok nije dobijen bistar zeleni rastvor. Nakon uparavanja, u toku 24 h izdvojeni su zeleni monokristali, koji su profiltrirani i isprani sa EtOH.

Prinos: 120 mg (60 %). Elementalna analiza, nađeno: C 26,98, H 3,23, N 20,83, S 7,74; računato za C₉H₁₃CuN₆O_{6,5}S ($M = 404,70$ g mol⁻¹): C 26,70, H 3,24, N 20,76, S 7,92 %. Provodljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): 187 u MeOH, 60 u EtOH, 37 u Me₂CO.

[Cu(HL¹)(L¹)]ClO₄ (13). Smeša Cu(ClO₄)₂·6H₂O (92 mg, 0,25 mmol) i HL¹ (100 mg, 0,5 mmol) prelivena je sa smešom EtOH—*i*-PrOH (5 mL, 4:1 *v/v*). Smeša je zagrevana uz mešanje, dok nije dobijen bistar zeleni rastvor u koji je dodat LiOAc·2H₂O (30 mg, 0,3 mmol), pri čemu se boja rastvora menja u mrko-zelenu. Nakon uparavanja, u toku 24 h izdvojeni su tamno zeleni monokristali, koji su profiltrirani i isprani sa EtOH.

Prinos: 120 mg (82 %). Elementalna analiza, nađeno: C 37,33, H 3,95, N 19,18, S 10,96; računato za C₁₈H₂₃CuClN₆O₄S₂ ($M = 578,0$ g mol⁻¹): C 37,37, H 4,01, N 19,37, S 11,08 %. Provodljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): 109 u MeOH, 43 u EtOH, 159 u Me₂CO.

3.2.2. Kompleksi sa bis(S-metilzotiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina

[Cu(H₂L²)Cl₂] (14). H₂L²·H₂O (34 mg, 0,1 mmol) je rastvoren u MeCN (10 mL) uz zagrevanje. U žuti rastvor je polako dodavan topao zeleni rastvor CuCl₂ (25 mg, 0,1 mmol) u MeCN (10 mL) uz zagrevanje. Bistar mrki rastvor je ostavljen da se sporo uparava. Nakon tri dana su profiltrirani tamno zeleni pločasti monokristali.

Prinos 20 mg (42 %). Elementalna analiza, nađeno: C 33,12, H 3,98, N 20,82, S 13,50 %; računato za C₁₃H₁₉Br₂CuN₇S₂ (M = 471,91 g mol⁻¹): C 33,09, H 4,06, N 20,78, S 13,59 %. Provođljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): 13,5 (DMF).

[Cu(H₂L²)Br₂] (15). H₂L²·H₂O (34 mg, 0,1 mmol) je rastvoren u MeCN (10 mL) uz zagrevanje. U žuti rastvor je polako dodavan topao zeleni rastvor CuBr₂ (25 mg, 0,1 mmol) u MeCN (10 mL). Bistar mrki rastvor je ostavljen da se sporo uparava. Nakon pet dana su profiltrirani mrki pločasti monokristali.

Prinos 32 mg (54 %). Elementalna analiza, nađeno: C 28,21, H 3,41, N 17,51, S 10,71 %; računato za C₁₃H₁₉Br₂CuN₇S₂ (M = 558,80 g mol⁻¹): C 27,84, H 3,41, N 17,48, S 11,44 %. Provođljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): 53 u DMF.

[Cu(H₂L²)₂(Py)Cl₂] (16). Smeša CuPy₂Cl₂ (60 mg, 0,2 mmol) i H₂L²·H₂O (70 mg, 0,2 mmol) je prelivena sa MeOH (5 mL) i blago zagrevana. Zeleni rastvor je uparavan na sobnoj temperaturi na malu zapreminu pri čemu su se izdvojili mrko-crni monokristali. Kristali su profiltrirani i oprani sa MeOH.

Prinos: 40 mg (36 %). Elementalna analiza, nađeno: C 39,56, H 4,41, N 20,49, S 11,35; računato za C₁₈H₂₄CuCl₂N₈S₂ (M = 551,02 g mol⁻¹): C 39,24, H 4,39, N 20,34, S 11,64 %. Provođljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): 20 u DMF.

[Cu^{II}₂(μ-H₂L²)₂Cu^I₆(μ-Br₈)Br₂] (17). H₂L²·H₂O (34 mg, 0,1 mmol) je rastvoren u MeOH (5 mL) uz zagrevanje i ovome je dodat rastvor CuBr₂ (25 mg, 0,1 mmol) u toplom EtOH (5 mL). Bistar rastvor je ostavljen da se uparava. Nakon tri dana je profiltriran heterogen talog, iz kog je mehanički izdvojeno svega nekoliko krupnih crnih monokristala.

[Ni(HL³)(NO₃)·H₂O] (18). 2,6-Diacetilpiridin monoizotiosemikarbazon monohidrat (DAPITSC·H₂O; 125 mg; 0,5 mmol) je rastvoren u MeOH (3 mL) uz zagrevanje i u rastvor je dodat Ni(NO₃)₂·6H₂O (145 mg; 0,5 mmol) pri čemu se rastvor obojio mrko. Tiosemikarbazid (45 mg; 0,5 mmol) je rastvoren u MeOH (4 mL) uz zagrevanje do tačke ključanja. Prilikom mešanja ova dva rastvora boja nastalog se menja u crvenu. Bistar rastvor je ostavljen da se uparava,

a nakon dva dana su profiltrirani crveni mikrokristali. Mikrokristalni proizvod je prekrystalisan iz toplog vodenog rastvora (15 mL) pri čemu su izolovani krupni pločasti crveni monokristali.

Prinos: 60 mg (26 %). Elementalna analiza, nađeno: C 31,52, H 3,88, N 24,65, S 13,49; računato za $C_{12}H_{18}N_8NiO_4S_2$ ($M = 461,17 \text{ g mol}^{-1}$): C 31,19, H 4,14, N 24,25, S 13,88 %. Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 65 u DMF.

3.2.3. Kompleksi sa 1-adamantoilhidrazonom 2-acetilpiridina i 1-adamantoilhidrazonom di(2-piridil)-ketona

[Cu(HL⁴)Cl₂] (19). Smeša $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (76 mg, 0,45 mmol) i HL⁴ (90 mg, 0,30 mmol) je prelivena sa EtOH (15 mL) i blago zagrevana 10 min. Dobijeni svetlo zeleni igličasti kristali su nakon 24 h profiltrirani i isprani sa EtOH.

Prinos: 90 mg (70 %). Elementalna analiza, nađeno: C 49,92, H 5,20, N 9,66 %; računato za $C_{18}H_{23}Cl_2CuN_3O$ ($M = 431,84 \text{ g mol}^{-1}$): C 50,06, H 5,37, N 9,73 %. UV-Vis (DMF, $\lambda_{max} / \text{nm}$, ($\log \epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 290 sh (3,88), 376 (3,88), 730 (1,97). Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 32 u DMF, 27 u DMSO, 8 u Me₂CO.

[Cu(HL⁴)(NO₃)₂] (20). U rastvor HL⁴ (30 mg, 0,1 mmol) u Me₂CO (5 mL) je dodat rastvor $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (30 mg, 0,1 mmol) u Me₂CO (5 mL), na sobnoj temperaturi. Nakon 15h profiltrirani su vrlo tanki svetlo plavi kristali.

Prinos: 35 mg (72 %). Elementalna analiza, nađeno: C 45,23, H 4,74, N 13,97 %; računato za $C_{18}H_{23}CuN_5O_7$ ($M = 484,95 \text{ g mol}^{-1}$): C 44,58, H 4,78, N 14,44 %. Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 40 u DMSO.

[Cu(HL⁴)(NCS)(SCN)] (21). Kompleks $[Cu(HL^4)Cl_2]$ (19) (50 mg, 0,12 mmol) je rastvoren u MeOH (10 mL) na sobnoj temperaturi. U ovaj rastvor je dodat rastvor NH₄NCS (30 mg; 0,4 mmol) u MeOH (5 mL). Nakon uparavanja na malu zapreminu na sobnoj temperaturi, zeleni monokristali su profiltrirani i oprani sa MeOH.

Prinos: 50 mg (90 %). Elementalna analiza, nađeno: C 50,19, H 4,77, N 14,60 %; računato za $C_{20}H_{23}CuN_5OS_2$ ($M = 477,12 \text{ g mol}^{-1}$): C 50,34, H 4,86, N 14,68 %. UV-Vis (DMF, $\lambda_{max} / \text{nm}$, ($\log \epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 283 sh (3,91), 374 (4,05), 679 (2,18). Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 76 u DMF, 52 u DMSO.

[Cu(L⁴)(NCS)(MeOH)] (22) i [Cu₂(L⁴)₂(μ -NCS)₂] (23). Rastvor $[Cu(HL^4)Cl_2]$ (19) (41 mg, 0,1 mmol) u MeOH (6 mL) je pomešan sa rastvorom LiOAc \cdot 2H₂O (15 mg, 0,15 mmol) i NH₄NCS (20 mg, 0,3 mmol) u MeOH (4 mL). Dobijeni rastvor je uparen na malu zapreminu, pri čemu je došlo do kristalizacije zelenih monokristala kompleksa (22), koji su profiltrirani.

Prinos 38 mg (84 %). Elementalna analiza, nađeno: C 53,60, H 5,99, N 12,30 %; računato za $C_{20}H_{26}CuN_4O_2S$ ($M = 450,05 \text{ g mol}^{-1}$): C 53,37, H 5,82, N 12,45 %. Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 62 u DMF.

Prekristalizacijom ovog kompleksa iz MeOH su dobijeni zeleni monokristali $[Cu_2(L^4)(\mu-NCS)_2]$ (23).

Prinos 38 mg. Elementalna analiza, nađeno: C 54,69, H 5,11, N 12,99 %; računato za $C_{38}H_{44}Cu_2N_8O_2S_2$ ($M = 836,01 \text{ g mol}^{-1}$): C 54,59, H 5,30, N 13,40 %. Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 73 u DMF.

$[Cu_2(L^4)_2(\mu-Cl)_2]$ (24). Smeša $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (100 mg, 0,60 mmol) i HL^4 (120 mg, 0,40 mmol) je prelivena sa 80 % EtOH (25 mL) i blago zagrevana 3 min. Dobijeni rastvor je ostavljen da se upari na malu zapreminu na sobnoj temperaturu. Izdvojeni tamno zeleni monokristali su profiltrirani i isprani sa EtOH.

Prinos: 120 mg (76 %). Elementalna analiza, nađeno: C 54,60, H 5,53, N 10,48 %; računato za $C_{36}H_{44}Cl_2Cu_2N_6O_2$ ($M = 790,75 \text{ g mol}^{-1}$): C 54,68, H 5,61, N 10,63 %. UV-Vis (DMF, $\lambda_{max} / \text{nm}$, ($\log(\epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1})$): 285 sh (3,91), 376 (4,09), 709 (2,10). Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 8 u DMF, 14 u DMSO.

$[Cu(NCS)_2(HL^5)]$ (25). U rastvor HL^5 (40 mg, 0,1 mmol) u MeOH (5 mL) je dodat rastvor $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (37 mg, 0,1 mmol) u MeOH (3 mL), na sobnoj temperaturi nakon čega je došlo do intenziviranja boje. Rastvor je ostavljen u čaši da se upari na vrlo malu zapreminu. Profiltrirani su crveni pločasti monokristali kao glavni proizvod i zeleni monokristali kao sporedni proizvod (odgovaraju kompleksu $[Cu_2(\mu-L^5)_2(NCS)_2]$ (27), *vide infra*).

Prinos smeše 48 mg (88 %). $[Cu(HL^5)(NCS)_2]$ (25): Elementalna analiza, nađeno: C 53,48, H, 4,60, N 15,49 %; računato za $C_{24}H_{24}CuN_6OS_2$ ($M = 540,15 \text{ g mol}^{-1}$): C, 53,36, H 4,48, N 15,56 %. UV-Vis (DMF, $\lambda_{max} / \text{nm}$, ($\log(\epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1})$): 287 sh (4,08), 390 (4,13), 676 (2,16). Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 62 u DMF.

$[Cu_2(L^5)_2(\mu-Cl)_2]$ (26). U topao rastvor HL^5 (110 mg, 0,30 mmol) u MeOH (10 mL) dodat je rastvor $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (70 mg, 0,40 mmol) u MeOH (5 mL). Na početku je došlo do taloženja tankih pločastih zelenih kristala, nakon čega je došlo do njihove transformacije u tamno-zelene prizmatične kristale. Rastvor je ostavljen da se upari na malu zapreminu na sobnoj temperaturi, a zatim profiltriran.

Prinos: 48 mg (35 %). Elementalna analiza, nađeno: C 57,58, H 5,00, N 12,09 %; računato za $C_{44}H_{46}Cl_2Cu_2N_8O_2$ ($M = 916,87 \text{ g mol}^{-1}$): C 57,63, H 5,05, N 12,22 %. UV-Vis (DMF, $\lambda_{max} / \text{nm}$, ($\log(\epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1})$): 287sh (4,07), 392 (4,14), 707 (2,08). Provodljivost ($\Lambda_m / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): DMF, 13; DMSO, 12.

[Cu₂(μ-L⁵)₂(NCS)₂] (27). U rastvor dobijen mešanjem po 5 mL metalnih rastvora HL⁵ (40 mg; 0,11 mmol) i Cu(OAc)₂·H₂O (20 mg; 0,10 mmol) dodat je rastvor NH₄NCS (15 mg; 0,20 mmol) u MeOH (2 mL). Dobijeni zeleni rastvor je ostavljen da se uparava na sobnoj temperaturi na malu zapreminu. Izdvojeni tamno zeleni monokristali su profiltrirani i oprani sa MeOH.

Prinos: 40 mg (83 %). Elementalna analiza, nađeno: C 57,33, H 4,69, N 14,36 %; računato za C₄₆H₄₆Cu₂N₁₀O₂S₂ (*M* = 962,13 g mol⁻¹): C 57,42, H 4,82, N 14,55 %. UV-Vis (DMF, λ_{max} / nm, (log (ε / M⁻¹ cm⁻¹)): 285 sh (4,09), 390 (4,14), 671 (2,17). Provodljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): DMF, 24; DMSO, 36.

katena-poli[CuCl(μ-HL⁵)(μ-Cl)CuCl₂]_n (28). HL⁵ (72 mg, 0,2 mmol) je rastvoren u EtOH/Me₂CO (10 mL, 1:1 v/v) na sobnoj temperaturi i dobijeni rastvor je pomešan sa rastvorom CuCl₂ (50 mg, 0,3 mmol) u 5 mL iste smeše rastvarača. Nastao je mrk rastvor iz kog su nakon 24 h profiltrirani homogeni sitni zeleni kristali i oprani acetonom.

Prinos 44 mg. Elementalna analiza, nađeno: C 42,03, H 3,99, N 8,76 %; računato za C₂₂H₂₄Cl₄Cu₂N₄O (*M* = 629,33 g mol⁻¹): C 41,99, H 3,84, N 8,90 %. UV-Vis (DMF, λ_{max} / nm, (log (ε / M⁻¹ cm⁻¹)): 290 sh (4,17), 392 (4,14), 739 (2,13). Provodljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): 52 u DMF.

[Cu^{II}₂Cu^I₂(HL⁵)₂Br₂(μ-Br₄)] (29) i [Cu(L⁵)Br] (30). U rastvor HL⁵ (36 mg, 0,1 mmol) u Me₂CO (5 mL), dodat je rastvor CuBr₂ (44 mg, 0,2 mmol) u EtOH (5 mL) na sobnoj temperaturi. Prvo su se taložili tanki mrki igličasti kristali (ne javljaju se svaki put i stajanjem nestaju), a potom krupni kubični monokristali naslovljenog kompleksa, kao i zelenkasti igličasti crni kristali (u vidu dendrita). Sadržaj čaše je uparen na malu zapreminu. Sitni kristali su odvojeni dekantovanjem sa EtOH.

Prinos smeše (krupnih monokristala i sitnih dendrita) 45 mg. **[Cu^{II}₂Cu^I₂(HL⁵)₂Br₂(μ-Br₄)] (31):** Elementalna analiza, nađeno: C 36,43, H 3,40, N 7,56 %; računato za C₄₄H₄₈Br₆Cu₂N₈O₂ (*M* = 1454,52 g mol⁻¹): C 36,33, H 3,33, N 7,70 %. Provodljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): 188 u DMF. **[Cu(L⁵)Br] (32):** Elementalna analiza, nađeno: C 51,68, H, 4,20, N 11,19 %; računato za C₂₂H₂₃BrCuN₄O (*M* = 502,89 g mol⁻¹): C, 52,54, H 4,61, N 11,14 %. UV-Vis (DMF, λ_{max} / nm, (log (ε / M⁻¹ cm⁻¹)): 282 sh (4,47), 392 (4,44), 697 (2,46). Provodljivost (Λ_m / S cm² mol⁻¹): 14 u DMF.

[Cu(HL⁶)₂(NO₃)₂·2Me₂CO (31) i [Cu(H₂L⁷)₂](NO₃)₂·2H₂O (32). HL⁶ = 1-adamantoilhidrazon acetona; H₂L⁷ = di(piridin-2-il)metandiol. Rastvor HL⁵ (110 mg, 0,3 mmol) u Me₂CO (10 mL) je pomešan sa rastvorom Cu(NO₃)₂·3H₂O (90 mg, 0,36 mmol) u Me₂CO (10 mL). Nastali zeleni rastvor

je uparen na malu zapreminu, pri čemu je došlo do kristalizacije ljubičastih monokristala (**32**), a zatim i krupnih zelenih monokristala (**31**). Smeša kristala je profiltrirana i oprana sa Me₂CO.

Prinos smeše 135 mg. [Cu(HL⁶)₂(NO₃)₂]**·2Me₂CO** (**31**): Elementalna analiza, nađeno: C 52,98, H 7,50, N 10,49 %; računato za C₃₄H₅₆CuN₆O₁₀ (*M* = 772,39 g mol⁻¹): C 52,87, H 7,31, N 10,88 %. Provodljivost (*A_m* / S cm² mol⁻¹): 100 u DMF. [Cu(H₂L⁷)₂](NO₃)₂**·2H₂O** (**32**): Elementalna analiza, nađeno: C 49,78, H 4,20, N 15,79 %; računato za C₂₂H₂₄CuN₆O₆ (*M* = 532,01 g mol⁻¹): C 49,67, H 4,55, Cu, N 15,80 %.

3.3. Opšte metode karakterizacije

Elementalna analiza (C, H, N, S) na vazduhu osušenih jedinjenja je urađena standardnim mikro-metodama u Centru za instrumentalnu analizu, IHTM, Beograd. Merenja magnetne susceptibilnosti su izvedena na sobnoj temperaturi na vagi *MSB-Mk1* (Sherwood Scientific, Ltd.). Molarna provodljivost sveže pripremljenih rastvora koncentracija 1·10⁻³ mol dm⁻³ je izmerena na konduktometru *Jenway 4010*, a interpretacija je vršena prema radu [111]. Infracrveni spektri su snimljeni na *Nicolet Nexus 670* FTIR spektrofotometru (Thermo Scientific), u opsegu 400–4000 cm⁻¹, koristeći KBr tehniku. Tačke topljenja su izmerene na termomikroskopu *PHMK 05* (Nagema). Elektronski spektri rastvora kompleksa u DMF su snimljeni na *T80+* UV-Vis spektrofotometru (PG Instruments, Ltd.), u opsegu 270–1000 nm. ¹H NMR i ¹³C NMR spektri su snimljeni na Varian *Gemini 200* MHz spektrometru.

3.4. Rendgenska strukturna analiza

Molekulske i kristalne strukture jedinjenja su određene metodom difrakcije monohromatskog rendgenskog zračenja na monokristalu. U ovom odeljku ćemo dati uopšteni postupak ove metode.

Put do strukture se sastojao iz nekoliko odvojenih faza. Prvo je izvođena difrakcija na monokristalu, pri čemu je određena simetrija kristala (kristalni sistem i prostorna grupa) i određeni su intenziteti opaženih difrakcionih maksimuma. Sa ovim eksperimentalnim podacima je odgovarajućim matematičkim tretmanom vršeno rešavanje faznog problema, i ukoliko je ono bilo uspešno, dobijen je model strukture. Dalje je model utaćnjavan da bi dao što bolje slaganje sa izmerenim difrakcionim podacima. Na kraju je sledila evaluacija modela i interpretacija strukturnih parametara.

3.4.1. Prikupljanje difrakcionih podataka

Difrakcioni eksperimenti su izvedeni na *Gemini S* difraktometru (ranije Oxford Diffraction, sada Agilent Technologies, Ltd.). Ovaj difraktometar poseduje četvorokružni goniometar izrađen u κ -geometriji, površinski osetljiv detektor *Sapphire3* sa CCD čipom, i dve rendgenske cevi kao izvore zračenja — jednu sa molibdenskom anodom ($\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) i drugu sa bakarnom anodom ($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), snage 2 kW. Prelazak sa jednog na drugo zračenje vrši se resetovanjem ω i 2θ uglova goniometra. Monohromatsko zračenje iz obe cevi se dobija pomoću grafitnog monohromatora i dalje se usmerava ka optičkom centru goniometra pomoću kolimatora prečnika 0,8 mm.

Monokristal pogodan za analizu je lepljen na vrh staklene iglice. Držač kristala je fiksiran za goniometarsku glavu, koja je zatim pričvršćena na goniometar. Goniometarska glava omogućava da se kristal pomera duž tri međusobno ortogonalne ose, pa je pomoću nje položaj kristala podešen tako da bude u optičkom centru goniometra prilikom bilo koje rotacije goniometra.

Nakon pravilnog centriranja, pristupalo se proveriti kvaliteta kristala, određivanju orijentacione matrice, kristalnog sistema i elementarne ćelije, a na kraju i prikupljanju kompletnih difrakcionih podataka. Ove tri procedure su izvođene pomoću programa *CRYCALISPRO* [112].

Pošto difraktometar poseduje površinski osetljiv detektor, ovo je omogućavalo da se vrlo brzo proceni kvalitet kristala prikupljajući nekoliko difrakcionih snimaka, izvođeci tzv. *skrining*. Ovo je u praksi izvedeno snimanjem deset frejmova metodom ω -skeniranja. Ukoliko se utvrdi da kristal nije zadovoljavajućeg kvaliteta, pristupalo se zameni uzorka i postupak centriranja i provere kvaliteta novog kristala se ponavlja.

Ukoliko se pokazalo da je kvalitet kristala zadovoljavajući pristupalo se preciznijem određivanju orijentacione matrice i parametara elementarne ćelije kristala, tzv. *predeksperiment*. Ovo je izvođeno takođe metodom ω -skeniranja pri čemu se recipročni prostor pretražuje u različitim delovima tako da se prikupe refleksije u rasponu od malih do velikih 2θ uglova. Pri tome se detektor nalazi na konstantnoj udaljenosti od uzorka, koja je u izvedenim eksperimentima iznosila 45 mm. Refleksije koje zadovolje minimalnu $I/\sigma(I)$ vrednost se proglašavaju za „opažene“ i program automatski određuje indekse ovim refleksijama (*autoindeksiranje*). Nakon uspešnog indeksiranja refleksija, metodom najmanjih kvadrata se vrši utaćnjavanje parametara orijentacione matrice i računaju se parametri elementarne ćelije. Na taj način se ujedno određuje i kristalni sistem kojem kristal pripada.

Sledeći korak predstavlja pripremu strategije prikupljanja kompletnih difrakcionih podataka za dati kristal. Na osnovu rezultata predeksperimenta (precizno određena orijentaciona matrica i parametri jedinične ćelije) zadavana je ciljane maksimalna rezolucija, deo recipročnog prostora u kom će se vršiti prikupljanje podataka, vreme ekspozicije kao i ugaona širina frejmova. Vrednost ciljane rezolucije podataka je iznosila 0,84–0,80 Å, što odgovara vrednosti $2\theta_{\max} = 134\text{--}145^\circ$ u eksperimentima sa Cu $K\alpha$ zračenjem i $2\theta_{\max} = 50\text{--}52,6^\circ$ u eksperimentima sa Mo $K\alpha$ zračenjem. Prikupljanje difrakcionih podataka je najčešće vršeno samo u asimetričnom delu Laueove grupe kojoj odgovara simetrija recipročnog prostora kristala, dok su u ređim slučajevima (kada je kratko vreme snimanja to dozvoljavalo) prikupljeni i dodatni frejmovi da bi se dobili precizniji (pouzdaniji) podaci. Na osnovu merenja intenziteta refleksija u toku predeksperimenta, program predlaže vreme ekspozicije po frejmu koje je potrebno da bi mereni difrakcioni maksimumi zadovoljili $I/\sigma(I)$ kriterijum koji postavlja eksperimentator, a koji je iznosio 15 ili 20. U eksperimentima sa Cu $K\alpha$ zračenjem su korišćena različita vremena ekspozicije za ranove sa različitim 2θ pozicijama detektora. Širina frejmova korišćenih u izvedenim eksperimentima je iznosila 1° u ω .

Uzimajući u obzir uslove koje je zadao eksperimentator, program zatim računa pozicije u kojima će se vršiti prikupljanje frejmova. Nakon toga se izvodi tzv. *glavni eksperiment* u kom difraktometar automatski prikuplja difrakcione podatke prema unapred izračunatoj strategiji, koristeći metodu ω -skena. Vreme trajanja eksperimenta zavisi od simetrije kristala, njegove veličine, sastava, kao i od upotrebene vrste zračenja.

3.4.2. Redukcija podataka

Nakon završetka prikupljanja sirovih difrakcionih podataka u vidu frejmova, pristupalo se računanju intenziteta, $I(hkl)$, i standardnih nesigurnosti, $\sigma(I(hkl))$, svake izmerene refleksije hkl kroz tzv. proces integracije podataka [113]. Osim toga, parametri orijentacione matrice se utičnjavaju uzimajući u obzir sve izmerene refleksije.

Programom *CRYCALISPRO* automatski je vršena i korekcija na Lorencov i polarizacioni faktor. Korekcija za apsorpciju je pomoću *SCALE3 ABSPACK* modula vršena semiempirijski multiskan metodom (zasnovana na poređenju intenziteta ekvivalentnih refleksija i na osnovu njihovih razlika se modeluje apsorpciona površina kristala) [114], ili numerički, kada su indeksirane pljosni kristala i određen njegov oblik [115]. Stoga se neposredno pre početka glavnog

eksperimenta fotografski snima rotacija kristala za 360° oko φ ose u koracima po 6° , što omogućava indeksiranje pljosni i definisanje oblika kristala. Međutim, kako je za precizno vršenje korekcije na apsorpciju ovom metodom potrebno unapred znati tačan sastav jedinične ćelije kristala, ona je vršena tek nakon što je kristalna struktura uspešno rešena.

U onim slučajevima gde je korekcija za ekstinkciju bila potrebna, primenjena je metoda korekcije implementirana u program *SHELXL* [116]. U eksperimentima koji su opisani u ovoj tezi nije bilo potrebe za korekciju usled slabljenja intenziteta refleksija zbog postepenog raspadanje kristala.

Kao rezultat redukcije podataka se dobijaju opaženi kvadrati amplituda strukturnih faktora, $|F_o(hkl)|^2$, svake izmerene refleksije hkl , kao i njihove standardne devijacije, $\sigma(|F_o(hkl)|^2)$.

3.4.3. Određivanje prostorne grupe

Za određivanje konačnih parametara jedinične ćelije i prostorne grupe korišćen je *GRAIL* modul u okviru programa *CRYCALISPRO*. Na osnovu redukovanih difrakcionih podataka, uzimajući u obzir metričku simetriju kristalne rešetke, sistematska gašenja refleksija, kao i E statistiku, dedukuje se prvo tip Bravaisove rešetke, a zatim i prostorna grupa kristala. U slučajevima kada nije bilo moguće jednoznačno odrediti prostornu grupu, birana je ona sa najvišom simetrijom. U takvim slučajevima konačnu potvrdu o pravilnom izboru prostorne grupe daje uspešno utaćnjavanje strukture.

3.4.4. Rešavanje i utaćnjavanje strukture

Za dalji tretman eksperimentalnih podataka korišćeno je nekoliko softverskih rešenja. Fazni problem je rešavan primenom direktne metode implementirane u program *SIR92* [117] ili primenom iterativne metode zasnovane na *charge-flipping* algoritmu implementiranog u program *SUPERFLIP* [118].

Dobijeni model strukture je zatim ispitivan vizuelno u programima *MERCURY* [119] ili *SHELXLE* [120]. U najvećem broju slučajeva polazni model strukture je sadržavao pozicije gotovo svih nevodoničnih atoma.

Model je dalje utaćnjavan pomoću programa *SHELXL* (verzije 97, 2012–2014) [116, 121] za koga je kao interfejs korišćen *WINGX* [122] ili *SHELXLE*. Koristeći metodu najmanjih kvadrata, minimizovana je funkcija M :

$$M = \sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2.$$

Težinska funkcija w je definisana kao:

$$w = \left[\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP \right]^{-1},$$

gde je:

$$P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3,$$

a a i b su parametri koji se nezavisno utičnjavaju.

Na početku utičnjavanja su u manjem broju iteracija (4–6) utičnjavane frakcione koordinate (x, y, z) i izotropni parametri pomeranja atoma, U_{iso} , kao i faktor skale². Pri tome je težinska funkcija držana konstantnom kao: $w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,1P)^2]^{-1}$. U ovoj početnoj fazi utičnjavanja je vršena korekcija modela, koristeći kako diferentnu Furijeovu sintezu (mapu diferentne elektronske gustine), tako i hemijsku logiku. Nakon toga su u nekoliko navrata u većem broju iteracija (8–12) utičnjavani anizotropni parametri pomeranja atoma, U_{ij} .

Nakon uspešnog utičnjavanja na anizotropnom nivou, pristupalo se uključivanju atoma vodonika u model. Atomi vodonika vezani za atome ugljenika su generisani u idealnim položajima, a njihovi parametri pomeranja su aproksimirani kao $U_{iso} = kU_{eq}$ atoma nosača, gde je $k = 1,2$ i $1,5$ za sp^2 , odnosno sp^3 hibridizovane atome ugljenika³. Njihovo dalje utičnjavanje je vršeno modelom jašućeg atoma, tj. primenjeno je isto pomeranje na oba atoma, na vodonik i na atom za koji je vodonik vezan.

² Ovaj program koristi model sferno simetričnih nezavisnih atoma, odnosno Cromer–Mann-ov izraz za atomski faktor rasipanja stacionarnog atoma, f_0 :

$$f_0 = \sum_{i=1}^4 a_i \exp[-b_i(\sin^2\theta/\lambda^2)] + c,$$

gde su a_i, b_i i c konstante za atom elementa. Korekcija atomskog faktora rasipanja usled vibracija atoma je vršena utičnjavanjem parametara temperaturnog faktora T :

$$f_0' = f_0 \exp(-T).$$

Ukoliko se vibracije atoma opisuju izotropnim modelom, ovaj faktor ima oblik:

$$T = 8\pi^2 U_{iso} \sin^2\theta/\lambda^2,$$

gde U_{iso} predstavlja srednju kvadratnu amplitudu vibracije. Ukoliko se vibracije opisuju anizotropnim modelom koji podrazumeva da su vibracije atoma zavisno od pravca u prostoru, za opisivanje se koristi temperaturni faktor opisan sa šest parametara U_{ij} :

$$T = 2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*).$$

³ Stereohemija ugljenikovih atoma je determinisana tipom hibridizacije, pa je na osnovu poznatih geometrijskih parametara datog ugljenikovog atoma (raspored veza sa drugim nevodoničnim atomima) moguće tačno predvideti položaje atoma vodonika vezanih za njega.

Atomi vodonika vezani za heteroatome (A) su utučnjavani na različite načine, u zavisnosti od kvaliteta eksperimentalnih podataka. Ukoliko je bilo moguće, ovi atomi su locirani u diferentnoj Furijeovoj mapi i slobodno utučnjavani sa izotropnim parametrima pomeranja. Međutim, ovakav tretman je često vodio do hemijski neprihvatljivih A–H rastojanja ili parametara pomeranja atoma vodonika. U takvim slučajevima utučnjavanje je vršeno uz blaga ograničenja dužina A–H veza i fiksiranje parametara pomeranja kao $U_{\text{iso}} = 1,2U_{\text{eq}}$ atoma nosača ili je takođe primenjen model jašućeg atoma sa atomima vodonika generisanim u idealnim položajima.

U finalnim ciklusima utučnjavanja optimizovane su vrednosti parametara a i b težinske funkcije. Utučnjavanje je smatrano završenim kada promene parametara Δp postanu znatno manje od procenjene standardne devijacije samog parametra $\sigma(p)$, tj. kada je $\text{Max } \Delta p / \sigma(p) < 0,001$.

Kvalitet modela se može se oceniti pomoću sledećih globalnih parametara, tzv. faktora pouzdanosti, koji treba da konvergiraju ka minimumu u toku utučnjavanja:

Rezidualni faktor baziran na F :

$$R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|.$$

Rezidualni faktor baziran na F^2 :

$$wR = \left[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2 \right]^{1/2}.$$

Faktor slaganja (engl. *goodness of fit*):

$$S = \left[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_R - n_P) \right]^{1/2},$$

gde su n_R i n_P broj nezavisnih refleksija, odnosno broj utučnjavanih parametara.

Tabele sa odabranim kristalografskim podacima i parametrima utučnjavanja za strukturno okarakterisana jedinjenja su dati u prilogu II.

3.4.5. Validacija modela

Validacija konačnog modela je vršena pomoću programa *PLATON* [123]. U okviru ovog programskog rešenja izvršavaju se provere strukturnih i difrakcijskih podataka koje se mogu klasifikovati u sledeće kategorije:

Propuštena simetrija kristala—provera mogućnosti da je simetrija kristalne strukture veća od one kojom se ona opisuje, *ADDSYM* algoritmom [124, 125];

Traganje za šupljinama u kristalnoj strukturi—kristalne strukture retko sadrže prazne šupljine, već su one najčešće popunjene neuređenim molekulima rastvarača iz kog je vršena kristalizacija. Ova provera omogućava lociranje takvih regiona u kristalnoj strukturi;

Provere parametara termalnih elipsoida—pored vizuelne inspekcije, program omogućava vršenje Hirshfeld-ovog testa „krute veze“ (engl. *rigid-bond test*) [126] koji podrazumeva da komponente anizotropnih parametara pomeranja atoma duž veze dva vezana atoma treba da imaju približno istu vrednost. Odstupanje od ovog pravila može da znači da je elektronska gustina modelovana atomom pogrešnog elementa;

Provera geometrije molekula—poređenje da li su dužine veza i vrednosti valencionih uglova u okviru očekivanih vrednosti. Veze koje su previše kratke ili previše duge mogu da budu izazvane neuređenošću strukture koja nije (adekvatno) modelovana.

Provera neobičnih intermolekulskih kontakata—ukoliko se atomi nađu značajno bliže nego što je zbir njihovih Van der Valsovih radijusa, postoji mogućnost da između njih postoji interakcija (na primer u vidu vodonične veze) ili su njihove pozicije na određen način pogrešne. Ako se ovi neuobičajeni kontakti odnose na atome vodonika, to može značiti njihovo pogrešno postavljanje.

Provera vodoničnih veza—provera da li svi jaki donori vodonika grade vodonične veze zadovoljavajuće geometrije.

Kompletnost i konzistentnost difrakcionih podataka—podrazumeva proveru da li su difrakcioni podaci zadovoljavajućeg kvaliteta, na primer: da li su kompletni do rezolucije $\sin\theta/\lambda = 0,60 \text{ \AA}^{-1}$, da li je broj opaženih refleksija uporediv sa očekivanim za datu rezoluciju, da li postoje znaci bližnjenja kristala poređenjem F_o/F_c vrednosti, itd.

Na kraju, treba reći da sve strukture koje su prikazane u ovoj tezi nisu pokazale značajne nedostatke u procesu pomenute validacije.

3.4.6. Geometrijska analiza

Geometrijski parametri struktura (dužine veza, vrednosti valencionih i torzionih uglova, rastojanja atoma od srednjih ravni kroz atome, itd.) su izračunati u programu *SHELXL*. Za dodatnu geometrijsku analizu korišćen je

PLATON [123], pomoću kog je urađena analiza nabiranja prstenova Cremer-Pople metodom [127], kao i određivanje približne (nekristalografske) simetrije molekula [128].

Za opisivanje koordinacione geometrije i tetra- i pentakoordinovanih kompleksa korišćeni su strukturni indeksi τ_4 [64] odnosno τ_5 [129], definisani na sledeći način:

$$\tau_4 = (360^\circ - \alpha - \beta) / 141^\circ,$$

$$\tau_5 = (\alpha - \beta) / 60^\circ,$$

gde su α i β dva najveća valenciona ugla u koordinacionom poliedru.

Analiza mreže vodoničnih veza u kristalnim strukturama je vršena primenom teorije grafova [130].

3.4.7. Rešavanje strukture [Cu(H₂L²)Br₂] (15) iz kristala blizanca

Ovde ćemo posebno naglasiti određene detalje u postupku rešavanja strukture kompleksa [Cu(H₂L²)Br₂] (15), usled komplikacija izazvanih bližnjem kristala.

Struktura je prvo rešena u monoklinoj *P* rešetki, u prostornoj grupi *P*2₁/*n*, sa četiri nezavisna molekula u asimetričnoj jedinici. Potraga za eventualnom propuštenom simetrijom je pokazala da metrička simetrija strukture odgovara monoklinoj *C* rešetki i prostornoj grupi *C*2/*c*. Zbog toga je ponovljena redukcija difrakcionih podataka, pri čemu je izabrana *mC* ćelija i prostorna grupa *C*2/*c*. U ovoj ćeliji postoje dva nezavisna molekula u asimetričnoj jedinici, povezana nekristalografskom osom rotacije drugog reda.

Međutim, model se relativno loše utičnjavao (*R* = 6,52 %, utičnjavanje sa anizotropnim parametrima pomeranja), a nekoliko numeričkih parametara je pokazivalo da postoji mogućnost bližnjenja kristala [131]. Naime, 10 refleksija koje su trebale da budu sistematski ugašene su opažene; analiza varijanse *F*_o/*F*_c vrednosti (tabela 3—1) je pokazala da postoji uočljiv trend da izmereni strukturni faktori slabog intenziteta imaju sistematski više vrednosti od računatih prema modelu.

Podaci su zatim učitani u program *PLATON*, gde je pomoću modula *TWINROTMAT* urađena pretraga zakona bližnjenja. Nađen je samo jedan mogući zakon koji povezuje dva domena blizanca u recipročnom prostoru, a to je osa rotacije drugog reda, paralelna sa osom **a***:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix},$$

odnosno:

$$\begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1 + l_1 \\ \bar{k}_1 \\ \bar{l}_1 \end{pmatrix}.$$

Program je takođe predvideo udeo drugog domena od 12 %. Ovo odgovara pseudo-meroedralnom bližnjenju⁴, što je u slučaju date monoklinične simetrije moguće jer je $b \approx c$. To ujedno objašnjava da usled praktično perfektnog preklapanja refleksija oba domena, bližnjenje nije uočeno prilikom izvođenja eksperimenta, odnosno redukcije sirovih podataka.

Model je zatim utaćnjavan, uzimajući u obzir zakon bližnjenja, a utaćnjavan je udeo komponenti blizanca. Konačni model se utaćnio do značajno niže vrednosti R -faktora (3,22 %), sa udelom druge komponente blizanca 0,151(1) i dao je „ravnu“ analizu varijanse F_o/F_c vrednosti ($K \approx 1$).

Međusobna orijentacija recipročnih ćelija dvaju domena blizanca je data na slici 3—1.

Tabela 3—1. Analiza varijanse F_o/F_c vrednosti u strukturi $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Br}_2]$ (15) pomoću programa *PLATON* pre (a) i posle (b) primene zakona bližnjenja.

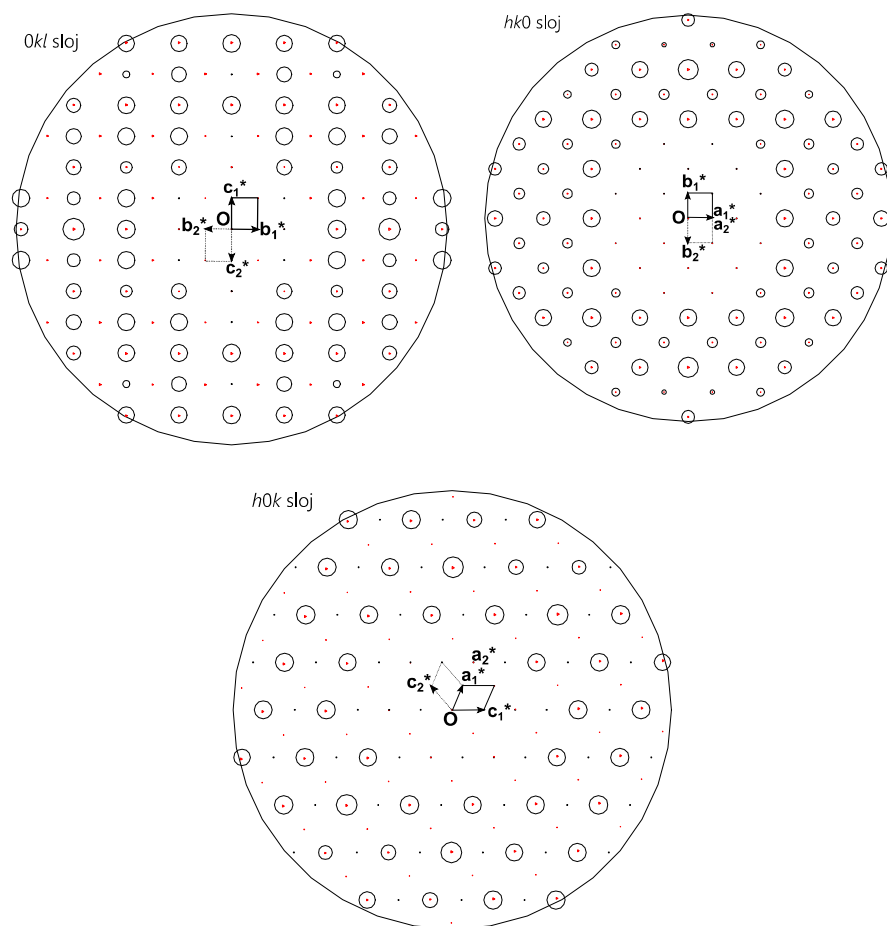
a)

Fc/Fc(max)	0.000	0.006	0.011	0.018	0.024	0.032	0.042	0.056	0.076	0.117	1.000
Number in Group	979	979	978	978	978	979	978	977	980	977	
Goof	1.356	1.307	1.328	1.141	1.207	1.012	1.069	0.831	0.926	1.581	
K	5.309	1.864	1.399	1.142	1.103	1.036	1.036	1.006	1.003	1.004	

b)

Fc/Fc(max)	0.000	0.007	0.013	0.019	0.025	0.032	0.042	0.055	0.073	0.113	1.000
Number in Group	979	979	978	978	978	979	978	977	980	977	
Goof	0.953	1.025	1.228	1.314	1.154	1.065	0.973	0.825	0.894	1.999	
K	1.101	0.988	0.968	0.995	0.996	0.999	1.006	1.010	1.011	0.998	

⁴ Kod pseudo-meroedralnog bližnjenja, operator bližnjenja je operacija simetrije koja pripada višem kristalnom sistemu, od onog kom pripada struktura. Ovo može da se desi ukoliko je metrička simetrija kristalne rešetke viša od simetrije kristalne strukture, a tipični primeri su monoklinične strukture kod kojih je β blizu 90° ili su ose a i c gotovo jednake. U zavisnosti od toga u kom stepenu je viša metrička simetrija zadovoljena, zavisice i to da li će se refleksije potpuno ili delimično preklapati.



Slika 3—1. Prikaz orijentacije recipročnih ćelija dvaju individua blizanca kompleksa $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Br}_2]$ (15)

3.5. Termička karakterizacija

Simultana TG-DSC termička analiza odabranih jedinjenja je izvedena na uređaju Q600 SDT (TA Instruments). Oko 2 mg uzorka je analizirano u otvorenim aluminijumskim nosačima. Dekompozicija je ispitivana u atmosferama vazduha i azota, pri brzini zagrevanja od $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Brzina protoka gasa nosača je iznosila 100 mL min^{-1} . Na početku merenja, uzorci su temperirani 5 min na sobnoj temperaturi. Za TG-MS merenja termovaga je bila spregnuta sa *Ther-*

moStar GSD 300T masenim spektrometrom (Balzers Instruments). Masena detekcija vršena je u tzv. MID (Multiple Ion Detection) modu. Merenja su izvedena u struji azota brzinom zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.6. Biološka karakterizacija

3.6.1. Antimikrobna aktivnost

Eksperimenti određivanja antimikrobne aktivnosti su urađeni na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Antimikrobna aktivnost odabranih jedinjenja je testirana na Gram-negativnu bakteriju *Escherichia coli* ATCC 25922 (*E.C.*), Gram-pozitivne bakterije: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (*S.A.*), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (*B.S.*), *Bacillus cereus* ATCC 14579 (*B.C.*) i *Micrococcus lysodeicticus* ATCC 4698 (*M.L.*) i na gljive: kvasac *Candida albicans* ATCC 24433 (*C.A.*) i plesan *Aspergillus niger* ATCC 12066 (*A.N.*).

Bakterije su gajene na hranljivom agaru LAB 8, a gljive na maltoznom agaru LAB 37. Bakterije su termostatirane 24 h na $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, a gljive 48 h na $28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Upotrebljena je metoda difuzije u agaru [132, 133]. Osnovni rastvor svakog jedinjenja ($c = 4\text{ mg mL}^{-1}$) u smeši rastvarača DMSO:H₂O = 1:9 je serijski razblaživan duplo destilovanom vodom do koncentracije $2\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$. Za određivanje minimalne inhibitorne koncentracije (MIK) po 0,1 mL rastvora je unesen u otvore (rupe) $\varnothing 10\text{ mm}$ u zasejanim agarnim pločama. Zasejavanje je izvršeno mešanjem 0,50 mL suspenzije test mikroorganizma u sterilnom fiziološkom rastvoru sa 10 mL sterilne rastopljene podloge prohladene na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posle odgovarajuće inkubacije mereni su prečnici dobijenih zona.

3.6.2. Citotoksična aktivnost

Eksperimenti određivanja citotoksičnosti su sprovedeni u Institutu za onkologiju i radiologiju Srbije.

Citotoksična aktivnost liganada HL⁴ i HL⁵ i njihovih kompleksa sa bakrom(II) **19, 21, 24–29** je ispitana *in vitro* standardnim MTT testom [134] na ćelijskim kulturama cervikalnog adenokarcinoma (HeLa), karcinoma kolona (LS174), hronične mijeloidne leukemije (K562) i krupnoćelijskog karcinoma pluća (A549). Kao referentna supstanca korišćena je cisplatina. Koncentracija IC₅₀ (μM) je definisana kao koncentracija jedinjenja koja dovodi do 50 % inhibicije ćelijskog preživljavanja.

4. Rezultati i diskusija

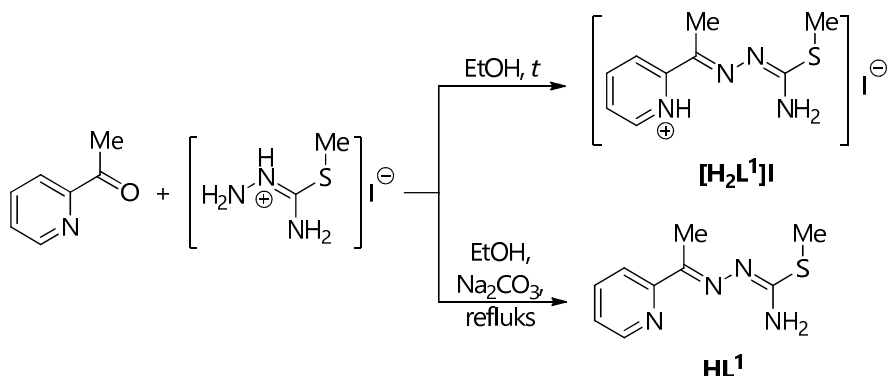
U ovom poglavlju ćemo izložiti i diskutovati rezultate sinteze, kao i fizičko-hemijske, strukturne, termičke i biološke karakterizacije kompleksa čija je sinteza opisana u prethodnom poglavlju. Materija će biti izložena prema klasi liganada.

4.1. Kompleksi sa *S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina

4.1.1. Sinteze i neke fizičko-hemijske karakteristike

Ligandi, *S*-metilizotiosemikarbazon 2-acetilpiridinhidrogen-jodida ($[H_2L^1]I$) i *S*-metilizotiosemikarbazon 2-acetilpiridina (HL^1) su dobijeni kondenzacijom *S*-metilizotiosemikarbazidhidrogen-jodida i 2-acetilpiridina pri reakcionim uslovima opisanim u radu [135] (šema 4—1), u vidu žutih, odnosno belih kristala.

Protonovana forma liganda je dobro rastvorna u H_2O , slabije rastvorna u MeOH i EtOH i nerastvorna u Et_2O . Molarne provodljivosti rastvora u H_2O i MeOH odgovaraju vrednostima karakterističnim za elektrolite tipa 1:1. Jedinjenje je stabilno na vazduhu, ne samo na sobnoj, već i na povišenim temperaturama (*vide infra* §4.1.5).



Šema 4—1. Sinteza liganada *S*-metilizotiosemikarbazona 2-acetilpiridinhidrogen-jodida ($[H_2L^1]I$) i *S*-metilizotiosemikarbazona 2-acetilpiridina (HL^1)

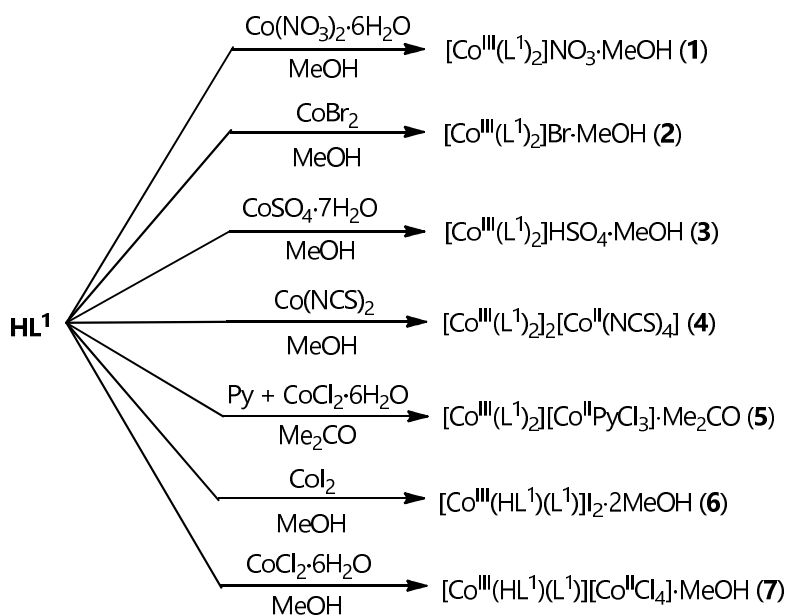
Neutralna forma liganda je izuzetno rastvorna u MeOH, EtOH, DMF, DMSO, Et₂O, dok je nerastvorna u H₂O. Supstanca je stabilna na sobnoj temperaturi.

Sa ovim ligandima su, u reakcijama sa odgovarajućim solima metala, izolovani kompleksi kobalta(III), nikla(II) i bakra(II).

4.1.1.1. Kompleksi kobalta

Sa kobaltom(III) su izolovani bis(ligand) kompleksi 1–7, reakcijama metanolnih rastvora odgovarajuće soli Co(II) i HL¹ u moljskim odnosima 1:2 (kompleksi 1–3, 6) i 1:1 (kompleksi 4, 7) u zadovoljavajućim prinosima. Kompleks 6 je dobijen reakcijom Me₂CO rastvora CoCl₂ i HL¹ u moljskom odnosu 2:1 uz prisustvo Py kao koliganda (šema 4—2).

Ove reakcije su tekle uz spontanu deprotonaciju oba (kompleksi 1–4) ili jednog (kompleksi 6 i 7) molekula liganda, i oksidaciju Co(II) u Co(III). S obzirom na to da je pri sintezi kompleksa 5 korišćen Py, usled njegovog baznog karaktera takođe dolazi do deprotonacije oba molekula liganda. Izdvajanje ovih katjona u vidu kristala je omogućeno prisustvom prostih anjona (NO₃⁻, Br⁻, HSO₄⁻, I⁻) u slučaju kompleksa 1–3 i 6, i kompleksnih anjona [Co^{II}X₄]²⁻ (X = Cl, NCS) u kompleksima 4 i 7, odnosno [Co^{II}PyCl₃]⁻ u kompleksu 5.



Šema 4—2. Sinteze kompleksa Co(III) sa *S*-metilizotiosesemikarbazonom 2-acetilpiridina

Dobijeni kompleksi su kristalne supstance, dobro se rastvaraju u DMF i MeOH, a slabije u EtOH i H₂O. Molarne provodljivosti DMF i MeOH rastvora kompleksa 1–5 su u skladu sa njihovim koordinacionim formulama. Za razliku od njih, vrednosti molarnih provodljivosti za 6 u DMF i MeOH su između vrednosti karakterističnih za elektrolite tipa 1:1 i 1:2, što se može objasniti parcijalnom asocijacijom jodidnih jona sa kompleksnim katjonima. Dalje, molarna provodljivost kompleksa 7 u DMF odgovara elektrolitu tipa 1:1, dok u MeOH odgovara elektrolitu tipa 3:1. Ovi podaci ukazuju na disocijaciju hloridnih jona u kompleksnom anjonu [CoCl₄]²⁻.

Kompleksi 1–3 i 7 su dijamagnetični, što je u skladu sa literaturnim vrednostima karakterističnim za spinska stanja oktaedarskih Co(III) kompleksa [46]. Sa druge strane, efektivni magnetni momenti valentno mešoviti Co(III)/Co(II) kompleksa 4 i 6, (4,65 μ_B , odnosno 4,52 μ_B) su u skladu sa literaturnim podacima za tetraedarske Co(II) komplekse [46].

4.1.1.2. Kompleksi nikla

Sa niklom(II) je u monokristalnoj formi uspešno izolovan samo jedan kompleks. Naime, reakcijom HL¹ i Ni(NO₃)₂·6H₂O u prisustvu NH₄NCS dobiten je kompleks formule [Ni(HL¹)₂(NCS)₂] (8). Jedinjenje je kristalna supstanca, stabilna na vazduhu. Dobro se rastvara u DMF i MeOH, a slabije u EtOH i H₂O. Molarna provodljivost ovog kompleksa odgovara elektrolitima tipa 2:1, što ukazuje na potpunu disocijaciju tiocijanatnih jona i njihovu zamenu molekulima rastvarača. Vrednost efektivnog magnetnog momenta kompleksa 8 ($\mu_{\text{eff}} = 3,20 \mu_B$) odgovara literaturnim podacima za paramagnetične oktaedarske komplekse nikla(II) (2,9–3,4 μ_B) [46].

4.1.1.3. Kompleksi bakra

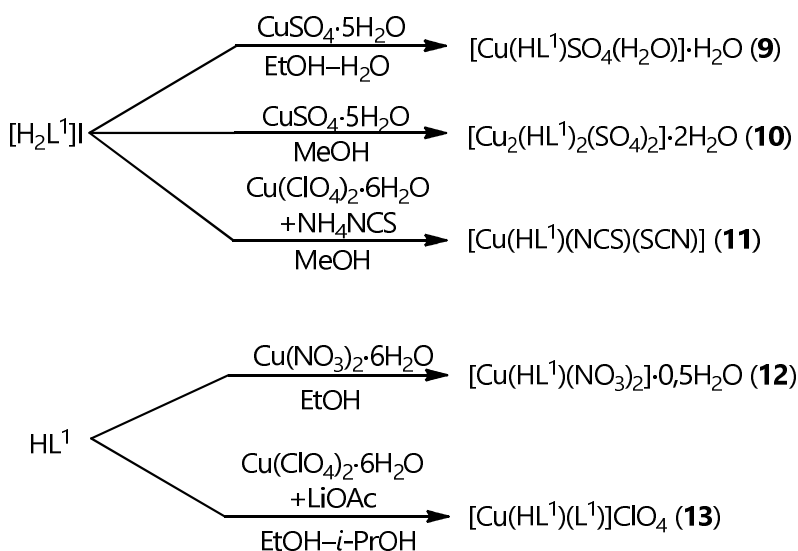
Sumirani prikaz sinteza kompleksa bakra(II) sa S-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina prikazan je na šemi 4–3.

Sulfato-kompleksi bakra(II), [Cu(HL¹)SO₄(H₂O)]·H₂O (9) i [Cu₂(HL¹)₂(μ -SO₄)₂]·2H₂O (10) su sintetisani reakcijom toplih EtOH, odnosno MeOH rastvora liganda sa H₂O, odnosno MeOH rastvorima CuSO₄·5H₂O. Kompleksi su dobro rastvorni u H₂O, MeOH, i DMF, a slabije rastvorni u EtOH. Molarna provodljivost rastvora kompleksa 9 je značajno niža od vrednosti karakterističnih za elektrolite tipa 1:1, dok iste za kompleks 10 odgovaraju elektrolitima tipa 1:1, na osnovu čega se može zaključiti da je kompleks 9 stabilniji u rastvoru, dok u kompleksu 10 dolazi do potpune disocijacije sulfatnih

jona. Efektivni magnetni moment kompleksa **9** ($1,78 \mu_B$) ima vrednost karakterističnu za magnetno izolovane monomerne Cu(II) komplekse, za razliku od kompleksa **10** koji ima nešto nižu vrednost ($1,57 \mu_B$), što je u skladu sa njegovom dinuklearnom strukturom [46].

Kompleks $[\text{Cu}(\text{HL}^1)(\text{NCS})(\text{SCN})]$ (**11**) je dobijen mešanjem MeOH rastvora liganda i $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ uz dodatak trietilortoformijata i NH_4NCS . Jednjenje je dobro rastvorno u MeOH i DMF, slabije rastvorno u EtOH i slabo rastvorno u H_2O . Molarna provodljivost njegovih rastvora odgovara elektrolitima tipa 1:1, što ukazuje na zamenu jedne koordinovane NCS-grupe molekulima rastvarača. Efektivni magnetni moment kompleksa **11** ($\mu_{\text{eff}} = 1,80 \mu_B$) je u saglasnosti sa njegovom mononuklearnom strukturom [46].

Kompleks $[\text{Cu}(\text{HL}^1)(\text{NO}_3)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**12**) je dobijen reakcijom etanolnih rastvora $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i HL^1 , a kompleks $[\text{Cu}(\text{HL}^1)(\text{L}^1)]\text{ClO}_4$ (**13**) reakcijom $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i HL^1 uz dodatak LiOAc u smeši etanol—izopropanol. Kompleksi **12** i **13** su kristalne supstance, zelene boje, stabilne na vazduhu. Dobro se rastvaraju u vodi, MeOH, EtOH i acetonu. Molarne provodljivosti alkoholnih rastvora kompleksa **12** odgovaraju elektrolitima tipa 2:1, što se može objasniti gotovo potpunom disocijacijom oba koordinovana nitrata jona. Za razliku od ovoga, provodljivost u acetonu odgovara elektrolitima tipa 1:1 i ukazuje na delimičnu disocijaciju nitrata. Molarne provodljivosti kompleksa **13** u ovim rastvaračima odgovaraju prikazanoj koordinacionoj formuli.



Šema 4—3. Sinteze kompleksa Cu(II) sa S-metilzotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina

4.1.2. IR spektralne karakteristike

Poređenja IR spektara liganda i kompleksa ne pružaju potpune informacije o načinu koordinacije liganda, već samo ukazuju na mogućnost koordinacije azometinskog i piridinskog atoma azota. Naime, u spektrima svih kompleksa se javlja pozitivno pomeranje $\nu(\text{C}=\text{N})$ trake za 5–50 cm^{-1} u odnosu na položaj iste trake u spektru neutralnog liganda (1595 cm^{-1}), što ukazuje na koordinaciju azometinskog atoma azota, kako je to uočeno kod kompleksa analognih tiosemikarbazona 2-acetilpiridina [20]. Osim toga, u regionu $\nu(\text{NH}_2)$ vibracija, u spektru liganda postoje tri dobro definisane trake, na 3359, 3247 i 3152 cm^{-1} , dok u spektrima kompleksa u ovoj oblasti obično postoji jedna relativno široka traka u oblasti na osnovu koje se ne može suditi o koordinaciji izotioamidnog atoma azota.

Poznato je iz literature da položaj trake koja odgovara deformacionoj vibraciji piridinskog prstena u ravni, a koja se javlja ispod 650 cm^{-1} , može da bude indikacija koordinacije piridinskog atoma azota. Ova traka se u spektru liganda javlja na 623 cm^{-1} , dok u spektrima kompleksa dolazi do njenog pomeranja ka višim talasnim brojevima (oko 660 cm^{-1}), što ukazuje na koordinaciju piridina [136]. Međutim, njena asignacija u spektrima nije sigurna, kako zbog njenog slabog intenziteta, tako i zbog prisustva drugih traka u istom regionu.

Dakle, komparativnom analizom IR spektara kompleksa i liganda nije moguće u potpunosti utvrditi način koordinacije organskog liganda. Sa druge strane, ova analiza daje jasnije podatke o prirodi i načinu koordinacije kiselinskih ostataka.

4.1.2.1. Kompleksi kobalta

Prisustvo traka na 1384 i 825 cm^{-1} ukazuje na odsustvo koordinacije nitratnog jona u kompleksu **1**. Prva traka, jakog intenziteta, odgovara $\nu_3(\text{NO}_3)$ vibraciji a druga, slabijeg intenziteta, $\nu_2(\text{NO}_3)$ vibraciji nitratnog jona D_{3h} simetrije. Nitratni jon ima ovu simetriju kada se nalazi u spoljašnjoj koordinacionoj sferi [136].

Trake na 1170 i 619 cm^{-1} u spektru kompleksa **3** mogu se pripisati $\nu_{\text{as}}(\text{S}-\text{O})$, odnosno $\delta(\text{O}-\text{S}-\text{O})$ vibracijama nekoordinovanog hidrogensulfatnog jona [136].

U spektru kompleksa **5** postoji jaka traka na 2062 cm^{-1} , kao i vrlo slaba na 2107 cm^{-1} , koje odgovaraju $\nu(\text{CN})$ vibracijama jona NCS^- koordinovanih preko atoma azota [136]. Dubletni karakter ovih traka je u skladu sa strukturom jona

$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ u kom je koordinaciono okruženje kobalta(II) deformisano tetraedarsko (*vide infra* §4.1.4) [137].

4.1.2.2. Kompleks nikla

U spektru kompleksa **8** uočava se oštra intenzivna traka na 2097 cm^{-1} koja odgovara $\nu(\text{CN})$ vibraciji jona NCS^- koordinovanih za nikal(II) preko atoma azota [136]. Osim trake koja odgovara $\nu(\text{CN})$ vibraciji, za određivanje načina koordinacije tiocijanatnog jona mogu se koristiti i trake $\nu(\text{CS})$ i $\delta(\text{NCS})$ vibracija [136]. Međutim, u spektru kompleksa **8** trake ovih vibracija nisu mogle biti sa sigurnošću asignirane jer su zbog svog slabog intenziteta prekrivene trakama liganda koje se javljaju u istom području.

4.1.2.3. Kompleksi bakra

Spektar kompleksa **10** sadrži dve vrlo jake trake na 1180 i 1117 cm^{-1} koje se mogu pripisati $\nu_3(\text{SO}_4)$ vibracijama, kao i traku na 619 cm^{-1} koja odgovara $\nu_4(\text{SO}_4)$ vibracionom modu mostovno koordinovanog sulfatnog jona [136]. Neobično je da su pozicije ovih traka praktično identične i u kompleksu **9**, kod koga je strukturnom analizom ustanovljen monodentatni način koordinacije sulfatnog jona. Ovo se može objasniti jakim vodoničnim vezama koje sulfatni jon gradi u kristalu.

Različit način koordinacije dva monodentatna tiocijanatna jona se u infracrvenom spektru kompleksa **11** ogleda postojanjem dve vrlo intenzivne i oštre trake na 2102 i 2072 cm^{-1} koje odgovaraju $\nu(\text{CN})$ vibracijama ovih jona koordinovanih preko atoma sumpora, odnosno atoma azota [136].

Dalje, u spektru kompleksa **12** se uočavaju dve trake karakteristične za jonsku (nekoordinovanu) nitratnu grupu: jaka na 1385 cm^{-1} i slaba na 825 cm^{-1} [136]. Međutim, rendgenskom strukturnom analizom (*vide infra* §4.1.4) utvrđeno je da u sastav kompleksa ulaze dva monodentatno koordinovana nitratna jona, pa su na prvi pogled podaci strukturne i spektralne analize kontradiktorni. Ipak, kao moguće objašnjenje može se prihvatiti da u toku spremanja KBr tableta za snimanje spektra dolazi do izmene liganada, odnosno, bromidni joni istiskuju nitratne jone iz koordinacione sfere kompleksa.

U spektru kompleksa **13** jaka traka na 1121 cm^{-1} i traka srednjeg intenziteta na 627 cm^{-1} odgovaraju nekoordinovanom perhloratnom jonu [136], što je u skladu sa rezultatima strukturne analize (*vide infra* §4.1.4).

4.1.3. UV–Vis spektralne karakteristike

4.1.3.1. Spektri liganada

Elektronski spektar HL^1 je snimljen u DMF u opsegu 270–1000 nm, dok je spektar protonovane forme $[H_2L^1]I$ snimljen u MeOH u opsegu 190–1100 nm.

UV–Vis spektar liganda HL^1 se sastoji od jedne dobro oblikovane trake sa maksimumom na 315 nm. Iz literature [138, 139] je poznato da se u ovom opsegu talasnih dužina javljaju $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ prelazi tiosemikarbazidnog fragmenta, koji se u spektru HL^1 očigledno preklapaju. Prelazi tipa $\pi \rightarrow \pi^*$ koji su lokalizovani na piridinskom prstenu se obično javljaju na oko 250 nm, ali oni nisu mogli biti opaženi zbog netransparentnosti DMF u ovoj oblasti talasnih dužina.

Elektronski spektar protonovane forme liganda $[H_2L^1]I$ sadrži četiri odvojene trake. Dve trake sa maksimumima na 219 i 295 nm odgovaraju $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazima piridinskog, odnosno izotiosemikarbazidnog ostatka. Druge dve trake, rame na 313 nm i traka niskog intenziteta na 392 nm, mogu se pripisati $n \rightarrow \pi^*$ prelazima istih hromofora.

Proučavanjem elektronskog spektra protonovane forme liganda može se utvrditi efekat protonacije piridinskog atoma azota na elektronske prelaze. Uočava se povećanje kompleksnosti glavne trake u spektru koja pokazuje zakrivljenost na oko 294 i 314 nm, što odgovara već pomenutim $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ prelazima. Kao što je i očekivano, nakon protonacije piridinskog atoma azota njegova interakcija sa elektronima u ostatku molekula je manje izražena.

4.1.3.2. Kompleksi kobalta

Elektronski spektri kompleksa su snimljeni u DMF u opsegu 270–1000 nm. Spektri pokazuju sličnost u visoko-energetskom delu, i u njima je traka koja se kod HL^1 nalazi na 315 nm pomeren prema višim talasnim dužinama za 2–3 nm. Ove intraligandne apsorpcije su praćene trakom prenosa naelektrisanja na 433 nm koja je prisutna u spektrima svih kompleksa. Dok spektri kompleksa $Co(III)$ ne sadrže trake koje odgovaraju $d-d$ prelazima, što je i uobičajeno za njegove oktaedarske komplekse, spektar kompleksa **6** u čiji sastav ulazi jon $[CoCl_4]^{2-}$ sadrži nekoliko razloženih traka u opsegu 600–700 nm. Ove trake mogu da odgovaraju i tetraedarskim i vrlo deformisanim oktaedarskim kompleksima $Co(II)$ [140]. To znači da u rastvoru DMF, molekuli rastvarača mogu figurirati kao ligandi u anjonskom delu kompleksa. Nasuprot

tome, spektar kompleksa **4** koji sadrži $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ukazuje na to da se i u rastvoru zadržava tetraedarska struktura kompleksnog anjona.

4.1.3.3. Kompleksi bakra

Elektronski spektri kompleksa su snimljeni u MeOH u opsegu 190–1100 nm. Pri poređenju sa spektrom neutralnog liganda, u spektralnom opsegu koji odgovara apsorpcijama ligandnog dela kompleksa uočavaju se određene promene koje se mogu pripisati efektima koordinacije. Naime, dolazi do pomeranja trake na 219 nm ka višim talasnim dužinama za oko 4–6 nm. Takođe, javlja se nova traka na oko 250 nm koja nije opažena u spektru liganda, a koja se može pripisati $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazima piridinskog prstena. Dalje, traka na oko 300 nm ima složenu strukturu i kod kompleksa **9** izgleda kao da se sastoji iz tri spojene trake (~296 nm, ~317 nm i ~328 nm), dok se kod kompleksa **10** i **11** opažaju samo poslednje dve. U ovom opsegu se, osim $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza tiosemikarbazidnog ostatka [138], javljaju i $n \rightarrow \pi^*$ prelazi piridinskog prstena i izotiosemikarbazidnog ostatka [139], kao i $\text{SCN} \rightarrow \text{Cu}$ prelazi.

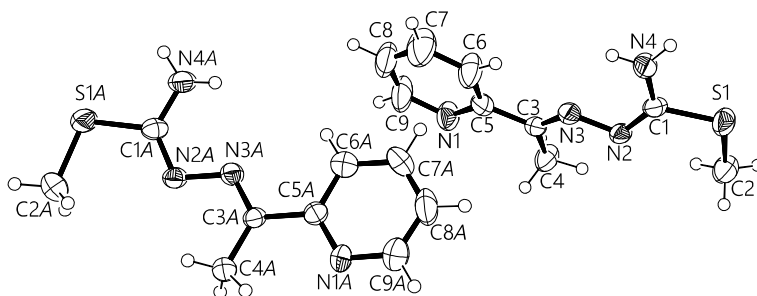
Trake na 400–410 nm pripadaju apsorpcijama sa prenosom naelektrisanja, dok trake na 665–681 nm nastaju kao posledica $d-d$ prelaza.

Imajući u vidu zelenu boju rastvora kompleksa, rezultate konduktometrijskih merenja, kao i druge relevantne podatke [140], može se pretpostaviti da kompleksi Cu(II) i u rastvorima zadržavaju kvadratno-planarnu strukturu koju imaju u čvrstom stanju.

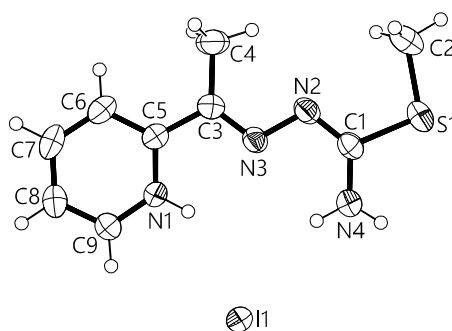
4.1.4. Kristalne i molekulske strukture

4.1.4.1. Strukture HL^1 i $[\text{H}_2\text{L}^1]\text{I}$

Asimetrični deo jedinične ćelije kristalne strukture HL^1 sadrži dva kristalografski nezavisna, ali hemijski ekvivalentna molekula. Jedinična ćelija $[\text{H}_2\text{L}^1]\text{I}$ se sastoji od diferenciranih katjona $[\text{H}_2\text{L}^1]^+$ i anjona I^- . Molekulske strukture liganada su prikazane na slici 4–1 i 4–2, dok su odabrani geometrijski parametri prikupljeni u tabeli 4–1.



Slika 4—1. Struktura dva kristalografski nezavisna molekula HL¹ u asimetričnom delu jedinične ćelije



Slika 4—2. Molekulska struktura [H₂L¹]I

Tabela 4—1. Odabrani geometrijski parametri HL¹ i [H₂L¹]I

	HL ¹	[H ₂ L ¹]I		HL ¹	[H ₂ L ¹]I
C2–S1	1,789(3)	1,794(4)	N4–C1–N2	126,4(4)	127,4(3)
C2A–S1A	1,794(3)		N4A–C1A–N2A	126,9(4)	
S1–C1	1,755(3)	1,751(2)	C1–N2–N3	110,1(3)	111,9(2)
S1A–C1A	1,755(3)		C1A–N2A–N3A	109,9(3)	
C1–N4	1,331(5)	1,331(4)	N2–N3–C3	115,4(3)	113,8(2)
C1A–N4A	1,335(5)		C1A–N2A–N3A	116,2(3)	
C1–N2	1,308(4)	1,301(4)	C5–N1–C9	118,2(4)	124,1(2)
C1A–N2A	1,299(4)		C5A–N1A–C9A	117,2(4)	
N2–N3	1,404(4)	1,385(2)			
N2A–N3A	1,404(5)				
N3–C3	1,283(4)	1,285(3)			
N3A–C3A	1,280(4)				

Sa aspekta molekulske konformacije, dve forme liganda pokazuju značajnu razliku. Naime, molekulski katjon $[\text{H}_2\text{L}^1]^+$ zauzima konformaciju sa *cis*-položajem atoma azota N1 i N3, dok oba neutralna molekula u asimetričnoj jedinici HL^1 imaju suprotnu konformaciju — atomi N1 i N3 su u *trans* položaju. Ovo znači da prilikom tridentatne koordinacije ovog liganda, a što možemo smatrati njegovim uobičajenim načinom koordinacije, mora da dođe do konformacione promene i rotacije oko C3–C5 veze u slučaju neutralne forme HL^1 . Sa druge strane, atomi N3 i N4 su u *cis* položaju u obe forme liganda, što u slučaju $[\text{H}_2\text{L}^1]\text{I}$ rezultuje konformacijom koju ligand ima i u kompleksima.

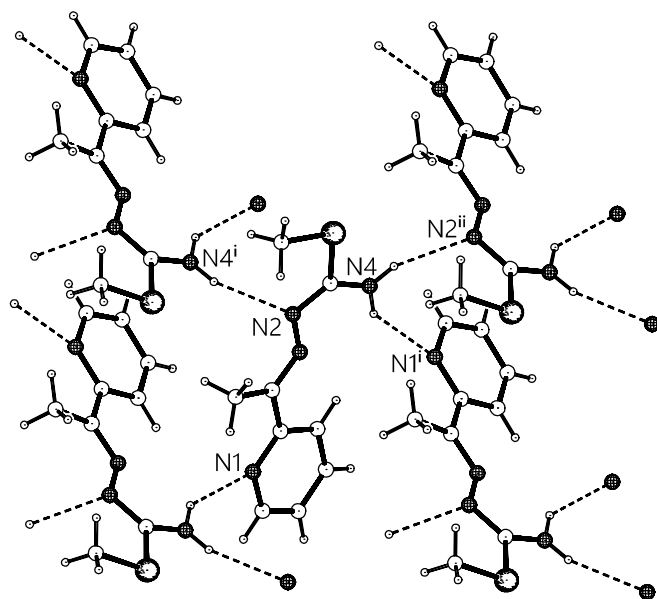
Dalje razlike se očituju u tome što katjonska forma liganda ima visok stepen planarnosti o čemu svedoči činjenica da su odstupanja nevodoničnih atoma od srednje ravni kroz molekul u opsegu 0,001(2)–0,145(3) Å, dok je struktura neutralne forme blago uvijena. Odgovarajući torzioni uglovi su 164,2(3)° za C1–N2–N3–C3 i 163,6(3)° za C1A–N2A–N3A–C3A u slučaju HL^1 , odnosno 178,1(2)° za C1–N2–N3–C3 u slučaju $[\text{H}_2\text{L}^1]\text{I}$.

U obe forme liganda, izotiosemikarbazidni fragmenti imaju praktično identične dužine veza i nalaze se u amino-formi, za koju je karakteristična blaga delokalizacija elektronske gustine. Ona se očituje u dužinama N4–C1 i N2–N3 veza (tabela 4—1), čije su vrednosti karakteristične za sp^2 hibridizovane atome odgovarajućih elemenata [141]. Sa druge strane, dužine veza C1–N2 i N3–C3 imaju vrednosti karakteristične za lokalizovane dvostruke veze [141].

Očito je da je nosilac pozitivnog naelektrisanja u katjonu $[\text{H}_2\text{L}^1]^+$ protonovani piridinski atom azota. Usled protonacije dolazi do povećanja C5–N1–C9 ugla u piridinskom prstenu sa 118,2(4)° i 117,2(4)°, koliko je nađeno u dva nezavisna molekula HL^1 , na 124,1(2)° u $[\text{H}_2\text{L}^1]^+$. Ovakve strukturne promene piridinskog prstena su široko dokumentovane u literaturi. Naime, pretraga Kembričke banke strukturnih podataka daje srednju vrednost ovog ugla od 118(2)° za strukture koje sadrže neprotonovani piridinski prsten, odnosno 122(2)° za one koje sadrže protonovani piridinski prsten.

Pakovanje molekula HL^1 u kristalnoj rešetki je potpomognuto intermolekulskim vodoničnim vezama, koje se formiraju između atoma N4 kao donora i N2 i N1 kao akceptora vodonika (tabela 4—2). Ove sekundarne interakcije povezuju molekule u slojeve koji se prostiru paralelno kristalografskoj ravni *ab* (slika 4—3).

Kristalna struktura $[\text{H}_2\text{L}^1]\text{I}$ je, pored dominantne jonske interakcije između katjonskog liganda i jodidnog jona, dodatno stabilizovana slabim vodoničnim vezama koje se grade između svih potencijalnih donora vodonika i jodidnih jona (tabela 4—2).



Slika 4—3. Vodonično vezani slojevi u kristalnoj strukturi HL¹. Simetrijske operacije: (i) = $x+1/2, -y+1/2, z$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z$

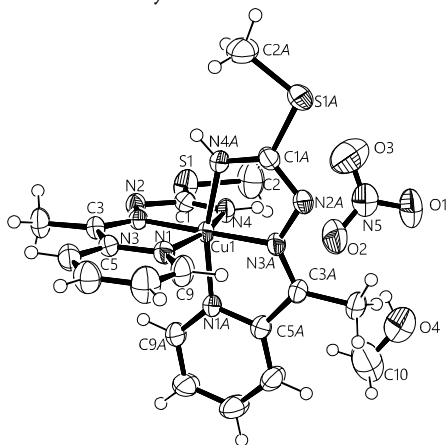
Tabela 4—2. Geometrija vodoničnih veza u HL¹ i [H₂L¹]I (Å, °)

<i>D</i> -H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	H... <i>A</i>	<i>D</i> -H... <i>A</i>	Simetrijska operacija za <i>A</i>
HL¹				
N4-H4B...N2	3,116(4)	2,307(19)	158(4)	$x+1/2, -y+1/2, z$
N4-H4A...N1	3,057(5)	2,35(3)	140(4)	$x+1/2, -y+1/2, z$
N4A-H4C...N1A	3,111(5)	2,41(3)	139(3)	$x+1/2, -y+5/2, z$
N4A-H4D...N2A	3,100(4)	2,260(16)	165(4)	$x+1/2, -y+1/2, z$
[H₂L¹]I				
N1-H1...I1	3,513(2)	2,79	143,1	
N4A-H4A...I1	3,729(2)	2,92	156,5	
N4A-H4B...I1	3,697(2)	2,96	144,9	$-x, -y-1, -z+1$

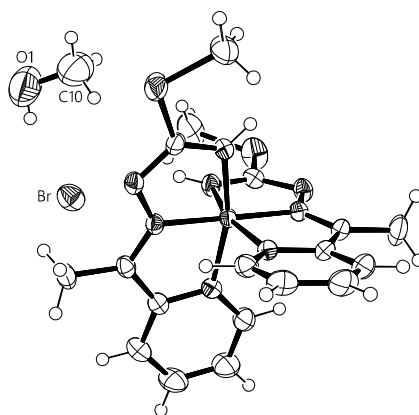
4.1.4.2. Strukture kompleksa kobalta

Molekulske strukture kompleksa se sastoje od monokatjona [Co(L¹)₂]⁺ (kompleksi **1–5**) i dikatjona [Co(HL¹)(L¹)]²⁺ (kompleksi **6 i 7**), i različitih prostih (NO₃⁻, Br⁻, HSO₄⁻, I⁻) i kompleksnih ([CoCl₄]²⁻, [Co(NCS)₄]²⁻, [CoPyCl₃]⁻) anjona. Odabrani geometrijski parametri kompleksa su dati u tabeli 4—3, a molekulske strukture na slici 4—4. S obzirom na to da kompleksni

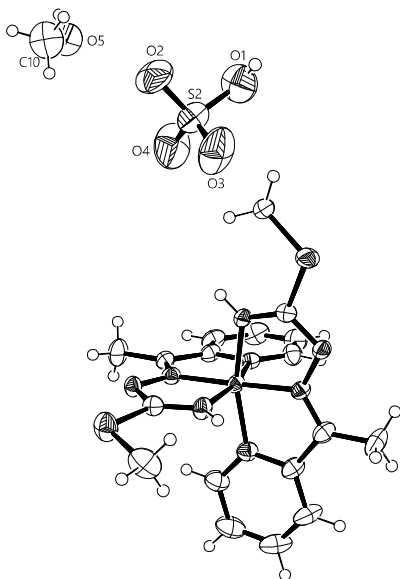
katjoni pokazuju veliki stepen sličnosti, njihove strukturne parametre ćemo diskutovati zajedno.



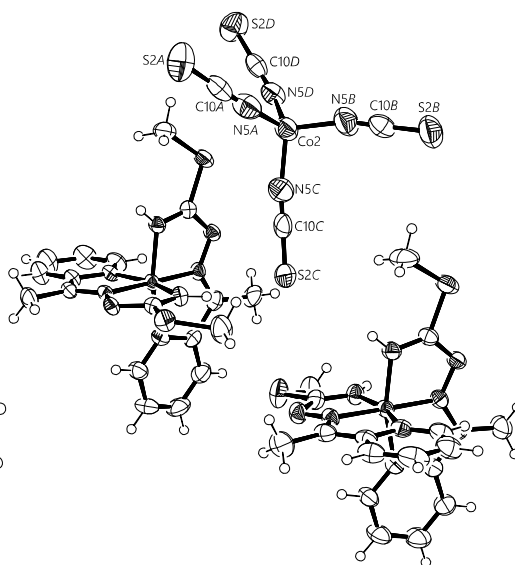
[Co(L¹)₂]NO₃·MeOH (1)



[Co(L¹)₂]Br·MeOH (2)



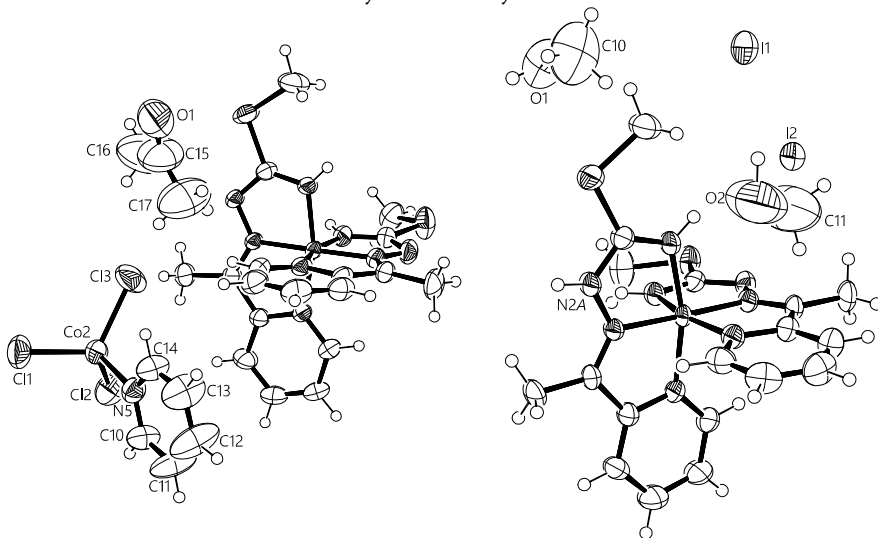
[Co(L¹)₂]HSO₄·MeOH (3)



[Co(L¹)₂]₂[Co(NCS)₄] (4)

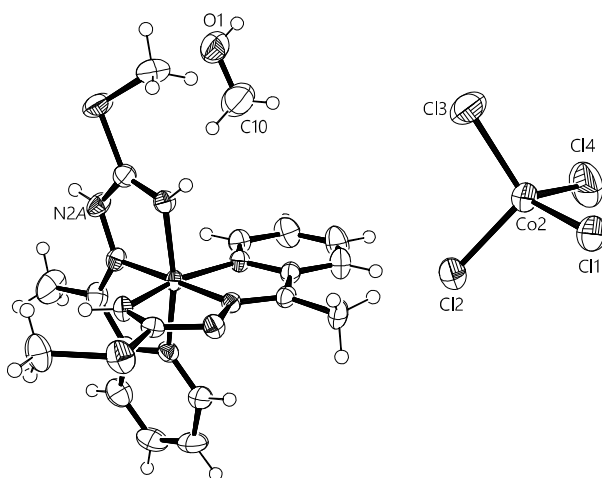
Slika 4—4. Molekulske strukture kompleksa Co(III) sa HL¹. Numeracija atoma u kompleksnim katjonima je u svim kompleksima identična kao što je

prikazano kod kompleksa **1**. Kod ostalih kompleksa, radi preglednosti, data je samo numeracija atoma anjona ili solventa.



$[\text{Co}(\text{L}^1)_2][\text{CopyCl}_3]$ (**5**)

$[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{L}^1)]\text{I}_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (**6**)



$[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{L}^1)][\text{CoCl}_4]$ (**7**)

Slika 4—4. *Nastavak*

Tabela 4—3. Odabrani geometrijski parametri kompleksa 1–7 (Å, °)

	HL ¹	1	2	3	4 ^a	5	6	7
Co1–N4	—	1,898(2)	1,901(2)	1,890(3)	1,909(3)	1,900(3)	1,934(4)	1,902(2)
Co1–N4A	—	1,900(2)	1,902(2)	1,908(3)	1,896(4)	1,916(3)	1,926(4)	1,913(3)
Co1–N3	—	1,868(2)	1,864(2)	1,859(4)	1,868(3)	1,868(3)	1,874(3)	1,857(3)
Co1–N3A	—	1,865(2)	1,862(2)	1,857(4)	1,866(3)	1,869(3)	1,883(3)	1,869(3)
Co1–N1	—	1,933(2)	1,937(2)	1,943(3)	1,937(3)	1,944(3)	1,949(4)	1,944(3)
Co1–N1A	—	1,946(2)	1,945(2)	1,949(4)	1,934(4)	1,937(3)	1,939(4)	1,938(3)
N4–C1	1,331(5)	1,307(3)	1,305(3)	1,302(6)	1,302(5)	1,306(4)	1,326(6)	1,302(5)
N4A–C1A	1,335(5)	1,305(3)	1,306(3)	1,297(6)	1,300(5)	1,300(4)	1,292(6)	1,275(5)
C1–N2	1,308(4)	1,341(4)	1,348(3)	1,346(6)	1,346(6)	1,349(4)	1,331(6)	1,350(5)
C1A–N2A	1,299(4)	1,354(3)	1,349(3)	1,346(5)	1,354(7)	1,351(5)	1,363(7)	1,371(5)
N2–N3	1,404(4)	1,373(3)	1,369(3)	1,366(5)	1,367(4)	1,362(3)	1,361(5)	1,374(3)
N2A–N3A	1,404(5)	1,367(3)	1,364(3)	1,373(5)	1,355(5)	1,357(4)	1,365(5)	1,360(4)
N3–C3	1,283(4)	1,296(3)	1,297(3)	1,305(6)	1,302(6)	1,299(4)	1,301(6)	1,300(5)
N3A–C3A	1,280(4)	1,300(3)	1,298(3)	1,300(5)	1,303(7)	1,300(4)	1,282(7)	1,284(5)
C1–S1	1,755(3)	1,755(3)	1,753(4)	1,758(4)	1,758(4)	1,751(3)	1,744(5)	1,752(4)
C1A–S1A	1,755(3)	1,751(3)	1,756(4)	1,753(5)	1,753(5)	1,761(4)	1,742(6)	1,745(4)
S1–C2	1,789(3)	1,785(4)	1,793(6)	1,793(5)	1,793(5)	1,788(4)	1,779(7)	1,800(5)
S1A–C2A	1,794(3)	1,783(3)	1,793(5)	1,788(6)	1,788(6)	1,783(5)	1,793(8)	1,788(6)
N1–Co1–N4	—	164,03(9)	164,20(9)	164,2(1)	164,2(1)	163,92(1)	163,3(2)	164,5(1)
N1A–Co1–N4A	—	164,04(9)	164,05(9)	164,2(1)	164,1(1)	163,96(1)	163,2(2)	164,1(1)
N3–Co1–N3A	—	178,27(9)	178,83(9)	176,6(1)	179,0(1)	178,24(1)	177,7(2)	177,1(1)

^a Date su vrednosti samo za jedan molekul iz asimetrične jedinice

U katjonima [Co(L¹)₂]⁺ i [Co(HL¹)(L¹)]²⁺ organski ligand se koordinuje kao N₃ tridentat, preko piridinskog, azometinskog i izotioamidnog atoma azota. Ligandi su meridijalno raspoređeni oko centralnog atoma, što je uslovljeno rigidnošću molekula HL¹, odnosno anjona [L¹]⁻ usled prisustva konjugovanih dvostrukih veza. Na taj način oba molekula liganda grade po dva petočlana metalocikla visoke planarnosti. Prema tome, kompleksni katjoni poseduju približnu (nekrystalografsku) C₂ simetriju, pri čemu je osa drugog reda postavljena duž simetrane N4–Co1–N4A ugla.

Dva azometinska atoma azota se međusobno nalaze u *trans* položaju, dok su piridinski i izotioamidni atom azota u *cis* položaju. Oktaedarsko okruženje je blago deformisano, tako da uglovi N1–Co1–N4 i N1A–Co1–N4A (163,2(2)–164,5(1)°) najviše odstupaju od idealnih vrednosti, dok su vrednosti uglova N3–Co1–N3A bliske 180° (177,1(1)–179,0(1)°).

Rastojanja Co—ligator su u opsegu 1,857(4)–1,949(4) Å, pri čemu piridinski atom azota gradi najdužu vezu, a azometinski atom azota najkraću. Treba reći da je i u kompleksima Co(III) sa analognim tiosemikarbazonom 2-acetilpiridina veza koju gradi piridinski atom azota takođe duža u odnosu na vezu koju gradi azometinski azot [142].

Koordinovani ligandi su praktično planarni, pri čemu se jedina značajna odstupanja javljaju kod S–Me fragmenata, čija blaga orijentacija van ravni liganda može da se objasni uslovima pakovanja kristalne rešetke. Ovakvo ponašanje S-alkil fragmenata je poznato u koordinacionoj hemiji izotiosemikarbazona [143]. Koordinovani monoanjoni liganda $[L^1]^-$ se nalaze u imino-formi koja nastaje prototropnom tautomerijom, tj. migracijom atoma vodonika sa izotioamidnog atoma azota na susedni hidrazinski atom azota, a zatim do njegove disocijacije. Neutralni molekul liganda, prisutan u kompleksima **6** i **7**, takođe egzistira u imino-formi.

Strukturne promene koje nastaju kao posledica koordinacije HL^1 u neutralnoj i monoanjonskoj formi su analogne, što se ogleda u praktično identičnim vrednostima geometrijskih parametara (u okviru standardne nesigurnosti) ove dve forme liganda. Naime, dužine veza N4–C1 (1,302(6)–1,307(3) Å) i N4A–C1A (1,292(6)–1,306(3) Å) su kraće u odnosu na iste u slobodnom ligandu (1,331(5) i 1,335(5) Å) i kao takve odgovaraju lokalizovanim C–N dvostrukim vezama. Nasuprot tome, veze C1–N2 (1,331(6)–1,350(5) Å) i C1A–N2A (1,346(5)–1,371(5) Å) su duže u odnosu na iste u slobodnom ligandu (1,308(4) i 1,299(4) Å), dok su veze N2–N3 i N2A–N3A takođe nešto kraće. Njihove dužine se nalaze između vrednosti koje su karakteristične za lokalizovane dvostruke veze i jednostruke C–N i N–N veze sp^2 hibridizovanih atoma [141]. Ovo ukazuje da dolazi do delokalizacije elektronske gustine u izotiosemikarbazidnom fragmentu [22]. Dužine veza azometinskih grupa se ne menjaju usled koordinacije liganda.

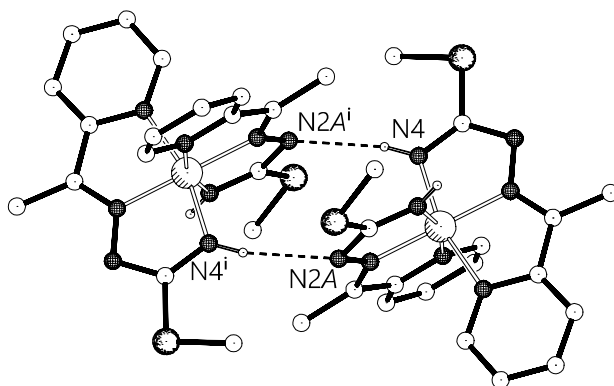
Poznato je da je kod izotiosemikarbazona S–Me fragment praktično koplانaran sa ostatkom liganda, odnosno da je otežana slobodna rotacija S–Me fragmenta tako da isti zauzima *cis* ili *trans* orijentaciju u odnosu na N4. U koordinovanim ligandima kompleksa **1**–**7**, S–Me fragment zauzima *cis* položaj u odnosu na N4, iako bi *trans* orijentacija verovatno bila sterno povoljnija. Uzrok tome je angažovanje atoma N2 kao donora ili akceptora vodonične veze [143].

U sastav kompleksa **4** i **7** ulaze i anjoni $[CoCl_4]^{2-}$, odnosno $[Co(NCS)_4]^{2-}$, u kojima se Co(II) nalazi u deformisanom tetraedarskom okruženju četiri atoma ligatora ($\tau_4 = 0,95$ za kompleks **4** i $0,88$ za kompleks **7**). Rastojanja Co–Cl u anjonu $[CoCl_4]^{2-}$ kompleksa **4** se nalaze u opsegu 2,236(2)–2,314(1) Å što je u skladu sa srednjom vrednošću nađenom pretragom Kembričke banke podataka (2,27(2) Å). Takođe, struktura anjona $[Co(NCS)_4]^{2-}$ ne pokazuje značajna odstupanja od literaturnih podataka. Naime, srednje vrednosti nađene

pretragom Kembričke banke podataka daju sledeće vrednosti za dužine veza: Co–N = 1,95(3) Å, N–C = 1,15(4) Å i C–S = 1,62(3) Å, kao i 178(2)° za srednju vrednost N–C–S valencionog ugla koordinovanog tiocijanatnog jona, dok ovi parametri u anjonu kompleksa **7** iznose Co–N = 1,945(7)–1,955(4) Å, C–N = 1,151(7)–1,155(6) Å, C–S = 1,590(5)–1,163(5) Å i N–C–S = 178,2(6)–197,5(5)°.

Molekulska struktura kompleksnog anjona [CoPyCl₃][–] kompleksa **7** je deformisana tetraedarska ($\tau_4 = 0,93$). Dužine Co2–Cl veza su slične u dužini (2,231(1)–2,259(1) Å), dok je Co2–N5 veza kraća (2,055(3) Å), i kao takve se nalaze u uobičajenom opsegu (vrednosti iz Kembričke banke su 2,26(2) Å za Co–Cl i 2,04(1) Å za Co–N veze sa sličnim anjonima). Uglovi Cl–Co2–Cl (111,28(7)–115,85(5)°) su značajno veći u odnosu na Cl–Co2–N5 uglove (104,2(1)–106,0(1)°), što je u saglasnosti sa jačim odbijanjem između negativno naelektrisanih hloridnih liganada. Geometrijski parametri jona [CoPyCl₃][–] su uporedivi sa onima nađenim u [Co^{III}(L'')Py₃][Co^{II}PyCl₃] (H₂L'' = semikarbazon salicilaldehida) [144] i [Co^{III}(L')Py₃][Co^{II}PyCl₃]·EtOH (H₂L' = S-metilzotiosemikarbazon salicilaldehida) [145].

Kristalna pakovanja kompleksa **1–3**, **5** i **7** sadrže interesantnu zajedničku karakteristiku. Naime, kompleksni katjoni su međusobno povezani intermolekulskim vodoničnim vezama N4–H4...N2Aⁱ (za **1**) i N4A–H4A...N2ⁱ (za **2**, **3**, **5** i **7**), gde je sa *i* označena odgovarajuća operacija inverzije (videti tabelu 4—4 za pojedinačne definicije operatora simetrije). Na ovaj način nastaju centrosimetrični supramolekulski motivi, koji se mogu opisati grafom $R_2^2(10)$ (slika 4—5).



Slika 4—5. Vodonično vezivanje dva kompleksna katjona u centrosimetrični dimer—karakteristika svih kompleksa kobalta sa S-metilzotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina

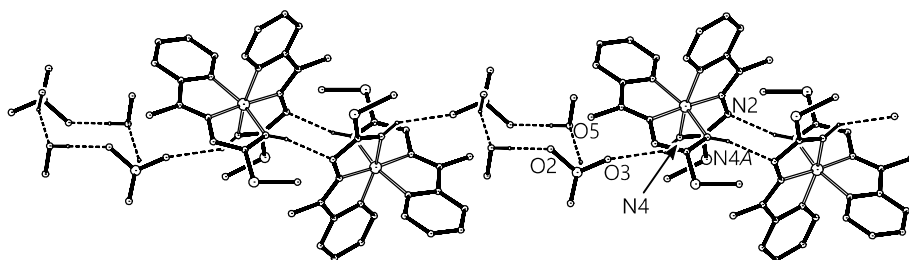
Osim toga, drugi set atoma donora vodonika (N4A–H4A za **1**, N4–H4 za **2**, **3** i **7**) je angažovan u građenju vodonične veze sa atomom odgovarajućeg anjona kao akceptora, dok u kompleksu **5**, grupa N4–H4 učestvuje u vodoničnom vezivanju za molekul acetona. Na taj način se kompletira broj donora vodonika koji pripadaju katjonu u strukturama **1–3** i **5**.

U kompleksu **7** je dostupan još jedan donorski set, koji je angažovan u vezivanju sa molekulom metanola iz kristalne rešetke preko N2A–H2A...O1 vodonične veze. Kako se molekuli metanola dalje vezuju vodoničnim vezama za atom anjona, to za posledicu ima formiranje supramolekulskih struktura tipa S...A...C...C...A...S, (S = molekul rastvarača, C = katjon, A = anjon).

Može se zaključiti da je pakovanje u kristalu ostvareno slaganjem ovih opisanih supramolekulskih motiva u rešetki.

Dalje, u kompleksu **3**, vodonične veze O5–H5...O2 i O1–H1B...O5 vode ka dodatnom umrežavanju i formiranju $R_4^4(10)$ motiva koji pomenute supramolekulske jedinice povezuju u lance, kao što je prikazano na slici 4–6.

Vodonično vezivanje u kompleksu **4** je ostvareno na sličan način kao što je opisano za komplekse **1–3**, **5** i **7**. Međutim situacija je složenija zbog prisustva dva kristalografski nezavisna molekula katjona. Jedan kompleksni katjon je povezan sa svojim simetrijskim parom preko centra simetrije pomoću N4A'–H4A'...N2ⁱ vodonične veze, tako da nastaje već opisana centrosimetrična dimerna struktura. Vodonična veza N4A–H4A...N2Aⁱ povezuje pomenuti katjon sa drugim kristalografski nezavisnim katjonom. Na taj način u jednom katjonu su svi potencijalni donori vodonika angažovani u vodoničnim vezama, dok u drugom N4–H4 donorni set ostaje van mreže vodoničnih veza. Na opisan način, vodonične veze povezuju katjone u izolovane tetramerne supramolekulske motive. Vodonična veza N4'–H4'...S2C' predstavlja jedinu koja se javlja između katjona i anjona [Co(NCS)₄]²⁻.



Slika 4–6. Supramolekulski lanac nastao vodoničnim vezivanjem katjona, anjona i solventa.

Tabela 4—4. Geometrija vodoničnih veza u kompleksima 1–7 (Å, °)

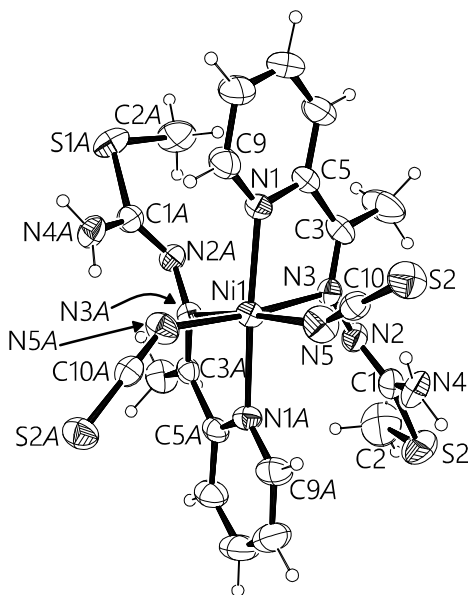
$D-H\cdots A$	$D\cdots A$	$H\cdots A$	$D-H\cdots A$	Simetrijska operacija za A
1				
N4–H4...N2A	3,071(3)	2,27	153,9	$-x, -y+1, -z+1$
N4A–H4A...O2	2,985(3)	2,19	153,6	
O4–H4...O2	2,857(4)	2,07	160,4	
O4–H4...O1	3,040(5)	2,38	137,5	
2				
N4A–H4A...N2	3,105(3)	2,28	162,1	$-x+1, -y, -z$
O1–H1...Br1	3,317(3)	2,54(3)	158(6)	
N4–H4...Br1	3,712(2)	2,92	154,6	
3				
N4A–H4A...N2	3,073(5)	2,27	154,6	$-x+1, -y, -z+1$
O5–H5...O2	2,716(7)	1,90	177,9	$-x+1, -y+1, -z$
N4–H4...O3	3,089(6)	2,33	148,0	$-x, -y, -z+1$
O1–H1B...O5	2,704(7)	1,94	154,1	$x-1, y, z$
4				
N4A–H4A...N2A'	3,461(4)	2,64	161,2	$-x+1, -y+1, -z+1$
N4A'–H4A'...N2'	3,120(5)	2,33	153,0	$-x+1, -y+1, -z$
N4'–H4'...S2C'	3,448(3)	2,61	164,0	
5				
N1A–H1A–N2	3,118(4)	2,30(2)	164(4)	$-x, -y, -z+1$
N1–H1–O1	3,145(6)	2,40(3)	147(3)	$-x, y-1/2, -z+1/2$
6				
N4–H4...I1	3,741(4)	2,92	159,7	$x-1, y, z$
N2A–H2A...I1	3,591(3)	2,74	169,9	$-x+1, -y+1, -z+1$
N4A–H4A...I2	3,658(3)	2,83	163,1	
O1–H1B...O2	2,737(10)	1,92	172,1	$-x+1, -y+1, -z+1$
O2–H2...I1	3,485(7)	2,50	169,5	
7				
O1–H1...Cl1	3,183(4)	2,36	176,1	$x-1, y, z$
N4A–H4A...N2	3,078(4)	2,28	154,7	$-x+1, -y+1, -z+1$
N2A–H2A...O1	2,823(5)	2,05	148,4	$-x, -y+1, -z+1$

U kompleksu **6**, slabe intermolekulske vodonične veze N4–H4...I1ⁱ i N2A–H2A...I1ⁱ povezuju dva kompleksna katjona gradeći prstenasti motiv $R_4^2(10)$ tako što jodidni joni igraju mostovnu ulogu. Treći donorni set je angažovan u vodoničnoj vezi N4A–H4A...I2. Mostovni jodidni jon se ponaša kao trostruki vodonik akceptor, jer je dodatno uključen u vodoničnu vezu i sa molekulom metanola.

4.1.4.3. Struktura kompleksa nikla

Molekulska struktura kompleksa $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{NCS})_2]$ (**8**) je prikazana na slici 4—7, a odabrani geometrijski parametri su dati u tabeli 4—5. Asimetrična jedinica kompleksa **8** sadrži dva hemijski ekvivalentna, ali kristalografski nezavisna molekula. U oba ova molekula nikel(II) se nalazi u blago deformisanom oktaedarskom okruženju šest atoma azota. Za razliku od prethodno opisanih kompleksa kobalta(III), gde je oktaedarsko okruženje ostvareno meridijalnom koordinacijom dva tridentatno koordinovana liganda HL^1 u monoanjonskoj ili neutralnoj formi, u kompleksu **8** je ono ostvareno koordinacijom dva molekula HL^1 i dva tiocijanatna jona.

Naime, u kompleksu **8**, HL^1 se za nikel(II) neočekivano koordinuje samo preko piridinskog i azometinskog atoma azota, odnosno kao bidentatni N_2 ligand, što znači da izostaje koordinacija izotioamidnog N4 atoma azota. Na taj način oba molekula HL^1 grade po jedan petočlani metalocikl, koji se odlikuje visokom planarnošću. Ovo je prvi kompleks u kome je rendgenskom strukturnom analizom dokazan bidentatni način koordinacije *S*-metilzotiosemikarbazona 2-acetilpiridina. Dužine veza Ni —atom ligator su u opsegu 2,059(5)–2,132(5) Å, tj. nešto su duže od onih nađenih u prethodno opisanim kompleksima kobalta, što je i očekivano. Pri tome je važno uočiti razliku da najduže veze grade azometinski atomi azota (2,102(5)–2,134(4) Å), dok piridinski i atomi azota tiocijanatnih jona grade veze praktično iste dužine (2,054(6)–2,087(6) Å). Činjenica da azometinski atomi azota grade duže veze nego piridinski je na prvi



Slika 4—7. Molekulska struktura $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{NCS})_2]$ (**8**). Radi preglednosti, prikazan je samo jedan molekul iz asimetrične jedinice. Numeracija atoma u drugom molekulu je izvršena na analogan način uz dodatak apostrofa kao sufixa.

Tabela 4—5. Odabrani geometrijski parametri $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{NCS})_2]$ (**8**) (\AA , $^\circ$)

Dužine veza, \AA				Uglovi između veza, $^\circ$	
Ni1–N5	2,065(7)	N2'–N3'	1,398(9)	N1–Ni1–N1A	170,1(2)
Ni1–N5A'	2,075(7)	N2A'–N3A'	1,390(8)	N3–Ni1–N5	173,9(2)
Ni1'–N5'	2,054(6)	N3–C3	1,274(7)	N3A–Ni1–N5A	173,2(2)
Ni1'–N5A'	2,087(6)	N3A–C3A	1,286(7)	N4'–Ni1A–N4A'	171,0(2)
Ni1–N3	2,118(5)	N3'–C3'	1,29(1)	N3'–Ni1A–N5'	173,6(2)
Ni1–N3A	2,102(5)	N3A'–C3A'	1,28(1)	N3A'–Ni1A–N5A'	173,2(2)
Ni1'–N3'	2,134(4)	N4–C5	1,352(9)	N3–Ni1–N4	77,2(2)
Ni1'–N3A'	2,107(4)	N4A–C5A	1,357(8)	N3A–Ni1–N4A	78,0(2)
Ni1–N1	2,071(4)	N4'–C5'	1,351(7)	N3'–Ni1A–N4'	77,6(2)
Ni1–N1A	2,058(4)	N4A'–C5A'	1,349(9)	N3A'–Ni1A–N4A'	77,6(2)
Ni1'–N4'	2,059(7)	N4–C9	1,32(1)	N5–C10–S2	179,4(6)
Ni1'–N4A'	2,062(7)	N4A–C9A	1,314(8)	N5A–C10A–S2A	178,5(6)
N1–C1	1,36(1)	N4'–C9'	1,33(1)	N5'–C10'–S2'	178,8(7)
N1A–C1A	1,35(1)	N4A'–C9A'	1,34(1)	N5A'–C10A'–S2A'	178,4(7)
N1'–C1'	1,33(1)	N5–C10	1,161(8)		
N1C–C1A'	1,327(9)	N5A–C10A	1,152(9)		
C1–N2	1,269(9)	N5'–C10'	1,138(9)		
C1A–N2A	1,276(9)	N5A'–C10A'	1,14(1)		
C1'–N2'	1,30(1)	C10–S2	1,624(6)		
C1A'–N2A'	1,29(1)	C10A–S2A	1,608(6)		
N2–N3	1,397(8)	C10'–S2'	1,621(7)		
N2A–N3A	1,397(6)	C10A'–S2A'	1,623(8)		

pogled u suprotnosti sa dužinama veza nađenim u kompleksima kobalta(III) i bakra(II) (*vide infra*). Ovo se može objasniti *trans*-uticajem koordinovanih tiocijanatnih jona, koji kao dobri elektron donori slabe vezu između atoma nikla i azometinskih atoma azota.

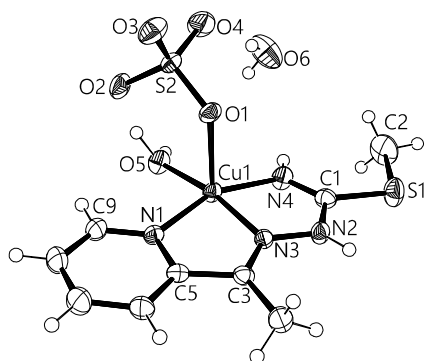
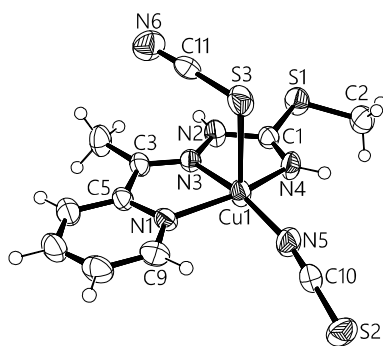
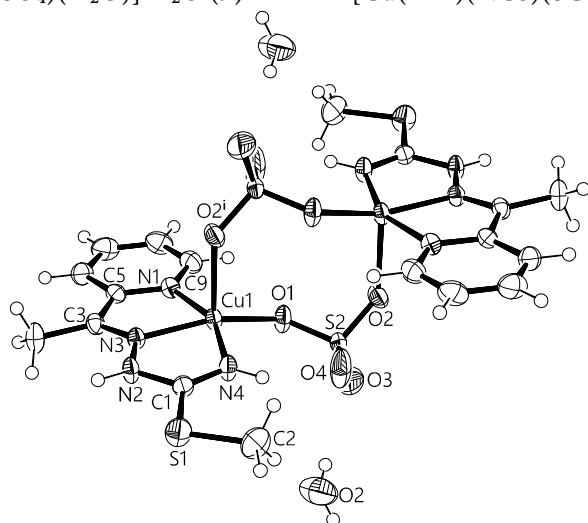
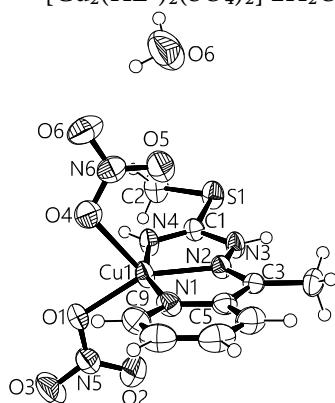
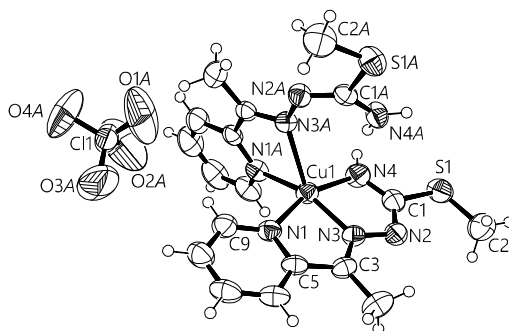
Ono što izdvaja kompleks **8** od svih do sada strukturno okarakterisanih kompleksa sa HL^1 jeste bidentatna koordinacija oba molekula HL^1 u neutralnoj formi. Oba molekula liganda, kako je rečeno, koordinuju se preko azometinskog N3 i piridinskog N1 atoma azota, zbog čega nekoordinovani izotioamidni fragment zadržava amino-formu koju ima i slobodan ligand. Amino-formu liganada potvrđuju i dužine C3–N3 i C1–N2 veza, koje odgovaraju lokalizovanim dvostrukim C–N vezama, dok dužine C1–N2 i N2–N3 veza odgovaraju dužinama jednostrukih veza između sp^2 hibridizovanih atoma ugljenika i azota (tabela 4—5). Može se zaključiti da prilikom bidentatne N_2 koordinacije HL^1 zadržava amino-formu koju ima u slobodnom obliku, praktično bez promene dužina veza.

Bidentatna koordinacija HL^1 vodi do značajne promene konformacije i odstupanja od planarnosti molekula liganada. Pri tome dolazi do uvijanja duž $N3-N2$ veza o čemu govore torzioni uglovi fragmenata $C3-N3-N2-C1$ koji iznose od $127,4(7)-132,4(6)^\circ$. Odstupanje molekula liganda od planarnosti je posledica sternih smetnji usled izostanka koordinacije izotioamidnih atoma azota. Uvijanjem izotiosemikarbazidni fragment teži da zauzme položaj paralelan piridinskom prstenu drugog koordinovanog liganda. Diedralni uglovi između ravni izotiosemikarbazidnih fragmenata i piridinskih prstenova su u opsegu $30,7(3)-37,2(2)^\circ$, što za posledicu ima smanjenje sternih smetnji.

Pozitivno naelektrisanje centralnog jona u kompleksu **8** neutrališu dva tiocijanatna jona, koordinovana preko atoma azota. Ovakav način koordinacije je u skladu sa Pirsonovom teorijom tvrdo—mekih interakcija. Naime, poznato je da se tiocijanatni jon kao ambidentatni ligand za jone metala može koordinovati ili preko atoma azota ili atoma sumpora. Koordinacija preko atoma sumpora kao meke baze je tipična za komplekse metala druge i treće prelazne serije koji su meke kiseline. U kompleksima metala prve prelazne serije, koji se ponašaju kao umereno tvrde kiseline, tiocijanato-ligand se koordinuje preko atoma azota kao tvrde baze, kao što je to slučaj i u kompleksu **8**. Dužine $C-N$ veza u koordinovanim tiocijanato-ligandima su u opsegu $1,138(9)-1,161(8)$ Å, a $C-S$ veza $1,608(6)-1,624(6)$ Å, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Kembrička banka podataka daje sledeće vrednosti: $C-N = 1,15(2)$ Å, $C-S = 1,62(3)$ Å).

4.1.4.4. Strukture kompleksa bakra

Molekulske strukture kompleksa **9–13** su prikazane na slici 4—8. Strukture kompleksnih katjona (osim kompleksa **10** i **13**) se mogu prikazati opštom formulom $[Cu(HL^1)AB]$, gde su A i B isti ili različiti monodentatno koordinovani ligandi (kiselinski ostaci ili molekuli rastvarača). Kompleks **10** je jedini dinuklearni kompleks sa *S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina, dok je kompleks **13** jedinstvene strukture po tome što sadrži dva različito koordinovana molekula *S*-metilizotiosemikarbazona 2-acetilpiridina. Odabrani geometrijski parametri kompleksa su dati u tabeli 4—6.

[Cu(HL¹)(SO₄)(H₂O)]·H₂O (**9**)[Cu(HL¹)(NCS)(SCN)] (**11**)[Cu₂(HL¹)₂(SO₄)₂]·2H₂O (**10**) (operator simetrije $i = -x, 1-y, 1-z$)[Cu(HL¹)(NO₃)₂]·0,5H₂O (**12**)[Cu(HL¹)(L¹)]ClO₄ (**13**)

Slika 4—8. Molekulske strukture kompleksa 9–13

Tabela 4—6. Odabrani geometrijski parametri kompleksa Cu(II) sa HL¹ (Å, °)

	9	10	11	12	13	HL ¹
Cu1–N1	1,964(3)	1,949(3)	1,974(3)	1,966(2)	1,951(2)	—
Cu1–N3	1,950(2)	1,967(2)	1,957(3)	1,948(2)	1,944(2)	—
Cu1–N3A	—	—	—	—	2,358(2)	—
Cu1–N4	2,016(2)	2,016(2)	2,011(3)	2,006(2)	2,037(2)	—
Cu1–N4A	—	—	—	—	2,008(2)	—
Cu1–N5	—	—	1,908(3)	—	—	—
Cu1–O1	2,289(2)	1,916(2)	—	2,015(2)	—	—
Cu1–O2	—	2,250(2)	—	—	—	—
Cu1–O4	—	—	—	2,230(2)	—	—
Cu1–O5	1,943(2)	—	—	—	—	—
Cu1–S3	—	—	2,684(2)	—	—	—
C1–N1	1,285(3)	1,281(4)	1,271(4)	1,275(3)	1,325(4)	1,332(5)
C1A–N1A	—	—	—	—	1,332(3)	1,335(5)
C1–N2	1,379(3)	1,370(3)	1,367(4)	1,371(3)	1,320(4)	1,308(4)
C1A–N2A	—	—	—	—	1,299(3)	1,300(4)
N2–N3	1,366(3)	1,354(4)	1,364(4)	1,361(2)	1,385(3)	1,403(4)
N2A–N3A	—	—	—	—	1,401(3)	1,404(4)
N3–C3	1,283(3)	1,289(3)	1,271(4)	1,282(3)	1,286(3)	1,283(5)
N3A–C3A	—	—	—	—	1,291(3)	1,280(5)
N1–C1–N2	118,2(2)	117,3(2)	118,3(3)	119,0(2)	123,8(2)	126,4(4)
N1A–C1A–N2A	—	—	—	—	127,7(3)	126,9(4)
C1–N2–N3	112,4(2)	112,9(2)	112,8(3)	112,6(2)	107,1(2)	110,1(3)
C1A–N2A–N3A	—	—	—	—	112,7(2)	109,9(3)

Kako kompleksni katjoni u kompleksima **9–12** pokazuju izvesne sličnosti, njihove strukture ćemo prodiskutovati načelno, a zatim u pojedinostima izdvojiti karakteristične detalje za svaki posebno. U kompleksima **9–12** bakar(II) se nalazi u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju. Osnovu kvadratne piramide čini N₃ tridentatno koordinovani organski ligand u monoanjonskoj formi, dok je četvrto koordinaciono mesto zauzeto molekulom H₂O (kompleks **9**), odnosno monodentatno koordinovanim anjonima SO₄²⁻, NCS⁻, NO₃⁻ (kompleksi **10–12**, respektivno). Peto, apikalno mesto, zauzimaju takođe monodentatni ligandi: SO₄²⁻ (u kompleksima **9** i **10**), NCS⁻ i NO₃⁻ u kompleksima **11** i **12**.

Tridentatni način koordinacije u monoanjonskoj formi analogan je već opisanom u kompleksima kobalta(III). Strukturne promene molekula liganda usled koordinacije koje su pomenute kod kompleksa kobalta, dešavaju se i kod kompleksa bakra(II) sa ovim ligandom.

Dužine veza između atoma ligatora u osnovi kvadratne piramide i Cu(II) su značajno kraće (1,908(3)–2,016(2) Å) u poređenju sa dužinama veza između Cu(II) i atoma ligatora u apikalnom položaju (2,230(2)–2,684(2) Å). Ovakvo ponašanje je široko opisano u literaturi i karakteristično je za kvadratno-piramidalne komplekse Cu(II) [146]. Osim toga, kod svih kompleksa je atom bakra izdignut iznad srednje ravni kroz četiri atoma ligatora u osnovi piramide u opsegu 0,1761(3)–0,2749(3) Å.

[Cu(HL¹)(SO₄)(H₂O)]·H₂O (**9**). — Asimetrična jedinica kompleksa **9**, osim neutralnog kompleksnog molekula [Cu(HL¹)(SO₄)(H₂O)], sadrži još i molekul nekoordinovane vode. Iz literature je poznato da u sulfato kompleksima metala, SO₄²⁻ može da se koordinuje na različite načine, tako da je do sada sistematizovano 16 različitih načina koordinacije [147]. Takođe je poznato da u mononuklearnim kvadratno-piramidalnim kompleksima bakra(II) monodentatno koordinovani sulfatni jon može da zauzima kako ekvatorijalnu [148], tako i apikalnu poziciju [149], što za posledicu ima različite dužine veza sa atomom bakra. U kompleksu **9**, sulfatni jon je monodentatno koordinovan u apikalnom položaju sa Cu1–O1 vezom od 2,289(2) Å. Četvrto koordinaciono mesto u osnovi piramide zauzima koordinovani molekul vode.

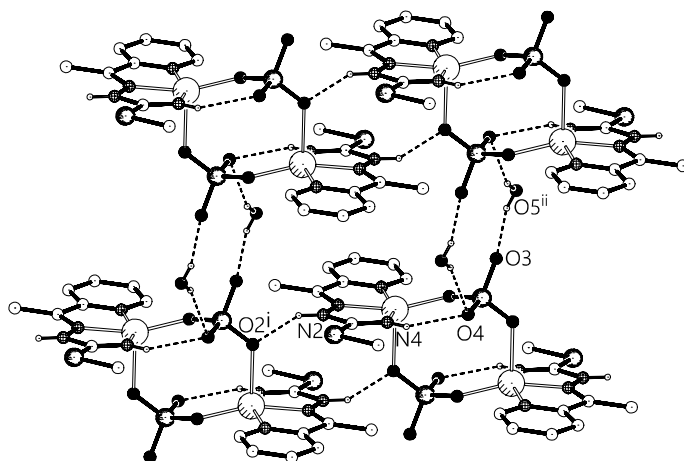
[Cu₂(HL¹)₂(μ-SO₄)₂]·2H₂O (**10**). — Kao što je već rečeno, kompleks **10** predstavlja jedini dinuklearni kompleks sa S-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina. Dimerizacija je ostvarena egzobidenatnom koordinacijom dva sulfato-liganda. Na taj način nastaje most između dva atoma bakra na međusobnom rastojanju od 4,744(2) Å, pri čemu se formira centrosimetrični osmočlani metalocikl sa konformacijom koja podseća na stolicu. Ovaj inače neuobičajeni način mostovne koordinacije je nađen u dinuklearnim kompleksima Cu(II) formula [Cu₂L₂(SO₄)₂] (L = dipiridofenazin, diacetil monoksim-2-piridil hidrazon) [150, 151], kao i u tetranuklearnom [Cu₄(L)₂(SO₄)₂(H₂O)₁₀](SO₄)₂·4H₂O (L=3-2(piridil)-triazino[5,6-f] 1,10-fenantrolin) [152].

Osnovu koordinacionog poliedra pored N₃ tridentatnog liganda čini i atom kiseonika O1 sulfatnog jona, dok apikalno mesto zauzima atom O2' koji pripada simetrijski ekvivalentnom sulfatnom jonu (operator simetrije $i = -x, 1-y, 1-z$). Rastojanje između atoma bakra i apikalnog atoma kiseonika je značajno duže u poređenju sa rastojanjem između atoma bakra i ekvatorijalnog atoma kiseonika (Cu1–O2 = 2,250(2) Å, Cu1–O1 = 1,916(2) Å) što je u skladu sa velikim brojem literaturnih podataka [150, 151].

Mostovna koordinacija sulfatnog jona dovodi do deformacije njegove tetraedarske strukture, što se očituje kako u deformaciji O–S–O uglova (O1–S2–O2 je najmanji (106,4(1)°), a O4–S2–O3 najveći (112,9(1)°), tako i u različitim

dužinama S–O veza, pri čemu su veze S2–O1 i S2–O2 izdužene usled koordinacije (1,481(2), odnosno 1,494(2) Å).

Pakovanje molekula u kristalnoj rešetki je potpomognuto mrežom vodoničnih veza. Osim N4–H4...O4 vodonične veze koja je intramolekulska, javljaju se još tri intermolekulske vodonične veze. Naime, kompleksni molekuli su povezani u lance duž ose *b* preko N2–H2...O2ⁱ vodonične veze (simetrijske operacije su date na slici 4–9), dok atomi kiseonika sulfatnog jona O3 i O4 učestvuju kao akceptori vodonika u vezivanju sa molekulima kristalne vode (slika 4–9). Na taj način nastaju slojevi molekula koji se prostiru u ravni (101).



Slika 4–9. Vodonično vezivanje u kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)_2(\mu\text{-SO}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**).

Simetrijske operacije: $i = x, -1+y, z$; $ii = 1-x, 1-y, -z$

$[\text{Cu}(\text{HL}^1)(\text{NCS})(\text{SCN})]$ (**11**). — Struktura neutralnog kompleksa **11** je prikazana na slici 4–8. Osnovu kvadratne piramide čini tetraaza donorni set atoma, koji se sastoji od tridentatnog N_3 HL^1 kao i NCS-grupe koja je koordinovana preko atoma azota. Apikalna pozicija je zauzeta drugim NCS^- -jonom, koordinovanim preko atoma sumpora.

Kao što je i očekivano, zbog većeg kovalentnog radijusa atoma sumpora, u kompleksu **11** veza Cu1–S1 je najduža u koordinacionoj sferi i njena dužina je praktično identična sa onom nadenom u kvadratno-piramidalnom kompleksu sa tridentatnim triaza ligandom $\text{Cu}(\text{L})(\text{NCS})(\text{SCN})$ (L = kondenzacioni proizvod 2-(2-aminoetil)piridina sa 4-metilimidazol-5-karboksaldehidom) [153].

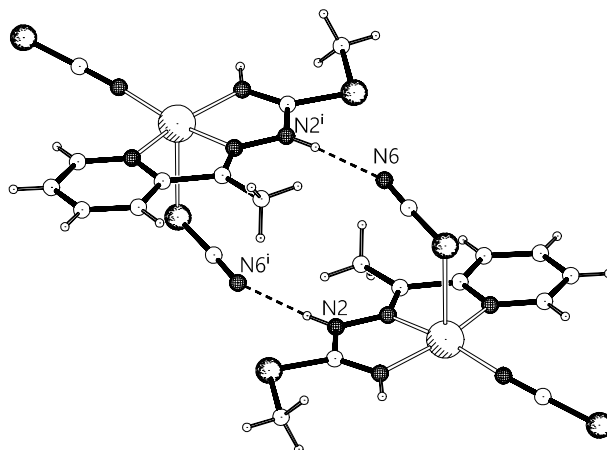
Oba tiocijanatna jona su praktično linearna. Osim različitog načina koordinacije, dve NCS-grupe se razlikuju i po orijentaciji u odnosu na bakar—ligand vezu. Naime, tiocijanatni jon iz osnove piramide gradi Cu1-N5-C10 ugao od $168,8(3)^\circ$, dok apikalana NCS-grupa gradi približno prav ugao ($\text{Cu1-S3-C11} = 99,8(2)^\circ$).

Poznato je da ambidentatnost NCS^- -jona omogućava dva načina njegove terminalne koordinacije kao monodentatnog liganda. Sa bakrom(II) kao elementom prve serije prelaznih metala, jon NCS^- se uglavnom koordinuje preko atoma azota, a znatno ređe preko atoma sumpora. Ovo je u skladu sa Pirsonovom teorijom tvrdo—mekih interakcija koja pretpostavlja da se tvrdoće kiseline i baze podudaraju, pa je koordinacija preko atoma sumpora energetski manje povoljna. Faktori koji utiču na način koordinacije ovog jona su raznovrsni [154], tako da u pojedinim slučajevima uslovi sinteze mogu biti presudni [155].

Poznati su [156] i polinuklearni kompleksi Cu(II) koji osim mostovno, sadrže i monodentatne *N*- i *S*-koordinovane NCS-grupe. Međutim, dosta su retki i teški za dobijanje kompleksi metala koji istovremeno sadrže *N*- i *S*-monodentatno koordinovane NCS^- -jone kao što je to nađeno u kompleksima $[\text{Pd(L)(NCS)(SCN)}]$ ($\text{L} = 1\text{-fenilfosfino-3-dimetilaminopropan}$) [157], $[\text{Cu(L)(NCS)(SCN)}]$ ($\text{L} = \text{kondenzacioni proizvod 2-(2-aminoetil)piridina sa 4-metilimidazol-5-karboksaldehidom}$) [153] i $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L})(\text{NCS})_2(\text{SCN})]$ ($\text{L} = 2,2'\text{-biimidazol}$) [158]. Ovakav način koordinacije je objašnjen formiranjem odgovarajućih intermolekulskih vodoničnih veza između nekoordinovanog atoma azota NCS-grupe i *N*-H-grupe iz koordinovanog liganda iz susednog molekula [153, 158].

U slučaju kompleksa **11**, *S*-monodentatna koordinacija apikalne NCS-grupe se takođe može objasniti formiranjem intermolekulske vodonične veze između atoma azota hidrazinskog ostatka iz susednog molekula i atoma azota tiocijanatnog jona: $\text{N2}\cdots\text{N6} = 2,806(5) \text{ \AA}$, $\text{N2-H2}\cdots\text{N6} = 167,9(2)^\circ$ (slika 4—10). Ova vodonična veza povezuje molekule kompleksa u centrosimetrične parove, što verovatno stabilizuje energetski nepovoljniji način koordinacije apikalne NCS-grupe.

Osim pomenute vodonične veze, u kristalnoj strukturi se javlja i veza između atoma sumpora koordinovane NCS-grupe i atoma azota izotioamidne grupe susednog molekula ($\text{N4}\cdots\text{S3} = 3,368(3) \text{ \AA}$, $\text{N4-H4}\cdots\text{S3} = 147,6(2)^\circ$), usled čega nastaje trodimenzionalna mreža vodoničnih veza.



Slika 4—10. Povezivanje molekula kompleksa $[\text{Cu}(\text{HL}^1)(\text{NCS})(\text{SCN})]$ vodikovim vezama u centrosimetrične parove.

$[\text{Cu}(\text{HL}^1)(\text{NO}_3)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**12**). — U kompleksu **12** atom bakra(II) se nalazi u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju koje je izgrađeno od tridentatnog organskog liganda i dva monodentatno koordinovana nitratna jona. Dužine veza u koordinacionoj sferi su u opsegu 1,948(2)–2,230(2) Å, što je uobičajeno za Cu(II)–N i Cu(II)–O veze.

Nitratni joni su koordinovani monodentatno, što se ogleda u različitoj dužini O–N veza. Kod oba jona, najduže N–O veze grade upravo oni atomi kiseonika koji su uključeni u koordinaciju.

U kristalnu rešetku kompleksa **12** ugrađen je i molekul vode, čiji je okupacioni faktor 0,5 određen strukturnom analizom i potvrđen elementalnom analizom. Ovo znači da se, u proseku, molekul vode nalazi u svakoj drugoj elementarnoj ćeliji, to jest da na jedan molekul kompleksa dolazi 0,5 molekula vode, kao što je i prikazano u formulama.

$[\text{Cu}(\text{HL}^1)(\text{L}^1)]\text{ClO}_4$ (**13**). — Kompleks **13** ima jedinstvenu strukturu. Koordinaciono okruženje atoma bakra je deformisana kvadratna piramida koju čine dva organska liganda različite dentatnosti. Naime, osnovu kvadratne piramide čini tridentatno koordinovani monoanjonski $[\text{L}^1]^-$, dok bidentatno koordinovani HL^1 zauzima jedno koordinaciono mesto u osnovi piramide i apikalnu poziciju. Dužine metal–ligand veza u osnovi koordinacionog poliedra su u opsegu 1,944(2)–2,037(2) Å, dok je apikalna Cu–N3A veza duža (2,358(3) Å), i kao takva karakteristična za komplekse Cu(II) kvadratno-piramidalne strukture.

Monoanjonska $[L^1]^-$ forma nastaje deprotonacijom hidrazinskog atoma azota i zauzima planarnu konformaciju, pri čemu su i oba petočlana metalocikla planarna. Dužine intraligand veza monoanjonske forme liganda su vrlo slične onim nađenim u neutralnoj imido formi (tabela 4–6).

Neutralna HL^1 forma liganda je bidentatno koordinovana preko piridinskog i azometinskog atoma azota, pri čemu izostaje koordinacija izotioamidnog atoma azota. To znači da se ligand nalazi u amino-formi koja je karakteristična za slobodan ligand. Ovakav način koordinacije HL^1 je već opisan u kompleksu nikla(II) formule $[Ni(HL^1)_2(NCS)_2]$ (**8**). Može se pretpostaviti da je ovaj neobičajan način koordinacije uzrokovan preferencijom bakra(II) ka kvadratno-planarnoj geometriji, kao i slabim donorskim sposobnostima perhloratnog jona.

Treba napomenuti da je perhloratni jon neuređen, tako da atomi kiseonika zauzimaju po dve alternativne pozicije, pa se usled toga građenje vodoničnih veza i kristalno pakovanje ne mogu detaljno diskutovati.

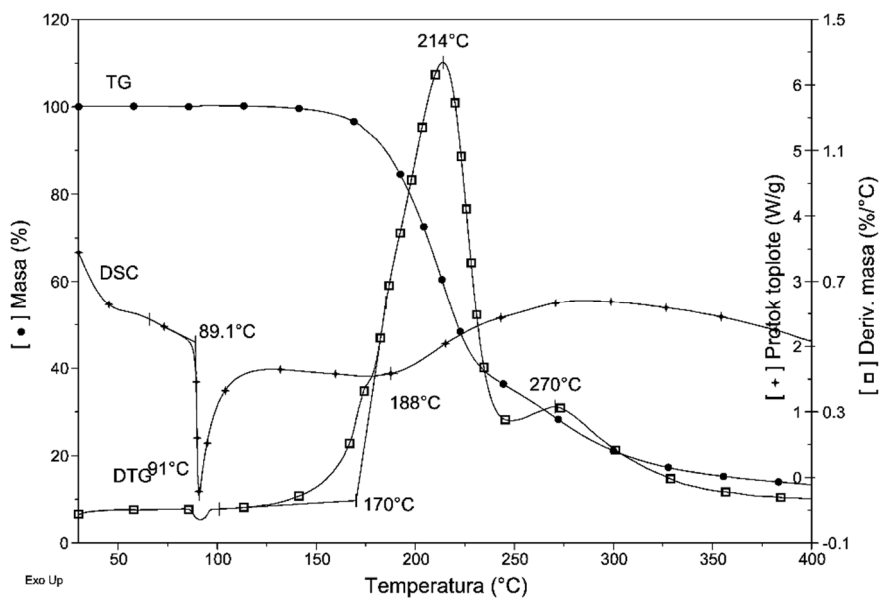
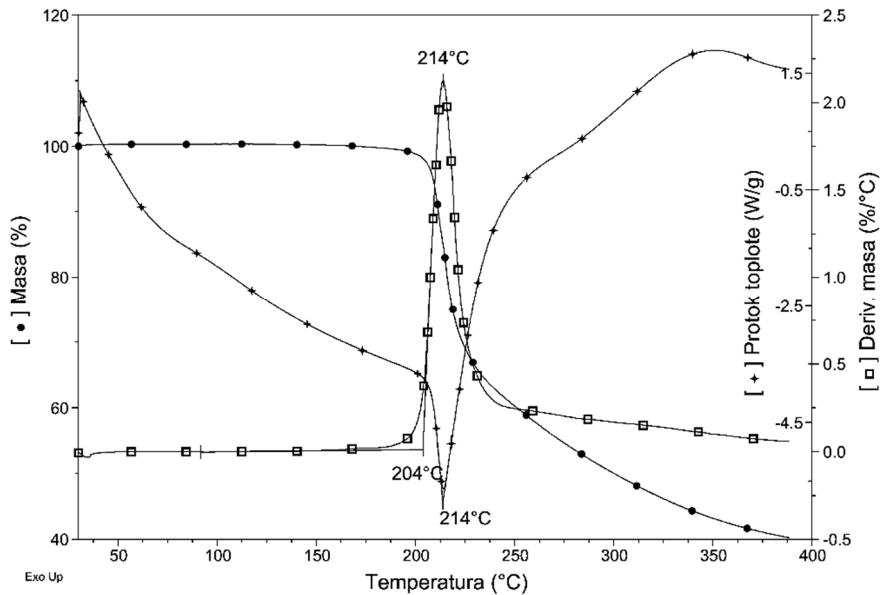
4.1.5. Termičke karakteristike

4.1.5.1. Ligandi HL^1 i $[H_2L^1]I$

Termogravimetrijske krive su prikazane na slici 4–11. Dekompozicija HL^1 je ispitana u atmosferi azota. Ligand se topi na $89,1\text{ }^\circ\text{C}$ onset. Jedinjenje je stabilno do $170\text{ }^\circ\text{C}$, dok u temperaturnom opsegu od $200\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do termičke dekompozicije oko 90 % HL^1 u blago egzotermnim procesima. Na $700\text{ }^\circ\text{C}$, ugljenisani ostatak iznosi oko 4 %.

Dekompozicija protonovane forme liganda $[H_2L^1]I$ je ispitana u atmosferama vazduha i azota. Termička stabilnost jedinjenja je nezavisna od sastava atmosfere. Onset temperatura dekompozicije $[H_2L^1]I$ je $204\text{ }^\circ\text{C}$. Proces dekompozicije je kontinualan u celom temperaturnom opsegu. Dekompozicija je praćena topljenjem sa endotermnim maksimumom na $214\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon topljenja dekompozicija se nastavlja egzotermno u oba gasa nosača, sa tom razlikom da je proces razgradnje intenzivniji u atmosferi azota.

Razlog za značajno različit mehanizam dekompozicije neutralnog i katjenskog liganda je verovatno povezan sa takođe značajnim razlikama u kristalnoj strukturi ligandada. Naime, u molekulskom katjonu $[H_2L^1]^+$ atomi azota N1 i N3 se nalaze u *cis* položaju, dok u neutralnom ligandu HL^1 atomi N1 i N3 zauzimaju *trans* položaj. Takođe, katjonski ligand pokazuje visoki stepen planarnosti, dok HL^1 ima blago uvijenu formu što ga verovatno čini osetljivijim na povećanje temperature.

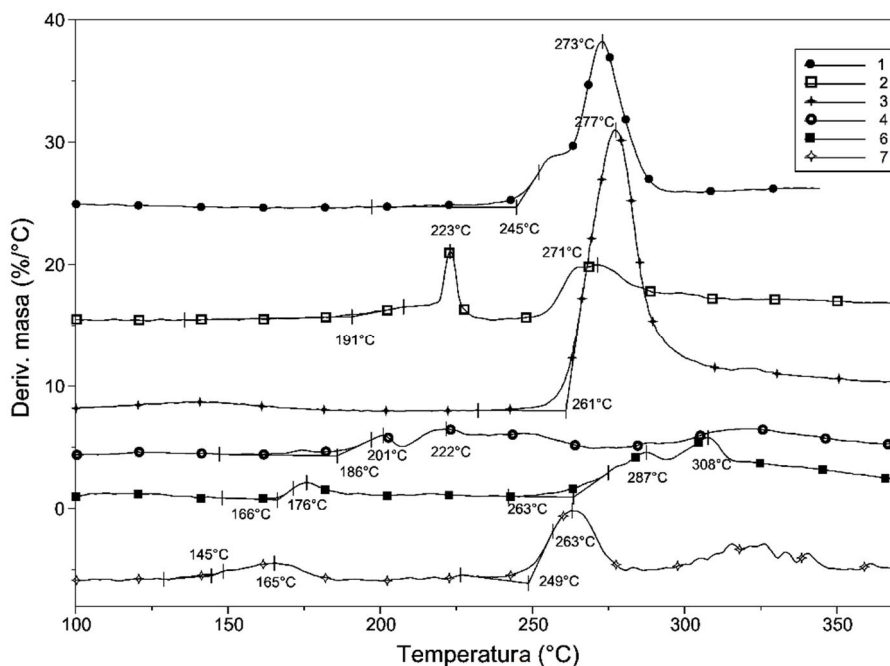
HL¹[H₂L¹]ISlika 4—11. TG, DTG i DSC krive za HL¹ i [H₂L¹]I u atmosferi azota

4.1.5.2. Kompleksi kobalta

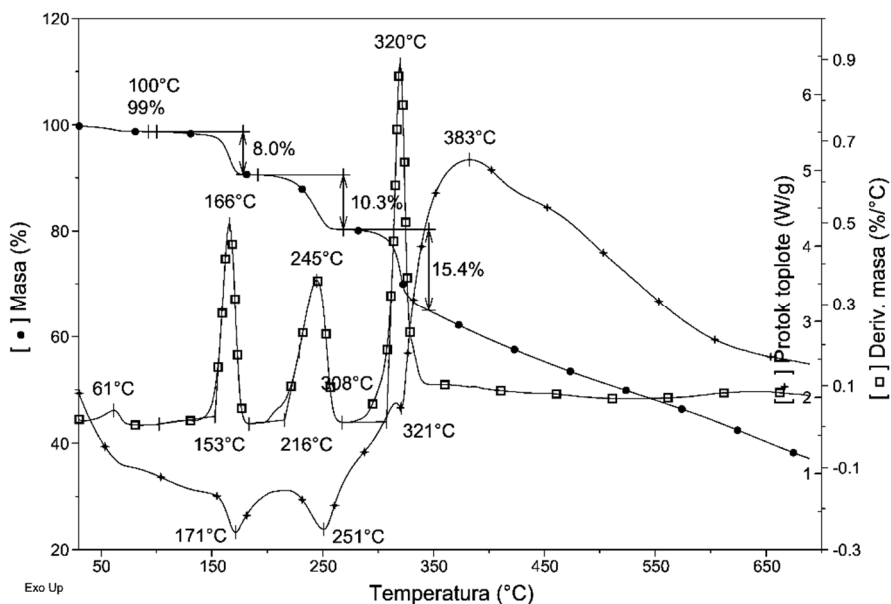
Kako su svi sintetisani kompleksi kobalta sa HL¹ metanolni solvati (osim jedinjenja **4** koje kristališe bez kristalnog solventa i kompleksa **5** koji je aceton-ski solvat), termička dekompozicija započinje upravo gubitkom rastvarača. Isparavanje MeOH počinje već na sobnoj temperaturi i traje praktično sve do onset temperature dekompozicije desolvatisanog kompleksa. Gubitak mase za metanol u kompleksima **1**, **3**, **6** i **7** je manji od polovine za računane količine, čak i u sveže pripremljenim uzorcima.

Radi poređenja toka dekompozicije, na slici 4—12 su prikazane DTG krive za komplekse **1–4**, **6** i **7**. Dekompozicija desolvatisanih kompleksa koji sadrže samo Co(III) (**1–3**, **6**) počinje na 166 °C onset u **6**, i ima rastući trend termičke stabilnosti u nizu **6** < **2** < **1** < **3** (166 < 191 < 245 < 264 °C, respektivno). Kompleksi **4** i **7** sadrže i Co(III) i Co(II). Kompleks **4** je stabilan do 186 °C, a kompleks **7** nakon desolvatacije, koja se započinje na 145 °C, stabilan je do 249 °C.

Kompleks **5** se sastoji od kompleksnog katjona sa Co(III) i kompleksnog anjona sa Co(II). S obzirom da je sintetisan iz acetonskog rastvora, kristališe sa jednim molekulom acetona. Neočekivano, stabilan je do 150 °C, što je vrlo visoka temperatura za isparavanje acetona (tačka ključanja: 56,05°C [159]; Δm —



Slika 4—12. DTG krive za komplekse **1–4**, **6**, **7**



Slika 4—13. TG, DTG i DSC krive za kompleks 5

nađeno: 7,7 %; računato: 7,49 %, slika 4—13). Desolvatacija kompleksa je praćena spregnutom TG-MS metodom koja nedvosmisleno potvrđuje odlazak acetona na ovoj visokoj temperaturi. Međutim, ovakvo ponašanje nije bez izuzetka [160].

Nakon odlaska acetona, jedinjenje $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^1)_2][\text{Co}^{\text{II}}\text{PyCl}_3]$ je stabilno do oko 200 °C, a nakon toga u sledećem stupnju dekompozicije dolazi do gubitka piridina (nađeno: 10,3 %, računato: 10,19 %). Na taj način nastaje jedinjenje $\text{Co}_2^{\text{III/II}}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3$ (**5a**) koje je stabilno do oko 300 °C. Njegova dekompozicija se nastavlja sa odlaskom HCl (nađeno: 5,5 %, računato: 5,18 %) što je potvrđeno taložnom reakcijom između Ag^+ i Cl^- , kada je gas nosač sa dekompozicionim fragmentima propušten kroz kiseli rastvor AgNO_3 , a potvrđeno je i TG-MS metodom. Dekompozicija je endotermna do oko 250 °C gde prelazi u egzotermne reakcije.

4.1.5.3. Kompleksi bakra

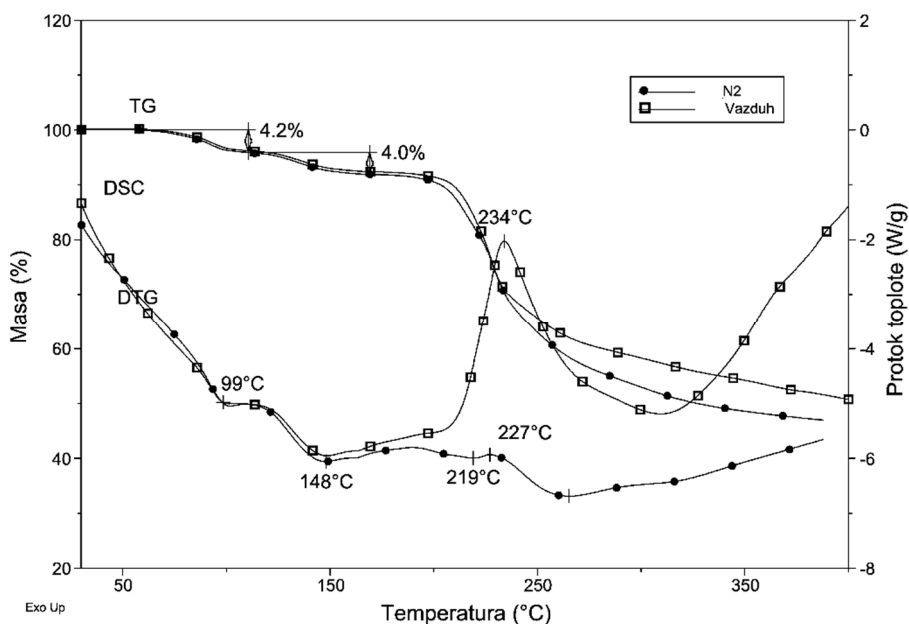
Dekompozicija kompleksa **9–11** je ispitana u atmosferi vazduha i azota. Termička stabilnost jedinjenja je nezavisna od sastava atmosfere.

Prema podacima dobijenim rendgenskom strukturnom analizom, u sastav kompleksa **9** ulaze dva molekula vode, jedan koordinovani i jedan „kristalni“. Rezultati termičke analize su u saglasnosti sa strukturnim podacima. Naime,

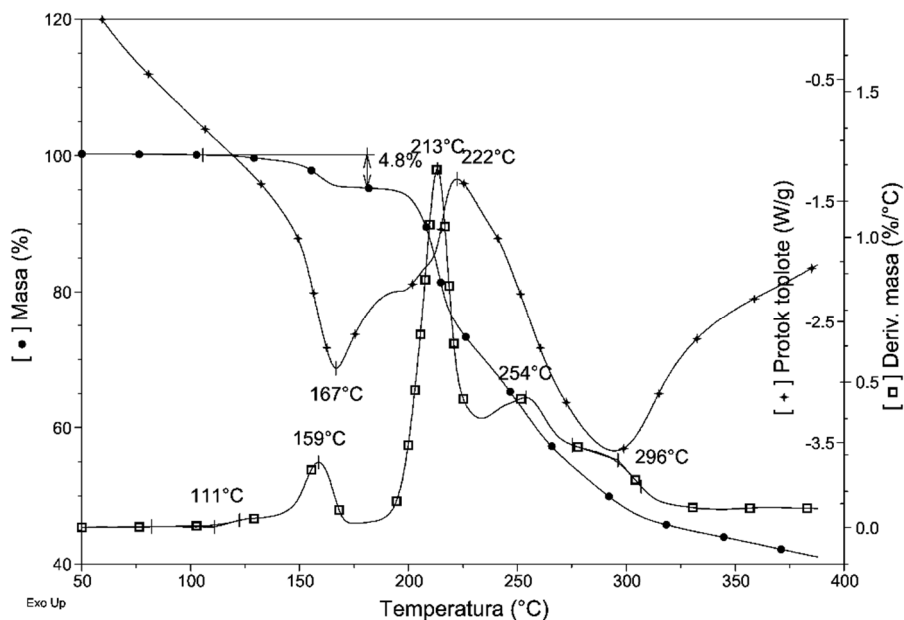
voda iz kompleksa **9** isparava već na 50 °C. Do 100 °C razlika između eksperimentalnog i teorijskog gubitka vode iznosi oko 0,2 % (nađeno 4,2 %, računato 4,46 %). Pre nego što se završi isparavanje kristalne vode, započinje isparavanje koordinovane vode (slika 4—14). Ukupna količina vode je nešto manja od teorijske (nađeno: 8,2 %, računato: 8,92 %).

Dehidratirani kompleks je stabilan u temperaturnom opsegu od 160–200°C. Iznad ove temperature, dolazi do egzotermne fragmentacije organskog liganda u obe atmosfere. Proces dekompozicije postaje vrlo intenzivan na temperaturama iznad 400 °C u obe atmosfere (slika 4—14). U atmosferi vazduha, količina ostatka (28,0 %) na 470 °C se u granicama eksperimentalne greške slaže sa teorijskom vrednošću za CuO·CuSO₄ ostatak (računato: 29,60 %) [161].

Dekompozicija kompleksa **10** u azotu počinje sa isparavanjem vode na oko 100 °C. Oblik DTG krive (slika 4—15) ukazuje na otežanu difuziju vode, sve do 150 °C. Ovo može poslužiti kao objašnjenje za relativno visoku temperaturu isparavanja kristalne vode, jer ukazuje na značajne interakcije (vodonične veze) između molekula kristalne vode i molekula kompleksa. Gubitak mase od 4,8 % na 170 °C je u skladu sa računatom vrednošću (4,67 %). Dehidratirani kompleks je stabilan do oko 200 °C.



Slika 4—14. TG, DTG i DSC krive za kompleks **9**



Slika 4—15. TG, DTG i DSC krive za kompleks **10** u struji azota

Dalja dekompozicija je egzotermna, a ukupan gubitak mase do minimuma na DTG krivi (24,3 %), kao i njen oblik, ukazuju na to da dolazi do odlaska većeg fragmenta (molekula). Uzimajući u obzir kompaktnost dimernog jezgra kompleksa, najverovatnije je da odlazi piridin (računato: 19,58 %). Međutim, asimetrična DTA kriva ukazuje na to da je ovaj proces praćen i fragmentacijom bočnih ostataka liganda.

Prema tome, može se zaključiti da se dekompozicije kompleksa **9** i **10** odvijaju na principijelno različite načine.

Kako tiocijanato-kompleks **11** ne sadrži molekule solventa, njegova termička stabilnost je značajno veća u odnosu na komplekse **9** i **10**. Naime, onset temperatura dekompozicije kompleksa **11** je 160 °C. Proces dekompozicije je egzoterman i kontinualan u obe atmosfere u celokupnom temperaturnom opsegu.

Iako termička analiza ne spada među tehnike za određivanje strukture, mehanizam dekompozicije u velikoj meri zavisi kako od molekulske tako i od kristalne strukture jedinjenja. Kada se termovaga ili drugi termoanalitički uređaj koristi u spergu sa uređajima za detekciju oslobođenih gasova (EGD), ipak se mogu dobiti značajni detalji o strukturi jedinjenja što je naročito značajno kada je ista predložena na osnovu spektroskopskih podataka i rezultata elementarne analize.

4.1.6. Antimikrobna aktivnost

Kompleksi 1–7, kao i neutralna forma liganda su testirani na antimikrobnu aktivnost. Pošto je poznato da i sam piridin ima široki spektar biološke aktivnosti [162], iz kompleksa 5 je, posle uklanjanja piridina na povišenoj temperaturi, izolovan intermedijer sastava $\text{Co}_2^{\text{III/II}}\text{L}_2\text{Cl}_3$ (5a), kome je takođe testirana antimikrobna aktivnost.

Rezultati upućuju na znatno višu aktivnost organskog liganda HL^1 prema bakterijama u poređenju sa aktivnošću kompleksa. Aktivnost liganda prema bakterijama (MIK, $\mu\text{g mL}^{-1}$, *E.C.* > 4, *S.A.* > 2, *B.S.* > 4, *B.C.* > 4, *M.L.* > 2), se može uporediti sa onima dobijenim za standardne antibiotike upotrebom standardnih postupaka za testiranje osetljivosti metodom disk-difuzije [163] ili metode dilucije u tečnoj podlozi [164, 165]. Aktivnost HL^1 prema gljivama je umerena (MIK, $\mu\text{g mL}^{-1}$, *C.A.* > 125, *A.N.* > 250).

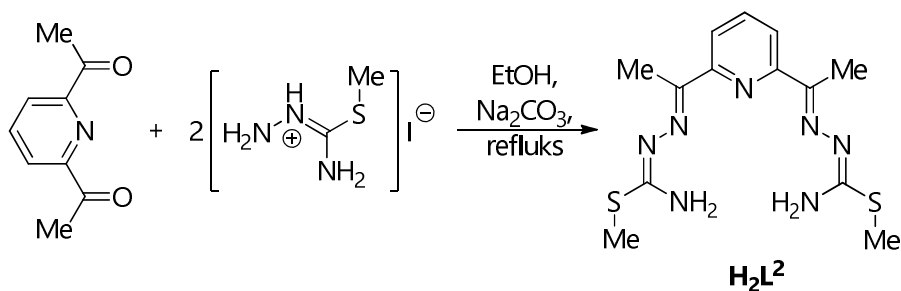
Iznenadjujuće, kompleksi pokazuju nisku (3, MIK > 4000 $\mu\text{g mL}^{-1}$; 7, 5 i 5a: MIK > 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) ili zanemarljivu aktivnost prema svim sojevima bez obzira na oksidaciono stanje Co (II ili III), oblik HL^1 (protonovan/deprotonovan ili oba) i ko-ligande kao i na tip kontra-jona, prisustvo/odsustvo kristalnog rastvarača, pH rastvora u DMSO itd. Rezultati bi mogli biti objašnjeni visokom termodinamičkom i kinetičkom inertnošću kompleksa. Zbog toga je razlaganje kompleksa na slobodni organski ligand, centralni metalni jon i ko-liganade minimalizovano. Visoka termodinamička stabilnost kompleksa je u skladu sa njihovom relativno visokom termalnom stabilnošću (temperatura dekompozicije je iznad 170–250 °C).

4.2. Kompleksi sa bis(*S*-metilizotiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina

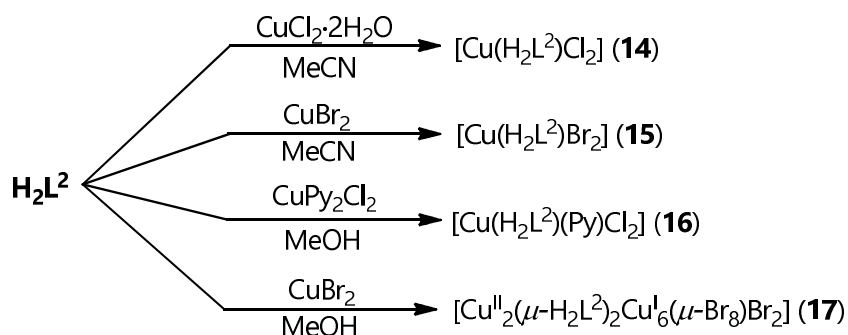
4.2.1. Sinteze i neke fizičko-hemijske karakteristike

Ligand bis(*S*-metilizotiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina, H_2L^2 , sintetisan je kondenzacionom reakcijom između 2,6-diacetilpiridina i *S*-metilizotiosemikarbazonhidrogen-jodida u odgovarajućem molskom odnosu, uz prisustvo Na_2CO_3 kao neutralizacionog sredstva (šema 4–4).

Sa ovim ligandom su u odgovarajućim reakcionim uslovima dobijeni kompleksi Cu(II) 14–16, kao i jedan mešoviti Cu(I)/Cu(II) kompleks (17) (šema 4–5). Dobijena jedinjenja su kristalne supstance, postojane na vazduhu. Molarne provodljivosti njihovih rastvora u DMF ukazuju na različitu stabilnost



Šema 4—4. Sinteza bis(*S*-metilizotiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina, H₂L²



Šema 4—5. Sinteze kompleksa bakra(II) sa bis(*S*-metilizotiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina

ovih jedinjenja u rastvoru. Naime, kompleks **14** pokazuje vrlo niske vrednosti za molarnu provodljivost ($13,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) što ukazuje na praktično neelektrolitsku prirodu. Nasuprot tome, kompleks **15** daje vrednost molarne provodljivosti tipičnu za elektrolite tipa 1:1 ($53 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$), što se može objasniti disocijacijom jednog bromidnog jona. Ovo je u skladu sa rezultatima strukturne analize koja pokazuje da su veze između bakra i apikalnog bromidnog jona na samoj granici da bi se uopšte i govorilo o koordinacionom vezivanju (*vide infra* §4.2.2). Dalje, molarna provodljivost kompleksa **16** iznosi $20 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, što nameće zaključak da su hlorido-kompleksi **14** i **16** stabilniji u rastvoru od bromido-kompleksa.

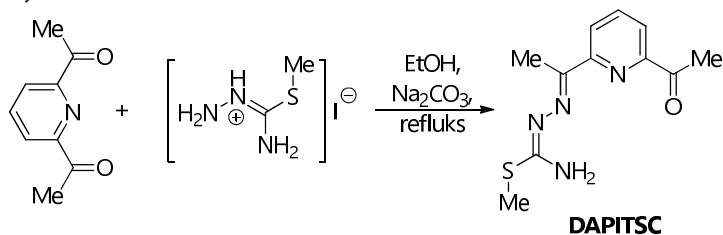
Poređenjem infracrvenih spektara kompleksa **14–16** sa spektrom slobodnog liganda uviđa se negativno pomeranje traka koje pripadaju valencionim C=N vibracijama azometinske grupe, i to sa 1642 cm^{-1} u ligandu na $1624, 1616$

i 1622 cm^{-1} u kompleksima **14–16**, respektivno. Ovakvo pomeranje je indikativno za koordinaciju azometinske grupe [36], mada je upravo suprotan trend uočen kod kompleksa sa *S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina.

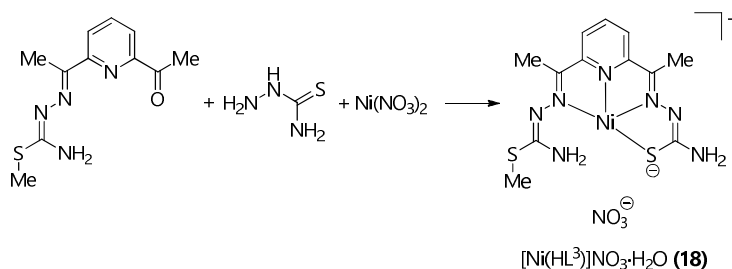
U cilju sinteze kompleksa sa mešovitim tiosemikarbazonom-*S*-metilizotiosemikarbazonom 2,6-diacetilpiridina, pripremljen je intermedijer mono-*S*-metilizotiosemikarbazon 2,6-diacetilpiridina u reakcionim uslovima prikazanim na šemi 4—6. Iz infracrvenog spektra dobijenog intermedijera (DAPITSC) je na osnovu prisustva trake na 1691 cm^{-1} , koja odgovara $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibraciji karbonilne grupe, jednoznačno potvrđeno da je kondenzacija tekla planirano i da ligand prekursor sadrži slobodnu karbonilnu grupu.

U sledećem koraku je vršena sinteza kompleksa mešovitog liganda, templatnom reakcijom ligand-prekursora sa tiosemikarbazidom, na matrici nikla(II), kao što je prikazano na šemi 4—7. Prekristalizacijom iz toplog vodenog rastvora je izolovan kompleks $[\text{Ni}(\text{HL}^3)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**18**) koji predstavlja, prema našem znanju, prvi kompleks sa mešovitim tio/izotiosemikarbazonskim ligandom uopšte.

Konduktometrijsko ispitivanje rastvora **18** u DMF pokazuje da isto jedinjenje ima elektrolitsku prirodu u skladu sa svojom koordinacionom formulom. Na isti zaključak navodi i IR spektar ovog jedinjenja, odakle se na osnovu trake na 1384 cm^{-1} može zaključiti da se nitratni jon nalazi u spoljašnjoj koordinacionoj sferi.



Šema 4—6. Sinteza *S*-metilizotiosemikarbazona 2,6-diacetilpiridina

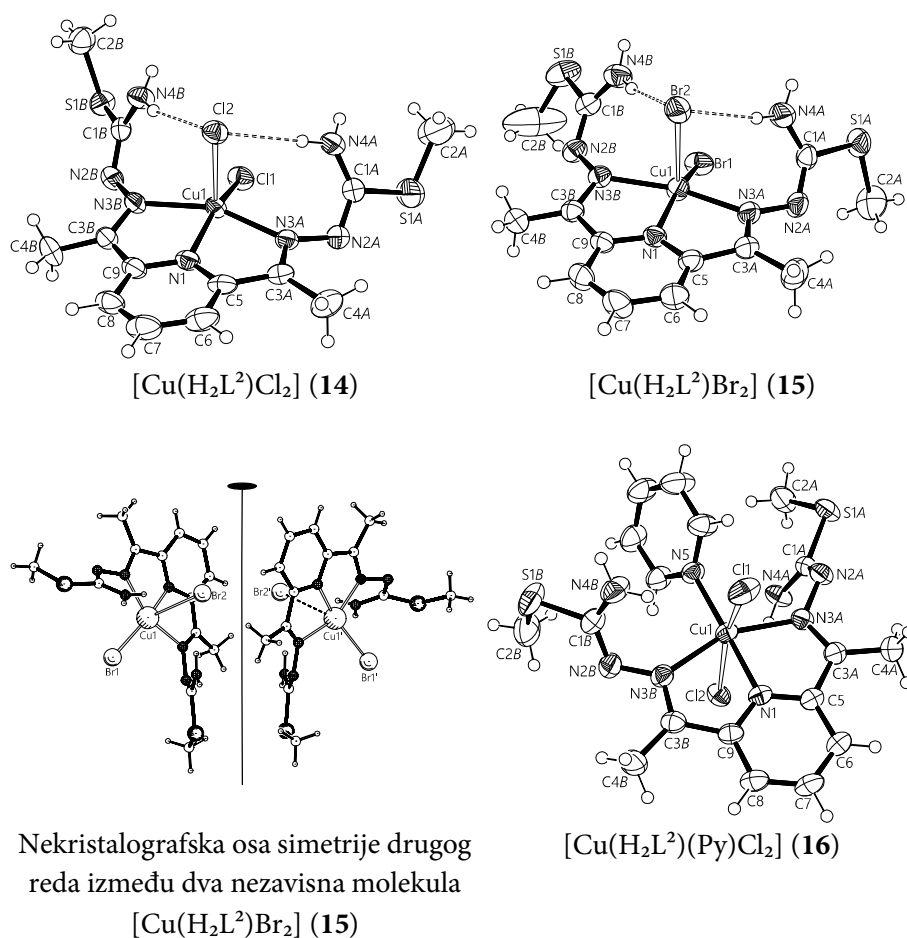


Šema 4—7. Sinteza kompleksa Ni(II) sa mešovitim tiosemikarbazonom-*S*-metilizotiosemikarbazonom 2,6-diacetilpiridina

4.2.2. Kristalne i molekulske strukture

Molekulske strukture kompleksa bakra sa H_2L^2 su prikazane na slikama 4—16 i 4—18, a odabrani geometrijski parametri su sumirani u tabeli 4—7.

Asimetrične jedinice kompleksa **14** i **15** sadrže po dva kristalografski nezavisna molekula $[Cu(H_2L^2)X_2]$ ($X = Cl$ u **14**, a $X = Br$ u **15**), koji se po strukturnim parametrima minimalno razlikuju. Interesantno je da su u slučaju kompleksa $[Cu(H_2L^2)Br_2]$ (**15**) dva molekula iz asimetrične jedinice približno povezana nekristalografskom osom simetrije drugog reda (slika 4—16). U oba kompleksa se centralni atom bakra nalazi u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju koje čine tridentatno koordinovani H_2L^2 i dva halogenidna



Slika 4—16. Molekulske strukture kompleksa **14**—**16**

jona. Treba reći da je kvadratna piramida znatno aksijalno izdužena i da se koordinaciono okruženje može opisati kao 4+1, pogotovo u slučaju kompleksa **15**. U ovom kompleksu se dva kristalografski nezavisna molekula razlikuju i po dužinama aksijalnih veza: Cu1–Br2 = 3,1614(9), Cu1'–Br2' = 3,1238(9) Å.

Nasuprot kompleksima **14** i **15**, struktura kompleksa **16** je oktaedarska, na račun koordinacije piridina u ekvatorijalnoj ravni, dok dva hloridna jona zauzimaju aksijalne položaje. I u slučaju kompleksa **16** koordinacioni poliedar je deformisan i može se opisati kao aksijalno izduženi oktaedar (4+2).

Dužine metal—ligand veza u kompleksima **14–16** variraju u dosta širokom opsegu (1,912(4)–3,1614(9) Å), što i ne čudi, uzimajući u obzir različitu prirodu donornih atoma, kao i različite koordinacione brojeve centralnih atoma bakra(II). Evidentno je da najduže metal—ligand veze grade bromidni joni u kompleksu **15**, pri čemu je aksijalna Cu1–Br2 veza najduža (3,1614(9) Å) i kao takva je na samoj granici da se uopšte i uzima u obzir kao interakcija sa kovalentnim karakterom.

Tabela 4—7. Odabrani geometrijski parametri (Å, °) kompleksa **14–17**

	14	14'	15	15'	16	17
Cu1–Br1	—	—	2,3226(8)	2,3150(9)	—	2,8625(10)
Cu1–Br2	—	—	3,1614(9)	3,1238(9)	—	—
Cu1–Cl1	2,2001(8)	2,1988(8)	—	—	2,6466(5)	—
Cu1–Cl2	2,5968(8)	2,5876(8)	—	—	2,9475(5)	—
Cu1–N1	1,927(2)	1,925(2)	1,918(4)	1,912(4)	1,9258(13)	1,933(4)
Cu1–N3A	2,098(3)	2,106(2)	2,073(5)	2,101(5)	2,0968(15)	1,974(4)
Cu1–N3B	2,095(3)	2,099(2)	2,061(4)	2,091(4)	2,0808(14)	2,078(4)
Cu1–N5	—	—	—	—	1,9778(14)	—
Cu1–N4A	—	—	—	—	—	1,977(4)
C3A–N3A	1,300(4)	1,296(4)	1,293(7)	1,297(7)	1,295(2)	1,287(6)
C3B–N3B	1,292(4)	1,293(4)	1,300(6)	1,301(7)	1,289(2)	1,298(6)
N3A–N2A	1,389(4)	1,393(3)	1,389(6)	1,382(6)	1,388(2)	1,360(6)
N3B–N2B	1,395(4)	1,393(3)	1,386(6)	1,392(6)	1,3968(19)	1,390(6)
N2A–C1A	1,300(4)	1,296(4)	1,289(7)	1,298(8)	1,297(2)	1,376(6)
N2B–C1B	1,300(4)	1,299(4)	1,297(7)	1,298(7)	1,297(2)	1,280(7)
C1A–N4A	1,321(4)	1,334(4)	1,335(7)	1,340(8)	1,330(3)	1,286(6)
C1B–N4B	1,336(4)	1,315(4)	1,324(7)	1,340(7)	1,330(2)	1,341(7)
C1A–S1A	1,762(3)	1,773(3)	1,761(5)	1,755(6)	1,7675(19)	1,751(5)
C1B–S1B	1,762(3)	1,763(3)	1,757(5)	1,761(5)	1,7615(16)	1,778(5)
N3A–N2A–C1A	115,3(3)	114,3(2)	114,1(4)	114,6(5)	114,26(15)	113,0(4)
N3B–N2B–C1B	114,1(2)	115,3(3)	114,2(5)	113,0(5)	113,25(13)	114,2(4)
N2A–C1A–N4A	127,6(3)	128,1(3)	127,2(5)	126,9(5)	127,57(18)	119,0(4)
N2B–C1B–N4B	127,3(3)	128,4(3)	128,6(5)	128,2(5)	127,12(16)	128,4(5)
C3A–N3A–N2A–C1A	–140,4(3)	–139,3(3)	–137,6(5)	–134,5(6)	131,44(18)	177,7(5)
C3B–N3B–N2B–C1B	138,6(3)	138,6(3)	143,8(5)	141,5(5)	122,47(17)	–139,2(5)

U kompleksima **14–16** bis(*S*-metilizotiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina se koordinuje simetrično, kao tridentatni N_3 ligand, preko piridinskog i dva azometinska atoma azota dvaju tiosemikarbazidnih krakova. Tako formirana dva petočlana metalocikla imaju izraženu planarnost. Ovaj način koordinacije liganda u literaturi do sada nije opisan i predstavlja novinu u njegovoj koordinacionoj hemiji. U okviru dužina veza metal—organski ligand, možemo istaći da piridinski atom azota gradi najkraće veze (oko 1,92 Å), dok azometinski najduže (praktično identične u oba izotiosemikarbazidna fragmenta, oko 2,09 Å) u svim kompleksima. Ovaj trend je suprotan onom nađenom kod *S*-metilizotiosemikarbazona 2-acetilpiridina (*vide supra* §4.1.4.) gde je piridinski atom azota gradio najduže veze, dok je, pak, analogan trend nađen kod kompleksa bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina, što neki autori [55] pripisuju čisto geometrijskim ograničenjima.

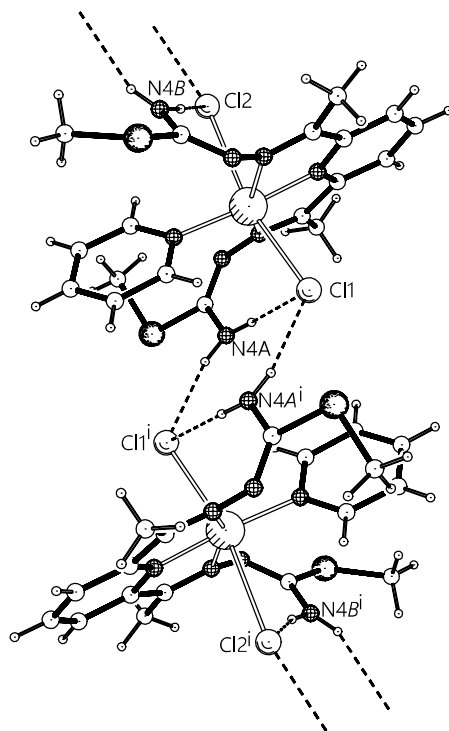
Kako nije poznata kristalna struktura slobodnog liganda, nije moguće direktno pratiti uticaj koordinacije na geometriju samog liganda. Međutim, moguće je izvršiti poređenje sa drugim sličnim izotiosemikarbazonским ligandima. Naime, uočava se da koordinovani H_2L^2 egzistira u amino-formi, koja je karakteristična za nekoordinovane izotiosemikarbazidne ligande. O tome svedoče i dužine C3–N3 i C1–N2 veza koje odgovaraju lokalizovanim dvostrukim C–N vezama, dok dužine C1–N2 i N2–N3 veza odgovaraju dužinama jednos-trukih veza između sp^2 hibridizovanih atoma ugljenika i azota (tabela 4—7). Dužine intraligand veza u oba izotiosemikarbazidna kraka su saglasne sa onima nađenim u *S*-metilizotiosemikarbazonu 2-acetilpiridina (HL^1) (tabela 4—1).

Slično kao što je opaženo kod kompleksa sa HL^1 , odsustvo koordinacije izotiosemikarbazidnih fragmenata kod H_2L^2 ima za posledicu da koordinovani ligand značajno odstupa od planarnosti. Naime, i u ovim slučajevima dolazi do uvijanja duž N3–N2 veza o čemu govore torzioni uglovi fragmenata C3–N3–N2–C1 čije apsolutne vrednosti imaju opseg od 122,47(17)° do 143,8(5)° (tabela 4—7). U kompleksima **14** i **15** oba izotiosemikarbazidna fragmenta se uvijaju na istu stranu, što za posledicu ima građenje vodonične veze između terminalne NH_2 -grupe i apikalnog anjona. Sa druge strane, kod kompleksa **16** uvijanje izotiosemikarbazidnih fragmenata se odvija ka suprotnim stranama, tako da jedan krak gradi intermolekulsku vodoničnu vezu sa jednim, a drugi krak sa drugim aksijalnim hloridnim jonom. Opisane vodonične veze se ostvaruju preko jednog atoma vodonika, dok je drugi atom vodonika angažovan u

intermolekulskej vodoničnoj vezi sa koordinovanim anjonima iz susednog molekula, tako da u slučaju kompleksa **14** i **15** nastaju izolovani dimeri, a kod kompleksa **16** lanci (slika 4—17).

Tabela 4—8. Geometrija vodoničnih veza (Å, °) u kompleksima **14–16**

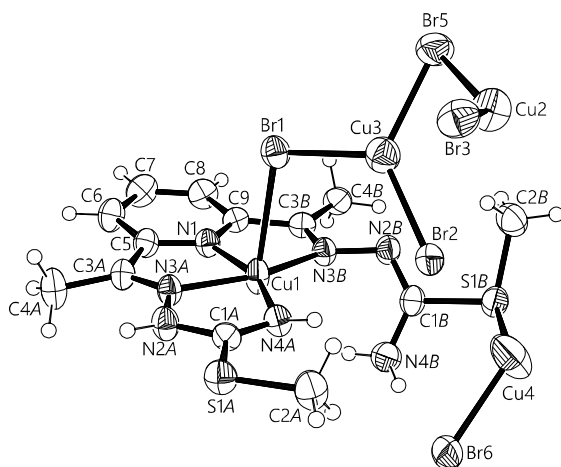
<i>D–H...A</i>	<i>D–H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D–H...A</i>	Simetrijska operacija na <i>A</i>
14					
N4A–H4N1...Cl1'	0,78(4)	2,60(4)	3,361(3)	165(4)	$x+1/2, -y+1/2, z+1/2$
N4A–H4N2...Cl2	0,90(4)	2,46(4)	3,352(3)	177(3)	
N4B–H4N4...Cl2	0,78(4)	2,46(4)	3,216(3)	163(3)	
N4B–H4N3...Cl2'	0,79(4)	2,66(4)	3,433(3)	166(3)	$x+1/2, -y+1/2, z+1/2$
N4A'–H4N5...Cl2	0,79(4)	2,70(4)	3,442(3)	157(3)	$x-1/2, -y+1/2, z-1/2$
N4A'–H4N6...Cl2'	0,80(4)	2,43(4)	3,213(3)	165(4)	
N4B'–H4N7...Cl1	0,75(5)	2,61(5)	3,346(3)	168(4)	$x-1/2, -y+1/2, z-1/2$
N4B'–H4N8...Cl2'	0,83(4)	2,47(4)	3,290(3)	178(3)	
15					
N4A'–H4E...Br2'	0,86	2,56	3,413(5)	171	
N4A'–H4F...Br1'	0,86	2,54	3,403(6)	178	$-x+1, y, -z+1/2$
N4B'–H4G...Br2'	0,86	2,56	3,407(5)	167	
N4B'–H4H...Br2'	0,86	2,64	3,467(5)	162	$-x+1, y, -z+1/2$
N4A–H4A...Br2	0,86	2,53	3,382(5)	170	
N4A–H4B...Br1	0,86	2,53	3,386(5)	171	$-x+1, y, -z+3/2$
N4B–H4C...Br2	0,86	2,60	3,450(5)	170	
N4B–H4D...Br2	0,86	2,61	3,458(5)	169	$-x+1, y, -z+3/2$
16					
N4A–H4A...Cl1	0,86(3)	2,45(3)	3,282(2)	165(2)	
N4A–H4B...Cl1	0,86(3)	2,46(3)	3,2860(18)	163(2)	$-x+1/2, -y+1/2, -z$
N4B–H4C...Cl2	0,84(2)	2,41(2)	3,2093(16)	160(2)	
N4B–H4D...Cl2	0,81(3)	2,53(2)	3,2723(16)	152(2)	$-x, -y+1, -z$



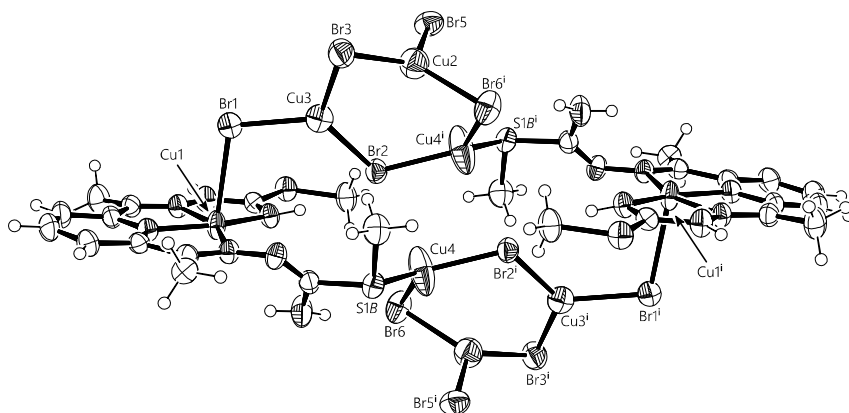
Slika 4—17. Formiranje lanaca prilikom vodoničnog vezivanja u $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{Py})\text{Cl}_2]$ (**16**). Simetrijska operacija $i=1/2-x, 1/2-y, -z$

Kompleks **17** se po strukturi izdvaja od prethodna tri. Naime, asimetrična jedinica ovog jedinjenja je izgrađena od jednog jona $\text{Cu}(\text{II})$ i tri jona $\text{Cu}(\text{I})$ koji se nalaze u različitim koordinacionim okruženjima (slika 4—18). Kristalografski centar simetrije povezuje dve strukturne jedinice u dimernu oktanuklearnu strukturu.

Atom bakra(II) se nalazi u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju koje čini tetradentatni asimetrično koordinovani H_2L^2 u osnovi piramide, dok apikalnu poziciju zauzima mostovni bromidni jon. Ostala tri jona bakra(I) se nalaze u trigonalno-planarnom okruženju bromidnih jona, izuzev atoma Cu_4 kod koga koordinacioni poliedar ne čine tri već dva bromidna jona i atom sumpora H_2L^2 .



a)



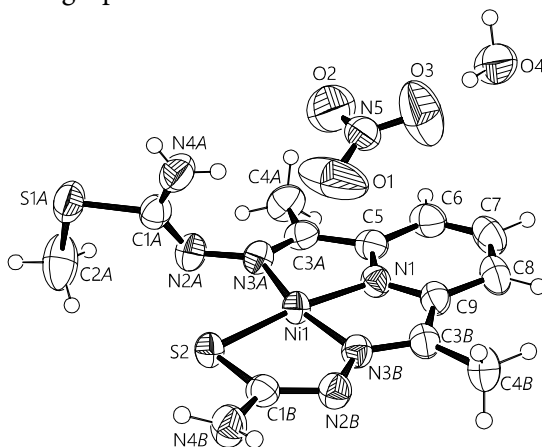
b)

Slika 4—18. (a) Struktura asimetričnog dela $[\text{Cu}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^2)_2\text{Cu}_6(\mu\text{-Br}_8)\text{Br}_2]$ (17). (b) centrosimetrična dimerna struktura 17

Način koordinacije H_2L^2 u kompleksu 17 vrlo je interesantan zbog nekoliko činjenica. Ovaj ligand se koordinuje preko piridinskog atoma azota, dok se izotiosemikarbazidni krakovi koordinuju asimetrično. Jedan krak se koordinuje preko azometinskog i izotioamidnog atoma azota u imino-formi. Drugi krak se koordinuje preko azometinskog atoma azota za $\text{Cu}(\text{II})$, dok koordinacija izotioamidnog fragmenta, koji zauzima amino-formu, za ovaj atom izostaje. Međutim, atom sumpora iz ovog fragmenta se koordinuje za $\text{Cu}(\text{I})$, što je za sada jedini primer takvog ponašanja bis(izotiosemikarbazonskih) liganada.

Treba reći da je do sada strukturnom analizom nedvosmisleno utvrđena koordinacija alkilovanog atoma sumpora izotioamidne grupe jedino u pet kompleksa derivata *S*-alkilizotiosemikarbazona salicilaldehida sa paladijumom(II) [166, 167]. Samim tim koordinaciona hemija H_2L^2 se u kompleksu **17** razlikuje od one nađene u kompleksima **14–16**.

Kompleks $[Ni(HL^3)]NO_3 \cdot H_2O$ (**18**) predstavlja, prema našem znanju, jedini do sada sintetisan kompleks sa mešovitim tiosemikarbazonom-*S*-metilizotiosemikarbazonom kao ligandom. Molekulska struktura kompleksa je data na slici 4—19, dok su odabrani geometrijski parametri dati u tabeli 4—9. Koordinaciono okruženje nikla(II) je kvadratno-planarno, ostvareno tetradentatnom N_3S koordinacijom liganda. Donorni atomi, kao i centralni atom, leže praktično idealno u ravni. Tetradentatna koordinacija liganda je ostvarena preko piridinskog i azometinskog atoma azota i atoma sumpora tiosemikarbazidnog kraka, dok se izotiosemikarbazidni fragment koordinuje samo preko azometinskog atoma azota. Ovaj način koordinacije, u kom se tiosemikarbazidni fragment koordinuje na uobičajen način, a kod izotiosemikarbazidnog izostaje koordinacija izotioamidnog atoma azota (kao što je to već opisano kod kompleksa **8** i **13**), može se objasniti uticajem prirode centralnog atoma, kao i različite elektron-donorske sposobnosti atoma azota i sumpora. Naime, dobro je poznato da nikal(II) preferentno gradi kvadratno-planarne ili oktaedarske komplekse, što uzimajući u obzir rigidnost ligandnog sistema objašnjava kvadratno-planarnu strukturu. Dalje, jasno je da su donorske sposobnosti atoma sumpora veće u poređenju sa atomom azota, što objašnjava izostanak koordinacije izotioamidne grupe.



Slika 4—19. Molekulska struktura kompleksa $[Ni(HL^3)]NO_3 \cdot H_2O$ (**18**)

Ako analiziramo rastojanja metal—ligator, i u slučaju ovog kompleksa se uočava prethodno opisani trend da najkraću vezu gradi piridinski atom azota, a nešto duže azometinski atomi azota. Međutim, interesantno je primetiti da azometinski atomi azota grade veze značajno različite dužine, pri čemu je duža veza Ni1–N3A (1,9196(18) Å) u poređenju sa Ni1–N3B vezom (1,8593(17) Å). Dužina Ni1–N3B veze odgovara vrednostima nađenim u mnogim kvadratno-planarnim kompleksima Ni(II) sa tiosemikarbazonkim ligandima [168, 169, 170], dok je dužina Ni1–N3A veze nešto manja nego što je nađeno u već opisanom kompleksu [Ni(HL¹)₂(NCS)₂] (**8**) kod kog izotiosemikarbazidni ostatak ima isti način koordinacije (2,134(4) i 2,107(4) Å).

Treba pomenuti da se ligand koordinuje u monoanjonskoj formi koja nastaje deprotonacijom tiosemikarbazidnog fragmenta. Ovo za posledicu ima skraćenje N–C veze i produženje C–S veze, odnosno nastajanje tiol forme liganda. U isto vreme, izotiosemikarbazidni fragment ostaje neutralan i zauzima amino-formu, karakterističnu za slobodne ligande, ponašajući se pri tom isto kao i u kompleksima nikla(II) i bakra(II) (**8**, odnosno **13**). Dakle, može se zaključiti da tiosemikarbazidni fragment pokazuje jaču sklonost ka deprotonaciji od izotiosemikarbazidnog.

Pomenimo da nekoordinovani nitratni jon ipak pokazuje znatnu usmerenost prema centralnom atomu, što se očituje u Ni1–O1 rastojanju od 2,928(3) Å i S2–Ni1–O1 uglom od 102,87(5)°. Iako je ovo rastojanje dosta dugačko da bi se smatralo pravom koordinacionom vezom, ne može se odbaciti mogućnost da kovalentne interakcije ima, pa bi koordinacioni broj Ni(II) u tom slučaju bio 5. To bi značilo da se Ni(II) nalazi u veoma aksijalno izduženoj kvadratno-piramidalnoj koordinaciji (4+1).

Tabela 4—9. Odabrani geometrijski parametri (Å, °) kompleksa **18**

Ni1–N1	1,8219(17)	N1–Ni1–N3B	83,01(8)
Ni1–N3A	1,9196(18)	N1–Ni1–N3A	82,11(8)
Ni1–N3B	1,8593(17)	N3B–Ni1–N3A	165,12(8)
Ni1–S2	2,1475(6)	N1–Ni1–S2	170,78(6)
C3A–N3A	1,305(3)	N3B–Ni1–S2	87,83(5)
C3B–N3B	1,308(3)	N3A–Ni1–S2	107,06(6)
N3A–N2A	1,400(3)	C3A–N3A–N2A	117,54(18)
N3B–N2B	1,376(2)	C3B–N3B–N2B	119,72(18)
C1A–N2A	1,291(3)	N3A–N2A–C1A	113,93(19)
C1B–N2B	1,328(3)	N3B–N2B–C1B	110,12(17)
C1A–N4A	1,337(4)	N2A–C1A–N4A	127,4(2)
C1B–N4B	1,332(3)	N2B–C1B–N4B	118,5(2)
C1A–S1	1,763(2)	N2A–C1A–S1	118,55(18)
C1B–S2	1,753(2)	N2B–C1B–S2	123,99(16)

Analiza kristalnog pakovanja otkriva da pored jonske interakcije važnu ulogu igra i mreža vodoničnih veza koja se ostvaruje između sve tri gradivne jedinice: kompleksnog katjona, nitratnog anjona i molekula vode.

* * *

Na kraju, pomenimo da za razliku od kompleksa Mn(II) i Fe(III) sa bis(*S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina ([Fe(HL²)(N₃)₂] [85], [Mn(H₂L²)(NCS)MeOH]NCS [84]) koji imaju pentagonalno-bipiramidalnu geometriju, nijedan od kompleksa sa ovim ligandom dobijen u ovoj tezi nema takvu geometriju, odnosno ni u jednom od njih nije ostvarena pentadentatna koordinacija liganda. Ovakvo ponašanje se može objasniti različitom elektronskom konfiguracijom centralnih metalnih jona [171].

Naime, simetrična raspodela elektronske gustine u d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ i d_z^2 orbitalama niskospinskih d^5 sistema (joni Mn(II) i Fe(III)) stabilizuje pentagonalno-bipiramidalnu geometriju u prisustvu planarnih pentadentatnih liganda, posebno ako su ligandi nenarušene simetrije (u neutralnoj formi)). Sa druge strane, Ni(II) i Cu(II) (d^8 , odnosno d^9 sistemi) sa nesimetričnom raspodelom valentnih elektrona u pomenutim orbitalama retko daju stabilne pentagonalno-bipiramidalne komplekse, već najčešće komplekse sa međusobno ortogonalnim metal—ligand vezama, kao što su oktaedarski, kvadratno-piramidalni ili kvadratno-planarni [171].

4.3. Uporedna analiza koordinacionih veza tiosemi- i izotiosemikarbazona 2-acetil- i 2,6-diacetilpiridina

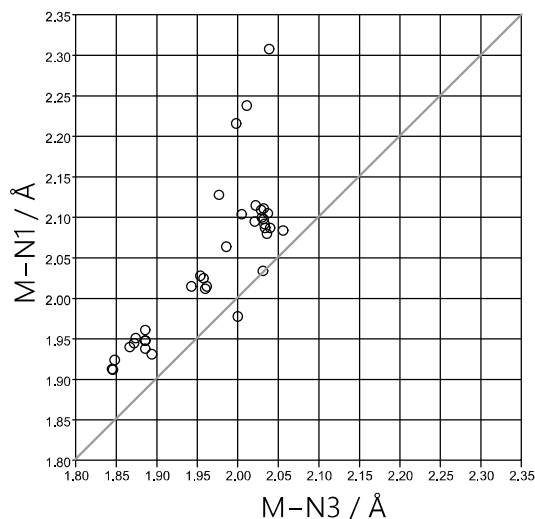
U cilju poređenja donorskih sposobnosti piridinskih i azometinskih atoma azota koji su zajednički za tio- i izotiosemikarbazone 2-acetil- i 2,6-diacetilpiridina, izvršena je geometrijska analiza kompleksa deponovanih u Kembričkoj banci podataka.

Rezultati geometrijske analize kompleksa Co(III), Ni(II) i Cu(II) sa tiosemikarbazonom 2-acetilpiridina su prikazani u tabeli 4—10.

Kao što je i očekivano, najduže veze u koordinacionoj sferi gradi atom sumpora, koji ima i najveći kovalentni radijus među donornim atomima. Dalje,

praktično u svim kompleksima azometinski atom azota gradi kraću vezu sa metalom u odnosu na piridinski atom⁵, što je jasno uočljivo na korelacionom dijagramu (slika 4—20). Ako ove vrednosti uporedimo sa geometrijskim parametrima kompleksa Cu(II) sa *S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina (kompleksi 9–13) uočavamo da postoji isti trend, tj. da i u ovim kompleksima azometinski atom azota gradi kraću vezu sa metalom u odnosu na piridinski atom azota. Dakle, sistematskim ispitivanjem kompleksa Co(III), Ni(II) i Cu(II) sa tiosemikarbazonom 2-acetilpiridina može se potvrditi u literaturi često sretna [55, 56], ali nikad eksplicitno dokazana tvrdnja, da u kompleksima ovog liganda azometinski atom azota gradi kraću vezu sa metalom u odnosu na piridinski atom. Ovakvo ponašanje je objašnjeno jačim donorskim sposobnostima azometinske grupe [55, 56].

Prema očekivanju, geometrijska analiza je na primerima kompleksa Cu(II) sa tiosemikarbazonima 2-acetilpiridina ukazala na uticaj koordinacionog broja metala na dužine metal—ligand veza. Naime, sa povećanjem koordinacionog broja sistematski rastu dužine metal—ligand veza, što se može objasniti činjenicom da se akceptorske sposobnosti metala troše na veći broj donornih atoma, pa su odgovarajuće veze zbog toga duže.



Slika 4—20. Korelacija između dužine M–N1 i M–N3 veza

⁵ Jedini izuzetak je struktura HEDSAK i ukoliko se ona detaljnije analizira, ne nalazi se nijedan valjani razlog za ovo odstupanje. Moguće je da je ovo posledica dosta nepreciznih geometrijskih parametara (srednja vrednost standardne nesigurnosti dužine C–C veze je 0,025 Å, *R*-faktor iznosi 0,085).

Tabela 4—10. Geometrijski parametri kompleksa Co(III), Ni(II) i Cu(II) sa ti-osemikarbazonom 2-acetilpiridina (Å, °)

Refkod	Metal	KB	C1-N2	N2-N3	N3-C2	C2-S1	N3-C2-S1	M-N1	M-N2	M-S1	N1-M-S1	N1-M-N2	N1-M-S1
HENKEQ	Co	6	1,30	1,38	1,33	1,71	126	1,93	1,89	2,21	168	81	87
HENKEQ	Co	6	1,30	1,40	1,34	1,72	125	1,94	1,87	2,21	169	82	87
WIKCID	Co	6	1,29	1,38	1,30	1,73	125	1,95	1,87	2,23	168	82	86
WIKCID	Co	6	1,30	1,38	1,31	1,74	125	1,95	1,87	2,23	169	83	86
WIKDEA	Co	6	1,31	1,38	1,32	1,73	124	1,95	1,89	2,22	168	83	86
WIKDEA	Co	6	1,31	1,38	1,32	1,73	124	1,95	1,89	2,22	168	83	86
WIKDEA	Co	6	1,31	1,38	1,32	1,73	124	1,95	1,89	2,22	168	83	86
WIKDEA	Co	6	1,30	1,37	1,31	1,75	125	1,96	1,89	2,22	168	82	87
UWEMEP	Cu	6	1,30	1,35	1,33	1,71	125	2,22	2,00	2,38	157	77	82
UWEMEP	Cu	6	1,31	1,36	1,32	1,72	126	2,24	2,01	2,49	151	76	80
UWEMEP	Cu	6	1,30	1,37	1,32	1,71	126	2,13	1,98	2,32	159	78	83
UWEMEP	Cu	6	1,29	1,37	1,33	1,71	127	2,31	2,04	2,52	152	75	80
NEMCIR	Cu	5	1,30	1,37	1,33	1,75	124	2,06	1,99	2,27	161	79	83
HEDSAK	Cu	4	1,27	1,40	1,31	1,71	126	1,98	2,00	2,23	162	80	84
NIJXOT	Cu	4	1,29	1,37	1,33	1,74	124	2,03	1,95	2,24	164	80	85
UWEMAL	Cu	4	1,30	1,36	1,33	1,75	125	2,02	1,94	2,25	166	81	85
VIJROW	Cu	4	1,30	1,38	1,31	1,75	125	2,01	1,96	2,25	165	81	84
WEWSAS	Cu	4	1,28	1,37	1,30	1,76	126	2,02	1,96	2,24	165	81	85
YUNRII	Cu	4	1,29	1,36	1,33	1,75	125	2,03	1,96	2,24	165	81	85
CAGCET	Ni	6	1,31	1,35	1,34	1,71	124	2,03	2,03	2,37	159	78	81
CAGCET	Ni	6	1,29	1,38	1,34	1,68	128	2,10	2,03	2,40	158	77	81
CAGCIX	Ni	6	1,30	1,37	1,33	1,72	127	2,12	2,02	2,40	159	78	81
CAGCIX	Ni	6	1,29	1,37	1,33	1,73	128	2,10	2,03	2,42	160	78	81
CAGCOD	Ni	6	1,30	1,36	1,34	1,71	123	2,09	2,03	2,45	159	78	81
CAGCOD	Ni	6	1,29	1,38	1,36	1,69	123	2,08	2,04	2,40	159	77	83
CAGCOD	Ni	6	1,30	1,38	1,33	1,70	123	2,10	2,02	2,40	159	77	82
CAGCOD	Ni	6	1,28	1,37	1,36	1,69	123	2,09	2,04	2,44	159	77	82
DUWZUR	Ni	6	1,31	1,38	1,33	1,73	128	2,11	2,03	2,42	159	78	81
DUWZUR	Ni	6	1,31	1,37	1,34	1,72	127	2,09	2,03	2,41	160	78	81
ILUDUP	Ni	6	1,30	1,35	1,35	1,70	128	2,11	2,04	2,40	159	78	82
ILUDUP	Ni	6	1,29	1,38	1,33	1,73	127	2,11	2,03	2,40	159	78	81
OHUHII	Ni	6	1,26	1,38	1,36	1,70	121	2,08	2,06	2,40	158	76	82
OHUHII	Ni	6	1,27	1,38	1,35	1,69	121	2,10	2,01	2,40	159	78	82
WIKCUP	Ni	6	1,31	1,36	1,32	1,74	123	1,94	1,89	2,21	168	83	86
JAWNEA	Ni	4	1,30	1,37	1,32	1,76	122	1,91	1,85	2,14	171	84	87
MILBOY	Ni	4	1,30	1,38	1,31	1,76	122	1,92	1,85	2,15	171	84	87
RIRMIO	Ni	4	1,31	1,36	1,32	1,76	122	1,91	1,85	2,15	171	84	87

Sa druge strane, ispitivanje iste korelacije kod pentagonalno-bipiramidalnih kompleksa bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina (ovog puta sa svim metalima) pokazuje da je po sredi obrnuti trend nego kod pomenutih kompleksa sa tiosemikarbazonom 2-acetilpiridina. Naime, na slikama 4—21a i 4—21b jasno se uočava da je piridinski atom azota taj koji gradi kraće metal—ligand veze u poređenju sa azometinskim atomom azota. Očigledno je da se ovo ne uklapa u pretpostavku da je azometinski atom azota bolji donor u odnosu na piridinski.

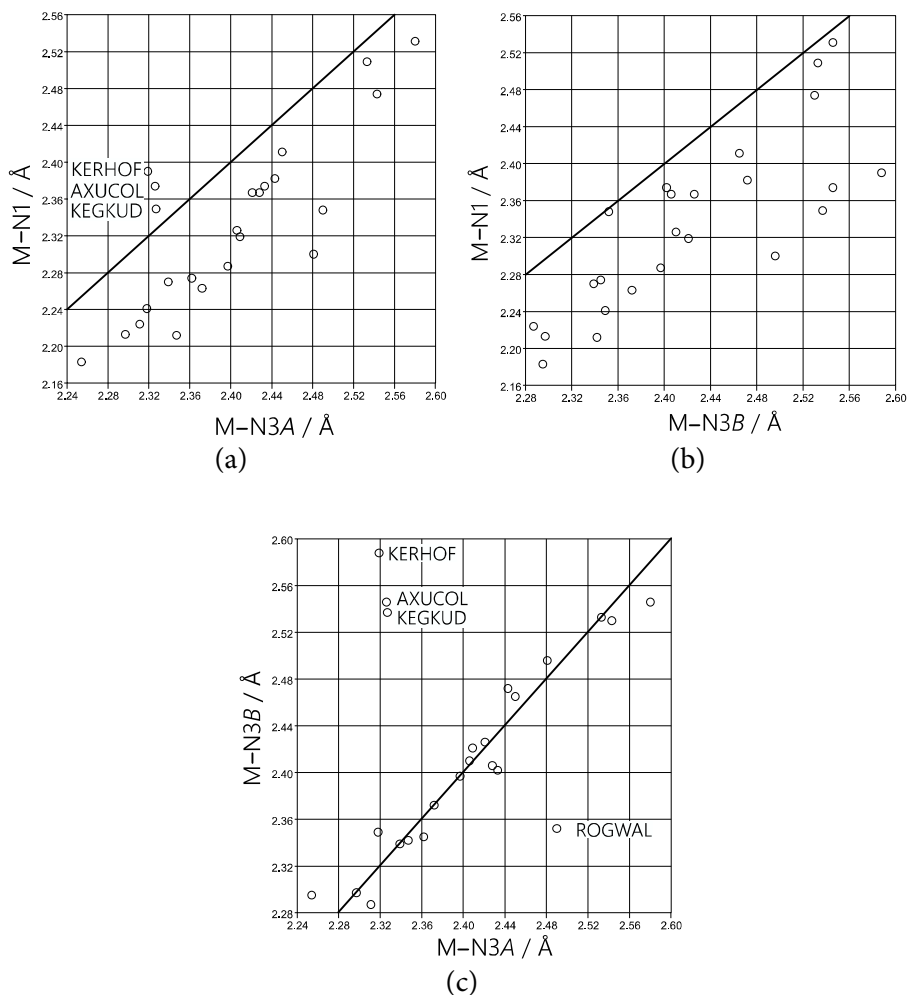
Dalje, dijagram na slici 4—21c pokazuje da su veze M—N3A i M—N3B u ovim kompleksima ekvivalentne dužine. Na dijagramu na slici 4—21c se uočavaju četiri izuzetka (ROGWAL, KEGKUD, AXUCOL i KERHOF) kod kojih se javljaju ekstremne razlike u dužinama M—N3A i M—N3B veza. Treba pomenuti da su sva četiri kompleksi kalaja i da u prva tri (ROGWAL, KEGKUD, AXUCOL) dva tiosemikarbazidna kraka nisu ekvivalentna, već je jedan od njih u neutralnoj formi, dok je drugi deprotonovan. U ta tri slučaja kraću vezu gradi atom azota iz deprotonovanog kraka, što je u saglasnosti sa povećanom elektronskom gustinom koja je delokalizovana kroz deprotonovani tiosemikarbazidni fragment.

Ova tri kompleksa predstavljaju i izuzetke od pravila na slici 4—21a, odnosno kod njih azometinski atom azota jednog tiosemikarbazidnog kraka ipak gradi kraću vezu u odnosu na piridinski atom azota, ali se to ponovo može objasniti deprotonacijom i povećanjem elektronske gustine u tiosemikarbazidnom fragmentu, koji postaje bolji donor.

Za odstupanje kompleksa KERHOF, kod kog su oba tiosemikarbazidna kraka deprotonovana, od ekvivalentnosti M—N3A i M—N3B veza nemamo objašnjenje niti su ga autori ponudili [172].

Kod kompleksa Cu(II) sa bis(*S*-metilizotiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina koji su opisani u ovoj tezi (14—17) nađen je isti trend, odnosno da piridinski atom azota gradi kraće metal—ligand veze u poređenju sa azometinskim atomom azota. Međutim, ukoliko se analiza proširi i na komplekse Ni(II), Fe(III) i Mn(III) uključujući i Ni(II) kompleks sa sličnim bis(*S*-metilizotiosemikarbazonom) 2,6-diformilpiridina (tabela 4—11) uočava se da dolazi do odstupanja od ovog pravila.

Kod kompleksa $[\text{Fe}(\text{HL}^2)(\text{N}_3)_2]$ [85] razlike između dužine Fe—N1 i jedne Fe—N3 veze praktično i nema, dok je druga Fe—N3 veza znatno duža, što je i očekivano imajući u vidu da ovaj atom azota pripada neutralnom izotiosemikarbazidnom kraku. Kod $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{NCS})\text{MeOH}]\text{NCS}$ [84] ne uočavaju se značajne razlike u dužinama Mn—N veza.



Slika 4—21. Korelacija između odabranih geometrijskih parametara pentagonalno-bipiramidalnih kompleksa bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina.

Sa druge strane, kod kvadratno-planarnih kompleksa $[\text{Ni}(\text{HL}^2)]\text{I}$ [86] i $[\text{Ni}(\text{HL}^2)]\text{II}$ [87] kraću vezu gradi azometinski atom azota, ali se to može objasniti već pomenutom neobičnom asimetričnom koordinacijom jednog kraka izotiosemikarbazidnog liganda, koja za posledicu ima formiranje šestočlanog helatnog prstena.

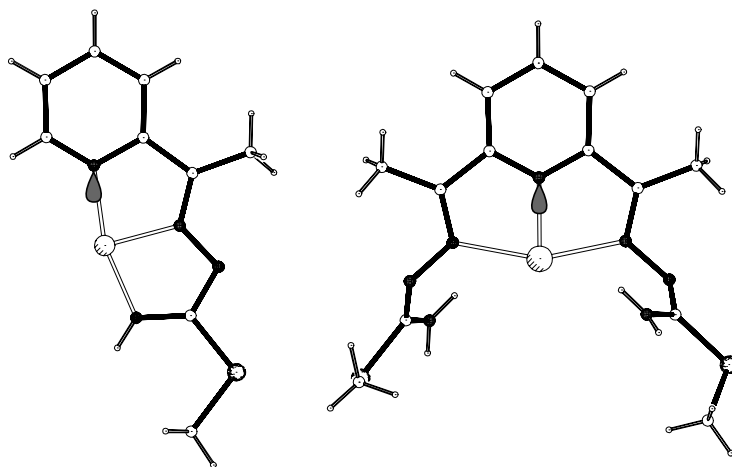
Pažljivom analizom geometrije kompleksa tio- i izotiosemikarbazona 2-acetil- i 2,6-diacetilpiridina, uočava se da u onim slučajevima u kojima slobodni elektronski par piridinskog atoma azota nije direktno usmeren ka cen-

tralnom atomu, isti atom gradi dužu vezu sa atomom metala u odnosu na azometinski. Ovo je slučaj sa kompleksima sa tio- i *S*-metilizotiosemikarbazonima 2-acetilpiridina (slika 4—22). U slučaju kompleksa tio- i *S*-metilizotiosemikarbazona 2,6-diacetilpiridina slobodni elektronski par piridinskog atoma azota je direktno usmeren ka centralnom atomu, pa isti atom gradi dužu vezu sa atomom metala u odnosu na azometinski (slika 4—22).

Kao posledica navedenih argumenata, nameće se zaključak da na dužinu metal—ligand veza u kompleksima tio- i izotiosemikarbazona 2-acetil- i 2,6-diacetilpiridina značajno utiču geometrijski faktori koji su posledica načina koordinacije liganda. Ukratko, ukoliko se ovi ligandi koordinuju tako da nastaje sistem od dva fuzionisana metalocikla, najkraću vezu po pravilu gradi centralni donorni atom (zajednički za oba metalocikla).

Tabela 4—11. Dužine odabranih metal—ligand veza (Å) u kompleksima H_2L^2 i $H_2L^{2'}$

	M–N1	M–N3A	M–N3B
[Ni(HL ²)]I [86]	1,88	1,84	—
[Ni(HL ^{2'})]I [87]	1,88	1,84	—
[Fe(HL ²)(N ₃) ₂] [85]	2,23	2,22	2,27
[Mn(H ₂ L ²)(NCS)MeOH]NCS [84]	2,35	2,34	2,35



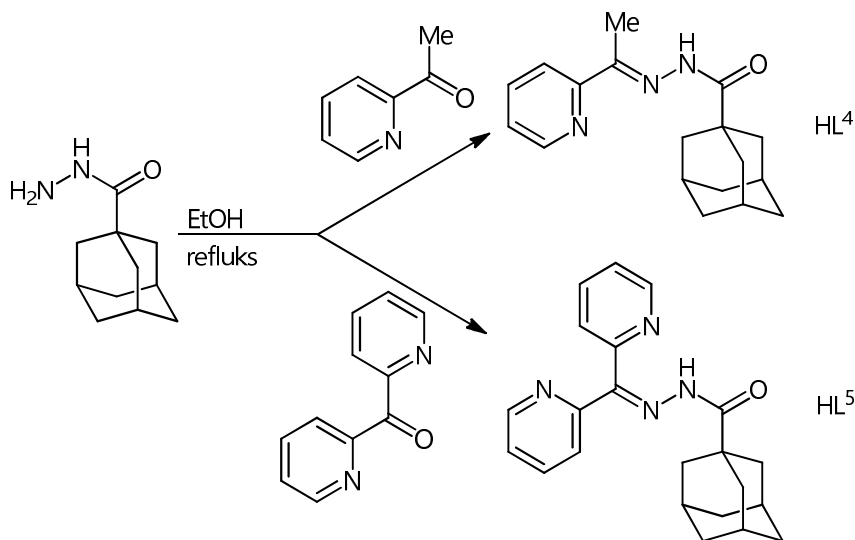
Slika 4—22. Različiti stepen usmerenosti slobodnog elektronskog para piridinskog atoma azota u kompleksima sa izotiosemikarbazonima 2-acetil- i 2,6-diacetilpiridina

4.4. Kompleksi sa 1-adamantoilhidrazonima 2-acetilpiridina i di(2-piridil)-ketona

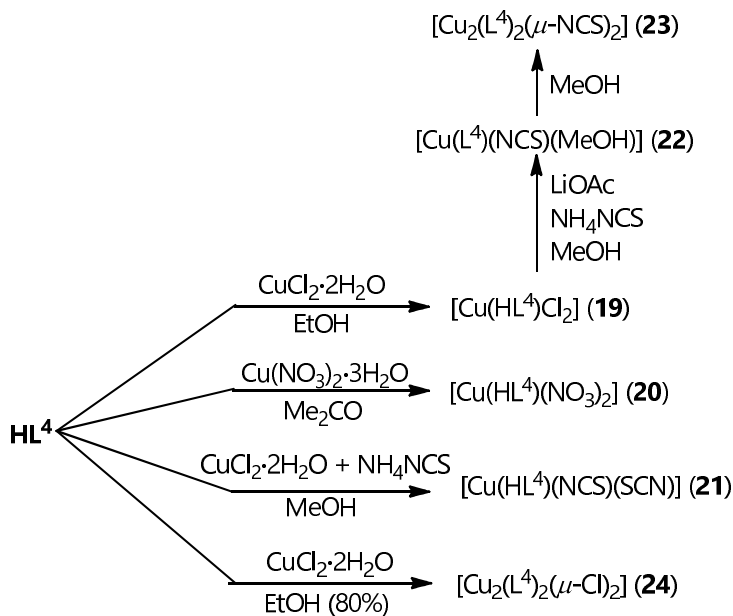
4.4.1. Sinteze i neke fizičko-hemijske karakteristike

Ligandi 1-adamantoilhidrazon 2-acetilpiridina (HL^4) i 1-adamantoilhidrazon di(2-piridil)-ketona (HL^5) su sintetisani kondenzacionom reakcijom adamantan-1-karbohidrazida sa 2-acetilpiridinom, odnosno di(2-piridil)-ketonom u etanolnim rastvorima (šema 4—8). Dobijeni ligandi su izdvojeni u obliku belih mikrokristala. Dobro su rastvorni u većini uobičajenih organskih rastvarača.

Sa ligandom HL^4 sintetisani su kompleksi $Cu(II)$ u reakcionim uslovima prikazanim na šemi 4—9. Naime, u reakcijama hloridne i nitratne soli bakra(II) sa HL^4 dobijaju se mononuklearni kompleksi sa neutralnom formom liganda opšte formule $[Cu(HL^4)X_2]$ ($X = Cl$ u **19**, $X = NO_3$ u **20**). Formule ovih kompleksa su izvedene na osnovu rezultata mikroanalize, kao i konduktometrijskih i spektroskopskih podataka. Osim toga, u reakciji $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ sa HL^4 u prisustvu NH_4NCS dobijen je kompleks istog tipa $[Cu(HL^4)(NCS)(SCN)]$ (**21**) čija je koordinaciona formula utvrđena strukturnom analizom. Dejstvom $LiOAc \cdot 2H_2O$ na kompleks $[Cu(HL^4)Cl_2]$ (**19**) u prisustvu NH_4NCS izolovan je



Šema 4—8. Sinteza liganda 1-adamantoilhidrazona 2-acetilpiridina (HL^4) i 1-adamantoilhidrazona di(2-piridil)-ketona (HL^5)

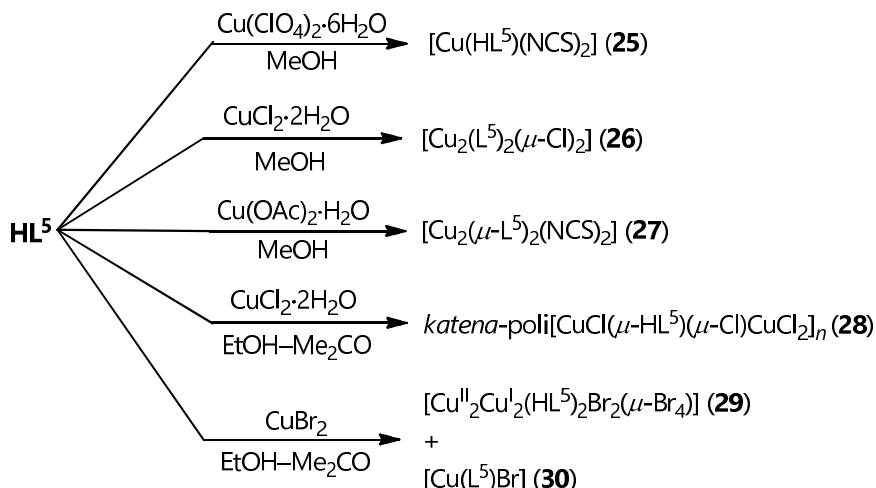


Šema 4—9. Sinteze kompleksa sa 1-adamantoilhidrazonom 2-acetilpiridina (HL^4)

još jedan mononuklearni kompleks $[\text{Cu}(\text{L}^4)(\text{NCS})(\text{MeOH})]$ (**22**), ali sa monoanjonskom formom liganda. Struktura ovog kompleksa je takođe utvrđena rendgenskom kristalografijom.

Osim navedenih mononuklearnih kompleksa, sa HL^4 dobijena su i dva dinuklearna kompleksa, i to oba sa monoanjonskom formom liganda. Prekristalizacijom kompleksa $[\text{Cu}(\text{L}^4)(\text{NCS})(\text{MeOH})]$ (**22**) iz MeOH dobijen je dinuklearni kompleks $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\mu\text{-NCS})_2]$ (**23**). Takođe dinuklearni kompleks formule $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**24**), sa monoanjonskom formom liganda, dobijen je reakcijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i HL^4 u 80 % EtOH. Kako je strukturalna analiza pokazala (*vide infra*) mostovnu ulogu u ovim kompleksima imaju kiselinasti ostaci.

Pošto HL^5 sadrži jedan dodatni potencijalni donorski atom azota u odnosu na HL^4 , ne iznenađuje što njegovom koordinacionom hemijom u kompleksima bakra dominiraju dimerni i polinuklearni kompleksi. Na šemi 4—10 prikazani su sintetski putevi dobijanja kompleksa ovog liganda sa bakrom. Treba reći da su koordinacione formule ovih kompleksa (osim **32**) utvrđene strukturalnom analizom. Od mononuklearnih kompleksa, ni jedan ne odgovara onim koji su dobijeni sa HL^4 . Tako se u kompleksu $[\text{Cu}(\text{HL}^5)(\text{NCS})_2]$ (**25**) oba



Šema 4—10. Sinteze kompleksa sa 1-adamantoilhidrazonom di(2-piridil)-ketona (HL^5)

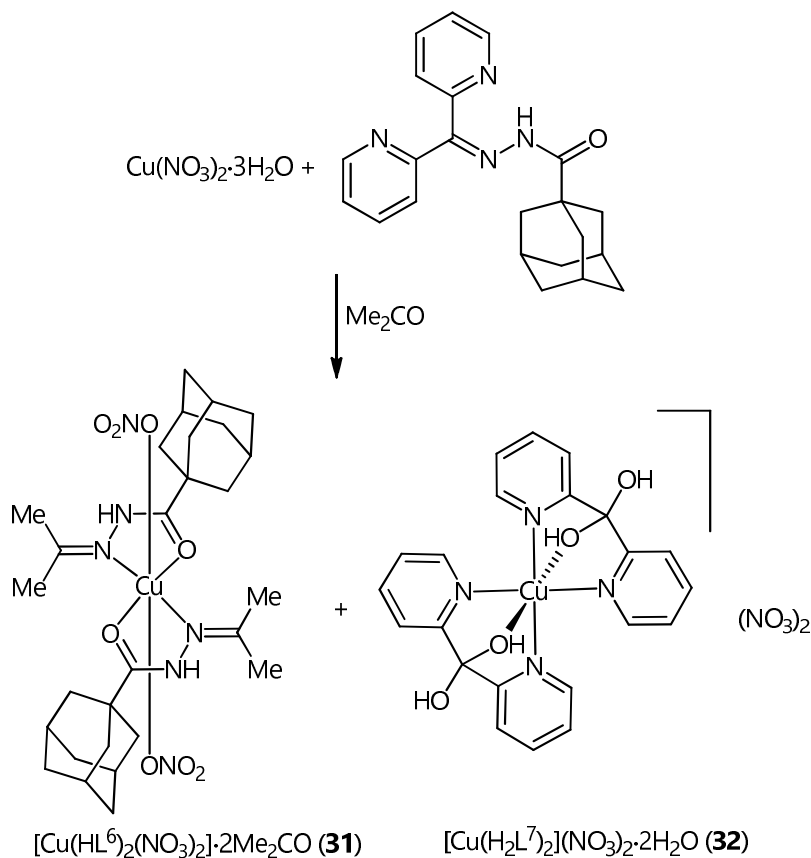
NCS^- -jona koordinuju preko atoma azota, za razliku od kompleksa $[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{NCS})(\text{SCN})]$ (**21**) kod kog su dva NCS^- -jona različito koordinovana.

Razlika u hemijskim osobinama ova dva liganda se ogleda i u građenju hlorido-kompleksa, jer sa HL^5 nije izolovan mononuklearni kompleks, već dinuklearni sa mostovnim hloridnim jonima formule $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**26**), analogan kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**24**), kao i polimerni kompleks *katena-poli* $[\text{CuCl}(\mu\text{-HL}^5)(\mu\text{-Cl})_2\text{CuCl}_2]_n$ (**28**).

Sa HL^5 je takođe izolovan dinuklearni tiocijanato-kompleks $[\text{Cu}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{NCS})_2]$ (**27**), ali njegova struktura nije analogna strukturi kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\mu\text{-NCS})_2]$ (**23**), već u ovom slučaju mostovnu ulogu ima HL^5 preko dodatnog piridinskog atoma azota.

Na kraju, reakcijom HL^5 sa CuBr_2 izolovana su dva proizvoda, valentno mešoviti Cu(I)Cu(II) tetranuklearni kompleks $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{HL}^5)_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br}_4)]$ (**29**), kao i mononuklearni kompleks $[\text{Cu}(\text{L}^5)\text{Br}]$ (**30**), čija je formula izvedena iz rezultata elementalne analize i spektroskopskih podataka.

Za razliku od svih navedenih reakcija, pri kojima osim deprotonacije ne dolazi do promene prirode liganda HL^5 , njegova reakcija sa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u rastvoru Me_2CO ima za posledicu hidrolitički raspad liganda na adamantan-1-karbohidrazid i di(2-piridil)-keton i nastajanje kompleksa **31** i **32** (šema 4—11).



Šema 4—11. Reakcija $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sa HL^5 u Me_2CO

Kako se iz navedene šeme vidi, hidrolizom HL^5 nastali hidrazid reaguje sa acetonom dajući bidentatni *NO* 1-adamantolhidrazon acetona (HL^6) koji sa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ daje kompleks $[\text{Cu}(\text{HL}^6)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (**31**). Sa druge strane, oslobođeni di(2-piridil)-keton reaguje sa vodom pri čemu nastaje njegova *gem*-diol forma, tj. tridentatni *NON* di(piridin-2-il)metandiol (H_2L^7) koji sa $\text{Cu}(\text{II})$ daje kompleks $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^7)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**32**). Treba reći da je kompleks istog sastava ranije dobijen u reakciji metanolnog rastvora 1,1,2,2-tetra(2-piridil)-etan-2-ola i bakar(II) nitrata [173].

Svi izolovani kompleksi su kristalne supstance, stabilne na sobnoj temperaturi, izuzev kompleksa **31** koji gubi kristalni aceton. Rastvorljivi su u polar-nim organskim rastvaračima (DMF, DMSO, alkoholi). Rastvori dinuklearnih kompleksa u DMF i DMSO imaju povišene vrednosti molarnih provodljivosti,

što ukazuje na njihovu relativnu nestabilnost. Dalje, mononuklearni kompleksi takođe imaju povišene vrednosti molarne provodljivosti, što znači da dolazi do delimične zamene hloridnih, odnosno potpune zamene tiocijanatnih jona molekulima rastvarača.

4.4.2. Spektralne karakteristike

^1H NMR spektri liganda HL^4 , snimljeni u rastvoru CDCl_3 nakon 24 h, pokazali su duplirane signale za metilne, piridinske i amidne protone u odnosu 1:1. Ovo ukazuje da u rastvoru postoje dve forme liganda, koje odgovaraju amidnim *Z* i *E* izomerima. Nasuprot tome, u slučaju liganda HL^5 postoje značajne razlike u intenzitetima pikova koji odgovaraju *Z* i *E* izomerima.

U IR spektrima kompleksa koji sadrže neutralnu formu liganada, javlja se negativno pomeranje (oko 85 cm^{-1}) traka koja odgovaraju $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibracijama, koje se u spektrima liganada HL^4 i HL^5 javljaju na 1676 cm^{-1} , odnosno 1683 cm^{-1} , što ukazuje na koordinaciju keto kiseonika za atom metala [104] [174]. U spektrima kompleksa, koji sadrže anjonsku formu helatnog liganda javlja se traka na oko 1300 cm^{-1} koja odgovara $\nu(\text{C}-\text{O})$ vibraciji [175, 176]. Deprotonacija hidrazinskog atoma azota rezultuje nastajanjem azinske grupe $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$, a koja se u IR spektrima manifestuje kroz traku koja se javlja u opsegu $1613-1585\text{ cm}^{-1}$, kao i traku na oko 1480 cm^{-1} [176, 177].

Elektronski spektri liganada sadrže jednu kompleksnu (HL^4), odnosno dve dobro razložene trake (HL^5) na oko 350 nm. Ove trake se mogu pripisati $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazima piridil i hidrazonil fragmenata.

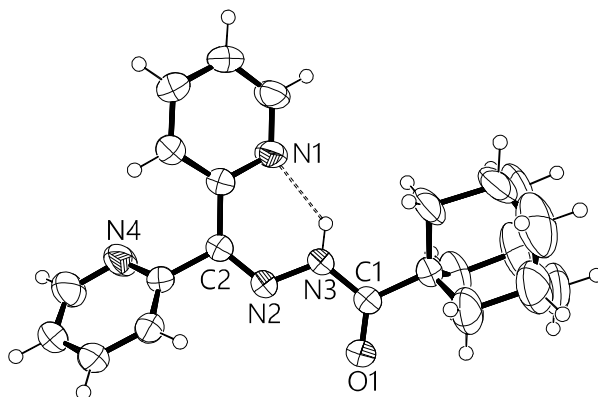
Elektronski spektri kompleksa se sastoje od tri izolovane trake. Visokoenergetske trake (283–290 nm) pripadaju intraligand prelazima. Ovaj deo spektra pokazuje značajne razlike u odnosu na spektre liganada, što se može objasniti koordinacijom sa metalom. Trake srednje energije (374–392 nm) pripadaju prelazima sa prenosom naelektrisanja, dok trake najniže energije (671–730 nm) pripadaju $d-d$ prelazima. Spektri kompleksa se međusobno dosta razlikuju u položaju i intenzitetu poslednjih traka, što je posledica kako različitog koordinacionog okruženja, tako i deformisanosti koordinacionih poliedara.

4.4.3. Kristalne i molekulske strukture

4.4.3.1. Struktura 1-adamantoilhidrazona di(2-piridil)-ketona (HL⁵)

Molekulska struktura liganda je prikazana na slici 4—23, dok su odabrani geometrijski parametri dati u tabeli 4—12. Kako se sa slike vidi, slobodni ligand zauzima različitu konformaciju od one koju ima u kompleksima. Naime, piridinski atom azota N1 se nalazi u *cis* položaju u odnosu na N3, a ovu konformaciju stabilizuje N3–H3...N1 vodonična veza (parametri: N3–H3 = 0,87(2) Å, H3...N4 = 2,01(2) Å, N3...N4 = 2,6896(19) Å, N3–H3...N4 = 134,8(16) Å). Sa druge strane, atom N4 drugog piridinskog fragmenta je u *trans* položaju u odnosu na N3. Treba reći i da dva piridinska prstena usled sternih smetnji nisu koplanarni, već međusobno zaklapaju diedarski ugao od 62,34(9)°. Sa druge strane, atomi N2 i O1 se nalaze u *cis* položaju, tj. u položaju koji imaju u kompleksima.

Važno je napomenuti da je adamantanski fragment neuređen i da je na slici prikazana samo glavna komponenta sa okupacionim brojem koji je utačnjen na 0,530(5). Dužine veza u slobodnom ligandu su uobičajene, tako da C1–O1 i C2–N2 rastojanja odgovaraju lokalizovanim dvostrukim vezama.



Slika 4—23. Molekulska struktura liganda HL⁵

Tabela 4—12. Odabrani geometrijski (Å, °) parametri HL⁵

O1–C1	1,2120(19)	C1–N3–N2	119,07(13)
N3–C1	1,364(2)	O1–C1–N3	122,04(14)
N3–N2	1,3663(17)		
N2–C2	1,2891(19)		

4.4.3.2. Opšte karakteristike struktura kompleksa

Kompleksi **21**, **22** i **25** imaju mononuklearne strukture, dok su kompleksi **23**, **24**, **26** i **27** centrosimetrične dinuklearne strukture, od kojih se **23**, **24** i **26** mogu prikazati opštom formulom $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\mu\text{-X})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}$). Zbog svoje uvećane nuklearnosti, kompleksi **28** i **29** će biti razmatrani posebno.

U mononuklearnim i dinuklearnim kompleksima se atomi bakra nalaze u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju. Ono je ostvareno tridentatnim N_2O organskim ligandom u bazalnoj ravni (u neutralnoj formi u kompleksima **21** i **25** i monoanjonskoj formi u ostalim kompleksima), dok četvrto mesto u bazalnoj ravni i peto (apikalno) mesto zauzimaju koligandi (izuzetak je jedino kompleks **27**, *vide infra*). Koordinacioni poliedri ovih kompleksa su deformisani u različitoj meri, što se može videti kroz vrednosti τ_5 parametara koji se nalaze u opsegu 0,02(1)–0,39(3) Å. Takođe, u svim kompleksima se javlja odstupanje atoma bakra od bazalne ravni prema apikalnom donoru u opsegu 0,1318(3)–0,3894(5) Å.

Karakteristično je za sve pomenute komplekse da se organski ligand koordinuje preko piridinskog (N1) i azometinskog atoma azota (N3), kao i karbonilnog atom kiseonika (O1), a izuzetak je jedino kompleks **27** (*vide infra*). Na taj način nastaju dva fuzionisana metalocikla, koji pokazuju znatan stepen planarnosti. Dužine metal–ligand veza su u uobičajenom opsegu za njihove graditelje [178], i kao što je i uobičajeno za kvadratno-piramidalne komplekse bakra(II), apikalne veze u koordinacionim poliedrima su najduže. U okviru dužina veza između atoma bakra i atoma donora organskog liganda mogu se uočiti određene zavisnosti. Naime, veze Cu1–N2 i Cu1–O1 su slične dužine (azometinski azot gradi nešto kraće veze), dok su veze koje gradi piridinski atom azota N1 najduže. Ovo ponašanje je u skladu sa trendom koji je uočen u mnogim kompleksima sa tridentatnim N_2O hidrazonima 2-acetilpiridina i di(2-piridil)-ketona (videti sekciju 4.3) [30, 179–185].

Izuzetak od ovog pravila su kompleksi **21** i **25** koji sadrže neutralnu formu liganda, kod kojih je Cu1–O1 veza najduža u koordinacionom poliedru.

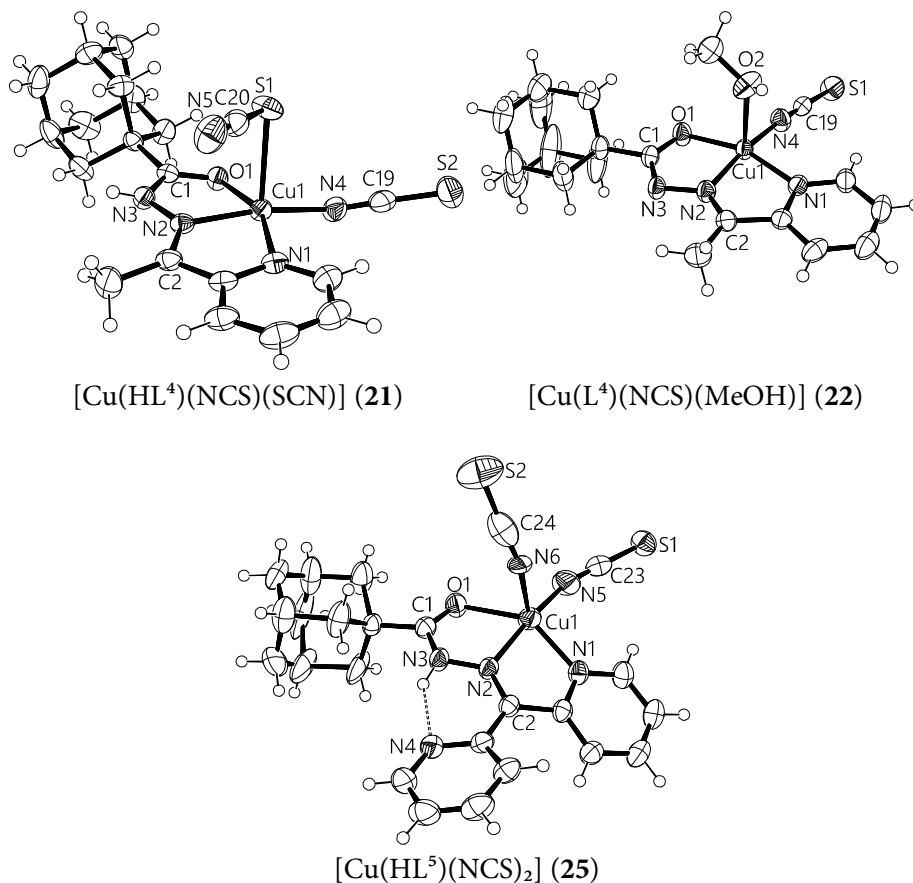
Ovo se može objasniti činjenicom da atom O1 monoanjonskog liganda usled negativne šarže postaje znatno bolji donor u odnosu na atom O1 neutralnog liganda. Bolje donorske sposobnosti monoanjonske forme liganda se manifestuju u značajnom skraćanju Cu1–O1 veze, dok ostale metal–ligand veze ne trpe uticaj. Osim toga, glavne strukturne razlike između neutralnih i monoanjonskih liganada su:

- značajno duža C1–O1 veza u kompleksima sa monoanjonskim liganadima (oko 1,28 Å) u poređenju sa dužinama koje su nađene u neutralnoj formi liganda (1,226(4) i 1,244(2) Å u kompleksima **21** i **25**);
- povećanje O1–C1–N3 ugla (oko 124°) u odnosu na 119,32(15)° i 120,3(3)° koliko je nađeno u kompleksima **21** i **25**;
- smanjenje O1–C1–N3 ugla (oko 107,5°) u odnosu na 113,64(14)° i 114,1(3)° u kompleksima **21** i **25**.

Ove strukturne razlike ukazuju na evidentnu delokalizaciju elektronske gustine kroz hidrazonski fragment, odnosno da u strukturi anjonskog liganda glavni doprinos ima enolni tautomer.

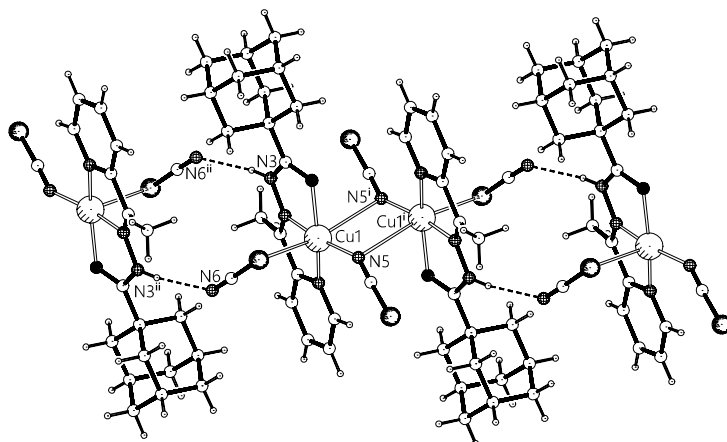
4.4.3.3. Mononuklearni kompleksi

Molekulske strukture mononuklearnih kompleksa su prikazane na slici 4–24, dok su odabrani geometrijski parametri dati u tabeli 4–13. Za razliku od kompleksa [Cu(HL⁵)(NCS)₂] (**25**) kod kog se i tiocijanatni joni u bazalnoj ravni i u apikalnom položaju koordinuju preko atoma azota, u kompleksu [Cu(HL⁴)(NCS)(SCN)] (**21**) postoje dva različito koordinovana NCS⁻-jona. Naime, tiocijanatni jon u bazalnoj ravni je koordinovan preko atoma azota, dok je drugi u apikalnoj poziciji koordinovan preko atoma sumpora. Ovo kompleks **21** svrstava u već pomenutu (sekcija 4.1.4.4., str. 86) klasu vrlo retkih mononuklearnih kompleksa bakra(II) opšte formule [CuL(NCS)(SCN)], gde L predstavlja tridentatni ligand [153, 186, 187]. Kao i u slučaju kompleksa **11**, i ovde se koordinacija apikalne NCS-grupe preko atoma sumpora može objasniti stabilizacijom pomoću intermolekulske vodonične veze N3–H3...N6ⁱ (simetrijska operacija (i): $-x+1, -y+1, -z$) koja nastaje između NH-grupe iz susjednog molekula i terminalnog atoma azota NCS-grupe u apikalnom položaju. Geometrijski parametri ove vodonične veze su: $D\cdots A = 2,854(2)$ Å; $D-H = 0,79(2)$ Å; $H\cdots A = 2,08(2)$ Å; $D-H\cdots A = 170(2)^\circ$.



Slika 4—24. Molekulske strukture mononuklearnih kompleksa

Dalje, ovaj kompleks se može smatrati i kvazi-dinuklearnim sa mostovnom ulogom tiocijanatnog jona, ukoliko se usvoji da između N5–Cu1ⁱ (simetrijska operacija (i): $-x+1/2, -y+1/2, -z$) postoji vezivna interakcija, jer se ova dva atoma nalaze na udaljenosti od 2,9471(17) Å. U tom slučaju, centralni atom bakra se nalazi u značajno aksijalno izduženom oktaedru (koordinacija 5+1), pri čemu pomenuta vodonična veza povezuje dimerne jedinice u supra-molekulske lance koji se prostiru u pravcu [110] (slika 4—25).



Slika 4—25. Kvazi-dinuklearna struktura kompleksa **21** i povezivanje dimernih jedinica u lance pomoću vodoničnih veza.

Simetrijske operacije: (i) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$.

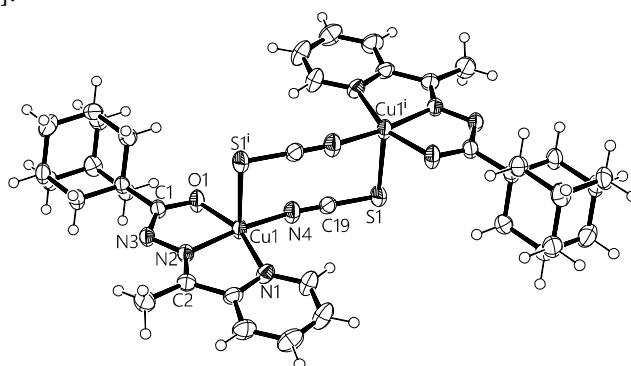
Tabela 4—13. Odabrani geometrijski parametri (Å, °) mononuklearnih kompleksa **21**, **22** i **25**.

	21	22	25
Cu1–O1	2,0538(12)	1,970(4)	2,221(2)
Cu1–N2	1,9425(14)	1,921(5)	1,955(3)
Cu1–N1	2,0258(14)	2,030(5)	2,018(3)
Cu1–N4	—	1,930(5)	—
Cu1–N5	1,9208(16)	—	1,909(3)
Cu1–N6	—	—	2,123(3)
Cu1–S1	2,5940(5)	—	—
Cu1–O2	—	2,327(6)	—
Cu1...Cu1 ⁱ	3,5759(4)	—	—
τ_5	0,24(2)	0,16(3)	0,39(3)
Cu1...BR*	0,1896(8)	0,1478(8)	0,3894(5)
C1–O1	1,244(2)	1,285(7)	1,226(4)
C1–N3	1,349(2)	1,314(7)	1,347(4)
N2–N3	1,371(2)	1,382(6)	1,355(3)
N2–C2	1,282(2)	1,286(7)	1,293(4)
O1–C1–N3	119,32(15)	125,4(5)	120,3(3)
C1–N3–N2	113,64(14)	107,5(5)	114,1(3)

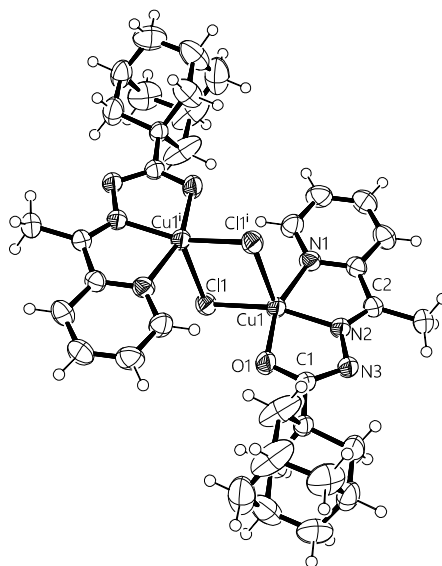
Simetrijska operacija (i) = $-x+1/2, -y+1/2, -z$. * BR je srednja ravan kroz atome donora koji čine osnovu kvadratne piramide

4.4.3.4. Dinuklearni kompleksi

Molekulske strukture dinuklearnih kompleksa su prikazane na slikama 4—26 i 4—27, a odabrani geometrijski parametri dati su u tabeli 4—14. U slučaju dimernih kompleksa **23**, **24** i **26** četvrto i peto mesto u koordinacionom poliedru zauzimaju mostovni hloridni, odnosno tiocijanatni anjoni, koji kristalografski nisu nezavisni, već ih povezuje centar simetrije. Na taj način $\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2$ jezgra kompleksa imaju približno pravougaonu geometriju, kao što je to nađeno u sličnim kompleksima bakra(II) sa N_2O tridentatnim hidrazonima: benzoilhidrazonom 2-acetilpiridina [101] i acetilhidrazonom 2-acetilpiridina [103].



$[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\mu\text{-NCS})_2]$ (**23**)



$[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**24**)

Slika 4—26. Molekulske strukture dinuklearnih kompleksa sa HL^4

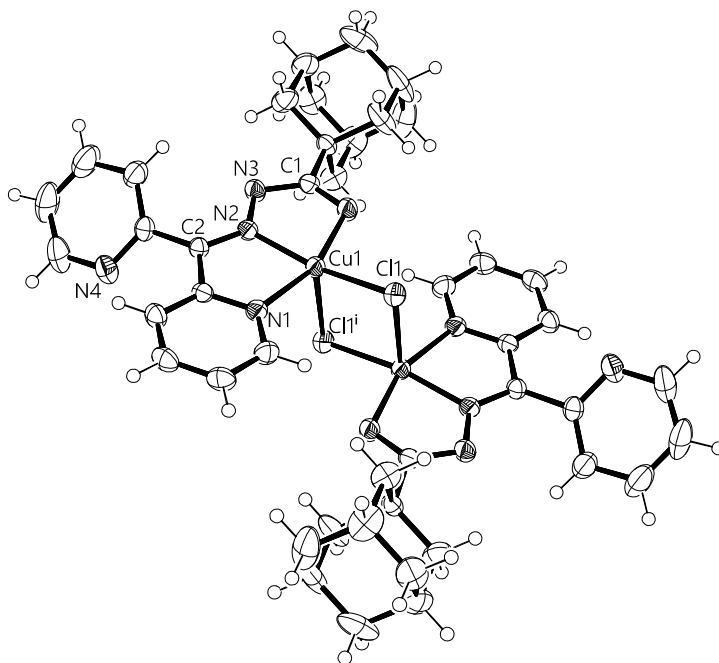
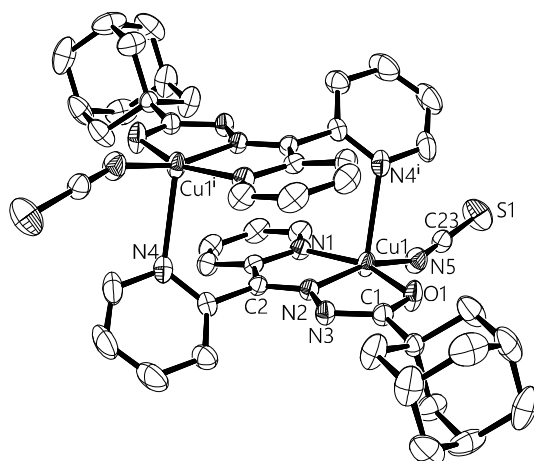
 $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (26) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{NCS})_2]$ (27)Slika 4—27. Molekulske strukture dinuklearnih kompleksa sa HL^5

Tabela 4—14. Odabrani geometrijski parametri (Å, °) dinuklearnih kompleksa **23**, **24**, **26** i **27**

	23	24	26	27
Cu1–O1	1,9606(13)	1,953(3)	1,9569(15)	1,9632(14)
Cu1–N2	1,9157(15)	1,932(3)	1,9431(18)	1,9353(15)
Cu1–N1	2,0309(15)	2,017(3)	2,0003(17)	2,0246(16)
Cu1–Cl1	—	2,2572(9)	2,2523(6)	—
Cu1–Cl1 ⁱ	—	2,6206(10)	2,6248(6)	—
Cu1–N4	1,9225(16)	—	—	2,5206(19)
Cu1–N5	—	—	—	1,9271(17)
Cu1–S1 ⁱ	2,7989(6)	—	—	—
Cu1–Cu1 ⁱ	5,3844(4)	3,4085(8)	3,2926(5)	5,4841(5)
τ_5	0,22(2)	0,02(1)	0,11(1)	0,08(2)
Cu1...BR*	0,1318(3)	0,2468(14)	0,1877(8)	0,2123(10)
C1–O1	1,287(2)	1,284(4)	1,276(3)	1,275(2)
C1–N3	1,326(2)	1,352(4)	1,335(3)	1,354(2)
N2–N3	1,371(2)	1,377(4)	1,368(2)	1,366(2)
N2–C2	1,289(2)	1,284(4)	1,296(3)	1,298(2)
O1–C1–N3	124,64(16)	124,4(3)	124,82(19)	124,36(17)
C1–N3–N2	107,64(14)	107,5(3)	107,82(17)	107,66(15)

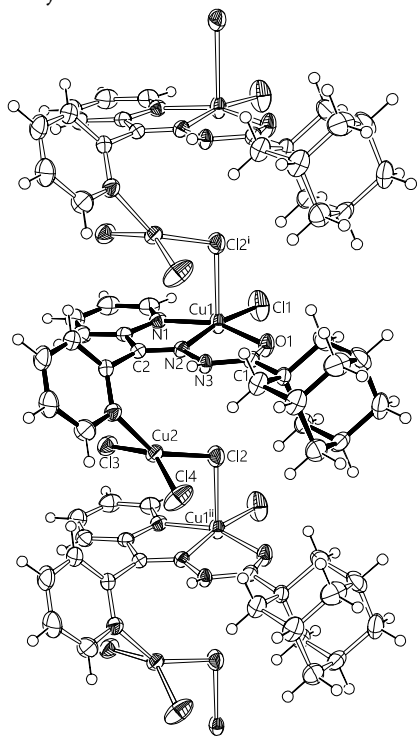
Simetrijska operacija (i) = $-x, -y, -z$ (za **23**); $-x+1, -y+1, -z$ (za **24**); $-x+1, -y+1, -z$ (za **26**); $-x, -y, -z$ (za **27**). *BR je srednja ravan kroz atome donora koji čine osnovu kvadratne piramide

U kompleksu **27** dimerizacija je ostvarena na drugačiji način. Naime, u ovom kompleksu se HL⁵ koordinuje kao N₃O tetradentatni ligand, pri čemu atom N1 jednog piridinskog prstena piridinski i azometinski atomi azota, kao i karbonilni atom kiseonika ulaze u sastav bazalne ravni koordinacionog poliedra, a atom azota N4 drugog piridinskog prstena zauzima apikalnu poziciju u koordinacionom poliedru susednog atoma bakra. Ovakav način koordinacije Šifovih baza di(2-piridil)-ketona je poznat u literaturi [179–185]. Tiocijanatni jon u ovom kompleksu se koordinuje preko atoma azota i zauzima četvrto mesto u bazalnoj ravni.

Različit način dimerizacije za posledicu ima različita rastojanja između metalnih atoma. Tako, u kompleksima **24** i **26**, u kojima hloridni anjoni imaju mostovnu ulogu, ova rastojanja iznose 3,4085(8) i 3,2926(5) Å, u kompleksu **23** usled orijentacije jona NCS⁻ ono iznosi 5,3844(4) Å, dok je ovo rastojanje najveće (5,4841(5) Å) u kompleksu **27** u kom mostovnu ulogu ima HL⁵.

4.4.3.5. Polinuklearni kompleksi

Na slici 4—28 je prikazana struktura kompleksa *katena*-poli[CuCl(μ -HL⁵)(μ -Cl)CuCl₂]_n (**28**) koji ima polimernu strukturu, a na slici 4—29 struktura tetranuklearnog [Cu^{II}₂Cu^I₂(HL⁵)₂Br₂(μ -Br₄)] (**29**). Odabrani geometrijski parametri su prikazani u tabeli 4—15, odnosno tabeli 4—16. Asimetrična jedinica kompleksa **28** (koja predstavlja i hemijsku monomernu jedinicu polimera) sadrži dva različito koordinovana atoma bakra. Ulogu mostova u ovom polimeru imaju tetradentatni N₃O HL⁵ kao i hloridni jon Cl₂. Naime, HL⁵ se za Cu1 koordinuje uobičajeno preko atoma N1, N3 i O1 u svojoj neutralnoj formi, dok se sa Cu2 koordinuje preko atoma N4 drugog piridinskog prstena. Prema tome, atom Cu1 se nalazi u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju ($\tau_5 = 0,24(2)$). Dužine Cu1—ligator veza su uporedive sa onima u kompleksu **27**, sa tom razlikom da je u kompleksu **28** veza Cu1—O1 nešto duža, što je posledica koordinacije liganda u neutralnoj keto-formi. Uočljiva je i drastična razlika u dužinama veza između centralnog atoma bakra Cu1 i terminalnog Cl1 (2,1587(10) Å), odnosno mostovnog Cl2 (2,1587(10) Å), što je posledica kako Jan—Telerovog efekta, tako i smanjene donorske sposobnosti Cl2 koji se koordinuje za dva atoma metala kao mostovni ligand.



Slika 4—28. Fragment strukture *katena*-poli[CuCl(μ -HL⁵)(μ -Cl)CuCl₂]_n (**28**). Asimetrična jedinica (ujedno i hemijska monomerna jedinica) je prikazana crnom bojom

Tabela 4—15. Odabrani geometrijski parametri (Å, °) kompleksa *katena*-poli[CuCl(μ -HL⁵)(μ -Cl)CuCl₂]_n (**28**)

Cu1–O1	2,044(2)	Cu2–N4	2,067(3)
Cu1–N2	1,937(3)	Cu2–Cl2	2,2564(9)
Cu1–N1	2,011(3)	Cu2–Cl3	2,2114(9)
Cu1–Cl1	2,1587(10)	Cu2–Cl4	2,2000(10)
Cu1–Cl2 ⁱ	2,7519(9)	Cu1...Cu2 ⁱ	4,1793(5)
τ_5	0,24(2)	τ_4	0,48(2)
Cu1...BP*	0,1679(4)		
C1–O1	1,235(4)	N2–C2	1,284(4)
C1–N3	1,361(4)	O1–C1–N3	119,4(3)
N2–N3	1,367(3)	C1–N3–N2	113,6(3)

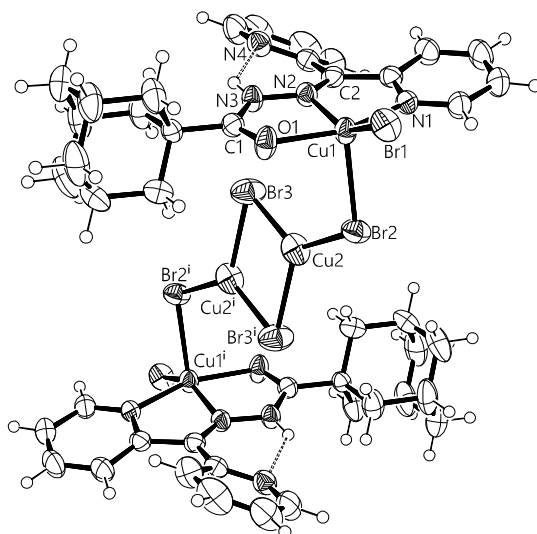
Simetrijska operacija (i) = x+1, y, z; . *BR je srednja ravan kroz atome donora koji čine osnovu kvadratne piramide

Sa druge strane, Cu2 se pored N4 nalazi u okruženju još tri hloridna jona, dva terminalna i jednog mostovnog (Cl2). Koordinaciono okruženje Cu2 je veoma deformisano i nalazi se između kanonskih struktura tetraedarske i kvadratno-planarne koordinacije, o čemu govori i vrednost τ_4 parametra od 0,48(2).

Interesantno je pomenuti da su pretragom Kembričke banke podataka nađena samo dva kompleksa koja sadrže N(Py)–Cu(Cl₂)Cl–Cu mostovni fragment, analogan kompleksu **28**. U pitanju su takođe dva polimerna kompleksa, formula [CuCl(μ -Cl)(μ -tpma)CuCl₂] \cdot 2H₂O, i [CuCl(μ -Cl)(μ -tpma)CuCl₂] \cdot 0,2MeOH, gde je tpma = N,N,4-tris(piridin-2-ilmetil) anilin [188].

Tetranuklearni kompleks [Cu^{II}₂Cu^I₂(HL⁵)₂Br₂(μ -Br₄)] (**29**) (slika slici 4—29) ima centrosimetričnu strukturu, a asimetrična jedinica sadrži dva različito koordinovana atoma bakra, koji ujedno imaju i različita oksidaciona stanja. Naime, atom bakra(II) (Cu1) se nalazi u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju tridentatno koordinovanog HL⁵, jednog bromidnog jona u bazalnoj ravni i drugog bromidnog jona u apikalnom položaju, koji ujedno ima i mostovnu ulogu. Način koordinacije HL⁵ analogan je onom nađenom u kompleksu **25**.

Drugi atom bakra ima oksidaciono stanje +1 i nalazi se u trigonalno planarnom okruženju bromidnih jona, od kojih sva tri imaju mostovne uloge. Atom Cu2 praktično idealno leži u ravni tri bromidna liganda, a odstupanje iznosi svega 0,0094(6) Å. Struktura centralnog Cu₂Br₄ jezgra ovog kompleksa odgovara dobro poznatom jonu [Cu^I₂Br₄]²⁻, sa razlikom što u kompleksu **29** terminalni atomi broma ovog jona učestvuju u dodatnom vezivanju za Cu(II).



Slika 4—29. Molekulska struktura $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^5)_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br}_4)]$ (**29**)

Identičan način vezivanja Cu_2Br_4 jezgra nađen je u takođe tetranuklearnom kompleksu $[\text{Cu}_4\text{Br}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{-}2\text{-C}_6\text{H}_4\text{SbMe}_2)_3\}_2]$ sa tripoidalnim triantimonatnim ligandom $\{\text{N}(\text{CH}_2\text{-}2\text{-C}_6\text{H}_4\text{SbMe}_2)_3\}$ [189]. Nastanak ovog jona ukazuje da u reakcionoj smeši dolazi do redukcije jednog dela polaznog $\text{Cu}(\text{II})$ i njegove stabilizacije u obliku mostovnog $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_4]^{2-}$. Geometrijski parametri centralne Cu_2Br_4 jedinice ne odstupaju od uobičajenih vrednosti za jone $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_4]^{2-}$ nađene pretragom Kemбриčke banke podataka ($\text{Cu}\text{-Br}_{\text{mostovni}} = 2,436(7)$ Å; $\text{Cu}\text{-Br}_{\text{terminalni}} = 2,34(6)$ Å), bez obzira na učešće terminalnog bromidnog atoma u koordinaciji sa $\text{Cu}1$.

Tabela 4—16. Odabrani geometrijski parametri (Å, °) kompleksa $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^5)_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br}_4)]$ (**29**)

$\text{Cu}1\text{-O}1$	2,019(2)	$\text{Cu}2\text{-Br}2$	2,3325(7)
$\text{Cu}1\text{-N}2$	1,970(3)	$\text{Cu}2\text{-Br}3$	2,3852(8)
$\text{Cu}1\text{-N}1$	2,002(3)	$\text{Cu}2\text{-Br}3^i$	2,4530(7)
$\text{Cu}1\text{-Br}1$	2,3465(6)	$\text{Cu}1\cdots\text{Cu}2$	4,1256(8)
$\text{Cu}1\text{-Br}2$	2,6288(6)	$\text{Cu}2\cdots\text{Cu}2^i$	2,8255(11)
τ_5	0,16(2)		
$\text{Cu}1\text{-BR}^*$	0,3749(4)		
$\text{C}1\text{-O}1$	1,242(4)	$\text{N}2\text{-C}2$	1,295(4)
$\text{C}1\text{-N}3$	1,357(4)	$\text{O}1\text{-C}1\text{-N}3$	119,2(3)
$\text{N}2\text{-N}3$	1,358(4)	$\text{C}1\text{-N}3\text{-N}2$	114,3(3)

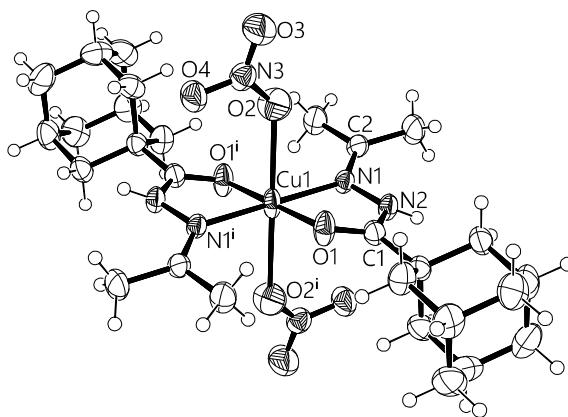
Simetrijska operacija (i) = $-x+1, -y, -z+1$. *BR je srednja ravan kroz atome donora koji čine osnovu kvadratne piramide

4.4.3.6. Kompleksi $[\text{Cu}(\text{HL}^6)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (**31**) i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^7)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**32**)

Molekulska struktura kompleksa **31** je prikazana na slici 4—30, dok su odabrani geometrijski parametri dati u tabeli 4—17. Kompleks ima centrosimetričnu strukturu, pri čemu se centralni atom nalazi u aksijalno izduženom oktaedarskom okruženju. Ekvatorijalnu ravan čine dva bidentatno *NO* koordinovana molekula 1-adamantoilhidrazona acetona, dok se u aksijalnim položajima nalaze monodentatno koordinovani nitratni joni. Najveće odstupanje od idealnih vrednosti pokazuje helatni ugao $\text{O1}-\text{Cu1}-\text{N1}$ koji iznosi $80,20(11)^\circ$, dok su ostali znatno bliže idealnim vrednostima.

Dužine metal—ligand veza su u očekivanom opsegu. Najduže veze se grade između atoma bakra i aksijalnog kiseonika, što je i očekivano za oktaedarske 4+2 komplekse bakra(II), usled izraženog Jan—Telerovog efekta. Treba reći da je $\text{Cu1}-\text{O1}$ veza kraća ($1,948(3) \text{ \AA}$) u odnosu na $\text{Cu1}-\text{N1}$ vezu ($2,034(3) \text{ \AA}$), što je suprotno trendu koji je uočen kod kompleksa bakra(II) sa neutralnim 1-adamantoilhidrazonima 2-acetilpiridina i di(2-piridil)-ketona.

Intraligand veze imaju uobičajene vrednosti. Tako, dužine $\text{C2}-\text{N1}$ i $\text{C1}-\text{O1}$ veza odgovaraju lokalizovanim dvostrukim vezama, dok veze $\text{N1}-\text{N2}$ i $\text{C1}-\text{N2}$ imaju vrednosti karakteristične za jednostruke veze sp^2 hibridizovanih atoma.

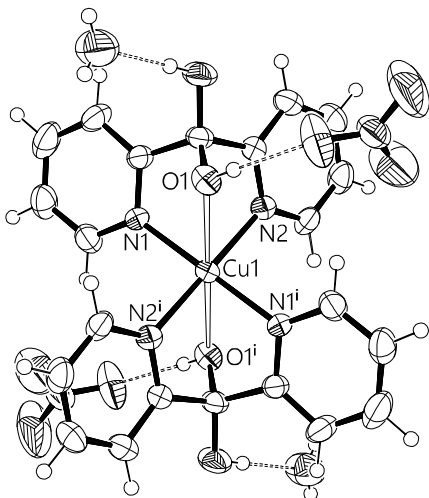


Slika 4—30. Molekulska struktura $[\text{Cu}(\text{HL}^6)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (**31**). Molekul acetona je izostavljen radi preglednosti. Simetrijska operacija (i) = $-x, -y, -z$.

Tabela 4—17. Odabrani geometrijski parametri (Å, °) kompleksa $[\text{Cu}(\text{HL}^6)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (**31**).

Cu1–N1	2,034(3)	C2–N1	1,281(5)
Cu1–O1	1,948(3)	N1–N2	1,410(4)
Cu1–O2	2,460(4)	C1–N2	1,334(5)
O2–Cu1–O1	92,29(14)	C1–O1	1,244(4)
O2–Cu1–N1	98,07(11)		
O1–Cu1–N1	80,20(11)		

Struktura kompleksa $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^7)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**32**) je od ranije poznata [190] i strukturni podaci dobijeni u ovoj tezi se slažu sa literaturnim. Kompleks ima deformisanu oktaedarsku strukturu (4+2) sa bidentatnom N_2 koordinacijom dva di(piridin-2-il)metandiola preko piridinskih atom azota, uz dodatno učešće atoma kiseonika hidroksilne grupe u koordinaciji kao aksijalnih ligatora (slika 4—31) [173, 190]. Naime, veza Cu1–O1 je znatno duža (2,453(2) Å) u odnosu na Cu1–N1 i Cu1–N2 veze (1,983(3) i 2,027(2) Å) što je posledica kako strukture liganda, tako i Jan—Telerovog efekta [190].



Slika 4—31. Molekulska struktura $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^7)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**32**). Simetrijska operacija (i) = $-x, -y+1, -z$.

4.4.4. Citotoksična aktivnost

Citotoksične karakteristike liganada HL^4 i HL^5 , kao i osam odabranih kompleksa bakra(II) (**19**, **21**, **24–29**) su ispitane *in vitro* na ćelijskim kulturama cervikalnog adenokarcinoma (HeLa), karcinoma kolona (LS174), hronične mi-

jeloidne leukemije (K562) i krupnoćelijskog karcinoma pluća (A549), primenjujući standardni MTT test [134]. Rezultati ispitivanja citotoksične aktivnosti su prikazani u tabeli 4—18.

Tabela 4—18. IC₅₀ vrednosti (μM) ispitivanih jedinjenja. IC₅₀ vrednosti su prikazane kao srednja vrednost ± standardna devijacija određena iz tri nezavisna eksperimenta.

Jedinjenja	IC ₅₀ [μM]			
	HeLa	LS174	K562	A549
HL ⁴	5,78 ± 0,52	4,61 ± 0,05	6,35 ± 0,03	8,46 ± 0,63
HL ⁵	6,25 ± 0,93	10,25 ± 0,34	2,65 ± 0,15	21,58 ± 0,79
[CuCl ₂ (HL ⁴)] (19)	1,83 ± 0,27	2,29 ± 0,01	2,71 ± 0,17	2,98 ± 0,32
[Cu(NCS) ₂ (HL ⁴)] (21)	1,58 ± 0,01	1,80 ± 0,16	1,68 ± 0,11	4,21 ± 0,54
[Cu ₂ (μ-Cl) ₂ (L ⁴) ₂] (24)	1,24 ± 0,01	1,91 ± 0,02	3,40 ± 0,16	1,49 ± 0,37
[Cu(HL ⁵)(NCS) ₂] (25)	2,96 ± 0,55	4,36 ± 0,94	1,64 ± 0,64	3,71 ± 0,55
[Cu ₂ (μ-Cl) ₂ (L ⁵) ₂] (26)	1,72 ± 0,12	2,01 ± 0,34	1,65 ± 0,07	3,52 ± 0,21
[Cu ₂ (NCS) ₂ (μ-L ⁵) ₂] (27)	1,23 ± 0,03	2,13 ± 0,02	1,46 ± 0,03	3,25 ± 0,28
[CuCl(μ-HL ⁵)(μ-Cl)CuCl ₂] _n (28)	2,38 ± 0,37	3,31 ± 0,87	1,10 ± 0,58	2,77 ± 0,61
[Cu ^{II} ₂ Cu ^I ₂ (HL ⁵) ₂ Br ₆] (29)	1,24 ± 0,30	1,54 ± 0,38	0,47 ± 0,07	1,36 ± 0,20
cisplatina	2,24 ± 0,26	6,31 ± 0,35	7,49 ± 0,21	13,15 ± 0,69

Svi ispitivani kompleksi bakra(II) su pokazali višu aktivnost u poređenju sa slobodnim hidrazonskim ligandima, izuzev za K562 ćelije kod kojih je HL⁵ pokazao bolju aktivnost nego kompleks **24**. Uočene su male razlike u citotoksičnoj aktivnosti mononuklearnih i dinuklearnih kompleksa, što se može objasniti težnjom dinuklearnih kompleksa da u DMSO rastvoru disosuju, kako je to i pokazano konduktometrijskim ispitivanjima.

Evidentno je da su ispitivana jedinjenja veoma delotvorna protiv različitih tumorskih ćelijskih linija. Njihova efikasnost je uporediva sa nedavno objavljenim rezultatima o citotoksičnosti kompleksa bakra(II) sa acilhidrazonskim ligandima, derivatima benzoilhidrazona 2-acetilpiridina [30].

5. Izvod

U disertaciji su opisane sinteze i fizičko-hemijske karakterizacije 32 kompleksa kobalta(III), nikla(II) i bakra(II) sa ligandima *S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina (HL¹), bis(*S*-metilizotiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina (H₂L²), tiosemikarbazonom-*S*-metilizotiosemikarbazonom 2,6-diacetilpiridina (HL³), 1-adamantoilhidrazonom 2-acetilpiridina (HL⁴) i 1-adamantoilhidrazonom di(2-piridil)-ketona (HL⁵).

Kako ligandi HL³, HL⁴ i HL⁵ do sada nisu bili sintetisani, dobijeni rezultati ujedno predstavljaju i prve iz njihove koordinacione hemije. Iako je sa *S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina poznato nekoliko kompleksa, do sada nijedan od njih nije strukturno okarakterisan, tako da su rezultati prikazani u ovoj disertaciji dali jasnu sliku o načinima koordinacije HL¹. Takođe, kako je sa H₂L² poznat vrlo malo broj kompleksa, dobijeni rezultati su dali značajan doprinos razumevanju koordinacione hemije ovog liganda.

Gotovo svi sintetisani kompleksi (njih 27 od 32) su strukturno okarakterisani metodom rendgenske kristalografije. Odabrana jedinjenja su ispitana metodama termičke analize, a utvrđena je njihova antimikrobna i citotoksična aktivnost.

* * *

Sa kobaltom(III) dobijeno je sedam bis(ligand) kompleksa sa *S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina (HL¹), reakcijom odgovarajućih kobalt(II) soli sa neutralnom formom liganda. U toku ovih reakcija dolazi do spontane deprotonacije jednog ili oba molekula liganda. Sa druge strane, sa niklom(II) je uspešno izolovan samo jedan bis-ligand kompleks. Svi sintetisani kompleksi kobalta(III) i nikla(II) sa ovim ligandom imaju oktaedarsku strukturu. Za razliku od bis-ligand kompleksa koji su izolovani sa kobaltom(III) i niklom(II), u reakcijama sa bakar(II) solima dobijeno je pet mono-ligand kompleksa, od kojih je kompleks [Cu₂(HL¹)₂(SO₄)₂] \cdot 2H₂O (**10**) dinuklearne prirode. Kompleksi bakra imaju deformisanu kvadratno-piramidalnu strukturu.

U radu je prvi put urađena strukturna karakterizacija neutralne i protonovane forme (u vidu jodidne soli $[H_2L^1]I$) S-metilizotiosemikarbazona 2-acetilpiridina. Rezultati strukturne analize su pokazali da molekuli dvaju formi liganda imaju različite konformacije u čvrstom stanju.

U većini kompleksa ovaj ligand se koordinuje tridentatno, preko piridinskog, azometinskog i izotioamidnog atoma azota. Osim u neutralnoj, ovaj ligand se može koordinovati i u monoanjonskoj formi koja nastaje deprotonacijom hidrazinskog atoma azota. Za tridentatni način koordinacije je karakteristična pojava prototropne tautomerije, odnosno migracije jednog atoma vodika sa izotioamidnog atoma azota na susedni hidrazinski. Dakle, izotiosemikarbazidni fragment se nalazi u imino-formi.

U svega dva kompleksa je nađena bidentatna koordinacija liganda. Ona je ostvarena preko piridinskog i azometinskog atoma azota, što znači da atom azota izotiosemikarbazidne grupe ne učestvuje u koordinaciji. Kao posledica toga se ista nalazi u amino-formi, koju ima i u slobodnom ligandu.

Neutralna forma liganda, njegova hidrogen-jodidna so, kao i odabrani kompleksi su ispitani termogravimetrijski. Dekompozicioni mehanizam katjonskog $[H_2L^1]^+$ i neutralnog HL^1 liganda je vidno različit i verovatno je posledica razlika u njihovoj kristalnoj i molekulskoj strukturi. Primećene su značajne razlike između termičke stabilnosti kompleksa bakra(II), pri čemu se dekompozicije odvijaju na različite načine. Za komplekse kobalta(III) je karakteristično da već na sobnoj temperaturi dolazi do njihove desolvatacije.

Ispitana je i antimikrobna i antigljivična aktivnost S-metilizotiosemikarbazona 2-acetilpiridina, kao i njegovih kompleksa sa kobaltom(III). Rezultati upućuju na znatno višu aktivnost slobodnog organskog liganda HL^1 prema bakterijama u poređenju sa aktivnošću kompleksa. Aktivnost liganda prema odgovarajućim bakterijama se može uporediti sa onima dobijenim za standardne antibiotike. Iznenadjuće, kompleksi pokazuju nisku ili zanemarljivu aktivnost prema svim sojevima. Rezultati bi mogli biti objašnjeni visokom termodinamičkom stabilnošću i kinetičkom inertnošću kompleksa.

* * *

Sa bis(S-metilizotiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina (H_2L^2) je dobijeno i strukturno okarakterisano četiri kompleksa sa bakrom(II). Sa strukturne tačke gledišta, kompleksi su veoma raznovrsni. U svim kompleksima se bakar(II) nalazi u kvadratno-piramidalnom okruženju. Izuzetak je kompleks $[Cu(H_2L^2)PyCl_2]$ (**16**) u kom se centralni atom nalazi u veoma deformisanom

oktaedarskom okruženju. Potencijalno pentadentatni ligand se koordinuje kao simetrični tridentat, preko piridinskog i azometinskih atoma azota. Prema tome, i u ovim slučajevima izostaje koordinacija izotioamidnih atoma azota, pa ovi fragmenti ostaju u amino-formi. Treba reći da ovaj način koordinacije H_2L^2 nije do sada bio poznat.

Po svojoj posebnosti izdvaja se oktanuklearni, valentno mešoviti kompleks $[Cu_2(H_2L^2)_2Cu_6(\mu-Br_8)Br_2]$ (**17**). Naime, u njemu je nađen do sada neopažen, asimetričan način koordinacije H_2L^2 , tako da se jedan krak koordinuje preko azometinskog i izotioamidnog atoma azota u imino-formi, dok se drugi krak koordinuje preko azometinskog atoma azota za $Cu(II)$. Pri tome koordinacija izotioamidnog fragmenta drugog kraka, koji zauzima amino-formu, za $Cu(II)$ atom izostaje. Međutim, atom sumpora iz ovog fragmenta se koordinuje za $Cu(I)$ jon, što je za sada jedini primer takvog ponašanja bis(izotiosemikarbazonskih) liganada.

Kompleks $[Ni(HL^3)] NO_3 \cdot H_2O$ (**18**) predstavlja, prema našem znanju, jedini do sada sintetisan kompleks sa mešovitim tio-/izotiosemikarbazonom kao ligandom ($HL^3 =$ tiosemikarbazon-*S*-metilizotiosemikarbazon 2,6-diacetilpiridina). Koordinaciono okruženje nikla(II) je kvadratno-planarno, a ostvareno je tetradentatnom N_3S koordinacijom liganda preko piridinskog i azometinskog atoma azota i atoma sumpora tiosemikarbazidnog kraka, dok se izotiosemikarbazidni fragment koordinuje samo preko azometinskog atoma azota.

* * *

U cilju poređenja donorskih sposobnosti piridinskih i azometinskih atoma azota koji su zajednički za tio- i izotiosemikarbazone 2-acetil- i 2,6-diacetilpiridina, izvršena je geometrijska analiza kompleksa deponovanih u Kembričkoj banci podataka. Sistematskim ispitivanjem kompleksa $Co(III)$, $Ni(II)$ i $Cu(II)$ sa tiosemikarbazonom 2-acetilpiridina potvrđena je prisutna u literaturna tvrdnja da u kompleksima ovog liganda azometinski atom azota praktično uvek gradi kraću vezu sa metalom u odnosu na piridinski atom. Sa druge strane, ispitivanjem iste korelacije kod pentagonalno-bipiramidalnih kompleksa bis(tiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina (ovog puta sa svim metalima) pokazan je obrnuti trend u odnosu na onaj kod kompleksa sa tiosemikarbazonom 2-acetilpiridina. Naime, u ovom slučaju je piridinski atom azota taj koji gradi kraće metal—ligand veze u poređenju sa azometinskim atomom azota.

Pažljivom analizom geometrije kompleksa tio- i izotiosemikarbazona 2-acetil- i 2,6-diacetilpiridina, uočava se da u onim slučajevima u kojima slobodni elektronski par piridinskog atoma azota nije direktno usmeren ka centralnom atomu, isti atom gradi dužu vezu sa atomom metala u odnosu na azometinski. Ovo je slučaj sa kompleksima sa tio- i S-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina. U slučaju kompleksa tio- i S-metilizotiosemikarbazona 2,6-diacetilpiridina slobodni elektronski par piridinskog atoma azota je direktno usmeren ka centralnom atomu, pa isti atom gradi dužu vezu sa atomom metala u odnosu na azometinski. Kao posledica navedenih argumenata, nameće se zaključak da na dužinu metal—ligand veza u kompleksima tio- i izotiosemikarbazona 2-acetil- i 2,6-diacetilpiridina značajno utiču geometrijski faktori koji su posledica načina koordinacije liganda. Ukratko, ukoliko se ovi ligandi koordinuju tako da nastaje sistem od dva fuzionisana metalocikla, najkraću vezu po pravilu gradi centralni donorni atom (zajednički za oba metalocikla).

* * *

U ovoj tezi su po prvi put sintetisani i fizičko-hemijski okarakterisani 1-adamantoihidrazon 2-acetilpiridina (HL⁴) i 1-adamantoihidrazon di(2-piridil)-ketona (HL⁵), pri čemu je određena i struktura HL⁵. Sa ovim ligandima je u reakcijama sa odgovarajućim bakar(II) solima dobijeno ukupno dvanaest kompleksa, od kojih je deset okarakterisano rendgenskom kristalografijom. U pogledu strukture, kompleksi su raznovrsni, a njihove strukture se kreću od mono- i dinuklearnih do tetra- i polinuklearnih.

U mononuklearnim i dinuklearnim kompleksima se atomi bakra nalaze u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju. Ono je ostvareno tridentatnim N₂O organskim ligandom u bazalnoj ravni (u neutralnoj formi u dva kompleksa i monoanjonskoj formi u ostalim kompleksima), dok četvrto mesto u bazalnoj ravni i peto apikalno mesto zauzimaju koligandi. Karakteristično je za sve ove komplekse da se organski ligand koordinuje preko piridinskog (N1) i azometinskog atoma azota (N3), kao i karbonilnog atoma kiseonika (O1), a izuzetak je jedino kompleks [Cu₂(μ-L⁵)₂(NCS)₂] (27) kod kojeg dolazi do dodatne koordinacije i drugog piridinskog atoma azota, koji ima mostovnu ulogu u ovom dinuklearnom kompleksu.

Posmatrajući dužine veza između atoma bakra i atoma donora organskog liganda uočene su određene zavisnosti. Naime, veze između azometinskog atoma azota i bakar(II) kao i veze između karbonilnog atoma kiseonika i

bakra(II) su slične dužine, dok su veze koje bakar(II) gradi sa piridinskim atomom azota najduže. Ovo ponašanje je u skladu sa trendom koji je uočen u mnogim kompleksima sa tridentatnim N_2O hidrazonima 2-acetilpiridina i di(2-piridil)-ketona. Izuzetak od ovog pravila su kompleksi **21** i **25** koji sadrže neutralnu formu liganda, kod kojih je veza između karbonilnog atoma kiseonika i bakra(II) najduža u koordinacionom poliedru. Ovo je objašnjeno slabijom donornom sposobnošću keto- u odnosu na enolato-kiseonik.

U slučaju dinuklearnih kompleksa **23**, **24** i **26**, četvrto i peto mesto u koordinacionom poliedru zauzimaju hloridni, odnosno tiocijanatni anjoni. Na taj način $Cu_2(\mu-X)_2$ jezgra kompleksa imaju približno pravougaonu geometriju. Sa druge strane, u kompleksu **27** je nađeno da je dimerizacija ostvarena na drugačiji način. Naime, u ovom kompleksu se HL^5 koordinuje kao tetradentatni N_3O ligand, pri čemu piridinski i azometinski atomi azota, kao i karbonilni atom kiseonika ulaze u sastav bazalne ravni koordinacionog poliedra, a atom azota drugog piridinskog prstena zauzima apikalnu poziciju u koordinacionom poliedru susednog atoma bakra.

Posebno se izdvajaju strukture polimernog kompleksa *katena*-poli $[CuCl(\mu-HL^5)(\mu-Cl)CuCl_2]_n$ (**28**), kao i valentno mešovito tetranuklearnog $[Cu^{II}_2Cu^I_2(HL^5)_2Br_2(\mu-Br_4)]$ (**29**). Kompleks **28** sadrži dva različito koordinovana atoma bakra. Ulogu mostova u ovom polimeru imaju tetradentatni N_3O HL^5 kao i hloridni jon. Naime, HL^5 se za Cu1 koordinuje uobičajeno preko atoma N1, N3 i O1 u svojoj neutralnoj formi, dok se za Cu2 koordinuje preko atoma N4 drugog piridinskog prstena. Kompleks **29** takođe sadrži dva različito koordinovana atoma bakra, koja ujedno imaju i različita oksidaciona stanja. Naime, atom bakra(II) (Cu1) se nalazi u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju tridentatno koordinovanog HL^5 , jednog bromidnog jona u bazalnoj ravni i drugog bromidnog jona u apikalnom položaju, koji ujedno ima i mostovnu ulogu. Drugi atom bakra ima oksidaciono stanje +1 i nalazi se u trigonalno-planarnom okruženju bromidnih jona, od kojih sva tri imaju mostovne uloge.

Pokazano je da u reakciji Me_2CO rastvora $Cu(NO_3)_2$ i HL^5 dolazi do hidrolize liganda i nastajanja kompleksa sa bidentatnim NO 1-adamantol-hidrazonom acetona (HL^6) i tridentatnim N_2O di(piridin-2-il) metandiolom (H_2L^7) formula $[Cu(HL^6)_2(NO_3)_2] \cdot 2Me_2CO$, odnosno $[Cu(H_2L^7)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (**32**).

Citotoksične karakteristike liganada HL^4 i HL^5 , kao i osam odabranih kompleksa bakra(II) (**19**, **21**, **24–29**) su ispitane *in vitro* na ćelijskim kulturama

cervikalnog adenokarcinoma (HeLa), karcinoma kolona (LS174), hronične mijeloidne leukemije (K562) i krupnoćelijskog karcinoma pluća (A549), primenjujući standardni MTT test. Svi ispitivani kompleksi bakra(II) su pokazali višu aktivnost u poređenju sa slobodnim hidrazonskim ligandima, izuzev za K562 ćelije kod kojih je HL⁵ pokazao bolju aktivnost nego kompleks **24**. Uočene su male razlike u citotoksičnoj aktivnosti mononuklearnih i dinuklearnih kompleksa.

6. Summary

This thesis describes syntheses and physico-chemical characterizations of 32 complexes of cobalt(III), nickel(II) and copper(II), with ligands 2-acetylpyridine *S*-methylisothiosemicarbazone (HL¹), 2,6-dicetylpyridine bis(*S*-methylisothiosemicarbazone) (H₂L²), thiosemicarbazone-*S*-methylisothiosemicarbazone 2,6-dicetylpyridine (HL³), 2-acetylpyridine 1-adamantoylhydrazone (HL⁴), and di(2-pyridil)-ketone 1-adamantoylhydrazone (HL⁵).

Since the ligands HL³, HL⁴, and HL⁵ were not synthesized hitherto, the obtained results are the first regarding their coordination chemistry as well. Even though there are several complexes reported with 2-acetylpyridine *S*-methylisothiosemicarbazone as a ligand, none of them was structurally characterized. Therefore, here presented results gave clear insight into coordination modes of the HL¹. Moreover, since there is limited number of complexes with H₂L² reported hitherto, the obtained results gave significant contribution to understanding of its coordination chemistry.

Almost each synthesized complex (27 out of 32) was structurally characterized by means of single crystal X-ray crystallography. The selected compounds were characterized by thermal analysis, and their antimicrobial and cytotoxic activity were determined.

* * *

Seven bis-ligand complexes of cobalt(III) with 2-acetylpyridine *S*-methylisothiosemicarbazone (HL¹) were obtained by reaction of appropriate cobalt(II) salts with the neutral form of the ligand. These reactions are followed by spontaneous deprotonation of one or both ligand molecules. On the other hand, only one bis-ligand complex with nickel(II) was isolated. It is common for all Co(III) and Ni(II) complexes that they have octahedral structure.

Unlike Co(II) and Ni(II) salts, the reactions of copper(II) salts led to isolation of five mono-ligand complexes, of which [Cu₂(HL¹)₂(SO₄)₂].2H₂O (**10**) has dinuclear structure. Copper(II) complexes have deformed square-pyramidal structure.

This thesis for the first time reports the structural characterization of the neutral and protonated form (as iodide salt $[\text{H}_2\text{L}^1]\text{I}$) of 2-acetylpyridine *S*-methylisothiosemicarbazone. The results showed that molecules of the two forms have different conformations in the solid state.

In majority of the complexes, this ligand is coordinated tridentately, through the pyridine, azomethine, and isothioamide nitrogen atoms. Apart from the neutral form, this ligand also coordinates in its monoanionic form, formed by deprotonation of the hydrazine nitrogen atom. Tridentate coordination mode is followed by prototropic tautomerization, *i.e.* migration of the isothioamide hydrogen atom to the neighboring hydrazine nitrogen atom. This means that the isothioamide fragment is in the imino form.

The bidentate coordination mode is found in two complexes only. It is achieved through the pyridine and azomethine nitrogen atoms, thus leaving isothioamide nitrogen atom uncoordinated. As a consequence, the isothioamide group is in its amino form.

The neutral form of the ligand, its hydrogen iodide salt, as well as selected complexes are analyzed by thermogravimetry. The mechanisms of decomposition of the cationic $[\text{H}_2\text{L}^1]^+$ and the neutral HL^1 are clearly different, probably because of significant difference in their crystal and molecule structures. Significant differences are also observed for thermal stability of the copper(II) complexes. It was found that desolvation of cobalt(III) complexes begins already at room temperature.

Antimicrobial and antifungal activity of 2-acetylpyridine *S*-methylisothiosemicarbazone and its cobalt(III) complexes were investigated. The obtained results showed that free ligand has significantly higher antibacterial activity compared to complexes. The ligand activity is comparable to that found for standard antibiotics. On the other hand, complexes showed low or negligible activity, which can be explained by high thermodynamical stability and kinetic inertness of the complexes.

* * *

With 2,6-diacetylpyridine bis(*S*-methylisothiosemicarbazone) (H_2L^2), four copper(II) complexes were synthesized and structurally characterized. From the structural point of view, these complexes are very diverse. In all complexes copper(II) is situated in square-pyramidal environment. The exception is the complex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{Py})\text{Cl}_2]$ (**16**) in which central atom is situated in highly deformed octahedral environment. The potentially pentadentate ligand is coordinated as symmetrical tridentate through the pyridine nitrogen and two

azomethine nitrogen atoms. Therefore, in these cases the isothioamide nitrogen atoms are uncoordinated so that ligand takes its amino form. It should be noted that this coordination mode of H_2L^2 was hitherto unknown.

The octanuclear mixed-valence complex $[Cu_2(\mu-H_2L^2)_2Cu_6(\mu-Br_8)Br_2]$ (**17**) is distinguished by its uniqueness. Namely, it contains hitherto unobserved asymmetrical coordination mode of H_2L^2 , in which one isothiosemicarbazide moiety is coordinated through the azomethine and isothioamide nitrogen atoms in its imido form, while the other moiety is coordinated through the azomethine nitrogen atom to copper(II). Therefore, the isothioamide nitrogen atom of this moiety remains uncoordinated, and isothioamide group is in its amino form. However, sulfur atom of this same fragment is coordinated to the copper(I) ion, which is the only example of such behavior of bis(isothiosemicarbazone) ligands in coordination chemistry.

The complex $[Ni(HL^3)]NO_3 \cdot H_2O$ (**18**) represents the only known example of mixed thiosemi/isothiosemicarbazone as a ligand ($HL^3 = 2,6$ -diacetylpyridine thiosemicarbazone-*S*-methylisothiosemicarbazone). Coordination environment of nickel(II) is square-planar, formed by tetradentate N_3S coordination of the ligand through the pyridine and azomethine nitrogen atoms and sulfur atom of the thiosemicarbazide moiety, while isothiosemicarbazide moiety is coordinated only through the azomethine nitrogen atom.

* * *

In order to compare donor ability of pyridine and azomethine nitrogen atoms which are common for both 2-acetyl- and 2,6-diacetylpyridine thio- and isothiosemicarbazones, the geometrical analysis of complexes deposited in Cambridge structural database (CSD) was performed. Systematic study of Co(III), Ni(II) and Cu(II) complexes with 2-acetylpyridine *S*-methylisothiosemicarbazone confirmed the claim widely present in the literature that azomethine nitrogen atom virtually always form shorter bond with metal, compared with pyridine nitrogen. On the other hand, investigation of the same correlation within pentagonal-bipyramidal complexes with 2,6-diacetylpyridinebis(thiosemicarbazone) including all metals, showed reverse trend compared to 2-acetylpyridine thiosemicarbazone complexes. Namely, in these cases the pyridine nitrogen atom forms shorter metal—ligand bonds, compared to azomethine nitrogen atom.

* * *

This thesis for the first time reports syntheses and physico-chemical characterization 2-acetylpyridine 1-adamantoylhydrazone (HL^4) and di(2-pyridyl)-ketone (HL^5). Also, HL^5 was structurally characterized. The reactions of appropriate copper(II) salts with these ligands resulted in isolation of twelve complexes, ten of which were characterized by single crystal X-ray crystallography. From the structural point of view, the complexes are diverse, and their structures are in the range from mono- and dinuclear, to tetra- and polynuclear.

In mononuclear and dinuclear complexes the copper atoms are situated in distorted square-pyramidal environment, made of tridentate N_2O organic ligand, whereas the fourth basal and fifth apical sites are occupied by co-ligands. The ligand is coordinated through the pyridine (N1) and azomethine (N3) nitrogen atoms, as well as carbonyl oxygen (O1). The only exception is the complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{NCS})_2]$ (**27**) in which additional coordination of pyridine nitrogen atom from the second pyridine ring takes place, which acts as a bridge in this dinuclear complex.

Certain regularities in metal—organic ligand bond length are observed. Namely, the bonds between azomethine nitrogen and copper(II), as well as bonds between carbonyl oxygen and copper(II) are of the similar length, whereas the bonds between pyridine nitrogen and copper(II) are the longest. This is in line with the trend observed in numerous complexes with tridentate N_2O 2-acetylpyridine and di(2-pyridyl)-ketone hydrazones. The only exceptions are complexes **21** and **25** which contain neutral form of the ligand, so that carbonyl oxygen and copper(II) form the longest bond within the coordination polyhedron. This is explained by weaker donor ability of the keto oxygen, compared to the enol oxygen.

In the case of dinuclear complexes **23**, **24** and **26**, the fourth and fifth places in the coordination polyhedron are occupied by chloride and thiocyanate anions, respectively. Therefore, $\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2$ kernels have approximately rectangular structure. On the other hand, dimerization in the complex **27** is achieved differently. Namely, in this complex HL^5 is coordinated as tetradentate N_3O ligand so that pyridine and azomethine nitrogen atoms, as well as carbonyl oxygen atom form the basal coordination plane, whereas nitrogen atom of the other pyridine ring occupies apical site on the coordination polyhedron of the neighboring copper atom.

The structures of the polymeric complex *katena*-poly $[\text{CuCl}(\mu\text{-HL}^5)(\mu\text{-Cl})\text{CuCl}_2]_n$ (**28**), and valence-mixed tetranuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{HL}^5)_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br}_4)]$ (**29**) are distinguished by their uniqueness. Complex **28** contains two dif-

ferently coordinated copper atoms. The bridging role in this polymer have tridentate N_3O HL^5 and chloride ion. Namely, HL^5 binds to Cu1 in usual manner through the N1, N3 and O1 atoms in its neutral form, and through N4 of the second pyridine ring to Cu2. Complex **29** also contains two differently coordinated copper(II) atoms which have different oxidation states. Namely, copper(II) atom (Cu1) is situated in square-pyramidal environment made by tridentately coordinated HL^5 , one bromide ion in basal plane, and another bromide anion in apical site with a bridging role. The other copper atom is in oxidation state +1 and is situated in trigonal-planar environment made by bromide ions, all of which have bridging roles.

It was shown that in reaction of Me_2CO solution of $Cu(NO_3)_2$ and HL^5 the hydrolysis of ligand takes place, which results in the formation of complex with bidentate *NO* acetone 1-adamantoylhydrazone (HL^6) and tridentate N_2O di(pyridin-2-yl) metandiole (H_2L^7) of the formula $[Cu(HL^6)_2(NO_3)_2] \cdot 2Me_2CO$, and $[Cu(H_2L^7)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (**32**).

Cytotoxic characteristics of the ligands HL^4 i HL^5 as well as eight selected copper(II) complexes (**19**, **21**, **24–29**) are studied *in vitro* against human cervix adenocarcinoma (HeLa), human colon carcinoma (LS174), human chronic myelogenous leukemia K562 and non-small cell lung carcinoma (A549) by MTT assay. All Cu(II) complexes demonstrated higher cytotoxic activity than the free acylhydrazone ligands except for K562 cells, where HL^5 showed better cytotoxic potential than Cu(II) complex **24**. The small differences in cytotoxicity were observed for mononuclear and dinuclear Cu(II) complexes.

7. Literatura

- [1] G.B. Kauffman, „General historical survey to 1930“, u: G. Wilkinson (urednik), „Comprehensive coordination chemistry, Vol. 1“, Pergamon Press, Oxford, UK, 1987, str. 1–20.
- [2] V.C. Gibson, E.L. Marshall, „Metal complexes as catalysts for polymerization reactions“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Amsterdam, NL; Boston, USA, 2003, str. 411–446.
- [3] C. Pettinari, F. Marchetti, D. Martini, „Metal Complexes as hydrogenation catalysts“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Oxford, UK, 2003, str. 75–139.
- [4] P. Gregory, „Metal Complexes as speciality dyes and pigments“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Oxford, UK, 2003, str. 549–580.
- [5] N. Farrell, „Metal complexes as drugs and chemotherapeutic agents“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Oxford, UK, 2003, str. 809–840.
- [6] E. Tóth, L. Helm, A. Merbach, „Metal complexes as MRI contrast enhancement agents“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Oxford, UK, 2003, str. 841–881.
- [7] P. O'Brien, N. Pickett, „Coordination complexes as precursors for semi-conductor films and nanoparticles“, u: J.A. Meyer, T.J. McCleverty (urednici), „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 9“, Elsevier, Oxford, UK, 2003, str. 1005–1063.
- [8] J.A. Meyer, T.J. McCleverty, „Acyclic and macrocyclic Schiff base ligands“, u: „Comprehensive coordination chemistry II, Vol. 1“, J.A. McCleverty, T.J. Meyer (urednici), Elsevier, Amsterdam, NL, 2003, str. 411–446.
- [9] K.A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem. 219 (1934) 11.
- [10] K.A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem. 221 (1934) 6.
- [11] G. Domagk, R. Behnich, F. Mietzch, H. Schmidt, Naturwissen. 33 (1946) 315.
- [12] M.J. Campbell, Coord. Chem. Rev. 15 (1975) 279.
- [13] L.I. Petuhov, G.F. Volodina, A.V. Ablov „Struktura koordinatsionikh soedinenii perekhodnih metalov s tiosemikarbazidom“ u „Kristalokhimiya neorganicheskikh soedinenii“ Izdatel'stvo „Štintsa“ Kishinev, 1976, str. 114–129.
- [14] S. Padhye, G.B. Kauffman, Coord. Chem. Rev. 63 (1985) 127.
- [15] D.X. West, S.B. Padhye, P.B. Sonawane, Struct. Bond. 76 (1991) 1.
- [16] D.X. West, A.E. Liberta, S. B. Padhye, R.C. Chikate, P.B. Sonawane, A.S. Kumbhar, R.G. Yeranade, Coord. Chem. Rev. 123 (1993) 49.

- [17] J.S. Casas, M.S. Garcia-Tacende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* 209 (2000) 197.
- [18] H. Beraldo, *Quimica Nova* 27 (2004) 461.
- [19] H. Beraldo, D. Gambino, *Mini-Rev. Med. Chem.* 4 (2004) 31.
- [20] T.S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 977.
- [21] N.V. Gerbeleu, M.D. Revenko, V.M. Leovac, *Zhur. Neorg. Khim.* 22 (1977) 1858.
- [22] V.M. Leovac, V.I. Češljević, „Koordinaciona hemija izotiosemikarbazida i njegovih derivata“, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad, 2002.
- [23] H.L. Elford, M. Freese, E. Passamani, H.P. Morris, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 5228.
- [24] G. Weber, *Cancer Res.* 43 (1983) 3466.
- [25] R. Pedrido, M.R. Bermejo, M. José Romero, M. Vázquez, A.M. González-Noya, M. Maneiro, M. Jesús Rodríguez, M. Isabel Fernandez, *Dalton Trans.* (2005) 572.
- [26] V.A. Kogan, V.V. Zelentsov, G.M. Larin, V.V. Lukov, "Kompleksy perehodnyh metallov s gidrazonami: Fiziko himicheskie svoistva i stroenie", Nauka, Moskva, 1990.
- [27] C. Duncan, A.R. White, *Metallomics* 4 (2012) 127.
- [28] C. Santini, M. Pellei, V. Gandin, M. Porchia, F. Tisato, C. Marzano, *Chem. Rev.* 114 (2014) 815.
- [29] P.V. Bernhardt, J. Mattsson, D.R. Richardson, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 752.
- [30] M. Alagesan, N.S.P. Bhuvanesh, N. Dharmaraj, *Dalton Trans.* 42 (2013) 7210.
- [31] G. Lamoureux, G. Artavia, *Curr. Med. Chem.* 17 (2010) 2967.
- [32] J. Liu, D. Obando, V. Liao, T. Lifa, R. Codd, *Eur J. Med. Chem.* 46 (2011) 1949.
- [33] M.M. Đorđević, D.A. Jeremić, M.V. Rodić, V.S. Simić, I.D. Brčeski, V.M. Leovac, *Polyhedron* 68 (2014) 234.
- [34] M. Rodić, „Sinteze i strukture kompleksa Ni(II) sa S-metilzotiosemikarbazonoim 2-acetilpiridina“ (master rad), Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2011.
- [35] A. Molter, J. Rust, C.W. Lehmann, G. Deepa, P. Chiba, F. Mohr, *Dalton Trans.* 40 (2011) 9810.
- [36] T.S. Lobana, S. Khanna, G. Hundal, B.-J. Liaw, C.W. Liu, *Polyhedron* 27 (2008) 2251.
- [37] D. Kovala-Demertzi, M.A. Demertzis, E. Filiou, A.A. Pantazaki, P.N. Yadav, J.R. Miller, Y. Zheng, D.A. Kyriakidis, *BioMetals* 16 (2003) 411.
- [38] D. Kovala-Demertzi, M.A. Demertzis, J.R. Miller, C.S. Frampton, J.P. Jasinski, D.X. West, *J. Inorg. Biochem.* 92 (2002) 137.
- [39] D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M.A. Demertzis, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, G. Espinosa-Pérez, D.X. West, M.M. Salberg, G.A. Bain, P.D. Bloom, *Polyhedron* 15 (1996) 2587.
- [40] J.A. Lessa, J.C. Guerra, L.F. de Miranda, C.F.D. Romeiro, J.G. Da Silva, I.C. Mendes, N.L. Speziali, E.M. Souza-Fagundes, H. Beraldo, *J. Inorg. Biochem.* 105 (2011) 1729.
- [41] K. Onodera, N.C. Kasuga, T. Takashima, A. Hara, A. Amano, H. Mura-kami, K. Nomiya, *Dalton Trans.* (2007) 3646.
- [42] C. Paek, S.O. Kang, J. Ko, P.J. Carroll, *Organometallics* 16 (1997) 2110.
- [43] C. Paek, S.O. Kang, J. Ko, P.J. Carroll, *Organometallics* 16 (1997) 4755.

- [44] P. Souza, A.I. Matesanz, V. Fernández, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 3011.
- [45] P.J. Jansson, P.C. Sharpe, P.V. Bernhardt, D.R. Richardson, *J. Med. Chem.* 53 (2010) 5759.
- [46] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, „Advanced inorganic chemistry“, 6th ed. J. Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1999.
- [47] N.C. Kasuga, K. Sekino, C. Koumo, N. Shimada, M. Ishikawa, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.* 84 (2001) 55.
- [48] E. Bermejo, A. Castiñeiras, L.J. Ackerman, M.D. Owens, D.X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 1966.
- [49] A. Murugkar, R. Bendre, S. Padhye, T. Groy, *Indian J. Chem., Sect. A* 38 (1999) 981.
- [50] D.X. West, J.P. Jasinski, J.M. Jasinski, R.J. Butcher, *J. Chem. Cryst.* 29 (1999) 1089.
- [51] C.A. Brown, W. Kaminsky, K.A. Claborn, K.I. Goldberg, D.X. West, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 10.
- [52] A. Panja, C. Campana, C. Leavitt, M.J. Van Stipdonk, D.M. Eichhorn, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1348.
- [53] R. Perdido, A.M. González-Noya, M.J. Romero, M. Martínez-Calvo, M. Vázquez López, E. Gómez-Fórneas, G. Zaragoza, M. Bermejo, *Dalton Trans.* (2008) 6776.
- [54] G.F. de Sousa, V.M. Deflon, M.T. do P. Gambardella, R.H.P. Francisco, J.D. Ardisson, E. Niquet, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 4518.
- [55] M. Akbar Ali, M.H. Mirza, J.D. Chartres, P.V. Bernhardt, *Polyhedron* 30 (2011) 299.
- [56] M-X. Li, M. Yang, J-Y. Niu, L-Z. Zhang, S-Q. Xie, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 12521.
- [57] G. Dessy, V. Fares, *Cryst. Struct. Commun.* 10 (1981) 1025.
- [58] S.K. Chawla, M. Arora, K. Näntinen, K. Rissanen, *Polyhedron* 25 (2006) 627.
- [59] L.P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, C. Pelizzi, G. Pelosi, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1990) 3857.
- [60] J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, E.M. Vázquez-López, M.J. Vidarte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 261.
- [61] J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, F. Namor, A. Sánchez, J. Sordo, M.J. Vidarte, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 3742.
- [62] N.V. Sidgwick, H.M. Powel, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 176 (1940) 153.
- [63] A.I. Matesanz, I. Leitao, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.* 125 (2013) 26.
- [64] L. Yang, D.R. Powell, R.P. Houser, *Dalton Trans.* (2007) 955.
- [65] S. Abram, C. Maichle-Mössmer, U. Abram, *Polyhedron* 17 (1998) 131.
- [66] M.S. Shongwe, H.N.R. Al-Kharousi, H. Adams, M.J. Morris, E. Bill, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1103.
- [67] A.I. Matesanz, I. Cuadrado, C. Pastor, P. Souza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 780.
- [68] K. Nomiya, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokoyama, N.C. Kasuga, H. Yokoyama, S. Nakano, K. Onodera, *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 601.
- [69] C. Piguat, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2005.

- [70] M.R. Bermejo, A.M. Gonzáles-Noya, R.M. Pedrido, M.J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4182.
- [71] R. Perdido, M.R. Bermejo, M. José Romero, A.M. González-Noya, M. Maneiro, M. Isabel Fernández, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 1036.
- [72] A. Bino, N. Cohen, *Inorg. Chim. Acta* 210 (1993) 11.
- [73] E. Labisbal, A. Castiñeiras, C.A. Brown, D.X. West, *Z. Naturforsch.* (2001) 229.
- [74] G.F. de Sousa, D.X. West, C.A. Brown, J.K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, R.A. Toscano, S. Hernández-Ortega, M. Hörner, A.J. Bortoluzzi, *Polyhedron* 19 (2000) 841.
- [75] A. Panja, D.M. Eichhorn, *J. Coord. Chem.* 62 (2009) 2600.
- [76] M.R. Bermejo, A.M. Gonzáles-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M.J. Romero, M. Vázquez López, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 3852.
- [77] V.N. Bityshkin, V.I. Gerasimov, I.V. Rozhdetvenskaya, *Koord. Khimiya* 12 (1986) 1270.
- [78] V.I. Češljević, V.M. Leovac, P.N. Radivojša, B. Gordić, G. Argay, *J. Serb. Chem. Soc.* 63 (1998) 967.
- [79] N.V. Gerbelev, V.B. Arion, K.M. Indrichan, *Zhur. Neorg. Khim.* 30 (1985) 2833.
- [80] N.V. Gerbelev, Yu.A. Siminov, V.B. Arion, V.M. Leovac, K.I. Turte, K.M. Indrichan, D.I. Gradinaru, V.E. Zavodnik, T.I. Malinovskii, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3264.
- [81] V.M. Leovac, R. Herak, B. Prelesnik, S.R. Niketić, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 2295.
- [82] V. Arion, K. Wieghardt, T. Weyhermueller, E. Bill, V. Leovac, A. Rufinska, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 661.
- [83] V.M. Leovac, V.I. Češljević, *Transition Met. Chem.* 12 (1987) 504.
- [84] V.M. Leovac, E.Z. Ivegeš, V.I. Češljević, V. Divjaković, U. Klement, *J. Serb. Chem. Soc.* 62 (1997) 837.
- [85] V.M. Leovac, V. Divjaković, V.I. Češljević, R. Fazlić, *J. Serb. Chem. Soc.* 68 (2003) 425.
- [86] V.M. Leovac, G.A. Bogdanović, V.I. Češljević, V. Divjaković, *Acta Crystallogr., Sect. C* 56 (2000) 936.
- [87] D.I. Gredinaru, S.T. Malinovskii, M.A. Popovich, M. Gdanets, *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* 50 (2005) 249.
- [88] V.I. Češljević, V.M. Leovac, *J. Serb. Chem. Soc.* 59 (1994) 13.
- [89] G.A. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré, B.V. Prelesnik, V.M. Leovac, *Acta Crystallogr. Sect. C* 54 (1998) 766.
- [90] M.D. Revenco, O.V. Palamarciuc, P.N. Bourosh, J. Lipkowski, M. Gdaniec, Y.A. Simonov, R. Clérac, *Inorg. Chim. Acta* 368 (2011) 157.
- [91] V.M. Leovac, V. Divjaković, V.I. Češljević, P. Engel, *Polyhedron* 6 (1987) 1901.
- [92] M.D. Revenco, Yu.A. Simonov, G.G. Duca, P.N. Bourosh, P.I. Bulmaga, V.Yu. Kukushkin, E.I. Jora, M. Gdaniec, *Russ. J. Inorg. Chem.* 54 (2009) 698.
- [93] N.V. Gerbelev, Yu.A. Simonov, V.B. Arion, S.G. Showa, T.I. Malinovskii, *Dokl. AN SSSR* 283 (1985) 633.

- [94] Yu.A. Simonov, N.V. Gerbeleu, P.N. Bourosh, V.B. Arion, A.A. Dvorkin, T.I. Malinovskii, *Dokl. AN SSSR* 288 (1986) 1107.
- [95] Yu.A. Simonov, P.N. Bourosh, V.B. Arion, M.D. Mazus, N.V. Gerbeleu, *Kristallografiya* 33 (1988) 1535.
- [96] A. Datta, N.-T. Chuang, Y.-S. Wen, J.-H. Huang, S.-C. Sheu, *Acta Crystallogr., Sect. E* 67 (2011) m1388.
- [97] P. Barbazan, R. Carballo, E.M. Vazquez-Lopez, *CrystEngComm* 9 (2007) 668.
- [98] H. Hosseini-Monfared, H. Falakian, R. Bikas, P. Mayer, *Inorg. Chim. Acta* 394 (2013) 526.
- [99] D.-B. Dang, Y. Bai, C.-Y. Duan, *Acta Crystallogr., Sect. E* 62 (2006) m1567.
- [100] A.A.R. Despaigne, F.B. Da Costa, O.E. Piro, E.E. Castellano, S.R.W. Louro, H. Beraldo, *Polyhedron* 38 (2012) 285.
- [101] J. Patole, U. Sandbhor, S. Padhye, D.N. Deobagkar, C.E. Anson, A. Powell, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13 (2003) 51.
- [102] S. Sen, S. Mitra, D.L. Hughes, G. Rosair, C. Desplanches, *Polyhedron* 26 (2007) 1740.
- [103] K. Das, A. Datta, C. Sinha, J.-H. Huang, E. Garribba, C.-S. Hsiao, C.-L. Hsu, *Chemistry Open* 1 (2012) 80.
- [104] A. Datta, P.-H. Liu, J.-H. Huang, E. Garribba, M. Turnbull, B. Machura, C.-L. Hsu, W.-T. Chang, A. Pevec, *Polyhedron* 44 (2012) 77.
- [105] S. Sen, S. Mitra, D.L. Hughes, G. Rosair, C. Desplanches, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 4085.
- [106] Y.S. Moroz, L. Szyrwiol, S. Demeshko, H. Kozlowski, F. Meyer, I.O. Fritsky, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 4750.
- [107] H. Grove, T.L. Kelly, L.K. Thompson, L. Zhao, Z. Xu, T.S.M. Abedin, D.O. Miller, A.E. Goeta, C. Wilson, J.A.K. Howard, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 4278.
- [108] M. Freund, T. Paradies, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34 (1901) 3133.
- [109] A.A. El-Emam, T.M. Ibrahim, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.* 41 (1991) 1260.
- [110] R. Ficarra, P. Ficarra, A. Tommasini, G. Fenech, F.C. Pizzimenti, G. Bisignano, *Boll. Chim. Farmaceutico* 123 (1984) 317.
- [111] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [112] CrysAlisPRO software system, Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, GB, 2014.
- [113] W. Kabsch "Integration, scaling, space-group assignment and post refinement" in: M.G. Rossmann, E. Arnold (urednici), "International Tables for Crystallography, Vol. F", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL, 2001, str. 218.
- [114] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* 51 (1995) 33.
- [115] W.R. Busing, H.A. Levy, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 180.
- [116] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 64 (2008) 112.
- [117] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 343.

- [118] L. Palatinus, G. Chapuis *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) 786.
- [119] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 453.
- [120] C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1281.
- [121] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* 71 (2015) 3.
- [122] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849.
- [123] A.L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* 65 (2009) 148.
- [124] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 264.
- [125] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 983.
- [126] F.L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr., Sect A* 32 (1976) 225.
- [127] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1974) 1354.
- [128] T. Pilati, A. Forni, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 417.
- [129] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349.
- [130] M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 121.
- [131] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A.L. Spek, T.R. Schneider, M.R. Sawaya, „Crystal structure refinement“, Oxford University Press, UK, 2006.
- [132] R.K. Finn, *Anal. Chem.* 31 (1957) 975.
- [133] Y.M. Lee, J.S. Moon, B.S. Yun, K.D. Park, G.J. Choi, J.C. Kim, S.H. Lee, S.L. Kim, *J. Agricul. Food Chem.* 57 (2009) 5750.
- [134] R. Supino, *Methods in molecular biology*, u: S. O'Hare, C.K. Atterwill, *In Vitro Toxicity Testing Protocols*, Humana Press, New Jersey, 1995, str. 137.
- [135] V.M. Leovac, V.S. Jevtović, Lj.S. Jovanović, G.A. Bogdanović, *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (2005) 393.
- [136] K. Nakamoto, „Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds“, Wiley-Interscience, New York, USA, 2009.
- [137] A. Skorupa, B. Korybut-Daszkiwicz, J. Mroziński, *Inorg. Chim. Acta* 324 (2001) 286.
- [138] H. Beraldo, R. Lima, L.R. Teixeira, A.A. Moura, D.X. West, *J. Mol. Struct.* 559 (2001) 99.
- [139] H. Beraldo, W.F. Nacif, L.R. Teixeira, J.S. Rebouças, *Transition Met. Chem.* 27 (2002) 85.
- [140] A.B.P. Lever, "Inorganic electronic spectroscopy" (Russian Translation), Mir, Moscow, 1987.
- [141] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A. Guy Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1987) S1-S19.
- [142] L. Liu, W. Shi, X.-Y. Chen, Y.-L. Chen, P. Cheng, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano Met. Chem.* 3 (6) (2006) 549.
- [143] G.A. Bogdanović, „Komparativna studija strukturnih karakteristika kompleksa prelaznih metala sa ligandima na bazi tiosemikarbazida“, *Doktorska disertacija*, PMF Novi Sad, 2001.
- [144] G.A. Bogdanović, V.B. Medaković, Lj.S. Vojinović-Ješić, V.I. Češljević, V.M. Leovac, A. Spasojević-de Bire, S.D. Zarić, *Polyhedron* 20 (2001) 2231.

- [145] G.A. Bogdanović, V.M. Leovac, Lj.S. Vojinović-Ješić, A. Spasojević-de Bire, J. Serb. Chem. Soc. 72 (2007) 63.
- [146] B.J. Hathaway, „Copper“ u: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J. McCleverty (urednici), *Comprehensive coordination chemistry*, vol. 5, Pergamon Press, Oxford, UK, 1987, str. 533.
- [147] C. Papatriantafyllopoulou, E. Manessi-Zoupa, A. Escuer, S.P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 634.
- [148] D.C.C. Gomes, H.O. Stumpf, F. Lloret, M. Julve, V. Gonzalez, H. Adams, J.A. Thomas, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 1113.
- [149] Yu.M. Chumakov, E. Janneau, N.P. Bejenari, V.I. Tsapkov, A.P. Gulea, *Russ. J. Coord. Chem.* 34 (2008) 44.
- [150] Y.-K. He, Z.-B. Han, *Acta Cryst. E* 62 (2006) 2676.
- [151] C. Basu, S. Biswas, A.P. Chattopadhyay, H. Stoeckli-Evans, S. Mukherjee, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 4927.
- [152] X.-H. Zou, J.-W. Cai, X.-L. Feng, X.-P. Hu, *Transition Met. Chem.* 26 (2001) 704.
- [153] M.G.B. Drew, D. Das, S. De, D. Datta, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1501.
- [154] M. Kabešová, R. Boča, M. Melnik, D. Valigura, M. Dunaj-Jurčo, *Coord. Chem. Rev.* 140 (1995) 115.
- [155] S. Youngme, N. Chaichit, C. Pakawatchai, S. Booncoon, *Polyhedron* 21 (2002) 1279.
- [156] Z.-Q. Liu, M. Jiang, Y.-T. Li, Z.-Y. Wu, J.-X. Yang, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1253.
- [157] G.R. Clark, G.J. Palenik, D.W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1077.
- [158] J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron* 28 (2009) 2249.
- [159] D.L. Lide (urednik) „CRC handbook of chemistry and physics“, CRC Press, Boca Raton, USA, 2005.
- [160] P.A. Stabnikov, G.I. Zharkova, A.I. Smolentsev, É.A. Ukraintseva, D.V. Soldatov, *J. Struct. Chem.* 49 (2008) 1084.
- [161] A.K. Galwey, M.E. Brown, "Thermal decomposition of the Ionic solids", Elsevier, 1999, str. 401.
- [162] A. Chaubey, S.N. Pandeya, *Asian J. Pharm. Clin. Res.* 4 (2011) 5.
- [163] S.M. Bell, J.N. Pham, T.T. Nguyen, "Antibiotic susceptibility testing by the CDS method", 6th Ed. 2013, The Antibiotic Reference Laboratory, South Eastern Area Services, Randwick, Australia (<http://webbook.nist.gov/>). Pristupljeno 15. maja 2013..
- [164] L.G. Reimer, C.W. Stratton, L.B. Reller, *Antimicrob. Agents Chemother.* 19 (1981) 1050.
- [165] J.M. Andrews, *J. Antimicrob. Chemother.* 48 (2001) (Suppl. S1) 5.
- [166] M.D. Revenko, Yu.A. Simonov, G.G. Duca, P.N. Bourosh, P.I. Bulmaga, V.Yu. Kukushkin, E. I.Jora, M. Gdaniec, *Russ. J. Inorg. Chem.* 54 (2009) 698.
- [167] M. Revenco, P. Bulmaga, E. Jora, O. Palamarciuc, V. Kravtsov, P. Bourosh, *Polyhedron* 80 (2014) 250.
- [168] B. Shaabani, A.A. Khandar, M. Dušek, M. Pojarova, M.A. Maestro, R. Mukherjee, F. Mahmoudi, *J. Coord. Chem.* 67 (2014) 2096.

- [169] V. Philip, V. Suni, M. R. P. Kurup, M. Nethaji, *Polyhedron* 23 (2004) 1225.
- [170] D.X. West, M.A. Lockwood, A.E. Liberta, X. Chen, R.D. Willett, *Transition Met. Chem.* 18 (1993) 221.
- [171] I. Ivanović-Burmazović, K. Andelković, *Adv. Inorg. Chem.* 55 (2004) 315.
- [172] A.T. Swesi, Y. Farina, S.W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E* 62 (2006) m3022.
- [173] P.J. Steel, C.J. Sumby, *Dalton Trans.* (2003) 4505.
- [174] C. Lorenzini, C. Pelizzi, G. Pelizzi, G. Predieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1983) 721.
- [175] P. Krishnamoorthy, P. Sathyadevi, R.R. Butorac, A.H. Cowley, N.S.P. Bhuvanesh, N. Dharmaraj, *Dalton Trans.* 41 (2012) 4423.
- [176] P. Sathyadevi, P. Krishnamoorthy, M. Alagesan, K. Thanigaimani, P. T. Muthiah, N. Dharmaraj, *Polyhedron* 31 (2012) 294.
- [177] C. M. Armstrong, P.V. Bernhardt, P. Chin, D.R. Richardson, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1145.
- [178] A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) S1.
- [179] M. Akbar Ali, A.H. Mirza, M. Nazimuddin, R. Ahmed, L.R. Gahan, P.V. Bernhardt, *Polyhedron* 22 (2003) 1471.
- [180] V. Philip, V. Suni, M.R. Prathapachandra Kurup, M. Nethaji, *Polyhedron* 55 (2006) 1931.
- [181] V. Philip, V. Suni, M.R. Prathapachandra Kurup, M. Nethaji, *Polyhedron* 24 (2005) 1133.
- [182] R. J. Kunnath, M. Sithambaresan, M. R. Prathapachandra Kurup, A. Natarajan, A. Ambili Aravindakshan, *Acta Crystallogr., Sect. E* 68 (2012) m346.
- [183] M. Akbar Ali, A.H. Mirza, R.J. Butcher, P.V. Bernhardt, M. Rezaul Karim, *Polyhedron* 30 (2011) 1478.
- [184] C.-Y. Duan, X.-Z. You, T.C.W. Mak, *Acta Crystallogr., Sect. C* 54 (1998) 1395.
- [185] C.-Y. Duan, X.-Z. You, T.C.W. Mak, *Acta Crystallogr., Sect. C* 54 (1998) 1397.
- [186] J.L. Mesa, T. Rojo, M.L. Arriortua, G. Villeneuve, J.V. Folgado, A. Beltran-Porter, D. Beltran-Porter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 53.
- [187] B. Machura, A. Switlicka, M. Penkala, *Polyhedron* 45 (2012) 221.
- [188] A. Almesaker, S.A. Bourne, G. Ramon, J.L. Scott, C.R. Strauss, *CrystEngComm* 9 (2007) 997.
- [189] S.L. Benjamin, W. Levason, G. Reid, *Organometallics* 32 (2013) 2760.
- [190] S.-L. Wang, J.W. Richardson Jr., S.J. Briggs, R.A. Jacobson, W.P. Jensen, *Inorg. Chim. Acta.* 111 (1986) 67.

Prilog I — Kristalografski podaci

Tabela PI-1. Kristalografski podaci za ligande

	HL ¹	[H ₂ L ¹]I	HL ⁵
Molekulska formula	C ₉ H ₁₂ N ₄ S	C ₉ H ₁₃ IN ₄ S	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O
<i>M_r</i>	208,30	336,19	360,45
Kristalni sistem	ortorombični	triklinični	moniklinični
Prostorna grupa	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	9,7641(5)	7,7519(14)	8,5929(4)
<i>b</i> / Å	7,2586(5)	9,6422(12)	12,9855(7)
<i>c</i> / Å	3090,491(2)	9,7816(9)	17,3578(9)
α / °	90	102,540(9)	90
β / °	90	100,058(11)	94,698(5)
γ / °	90	111,715(14)	90
<i>V</i> / Å ³	2161,0(2)	636,29(15)	1930,33(17)
<i>Z</i>	8	2	4
Boja	bezbojna	žuta	bezbojna
Vrsta zračenja	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ / mm ⁻¹	0,267	2,657	0,079
Veličina kristala, mm	0,20 × 0,19 × 0,06	0,55 × 0,32 × 0,18	0,81 × 0,62 × 0,24
Korekcija na apsorpciju	multiskan	multiskan	multiskan
<i>T</i> _{min}	0,99	0,39	0,66
<i>T</i> _{max}	1	1	1
Izmerenih refleksija	5824	5357	16261
Nezavisnih refleksija	2837	2915	4625
Opaženih refleksija	2581	2548	3384
<i>R</i> _{int}	0,024	0,027	0,021
θ _{max} / °	25,0	29,2	29,1
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,046	0,027	0,057
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,100	0,070	0,152
<i>S</i>	1,088	1,013	0,937
Broj parametara	269	140	330
Broj ograničenja	5	0	195
Utačnjavanje H-atoma	mešovito	ograničeno	mešovito
$\Delta\rho$ _{max} / e Å ⁻³	0,17	0,52	0,21
$\Delta\rho$ _{min} / e Å ⁻³	-0,17	-0,74	-0,21

Tabela PI–2. Kristalografski podaci za komplekse 1–3

	1	2	3
Molekulska formula	C ₁₉ H ₂₆ CoN ₉ O ₄ S ₂	C ₁₉ H ₂₆ BrCoN ₈ OS ₂	C ₁₉ H ₂₇ CoN ₈ O ₅ S ₃
<i>M_r</i>	567,54	585,44	602,6
Kristalni sistem	monoklinični	monoklinični	triklinični
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	11,0775(3)	9,6718(2)	9,382(2)
<i>b</i> / Å	14,1255(3)	13,0441(3)	9,4591(17)
<i>c</i> / Å	16,2690(3)	19,4323(4)	14,592(3)
α / °	90	90	83,405(17)
β / °	100,429(2)	100,479(2)	87,643(18)
γ / °	90	90	84,949(17)
<i>V</i> / Å ³	2503,64(10)	2410,69(9)	1280,8(4)
<i>Z</i>	4	4	2
Boja	crvena	crvena	mrka
Vrsta zračenja	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ / mm ⁻¹	0,90	2,57	0,96
Veličina kristala, mm	0,15 × 0,14 × 0,05	0,22 × 0,18 × 0,14	0,11 × 0,11 × 0,06
Korekcija na apsorpciju	multiskan	multiskan	multiskan
<i>T</i> _{min}	0,96	0,806	0,72
<i>T</i> _{max}	1	1	1
Izmerenih refleksija	10533	10288	8010
Nezavisnih refleksija	4394	4238	4501
Opaženih refleksija	3707	3682	3413
<i>R</i> _{int}	0,028	0,023	0,043
θ_{\max} / °	25	25	25
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,040	0,033	0,062
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,092	0,073	0,140
<i>S</i>	1,03	1,06	1,09
Broj parametara	322	297	331
Broj ograničenja	0	0	0
Utačnjavanje H-atoma	ograničeno	ograničeno	ograničeno
$\Delta\rho_{\max}$ / e Å ⁻³	0,29	0,58	0,66
$\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	-0,27	-0,30	-0,41

Tabela PI-3. Kristalografski podaci za komplekse 4–6

	4	5	6
Molekulska formula	C ₄₀ H ₄₄ Co ₃ N ₂₀ S ₈	C ₂₆ H ₃₃ Cl ₃ Co ₂ N ₉ OS ₂	C ₂₀ H ₃₁ CoI ₂ N ₈ O ₂ S ₂
<i>M_r</i>	1238,22	775,94	792,38
Kristalni sistem	triklinični	monoklinični	monoklinični
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	13,2649(5)	13,0073(3)	11,2489(3)
<i>b</i> / Å	13,9900(5)	15,2840(4)	16,3340(3)
<i>c</i> / Å	15,4321(5)	18,0055(4)	16,9636(4)
α / °	77,583(3)	90	90
β / °	73,228(3)	107,452(2)	107,611(3)
γ / °	83,778(3)	90	90
<i>V</i> / Å ³	2674,57(16)	3414,78(15)	2970,80(12)
<i>Z</i>	2	4	4
Boja	zelena	tamno-zelena	mrka
Vrsta zračenja	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ / mm ⁻¹	1,284	1,364	2,828
Veličina kristala, mm	0,08 × 0,04 × 0,04	0,10 × 0,07 × 0,05	0,18 × 0,15 × 0,04
Korekcija na apsorpciju	multiskan	multiskan	multiskan
<i>T</i> _{min}	0,898	0,940	0,681
<i>T</i> _{max}	1	1	1
Izmerenih refleksija	21318	17830	11695
Nezavisnih refleksija	9414	7826	5225
Opaženih refleksija	6901	5865	4318
<i>R</i> _{int}	0,046	0,031	0,026
θ_{\max} / °	25	29,0	25
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,065	0,059	0,042
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,117	0,139	0,093
<i>S</i>	1,112	1,079	1,074
Broj parametara	648	400	324
Broj ograničenja	0	0	0
Utačnjavanje H-atoma	ograničeno	ograničeno	ograničeno
$\Delta\rho_{\max}$ / e Å ⁻³	0,45	0,73	0,95
$\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	-0,31	-0,46	-0,53

Tabela PI-4. Kristalografski podaci za komplekse 7-9

	7	8	9
Molekulska formula	C ₁₉ H ₂₇ Cl ₄ Co ₂ N ₈ OS ₂	C ₄₀ H ₄₈ N ₂₀ Ni ₂ S ₈	C ₉ H ₁₆ CuN ₄ O ₆ S ₂
<i>M_r</i>	707,27	1182,88	403,92
Kristalni sistem	monoklinični	triklinični	monoklinični
Prostorna grupa	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	12,7210(2)	12,3032(5)	8,852(5)
<i>b</i> / Å	16,1067(3)	14,6934(6)	17,139(5)
<i>c</i> / Å	14,3797(3)	16,2321(5)	10,411(5)
α / °	90	85,217(3)	90
β / °	105,061(2)	71,568(3)	107,728(5)
γ / °	90	81,052(3)	90
<i>V</i> / Å ³	2845,10(9)	2748,13(18)	1504,5(12)
<i>Z</i>	4	2	4
Boja	zelena	crvena	zelena
Vrsta zračenja	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ / mm ⁻¹	1,718	1,039	1,763
Veličina kristala, mm	0,16 × 0,12 × 0,08	0,38 × 0,18 × 0,15	0,51 × 0,39 × 0,29
Korekcija na apsorpciju	multiskan	multiskan	multiskan
<i>T</i> _{min}	0,98	0,99	0,94
<i>T</i> _{max}	1	1	1
Izmerenih refleksija	12328	20757	4944
Nezavisnih refleksija	4989	9672	2997
Opaženih refleksija	4169	7547	2270
<i>R</i> _{int}	0,027	0,031	0,019
θ_{max} / °	25	25	29,1
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0,043	0,074	0,029
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,117	0,188	0,074
<i>S</i>	1,058	1,124	0,885
Broj parametara	331	639	220
Broj ograničenja	0	0	0
Utačnjavanje H-atoma	ograničeno	ograničeno	ograničeno
$\Delta\rho_{max}$ / e Å ⁻³	0,56	1,25	0,29
$\Delta\rho_{min}$ / e Å ⁻³	-0,68	-0,67	-0,36

Tabela PI-5. Kristalografski podaci za komplekse **10–12**

	10	11	12
Molekulska formula	C ₁₈ H ₂₈ Cu ₂ N ₈ O ₁₀ S ₄	C ₁₁ H ₁₂ CuN ₆ S ₃	C ₉ H ₁₃ CuN ₆ O _{6,5} S
<i>M_r</i>	717,8	387,99	404,85
Kristalni sistem	triklinski	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9,019(5)	11,326(5) $\bar{1}$	8,5909(3)
<i>b</i> / Å	9,082(5)	18,441(5)	9,4455(5)
<i>c</i> / Å	10,300(5)	7,824(5)	10,5268(5)
α / °	74,821(5)	90	68,490(5)
β / °	69,530(5)	109,809(5)	79,623(3)
γ / °	64,086(5)	90	87,582(3)
<i>V</i> / Å ³	705,0(6)	1537,4(13)	781,45(6)
<i>Z</i>	1	4	2
Boja	zelena	zelena	zelena
Vrsta zračenja	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ / mm ⁻¹	1,872	1,828	1,575
Veličina kristala, mm	0,48 × 0,35 × 0,25	0,40 × 0,31 × 0,08	0,50 × 0,42 × 0,18
Korekcija na apsorpciju	multiskan	multiskan	multiskan
<i>T</i> _{min}	0,66	0,81	0,68
<i>T</i> _{max}	1	1	1
Izmerenih refleksija	7245	4779	8615
Nezavisnih refleksija	3261	2089	3601
Opaženih refleksija	2590	1618	3248
<i>R</i> _{int}	0,022	0,024	0,015
θ _{max} / °	29,2	26,8	29,0
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,032	0,032	0,032
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,083	0,082	0,086
<i>S</i>	1,043	1,028	1,043
Broj parametara	203	194	225
Broj ograničenja	0	0	2
Utačnjavanje H-atoma	ograničeno	ograničeno	mešovito
$\Delta\rho$ _{max} / e Å ⁻³	0,61	0,36	0,64
$\Delta\rho$ _{min} / e Å ⁻³	-0,45	-0,25	-0,40

Tabela PI-6. Kristalografski podaci za komplekse 13-15

	13	14	15
Molekulska formula	C ₁₈ H ₂₃ CuN ₈ O ₄ S ₂	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₂ CuN ₇ S ₂	C ₁₃ H ₁₉ Br ₂ CuN ₇ S ₂
<i>M_r</i>	578,58	471,91	560,83
Kristalni sistem	triklinični	monoklinični	monoklinični
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10,7538(6)	9,4055(2)	23,0608(11)
<i>b</i> / Å	11,1614(5)	20,0287(3)	20,4796(6)
<i>c</i> / Å	12,0512(8)	20,8309(3)	19,0678(7)
α / °	78,423(5)	90	90
β / °	66,885(6)	97,8930(10)	114,115(5)
γ / °	66,713(5)	90	90
<i>V</i> / Å ³	1220,20(14)	3886,95(12)	8219,3(6)
<i>Z</i>	2	8	16
Boja	tamno-zelena	tamno-zelena	tamno-zelena
Vrsta zračenja	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ / mm ⁻¹	1,218	1,626	5,167
Veličina kristala, mm	0,43 × 0,16 × 0,12	0,55 × 0,34 × 0,10	0,72 × 0,38 × 0,10
Korekcija na apsorpciju	multiskan	analitička	analitička
<i>T</i> _{min}	0,90	0,57	0,12
<i>T</i> _{max}	1	0,87	0,64
Izmerenih refleksija	8351	43354	50614
Nezavisnih refleksija	4784	9514	14533
Opaženih refleksija	3332	7612	10307
<i>R</i> _{int}	0,020	0,028	0,036
θ_{max} / °	26,0	29,1	29,1
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0,037	0,048	0,044
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,089	0,115	0,17
<i>S</i>	0,927	1,121	1,082
Broj parametara	348	502	456
Broj ograničenja	90	1	0
Utačnjavanje H-atoma	ograničeno	ograničeno	ograničeno
$\Delta\rho_{max}$ / e Å ⁻³	0,33	0,80	1,05
$\Delta\rho_{min}$ / e Å ⁻³	-0,28	-0,32	-1,40

Tabela PI-7. Kristalografski podaci za komplekse **16–18**

	16	17	18
Molekulska formula	C ₁₈ H ₂₄ Cl ₂ CuN ₈ S ₂	C ₂₆ H ₃₈ Br ₁₀ Cu ₈ N ₁₄ S ₄	C ₁₂ H ₁₈ N ₈ NiO ₄ S ₂
M_r	551,01	1982,36	461,17
Kristalni sistem	monoklinični	monoklinični	monoklinični
Prostorna grupa	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
$a / \text{Å}$	29,9059(5)	8,80827(17)	11,2191(3)
$b / \text{Å}$	9,19074(13)	14,9485(3)	16,1748(3)
$c / \text{Å}$	17,5186(3)	19,5309(4)	11,4642(3)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	95,0698(15)	91,6166(16)	115,236(3)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	4796,29(13)	2570,62(9)	1881,82(9)
Z	2	2	4
Boja	tamno-zelena		crvena
Vrsta zračenja	Cu $K\alpha$	Cu $K\alpha$	Cu $K\alpha$
μ / mm^{-1}	5,155	14,504	3,909
Veličina kristala, mm	0,47 × 0,19 × 0,06	0,40 × 0,18 × 0,10	0,25 × 0,14 × 0,07
Korekcija na apsorpciju	analitička	analitička	analitička
T_{\min}	0,30	0,061	0,618
T_{\max}	0,88	0,374	0,817
Izmerenih refleksija	15093	14594	9981
Nezavisnih refleksija	4771	5081	3716
Opaženih refleksija	4464	4741	3424
R_{int}	0,022	0,024	0,020
$\theta_{\max} / ^\circ$	72,7	72,7	72,7
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,030	0,042	0,037
$wR(F^2)$	0,082	0,118	0,106
S	1,043	1,061	1,059
Broj parametara	300	300	263
Broj ograničenja	0	4	0
Utačnjavanje H-atoma	ograničeno	mešovito	mešovito
$\Delta\rho_{\max} / e \text{ Å}^{-3}$	0,28	1,08	0,87
$\Delta\rho_{\min} / e \text{ Å}^{-3}$	-0,32	-1,53	-0,30

Tabela PI-8. Kristalografski podaci za komplekse 21-23

	21	22	23
Molekulska formula	C ₄₀ H ₄₆ Cu ₂ N ₁₀ O ₂ S ₄	C ₂₀ H ₂₆ CuN ₄ O ₂ S	C ₃₈ H ₄₄ Cu ₂ N ₈ O ₂ S ₂
<i>M_r</i>	954,25	450,05	836,01
Kristalni sistem	monoklinični	triklinični	monoklinični
Prostorna grupa	C2/c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	16,2786(4)	8,1916(6)	12,9263(2)
<i>b</i> / Å	16,0140(4)	9,9719(6)	17,4814(3)
<i>c</i> / Å	16,7282(4)	14,0402(11)	8,51244(17)
α / °	90	71,172(6)	90
β / °	98,962(2)	74,155(7)	101,7375(17)
γ / °	90	85,466(6)	90
<i>V</i> / Å ³	4307,53(18)	1044,22(14)	1883,33(6)
<i>Z</i>	4	2	2
Boja	zelena	tamno-zelena	tamno-zelena
Vrsta zračenja	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ / mm ⁻¹	1,229	1,169	1,286
Veličina kristala, mm	0,75 × 0,41 × 0,38	0,74 × 0,46 × 0,40	0,53 × 0,30 × 0,10
Korekcija na apsorpciju	multiskan	multiskan	analitička
<i>T</i> _{min}	0,65	0,77	0,609
<i>T</i> _{max}	1	1	0,891
Izmerenih refleksija	30091	7966	18669
Nezavisnih refleksija	5291	4689	4553
Opaženih refleksija	4677	4272	3765
<i>R</i> _{int}	0,024	0,033	0,026
θ_{\max} / °	29,0	29,0	29,1
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,032	0,074	0,032
$wR(F^2)$	0,077	0,206	0,083
<i>S</i>	1,091	1,268	1,035
Broj parametara	267	259	236
Broj ograničenja	0	0	0
Utačnjavanje H-atoma	mešovito	mešovito	ograničeno
$\Delta\rho_{\max}$ / e Å ⁻³	0,38	1,45	0,46
$\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	-0,46	-0,58	-0,44

Tabela PI-9. Kristalografski podaci za komplekse 24–26

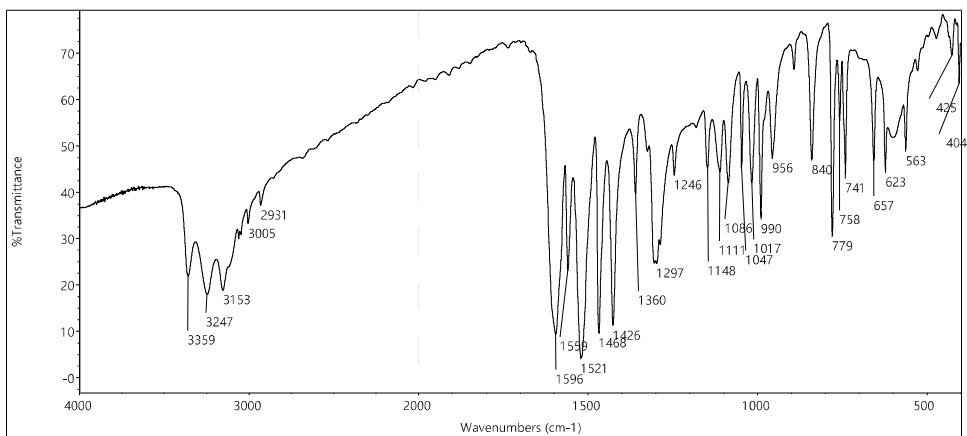
	24	25	26
Molekulska formula	C ₃₆ H ₄₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₆ O ₂	C ₂₄ H ₂₄ CuN ₆ OS ₂	C ₄₄ H ₄₆ Cl ₂ CuN ₈ O ₂
M_r	790,75	540,15	916,87
Kristalni sistem	monoklinični	monoklinični	monoklinični
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	10,6588(3)	16,3582(6)	10,3416(4)
$b / \text{Å}$	11,2798(2)	10,4223(3)	7,9457(3)
$c / \text{Å}$	15,2950(4)	14,7850(5)	24,4513(9)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	107,371(3)	105,344(4)	91,487(3)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	1755,05(8)	2430,84(15)	2008,52(12)
Z	2	4	2
Boja	tamno-zelena	crvena	tamno-zelena
Vrsta zračenja	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
μ / mm^{-1}	1,406	1,100	1,169
Veličina kristala, mm	0,28 × 0,23 × 0,15	0,50 × 0,21 × 0,06	0,80 × 0,15 × 0,10
Korekcija na apsorpciju	multiskan	multiskan	multiskan
T_{\min}	0,91	0,85	0,85
T_{\max}	1	1	1
Izmerenih refleksija	18159	12578	22874
Nezavisnih refleksija	4221	5552	4820
Opaženih refleksija	3659	4452	4305
R_{int}	0,024	0,026	0,025
$\theta_{\max} / ^\circ$	29,1	29,0	29,0
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,056	0,058	0,039
$wR(F^2)$	0,150	0,145	0,088
S	1,072	1,119	1,140
Broj parametara	218	392	262
Broj ograničenja	0	151	0
Utačnjavanje H-atoma	ograničeno	mešovito	ograničeno
$\Delta\rho_{\max} / e \text{ Å}^{-3}$	1,70	0,54	0,36
$\Delta\rho_{\min} / e \text{ Å}^{-3}$	-0,48	-0,70	-0,32

Tabela PI-10. Kristalografski podaci za komplekse 27-29

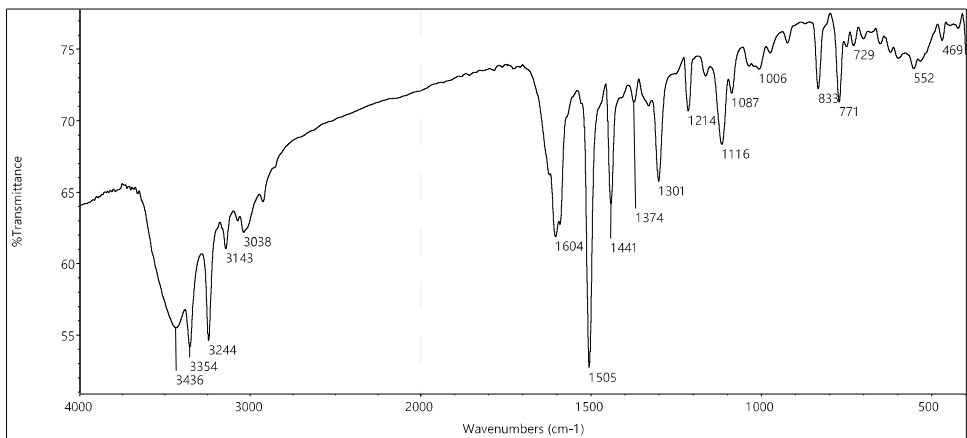
	27	28	29
Molekulska formula	C ₄₆ H ₄₆ Cu ₂ N ₁₀ O ₂ S ₂	C ₂₂ H ₂₄ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O	C ₄₄ H ₄₈ Br ₆ Cu ₄ N ₈ O ₂
<i>M_r</i>	962,13	629,33	1454,52
Kristalni sistem	monoklinični	monoklinični	monoklinični
Prostorna grupa	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10,9316(3)	6,47031(19)	9,5303(2)
<i>b</i> / Å	7,3754(2)	18,5905(5)	20,9322(6)
<i>c</i> / Å	26,0517(5)	20,3177(5)	12,6373(4)
<i>α</i> / °	90	90	90
<i>β</i> / °	90,944(2)	97,597(3)	102,816(3)
<i>γ</i> / °	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	2100,12(10)	2422,50(12)	2458,23(12)
<i>Z</i>	2	4	2
Boja	zelena	svetlo-zelena	tamno-zelena
Vrsta zračenja	Mo <i>Kα</i>	Mo <i>Kα</i>	Mo <i>Kα</i>
<i>μ</i> / mm ⁻¹	1,166	2,221	6,629
Veličina kristala, mm	0,40 × 0,11 × 0,08	0,64 × 0,05 × 0,03	0,54 × 0,48 × 0,36
Korekcija na apsorpciju	multiskan	numerička	numerička
<i>T</i> _{min}	0,65	0,91	0,09
<i>T</i> _{max}	0,91	0,98	0,251
Izmerenih refleksija	23756	14734	26974
Nezavisnih refleksija	5144	5611	5969
Opaženih refleksija	4587	4416	4646
<i>R</i> _{int}	0,028	0,041	0,030
<i>θ</i> _{max} / °	29,1	29,1	29,0
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,040	0,042	0,038
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,092	0,093	0,099
<i>S</i>	1,139	1,084	1,025
Broj parametara	280	302	293
Broj ograničenja	0	0	0
Utačnjavanje H-atoma	ograničeno	mešovito	mešovito
<i>Δρ</i> _{max} / e Å ⁻³	0,50	0,50	2,318
<i>Δρ</i> _{min} / e Å ⁻³	-0,36	-0,51	- 1,506

Prilog II — Infracrveni spektri

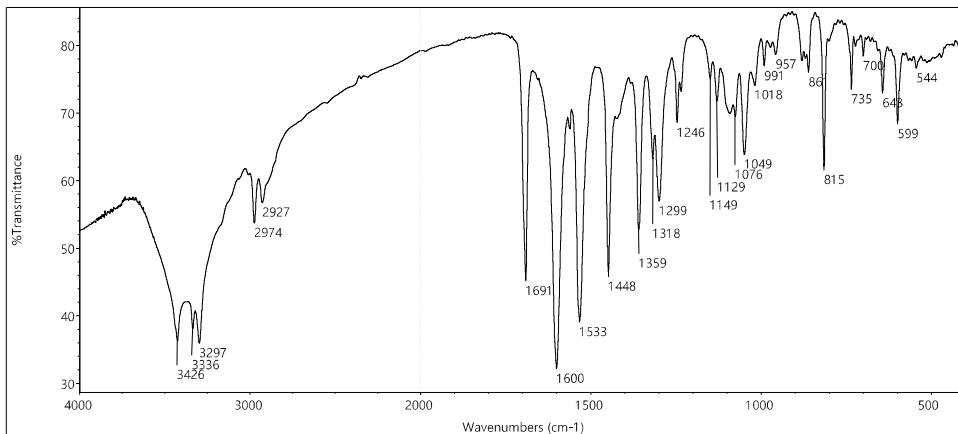
IR spektri liganada



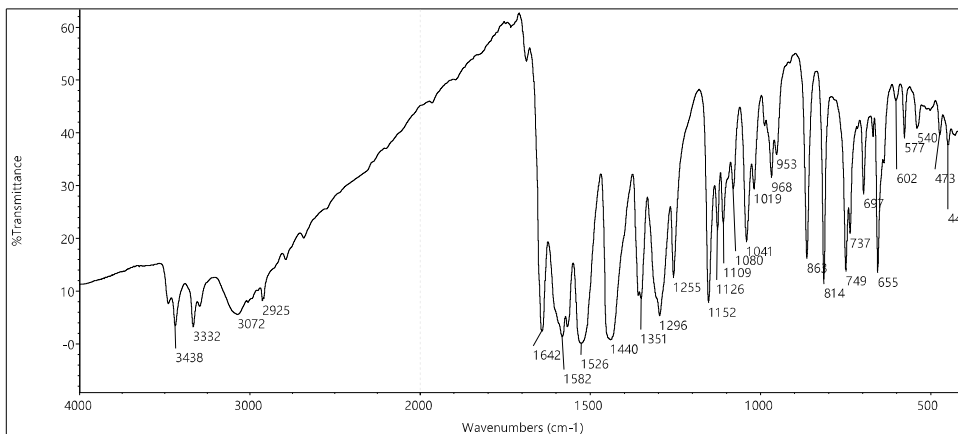
Slika PII-1. HL^1



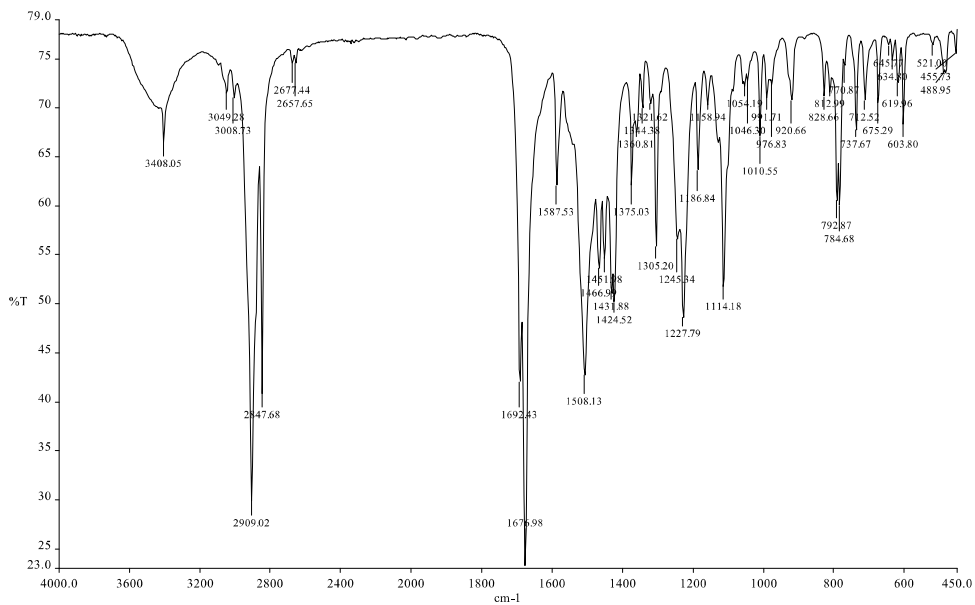
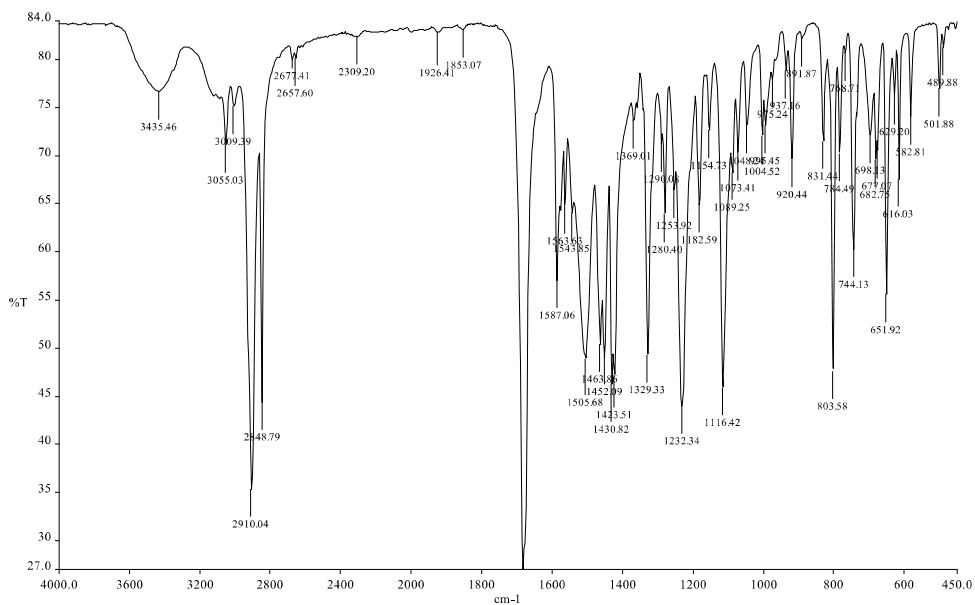
Slika PII-2. $[H_2L^1]I$



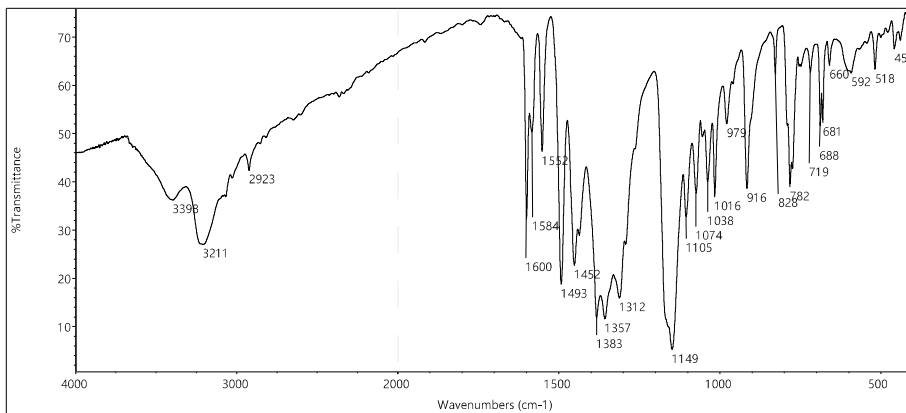
Slika PII-3. DAPITSC



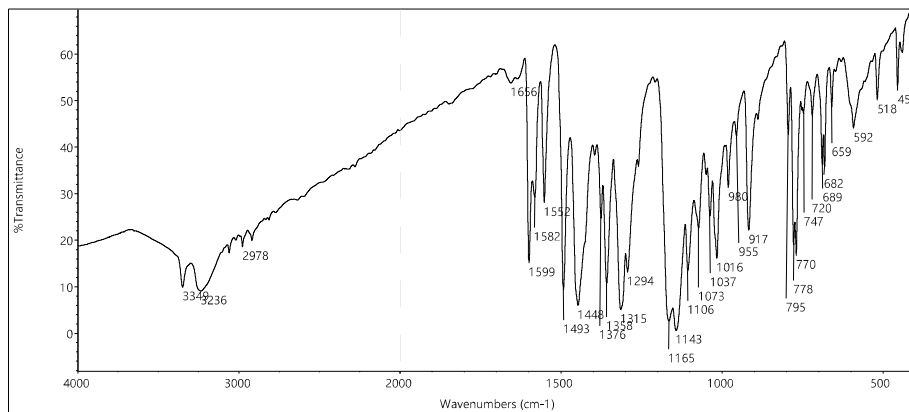
Slika PII-4. H₂L²

Slika PII-5. HL⁴Slika PII-6. HL⁵

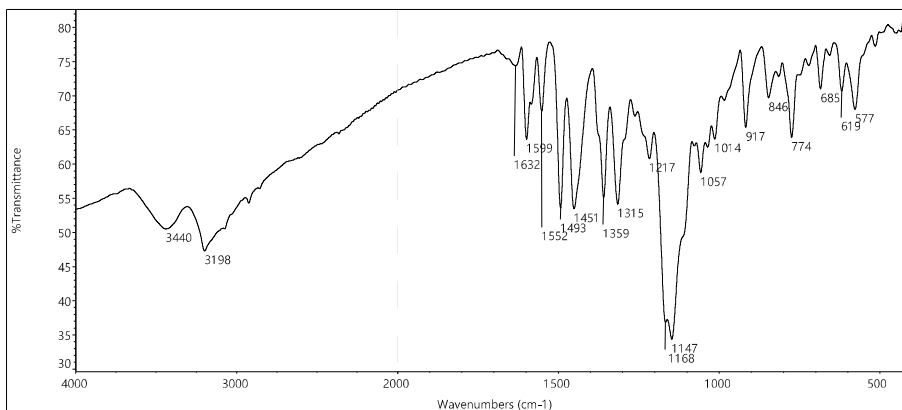
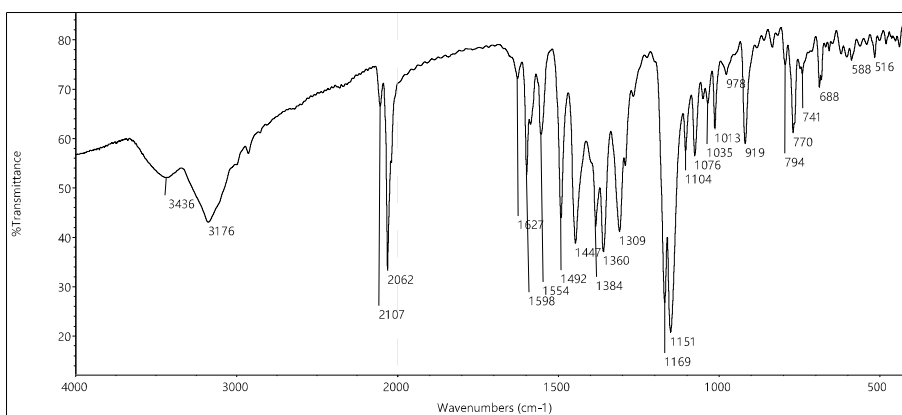
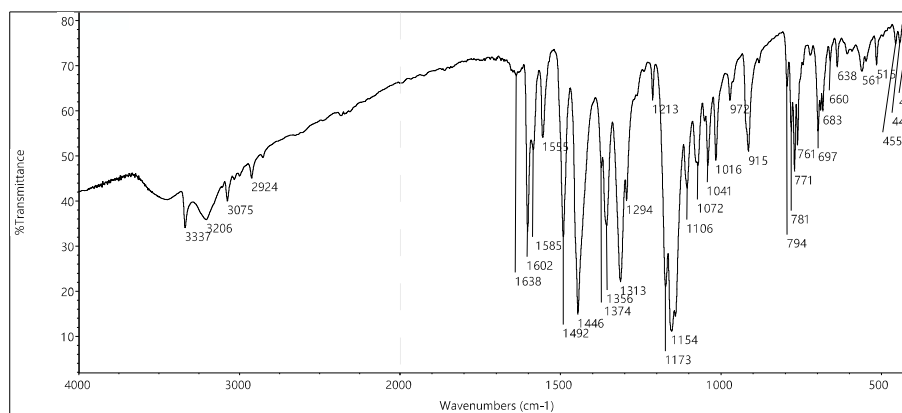
Spektri kompleksa sa *S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina

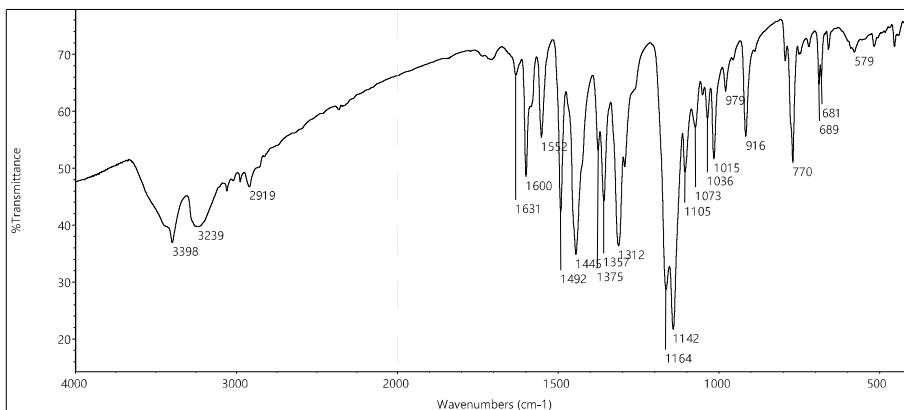
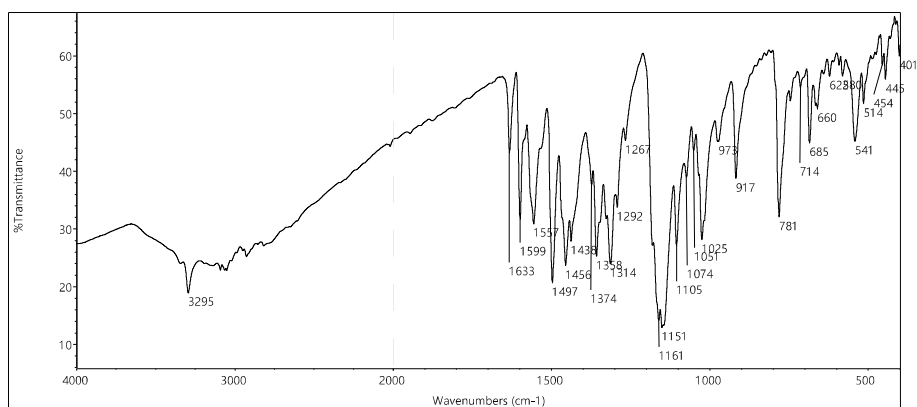
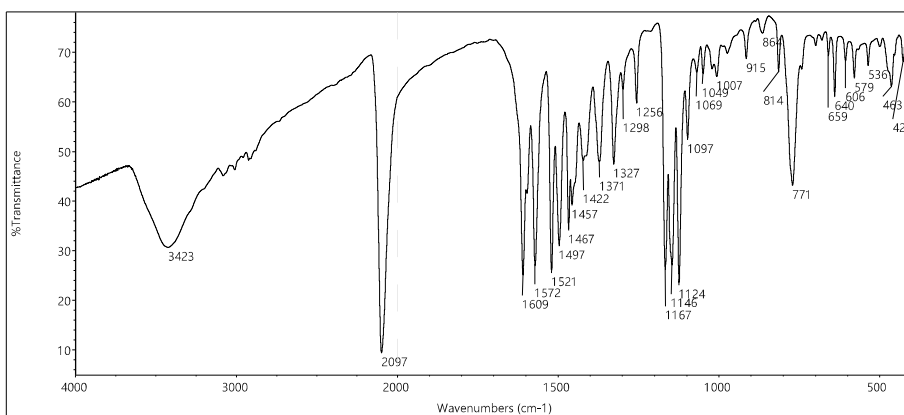


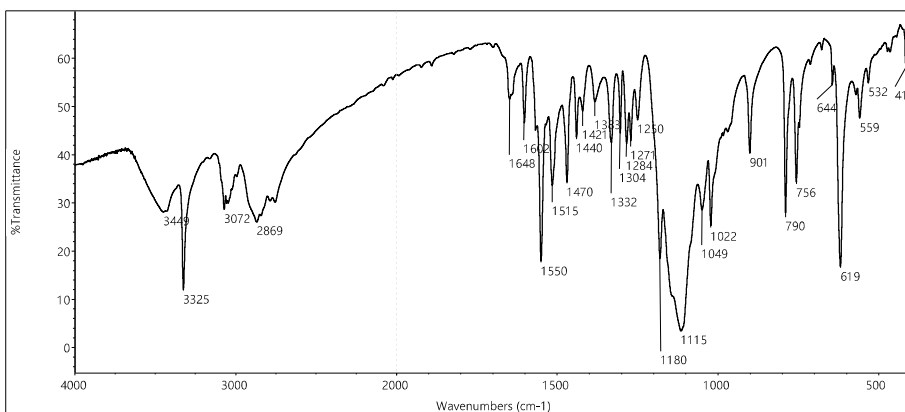
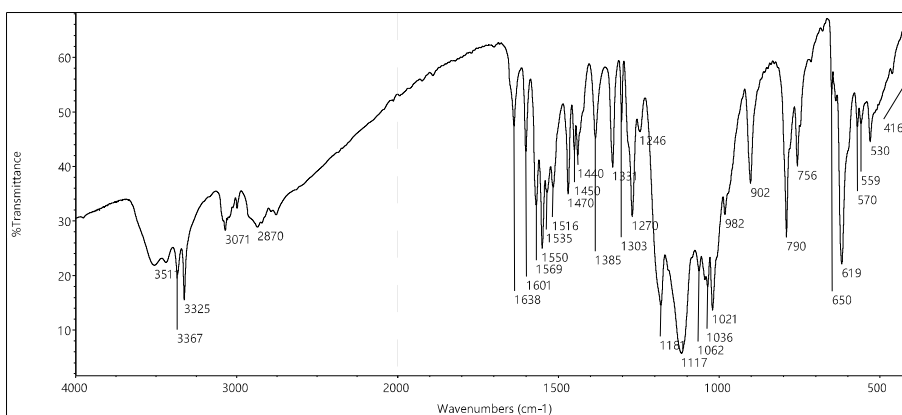
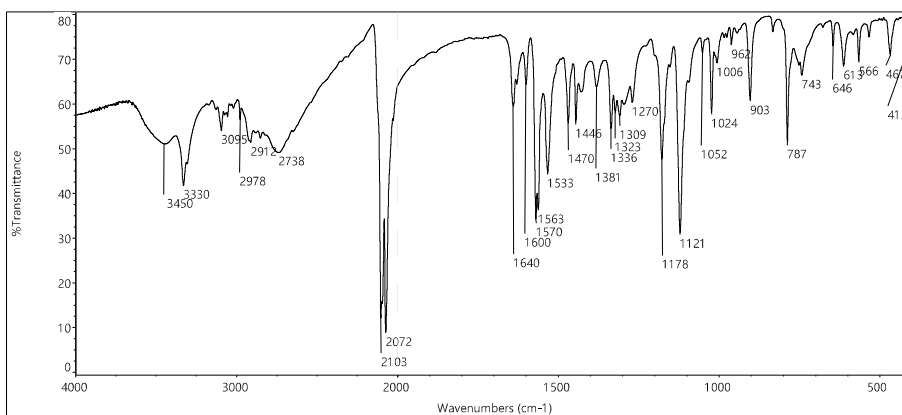
Slika PII-7. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ (1)

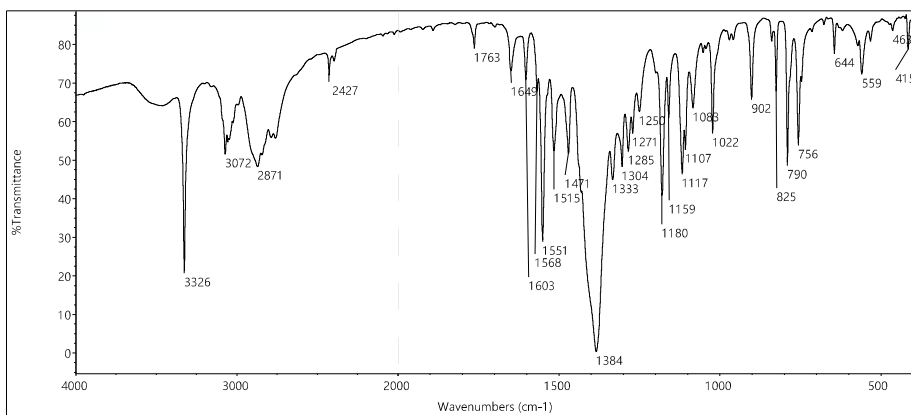


Slika PII-8. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]\text{Br} \cdot \text{MeOH}$ (2)

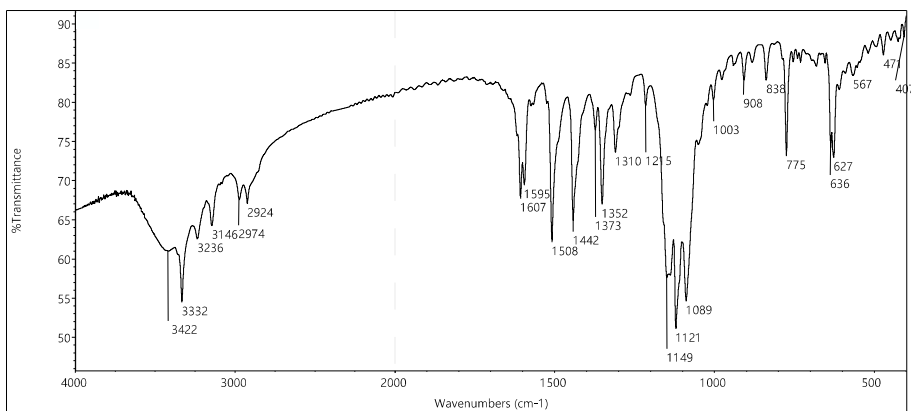
Slika PII-9. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]\text{HSO}_4 \cdot \text{MeOH}$ (3)Slika PII-10. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ (4)Slika PII-11. $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^1)_2][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl}_3\text{Py}) \cdot \text{Me}_2\text{CO}]$ (5)

Slika PII-12. $[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{L}^1)]\text{I}_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (6)Slika PII-13. $[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{L}^1)][\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_4] \cdot \text{MeOH}$ (7)Slika PII-14. $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{NCS})_2]$ (8)

Slika PII-15. $[\text{Cu}(\text{HL}^1)\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9)Slika PII-16. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)_2(\mu\text{-SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10)Slika PII-17. $[\text{Cu}(\text{HL}^1)(\text{NCS})(\text{SCN})]$ (11)

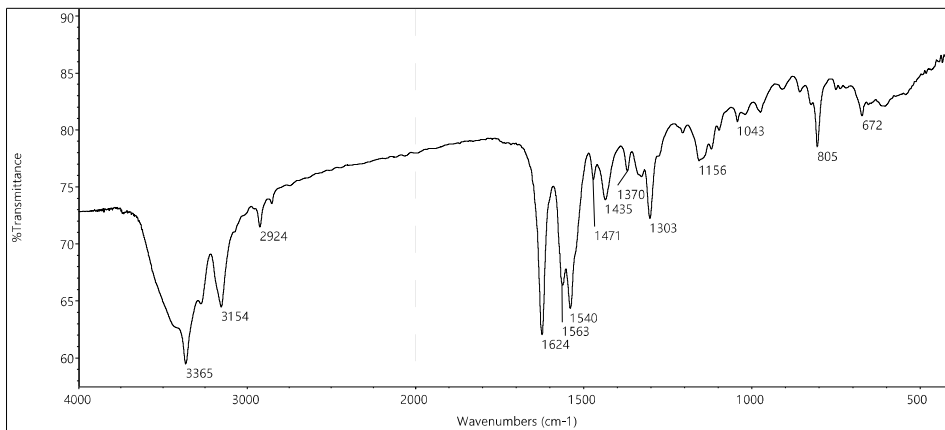


Slika PII-18. [Cu(HL¹)(NO₃)₂]·0,5H₂O (12)

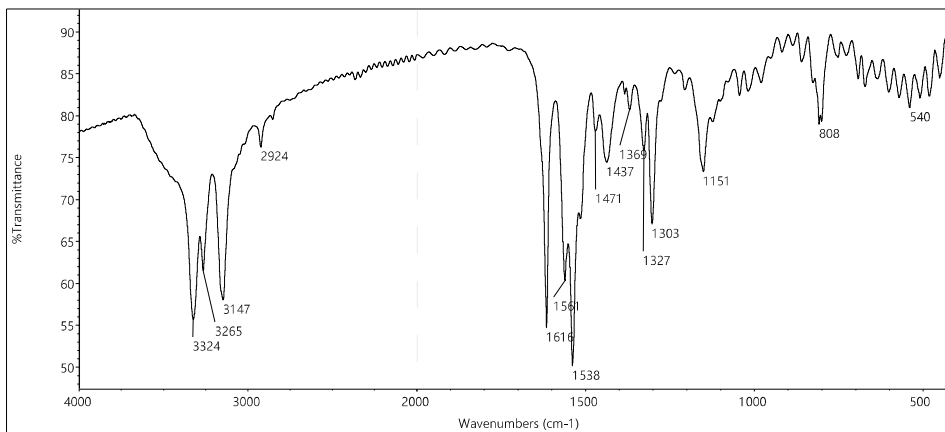


Slika PII-19. [Cu(HL¹)(L¹)]ClO₄ (13)

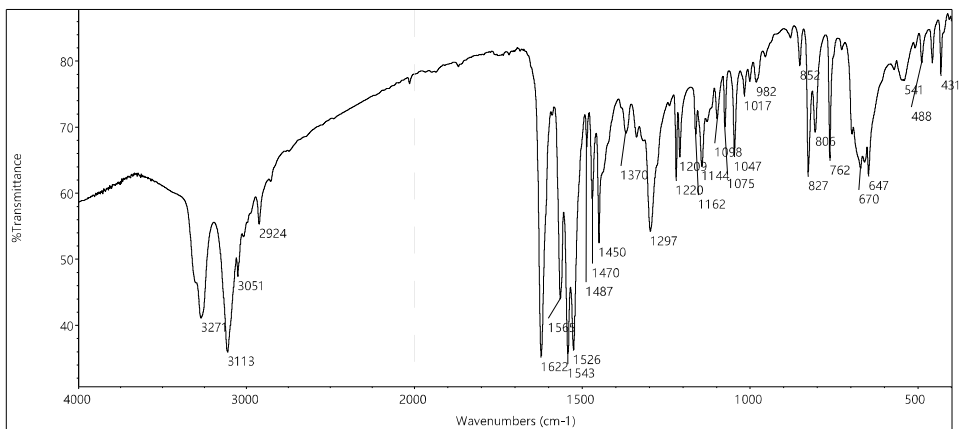
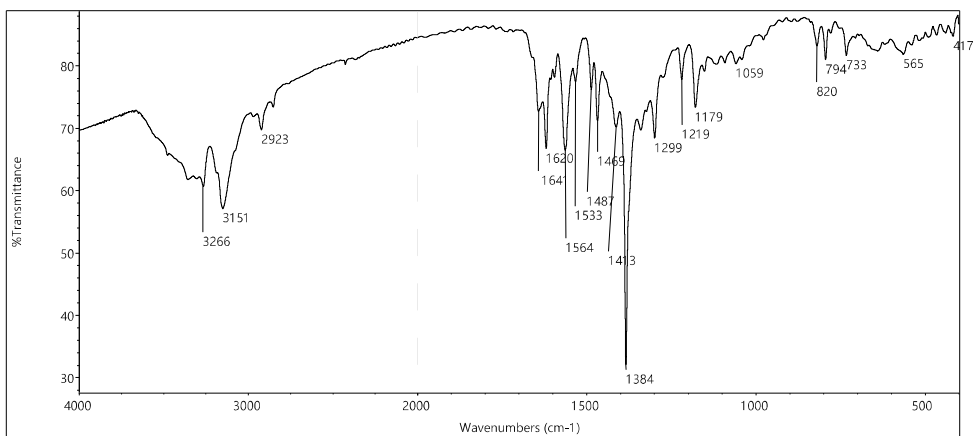
Spektri kompleksa sa bis(*S*-metilizotiosemikarbazonom) 2,6-diacetilpiridina



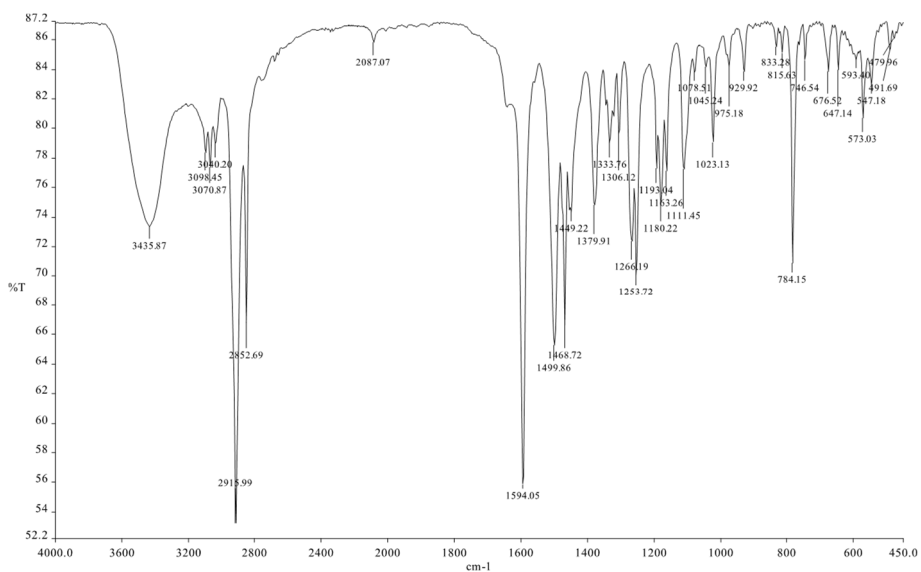
Slika PII-20. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ (14)



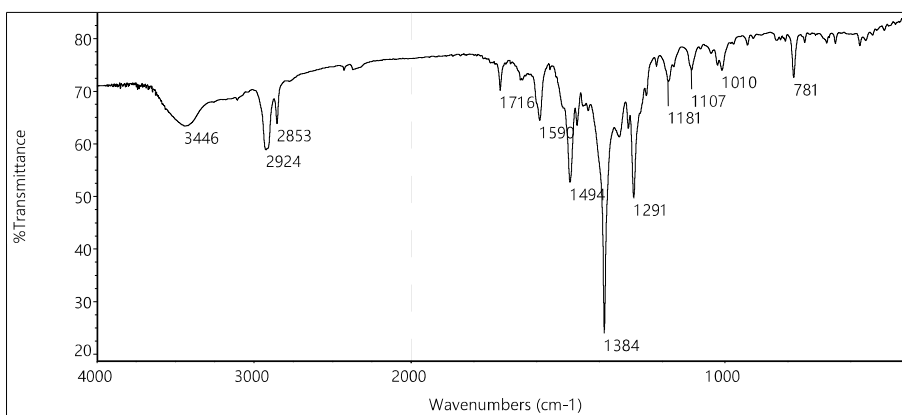
Slika PII-21. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Br}_2]$ (15)

Slika PII-22. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{Py})\text{Cl}_2]$ (16)Slika PII-23. $[\text{Ni}(\text{HL}^3)(\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18)

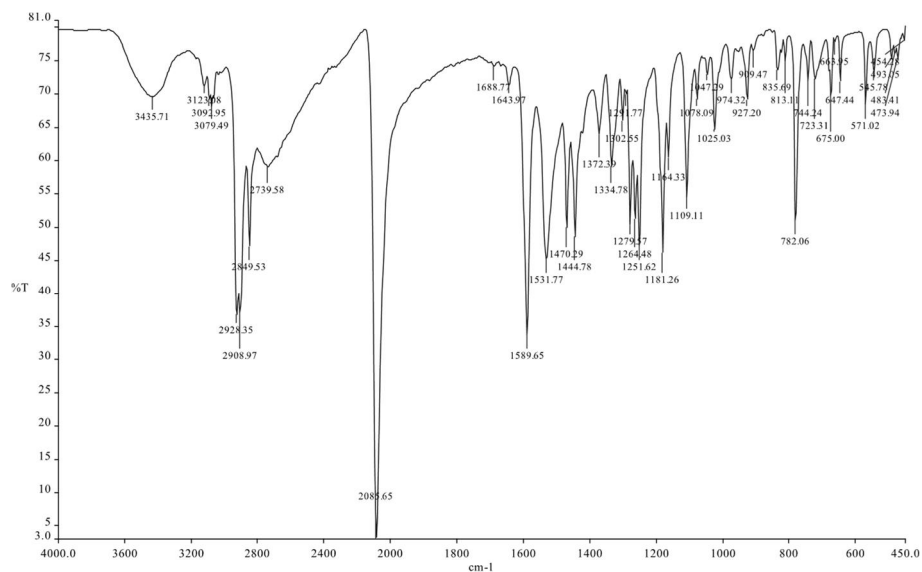
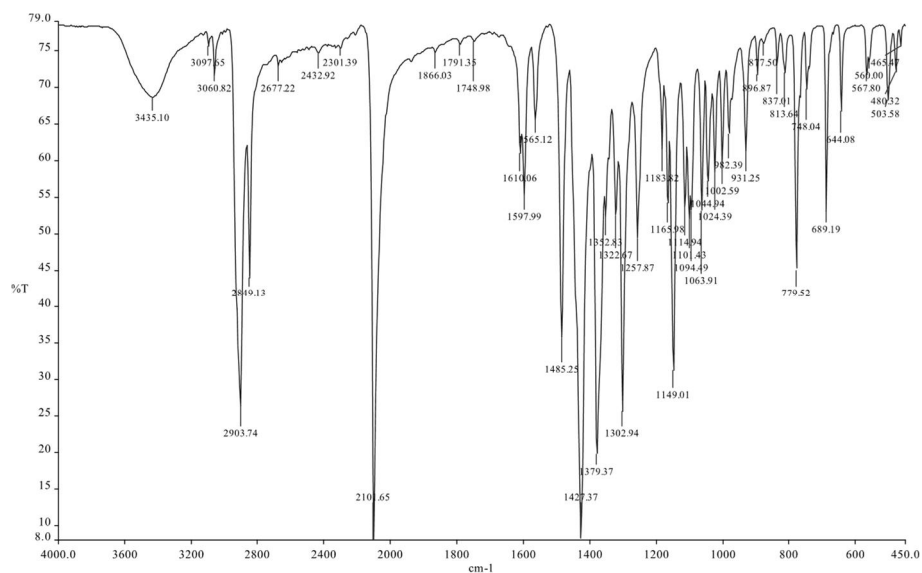
Spektri kompleksa sa 1-adamantoilhidrazonima 2-acetilpiridina i di(2-piridil)-ketona

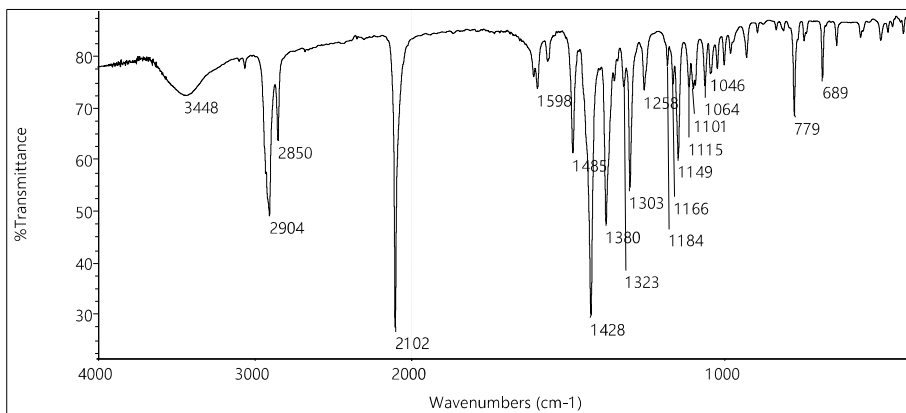
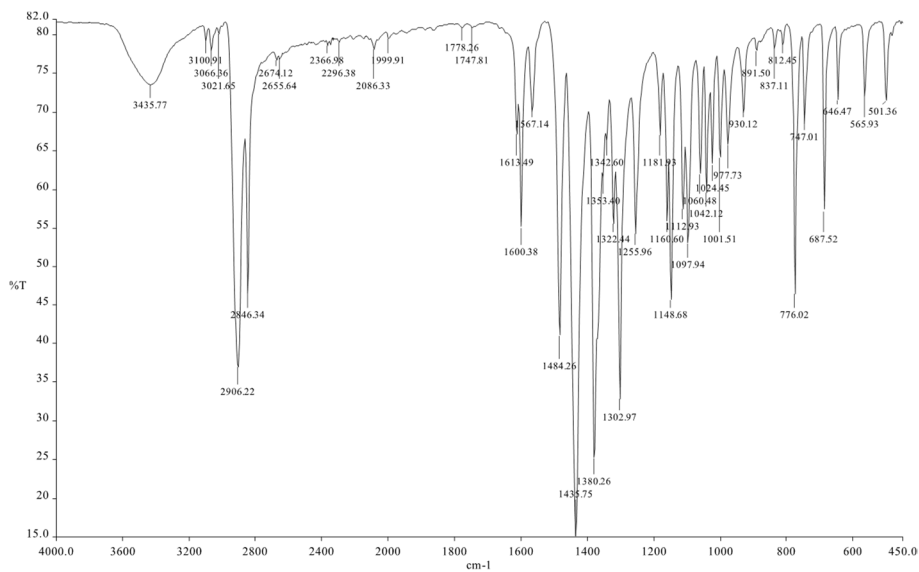


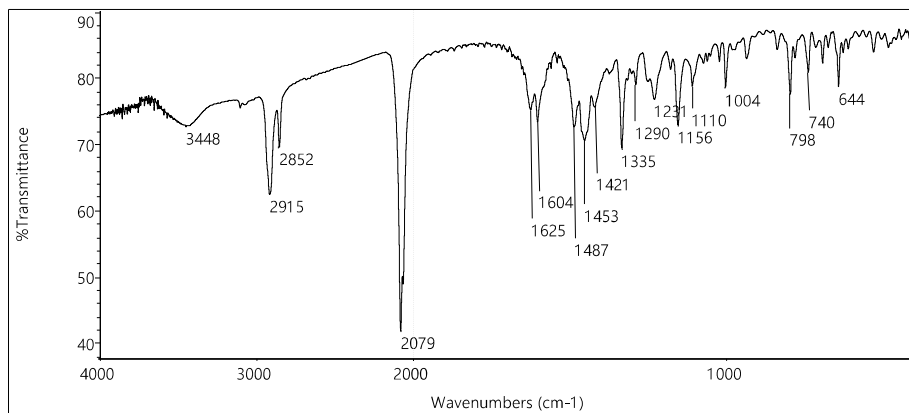
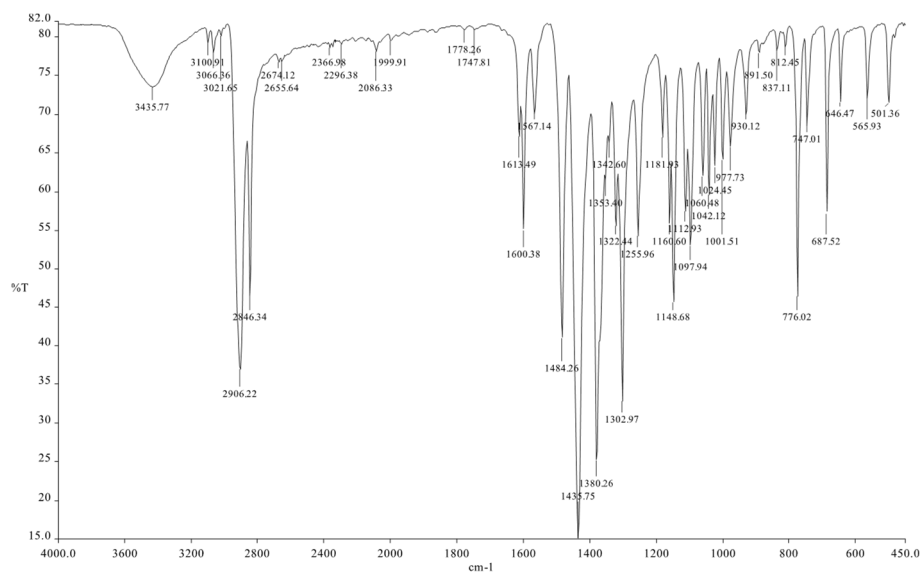
Slika PII-24. $[\text{Cu}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$ (19)

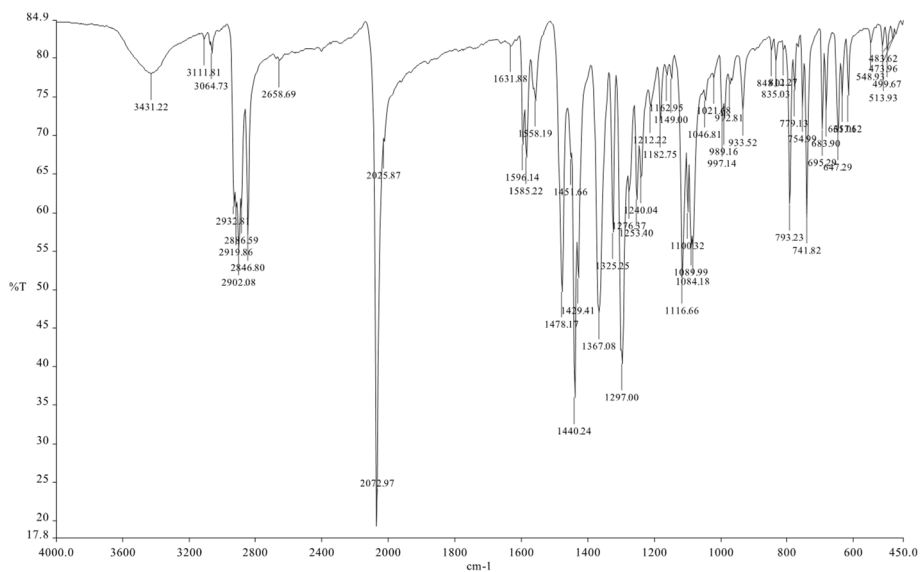
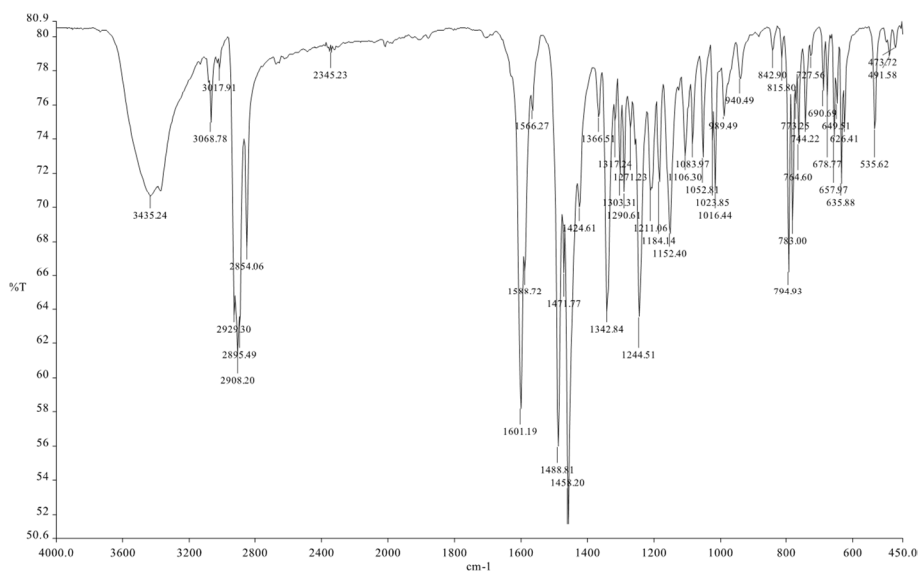


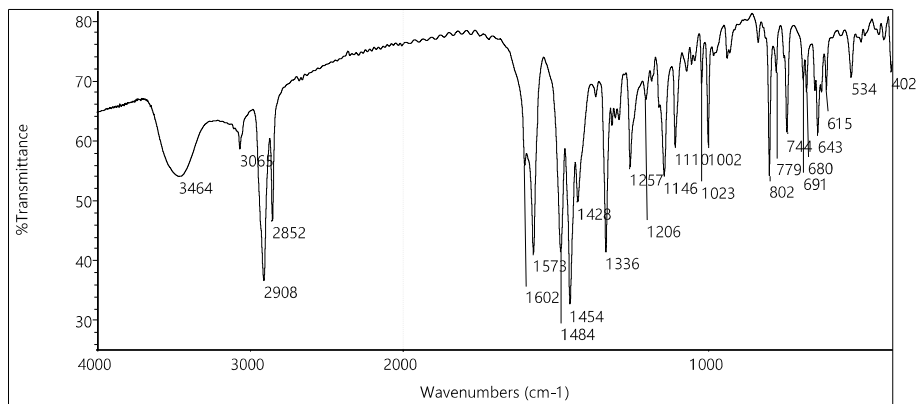
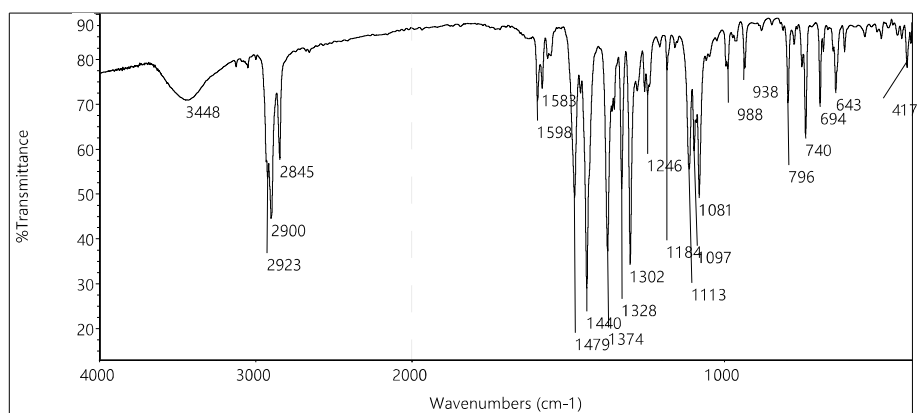
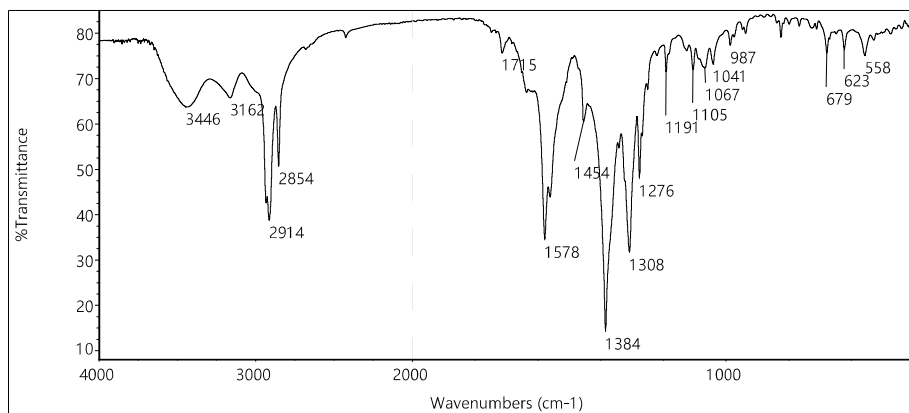
Slika PII-25. $[\text{Cu}(\text{HL}^4)(\text{NO}_3)_2]$ (20)

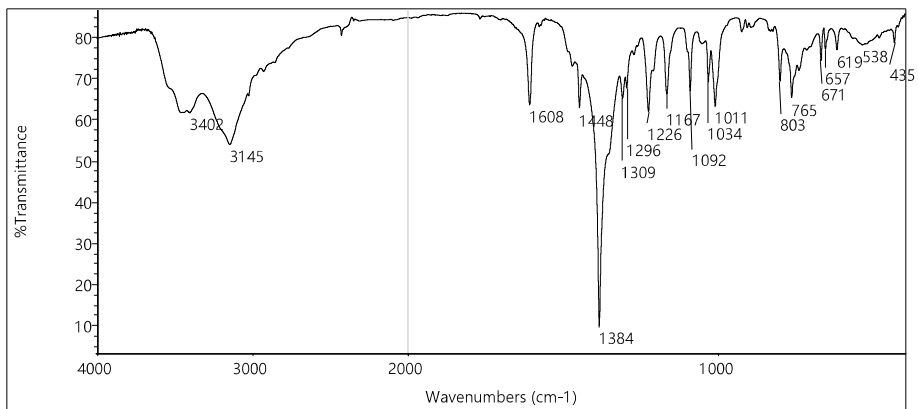
Slika PII-26. [Cu(HL⁴)(NCS)(SCN)] (21)Slika PII-27. [Cu(L⁴)(NCS)(MeOH)] (22)

Slika PII-28. $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\mu\text{-NCS})_2]$ (23)Slika PII-29. $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\mu\text{-Cl})_2]$ (24)

Slika PII-30. [Cu(HL⁵)(NCS)₂] (25)Slika PII-31. [Cu₂(L⁵)₂(μ-Cl)₂] (26)

Slika PII-32. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{NCS})_2]$ (27)Slika PII-33. $\text{catena-poly}[\text{CuCl}(\mu\text{-HL}^5)(\mu\text{-Cl})\text{CuCl}_2]_n$ (28)

Slika PII-34. $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{HL}^5)_2(\mu\text{-Br}_4)\text{Br}_2]$ (29)Slika PII-35. $[\text{Cu}(\text{L}^5)\text{Br}]$ (30)Slika PII-36. $[\text{Cu}(\text{HL}^6)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (31)



Slika PII-37. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^7)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32)

Spisak skraćenica

Hap — tiosemikarbazon 2-acetilpiridina
HapMe₂ — *N*⁴-dimetil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina
HapEt — *N*⁴-etil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina
HapHex — *N*⁴-heksametileniminil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina
HapMorp — *N*⁴-morfolin-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina
Hap*i*Pr — *N*⁴-izopropil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina
HapPh — *N*⁴-fenil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina
HapPip — *N*⁴-piperidil-tiosemikarbazon 2-acetilpiridina
dppee — bis(difenilfosfino)etilen

H₂Lⁱⁱ — bis(tiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina
H₂LⁱⁱMe — bis(*N*⁴-metiltiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina
H₂LⁱⁱEt — bis(*N*⁴-etil-tiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina
H₂LⁱⁱHex — bis(*N*⁴-heksametileniminitiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina
H₂LⁱⁱPh — bis(*N*⁴-feniltiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina
HLⁱⁱPh' — mono-*N*⁴-feniltiosemikarbazon 2,6-diacetilpiridina
H₂LⁱⁱMorp — bis(*N*⁴-morfolintiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina
H₂Lⁱⁱ*p*-Tol — bis(*N*⁴-*p*-toliltiosemikarbazon) 2,6-diacetilpiridina

HLⁱⁱⁱSal — salicilhidrazon 2-acetilpiridina
LⁱⁱⁱMe — acetilhidrazon 2-acetilpiridina
HLⁱⁱⁱBz — benzoilhidrazon 2-acetilpiridina
HLⁱⁱⁱNaph — 3-hidroksi-2-naftoilhidrazon 2-acetilpiridina
HLⁱⁱⁱPhNO₂ — *p*-nitrobenzoilhidrazon 2-acetilpiridina
HLⁱⁱHam — 2-(hidroksilimino)-*N'*-[1-(2-piridil)etiliden]propanohidrazon
HLⁱⁱPy — 2-piridilhidrazon 2-acetilpiridina

Biografija



MARKO RODIĆ je rođen 1987. godine u Sremskoj Mitrovici. Nakon završetka gimnazije u Rumi, 2006. godine je upisao hemiju na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Na završnim godinama osnovnih i master studija bio je stipendista Fonda za mlade talente Republike Srbije. Osnovne studije je završio 2010. godine i iste upisao master akademske studije na matičnom fakultetu. Master studije je završio sa prosečnom ocenom 10, a završni rad „Sinteze i strukture kompleksa nikla(II) sa *S*-metilizotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina“, koji je odbranio 2011. godine, nagrađen je prvom nagradom Fonda Nenada M. Kostića i trećom nagradom ChekMark — Ger Van Meel Fondacije u konkurenciji za najbolji završni rad iz oblasti hemije u Srbiji 2011. godine. Iste godine je upisao doktorske studije hemije na matičnom fakultetu.

U zvanje istraživača pripravnika za užu naučnu oblast Neorganska hemija je izabran na završnoj godini master studija (2011), a u zvanje istraživač saradnik 2013. godine. U zvanje asistenta za užu naučnu oblast Fizička hemija je izabran 2015. godine. Školske 2010/2011. godine je bio angažovan na izvođenju vežbi iz Opšte hemije i Neorganske hemije I, a od školske 2011/2012. godine je angažovan na izvođenju vežbi iz predmeta Fizička hemija I i Fizička hemija II.

Od decembra 2011. godine je kao istraživač zaposlen na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije „Dizajniranje, sinteza, karakterizacija i procena praktične primene koordinacionih i organometalnih jedinjenja“. U naučno-istraživačkom radu se bavi sintezom kompleksnih jedinjenja sa Šifovim bazama (derivatima tiosemikarbazida, izotiosemikarbazida i karbohidrazida), kao i strukturnom analizom novih jedinjenja rendgenskom kristalografijom. Srpsko kristalografsko društvo mu je 2014. godine dodelilo nagradu „Dr Dubravko Rodić“ kao uspešnom mladom istraživaču u oblasti kristalografije. Koautor je dvadeset dva naučna rada u međunarodnim časopisima (3 M21, 11 M22, 8 M23) i dvadeset sedam saopštenja na naučnim skupovima.

Član je Srpskog hemijskog društva, Srpskog kristalografskog društva, Evropske kristalografske asocijacije i Kluba mladih hemičara Srbije.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Autor: AU	Marko V. Rodić
Mentor: MN	Dr Vukadin Leovac, profesor emeritus, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu; Dr Goran Bogdanović, naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu
Naslov rada: NR	Kompleksi Co(III), Ni(II) i Cu(II) sa hidra- zonima nekih 2-piridil-ketona
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski (latinica) i engleski

Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geog. područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2015.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja: 7 / broj strana: 149 / broj literaturnih citata: 190 / broj tabela: 19 / broj slika: 53 / broj šema 18 / broj priloga: 2.
Naučna oblast: NO	Hemija
Naučna disciplina: ND	Neorganska hemija
Predmetna odrednica/Ključne reči: PO	Kompleksna jedinjenja, hidrazoni, kristalana struktura, termičke i spektralne karakteristike, biološka aktivnost
UDK Čuva se: ČU	Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Važna napomena: VN	—
Izvod: IZ	Videti stranu 133.
Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	27.3.2015.

Datum odbrane: DO	2015. godina
Članovi komisije: (Naučni stepen/ime/prezime/zvanje/ fakultet) KO Predsednik:	Dr Ljiljana Jovanović, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu
Mentori:	Dr Vukadin Leovac, profesor emeritus, Univerzitet u Novom Sadu; Dr Goran Bogdanović, naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu
Član:	Dr Katalin Mészáros Szécsényi, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu
Član:	Dr Ljiljana Vojinović Ješić, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu
Član:	Dr Milan Joksović, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monography document
Type of record: TR	Printed text
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	Marko V. Rodić
Supervisor: MN	Dr Vukadin Leovac, profesor emeritus, University of Novi Sad; Dr Goran Bogdanović, Full Research Pro- fessor, Vinča institute of nuclear sciences, University of Belgrade
Title: TI	Complexes of Co(III), Ni(II) and Cu(II) with hydrazones of some 2-pyridyl-ke- tones
Language of text: LT	Serbian (Latin)
Language of abstract: LA	Serbian (Latin) and English
Country of publication: CP	Republic of Serbia

Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2015.
Publisher: PU	Author's reprint
Publishing place: PP	Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
Physical description: PD	Chapters: 7 / pages: 149 / references: 190 / tables: 19 / figures: 53 / schemes: 18 / appendixes: 2.
Scientific field: SF	Chemistry
Scientific discipline: SD	Inorganic chemistry
Subject/Key words: UC	Complexes, hydrazones, crystal structure, thermal and spectral characteristics, biological activity
Holding data: HD	Library of the Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Note: N	—
Abstract: AB	See page 139.
Accepted by scientific board: ASB	27.3.2015.
Defended: DE	2015.

<p>Thesis defend board: (Degree/name/surname/title/ faculty) DB</p> <p>Chairperson:</p>	<p>Dr Ljiljana Jovanović, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p>
<p>Mentors:</p>	<p>Dr Vukadin Leovac, Profesor emeritus, University of Novi Sad; Dr Goran Bogdanović, Full Research Professor, Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade</p>
<p>Member:</p>	<p>Dr Katalin Mészáros Szécsényi, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p>
<p>Member:</p>	<p>Dr Ljiljana Vojinović Ješić, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p>
<p>Member:</p>	<p>Dr Milan Joksović, Associate Professor, Faculty of Science, University of Kragujevac</p>