



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



Sonja Ivković

**NOVI KOMPLEKSI NEKIH 3d METALA SA SEMI-,
TIOSEMI- I S-METILIZOTIOSEMIKARBAZONOM
PIRIDOKSALA**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2014.

Ova doktorska disertacija urađena je u Laboratoriji za neorgansku i koordinacionu hemiju Departmana za hemiju Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu.

Iskreno se zahvaljujem svojoj mentorki prof. dr Ljiljani Vojinović Ješić na korisnim sugestijama, savetima i podršci tokom rada.

Prof. dr Katalin Mészáros Szécsényi i dr Berti Barta Holló sa Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu se zahvaljujem za pomoć prilikom termičke analize kompleksa i tokom interpretacije rezultata.

Posebno se zahvaljujem prof. dr Katalin Mészáros Szécsényi što se prihvatila obaveze predsednika komisije za odbranu ove doktorske disertacije, kao i prof. dr Sanji Podunavac Kuzmanović sa Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, članu komisije.

Marku Rodiću sa Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu se zahvaljujem za pomoć prilikom rentgeno-strukturne analize kompleksa i prijateljskoj podršci.

Dr Ivanu Čapo i Nemanji Obradović sa Medicinskog fakulteta u Novom Sadu se zahvaljujem na citotoksičnoj analizi kompleksa, zahvaljujući kojoj je ovaj rad dobio posebnu dimenziju i vrednost.

Svojim prijateljima dugujem zahvalnost na strpljenju i brojnim i vrednim rečima podrške.

Svojoj porodici želim da zahvalim na stalnoj i bezrezervnoj podršci tokom cekokupnog studiranja, a naročito tokom izrade ove disertacije.

Sonja Ivković

SADRŽAJ

1. UVOD	1
Literatura	3
2. OPŠTI DEO	4
2.1. SINTEZE I STRUKTURE LIGANADA.....	4
2.2. NAČINI KOORDINACIJE LIGANADA: PRAVILA I IZUZECI	7
2.3. METALNI KOMPLEKSI SA PLSC, PLTSC I PLITSC.....	11
2.3.1. Sinteza i geometrijska struktura	11
2.4. BIOLOŠKA AKTIVNOST LIGANADA I KOMPLEKSA	22
Literatura	25
3. NAŠI RADOVI	28
3.1. REZULTATI I DISKUSIJA	28
3.1.1. Sinteze i neke fizičko-hemijske karakteristike liganada	28
3.1.2. Kristalne i molekulske strukture liganada	31
3.1.3. Kompleksi metala sa semikarbazonom piridoksala	36
3.1.3.1. Sinteza i neke fizičko-hemijske karakteristike kompleksa	36
3.1.3.2. Kristalne i molekulske strukture kompleksa.....	43
3.1.3.2.1. Struktura $[Cu(PLSC)(MeOH)(NO_3)_2]$	43
3.1.3.2.2. Struktura $K[Cr(PLSC-H)(NCS)_3] \cdot EtOH$	46
3.1.4. Kompleksi metala sa tiosemikarbazonom piridoksala	48
3.1.4.1. Sinteza i neke fizičko-hemijske karakteristike kompleksa	48
3.1.4.2. Kristalne i molekulske strukture kompleksa.....	60
3.1.4.2.1. Strukture $[Cu(\mu-PLTSC)(H_2O)]_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n=2,6$).....	60
3.1.4.2.2. Struktura $[Co(PLTSC-2H)(NH_3)_3]NO_3$	63
3.1.4.2.3. Struktura $[Ni(PLTSC-H)Py]Cl \cdot MeOH$	64
3.1.4.2.4. Struktura $[Fe(PLTSC)(H_2O)Cl_2]Cl$	67
3.1.4.2.5. Strukture $[Cr(PLTSC)(NCS)_3] \cdot 2H_2O$ i $[Cr(PLTSC)_2](NO_3)_3$	70

3.1.5. Kompleksi metala sa S-metilzotiosemikarbazonom piridoksala.....	75
3.1.5.1. <i>Sinteza i neke fizičko-hemijske karakteristike kompleksa.....</i>	75
3.1.5.2. <i>Kristalne i molekulske strukture kompleksa</i>	83
3.1.5.2.1. <i>Strukture [Cu(PLITSC)Br(MeOH)]Br i</i>	
<i>[Cu(PLITSC-H)H₂O]Br·H₂O.....</i>	83
3.1.5.2.2. <i>Struktura [Co(PLITSC-2H)(NH₃)₃]Cl·2MeOH</i>	87
3.1.6. Termičke karakteristike nekih kompleksa bakra sa PLTSC i PLITSC .	89
3.1.7. Ispitivanje antikancerogene aktivnosti kompleksa	98
3.1.7.1. <i>Ispitivanje aktivnosti odabranih kompleksa na ćelijskoj kulturi</i>	
<i>BHK21/C13.....</i>	98
3.1.8. Uporedne karakteristike semi-, tiosemi- i S-metilzotiosemikarbazona piridoksala i njihovih kompleksa.....	105
3.2. EKSPERIMENTALNI DEO	110
3.2.1. Sinteze liganada i kompleksa.....	110
3.2.1.1. <i>Sinteze liganada.....</i>	110
3.2.1.2. <i>Sinteze kompleksa</i>	111
3.2.1.2.1. <i>Kompleksi sa PLSC.....</i>	111
3.2.1.2.2. <i>Kompleksi sa PLTSC</i>	112
3.2.1.2.3. <i>Kompleksi sa PLITSC</i>	115
Literatura.....	118
4. ANALIZE I METODE MERENJA	121
4.1. ELEMENTALNA ANALIZA.....	121
4.2. FIZIČKA MERENJA	121
4.3. ANTIKANCEROGENA ISPITIVANJA	122
5. IZVOD	123
SUMMARY	128
PRILOZI	
BIOGRAFIJA	

VAŽNIJE SKRAĆENICE

PL·HCl	piridoksal-hidrohlorid
SC·HCl	semikarbazid-hidrohlorid
TSC·HI	tiosemikarbazid-hidrojodid
ITSC·HI	S-metilzotiosemikarbazid-hidrojodid
PLSC	semikarbazon-piridoksala
PLTSC	tiosemikarbazon-piridoksala
PLITSC	S-metilzotiosemikarbazon-piridoksala
PLTSCPh	piridoksal-4-feniltiosemikarbazon
PLTSCMe	piridoksal-4-metiltiosemikarbazon
PLTSCMeMe	piridoksal-N1,N2-dimetiltiosemikarbazon
PLTSCMe ₂	piridoksal-N1,N1-dimetiltiosemikarbazon
PLTSCCh	piridoksal-N4-cikloheksiltiosemikarbazon
PLTSCCb	piridoksal-N4-(2-hloro)-benziltiosemikarbazon
PLTSCEt	piridoksal-4-etiltiosemikarbazon
PLTSCEt ₁	piridoksal-N1-etiltiosemikarbazon
MK	magnetne karakteristike
λ_M	molarna provodljivost
IR	infracrvena spektroskopija
UV-Vis	ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija
NMR	nuklearno-magnetna rezonantna spektroskopija
TG	termogravimetrija
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
EPR	elektron paramagnetna rezonanca
DFT	teorija funkcionala gustine
MS	masena spektroskopija
AAS	atomska apsorpciona spektroskopija
CV	ciklična voltometrija
BA	biološka analiza
RSA	rentgeno-strukturna analiza

1. UVOD

Kompleksi prelaznih metala sa ligandima derivatima semi-, tiosemi- i izotiosemikarbazida su već dugi niz godina, a posebno u poslednje vreme, predmet proučavanja velikog broja istraživača različitih profila. O tome govori veliki broj objavljenih naučnih radova među kojima je i nekoliko radova preglednog karaktera (1-11), kao i jedna monografija (12). Ova jedinjenja su interesantna ne samo sa teorijskog aspekta (1, 2, 6, 11, 12), već i sa aspekta praktične primene: kao analitički reagensi (7, 8) ili kao biološki aktivni molekuli (3-5, 9, 10). Koordinaciona hemija semi-, tiosemi- i izotiosemikarbazona se pokazala vrlo interesantnom kako sa stanovišta broja metala sa kojima ovi ligandi grade komplekse često vrlo interesantnih strukturnih karakteristika, tako i raznovrsnosti samih ligandnih sistema, pre svega njihove dentatnosti koja se kreće od 1 pa sve do 8, među kojima su najbrojniji tridentatni ligandi. Posebnu grupu ove klase tridentatnih liganada čine semi-, tiosemi- i izotiosemikarbazoni piridoksala (PLSC, PLTSC i PLITSC, respektivno) kao jedne od formi vitamina B6 sa ONO, ONS, odnosno ONN setovima donorskih atoma. Koordinaciona hemija PLTSC je počela pre 25 godina, za razliku od koordinacione hemije druga dva liganda koja je počela pre 10-ak godina. To je i razlog većeg broja kompleksa sa PLTSC, od kojih su neki pokazali značajnu biološku aktivnost. Rezultati različitih aspekata istraživanja kompleksa metala sa ovim liganadima obrađeni su, osim u originalnim naučnim radovima, i u dva revijalna rada (13, 14) i jednoj monografiji (15).

Imajući u vidu da je predmet ove doktorske disertacije sinteza, hemijska, fizička i strukturna karakterizacija novih kompleksa metala sa pomenutim tridentatnim Šifovim bazama derivatima piridoksala, postavljeni su sledeći zadaci i ciljevi:

1. Ispitivanje uslova građenja i izolacije u kristalu novih kompleksa navedenih liganada sa Cu(II), Co(II, III), Ni(II) i Fe(III).
2. S obzirom na to da do sada nisu opisani kompleksi ovih liganada sa Cr(III) proučiti mogućnost dobijanja kompleksa sa ovim reprezentativnim 3d metalom, kao i sa Zn(II) sa kojim do sada nisu poznati kompleksi sa PLSC i PLITSC. Isto važi i za komplekse Cd(II) sa kojim do sada nisu proučavane reakcije kompleksiranja ni sa jednim od ova tri liganda.
3. Primenom odgovarajućih metoda (elementalna analiza, IR spektri, molarna provodljivost, rentgenska strukturna analiza, termička analiza) izučiti hemijski sastav, fizičko-hemijske, geometrijske i strukturne karakteristike novodobijenih jedinjenja, kao i načine koordinacije liganada.
4. Ispitati uslove sinteze protonovanih formi liganada u obliku monokristala pogodnih za strukturnu analizu i proučiti uticaj protonacije i priroda kiselinskih ostataka na konfiguraciju molekula liganada.
5. Odabrane komplekse testirati na biološku aktivnost.
6. Na osnovu literaturnih i novodobijenih rezultata izvršiti komparativnu analizu sličnosti i razlika ovih liganada i njihovih kompleksa.

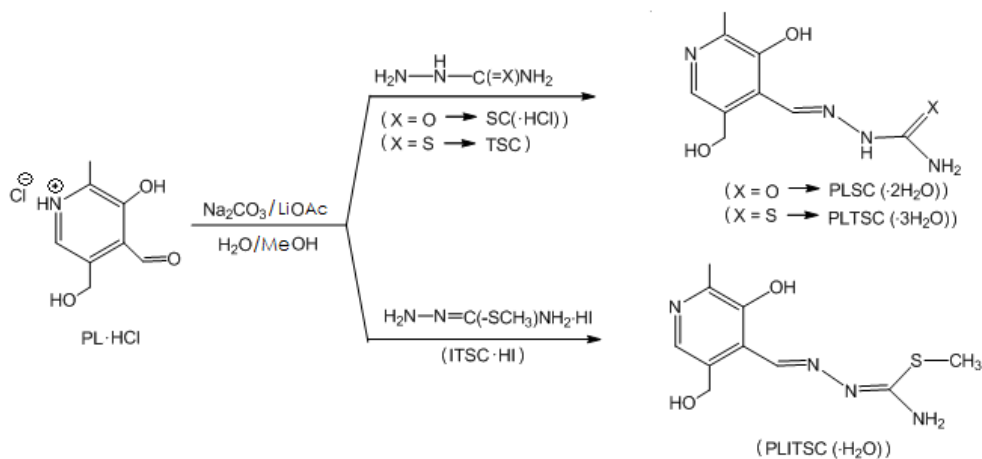
LITERATURA

1. M.J.M. Campbell, *Coord. Chem. Rev.* **15** (1975) 279.
2. S. Padhye, G. B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.* **63** (1985) 127.
3. D.X. West, S.B. Padhye, P.B. Sonawane, *Struct. Bond.*, Berlin:Springer-Verlag **76** (1991) 1-49.
4. 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.
5. S.N. Pandeya, J.R. Dimmock, *Pharmazie* **48** (1993) 659.
6. J.S. Casas, M.S. Garcia-Tacende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* **209** (2000) 197.
7. R.B. Singh, B.S. Garg, R.P. Singh, *Talanta* **25** (1978) 619.
8. R.B. Singh, H. Ishii, *Cryt. Rev. Anal. Chem.* **22** (1991) 381.
9. H. Beraldo, *Qumica Nova* **27** (2004) 461.
10. H. Beraldo, D. Gambino, *Mini-Rev. Med. Chem.* **4** (2004) 31.
11. T.S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 977.
12. V.M. Leovac, V.I. Česljević, *Koordinaciona hemija izotiosemikarbazida i njegovih derivata*, Monografija, PMF, Novi Sad, 2002.
13. V. M. Leovac, V. S. Jevtović, Lj. S. Jovanović, G. A. Bogdanović, *J. Serb. Chem. Soc.* **70** (2005) 393.
14. J.S. Casas, M. Delfina Couce, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* **256** (2012) 3036.
15. V. Jevtović, *Cu, Fe, Ni and V Complexes with Pyridoxal Semicarbazones: Syntheses, Physical and Chemical Properties, Structural Analyses and Biological Activities*, LAP Lambert Academic Publishing, 2010.

2. OPŠTI DEO

2.1. SINTEZE I STRUKTURE LIGANADA

Do sada su u slobodnom, tj. nekoordinovanom stanju poznate neutralne i protonovane forme semi-, tiosemi- i S-metilizotiosemikarbazona piridoksala. Najjednostavniji način sinteze neutralnih formi ovih Šifovih baza, a koji su opisali Leovac i dr. (1), je reakcija kondenzacije stehiometrijskih količina PL·HCl sa SC·HCl, TSC, odnosno ITSC·HI u prisustvu Na₂CO₃ ili LiOAc u vodenim ili metanolnim rastvorima (Šema 2.1).



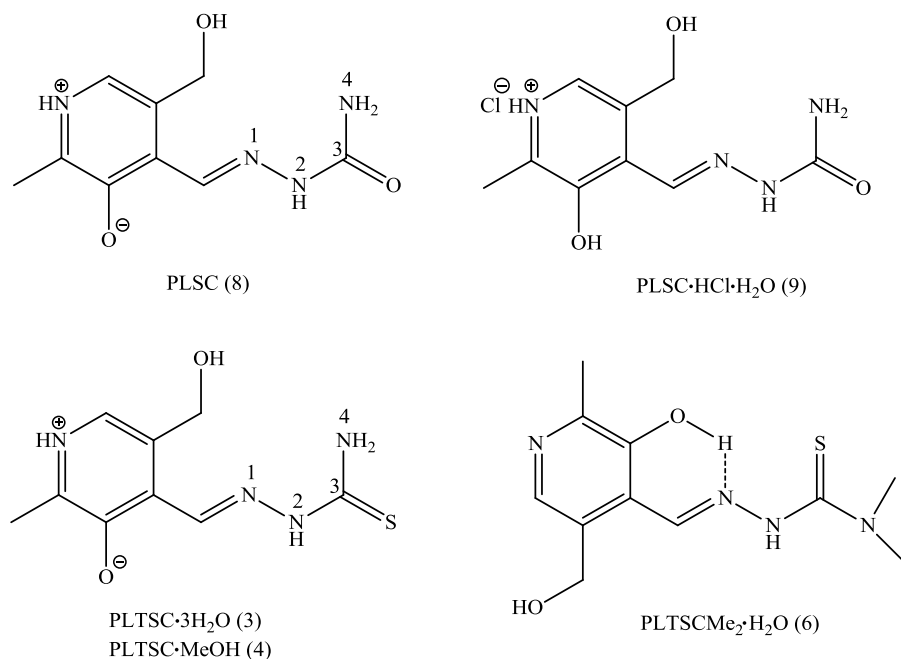
Šema 2.1. Sinteza neutralnih formi liganada

U slučaju PLTSC drugi autori (2-5) su za reakcije koristili neutralnu formu PL dobijenu neutralizacijom PL·HCl sa NaOH u vodenom rastvoru. Interesantno je primetiti da je u reakciji etanolnog rastvora ovako izolovanog čvrstog PL sa TSC dobijeni PLTSC izolovan kao bezvodni (2), ili kao trihidrat (3), odnosno monometanol (4)/monoetanol solvat (5).

Protonovane forme liganada sastava $\text{PLSC}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{PLTSC}\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, odnosno $\text{PLITSC}\cdot\text{HI}$, su sintetizovane reakcijom vodenog rastvora komercijalnih ligand-prekursora ($\text{PL}\cdot\text{HCl}$, $\text{SC}\cdot\text{HCl}$, TSC), odnosno etanolnog rastvora $\text{PL}\cdot\text{HCl}$ i nekomercijalnog $\text{ITSC}\cdot\text{HI}$ (1). Zbog manje rastvorljivosti u vodi neutralnih u odnosu na protonovane forme liganada, prvi su dobijeni u većem prinosu (~90%).

Na kraju, treba reći da su u slučaju PLTSC sintetizovani i neki uglavnom N4-monosupstituisani derivati, tj. $\text{PL}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})\text{NHR}$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et , Alil , Ph , cikloheksil (6, 7).

Metodom difrakcije X-zraka do sada su određene strukture neutralne forme PLSC (8) i protonovane forme $\text{PLSC}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (9), te neutralne forme $\text{PLTSC}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) i njegovih N4-dimetil (PLTSCMe_2), N4-metil-N2-metil supstituisanih derivata (PLTSCMeMe) (6), kao i hidrogenhloridne soli N4-metil derivata ($\text{PLTSCMe}\cdot\text{HCl}$) (10). Na slici 2.1. prikazane su strukturne formule nekih ovih jedinjenja. Zajedničko za sve neutralne forme je *zwitter*-jonski oblik piridoksalne grupe koji nastaje migracijom fenolnog atoma vodonika na piridinski atom azota što je inače karakteristično i za većinu ostalih Šifovih baza piridoksala



Slika 2.1. Strukturne formule Šifovih baza piridoksala

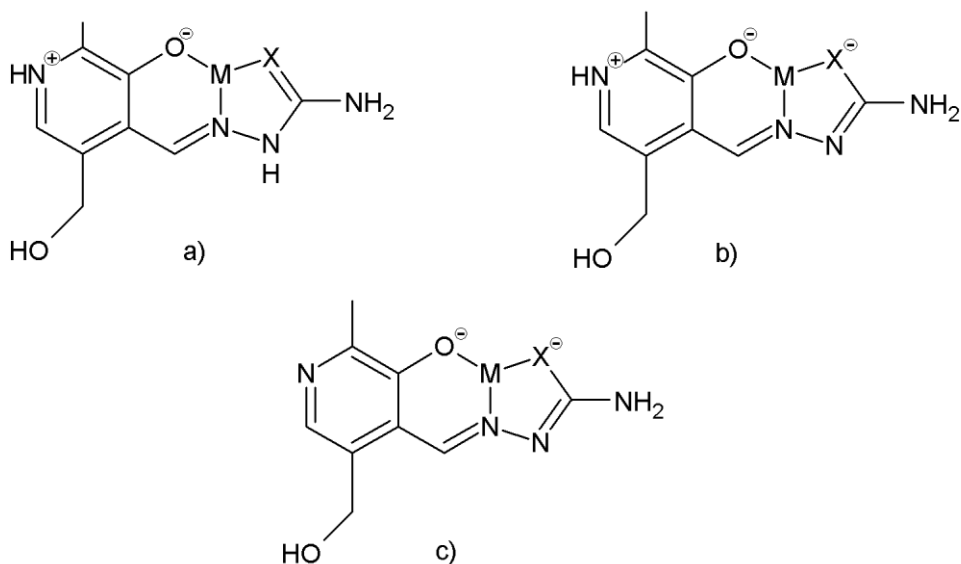
(1, 11). U slučaju navedenih Šifovih baza jedini izuzetak je PLTSCMe₂ koji sadrži nejonizovanu fenolnu OH-grupu, čiji vodonik ostvaruje vezu sa atomom azota N1 (Slika 2.1.).

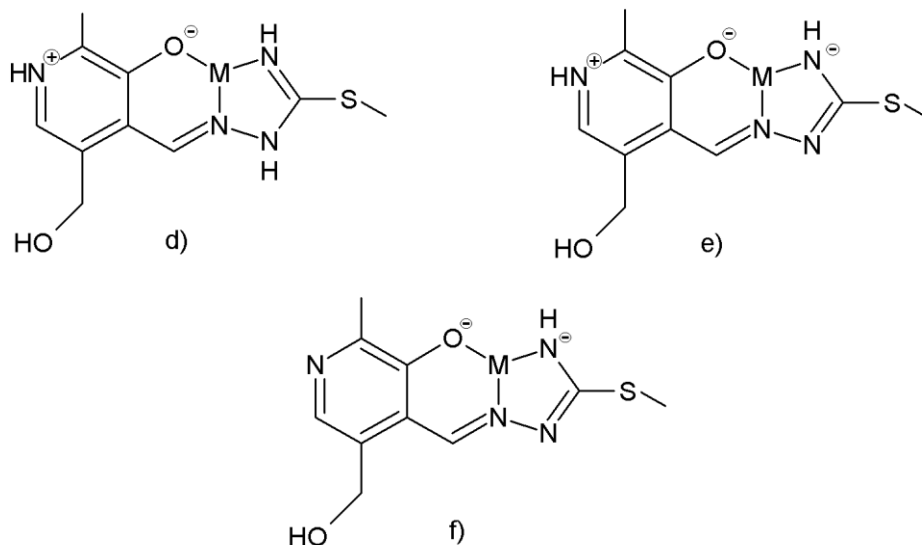
Struktura ovog jedinjenja je interesantna i zbog toga što se donorni atomi kiseonika i sumpora nalaze u *cis*-položaju u odnosu na donorni azometinski atom azota, tj. u položaju koji je pogodan za helataciju metalnog jona. Za razliku od ovoga, u strukturi nesupstituisanog PLTSC donorni atomi kiseonika i sumpora su u *trans*-položaju u odnosu na azometinski atom azota (Slika 2.1.). Kako se sa slike vidi strukture PLSC i PLSC·HCl·H₂O su međusobno analogne i slične strukturi nesupstituisanog PLTSC.

Što se tiče ostalih strukturnih karakteristika principijalne razlike se javljaju u dužini veze C–O (fenol) i u uglu između veza piridinskog atoma azota i susednih ugljenikovih atoma. Naime, u molekulima koji sadrže nejonizovanu OH-grupu, što je slučaj sa navedenim neutralnim PLTSCMe₂, kao i svim protonovanim ligandima, ova veza je duža (oko 1,34 Å) od iste koja sadrži jonizovanu OH-grupu (oko 1,29 Å) (1). Prema tome, u oba slučaja dužina ove veze je intermedijarna između proste (1,43 Å) i dvostruke veze (1,23 Å) (3) što govori o naglašenoj delokalizaciji π elektrona piridinskog prstena ka atomu kiseonika. Ubedljiv strukturni dokaz protonacije piridinskog atoma azota je vrednost C–N–C ugla koja je signifikantno veća od 120° i nalazi se u granicama od 122,5-128,1° (5). U odsustvu protonacija ovaj ugao je nešto manji od 120° (~118,5°).

2.2. NAČINI KOORDINACIJE LIGANADA: PRAVILA I IZUZECI

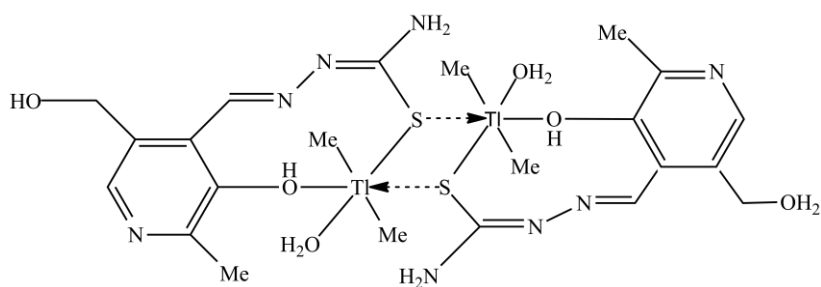
U pogledu načina koordinacije ovih liganada zajedničko je to da se po pravilu ponašaju kao tridentatni ONX ligandi (1). Ovo znači da sva tri liganda za koordinaciju koriste dva ista ligatora a to su atom kiseonika fenolne OH-grupe i hidrazinski, tj. azometinski atom azota. U slučaju PLSC i PLTSC treći ligator je atom kiseonika, odnosno sumpora amidne, odnosno tioamidne grupe $-C(-NH_2)=X$ ($X=O, S$). U slučaju PLITSC liganda treći ligator je atom azota izotioamidne grupe $=C(-NH_2)-SR$. Pri tome se u svim slučajevima grade dva metalocikla i to jedan šestočlani (piridoksilidenski) i drugi petočlani (semi-/tiosemi-/izotiosemikarbazidni). Na slici 2.2. prikazani su navedeni načini koordinacije i forme ovih liganada (1). Kako se sa slike vidi, sva tri liganada se mogu koordinovati u neutralnom (Slika 2.2. a i d), mono- (Slika 2.2. b i e) i dianjonskom obliku (Slika 2.2. c i f). Monoanjonska forma liganada PLSC i PLTSC nastaje deprotonacijom enol-/tiol- forme, a PLITSC deprotonacijom atoma azota N2, tj. imido- forme izotiosemikarbazidnog fragmenta. Dianjonska forma sva tri liganda nastaje deprotonacijom *zwitter*-jona piridoksalnog ostatka.





Slika 2.2. Način koordinacije i oblici ligandata PLSC, PLTSC (a-c) PLITSC (d-f)

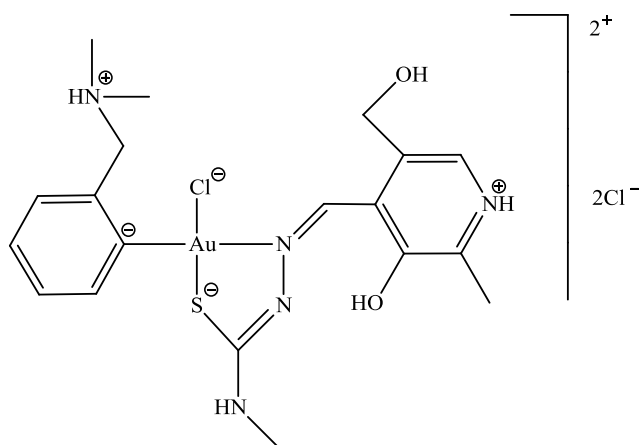
Osim navedenog uobičajenog načina koordinacije ovih ligandata u slučaju PLTSC i PLSC poznati su i neki drugi (ređi) načini njihovog koordinovanja. Tako u radu (12) opisan je prvi i za sada jedini primer vrlo interesantnog načina koordinacije PLTSC u oktaedarskom dimernom kompleksu Ti(III) formule $[\text{TiMe}_2(\text{PLTSC-H})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Slika 2.3.).



Slika 2.3. Struktura $[\text{TiMe}_2(\text{PLTSC-H})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (12)

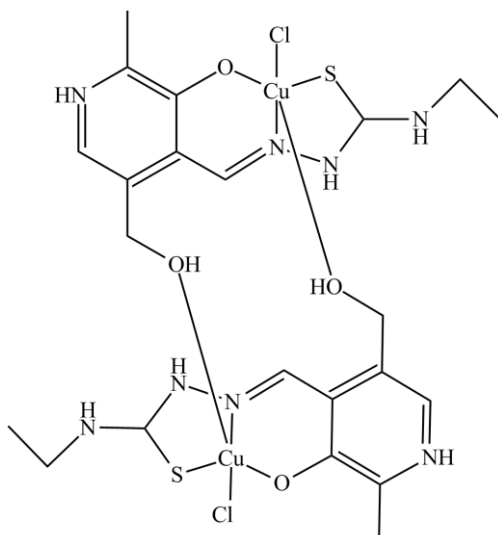
Kako se sa slike vidi, ovaj ligand se koordinuje bidentatno i to preko atoma kiseonika nejonizovane fenolne OH-grupe i enolizovanog atoma sumpora gradeći devetočlani metalocikl. Monomerne $\text{TiMe}_2(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})$ jedinice povezane su u

dimer posredstvom atoma sumpora. Takođe bidentatni ali NS način koordinacije N4-metilderivata PLTSC nađen je u strukturi kvadratno-planarnog mešovitog ligand kompleksa Au(III) formule $[\text{Au}(\text{L})(\text{PLTSCMe-H})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ($\text{L}=2\text{-}(\text{N,N-dimetilaminometil})\text{fenil}$) (Slika 2.4.) (8) u kome se ovaj ligand koordinuje u monoanjonskoj enolato formi. Kako se sa slike vidi, piridoksalni ostatak sadrži nejonizovanu OH-grupu i protonovani piridinski atom azota.



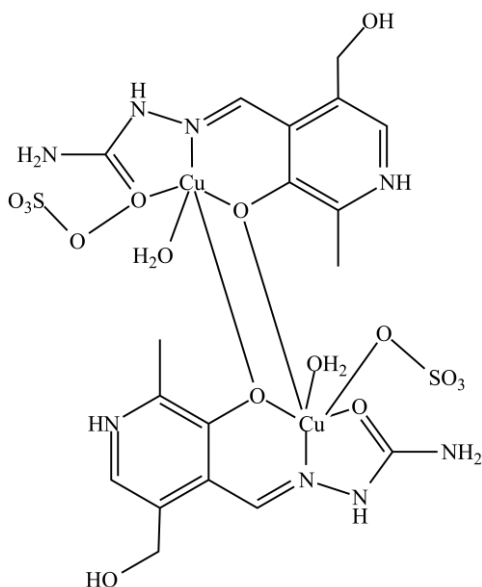
Slika 2.4. Struktura $[\text{Au}(\text{L})(\text{PLTSCMe-H})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (8)

Osim navedenih jedinstvenih primera neuobičajene bidentatne koordinacije PLTSC u slučaju njegovog N4-etilderivata, nađen je i tetradentatni ONSO način koordinovanja. Naime, u radu (13) opisana je struktura dimernog kompleksa Cu(II) formule $[\text{Cu}(\text{PLTSCEt})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ u kome ovaj derivat PLTSC-a za koordinaciju, osim uobičajenog ONS seta donornih atoma, koristi i atom kiseonika alkoholne $-\text{CH}_2-\text{OH}$ grupe u ulozi mosta (Slika 2.5.). Analogan način tetradentatnog koordinovanja nađen je i u slučaju PLSC u dimernom kompleksu Ni(II) formule $[\text{Ni}(\text{PLSC})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ u kome ovaj ligand, osim ONO seta donornih atoma, kao mostovni atom takođe koristi atom kiseonika $-\text{CH}_2-\text{OH}$ grupe (14).



Slika 2.5. Struktura $[\text{Cu}(\text{PLTSCEt})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$ (13)

Na kraju, u radu (15) opisana je struktura dimernog kompleksa Cu(II) sa PLSC formule $[\text{Cu}(\text{PLSC})\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, u kome je nađen još jedan tetradentatni način koordinacije ovog liganda. Naime, u ovom slučaju dimer-formirajuća veza se ostvaruje posredstvom fenolnog atoma kiseonika (Slika 2.6.).



Slika 2.6. Struktura $[\text{Cu}(\text{PLSC})\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (15)

2.3. METALNI KOMPLEKSI SA PLSC, PLTSC I PLITSC

2.3.1. SINTEZA I GEOMETRIJSKA STRUKTURA

U tabelama 2.1.-2.3 date su formule do sada sintetizovanih kompleksa metala sa PLSC, PLTSC i PLITSC. Kako se iz navedenih tabela vidi, najbrojniji su kompleksi sa PLTSC. Osnovni razlog za ovo je taj što je koordinaciona hemija PLTSC i njegovih derivata počela da se razvija 15-ak godina ranije u odnosu na koordinacionu hemiju druga dva liganda i to radovima grupe italijanskih autora M.B. Ferrari i saradnika, kojoj se kasnije priključio veći broj autora iz drugih zemalja. Za sada, koordinaciona hemija PLSC i PLITSC je predmet istraživanja samo naše grupe autora. Otuda ne iznenađuje činjenica da su kompleksi nekih metala sa PLTSC vrlo detaljno izučavani ne samo sa stanovišta njihovih fizičko-hemijskih i strukturnih karakteristika, već i sa stanovišta njihovih bioloških osobina. O biološkim osobinama PLTSC i njegovih kompleksa, kao i druga dva liganda, biće posebno reči u narednom delu.

Tabela 2.1. Pregled kompleksa sa PLSC

Kompleks	Analize	Geometrija	Literatura
[Cu(PLSC)Cl ₂]	MK, λ _M , IR, RSA	kvadratna piramida	15
[Cu(PLSC)Br ₂]	RSA	kvadratna piramida	23
[Cu ₂ (PLSC) ₂ (NCS) ₂](NCS) ₂	MK, λ _M , IR, RSA	kvadratna piramida	15
[Cu(PLSC)(H ₂ O)(SO ₄) ₂ ·3H ₂ O]	MK, λ _M , IR, RSA	oktaedar	15
Cu(PLSC-2H)(NH ₃)·H ₂ O	MK, λ _M , IR	?	15
[Co(PLSC) ₂](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	RSA	oktaedar	19
[Fe(PLSC-H)(PLSC-2H)]·4H ₂ O	MK, λ _M , IR, UV-Vis, CV	oktaedar	17
[Fe(PLSC)(H ₂ O)Cl ₂]Cl	MK, λ _M , IR, TG, UV-Vis, CV, RSA	oktaedar	18, 20

Tabela 2.1. Nastavak

Kompleks	Analize	Geometrija	Literatura
[Fe(PLSC-H) ₂]Cl·4H ₂ O	MK, λ _M , IR, UV-Vis, CV	oktaedar	20
[Fe(PLSC) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	BA, RSA	okaedar	24
[Fe(PLSC)(H ₂ O) ₂ SO ₄]	TG, RSA	oktaedar	18
[Ni(PLSC-H) ₂]·2H ₂ O	MK, λ _M , IR, UV-Vis, RSA	oktaedar	22
Ni(PLSC)Cl ₂ ·3,5H ₂ O	MK, λ _M , IR, UV-Vis, NMR, TG, DFT, RSA	oktaedar	21, 14
[Ni(PLSC)(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₂	MK, λ _M , IR, UV-Vis, RSA	oktaedar	21
Ni(PLSC)(NCS) ₂ ·4H ₂ O	MK, λ _M , IR, UV-Vis	oktaedar	21
[Ni(PLSC-2H)NH ₃] ₂ ·1,5H ₂ O	MK, λ _M , IR, UV-Vis	kvadrat	21
[Ni ₂ (PLSC) ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·2H ₂ O	MK, λ _M , IR, UV-Vis, RSA	oktaedar	22
NH ₄ [VO ₂ (PLSC-2H)]	MK, λ _M , IR, BA, RSA	kvadratna piramida	8
[Pt(PLSC-H)Cl ₃]	λ _M , IR, NMR, UV-Vis	?	25

Tabela 2.2. Pregled kompleksa sa PLTSC i njegovim derivatima

Kompleks	Analize	Geometrija	Literatura
[Cu(PLTSC-2H)]·2H ₂ O	IR, UV-Vis, AAS, MS	?	3
[Cu(PLTSC)(H ₂ O)Cl]Cl	IR, BA, RSA	kvadratna piramida	26
[Cu(PLTSC-H)H ₂ O]Br·H ₂ O	MK, λ _M , IR, RSA	kvadrat	1, 9
[{Cu(PLTSC-H)(H ₂ O)} ₂]Cl ₂ ·2H ₂ O	IR, BA	?	26
[Cu(PLTSC-H)(NO ₃)] ₂ ·2H ₂ O	IR, UV-Vis, AAS, MA	?	3
[Cu(PLTSC)(H ₂ O) ₂]SO ₄ ·H ₂ O	IR, RSA	kvadratna piramida	27
{[Cu(PLTSC)][Fe(CN) ₅ (NO)]} _n ·2 _n H ₂ O	λ _M , EPR, BA RSA	kvadratna piramida	28
{[Cu(PLTSC-H)] ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)] _n ·6 _n H ₂ O	λ _M , EPR, BA, RSA	kvadratna piramida	28
[Co(PLTSC-1,5H) ₂]·3,5H ₂ O	λ _M , IR, RSA	oktaedar	29
[Co(PLTSC-H)(PLTSC-2H)]·4,5H ₂ O	IR, RSA	oktaedar	29
[Co(PLTSC-H)(NO ₃)] ₂ ·2H ₂ O	IR, UV-Vis, AAS, MS	?	3

Tabela 2.2. Nastavak

Kompleks	Analize	Geometrija	Literatura
[Co(PLTSC-H)(CH ₃ CO ₂)]·H ₂ O	IR, UV-Vis, AAS, MS	?	3
[Co(PLTSC-H) ₂] ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)]·8H ₂ O	λ _M , EPR, BA, RSA	oktaedar	28
[Fe(PLTSC-H)(PLTSC)]·4H ₂ O	MK, λ _M , IR, UV-Vis, CV	oktaedar	17
[Fe(PLTSC-H)(PLTSC)]·MeOH·3H ₂ O	DSC, RSA	oktaedar	30
[Fe(PLTSC-H)(PLTSC-2H)]·4,5H ₂ O	λ _M , IR, NMR, EDX, EPR, RSA	oktaedar	5
[Fe(PLTSC-H) ₂]Cl	MK, λ _M , IR, EPR, UV-Vis, CV	oktaedar	20, 31
[Fe(PLTSC-H) ₂]Cl·2H ₂ O	MK, λ _M , IR, EPR	oktaedar	31
[Fe(PLTSC)Cl ₂ (H ₂ O)]Cl	MK, λ _M , IR, UV-Vis., CV	oktaedar	20
[Fe(PLTSC-H) ₂]NO ₃ ·3H ₂ O	λ _M , IR, NMR, EPR, TG, RSA	oktaedar	32
[Fe(PLTSC-H) ₂](SO ₄) _{1/2} ·3,5H ₂ O	λ _M , IR, NMR, EPR, TG, RSA	oktaedar	32
[Fe(PLTSC) ₂]X ₃ ·n solv X=Cl, NO ₃ , solv=H ₂ O, EtOH	λ _M , IR, NMR, EDX, EPR	?	5
[Fe(PLTSC-H) ₂]X·solv X=Cl, NO ₃ , ClO ₄ , PF ₆ , BPh ₄ , solv=H ₂ O, MeOH	λ _M , IR, NMR, EDX, EPR, RSA	oktaedar	5
Kat[Fe(PLTSC-2H) ₂]·H ₂ O Kat=Na ⁺ , PPh ₄ ⁺ , NH ₄ ⁺	λ _M , IR, NMR, EDX, EPR	oktaedar	5
[Ni(PLTSC-2H)]·2H ₂ O	IR, UV-Vis, AAS, MS	?	3
[Ni(PLTSC) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	MK, λ _M , IR, UV-Vis, RSA	oktaedar	22
[Ni(PLTSC-H)(NO ₃)]·2H ₂ O	IR, UV-Vis, AAS, MS	?	3
[Ni(PLTSC-H)py]NO ₃	MK, λ _M , IR, UV-Vis, RSA	kvadrat	21
[Ni(PLTSC-H)NCS]	MK, λ _M , IR, UV-Vis	kvadrat	21
[Ni(PLTSC-H)N ₃]·H ₂ O	MK, λ _M , IR, UV-Vis	kvadrat	22
[VO ₂ (PLTSC-H)]	IR, UV-Vis, NMR, TG, CV, BA	?	33
[{VO(PLTSC)} ₂ μ-O]	IR, UV-Vis, NMR, TG, CV, BA	?	33

Tabela 2.2. Nastavak

Kompleks	Analize	Geometrija	Literatura
$[\text{MoO}_2(\text{PLTSC-2H})]_n$	IR, NMR, TG	?	4
$[\text{MoOCl}_2(\text{PLTSC-2H})]$	IR, NMR, TG	?	4
$[\text{Zn}(\text{PLTSC})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IR	?	34
$[\{\text{Zn}(\text{PLTSC-H})\text{Cl}\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IR, RSA	kvadratna piramida i trigonalna bipiramida	34
$[\text{Zn}(\text{PLTSC})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	IR, UV-Vis, MS, AAS	?	3
$[\text{Zn}(\text{PLTSC-H})(\text{CH}_3\text{CO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	IR, UV-Vis, MS, AAS	?	3
$[\text{Mn}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$	IR, RSA	kvadratna piramida	35
$[\text{TlMe}_2(\text{PLTSC-H})(\text{H}_2\text{O})]$	IR, NMR, RSA	oktaedar	8
$\text{Cu}(\text{PLTSCPh})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	IR, BA	?	36
$\text{Cu}(\text{PLTSCPh-2H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	IR, BA	?	36
$[\text{MoO}_2(\text{PLTSCPh-2H})(\text{MeOH})]\text{MeOH}$	IR, NMR, TG, RSA	oktaedar	4
$[\text{MoO}_2(\text{PLTSCPh-2H})]_n$	IR, NMR, TG	?	4
$[\text{MoOCl}_2(\text{PLTSCPh-2H})]$	IR, TG, RSA	oktaedar	4
$\text{Cu}(\text{PLTSCMe})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	IR, BA	?	36
$\text{Cu}(\text{PLTSCMe-H})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	IR, BA	?	36
$[\text{Fe}(\text{PLTSCMe-H})(\text{PLTSCMe})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DSC, RSA	oktaedar	30
$[\text{Fe}(\text{PLTSCMe})\text{Cl}_2](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)$	IR, NMR, MS, RSA	intermedijarna kvadratna piramida-trigonalna bipiramida	37
$[\text{Fe}(\text{PLTSCMe})_2](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3 \cdot \text{EtOH}$	λ_M , IR, NMR, TG, EPR, MS	oktaedar	32
$[\text{MoO}_2(\text{PLTSCMe-2H})]_n$	IR, NMR, TG	?	4
$[\text{MoOCl}_2(\text{PLTSCMe-2H})]$	IR, TG	?	4
$[\text{Au}(\text{Hdamp-C}^1)\text{-Cl}(\text{PLTSCMe})]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$	RSA	kvadrat	10
$[\text{Cu}(\text{PLTSCMeMe-H})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IR, BA, RSA	kvadratna piramida	36
$\text{Cu}(\text{PLTSCMeMe})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	IR, BA	?	36

Tabela 2.2. Nastavak

Kompleks	Analize	Geometrija	Literatura
$\text{Cu(PLTSCMeMe)Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IR, BA	?	36
$[\text{Cu(PLTSCMe}_2\text{-H)Cl}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	IR, BA, RSA	kvadratna piramida	36
$[\{\text{VO}(\text{H}_2\text{L})\}_2\mu\text{-O}]$ $\text{H}_2\text{L}=\text{PLTSCCh, PLTSCClb}$	IR, UV-Vis, NMR, TG, CV, BA	?	33
$[\text{VO}_2(\text{HL})]$ $\text{HL}=\text{PLTSCCh, PLTSCClb}$	IR, UV-Vis, NMR, TG, CV, BA	?	33
$[\text{Fe(PLTSCEt-H)(PLTSCEt)}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	λ_{M} , IR, NMR, TG, EPR, RSA	oktaedar	32
$\text{Cu(PLTSCEt}_1\text{-2H)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	IR, BA	?	36
$[\text{Cu(PLTSCEt}_1\text{)Cl}_2]_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IR, BA, RSA	kvadratna piramida	36

Tabela 2.3. Pregled kompleksa sa PLITSC

Kompleks	Analize	Geometrija	Literatura
Cu(PLITSC)X_2 $\text{X}=\text{Cl, Br}$	MK, λ_{M} , IR	?	9
$[\text{Cu(PLITSC-2H)NH}_3]\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}$	MK, λ_{M} , IR, RSA	kvadrat	9
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PLITSC})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$	RSA	kvadratna piramida	38
$[\text{Co(PLITSC-2H)(PLITSC-H)}] \cdot \text{MeOH}$	BA, RSA	oktaedar	24
$\text{Fe(PLITSC)Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MK, λ_{M} , IR, UV-Vis, CV	?	20
$[\text{Fe(PLITSC)(PLITSC-H)}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MK, λ_{M} , IR, UV-Vis, CV	oktaedar	20
$[\text{Fe(PLITSC-H)}_2]\text{OAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MK, λ_{M} , IR, UV-Vis, CV	oktaedar	17
$[\text{Ni(PLITSC)(H}_2\text{O)}_3](\text{NO}_3)_2$	MK, λ_{M} , IR, RSA	oktaedar	39
$[\text{VO}_2(\text{PLITSC-H)}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MK, λ_{M} , IR, UV- Vis, NMR, RSA	kvadratna piramida	40
$[\text{MoO}_2(\text{PLITSC-2H})]$	MK, λ_{M} , IR, UV-Vis, NMR	oktaedar	40

Što se tiče metoda sinteze kompleksa sa ovim ligandima može se reći da su praktično svi dobijeni prostom netemplatnom metodom, tj. reakcijom uglavnom toplih alkoholnih ili vodenih rastvora soli metala i liganada. Izuzetak su

pentakoordinovani monomerni i dimerni kompleksi Zn(II) sa PLTSC formula $[\text{Zn}(\text{PLTSC})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\{\text{Zn}(\text{PLTSC}-\text{H})\text{Cl}\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji su dobijeni i templatnom metodom, tj. reakcijama etanolnih, odnosno vodenih rastvora ZnCl_2 , PL i TSC u molskom odnosu 1:1:1 (16).

U svim slučajevima za reakcije su korišćene proste soli metala osim u slučaju sinteze dioksido-kompleksa Mo(VI) kada je korišćen bis(acetilacetonato)dioksidomolibden(VI).

S obzirom na uobičajenu tridentatnost ovih liganada, a u zavisnosti pre svega od prirode metala dobijeni su kako mono-, tako i bis(ligand) kompleksi. Tako su, za sada sa Cu(II), Zn(II), MoO_2^{2+} , VO_2^+ i Pt(IV) dobijeni samo monoligand kompleksi, dok su sa nekim drugim metalima (Fe, Co i Ni) dobijeni i bis(ligand) kompleksi. Pri tome je sa Fe(III) i PLTSC dobijeno najviše tipova bis(ligand) kompleksa. Naime, zahvaljujući sposobnosti ovog liganda da se može koordinovati u neutralnoj, mono- i dianjonskoj formi, pažljivom regulacijom pH, S. Floquet i saradnici (5) su uspeli da izoluju u čvrstom stanju četiri tipa bis(ligand) kompleksa i to: tri- i monokatjonske tipove, te neutralni i monoanjonski tip kompleksa, tj. $[\text{Fe}(\text{PLTSC})_2]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{PLTSC}-\text{H})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{PLTSC}-\text{H})(\text{PLTSC}-2\text{H})]^\circ$ i $[\text{Fe}(\text{PLTSC}-2\text{H})_2]^-$, respektivno (Tabela 2.2.). Interesantno je primetiti (Tabela 2.3.) da je u slučaju PLITSC, osim monokatjonskog bis(ligand) Fe(III) kompleksa, izolovan i za PLTSC nedostajući dikatjonski kompleks $[\text{Fe}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC}-\text{H})](\text{NO}_3)_2$ (17).

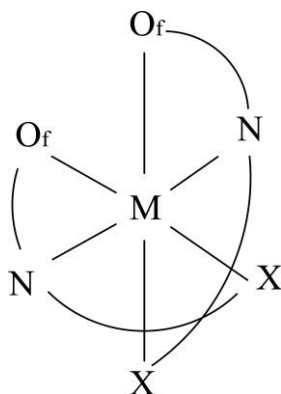
Monokatjonski, neutralni i anjonski tip kompleksa Fe(III) su dobijeni iz etanolnih ili vodenih rastvora, za razliku od trikatjonskog kompleksa koji je bilo moguće dobiti samo iz etanolnog rastvora, pošto u vodenom rastvoru dolazi do spontane deprotonacije liganda i nastajanja monokatjonskog tipa kompleksa. Ispitivanjem magnetnih osobina ovih kompleksa nađeno je da su trikatjonski kompleksi visokospinski ($S=5/2$), dok su kompleksi sa deprotonovanom formom liganda niskospinski ($S=1/2$).

Za razliku od PLTSC koji stabilizuje više (+3) oksidaciono stanje gvožđa, PLSC može da stabilizuje i niže (+2) oksidaciono stanje ovog metala što je dokazano izolacijom *trans* (H₂O) izomera oktaedarskog kompleksa formule [Fe(PLSC)SO₄(H₂O)₂] dobijenog u reakciji vodenog rastvora FeSO₄·7H₂O i liganda (18).

Interesantno je ponašanje PLTSC prema kobaltu. Naime, ovaj ligand u zavisnosti od uslova sinteze (prirode rastvarača) može da stabilizuje oba osnovna oksidaciona stanja metala. Tako, u reakciji etanolnog rastvora CoX₂·nH₂O (X=NO₃, OAc) i PLTSC u molskom odnosu 1:1 nastaje monoligand kompleks tipa Co(PLTSC-H)X·nH₂O (3). Međutim, ako se reakcija Co(OAc)₂ i PLTSC izvodi u vodenom rastvoru ne samo u molskom odnosu 1:1 već i 1:2, nastaje bis(ligand) neutralni Co(III) kompleks [Co(PLTSC-H)(PLTSC-2H)]·4,5H₂O (29), koji predstavlja analog odgovarajućeg tipa kompleksa Fe(III). Isti, neutralni tip bis(ligand) Co(III) kompleks formule [Co(PLTSC-1,5H)₂]·3,5H₂O je dobijen reakcijom toplog rastvora liganda u smeši CHCl₃-MeOH i metanolnog rastvora Co(OAc)₂ (29). Za razliku od prethodnog kompleksa, koji sadrži neekvivalentne PLTSC molekule, tj. mono- i dianjonsku formu, ovaj kompleks sadrži ekvivalentne forme liganda. Naime, u ovom kompleksu oba molekula liganda su semiprotonovana s obzirom na postojanje jake simetrične N··H··N veze (2,685 Å) između piridinskih atoma azota susednih molekula. Za sada, po našem znanju, ovo predstavlja jedini primer semiprotonacije piridinskog atoma azota ove grupe liganada. Isti neutralni tip bis(ligand) Co(III) kompleksa je dobijen u reakciji metanolnog rastvora Co(OAc)₂ i PLITSC (1). Interesantno je primetiti da u reakciji Co(NO₃)₂ sa PLSC u molskom odnosu 1:2 u vodenom rastvoru ne dolazi do promene oksidacionog stanja kobalta s obzirom da nastaje bis(ligand) Co(II) kompleks formule [Co(PLSC)₂](NO₃)₂ (19), koji za sada predstavlja jedini kompleks kobalta sa PLSC.

S obzirom na uobičajenu tridentatnost ovih liganada, svim do sada izolovanim bis(ligand) kompleksima se može pripisati oktaedarska struktura, što je

potvrđeno rešenjem većeg broja struktura kompleksa metodom difrakcije X-zraka sa monokristala. Pri tome je zbog planarnosti liganada nađeno da kompleksi imaju *mer*-konfiguraciju u kojoj su fenolni i semikarbazidni atomi kiseonika, te sumpora i azota izotioamidne grupe u *cis*-, a azometinski atomi azota u *trans*- položaju (Slika 2.7.).



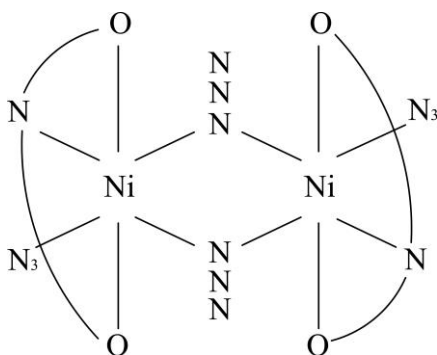
Slika 2.7. *Mer*- konfiguracija $M(ONX)_2$, ($X=O, S, N$)

Osim navedenih oktaedarskih bis(ligand) kompleksa sa navedenim i drugim metalima izolovani su i monoligand kompleksi koji takođe imaju oktaedarsku strukturu. Ovo znači da u koordinaciji, osim jednog molekula tridentatnog liganda, moraju učestvovati i odgovarajući broj monodentatnih liganada. Primeri takvih kompleksa su visoko-spinski oktaedarski kompleksi Fe(III) sa sva tri liganda (H_2L) opšte formule $Fe(H_2L)Cl_3 \cdot H_2O$, za koje je u slučaju PLSC dokazano da predstavlja oktaedarski *cis*-Cl izomer (18). Takođe, oktaedarsku strukturu ima i ranije pomenuti neutralni *trans*-diakva kompleks Fe(II) sa PLSC formule $[Fe(PLSC)SO_4(H_2O)_2]$ (18). Isto važi i za dikatjonske komplekse Ni(II) sa PLSC i PLITSC opšte formule $[Ni(H_2L)(H_2O)_3](NO_3)_2$ (21).

U koordinacionoj strukturoj hemiji ovih liganada poznat je i drugi tip monoligand formirajućih oktaedarskih kompleksa. Naime, radi se uglavnom o dimernim kompleksima u kojima su monomerne jedinice pomoću različitih mostovnih atoma povezane u dimere. Tako, u radovima (14, 15) opisane su strukture dimernih oktaedarskih kompleksa Ni(II) i Cu(II) sa PLSC formula $[Ni(\mu-$

PLSC)(H₂O)₂]₂²⁺ i [Cu(μ-PLSC)SO₄(H₂O)]₂⁰. U ovim kompleksima oktaedarska struktura realizuje se učešćem, osim navedenih monodentatnih liganada (H₂O, SO₄) i uobičajene tridentatne ONO koordinacije PLSC, i koordinacijom atoma kiseonika hidroksimetil grupe (kompleks Ni), odnosno atoma kiseonika fenolne grupe (kompleks Cu) (Slika 2.6.) povezujući dvostrukim mostom dve susedne monomerne jedinice u dimer.

Takođe, dimernu oktaedarsku strukturu ima i zeleni kompleks [Ni(PLSC)(μ-N₃)N₃]₂·H₂O (Slika 2.8.), koji je dobijen u reakciji vodenog rastvora Ni(NO₃)₂·6H₂O i PLSC u molaskom odnosu 1:1 u prisustvu NaN₃ (22). Treba reći da u ovoj reakciji kao primesa nastaje i crveni monomerni bis(ligand) neutralni oktaedarski kompleks [Ni(PLSC-H)₂]₂·2H₂O. Kako se sa slike 2.8. vidi, oktaedarska struktura u binuklearnom kompleksu se ostvaruje, osim tridentatne ONO koordinacije PLSC, učešćem u koordinaciji i 4 azido-grupe od kojih su dve monodentatno koordinovane a dve mostovno preko jednog terminalnog atoma azota (Slika 2.8.).

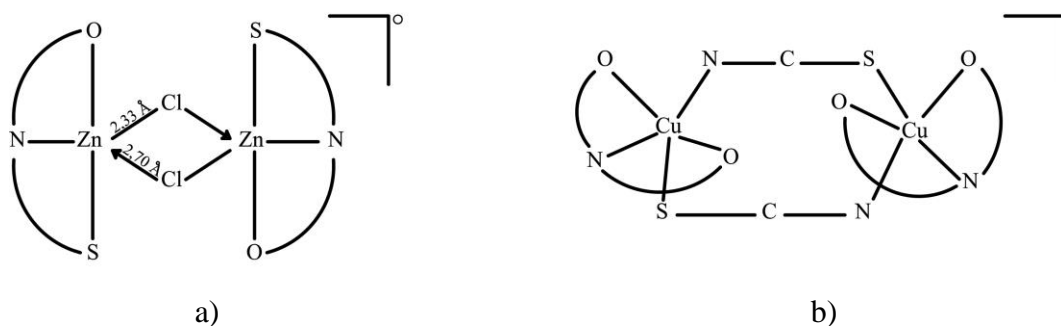


Slika 2.8. Šematski prikaz strukture [Ni(PLSC)(μ-N₃)N₃]₂·H₂O

Osim heksakoordinovanih (oktaedarskih) kompleksa, sa ovim ligandima sintetizovan je i relativno veći broj pentakoordinovanih kompleksa uglavnom kvadratno-piramidalne strukture. Primeri takvih kompleksa su neki kompleksi Cu(II), Zn(II), VO₂(II) i dr. (Tabele 2.1.-2.3.). Kao i u slučaju heksakoordinovanih kompleksa i u ovoj grupi kompleksa ima ih kako monomernih tako i dimernih.

Primeri autentičnih monomernih kvadratno-piramidalnih kompleksa su kompleksi Cu(II), formule $[\text{Cu}(\text{PLSC})\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (15,23), $[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (27), $[\text{M}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ ($\text{M}=\text{Cu}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II})$) (26, 35), $[\text{Cu}(\text{PLITSC})(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (38) i dr., zatim kompleksi Fe(III) i VO_2^+ formula $[\text{Fe}(\text{PLTSCMe})\text{Cl}_2]^+(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)^-$ (37) i $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLSC}-2\text{H})]$ (8), odnosno $[\text{VO}_2(\text{PLITSC}-\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (40). Zajedničko za sve ove komplekse je da sva tri donorna atoma organskog liganda zauzimaju tri koordinaciona mesta u ekvatorijalnoj ravni, dok četvrto mesto u istoj ravni zauzima jedan od dva monodentatna liganda. Po pravilu, apikalna metal-ligand veza je duža od iste u ekvatorijalnoj ravni. Tako, na pr. u $[\text{Cu}(\text{PLSC})\text{Br}_2]$ dužina $\text{Cu}-\text{Br}_{\text{apik.}}=2,686$, a $\text{Cu}-\text{Br}_{\text{ekv.}}=2,400 \text{ \AA}$ (23).

Slično dimernim oktaedarskim kompleksima, i dimerni pentakoordinovani kompleksi mogu nastati na principijelno dva različita načina, tj. povezivanjem monomernih jedinica u dimer pomoću dvostrukog hidroksimetilnog mosta, kao što je to prikazano na slici 2.5., ili pomoću kiselinskih ostataka (Cl, NCS) (Slika 2.9.).



Slika 2.9. Šematski prikaz centrosimetričnih dimernih kvadratno-piramidalnih struktura $[\text{Zn}(\text{PLTSC}-\text{H})_2]_2(\mu\text{-Cl})_2$ (a) (34) i $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\mu\text{-NCS})]_2(\text{NCS})_2$ (b) (15)

Za razliku od većeg broja sintetizovanih i rentgenostrukturno okarakterisanih heksa- i pentakoordinovanih kompleksa, broj tetrakoordinovanih kompleksa je mnogo manji i uglavnom su ograničeni na komplekse Cu(II) i Ni(II) (Tabele 2.1.-2.3.).

Rentgenska strukturna analiza ovih kompleksa je pokazala da svi kompleksi bez izuzetka imaju kvadratno-planarnu strukturu koja se ostvaruje učešćem u koordinaciji jednog molekula tridentatnog ONX liganda i jednog molekula monodentatnog liganda. Jedan od takvih kompleksa je $[\text{Cu}(\text{PLTSC-H})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ koji je dobijen iz vodenog rastvora (35), $[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{Py}]\text{NO}_3$ (21), kao i $[\text{Cu}(\text{PLITSC-2H})\text{NH}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{MeOH}$ (9), koji su dobijeni iz metanolnog rastvora reakcijom soli metala i liganda uz dodatak Py, odnosno $\text{NH}_3(\text{aq})$. Za razliku od kompleksa nikla koji su dijamagnetični, kompleksi Cu(II) su paramagnetični sa vrednostima μ_{eff} koje odgovaraju sistemu $S=1/2$.

2.4. BIOLOŠKA AKTIVNOST LIGANADA I KOMPLEKSA

Kao što je u uvodu rečeno, aktuelnost istraživanja derivata semikarbazida i njihovih kompleksa, osim raznovrsnih hemijskih, fizičkih i strukturnih karakteristika, zasnovana je i na njihovoj ne samo potencijalnoj već i potvrđenoj primeni kao biološki aktivnih molekula. Ovo se posebno odnosi na tiosemikarbazone i njihove komplekse za koje je nađeno da poseduju širok spektar biološkog delovanja.

Što se tiče biološke aktivnosti liganada semi-, tiosemi- i izotiosemikarbazona piridoksala i njihovih kompleksa sa metalima, objavljeno je samo nekoliko radova o biološkoj aktivnosti uglavnom PLTSC i njegovih kompleksa. Naime, u radu (26) ispitana je biološka aktivnost liganda PLTSC i njegovih kompleksa sa Cu(II) i Co(III) formula $[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{PLTSC-H})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{PLTSC-H})(\text{PLTSC-2H})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Dobijeni rezultati su pokazali da Cu(II) kompleksi nemaju *in vitro* antivirusno dejstvo protiv RNK virusa ali imaju induktivni efekat na eritroleukemijske ćelije („Frend erythro leukemia cells”, FLC) i supresivan efekat na njihovu proliferaciju, kao i da utiču na eritroidnu diferencijaciju. Suprotno od ovoga, kompleks Co(III) i slobodan ligand nisu pokazali biološku aktivnost, što se objašnjava zasićenom koordinacionom sferom oktaedarskog kompleksa Co(III), kao i intramolekulskim vodoničnim vezama unutar slobodnog liganda koje se razlikuju od onih u kompleksima. Ligandi PLTSCet i PLTSCMe₂·2H₂O su *in vitro* testirani na U937 kulturama leukemijskih ćelija (6). Rezultati analize su ukazali na to da oba liganda inhibiraju rast ćelija ali nijedan ne izaziva apoptozu. Zajedno sa prethodno pomenutim ligandom PLTSC i njegovim Cu(II) kompleksima, ispitani su i kompleksi Cu(II) sa tiosemikarbazid supstituisanim ligandima, formula $[\text{Cu}(\text{PLTSCMe}_2\text{-H})\text{Cl}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{PLTSCet})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{PLTSCMeMe})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (13). Kompleksi su *in vitro* aplicirani na kulture

leukemijskih ćelija različitih glodara, kao i na ljudske ćelije, a urađena je i *in vivo* analiza. Svi kompleksi su pokazali značajnu *in vitro* inhibiciju proliferacije ćelija adenokarcinoma kod glodara, ali nemaju *in vivo* aktivnost protiv TLX5 limfoma (41).

Urađeni su *in vitro* testovi antileukemijske aktivnosti na humanim kulturama ćelija U937 i CEM za komplekse Cu(II) i Co(II) sa PLTSC i nitroprusidom, formula $\{[\text{Cu}(\text{PLTSC})][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, $\{[\text{Cu}(\text{PLTSC-H})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]\}_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}(\text{PLTSC-H})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (28). Rezultati su pokazali da, za razliku od kompleksa Co(II) koji nije pokazao aktivnost, kompleksi Cu(II) odlično inhibiraju ćelijsku proliferaciju i izazivaju apoptozu.

Neki neutralni dioksidovanadijum(V) kompleksi, formula $[\{\text{VO}(\text{H}_2\text{L})\}_2\mu\text{-O}]$ ($\text{H}_2\text{L}=\text{PLTSC}$, PLTSCCh , PLTSCClb) i $[\text{VO}_2(\text{PLTSC-H})]$ su pokazali antiamebičnu aktivnost ka dizanteričnoj amebi *Entamoeba histolytica*, i to bolju nego metronidazol, lek koji se koristi u lečenju amebijaze (7).

Ispitana je i biološka aktivnost organokalaj(IV) kompleksa sa PLTSC, formula $[\text{SnR}_2(\text{PLTSC-2H})]$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et , Bu , Ph) (42). Sa izuzetkom Me-kompleksa, ustanovljeno je da ostala tri kompleksa suzbijaju FLC proliferaciju.

Ispitani su *in vitro* citotoksični efekti kompleksa vanadijuma, $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLSC-2H})]$ koristeći SRB kolorimetrijski test na humanim kulturama ćelija raka dojke (MCF7 i MDA-MB-231). Rezultati ispitivanja ukazuju na izrazitu inhibiciju proliferacije MDA-MB-231 ćelija, dok je citotoksičan efekat na MCF7 ćelije slabiji i uočljiviji tek nakon dužeg inkubatornog perioda (8).

Na kraju, istražena je antibakterijska aktivnost liganada $\text{PLSC} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{PLTSC} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{PLITSC} \cdot \text{HI}$, kao i njihovih kompleksa sa Cu(II) i Fe(III), formula $\text{Cu}(\text{PLSC})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{PLTSC})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2$, $\text{Fe}(\text{PLSC})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{PLITSC})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na cijanobakterijski soj *Microcystis* PCC 7806 (9). Sva jedinjenja u maksimalnoj primenjenoj koncentraciji od $0,5 \text{ mg/cm}^3$ su pokazala pozitivan antibakterijski efekat. Pri većem razblaženju, od liganada najefikasnijim

se pokazao PLTSC, dok su svi kompleksi ispoljavali jednaku aktivnost i pri većem razblaženju. Takođe, urađeno je i ispitivanje antibakterijske aktivnosti istih jedinjenja prema gram pozitivnim bakterijama: *Srrophylococcus aureus*, *Sarcina lutea* i *Bacillus subtilis* i gram negativnim bakterijama: *Pseudomonas aeruginosa* i *Escherichia coli* (9). Rezultati ispitivanja su pokazali da nijedna od testiranih gram negativnih bakterija ne pokazuje nikakvu interakciju prema ispitivanim jedinjenjima, kao i da sve testirane gram pozitivne bakterije koje se razlikuju po obliku ćelije, sposobnosti sporulacije, kao i različitim fiziološko-antigenim svojstvima takođe ne pokazuju nikakvu interakciju prema ispitivanim kompleksima, osim kompleksa $\text{Cu(PLTSC)Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

LITERATURA

1. V.M. Leovac, V.S. Jevtović, Lj. S. Jovanović, G.A. Bogdanović, *J. Serb. Chem. Soc.* **70** (2005) 393.
2. M. Mohan, P.H. Madhuranath, A. Kumar, M. Kumar, N.K. Jha, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 96.
3. M. Ferrari Belicchi, G.F. Gasparri, E. Leporati, C. Pelizzi, P. Tarasconi, G. Tosi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1986) 2455.
4. V. Vrdoljak, J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 4059.
5. S. Floquet, M. Carmen Munoz, R. Guillot, E. Riviere, G. Blain, J.-Antonio Real, M.-Laure Boillot, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 56.
6. M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, E. Leporati, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** (2002) 781.
7. M.R. Maurya, A. Kumar, M. Abid, A. Azam, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 2439.
8. V. Jevtović, G. Pelosi, S. Ianelli, R.Z. Kovačević, S.N. Kaišarević, *Acta Chim. Slov.* **57** (2010) 363.
9. V.S. Jevtović, *Sinteza, struktura i antibakterijska aktivnost kompleksa Cu(II) i Fe(III) sa semi-, tiosemi- i izotiosemikarbazonom piridoksala*, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2002.
10. U. Abram, K. Ortner, R. Gust, K. Sommer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (2000) 735.
11. J.S. Casas, M.D. Couce, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* **256** (2012) 3036.
12. J.C. Casas, E.E. Castellano, M.C. Rodriguez-Arguelles, A. Sanchez, J. Sordo, J.Z.-Schpector, *Inorg. Chim. Acta* **260** (1997) 183.
13. M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, P.P. Dall'Aglio, S. Pinelli, A. Bergamo, G. Sava, *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 301.

14. V.M. Leovac, S. Marković, V. Divjaković, K. Mészáros Szécsényi, M.D. Joksović, I. Leban, *Acta. Chim. Slov.* **55** (2008) 850.
15. D. Vidović, A. Radulović, V. Jevtović, *Polyhedron* **30** (2011) 16.
16. M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri Fava, C. Pelizzi, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1992) 2153.
17. Lj. S. Jovanović, V.S. Jevtović, V.M. Leovac, L.J. Bjelica, *J. Serb. Chem. Soc.* **70** (2005) 187.
18. Ž.K. Jaćimović, V.M. Leovac, G. Giester, Z.D. Tomić, K. Mészáros Szécsényi, *J. Therm. Anal. Cal.* **90** (2007) 549.
19. D. Vidović, V. Jevtović, *Acta Cryst.* **E66** (2010) 408.
20. V.S. Jevtović, Lj.S. Jovanović, V.M. Leovac, L.J. Bjelica, *J. Serb. Chem. Soc.* **68** (2003) 929.
21. V.M. Leovac, Lj.S. Jovanović, V. Divjaković, A. Pevec, I. Leban, T. Armbruster, *Polyhedron* **26** (2007) 49.
22. V.M. Leovac, Lj.S. Jovanović, V.S. Jevtović, G. Pelosi, F. Bisceglie, *Polyhedron* **26** (2007) 2971.
23. D. Poletti, Lj. Karanović, V.M. Leovac, V.S. Jevtović, *Acta Cryst.* **C59** (2003) 73.
24. V. Jevtović, D. Cvetković, D. Vidović, *J. Iran. Chem. Soc.* **8** (2011) 727.
25. N.Ž. Knežević, V.M. Leovac, V.S. Jevtović, S. Grgurić Šipka, T.J. Sabo, *Inorg. Chem. Comm.* **6** (2003) 561.
26. M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri Fava, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, R. Starcich, *J. Inorg. Biochem.* **53** (1994) 13.
27. M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri Fava, C. Pelizzi, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta* **269** (1998) 297.
28. M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, C. Casoli, S. Durot, I. Morgenstern Badarau, G. Pelosi, E. Pilotti, S. Pinelli, P. Tarasconi, *J. Med. Chem.* **48** (2005) 1671.
29. M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri Fava, M. Lanfranchi, C. Pelizzi, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 1951.

30. E.W. Yemeli Tido, G.O.R. Alberda van Ekenstein, A. Meetsma, P.J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 143.
31. M. Mohan, P.H. Madhuranath, A. Kumar, M. Kumar, N.K. Jha, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 96.
32. E.W. Yemeli Tido, C. Faulmann, R. Roswanda, A. Meetsma, P.J. van Koningsbruggen, *Dalton Trans.* **39** (2010) 1643.
33. M.R. Maurya, A. Kumar, M. Abid, A. Azam, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 2439.
34. M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri Fava, C. Pelizzi, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1992) 2153.
35. M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri Fava, C. Pelizzi, P. Tarasconi, G. Tosi, *J. Chem. Dalton Trans.* (1987) 227.
36. M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, P. Paolo Dall' Aglio, S. Pinelli, A. Bergamo, G. Fava, *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 301.
37. E.W. Yemeli Tido, E.J.M. Vertelman, A. Meetsma, P.J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 3896.
38. V.M. Leovac, V.S. Jevtović, G.A. Bogdanović, *Acta Cryst.* **C58** (2002) 514.
39. V. Jevtović, D. Vidović, *J. Chem. Crystallogr.* **40** (2010) 794.
40. V.M. Leovac, V. Divjaković, M.D. Joksović, Lj.S. Jovanović, Lj.S. Vojinović Ješić, V.I. Češljević, M. Mlinar, *J. Serb. Chem. Soc.* **75** (2010) 1063.
41. M. Baldini, M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, S. Pinelli, P. Tarasconi, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 2049.
42. J.S. Casas, M.C. Rodriguez-Arguelles, U. Russo, A. Sanchez, J. Sordo, A. Vazquez-Lopez, S. Pinelli, P. Lunghi, A. Bonati, R. Albertini, *J. Inorg. Biochem.* **69** (1998) 283.

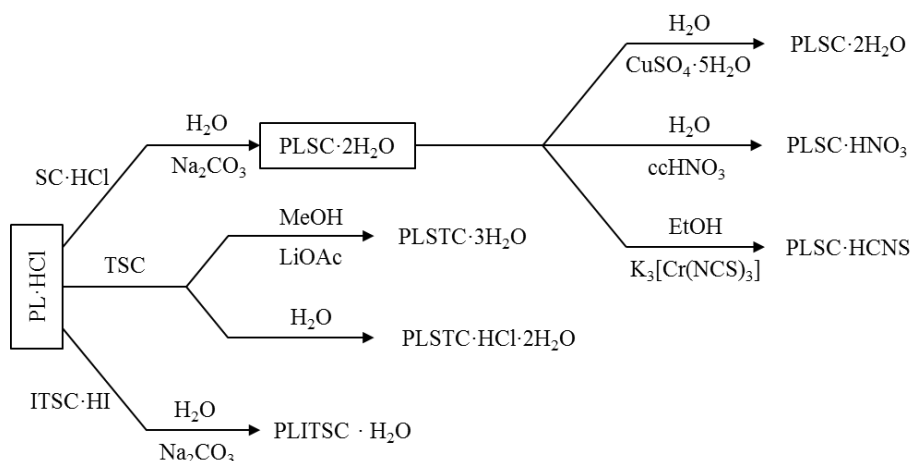
3. NAŠI RADOVI

3.1. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1.1. SINTEZE I NEKE FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE LIGANADA

Osnovne reakcije dobijanja Šifovih baza semi-, tiosemi- i S-metilzotiosemikarbazona piridoksala su reakcije kondenzacije piridoksalhidrohlorida i odgovarajućih karbazida. (1, 2). Neutralne forme sva tri liganda, kao što je već rečeno u opštem delu, dobijene su reakcijama vodenih ili metanolnih rastvora PL·HCl i SC·HCl, TSC, odnosno ITSC·HI u prisustvu Na₂CO₃·10H₂O ili LiOAc·2H₂O (3) (Šema 3.1.).

U ovom radu, po prvi put su dobijeni monokristali liganda PLSC·2H₂O. Naime, pri pokušaju sinteze kompleksa bakra sa ovim ligandom, umesto kompleksa bakra(II), neočekivano su dobijeni žuti monokristali čija je identičnost potvrđena rentgeno-strukturnom analizom (Šema 3.1.). Osim neutralne forme ovog liganda, dobijene su i njegove protonovane forme i to PLSC·HNO₃ i PLSC·HNCS. Tako, monokristali PLSC·HNO₃ dobijeni su prekrizacijom vodenog rastvora PLSC·2H₂O u prisustvu cHNO₃, dok su monokristali rodanidne soli ovog liganda dobijeni takođe, neočekivano prilikom pokušaja sinteze kompleksa Cr(III), K[Cr(PLSC-H)(NCS)₃]·EtOH. Pored toga, u ovoj doktorskoj disertaciji dobijena je i protonovana forma ranije poznatog liganda PLTSC·HCl·2H₂O (3) ali po prvi put u vidu monokristala pogodnih za rentgeno-strukturnu analizu (*vide infra*) (Šema 3.1.).



Šema 3.1. Sinteza semi-, tiosemi- i S-metilzotiosemikarbazona piridoksala

U tabeli 3.1. prikazani su podaci elementalne (C, H, N, S) analize, prinos i neke fizičko-hemijske karakteristike liganada dobijenih u vidu monokristala, a čije će molekulske strukture biti prezentovane u okviru daljeg izlaganja.

Tabela 3.1. Elementalna analiza i neke fizičko-hemijske karakteristike liganada

Ligand	Rastvarač za preparaciju	$\lambda_M(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$	Nadeno/izračunato				Prinos, %
			C	H	N	S	
PLSC·2H ₂ O C ₉ H ₁₆ N ₄ O ₅ , Mr=260,22	H ₂ O	-	41,43 41,54	6,16 6,20	21,50 21,53	- -	93
PLSC·HNO ₃ C ₉ H ₁₃ N ₅ O ₆ , Mr=287,24	H ₂ O	138	37,60 37,63	4,49 4,56	24,37 24,38	- -	91
PLSC·HCNS C ₁₀ H ₁₂ N ₅ O ₃ S, Mr=282,28	H ₂ O/ EtOH	102	42,50 42,55	4,22 4,28	24,77 24,81	11,30 11,36	-
PLTSC·HCl·2H ₂ O C ₉ H ₁₇ N ₄ O ₄ SCl, Mr=312,75	H ₂ O	163	34,49 34,56	5,41 5,48	17,88 17,91	10,20 10,25	77

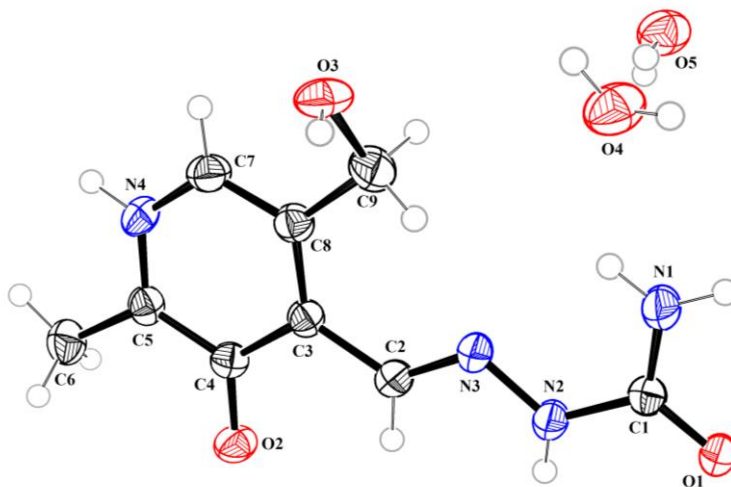
Neutralna forma semikarbazona piridoksala dihidrata je slabo rastvorna u vodi i alkoholima na sobnoj temperaturi, dok se protonovane forme ovog liganada, kao i tiosemikarbazonskog derivata bolje rastvaraju u vodi, posebno pri povišenoj

temperaturi. Molarne provodljivosti vodenih rastvora protonovanih formi liganada (Tabela 3.1.) odgovaraju elektrolitima tipa 1:1. (4).

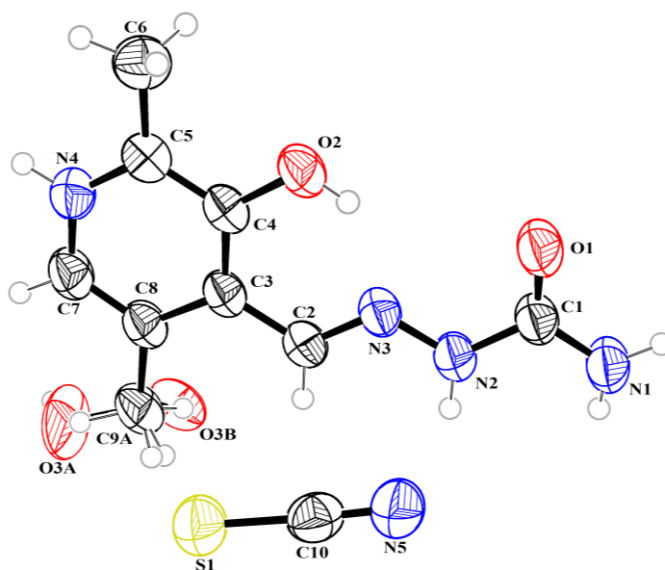
U prilogu 1. dati su infracrveni spektri ovih liganada. Kako se iz spektara PLSC·2H₂O (**1**), PLSC·HNCS (**2**), PLSC·HNO₃ (**3**) i PLTSC·HCl·2H₂O (**4**) vidi, u oblastima iznad 3100 cm⁻¹ uočavaju se trake od kojih se one više energije mogu prepisati ν(OH) vibracijama, dok trake niže energije u ovoj oblasti potiču od ν(NH⁺) vibracija (5,6). Takođe, u spektrima svih liganda uočava se šira traka u oblasti od 3000 do 2600 cm⁻¹ (2850 (**1**), 2849 (**2**), 2668 (**3**) i 2641 (**4**) cm⁻¹) koja se može pripisati ν(NH⁺) vibracijama (5,6) koje potiču od *zwitter*-jonske prirode piridoksalnog ostatka, a koja nastaje migracijom atoma vodonika sa fenolnog hidroksila na piridinski atom azota. Pored ovih, po vrlo jakom intenzitetu prepoznatljive su karbonilne ν(C=O) trake koje se kod sva tri semikarbazonska liganda pojavljuju na ~1700 cm⁻¹ (7,8). Naime, spektar liganda PLSC·2H₂O (**1**) sadrži trake sličnog intenziteta na 1678 i 1697 cm⁻¹, dok protonovane forme ovog liganda sadrže dve trake od kojih je jedna jakog intenziteta na 1697 (**2**) i 1716 (**3**) cm⁻¹, a druga slabijeg (1717 (**2**) i 1742 (**3**) cm⁻¹). Na taj način protonovane forme liganda prema vrednosti položaja ν(C=O) trake spadaju u manju grupu semikarbazonskih liganada, koji pored uobičajene sadrže i abnormalnu visoku ν(C=O) traku (8). Što se tiče tiosemikarbazonskog liganda, traka na 842 cm⁻¹ se može pripisati valencionim vibracijama C=S veze, koja se po literturnim podacima nalazi u oblasti između 840 i 990 cm⁻¹ (9). Nadalje, traka na 1596 (**1**), odnosno 1632 (**2**), 1648 (**3**) i 1623 (**4**) cm⁻¹ se može pripisati ν(C=N) vibracijama azometinske –HC=N– grupe (5,6). Na kraju, traka u spektru liganda na 1387 (**1**), odnosno 1373 (**2**) cm⁻¹ i 1386 (**4**) potiče od δ(–CH₂OH) vibracije (5, 6), dok kod liganda PLSC·HNO₃ traka u istoj oblasti (1384 cm⁻¹) potiče od ν(NO₃) vibracije (10). IR spektar liganda **2** sadrži i dodatnu intenzivnu traku na 2026 cm⁻¹ koja nesumnjivo potiče od ν(C=N) vibracije NCS grupe (10).

3.1.2. KRISTALNE I MOLEKULSKE STRUKTURE LIGANADA

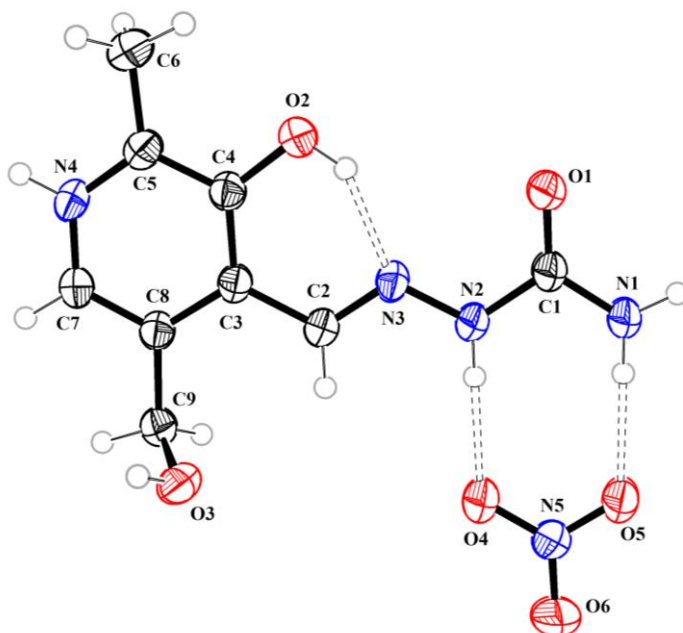
Na slikama 3.1.-3.4. prikazane su strukture molekula liganada, a u tabelama 3.2.-3.4. osnovni kristalografski podaci, dužine veza i uglovi između veza.



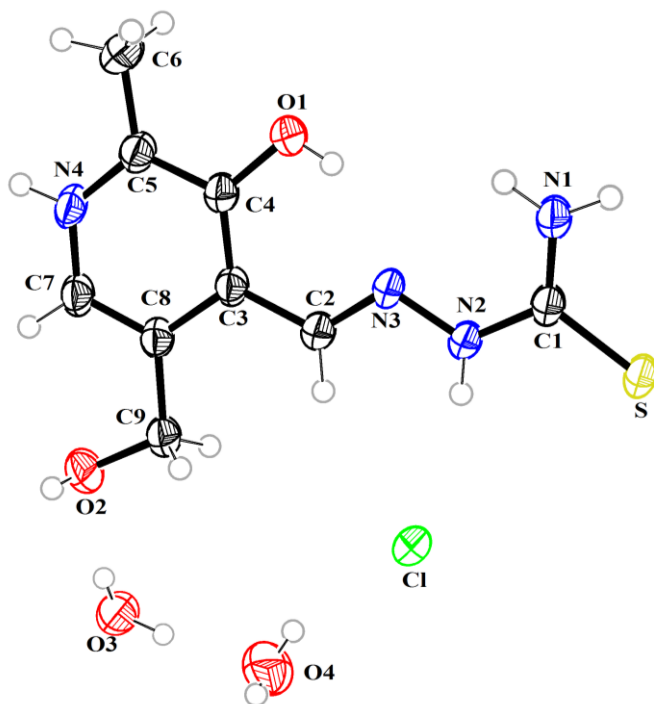
Slika 3.1. Izgled strukture molekula PLSC·2H₂O (1)



Slika 3.2. Izgled strukture molekula PLSC·HNCS (2)



Slika 3.3. Izgled strukture molekula PLSC·HNO₃ (3)



Slika 3.4. Izgled strukture molekula PLTSC·HCl·2H₂O (4)

Tabela 3.2. Osnovni kristalografski podaci za ligande PLSC·2H₂O (1), PLSC·HNCS (2), PLSC·HNO₃ (3) i PLTSC·HCl·2H₂O (4)

	1	2	3	4
Kristalni sistem	monoklinični	triklinični	triklinični	monoklinični
Prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P 1$	$P 1$	$P 2_1/n$
a (Å)	11,646(9)	4,993(4)	7,109(3)	4,515(8)
b (Å)	7,112(5)	8,518(6)	8,191(4)	21,215(4)
c (Å)	14,509(10)	15,738(11)	11,649(6)	14,913(3)
α (°)	90	74,639(6)	110,117(5)	90
β (°)	101,217(7)	89,759(6)	93,566(4)	92,070(15)
γ (°)	90	83,499(8)	104,589(4)	90
V (Å ³)	1178,88(15)	641,04	608,09(5)	1427,59
Z	4	2	2	4
R-fakt. utać. strukt. (%)	4,09	4,10	4,20	3,06
T (K)	298	294	294	294(2)

Tabela 3.3. Odabrane dužine veza i uglovi između veza u ligandima 1-3

Veze (Å)	1	2	3	Uglovi (°)	1	2	3
O1-C1	1,247(4)	1,217(8)	1,226(18)	N3-N2-C1	119,7(3)	117,3(5)	118,03(12)
O2-C4	1,295(4)	1,337(7)	1,338(16)	C2-N3-N2	115,4(3)	120,3(6)	118,84(12)
O3-C9	1,427(5)	1,322(10)	1,412(18)	C5-N4-C7	124,2(3)	124,3(6)	124,19(12)
N1-C1	1,328(5)	1,334(9)	1,331(19)	O1-C1-N1	123,6(3)	125,4(6)	125,14(13)
N2-N3	1,362(4)	1,340(7)	1,349(16)	O1-C1-N2	118,9(3)	120,7(6)	121,78(12)
N2-C1	1,371(5)	1,390(8)	1,391(17)	N1-C1-N2	117,5(3)	113,9(6)	113,07(13)
N3-C2	1,266(5)	1,277(8)	1,284(17)	N3-C2-C3	124,5(3)	119,3(6)	118,49(12)
N4-C5	1,338(5)	1,334(9)	1,339(18)	O3-C9-C8	111,0(3)	114,3(7)	111,90(11)
N4-C7	1,346(5)	1,345(9)	1,343(19)				
C2-C3	1,464(5)	1,449(9)	1,463(17)				

Tabela 3.4. Odabrane dužine veza i uglovi između veza u PLTSC·HCl·2H₂O (4)

Veze (Å)		Uglovi (°)	
S-C1	1,697(13)	N3-N2-C1	122,23(11)
O1-C4	1,340(16)	C2-N3-N2	114,82(11)
O2-C9	1,418(16)	C5-N4-C7	124,94(11)
N1-C1	1,313(19)	S-C1-N1	123,27(10)
N2-N3	1,365(15)	S-C1-N2	117,47(10)
N2-C1	1,350(17)	N1-C1-N2	119,25(12)
N3-C2	1,287(17)	N3-C2-C3	121,43(12)
N4-C5	1,336(18)	O1-C4-C5	115,27(12)
N4-C7	1,339(19)		
C2-C3	1,458(17)		

Kristalna rešetka PLSC·2H₂O izgrađena je od neutralne forme PLSC i dva molekula kristalne vode. U ovom ligandu potencijalni donorni atomi, fenolni O3 i karbonilni O1 kiseonik (Slika 3.1.) se nalaze u *trans*- položaju u odnosu na hidrazinski N3 atom azota, što je slučaj i kod većine semikarbazona (11, 12). Ovo znači da pri kompleksiranju mora doći do rotacije molekula liganda za 180° oko C1–N2 i C2–C3 veza da bi se sva tri donorska atoma bila u položaju pogodnim za koordinaciju.

Kristalne rešetke liganada PLSC·HNCS (Slika 3.2.) i PLSC·HNO₃ (Slika 3.3.) su izgrađene od katjonskog PLSCH⁺ dela koji nastaje protonacijom piridinskog atoma azota i NCS⁻, odnosno NO₃⁻ jona. Takođe, kod oba liganda se donorni atomi, fenolni kiseonik O2, hidrazinski atom azota N3 i karbonilni kiseonik O1 međusobno nalaze u *cis*- položaju, tj. u položaju koji pogoduje koordinaciji. Ovo nije slučaj kod ranije poznatog PLSC·HCl·H₂O (3), kao ni kod jedinjenja slične klase kao što je većina semikarbazona (11, 13) u kojima se karbonilni i fenolni kiseonici u slobodnom ligandu nalaze u *trans*- položaju u odnosu na hidrazinski atom azota. U našem slučaju *cis*- položaj se može objasniti intermolekulskim vodoničnim vezama između vodonika vezanih za atome azota, N2 i N1 katjonskog dela liganda i dva atoma kiseonika O4 i O5 nitratnog anjona, kao i intramolekulskom vodoničnom vezom između vodonika vezanog za fenolni atom kiseonika O2 i hidrazinskog atoma azota N3 (Slika 3.3.). Kod PLSC·HNCS liganda atomi azota N2 i N1 grade vodonične veze sa NCS⁻ jonom što ide u prilog *cis*- položaju potencijalnih donornih atoma.

Kako se iz Tabele 3.3. vidi, dužine azometinskih –HC(2)=N– veza za ligande **1-3** su praktično iste (~1,28 Å) što odgovara lokalizovanoj dvostrukoj vezi (1,26-1,30 Å) i u saglasnosti je sa dužinama veza kod jedinjenja sličnog tipa. Isto se može reći i za karbonilnu C=O vezu čije dužine (1,25 Å (**1**); 1,22 Å (**2**) i 1,23 Å (**3**)) takođe odgovaraju lokalizovanoj dvostrukoj vezi (1,22 Å) (11, 12), sa blagim odstupanjem kod liganda **1**. Takođe, treba istaći da je veza C4–O2 kod protonovanih formi liganada ista (1,34 Å) kao što je nađeno i u strukturi

PLSC·HCl·H₂O (3), pri čemu ova veza predstavlja intermedijer između dvostruke C=O (1,22 Å) i jednostruke C–O veze (1,43 Å), što ukazuje na delokalizaciju π elektrona piridoksalnog prstena ka OH- grupi. Kod neutralne forme liganda **1** ova veza je nešto kraća i iznosi 1,29 Å, kao što je slučaj i kod tiosemikarbazona piridoksala (5). Inače, za delokalizaciju elektronske gustine se može reći da je karakteristična, ne samo za ovu, već i mnoge druge veze u ovim molekulima, a što se posebno odnosi na piridoksalni prsten i semikarbazidni fragment. Na primer, s obzirom na dužine veza u ligandima **1-3**, veze N3–N2 (1,36 Å; 1,34 Å; 1,35 Å) i N2–C1 (1,37 Å; 1,39 Å; 1,39 Å), predstavljaju intermedijere između dvostruke N=N (1,27 Å) i jednostruke N–N (1,47 Å), odnosno dvostruke C=N (1,32-1,35 Å) i jednostruke C–N (1,47 Å) veze, te se i u ovom delu molekula može govoriti o delokalizaciji π elektrona. Daljom analizom je uočeno da je veza N3–N2 (**2,3**) приметно kraća od veze N2–C1 što nije slučaj kod PLSC·HCl·H₂O (3) gde su ove veze praktično iste i iznose 1,36, odnosno 1,37 Å.

Na kraju, kod sva tri molekula uglovi koje zaklapa protonovani piridinski atom azota sa susednim C atomima su praktično identični (124,2° (**1**), 124,3° (**2**) i 124,19° (**3**)) i kao takvi veći su od 120° i karakteristični su za protonovani piridinski atom azota (14).

Dalje, na slici 3.4. prikazan je izgled strukture molekula PLTSC·HCl·2H₂O. Kristalna rešetka izgrađena je od PLTSC⁺ katjona koji nastaje protonacijom piridinskog atoma azota, Cl⁻ jona i dva molekula vode, međusobno povezanih sistemima inter- i intramolekulskih vodoničnih veza. Potencijalni donorni atomi ovog liganda i to kiseonik O1 i sumpor tioamidne grupe se nalaze u *trans*- položaju u odnosu na hidrazinski N3 atom azota, što zahteva rotaciju molekula pri kompleksiranju. Ovakav položaj atoma je nađen i kod PLTSC·3H₂O (5).

Kako se iz Tabele 3.4. vidi, dužina azometinske –HC(2)=N– veze (1,29 Å) i C=S (1,70 Å) odgovaraju lokalizovanim dvostrukim vezama i u saglasnosti je sa dužinama veza kod neutralne forme ovog liganda (5). Kao i kod opisanih semikarbazonskih liganada, tako i kod PLTSC·HCl·2H₂O veze C4–O1 (1,34 Å) i

N3–N2 (1,36 Å) predstavljaju intermedijere između dvostrukih i jednostrukih veza, što ukazuje na delokalizaciju π elektrona. Treba reći da je dužina C4–O1 veze u tiosemikarbazonu piridoksala kraća i iznosi 1,29 Å (5), kao što je slučaj i kod već opisanih semikarbazonskih liganada. Takođe, veza N3–N2 je duža od N2–C1 (1,35 Å), što se poklapa sa dužinama veza kod liganda PLTSC·3H₂O (5).

Na kraju treba navesti da je vrednost ugla koji zaklapa piridinski atom azota sa susednim C atomima kod molekula PLTSC·HCl·2H₂O iznad 120° i iznosi 124,94°, što je karakteristično za njegov protonovani oblik (14).

3.1.3. KOMPLEKSI METALA SA SEMIKARBAZONOM PIRIDOKSALA

3.1.3.1. Sinteza i neke fizičko-hemijske karakteristike kompleksa

U ovom radu sa semikarbazonom piridoksala, PLSC·2H₂O, opisani su novi kompleksi Cu(II) i Co(III) i do sada prvi put sintetisani kompleksi sa Cr(III) i Zn(II), u kojima je ligand koordinovan u neutralnoj, PLSC, monoanjonskoj, PLSC-H, odnosno dianjonskoj formi, PLSC-2H (Tabela 3.5.). Kako se iz tabele vidi, sa Cu(II), Co(III) i Zn(II) sintetisani su samo mono(ligand) kompleksi, dok su sa Cr(III) izolovani ne samo mono-, već i bis(ligand) kompleksi.

Tabela 3.5. Podaci elementalne analize kompleksa sa PLSC

Kompleks	Rastvarač za preparaciju	Nadeno/izračunato				Prinos, %
		C	H	N	S	
[Cu(PLSC)(MeOH)(NO ₃) ₂] CuC ₁₀ H ₁₆ N ₆ O ₁₀ , Mr=443,76	MeOH	27,38	3,25	19,40	-	41
		27,07	3,63	18,94	-	
[Co(PLSC-H)(NH ₃) ₃]Cl ₂ ·H ₂ O CoC ₉ H ₂₂ N ₇ O ₄ Cl ₂ , Mr=422,13	MeOH	26,19	5,29	22,88	-	71
		25,61	5,25	23,23	-	
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ ·0,5PLSC CoC _{4,5} H ₂₄ N ₈ O _{1,5} Cl ₃ , Mr=379,59	EtOH	14,11	5,61	28,79	-	42
		14,24	6,37	29,47	-	
[Cr(PLSC)(PLSC-H)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O CrC ₁₈ H ₂₅ N ₁₀ O ₁₃ , Mr=641,38	EtOH	33,29	3,95	21,57	-	37
		33,71	3,93	21,84	-	
K[Cr(PLSC-H)(NCS) ₃]·EtOH KCrC ₁₄ H ₁₇ N ₇ O ₄ S ₃ , Mr=534,60	EtOH	31,25	3,19	18,35	18,01	59
		31,45	3,21	18,34	17,99	
[Cr(PLSC-H)(NCS) ₂ (NH ₃)]·2H ₂ O CrC ₁₁ H ₁₈ N ₇ S ₂ O ₅ , Mr=444,40	MeOH	30,44	3,91	22,16	14,05	68
		29,73	4,08	22,06	14,43	
Zn(PLSC)Cl ₂ ZnC ₉ H ₁₂ N ₄ O ₃ Cl ₂ , Mr=360,50	EtOH	30,11	3,40	15,30	-	83
		29,98	3,35	15,54	-	

U svim kompleksima, prema očekivanju, semikarbazon piridoksala ima tridentatnu ONO koordinaciju koja se ostvaruje preko atoma kiseonika deprotonovanog fenolnog hidroksila, azometinskog atoma azota i atoma kiseonika karbonilne grupe. Na taj način ovaj ligand sa metalom gradi dva metalocikla od kojih je jedan šestočlani (piridoksilidenski), koji osim drugih atoma, uključuje koordinovani fenolni atom kiseonika i jedan petočlani (semikarbazidni) u čiji sastav, pored ostalih atoma, ulaze i azometinski atom azota i karbonilni kiseonik. Ovaj način koordinacije liganda je dokazan i u ovom radu, rešenjem kristalnih struktura po jednog kompleksa bakra i hroma metodom difrakcije X-zraka na monokristalu, a koje će biti kasnije diskutovane.

Na tridentatnu ONO koordinaciju liganada u ovim kompleksima ukazuju i njihovi IR spektri (Tabela 3.6., Prilog 2.). Tako, u IR spektrima kompleksa nalaze se trake u oblasti od 3280-3450 cm⁻¹, koje potiču od $\nu(\text{OH})$ i $\nu(\text{NH}_2)$ vibracija. Traka na 3170±40 cm⁻¹ u spektrima kompleksa sa ligandom u neutralnoj formi se pripisuje $\nu(\text{NH})$ vibracijama koje se po pravilu javljaju u opsegu od 3120-3160 cm⁻¹ (16), dok se kod ostalih kompleksa gubi. U oblasti od 2770-2880 cm⁻¹ prisutna je jedna ili više traka različitog intenziteta koje, kao i kod slobodnog liganda,

potiču od $\nu(\text{NH}^+)$ protonovanog piridinskog atoma azota piridoksalnog ostatka, tj. njegove *zwitter*-jonske forme (17, 18). U spektrima kompleksa $\nu(\text{C}=\text{O})$ traka, koja se u spektru liganda nalazi na 1697 i 1678 cm^{-1} , odsustvuje kod onih sa ligandom koordinovanim u monoanjonskoj formi, dok je kod kompleksa Cu, Zn i Cr, koji sadrže neutralnu formu liganda, zbog efekta koordinacije atoma kiseonika pomerena ka nižoj energiji, tj. u oblast od 1657 - 1670 cm^{-1} . Zatim, intenzivna traka u oblasti od 1613 - 1666 cm^{-1} u spektrima kompleksa, koja se pripisuje $\nu(\text{C}=\text{N})$ vibracijama azometinske grupe, zbog koordinacije atoma azota pomerena je ka višim energijama u odnosu na njen položaj u spektru liganda (1583 cm^{-1}) (19). Takođe, pozitivno pomeranje zbog koordinacije fenolnog atoma kiseonika trpi i $\nu(\text{C}_{\text{aril}}-\text{O})$ traka (6, 20-22). U spektru kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NO}_3)_2]$ vrlo intenzivna traka na 1384 cm^{-1} potiče od $\nu(\text{NO}_3)$ vibracije nekoordinovanog nitrata (10). S obzirom da je rentgeno-strukturnom analizom nađeno da su obe NO_3 grupe koordinovane, pojava ove trake može se objasniti zamenom koordinovanih NO_3 bromidnim jonima do koje dolazi u procesu pripreme uzorka za IR analizu KBr tehnikom. Na kraju, po vrlo jakom intenzitetu prepoznatljiva $\nu(\text{CN})$ traka izotiocijanato grupe nalazi se na oko 2070 cm^{-1} , tj. u oblasti karakterističnoj za NCS-grupu koordinovanu preko atoma azota (10). Singletni karakter ove trake u slučaju $[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ukazuje da je dobijen *trans*- NCS izomer (Šema 3.4.c).

Tabela 3.6. Relevantne IR trake PLSC·2H₂O i njegovih kompleksa

Ligand/Kompleks	$\nu(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}^+)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(, \text{NO}_3, \text{NCS})$
PLSC·2H ₂ O	3466 3381	3202	2851	1697 1678	1583	1387	1280	-
[Cu(PLSC)(CH ₃ OH)(NO ₃) ₂]	3383 3310 3270	3180	2774	1657	1591	?	?	1384
[Co(PLSC-H)(NH ₃) ₃]Cl ₂ ·H ₂ O	3300 3185	-	2873	-	1632	1375	1286	-
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ ·0,5PLSC	3410		2879	1699	?	1375	1263	-
[Cr(PLSC)(PLSC-H)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	3436 3302	3215	2800	1670	1637	1422	1300	1384
K[Cr(PLSC-H)(NCS) ₃]·EtOH	3462 3333	-	2924	-	1666	1384	1331	2072
[Cr(PLSC-H)(NCS) ₂ (NH ₃)]·2H ₂ O	3459 3320 3162	-	2825	-	1618	1376	1330	2069
Zn(PLSC)Cl ₂	3413 3323 3287	3121	2884	1673	1613	1375	1301	-

Svi izolovani kompleksi su kristalne supstance stabilne na vazduhu. Neke fizičke karakteristike kompleksa su prikazane u tabeli 3.7. Svi kompleksi se rastvaraju u H₂O, neki dobro, dok neki slabije. Takođe, svi su dobro rastvorni u DMF, osim kompleksa Zn(PLSC)Cl₂ koji nije rastvoran. U EtOH i MeOH su slabo rastvorni ili se uopšte ne rastvaraju, osim kompleksa [Cr(PLSC-H)(NCS)₂(NH₃)]·2H₂O koji se pokazao da je dobro rastvoran u oba alkohola.

Tabela 3.7. Neke fizičko-hemijske karakteristike kompleksa sa PLSC

Kompleks	Boja	Rastvorljivost	λ_M , Scm ² mol ⁻¹ (rastvarač)
[Cu(PLSC)(CH ₃ OH)(NO ₃) ₂]	zelena	H ₂ O ^a , EtOH ^b , MeOH ^b , DMF ^a	140 (MeOH)
[Co(PLSC-H)(NH ₃) ₃]Cl ₂ ·H ₂ O	mrka	H ₂ O ^a , EtOH ^c , MeOH ^b , DMF ^b	176 (H ₂ O)
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ ·0,5PLSC	bledo- narandžasta	H ₂ O ^a , EtOH ^b , MeOH ^b , DMF ^a	320 (H ₂ O)
[Cr(PLSC)(PLSC-H)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	mrko-crvena	H ₂ O ^a , EtOH ^c , MeOH ^b , DMF ^a	130 (DMF)
K[Cr(PLSC-H)(NCS) ₃]·EtOH	mrko-crvena	H ₂ O ^b , EtOH ^a , MeOH ^a , DMF ^a	23 (MeOH) 17 (DMF)
[Cr(PLSC-H)(NCS) ₂ (NH ₃)]·2H ₂ O	mrka	H ₂ O ^b , EtOH ^a , MeOH ^a , DMF ^a	2 (EtOH)
Zn(PLSC)Cl ₂	žuta	H ₂ O ^b , EtOH ^c , MeOH ^c , DMF ^c	210 (H ₂ O)

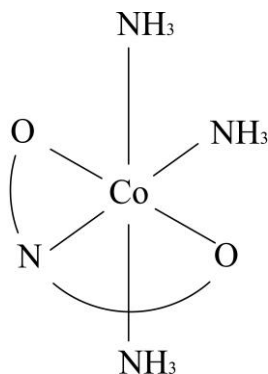
a) dobro rastvoran; b) slabo rastvoran; c) nerastvoran

Monokristali kompleksa bakra(II) formule [Cu(PLSC)(MeOH)(NO₃)₂] su dobijeni reakcijom soli i liganda u MeOH u molskom odnosu 1:1, uz zagrevanje. Boja kompleksa potvrđuje nepromenjeno (+2) oksidaciono stanje bakra. Naime, kompleks ima zelenu boju koja je karakteristična za komplekse bakra(II) sa tridentatnim ONO semikarbazona (3). Rentgeno-strukturnom analizom kompleksa potvrđena je tridentatna ONO koordinacija liganda. Deformisano oktaedarsko okruženje bakra(II), pored donorskih atoma liganda, obrazuju i molekuli metanola u ekvatorijalnoj ravni, kao i dve nitratne grupe koordinovane u aksijalnim položajima. Molarna provodljivost metanolnog rastvora ovog

kompleksa ima vrednost $\lambda_M(\text{MeOH})=140 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ koja ukazuje da su praktično obe koordinovane NO_3 grupe supstituisane molekulima rastvarača (4).

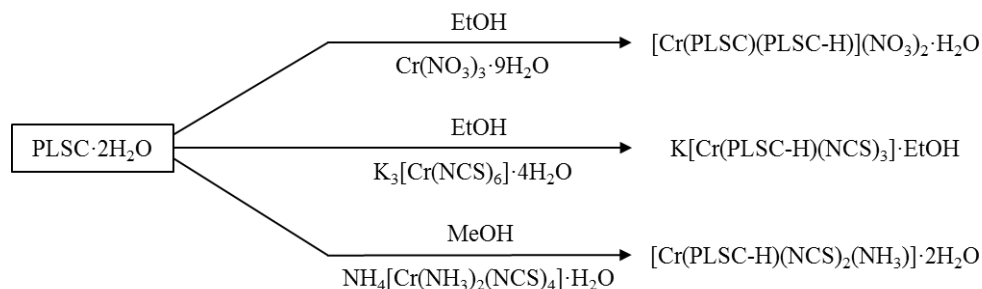
Ammin kompleks Co(III) sa anjonskom formom liganda, $[\text{Co}(\text{PLSC-H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ je dobijen reakcijom ekvimolskih količina soli i liganda u toplom metanolnom rastvoru uz dodatak NH_3 . Molarna provodljivost vodenog rastvora ovog kompleksa iznosi $176 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$, što odgovara elektrolitima tipa 1:2 (23). S obzirom na planarnost molekula PLSC, kao i činjenice da kompleksi Co(III) imaju oktaedarsku strukturu, može se zaključiti da dobijeni kompleks ima *mer*-oktaedarsku konfiguraciju (Šema 3.2.).

U nameri da se ispita reakcija supstitucije NH_3 u kompleksu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ sa PLSC, polazni kompleks $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ i $\text{PLSC}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u molskom odnosu 1:1 su refluktovani u EtOH. Pri tome je, umesto očekivanog mešovito ligand-kompleksa, dobijen bledo-narandžast proizvod kome se na osnovu mikroanalize može pripisati sledeći sastav $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3\cdot 0,5\text{PLSC}$. Na prisustvo nekoordinovanog („kristalnog”) liganda ukazuje karakteristična vrlo intenzivna $\nu(\text{C}=\text{O})$ traka koja se nalazi na 1699 cm^{-1} (Tabela 3.6., Prilog 2.). Rastvaranjem ovog kompleksa u toploj H_2O dolazi do taloženja PLSC liganda. Prema tome, može se zaključiti da je pri datim uslovima u odnosu na ovaj ligand heksaamminski kompleks kobalta(III) potpuno inertan.



Šema 3.2. *mer*-Konfiguracija kompleksa $[\text{Co}(\text{PLSC-H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

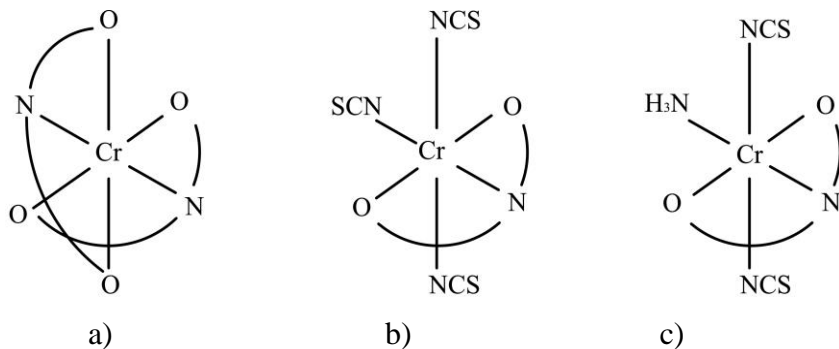
Sinteze kompleksa Cr(III) su prikazane na šemi 3.3. Bis(ligand) kompleks $[\text{Cr}(\text{PLSC})(\text{PLSC-H})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ je dobijen direktnom sintezom, tj. reakcijom toplog EtOH rastvora odgovarajuće soli i liganda u molskom odnosu 1:2, dok su preostala dva kompleksa dobijena indirektnom sintezom.



Šema 3.3. Sinteza kompleksa Cr(III) sa PLSC ligandom

Naime, anjonski kompleks $\text{K}[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_3] \cdot \text{EtOH}$ je dobijen reakcijom toplog EtOH rastvora kompleksa $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i liganda u molskom odnosu 1:1, a kompleks $[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u reakciji ekvimolskih količina kompleksa $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i liganda u MeOH, uz reflux. Kako se iz formule ovih kompleksa vidi, pri navedenim reakcijama je došlo do supstitucije tri NCS-grupe, odnosno jednog molekula NH_3 i dve NCS-grupe i koordinacije PLSC u monoanjonskoj formi. Interesantno je primetiti da u reakciji $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i PLSC i u molskom odnosu 1:2 nastaje mono(ligand) kompleks istog sastava kao i u reakciji pri molskom odnosu reaktanata 1:1. Važno je napomenuti da u ovoj reakciji, osim navedenog kompleksa, nastaje i hidrogenrodanidna so liganda, $\text{PLSC} \cdot \text{HNCS}$. S obzirom na to da je oktaedar karakterističan koordinacioni poliedar Cr(III), može se pretpostaviti da sva tri izolovana kompleksa imaju oktaedarsku strukturu (Šema 3.4.), koja je u slučaju $\text{K}[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_3] \cdot \text{EtOH}$ dokazana i rentgeno-strukturnom analizom (*vide infra*). Treba spomenuti da su po našem znanju ovi kompleksi istovremeno prvi sintetisani kompleksi hroma(III) sa PLSC, a kompleks $\text{K}[\text{Cr}(\text{PLSC}-$

$\text{H})(\text{NCS})_3] \cdot \text{EtOH}$ za sada i jedini strukturalno okarakterisan. Molarne provodljivosti ovih kompleksa su u skladu sa njihovim koordinacionim formulama, sa izuzetkom kalijumove soli, koja ima umanjenu vrednost (Tabela 3.7.).



Šema 3.4. *mer*-Konfiguracija $[\text{Cr}(\text{PLSC})(\text{PLSC-H})]^{2+}$ katjona (a) i $[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_3]^-$ anjona (b) i neutralnog *trans*(NCS)- $[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)]$ (c)

Kompleks cinka(II) sastava $\text{Zn}(\text{PLSC})\text{Cl}_2$ dobijen je u reakciji toplog EtOH rastvora ZnCl_2 i liganda u molskom odnosu 1:1. Dobijen kompleks je žuto obojen, kao i sam ligand. S obzirom da je četiri najmanji koordinacioni broj cinka, može se reći da u koordinaciji, osim helatnog liganda, učestvuje bar jedan Cl^- jon. U vodenom rastvoru, na osnovu molarne provodljivosti (Tabela 3.1.), može se zaključiti da u rastvoru ni jedan hloridni jon nije koordinovan.

3.1.3.2. Kristalne i molekulske strukture kompleksa

3.1.3.2.1. Struktura $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_2]$

U tabelama 3.8. i 3.9. dati su osnovni kristalografski podaci i odabrane dužine veza i uglova za kompleks $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_2]$, a na slici 3.5. izgled strukture njegovog molekula. Kristalna rešetka kompleksa izgrađena je od neutralnih kompleksnih molekula $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_2]$. U ovom kompleksu

PLSC se ponaša kao tridentatni ONO ligandni sistem koji se koordinuje u neutralnoj, *zwitter*-jonskoj formi.

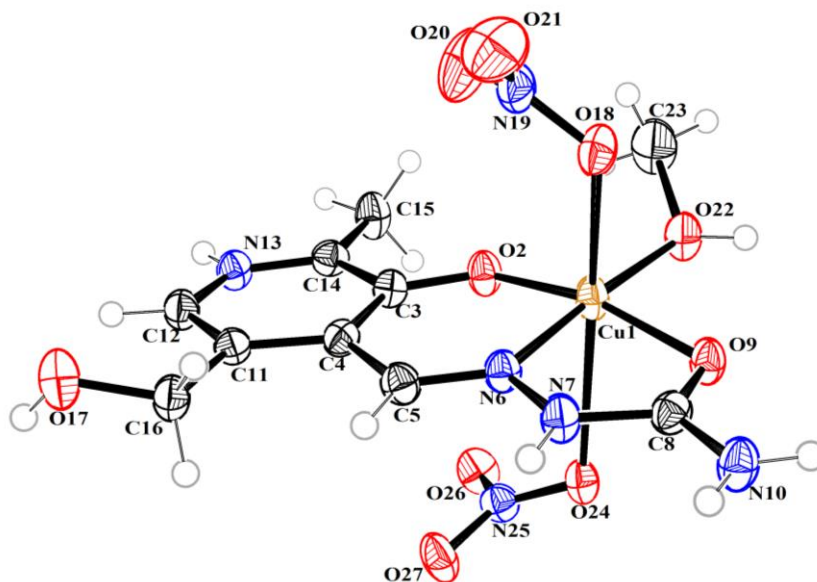
Tabela 3.8. Osnovni kristalografski podaci za kompleks [Cu(PLSC)(MeOH)(NO₃)₂]

Kristalni sistem	monoklinični
Prostorna grupa	P 2 ₁ /c
a (Å)	8,577(2)
b (Å)	10,116(3)
c (Å)	19,057(5)
α (°)	90,00
β (°)	101,174(11)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	1622,19(7)
Z	4
R-fakt. utač. strukt. (%)	5,09
T (K)	150

Deformisano oktaedarsko okruženje metalnog jona je realizovano tridentatnom koordinacijom helatnog liganda u ekvatorijalnoj ravni, dok četvrto koordinaciono mesto u istoj ravni zauzima molekul metanola. Aksijalne položaje u ovom kompleksu zauzimaju dve nitratne grupe. Najkraća veza u ekvatorijalnoj ravni, a ujedno i cele koordinacione sfere, je veza atoma bakra i fenolnog kiseonika Cu1–O2 (1,886(3) Å), što je i očekivano zbog negativne elektronske šarže na kiseoniku. Najdužu vezu u ekvatorijalnoj ravni gradi atom kiseonika karbonilne grupe sa centralnim atomom, Cu1–O9 koja iznosi 1,985(3) Å. Prema očekivanju, najduže su veze sa O-koordinovanim nitratnim grupama u aksijalnim položajima, Cu1–O18 i Cu1–O24 koje iznose 2,409(3) i 2,783(3) Å, respektivno a što je posledica Jahn-Teller-ovog efekta (24, 25). Što se tiče najvećeg odstupanja od pravog ugla, ugao O2–Cu1–O18 od 106,77° najviše odstupa, dok vrednost najbližu teorijskoj ima ugao O2–Cu1–O22 (90,55°).

Za razliku od dužine veze C–fenolni(O) (1,292(4) Å) koja je identična dužini veze u neutralnom slobodnom ligandu (1,295(4) Å), veze C–karbonilni(O) (1,271(5) Å) i azometinska CH=N (1,293(5) Å) su u kompleksu duže u odnosu na iste veze u ligandu koje iznose 1,247(4) Å i 1,266(5) Å, respektivno. Pomenute

veze su bliske dužinama veza u drugim kompleksima Cu(II) sa PLSC (26). Treba istaći da vrednost ugla koji gradi piridinski atom azota sa susednim C atomima (C12-N13-C14) iznosi $124,90^\circ$ i kao takva nalazi se u karakterističnim granicama za protonovanu formu od $122,5-128,1^\circ$, što predstavlja potvrdu date koordinacione formule, odnosno koordinacije liganda u neutralnoj ali *zwitter-jonskoj* formi (27).



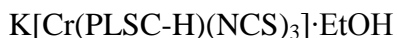
Slika 3.5. Izgled strukture molekula $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_2]$

Tabela 3.9. Odabrane dužine veza i uglovi između veza u $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_2]$

Veze (Å) (koord. sfera)		Uglovi (°) (koord. sfera)	
Cu1-O2	1,886(3)	O2-Cu1-N6	92,42(12)
Cu1-N6	1,917(3)	O2-Cu1-O9	166,86(12)
Cu1-O9	1,985(3)	N6-Cu1-O9	82,31(12)
Cu1-O18	2,409(3)	O2-Cu1-O18	106,77(11)
Cu1-O22	1,945(3)	N6-Cu1-O18	86,85(12)
Cu1-O24	2,783(3)	O9-Cu1-O18	85,04(10)
(ligand)		O2-Cu1-O22	90,55(11)
O9-C8	1,271(5)	(ligand)	
O2-C3	1,292(4)	C14-N13-C12	124,90(3)
N6-N7	1,370(4)		
N7-C8	1,353(5)		
N6-C5	1,293(5)		

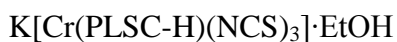
3.1.3.2.2. Struktura $K[Cr(PLSC-H)(NCS)_3] \cdot EtOH$

Osnovni kristalografski podaci i odabrane dužine veza i uglova za kompleks $K[Cr(PLSC-H)(NCS)_3] \cdot EtOH$ su dati u tabelama 3.10. i 3.11., a na slici 3.6. izgled strukture njegovog molekula. Kristalna rešetka kompleksa izgrađena je od K^+ katjona i kompleksnih anjona $[Cr(PLSC-H)(NCS)_3]^-$ i molekula nekoordinovanog EtOH. Kao i kod kompleksa bakra, PLSC se ponaša kao tridentatni ONO ligand, sa tom razlikom da se u ovom kompleksu ligand koordinuje u monoanjonskoj formi.

Tabela 3.10. Osnovni kristalografski podaci za kompleks

Kristalni sistem	monoklinični
Prostorna grupa	$P 2_1/n$
a (Å)	8,557(2)
b (Å)	15,879(4)
c (Å)	16,015(4)
α (°)	90,00
β (°)	96,520(2)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	2162,20(9)
Z	4
R-fakt. utuč. strukt. (%)	4,38
T (K)	298(2)

Vrednosti uglova između veza u koordinacionoj sferi metala (Tabela 3.11.) ukazuju da se radi o blago deformisanom oktaedru. Donorni atomi helatnog liganda zajedno sa N-atomom koordinovane NCS-grupe nalaze se u ekvatorijalnoj ravni a preostale dve izotiocijanatne-grupe u aksijalnim položajima. Najveće odstupanje od idealnih vrednosti uglova koji sa metalom zaklapaju veze *trans*-donorskih atoma pokazuje ugao O2–Cr–O1 koji iznosi oko 170°, dok je vrednost ugla N6–Cr–N7 skoro idealna (179,30°). S druge strane, najveće odstupanje od pravog ugla ima ugao O1–Cr–N3 koji iznosi 79,20°, dok je najbliži teorijskoj vrednosti ugao N3–Cr–O2 sa vrednošću 91,02°. Najkraća Cr–ligand veza je ona sa fenolnim

Tabela 3.11. Odabrane dužine veza i uglovi između veza u

Veze (Å) (koord. sfera)		Uglovi (°) (koord. sfera)	
Cr-O2	1,912(2)	O2-Cr-O1	169,89(9)
Cr-O1	1,979(2)	O2-Cr-N3	91,02(10)
Cr-N3	1,992(2)	O1-Cr-N3	79,20(9)
Cr-N5	2,006(3)	O2-Cr-N5	95,96(10)
Cr-N6	2,009(3)	O1-Cr-N5	93,92(10)
Cr-N7	2,018(3)	N3-Cr-N5	172,63(11)
(ligand)		O2-Cr-N6	91,12(11)
O1-C1	1,301(4)	O1-Cr-N6	91,27(10)
O2-C4	1,302(4)	N3-Cr-N6	89,23(11)
N2-N3	1,386(4)	N5-Cr-N6	88,26(11)
N3-C2	1,289(4)	O2-Cr-N7	89,50(11)
N2-C1	1,329(4)	O1-Cr-N7	88,18(11)
O3-C9	1,392(6)	N3-Cr-N7	91,09(12)
		N5-Cr-N7	91,35(12)
		N6-Cr-N7	179,30(12)
		(ligand)	
		C5-N4-C7	123,9(3)

3.1.4. KOMPLEKSI METALA SA TIOSEMIKARBAZONOM PIRIDOKSALA

3.1.4.1. Sinteza i neke fizičko-hemijske karakteristike kompleksa metala

Sa tiosemikarbazonom piridoksala, PLTSC, sintetisani su novi kompleksi Cu(II), Co(III), Ni(II), Fe(III) i Zn(II), i do sada prvi put kompleksi sa Cr(III) i Cd(II) pri čemu su kompleksi $[Cu(PLTSC)(H_2O)_2]SO_4 \cdot H_2O$ i $[Co(PLTSC-H)(PLTSC-2H)] \cdot 4,5H_2O$ od ranije bili poznati a u ovom radu su dobijeni novim postupcima (Tabela 3.12.). Kako se iz tabele 3.12. vidi, sa svim pomenutim metalima su dobijeni mono(ligand) kompleksi, dok su sa Co(III) i Cr(III) izolovani i bis(ligand) kompleksi, a sa Cu(II) i dva dimerna kompleksa. Ligand je u kompleksima koordinovan u neutralnoj, PLTSC, monoanjonskoj, PLTSC-H ili dianjonskoj formi, PLTSC-2H.

Tabela 3.12. Podaci elementalne analize kompleksa sa PLTSC

Kompleks	Rastvarač za preparaciju	Nađeno/izračunato				Prinos, %
		C	H	N	S	
[Cu(PLTSC)(H ₂ O) ₂]SO ₄ ·H ₂ O Cu ₉ H ₁₈ N ₄ O ₉ S ₂ , Mr=453,89	H ₂ O	23,88 23,82	4,01 4,00	12,07 12,35	13,92 14,13	65
Cu ₂ (PLTSC-H) ₂ SO ₄ ·2H ₂ O Cu ₂ C ₁₈ H ₂₆ N ₈ O ₁₀ S ₃ , Mr=737,70	H ₂ O	29,66 29,31	3,51 3,55	14,98 15,19	13,31 13,04	-
[Cu(μ-PLTSC)(H ₂ O)] ₂ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O Cu ₂ C ₁₈ H ₃₂ N ₈ O ₁₆ S ₄ , Mr=871,76	MeOH	24,59 24,80	3,61 3,70	12,70 12,85	14,39 14,71	33
[Cu(μ-PLTSC)(H ₂ O)] ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O Cu ₂ C ₁₈ H ₄₀ N ₈ O ₂₀ S ₄ , Mr=943,80	H ₂ O	22,83 22,91	4,20 4,27	11,80 11,87	13,48 13,59	-
[Co(PLTSC-2H)(NH ₃) ₃]Cl CoC ₉ H ₁₆ N ₇ O ₂ SCl, Mr=380,71	MeOH	28,26 28,39	4,14 4,24	25,69 25,75	8,31 8,42	58
[Co(PLTSC-2H)(NH ₃) ₃]NO ₃ CoC ₉ H ₁₆ N ₈ O ₅ S, Mr=407,24	MeOH	26,49 26,54	3,81 3,96	27,40 27,51	7,81 7,87	67
[Co(PLTSC-H)(PLTSC-2H)]·4,5H ₂ O CoC ₁₈ H ₃₀ N ₈ O _{8,5} S ₂ , Mr=617,49	H ₂ O	35,23 34,98	4,68 4,85	18,20 18,14	9,89 10,36	42
K[Co(PLTSC-2H) ₂]·4H ₂ O KCoc ₁₈ H ₂₈ N ₈ O ₈ S ₂ , Mr=646,54	H ₂ O	33,27 33,43	4,21 4,36	17,31 17,33	9,72 9,92	63
[Ni(PLTSC-H)Py]Cl·MeOH NiC ₁₅ H ₂₀ N ₅ O ₃ SCl, Mr=444,58	EtOH	40,18 40,53	4,34 4,53	15,64 15,75	6,85 7,21	83
Ni(PLTSC)Cl ₂ ·3H ₂ O NiC ₉ H ₁₈ N ₄ O ₅ SCl ₂ , Mr=423,90	EtOH	25,34 25,50	4,05 4,28	13,89 13,22	7,40 7,56	33
[Fe(PLTSC)(H ₂ O)Cl ₂]Cl FeC ₉ H ₁₄ N ₄ O ₃ SCl ₃ , Mr=420,48	EtOH	25,64 25,71	3,13 3,36	12,09 12,21	7,49 7,63	61
[Cr(PLTSC)(NCS) ₃]·2H ₂ O CrC ₁₂ H ₁₆ N ₇ O ₄ S ₄ , Mr=502,53	EtOH	28,56 28,68	3,20 3,21	19,43 19,51	25,42 25,52	42
[Cr(PLTSC)(PLTSC-H)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O CrC ₁₈ H ₂₇ N ₁₀ S ₂ O ₁₂ , Mr=691,53	EtOH	31,39 31,26	3,52 3,93	20,65 20,25	9,12 9,27	37
[Cr(PLTSC) ₂](NO ₃) ₃ CrC ₁₈ H ₂₄ N ₁₁ S ₂ O ₁₃ , Mr=718,50	EtOH	- -	- -	- -	- -	*
Zn(PLTSC)I ₂ ·2H ₂ O ZnC ₉ H ₁₆ N ₄ O ₄ SI ₂ , Mr=595,51	MeOH	18,14 18,15	2,84 2,71	9,18 9,41	4,64 5,38	30
Zn(PLTSC-H)(acac)·2H ₂ O ZnC ₁₁ H ₁₈ N ₄ SO ₆ , Mr=399,73	EtOH	33,39 33,05	4,49 4,54	14,43 14,02	7,47 8,02	44
Cd(PLTSC-2H)·H ₂ O CdC ₉ H ₁₂ N ₄ O ₃ S, Mr=368,68	DMF/ MeOH	29,05 29,30	3,30 3,25	14,67 15,19	8,02 8,70	79

*Zbog onečišćenja kristala kompleksa ligandom, isti je okarakterisan samo rentgenostrukturalnom analizom.

U kompleksima uobičajena tridentatna ONS koordinacija liganda se ostvaruje preko fenolnog atoma kiseonika, azometinskog atoma azota i atoma sumpora. Na taj način ovaj ligand sa metalom gradi dva prstena od kojih je jedan

šestočlani (piridoksilidenski), koji osim drugih atoma uključuje koordinovani fenolni atom kiseonika i jedan petočlani (tiosemikarbazidni) u čiji sastav, pored ostalih atoma, ulaze i azometinski atom azota, odnosno atom sumpora. Ovakav način koordinacije liganda je dokazan i u ovom radu, rešenjem kristalnih struktura po jednog kompleksa kobalta, nikla i gvožđa i dva kompleksa hroma metodom difrakcije X-zraka na monokristalu, a o kojima će kasnije biti reči. Na primerima dva dimerna kompleksa bakra nađen je i drugi, ređi tetradentatni ONSO način koordinacije koji podrazumeva koordinaciju i atoma kiseonika hidrosimetil grupe kao mostovnog atoma (*vide infra*).

Na tridentatnu ONS koordinaciju liganda ukazuju i infracrveni spektri (Tabela 3.13., Prilog 2.). Na višim energijama u IR spektrima kompleksa po pravilu, iznad 3200 cm^{-1} nalaze se trake koje odgovaraju $\nu(\text{NH}_2)$ i $\nu(\text{OH})$ vibracijama, dok se hidrazinska $\nu(\text{NH})$ traka nalazi po pravilu u opsegu od $3120\text{--}3160\text{ cm}^{-1}$ (16), tj. u spektrima kompleksa kod kojih se ligand koordinovao u neutralnoj formi. Kao i u IR spektrima kompleksa sa neutralnom i monoanjonskom formom PLSC, tako i u IR spektrima kompleksa sa neutralnom i monoanjonskom formom PLTSC na oko 2800 cm^{-1} prisutna je jedna ili više traka različitog intenziteta koje potiču od $\nu(\text{NH}^+)$ protonovanog piridinskog azota, kao i kod slobodnog liganda. U spektrima kompleksa koji sadrže dideprotonovani oblik liganda ova traka odsustvuje. Njih predstavljaju Co(III) kompleksi, i to dva monoanjonska mono(ligand) kompleksa opšte formule $[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3$), kao i jedan monoanjonski bis(ligand) kompleks $\text{K}[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ali i Cd(II) kompleks, $\text{Cd}(\text{PLTSC-2H})\cdot \text{H}_2\text{O}$. Intenzivna traka u oblasti $1601\text{--}1639\text{ cm}^{-1}$ u spektrima kompleksa, koja se pripisuje $\nu(\text{C}=\text{N})$ vibracijama azometinske grupe, zbog efekta koordinacije atoma azota po pravilu pomerena je ka višim energijama u odnosu na njen položaj u spektru liganda (5, 6). Takođe, uglavnom pozitivno pomeranje zbog koordinacije fenolnog atoma kiseonika pokazuje i $\nu(\text{C}-\text{O})$ traka. Traka valencione $\nu(\text{C}=\text{S})$ vibracije, koja se u IR spektru slobodnog liganda nalazi na 920 cm^{-1} , u kompleksima je zbog koordinacije atoma

sumpora pomereni ka nižoj energiji i nalazi se u oblasti od 777 do 912 cm^{-1} (5, 6). IR spektre kompleksa $[\text{Cr}(\text{PLTSC})(\text{PLTSC-H})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ i $[\text{Co}(\text{PLTSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$ karakteriše prisustvo jedne vrlo intenzivne trake na 1384 cm^{-1} koja nesumnjivo potiče od valencione vibracije nekoordinovanih nitrata (10). IR spektri ranije dobijenog kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kao i dva novodobijena dimerna kompleksa $[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sadrže jednu vrlo intenzivnu oštru traku na 1114, 1057 i 1112 cm^{-1} , respektivno, odnosno traku na 618, 607 i 616, koje ukazuju na nekoordinovanu SO_4 -grupu (10). U slučaju oba dimerna kompleksa ova pretpostavka je potvrđena rentgeno-strukturnom analizom. Za razliku od njih, spektar $(\text{Cu}(\text{PLTSC-H}))_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u oblasti $\nu(\text{SO}_4)$ vibracija sadrže pet traka: tri u području oko 1000 i dve u području oko 600 cm^{-1} , što bi moglo ukazati na mostovnu ulogu SO_4 -grupe.

Tabela 3.13. Relevantne IR trake PLTSC·3H₂O i njegovih kompleksa

Ligand/Kompleks	$\nu(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}^+)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{SO}_4,$ $\text{NO}_3, \text{NCS})$
PLTSC·3H ₂ O	3384 3266	3173	2972 2931	1618	1382	1290	920	-
[Cu(PLTSC)(H ₂ O) ₂] ₂ SO ₄ ·H ₂ O	3510 3343 3270	3178	2751	1625	1378	1253	777	1114 618
Cu ₂ (PLTSC-H) ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	3300 3170	-	2683	1626	1381	1325	826	1154 1116 1075 620,598
[Cu(μ -PLTSC)(H ₂ O)] ₂ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	3472 3410 3280	3140	2875	1626	1379	1288	849	1057 607
[Cu(μ -PLTSC)(H ₂ O)] ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	3513 3468 3341 3269	3178	2749	1625	1378	?	912	1112 616
[Co(PLTSC-2H)(NH ₃) ₃] ₂ Cl	3276 3163	-	-	1617	1381	1336	845	-
[Co(PLTSC-2H)(NH ₃) ₃] ₂ NO ₃	3296 3163	-	-	1639	1384	1311	872	1384
[Co(PLTSC-H)(PLTSC-2H)]·4,5H ₂ O	3401 3378 3307	-	2858	1623	1396	1319	912	-
K[Co(PLTSC-2H) ₂]·4H ₂ O	3451 3404 3300 3172	-	-	1621	1398	1310	-	-

Tabela 3.13. Nastavak

Ligand/Kompleks	$\nu(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}^+)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{SO}_4,$ $\text{NO}_3, \text{NCS})$
[Ni(PLTSC-H)Py]Cl·MeOH	3286 3164	-	2870	1626	1382	1321	854	-
Ni(PLTSC)Cl ₂ ·3H ₂ O	3289 3244	3139	2859	1623	1376	1306	847	-
[Fe(PLTSC)(H ₂ O)Cl ₂]Cl	3486 3248	3161	2900	1614	1371	1304	815	-
[Cr(PLTSC)(NCS) ₃]·2H ₂ O	3479 3430 3349 3248	3162	2849	1615	1374	1307	828	2110 2096
[Cr(PLTSC)(PLTSC-H)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	3318 3273	3164	2790	1607	-	-	841	1384
Zn(PLTSC)I ₂ ·2H ₂ O	3286 3196	3169	2846	1630	1387	1302	850	-
Zn(PLTSC-H)(acac)·2H ₂ O	3356 3309 3113	-	2910	1630	1417	1321	857	-
Cd(PLTSC-2H)(H ₂ O)	3438 3329 3177	-	-	1601	1385	1304	878	-

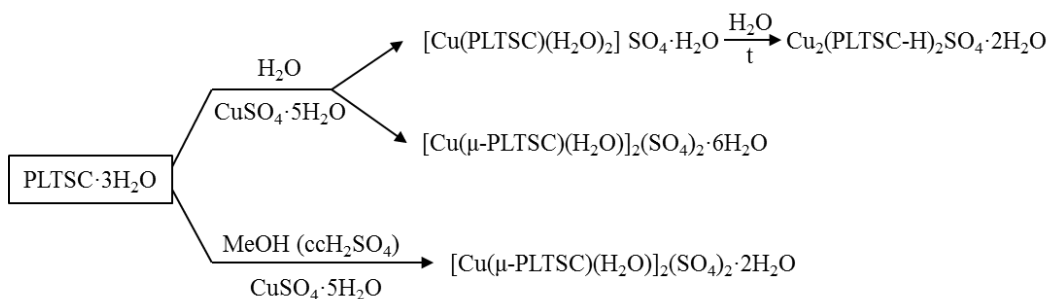
Neke fizičke karakteristike sintetizovanih kompleksa su date u tabeli 3.14. Svi izolovani kompleksi su kristalne supstance stabilne na vazduhu. Kompleksi su dobro ili slabije rastvorni u navedenim rastvaračima (Tabela 3.14.). Oba kompleksa Ni(II), kao i kompleks $[\text{Cr}(\text{PLTSC})(\text{PLTSC-H})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ su jedini dobro rastvorni u svim rastvaračima. Izuzetak predstavlja $[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$, koji nije rastvoran u DMF.

Tabela 3.14. Neke fizičko-hemijske karakteristike kompleksa sa PLTSC

Kompleks	Boja	Rastvorljivost	λ_M , $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ (rastvarač)
$[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	zelena	H_2O^a , EtOH^a , MeOH^a , DMF^a	406 (H_2O)
$\text{Cu}_2(\text{PLTSC-H})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	mrka	H_2O^b , EtOH^b , MeOH^b , DMF^b	slabo rastvoran
$[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	zelena	H_2O^b , EtOH^b , MeOH^b , DMF^a	89 (DMF)
$[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	zelena	H_2O^a , EtOH^b , MeOH^a , DMF^a	40 (DMF)
$[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$	mrka	H_2O^b , EtOH^a , MeOH^a , DMF^b	90 (MeOH)
$[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$	mrka	H_2O^a , EtOH^b , MeOH^b , DMF^c	73 (MeOH)
$[\text{Co}(\text{PLTSC-H})(\text{PLTSC-2H})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	mrko-crvena	H_2O^b , EtOH^b , MeOH^a , DMF^a	12 (MeOH) 4,5 (DMF)
$\text{K}[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	mrka	H_2O^b , EtOH^b , MeOH^a , DMF^a	45 (MeOH) 29 (DMF)
$[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{Py}]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$	narandžasta	H_2O^a , EtOH^a , MeOH^a , DMF^a	26 (DMF)
$\text{Ni}(\text{PLTSC})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	mrka	H_2O^a , EtOH^a , MeOH^a , DMF^a	130 (MeOH)
$[\text{Fe}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	mrko-crvena	H_2O^a , EtOH^b , MeOH^a , DMF^a	60 (EtOH) 145 (MeOH)
$[\text{Cr}(\text{PLTSC})(\text{NCS})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	tamno crvena	H_2O^b , EtOH^a , MeOH^a , DMF^a	26 (DMF)
$[\text{Cr}(\text{PLTSC})(\text{PLTSC-H})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	mrko-crvena	H_2O^a , EtOH^a , MeOH^a , DMF^a	110 (DMF)
$\text{Zn}(\text{PLTSC})\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	žuta	H_2O^a , EtOH^a , MeOH^a , DMF^a	134 (MeOH)
$\text{Zn}(\text{PLTSC-H})(\text{acac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	žuta	H_2O^a , EtOH^b , MeOH^a , DMF^a	3 (EtOH)
$\text{Cd}(\text{PLTSC-2H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	žuta	H_2O^c , EtOH^c , MeOH^b , DMF^b	slabo rastvoran

a) dobro rastvoran; b) slabo rastvoran; c) nerastvoran

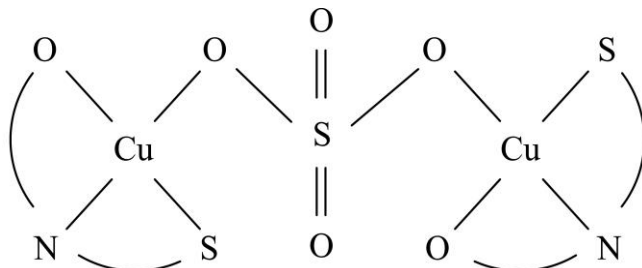
Sa bakrom(II) sintetisani su mono- i dinuklearni kompleksi sa ligandom u neutralnoj ili monoanjonskoj formi, zelene ili mrke boje (Tabela 3.14.). Sinteze kompleksa su prikazane na šemi 3.5. Zeleni vlaknasti kristali mononuklearnog kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobijeni su reakcijom vodenih rastvora CuSO_4 i liganda u molskom odnosu 1:1. Treba reći da su ovaj kompleks ranije dobili M.B. Ferrari i saradnici reakcijom istih reaktanata u EtOH rastvoru (28). Iz matičnog rastvora nastaju monokristali istog kompleksa i kao primesa zeleni monokristali $[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dihidrat ovog kompleksa, kao jedini proizvod nastaje iz MeOH rastvora reaktanata uz dodatak cH_2SO_4 . Na kraju, mrki kompleks $[\text{Cu}(\text{PLTSC-H})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nastaje zagrevanjem vodenog rastvora vlaknastih zelenih kristala $[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Šema 3.5. Sinteza kompleksa Cu(II) sa PLTSC

Na osnovu koordinacionih formula di- i heksahidratnog kompleksa sa neutralnom formom liganda vidi se da isti imaju dimernu strukturu koja je dokazana rentgeno-strukturnom analizom (*vide infra*). Naime, ova analiza je pokazala da oba neutralna molekula PLTSC u koordinaciji, osim uobičajnog tridentatnog ONS seta donorskih atoma, koriste i atom kiseonika hidroksimetil grupe u ulozi mosta. Oba bakra se nalaze u kvadratno-piramidalnom okruženju u kojem tri donorna ONS atoma PLTSC i atom kiseonika molekula H_2O zauzimaju ekvatorijalnu ravan i atom kiseonika hidroksimetil grupe u vrhu piramide. Na osnovu vrlo slabe rastvorljivosti u uobičajenim rastvaračima kompleksa

$\text{Cu}_2(\text{PLTSC-H})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kao i multipletnog karaktera $\nu(\text{SO}_4)$ traka može se pretpostaviti da i ovaj kompleks ima dimernu strukturu, koja bi se mogla ostvariti mostovnom ulogom sulfato liganda (Šema 3.6.)

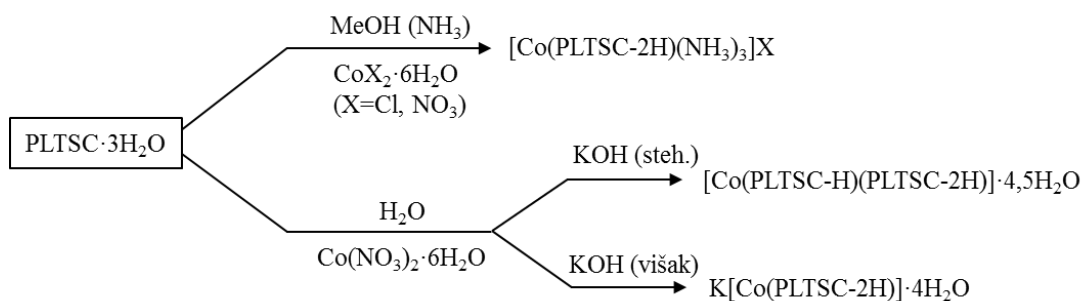


Šema 3.6. Moguća dimerna struktura $\text{Cu}_2(\text{PLTSC-H})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na šemi 3.7. su prikazane sinteze mono- i bis(ligand) kompleksa kobalta(III) sa mono- i dianjionskoj formom liganda. Mrki monokatjonski mešoviti PLTSC- NH_3 kompleksi opšte formule $[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3$) su dobijeni reakcijama toplih metanolnih rastvora ekvimolskih količina odgovarajućih soli kobalta i liganda, uz dodatak NH_3 .

U radovima (29, 30) opisane su sinteze i strukture dva tipa bis(ligand) kobalt(III) kompleksa sa PLTSC i to monokatjonski $[\text{Co}(\text{PLTSC-H})_2]\text{Cl} \cdot \text{EtOH}$ i neutralni $[\text{Co}(\text{PLTSC-H})(\text{PLTSC-2H})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Ovo znači da sa Co(III) i PLTSC nedostaje treći monoanjonski bis(ligand) kompleks $[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})_2]^-$, tj. kompleks koji bi sadržavao oba molekula liganda u dianjionskoj formi. S tim u vezi mi smo u ovom radu uspjeli da iznađemo uslove sinteze nedostajućeg tipa kompleksa. Treba reći da je navedeni katjonski kompleks dobijen reakcijom EtOH rastvora CoCl_2 i PLTSC, pri čemu dolazi do spontane monodeprotonacije oba molekula liganda i njegove koordinacije u tiolato-formi (29). Za razliku od njega, neutralni kompleks je dobijen reakcijom H_2O rastvora $\text{Co}(\text{OAc})_2$ i PLTSC. Zahvaljujući prisustvu acetatnog jona kao proton-akceptora, u ovoj reakciji dolazi do potpune, tj. dideprotonacije jednog molekula liganda koji uz monodeprotonaciju drugog molekula daje navedeni neutralni kompleks (30). Primenom vodenog

rastvora KOH kao jake baze u ovom radu uspeli smo da sintetišemo nedostajući monoanjonski tip kompleksa. Pri tome se pokazalo da stehiometrijska količina KOH nije dovoljna za dvostruku deprotonaciju oba molekula liganda, a time i za nastajanje željenog tipa kompleksa, s obzirom na to da je dobijen već poznati neutralni kompleks $[\text{Co}(\text{PLTSC-H})(\text{PLTSC-2H})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Tek 50% višak KOH je bio dovoljan da se izvrši potpuna deprotonacija oba molekula liganda i na taj način nastajanje nedostajućeg monoanjskog bis(ligand) kompleksa $\text{K}[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kao što se iz formule ovog, kao i kompleksa $[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3$) vidi, došlo je do potpune deprotonacije Šifove baze, tj. do deprotonacije i *zwitter*-jona piridoksalnog ostatka. Ova deprotonacija se ogleda u odsustvu $\nu(\text{NH}^+)$ trake u IR spektru kompleksa (Prilog 2.). Svim izolovanim kompleksima se može pripisati za Co(III) uobičajna oktaedarska koordinacija, koja je u slučaju kompleksa $[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$ dokazana i rentgenostrukturnom analizom (*vide infra*).



Šema 3.7. Sinteza kompleksa Co(III) sa PLTSC

Sa niklom(II) sintetisani su mono(ligand) kompleksi formula $[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{Py}]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ i $\text{Ni}(\text{PLTSC})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u kojima je ligand kompleksiran kao monoanjon, odnosno neutralni molekul. Kompleksi su dobijeni u reakciji ekvimolskih količina $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i liganda u EtOH, odnosno MeOH rastvoru uz dodatak piridina pri sintezi kompleksa $[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{Py}]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$. Piridinski

kompleks je narandžaste boje, dok je kompleks $\text{Ni(PLTSC)Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ žute boje. Molarna provodljivost MeOH rastvora (Tabela 3.14.) se nalazi iznad gornje granice za elektrolite tipa 1:1 ($\lambda_M=80-115 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$). Rentgeno-strukturnom analizom piridinskog kompleksa, utvrđeno je kvadratno-planarno okruženje oko centralnog atoma nikla (*vide infra*).

Mrki monokristali oktaedarskog kompleksa gvožđa(III) formule $[\text{Fe(PLTSC)(H}_2\text{O)Cl}_2]\text{Cl}$ su dobijeni reakcijom ekvimolskih količina $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{PLTSC} \cdot \text{HCl}$ u EtOH. Treba reći da se kompleks istog sastava dobija i u reakciji EtOH rastvora $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PLSC i PLTSC u molaskom odnosu 1:0,5:0,5. Ovo znači da su ligandne sposobnosti PLTSC jače od PLSC. Oktaedarsko okruženje metalnog jona, pored tridentatnog ONS liganda, čine i dva atoma hlora i atom kiseonika vode. Ovakav prostorni raspored je utvrđen rentgeno-strukturnom analizom, o kojoj će kasnije biti reči. Inače, molarne provodljivosti alkoholnih rastvora ukazuju na delimičnu zamenu jona Cl^- molekulima rastvarača.

Sinteze kompleksa hroma(III) prikazane su na šemi 3.8. Kako se iz navedene šeme vidi, dva bis(ligand) kompleksa nastaju reakcijom EtOH rastvora $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i liganda u molaskom odnosu 1:2. Pri tome se dikatjonski kompleks, tj. kompleks koji sadrži neutralnu i monoanjonsku formu liganda, dobija kao prva frakcija i u većem prinosu u odnosu na trikatjonski kompleks koji se dobija iz matičnog rastvora. Mešoviti neutralni PLTSC-NCS kompleks je dobijen u reakciji supstitucije tri NCS-grupe u kompleksu $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ sa PLTSC u toplom EtOH u molaskom odnosu 1:1. Treba reći da se kompleks istog sastava dobija i kada je molaski odnos reaktanata bio 1:2. Rentgenska strukturna analiza ovog i $[\text{Cr(PLTSC)}_2](\text{NO}_3)_3$ su pokazale da oba kompleksa imaju za Cr(III) uobičajenu oktaedarsku strukturu (*vide infra*).

3.1.4.2. Kristalne i molekulske strukture kompleksa

3.1.4.2.1. Strukture $[Cu(\mu\text{-PLTSC})(H_2O)]_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n=2,6$)

Struktura katjona centrosimetričnih molekula dimernih kompleksa opšte formule $[Cu(\mu\text{-PLTSC})(H_2O)]_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n=2, 6$) je prikazana na slici 3.7., a u tabelama 3.15. i 3.16. su dati osnovni kristalografski podaci i odabrane dužine veza i uglovi oba kompleksa. Kristalna rešetka svakog od ova dva kompleksa je izgrađena od dva pentakoordinovana kompleksna $[Cu(\mu\text{-PLTSC})(H_2O)]^{2+}$ katjona i dva sulfatna anjona, sa razlikom u broju molekula nekoordinovane vode. Ligand je u oba kompleksa koordinovan kao neutralni molekul, a kao što je ranije pomenuto, PLTSC se ponaša kao tetradentatni mostovni ONSO ligand koji monomerne $[Cu(PLTSC)(H_2O)]^{2+}$ jedinice povezuje u dimer posredstvom atoma kiseonika O2 hidroksimetil grupe piridoksalnog ostatka (Slika 3.7.).

Tabela 3.15. Osnovni kristalografski podaci za komplekse bakra sa PLTSC, $[Cu(\mu\text{-PLTSC})(H_2O)]_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**A**) i $[Cu(\mu\text{-PLTSC})(H_2O)]_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (**B**)

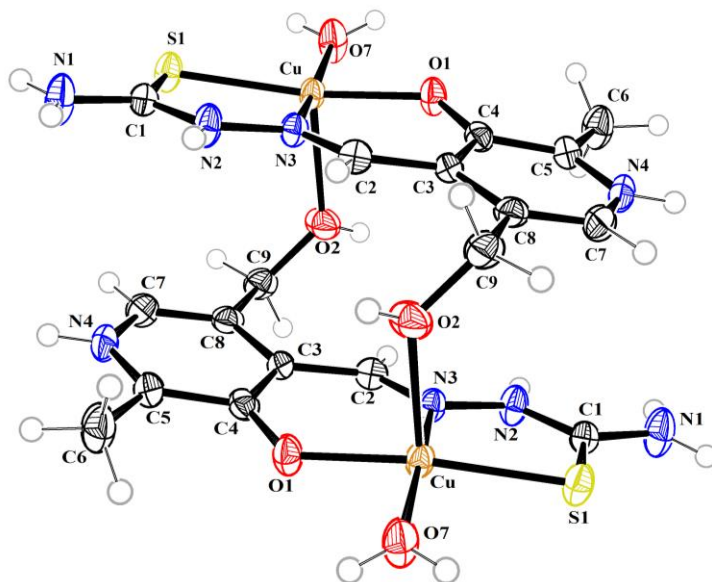
	A	B
Kristalni sistem	monoklinični	triklinični
Prostorna grupa	$P 2_1/n$	$P 1$
a (Å)	7,253(2)	8,007(8)
b (Å)	11,177(4)	10,618(11)
c (Å)	18,852(6)	11,199(9)
α (°)	90	70,667(8)
β (°)	93,751(3)	80,782(7)
γ (°)	90	73,831(9)
V (Å ³)	1524,94(8)	860,44(14)
Z	2	2
R-fakt. utać. strukt. (%)	3,59	4,73
T (K)	298	298

Na osnovu vrednosti τ -parametra, može se zaključiti da se kod oba kompleksa radi o praktično idealnoj kvadratnoj piramidi. Naime, iz literature (36) je poznato da se na osnovu τ parametra, koji se računa po formuli $\tau=(\alpha-\beta)/60$, gde su α i β najveći uglovi u koordinacionoj sferi metala pri čemu je $\alpha \geq \beta$, mogu

razlikovati kvadratna piramida od trigonalne bipiramide kao dva poliedra pentakoordinovanih kompleksa. Ako parametar τ ima vrednost 0,0 koordinacioni poliedar je idealna kvadratna piramida, a u slučaju trigonalne bipiramide vrednost τ je 1,0. U slučaju navedena dva kompleksa $\tau=0,04$ i $0,05$, respektivno, što odgovara praktično idealnoj kvadratnoj piramidi. PLTSC sa ONS ligatorima kod oba kompleksa zauzima tri koordinaciona mesta u ekvatorijalnoj ravni, sa vrednostima uglova N3–Cu–S1 od $86,45^\circ$ i $85,91^\circ$, respektivno, čime više odstupaju od teorijske vrednosti 90° , za razliku od uglova O1–Cu–N3, koji su $\sim 90^\circ$. Preostala dva koordinaciona mesta: jedno u ekvatorijalnoj ravni a drugo u apikalnom položaju zauzeta sa po jednim atomom kiseonika O7 akva-liganda, odnosno mostovnim atomom kiseonika O2 piridoksalnog prstena druge monomerne jedinice. Najveće odstupanje od vrednosti pravog ugla kod oba kompleksa pokazuju uglovi koje zaklapaju aksijalni atomi kiseonika O2 sa donornim atomima helatnog liganda, i to azometinskim atomom azota N3 i atomom kiseonika O1 fenolne OH-grupe. Naime, kod heksahidratnog Cu-kompleksa se javlja najveće odstupanje od $102,01^\circ$ (N3–Cu–O2), dok se vrednosti od $\sim 101^\circ$ javljaju kod ugla O2–Cu–S1 oba kompleksa. Najbliži vrednosti od 90° su uglovi heksahidratnog kompleksa, O7–Cu–O2 i O1–Cu–O7 sa $88,92^\circ$ i $88,17^\circ$, respektivno. Uglovi između *trans*-veza u oba kompleksa su značajno manji od 180° , sa najvećim odstupanjem kod dihidratnog kompleksa (ugao O7–Cu–N3 iznosi $168,81^\circ$), dok je vrednost ugla O1–Cu–S1 heksahidratnog kompleksa najbliža idealnoj ($172,09^\circ$). Najkraća Cu-ligand veza je ona sa fenolnim atomom koja iznosi $\sim 1,90\text{Å}$, a najduže su Cu–S i mostovna Cu–O2 veza ($\sim 2,3\text{Å}$), što je u skladu sa dužinama istih veza u strukturi dimernog kompleksa Cu(II) sa N4-etiltiosemikarbazonom piridoksala formule $[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSCeT})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9). Veze metala sa azometinskim atomom azota N3, kao i atomom kiseonika molekula vode su približno slične kod oba kompleksa i iznose oko $1,9\text{Å}$.

Što se tiče rastojanja unutar liganda, kod oba kompleksa rastojanje C–fenolni(O) i azometinska C2–N3 ($\sim 1,3\text{Å}$) je znatno kraće od ostalih dužina

veza, pogotovo dužine C–S veze (1,70 Å), koja je logično i najduža. Na kraju, vrednosti ugla koji zahvata piridinski atom azota sa susednim C atomima, (C5–N4–C7) iznosi 124,2°, odnosno 122,9°, što su i karakteristične vrednosti za protonovani piridinski azot.



Slika 3.7. Izgled struktura molekula katjona u kompleksima $[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ i $[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

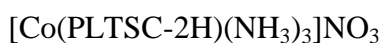
Tabela 3.16. Odabrane dužine veza i uglovi između veza u $[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (A) i $[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (B)

Veze (Å) (koord. sfera)	A	B	Uglovi (°) (koord. sfera)	A	B
Cu–O1	1,917(2)	1,901(3)	O1–Cu–O7	86,74(10)	88,17(16)
Cu–O7	1,934(2)	1,976(4)	O1–Cu–N3	90,67(10)	91,87(16)
Cu–N3	1,967(3)	1,969(4)	O7–Cu–N3	168,81(11)	169,07(17)
Cu–O2	2,233(2)	2,337(4)	O1–Cu–O2	87,09(9)	96,88(16)
Cu–S1	2,300(9)	2,259(14)	O7–Cu–O2	95,05(11)	88,92(15)
(ligand)			N3–Cu–O2	95,68(10)	102,01(15)
O1–C4	1,292(4)	1,302(6)	O1–Cu–S1	171,13(7)	172,09(13)
S1–C1	1,700(3)	1,706(5)	O7–Cu–S1	94,48(8)	92,57(12)
N3–N2	1,371(3)	1,372(6)	N3–Cu–S1	86,45(8)	85,91(12)
N2–C1	1,340(4)	1,344(7)	O2–Cu–S1	101,53(7)	101,01(11)
N3–C2	1,291(4)	1,316(7)	(ligand)		
			C5–N4–C7	124,2(3)	122,9(4)

3.1.4.2.2. Struktura $[Co(PLTSC-2H)(NH_3)_3]NO_3$

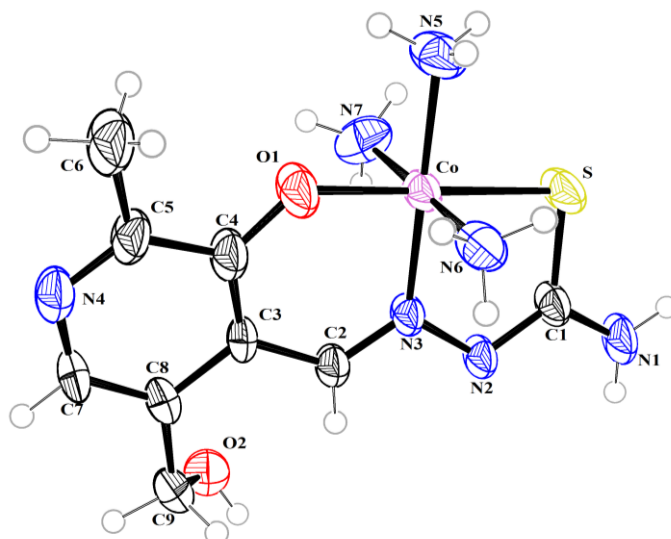
Osnovni kristalografski podaci kompleksa $[Co(PLTSC-2H)(NH_3)_3]NO_3$ dati su u tabeli 3.17., dok slika 3.8. prikazuje izgled strukture njegovog molekula. Kao što je i ranije navedeno, zbog lošeg kvaliteta kristala dati su samo osnovni kristalografski podaci za kompleks. Kristalnu rešetku čini monokatjonski kompleks kobalta sa tri molekula amonijaka i dianjonskim ligandom. Prema očekivanju, PLTSC se ponaša kao tridentatni ONS ligand.

Tabela 3.17. Osnovni kristalografski podaci za kompleks



Kristalni sistem	monoklinični
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
a (Å)	10,798(6)
b (Å)	13,441(9)
c (Å)	11,464(6)
α (°)	90
β (°)	102,668(5)
γ (°)	90
V (Å ³)	1623,32(17)
Z	4
R-fakt. utuč. strukt. (%)	7,54
T (K)	293(2)

Slika 3.8. ukazuje na oktaedarsku strukturu kompleksa, sa donornim atomima helatnog liganda i N-atomom jednog molekula amonijaka u ekvatorijalnoj ravni. Oktaedarsko okruženje dopunjuju N atomi dva molekula amonijaka u aksijalnim položajima.



Slika 3.8. Izgled strukture molekula katjona u kompleksu $[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$

3.1.4.2.3. Struktura $[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{Py}]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$

Kristalna rešetka kompleksa izgrađena je od kompleksnog katjona $[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{Py}]^+$, jednog hloridnog anjona i nekoordinovanog molekula metanola (Slika 3.9.). Kako je i ranije rečeno, PLTSC se ponaša kao tridentatni ONS ligand, koji se u ovom kompleksu koordinuje u monoanjonskoj tiolato formi. Veoma blago deformisano kvadratno-planarno okruženje metalnog jona ovog kompleksa je realizovano tridentatnom koordinacijom helatnog liganda, dok je četvrto koordinaciono mesto zauzeto atomom azota molekula piridina.

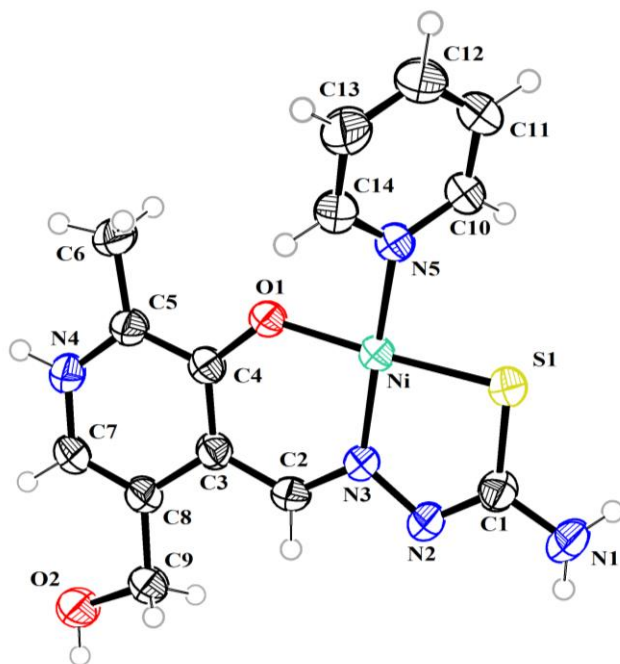
Tabela 3.18. Osnovni kristalografski podaci za kompleks $[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{Py}]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$

Kristalni sistem	triklinični
Prostorna grupa	P 1
a (Å)	7,401(3)
b (Å)	11,390(5)
c (Å)	12,629(6)
α (°)	63,985(5)
β (°)	78,109(4)
γ (°)	81,058(4)
V (Å ³)	933,73(7)
Z	2
R-fakt. utač. strukt. (%)	3,22
T (K)	298(2)

Kao što se može videti iz tabele 3.19., S ligator se nalazi na znatno većem rastojanju od atoma nikla (2,139(7) Å) u odnosu na O1 i N3 ligatore, koji se nalaze na praktično istom rastojanju od centralnog atoma (1,859(15) Å i 1,858(17) Å). Četvrta Ni–N5, tj. veza nikla sa atomom azota piridina je duža od prethodne dve veze i iznosi 1,919(18) Å. Sve četiri Ni-veze su u potpunoj saglasnosti sa vezama u nitratnoj soli istog kompleksa (31). Što se tiče dužina veza u ligandu, sve vrednosti se kreću između 1,3 Å i 1,4 Å, sa izuzetkom veze S1–C1 čija dužina iznosi 1,725(2) Å i može se govoriti o blagom izduženju veze u odnosu na nekompleksirani ligand (1,698 Å), što je posledica njene enolizacije i koordinacije atoma sumpora.

Najveće odstupanje od vrednosti pravog ugla u kompleksu pokazuje ugao koji zaklapa centralni atom sa hidrazinskim atomom azota i fenolnim atomom kiseonika, N3–Ni–O1 (95,54°), dok su nešto bliži vrednosti od 90° uglovi koje obrazuje metal sa fenolnim atomom kiseonika i piridinom, kao i sa hidrazinskim atomom azota i atomom sumpora, O1–Ni–N5, odnosno N3–Ni–S1 koje iznose 87,63° i 86,63°, respektivno. Najbliži idealnoj vrednosti je ugao od 90,68° koji zaklapa nikl sa atomom azota N5 molekula piridina i atomom sumpora S1. Uglovi između *trans*-veza (N3–Ni–N5 i O1–Ni–S1) odstupaju od 180° i iznose 172,67° i 175,76°.

Ugao koji zaklapa piridinski atom azota sa susednim C-atomima iznosi 124,67°, te je kao takav karakterističan za protonovani piridinski atom azota, što znači da se piridoksalni ostatak nalazi u *zwitter*-jonskom obliku.



Slika 3.9. Izgled strukture molekula katjona u kompleksu
 $[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{Py}]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$

Tabela 3.19. Odabrane dužine veza i uglovi između veza u kompleksu
 $[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{Py}]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}$

Veze (Å) (koord. sfera)		Uglovi (°) (koord. sfera)	
Ni-O1	1,859(15)	N3-Ni-O1	95,54(7)
Ni-N3	1,858(17)	N3-Ni-N5	172,67(8)
Ni-N5	1,919(18)	O1-Ni-N5	87,63(7)
Ni-S1	2,139(7)	N3-Ni-S1	86,60(6)
(ligand)		O1-Ni-S1	175,76(5)
N1-C1	1,354(3)	N5-Ni-S1	90,68(6)
O1-C4	1,301(2)	(ligand)	
S1-C1	1,725(2)	C5-N4-C7	124,67(19)
N2-C1	1,306(3)		
N3-N2	1,393(2)		
N3-C2	1,302(3)		
C2-C3	1,427(3)		

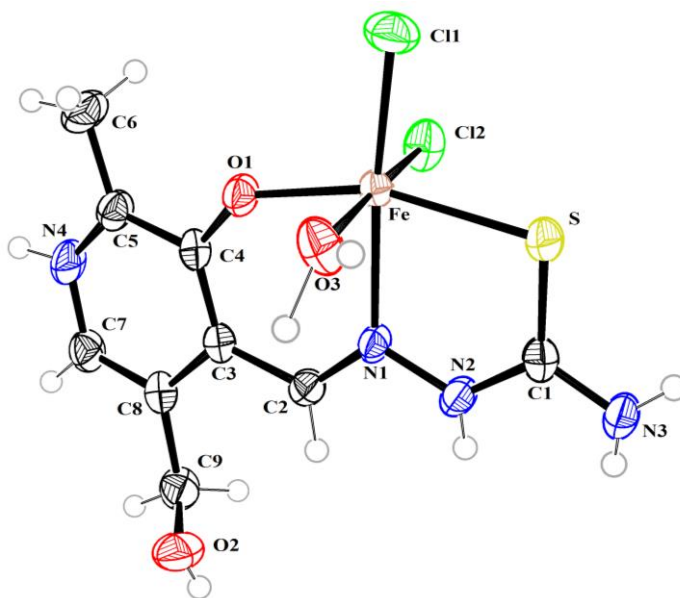
3.1.4.2.4. Struktura $[\text{Fe}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Slika 3.10. prikazuje izgled strukture molekula $[\text{Fe}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, dok su osnovni kristalografski podaci ovog kompleksa dati u tabela 3.20. Kristalna rešetka izgrađena je od $[\text{Fe}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^+$ katjona i Cl^- anjona.

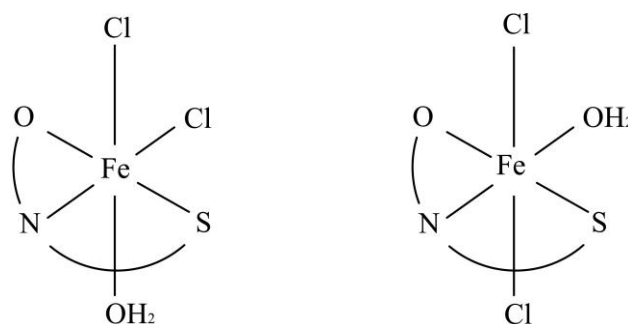
Tabela 3.20. Osnovni kristalografski podaci za kompleks $[\text{Fe}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Kristalni sistem	-
Prostorna grupa	$P 2_1/n$
a (Å)	7,246
b (Å)	8,417
c (Å)	25,421
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	1556,1(7)
Z	4
R-fakt. utać. strukt. (%)	2,81
T (K)	293(2)

Kako se sa slike 3.10. vidi, kompleks ima oktaedarsku strukturu. S obzirom na svoj sastav, planarnost i tridentatnost helatnog liganda, ovaj oktaedarski kompleksni katjon bi se teorijski mogao javiti u dva geometrijska izomera i to: *trans*- i *cis*- dihlorido izomer (Šema 3.9.) Kako se sa slike 3.10. vidi izolovan je *cis*-izomer. Donorni ONS atomi liganda zajedno sa jednim atomom hlora zauzimaju ekvatorijalne položaje, a drugi atom hlora i atom kiseonika koordinovane vode se nalaze u aksijalnim položajima. Treba reći da je kompleks analognog sastava i strukture ranije opisan sa srodnim PLSC (32).



Slika 3.10. Izgled strukture molekula katjona $[\text{Fe}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$



Šema 3.9. Teorijski mogući *cis*- i *trans*-dihlorido izomeri kompleksa $[\text{Fe}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Dužine veza između atoma ligatora i centralnog metalnog jona, kao i uglovi između veza su date u tabeli 3.21. Kao što je i očekivano zbog negativne elektronske šarže na kiseoniku, najkraću vezu ekvatorijalne ravni gradi atom fenolnog kiseonika Fe–O1 (1,924(3) Å), koja je ujedno i najkraća veza cele koordinacione sfere kompleksa. Najduža veza ekvatorijalne ravni je veza atoma gvožđa i atoma sumpora, Fe–S (2,426(12) Å) koja je istovremeno i najduža metal-ligand veza. Veze centralnog atoma sa atomima hlora, Cl1 u ekvatorijalnoj ravni i

Cl2 u aksijalnom položaju, su približno iste dužine (~2,3 Å) i duže su od veze koju gradi azometinski atom azota, Fe–N1 (2,220(3) Å), kao i veze gvožđa sa atomom kiseonika O3 molekula vode u aksijalnom položaju (2,141(4) Å). Skoro nezatno izduženje trpe C–O(fenol) (1,298(5) Å) i S–C1 (1,703(4) Å) veze čije dužine u nekompleksiranom ligandu iznose 1,29 Å i 1,70 Å (5). Sve metal-ligand veze u ovom kompleksu su vrlo bliske dužinama istih veza u kompleksu [Fe(PLSC)(H₂O)Cl₂]Cl (32). Uglovi između *trans*-veza odstupaju od teorijske vrednosti, s tim da veza koju zaklapa gvožđe sa atomima u aksijalnim položajima je najbliža 180° i iznosi 175,14°. Uglovi između *cis*-veza koji su najbliži idealnoj vrednosti su: N1–Fe–Cl2 (90,91°), S–Fe–Cl1 (91,98°), O3–Fe–Cl1 (87,01°) i O1–Fe–Cl2 (93,16°), dok se ostali nalaze u relativno širokim granicama od 79,70 do 97,73°. Vrednost ugla koji zahvata piridinski atom azota sa susednim C atomima (C5–N4–C7) iznosi 123,90° i kao takva je karakteristična za protonovani piridinski azot.

Tabela 3.21. Odabrane dužine veza i uglovi između veza u kompleksu [Fe(PLTSC)(H₂O)Cl₂]Cl

Veze (Å) (koord. sfera)		Uglovi (°) (koord. sfera)	
Fe-O3	2,141(4)	O1-Fe-O3	84,60(14)
Fe-N1	2,220(3)	O1-Fe-N1	82,80(12)
Fe-S	2,426(12)	O1-Fe-S	160,86(9)
Fe-O1	1,924(3)	O1-Fe-Cl2	93,16(9)
Fe-Cl1	2,274(13)	O1-Fe-Cl1	104,17(9)
Fe-Cl2	2,299(13)	O3-Fe-N1	84,53(14)
(ligand)		O3-Fe-S	86,07(11)
O1-C4	1,298(5)	O3-Fe-Cl2	175,14(11)
S-C1	1,703(4)	O3-Fe-Cl1	87,01(11)
N2-C1	1,340(5)	N1-Fe-S	79,70(9)
N2-N1	1,366(5)	N1-Fe-Cl2	90,91(9)
N1-C2	1,296(5)	N1-Fe-Cl1	168,50(9)
C2-C3	1,453(5)	S-Fe-Cl2	94,80(5)
N3-C1	1,309(6)	S-Fe-Cl1	91,98(4)
		Cl1-Fe-Cl2	97,73(5)
		(ligand)	
		C5-N4-C7	123,90(4)

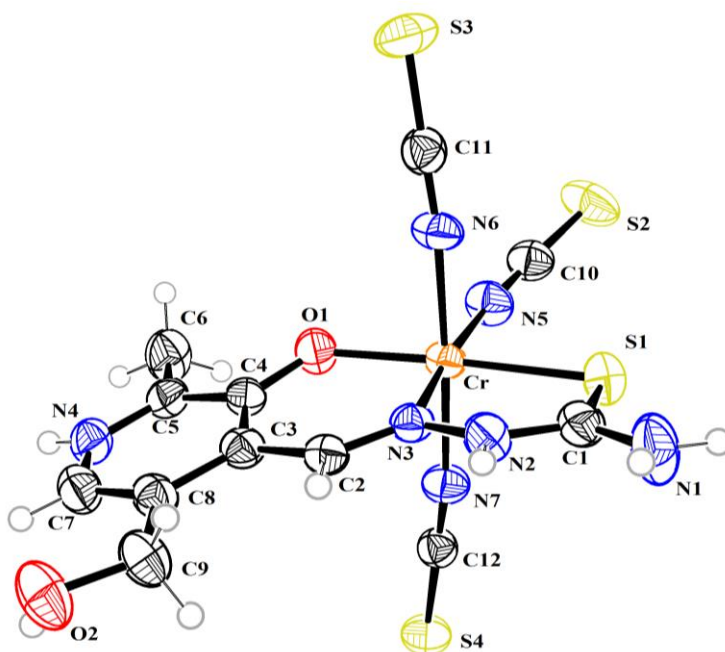
3.1.4.2.5. *Strukture* $[Cr(PLTSC)(NCS)_3] \cdot 2H_2O$ i $[Cr(PLTSC)_2](NO_3)_3$

U ovom radu je prvi put uspešno urađena sinteza kompleksa hroma sa PLTSC i difrakcijom X-zraka na monokristalu opisane su strukture dva kompleksa i to $[Cr(PLTSC)(NCS)_3] \cdot 2H_2O$ i $[Cr(PLTSC)_2](NO_3)_3$. Tabela 3.22. predstavlja osnovne kristalografske podatke, dok su u tabelama 3.23. i 3.24. prikazane odabrane dužine veza i uglova oba kompleksa, a na slikama 3.11. i 3.12. dati su izgledi strukture njihovih molekula. Kristalna rešetka $[Cr(PLTSC)(NCS)_3] \cdot 2H_2O$ izgrađena je od neutralnih kompleksnih molekula $[Cr(PLTSC)(NCS)_3]$ i dva molekula nekoordinovane vode, dok je kristalna rešetka kompleksa $[Cr(PLTSC)_2](NO_3)_3$ izgrađena od $[Cr(PLTSC)_2]^{3+}$ katjona i tri NO_3^- .

Tabela 3.22. Osnovni kristalografski podaci za komplekse $[Cr(PLTSC)(NCS)_3] \cdot 2H_2O$ (A) i $[Cr(PLTSC)_2](NO_3)_3$ (B)

	A	B
Kristalni sistem	ortorombični	triklinični
Prostorna grupa	$P_{na}2_1$	P 1
a (Å)	17,279(4)	7,993(3)
b (Å)	14,214(4)	11,159(5)
c (Å)	8,542(2)	17,225(7)
α (°)	90	71,886(4)
β (°)	90	89,256(3)
γ (°)	90	73,879(4)
V (Å ³)	2098,02(9)	1398,28(11)
Z	4	2
R-fakt. utuč. strukt. (%)	2,69	4,19
T (K)	298(2)	294(2)

Deformisano oktaedarsko okruženje metalnog jona $[Cr(PLTSC)(NCS)_3] \cdot 2H_2O$ kompleksa je realizovano, pored tridentatne koordinacije helatnog liganda i jedne NCS grupe u ekvatorijalnoj ravni, i sa dve preostale izotiocijanatne grupe u aksijalnim položajima.



Slika 3.11. Izgled strukture molekula katjona u kompleksu
 $[\text{Cr}(\text{PLTSC})(\text{NCS})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

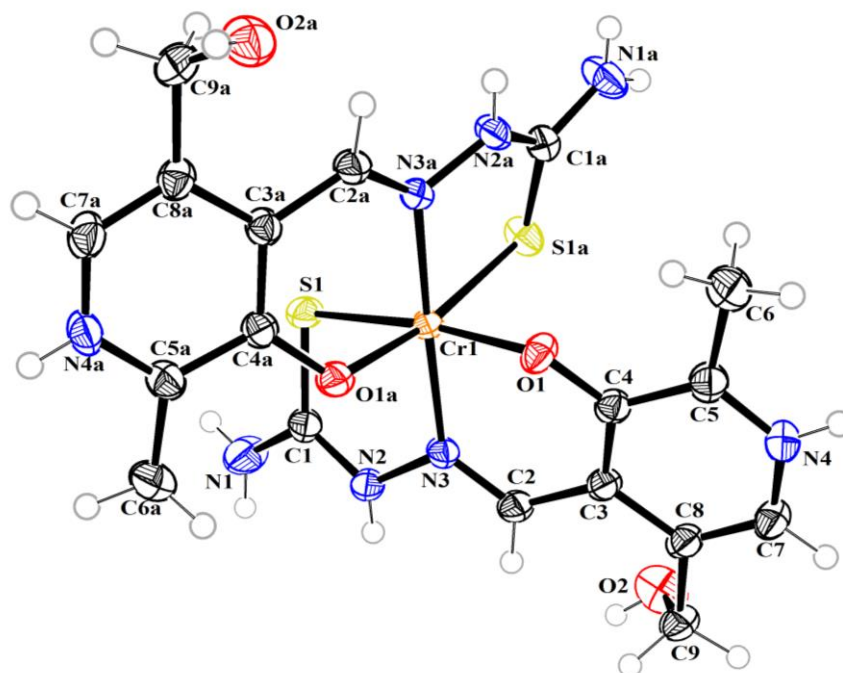
U tabeli 3.23. date su dužine veza između atoma ligatora i centralnog metalnog jona, kao i uglovi između veza. Najkraća veza ekvatorijalne ravni ali i cele koordinacione sfere je veza atoma hroma i fenolnog kiseonika Cr–O1 (1,934(2) Å), što je, kao i u slučaju svih kompleksa sa PLSC i PLTSC i očekivano zbog negativne elektronske šarže na kiseoniku. Najduža veza u ekvatorijalnoj ravni je Cr–S1 (2,382(9) Å), koja istovremeno predstavlja i najdužu metal-ligand vezu. Dužina Cr–N3 veze je 2,042(2) Å. Sve tri Cr–PLTSC veze su u dobroj saglasnosti sa vezama u kompleksu Cr(III) sa 4-Me/Ph tiosemikarbazonom salicilaldehida (33). Veze centralnog atoma sa N-koordinovanim tiocijanatnim grupama u aksijalnim položajima, Cr–N6 i Cr–N7 iznose 1,998(3) Å i 2,000(3) Å, respektivno i duže su od ekvatorijalne Cr–N5(NCS) veze (1,985(3) Å). Manju promenu (izduženje) trpi C–O(fenol) veza (1,302(3) Å) čija dužina u nekompleksiranom ligandu iznosi 1,29 Å, dok je dužina S1–C1 veze (1,701(3) Å) identična dužini u slobodnom ligandu (5). Uglovi između *trans*-veza odstupaju od 180°, s tim da veza

koju zaklapa hrom sa dva atoma azota tiocijanatnih grupa u aksijalnim položajima je najbliža teorijskoj vrednosti i iznosi 177,06°. Uglovi između *cis*-veza koji su najbliži idealnoj vrednosti su: N5–Cr–S1 (90,32°), N6–Cr–N3 (90,42°) i O1–Cr–N3 (89,45°), dok se ostali nalaze u granicama od 88,28 do 92,66°. Na kraju, vrednost ugla C5–N4–C7, koji zahvata piridinski atom azota sa susednim C atomima iznosi 125,30° i predstavlja potvrdu date koordinacione formule, odnosno koordinacije neutralnog PLTSC u *zwitter*-jonskoj formi.

Tabela 3.23. Odabrane dužine veza i uglovi između veza u kompleksu [Cr(PLTSC)(NCS)₃]·2H₂O

Veze (Å) (koord. sfera)		Uglovi (°) (koord. sfera)	
Cr-O1	1,934(2)	O1-Cr-N5	97,10(11)
Cr-N5	1,985(3)	O1-Cr-N6	88,28(11)
Cr-N6	1,998(3)	N5-Cr-N6	88,43(12)
Cr-N7	2,000(3)	O1-Cr-N7	88,88(11)
Cr-N3	2,042(2)	N5-Cr-N7	92,66(12)
Cr-S1	2,382(9)	N6-Cr-N7	177,06(12)
(ligand)		O1-Cr-N3	89,45(9)
O1-C4	1,302(3)	N5-Cr-N3	173,31(11)
S1-C1	1,701(3)	N6-Cr-N3	90,42(11)
N2-C1	1,339(4)	N7-Cr-N3	88,81(10)
N2-N3	1,369(4)	O1-Cr-S1	172,52(7)
N3-C2	1,292(4)	N5-Cr-S1	90,32(9)
C2-C3	1,440(4)	N6-Cr-S1	91,05(9)
		N7-Cr-S1	91,68(9)
		N3-Cr-S1	83,11(7)
		(ligand)	
		C5-N4-C7	125,30(3)

Okruženje metalnog jona u bis(ligand) kompleksu Cr(III) je deformisani oktaedar, koje je realizovano tridentatnom ONS koordinacijom oba molekula liganda, s tim da ekvatorijalnu ravan čine dva fenolna atoma kiseonika (O1, O1A) i dva atoma sumpora (S1, S1A) liganada, dok se u aksijalnim položajima nalaze azometinski atomi azota N3 i N3A. Na taj način se u ovom kompleksu, prema očekivanju, realizuje *mer*-konfiguracija koja podrazumeva međusobne *cis*-položaje atoma O i S, i *trans*-položaje atoma N (Slika 3.12.).



Slika 3.12. Izgled strukture molekula katjona u kompleksu $[\text{Cr}(\text{PLTSC})_2](\text{NO}_3)_3$

U tabeli 3.24. date su dužine veza između atoma ligatora i centralnog metalnog jona, kao i uglovi između veza. Najkraće veze u ekvatorijalnoj ravni su veze atoma hroma sa fenolnim kiseonicima O1 (1,912(13) Å) i O1A (1,934(13) Å), a najduže veze grade atomi sumpora, Cr1–S1 (2,390(6) Å) i Cr1–S1A (2,391(6) Å). Veze sa azometinskim atomima azota u aksijalnim položajima, Cr1–N3 i Cr1–N3A su identične (2,032(14) Å i 2,033(14) Å), respektivno, i kao takve su identične sa Cr–N3 vezom u prethodnom monoligand kompleksu. Kao i kod mono(ligand) kompleksa, i ovde se javlja manje izduženje C–O(fenol) veza (1,303(2) Å i 1,301(2) Å) u odnosu na dužinu iste veze u nekompleksiranom ligandu (1,29 Å). Dužine veza S1–C1 i S1A–C1A su identične (1,71 Å) i vrlo malo su duže u odnosu na vezu u slobodnom ligandu (1,70 Å). Uglovi između *trans*-veza odstupaju od 180°, a najbliži teorijskoj vrednosti je ugao od 175,67° koji zaklapa hrom sa dva azometinska atoma azota u aksijalnim položajima. Najbliži idealnoj vrednosti od uglova između *cis*-veza su oni koje zaklapaju atomi Cr i S1A sa

atomom sumpora drugog liganda, S1 i fenolnim atomom kiseonika O1: O1–Cr–S1A (89,65°) i S1–Cr–S1A (89,88°), kao ugao O1A–Cr–N3 koji iznosi 90,33°. Ostali uglovi se nalaze u granicama od 82,27 do 101,65°. Vrednosti uglova koji zahvataju piridinski atomi azota sa susednim C atomima u oba molekula liganda su identične (124,5°), što predstavlja potvrdu date koordinacione formule, odnosno koordinacije neutralnih liganada u *zwitter*-jonskoj formi.

Tabela 3.24. Odabrane dužine veza i uglovi između veza u kompleksu
[Cr(PLTSC)₂](NO₃)₃

Veze (Å) (koord. sfera)		Uglovi (°) (koord. sfera)	
Cr1-O1	1,912(13)	O1-Cr1-S1	170,70(4)
Cr1-N3	2,032(14)	O1a-Cr1-S1a	169,91(4)
Cr1-S1	2,390(6)	N3-Cr1-N3a	175,67(6)
Cr1-O1A	1,934(13)	O1-Cr1-O1a	94,15(6)
Cr1-N3A	2,033(14)	O1-Cr1-S1a	89,65(5)
Cr1-S1A	2,391(6)	O1a-Cr1-S1	88,90(5)
(ligand)		S1-Cr1-S1a	89,88(2)
O1-C4	1,303(2)	O1-Cr1-N3	88,54(6)
S1-C1	1,709(19)	O1-Cr1-N3a	87,48(6)
N2-C1	1,348(3)	O1a-Cr1-N3	90,33(6)
N2-N3	1,381(2)	O1a-Cr1-N3a	88,17(6)
N3-C2	1,293(2)	S1-Cr1-N3	82,37(5)
C2-C3	1,448(3)	S1-Cr1-N3a	101,65(5)
O1a-C4a	1,301(2)	S1a-Cr1-N3	99,43(5)
S1a-C1a	1,708(19)	S1a-Cr1-N3a	82,27(4)
N2a-C1a	1,346(2)	(ligand)	
N2a-N3a	1,371(2)	C5-N4-C7	124,53(18)
N3a-C2a	1,290(2)	C5a-N4a-C7a	124,57(17)
C2a-C3a	1,452(2)		

3.1.5. KOMPLEKSI METALA SA S-METILIZOTIOSEMIKARBAZONOM PIRIDOKSALA

3.1.5.1. Sinteza i neke fizičko-hemijske karakteristike kompleksa

Sa S-metilzotiosemikarbazonom piridoksala, PLITSC·H₂O, dobijeni su novi kompleksi Cu(II), Co(II), Co(III), Ni(II), i po prvi put kompleksi Zn(II) i Cd(II) u kojima je ovaj tridentatni ONN ligand ligand koordinovan u neutralnoj, PLITSC, monoanjonskoj, PLITSC-H, odnosno dianjonskoj formi, PLITSC-2H. Tabela 3.25. prikazuje da su sa svim pomenutim metalima sintetisani mono(ligand) kompleksi, dok su sa Co(III) izolovani i bis(ligand) kompleksi.

Tabela 3.25. Podaci elementalne analize kompleksa sa PLITSC

Kompleks	Rastvarač za preparaciju	Nađeno/izračunato				Prinos, %
		C	H	N	S	
[Cu(PLITSC)H ₂ O]SO ₄ CuC ₁₀ H ₁₆ N ₄ O ₇ S ₂ , Mr=431,93	MeOH	27,91 27,81	3,80 3,70	12,95 12,96	15,34 14,85	73
[Cu(PLITSC)Br(MeOH)]Br CuC ₁₁ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₃ S, Mr=509,69	MeOH	25,86 25,91	3,42 3,56	10,78 10,99	6,16 6,29	50
[Cu(PLITSC-H)H ₂ O]Br·H ₂ O CuC ₁₀ H ₁₇ N ₄ O ₄ SBr, Mr=432,76	EtOH/ H ₂ O	27,48 27,75	3,90 3,96	12,88 12,95	7,49 7,41	27
Co(PLITSC)Cl ₂ ·2H ₂ O CoC ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ Cl ₂ S, Mr=420,16	EtOH	28,39 28,59	4,62 4,32	13,13 13,33	7,25 7,63	46
Co(PLITSC)(PLITSC-H)Cl ₂ ·4H ₂ O CoC ₂₀ H ₃₅ N ₈ O ₈ S ₂ Cl ₂ , Mr=709,47	MeOH/ EtOH	34,77 33,86	4,71 4,97	16,18 15,79	8,97 9,04	60
Co(PLITSC)(PLITSC-H)Br ₂ ·4H ₂ O CoC ₂₀ H ₃₅ N ₈ O ₈ S ₂ Br ₂ , Mr=798,37	MeOH	31,00 30,09	4,12 4,42	14,40 14,03	7,96 8,03	73
Co(PLITSC)(PLITSC-H)(NO ₃) ₂ CoC ₂₀ H ₂₇ N ₁₀ O ₁₀ S ₂ , Mr=690,50	EtOH	34,27 34,79	4,02 3,94	19,58 20,28	8,76 9,29	62
[Co(PLITSC-2H)(NH ₃) ₃]Cl·2MeOH CoC ₁₂ H ₂₆ N ₇ O ₄ SCl, Mr=458,81	MeOH	31,38 31,41	5,67 5,71	21,30 21,37	7,01 6,99	50
[Co(PLITSC-2H)(NH ₃) ₃]NO ₃ CoC ₁₀ H ₁₈ N ₈ O ₅ S, Mr=421,27	MeOH	28,39 28,51	4,20 4,31	26,42 26,60	7,50 7,61	77
[Co(PLITSC-H)(PLITSC-2H)]·2H ₂ O CoC ₂₀ H ₂₉ N ₈ O ₆ S ₂ , Mr=600,51	MeOH	40,20 39,99	4,68 4,83	18,82 18,66	10,07 10,67	33
Ni(PLITSC-2H)·H ₂ O Ni ₂ C ₂₀ H ₂₈ N ₈ O ₆ S ₂ , Mr=658,45	DMF	36,34 36,48	4,27 4,29	16,83 17,02	9,60 9,74	38

Tabela 3.25. Nastavak

Kompleks	Rastvarač za preparaciju	Nađeno/izračunato				Prinos, %
		C	H	N	S	
Zn(PLITSC)Cl ₂ ZnC ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₂ SCl ₂ , Mr=390,61	EtOH	34,81	4,03	16,05	8,40	20
		35,00	4,20	16,27	8,53	
Cd(PLITSC)Cl ₂ ·3H ₂ O CdC ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₂ SCl ₂ , Mr=456,20	MeOH	26,28	3,67	11,75	5,95	74
		26,32	4,41	12,28	7,03	

Tridentatna koordinacija liganda se ostvaruje preko atoma kiseonika deprotonovanog fenolnog hidroksila, azometinskog atoma azota i atoma azota izotioamidne grupe, =C(-NH₂)-SMe. Na taj način ovaj ligand, kao i prethodna dva liganda, sa metalom gradi dva metalocikla, od kojih je jedan šestočlani (piridoksilidenski) i uključuje koordinovani fenolni atom kiseonika i jedan petočlani (izotiosemikarbazidni) u čiji sastav ulaze, pored ostalih i azometinski atom azota, kao i atom azota izotioamidne grupe. Rešenjem kristalnih struktura dva kompleksa bakra i jednog kompleksa kobalta metodom difrakcije X-zraka na monokristalu, u ovom radu je potvrđena ovakva koordinacija liganda (*vide infra*).

Na koordinaciju fenolnog atoma, slično PLSC i PLTSC, ukazuje pozitivno pomeranje $\nu(\text{C}-\text{O})$ trake (Tabela 3.26., Prilog 2.). Suprotno ovome, a na osnovu literature (34) negativno pomeranje $\nu(\text{C}=\text{N})$ trake u spektrima kompleksa u odnosu na spektar liganda ukazuje na koordinaciju azometinskog atoma azota (Tabela 3.26.). Što se tiče $\nu(\text{NH}_2/\text{NH})$ traka treba reći da se za razliku od spektara kompleksa sa PLSC i PLTSC, u spektrima kompleksa sa PLITSC, zbog prototropne tautomerije, ne očekuju $\nu(\text{NH}_2)$, već samo $\nu(\text{NH})$ traka. Ova traka se, zajedno sa $\nu(\text{OH})$ trakama hidroksimetil grupe, H₂O ili alkohola, odnosno kompleksa koji sadrže amonijak (ν_{NH_3}) nalaze u oblasti od 3150-3450 cm⁻¹. Kao i kod spektara kompleksa sa monoanjonskom formom PLSC i PLTSC, $\nu(\text{NH}^+)$ traka slobodnog i u neutralnoj i monoanjonskoj formi koordinovanog PLITSC se nalazi u oblasti od 2700-2900 cm⁻¹. U spektrima kompleksa sa dianjonskom formom liganda ova traka se gubi. IR spektre kompleksa [Co(PLITSC-2H)(NH₃)₃]NO₃ i [Co(PLITSC)(PLITSC-H)](NO₃)₂ karakteriše prisustvo jedne vrlo intenzivne trake

na 1384 cm^{-1} koja potiče od valencione vibracije nekoordinovanih nitrata (10), dok su u spektru $[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$ prisutne singletne trake na 1118 cm^{-1} i 620 cm^{-1} koje ukazuju na nekoordinovanu SO_4 -grupu (10).

Tabela 3.26. Relevantne IR trake $\text{PLITSC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ i njegovih kompleksa

Ligand/Kompleks	$\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}^+)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{SO}_4, \text{NO}_3)$
$\text{PLITSC}\cdot\text{H}_2\text{O}$	3364 3097	2851	1661	1377	1294	-
$[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$	3272 3151	2824 2744	1633 1565	1387	1320	1118 620
$[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{Br}(\text{MeOH})]\text{Br}$	3290 3093	2885	1562	1381	1320	-
$[\text{Cu}(\text{PLITSC}-\text{H})\text{H}_2\text{O}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$	3310 3217	2817	1566	1372	?	-
$\text{Co}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3440	2854	1632 1565	1381	1326	-
$[\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC}-\text{H})]\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3384 3231	2850 2743	1627 1561	1382	1316	-
$[\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC}-\text{H})]\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3353 3233	2815 2784	1641 1561	1380	1315	-
$[\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC}-\text{H})](\text{NO}_3)_2$	3394 3202	2826 2762	1630 1560	?	1313	1384
$[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}\cdot 2\text{MeOH}$	3390 3369 3281 3151	-	1630	1408	1317	-
$[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$	3397 3254	-	1631 1561	-	1314	1384
$[\text{Co}(\text{PLITSC}-\text{H})(\text{PLITSC}-2\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3342 3201	2735	1642 1566	1374	1310	-
$\text{Ni}(\text{PLITSC}-2\text{H})\cdot\text{H}_2\text{O}$	3358 3298	-	1660 1571	1388	1321	-
$\text{Zn}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2$	3410 3304 3129	2898	1622	1382	1300	-
$\text{Cd}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3440 3324 3192	?	1622	1384	1297	-

Izolovani kompleksi su kristalne supstance stabilne na vazduhu. U tabeli 3.27. date su neke fizičke karakteristike kompleksa. Svi kompleksi se rastvaraju u H_2O , EtOH, MeOH i DMF, neki dobro, dok neki slabije.

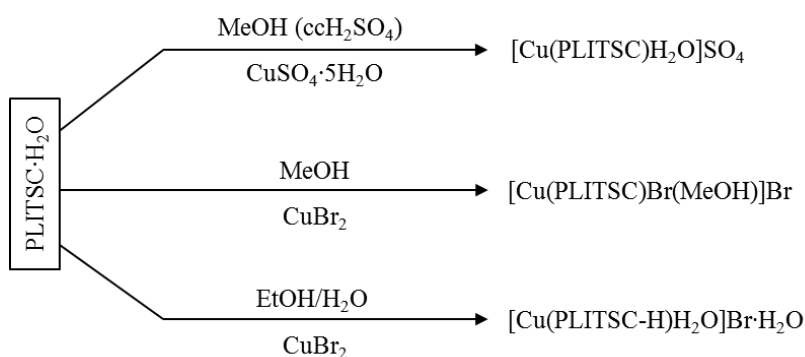
Tabela 3.27. Neke fizičko-hemijske karakteristike kompleksa sa PLITSC

Kompleks	Boja	Rastvorljivost	λ_M , $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ (rastvarač)
$[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$	zelena	H_2O^b , EtOH^b , MeOH^b , DMF^a	slabo rastvoran
$[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{Br}(\text{MeOH})]\text{Br}$	zelena	H_2O^b , EtOH^b , MeOH^b , DMF^a	164 (MeOH) 36 (EtOH)
$[\text{Cu}(\text{PLITSC}-\text{H})\text{H}_2\text{O}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$	zelena	H_2O^b , EtOH^b , MeOH^b , DMF^a	73 (MeOH) 45 (DMF)
$\text{Co}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	svetlo- mrki	H_2O^a , EtOH^b , MeOH^a , DMF^a	160 (MeOH)
$[\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC}-\text{H})\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	tamno- mrki	H_2O^a , EtOH^a , MeOH^a , DMF^a	295 (H_2O) 136 (MeOH)
$[\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC}-\text{H})\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	tamno crvena	H_2O^a , EtOH^a , MeOH^a , DMF^a	319 (H_2O)
$[\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC}-\text{H})](\text{NO}_3)_2$	crvena	H_2O^a , EtOH^b , MeOH^b , DMF^a	305 (H_2O)
$[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}\cdot 2\text{MeOH}$	mrko-crvena	H_2O^a , EtOH^a , MeOH^a , DMF^a	49 (DMF)
$[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$	mrko-crvena	H_2O^a , EtOH^b , MeOH^b , DMF^a	77 (DMF)
$[\text{Co}(\text{PLITSC}-\text{H})(\text{PLITSC}-2\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	mrka	H_2O^c , EtOH^b , MeOH^b , DMF^b	7,8 (DMF)
$\text{Ni}(\text{PLITSC}-2\text{H})\cdot\text{H}_2\text{O}$	crveno- narandžasta	H_2O^b , EtOH^a , MeOH^a , DMF^b	4,5 (DMF)
$\text{Zn}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2$	žuta	H_2O^a , EtOH^b , MeOH^a , DMF^a	95 (MeOH)
$\text{Cd}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	žuta	H_2O^b , EtOH^b , MeOH^b , DMF^a	23 (DMF)

a) dobro rastvoran; b) slabo rastvoran; c) nerastvoran.

Sa bakrom(II) sintetisani su mono(ligand) kompleksi sa ligandom u neutralnoj i monoanjonskoj formi. Sinteze kompleksa su prikazane na šemi 3.10., pri čemu se vidi da su kompleksi dobijeni reakcijom odgovarajućih soli i liganda u MeOH, odnosno smeši EtOH/ H_2O . Tako u reakciji blago kiselog MeOH rastvora $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i PLITSC nastaje kompleks sa neutralnom formom liganda, što je i očekivano. Interesantnim su se pokazale reakcije CuBr_2 i PLITSC u alkoholima. Naime, ako se ova reakcija izvodi u MeOH nastaje kompleks $[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{Br}(\text{MeOH})]\text{Br}$ za razliku od reakcije u 80% EtOH pri kojoj nastaje $[\text{Cu}(\text{PLITSC}-\text{H})\text{H}_2\text{O}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Kako se iz formule ovog kompleksa vidi, PLITSC je

koordinovan u monoanjonskoj formi koja nastaje deprotonacijom tioureido fragmenta. Treba reći da je ranije u reakciji EtOH rastvora CuBr_2 i PLITSC dobijen desolvato kompleks Cu(PLITSC)Br_2 (3). Na ovaj način je pokazano da na formu koordinovanog PLITSC veliki uticaj ima i priroda rastvarača. Naime, zbog efekta koordinacije terminalnog atoma azota veza N–H slabi pa prisutna voda (20%) u rastvoru EtOH, kao bolji proton akceptor od oba alkohola, dovodi do deprotonacije liganda. Dalje, sintezom novog kompleksa $[\text{Cu(PLITSC)Br(MeOH)}]\text{Br}$, kao i ranije poznatog Cu(PLITSC)Br_2 (3), takođe je pokazano da na sastav kompleksa utiče i priroda alkohola. Tako, za razliku od desolvato kompleksa Cu(PLITSC)Br_2 koji je dobijen iz EtOH rastvora, kompleks $[\text{Cu(PLITSC)Br(MeOH)}]\text{Br}$ sadrži čak i koordinovani metanol, što je u ovom radu dokazano i rentgeno-strukturnom analizom (*vide infra*).



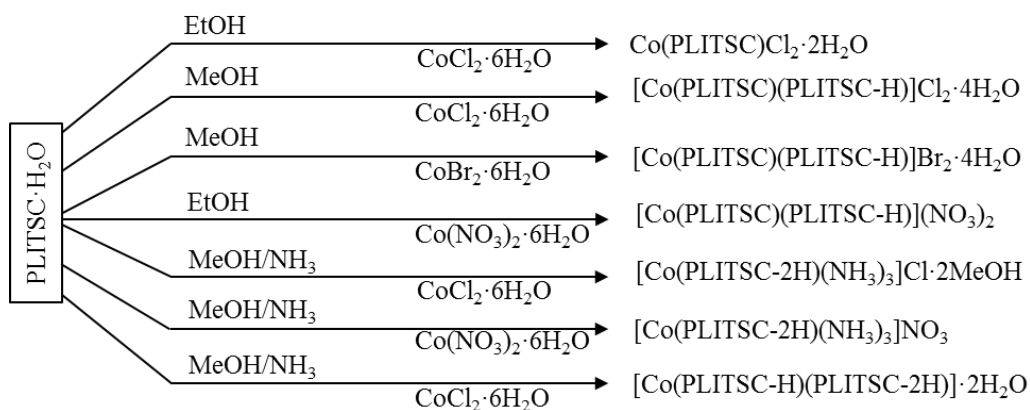
Šema 3.10. Sinteza kompleksa Cu(II) sa PLITSC ligandom

Deprotonacija liganda bitno utiče i na geometrijsku strukturu kompleksa. Naime, $[\text{Cu(PLITSC-H)H}_2\text{O}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ koji sadrži deprotonovani PLITSC ima kvadratno-planarnu strukturu (*vide infra*) sa koordinovanim molekulom vode na četvrtom koordinacionom mestu, za razliku od kompleksa $[\text{Cu(PLITSC)Br(MeOH)}]\text{Br}$ kod kojeg četvrto koordinaciono mesto zauzima molekul metanola, tako da se bakar(II) nalazi u kvadratno-piramidalnom okruženju sa atomom broma koordinovanim u apikalnom položaju (*vide infra*). Navedena

promena kvadratno-piramidalne u kvadratno-planarnu strukturu posledica je povećanja jačine ligandnog polja PLITSC uzrokovanog deprotonacijom tioureido-fragmenta, odnosno povećanja donorne sposobnosti koordinovanog terminalnog atoma azota.

Molarna provodljivost MeOH rastvora kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{Br}(\text{MeOH})]\text{Br}$ ukazuje na zamenu koordinovanog bromido-liganda molekulom MeOH, što nije slučaj sa njegovim EtOH rastvorom (Tabela 3.27.). Molarna provodljivost i MeOH i DMF rastvora kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLITSC}-\text{H})\text{H}_2\text{O}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ je u skladu sa njegovom koordinacionom formulom (Tabela 3.27.).

Sintetizovano je sedam crvenih, mrko-crvenih, odnosno mrkih kompleksa kobalta sa PLITSC ligandom od kojih je jedan Co(II) mono(ligand) kompleks sa ligandom u neutralnoj formi, dok je šest Co(III) kompleksa od kojih su dva mono(ligand) kompleksi sa dianjonskim ligandom, a četiri bis(ligand) kompleksi sa neutralnom, monoanjonskom ili dianjonskom formom liganada. Kao što se sa šeme 3.11. vidi, kompleksi su dobijeni reakcijama odgovarajućih Co(II) soli i liganda u MeOH i EtOH rastvoru, uz dodatak amonijaka pri sintezi monokatjonskih kompleksa $[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}\cdot 2\text{MeOH}$ i $[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$. Izuzetak predstavlja neutralni kompleks $[\text{Co}(\text{PLITSC}-\text{H})(\text{PLITSC}-2\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, koji je dobijen reakcijom $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i liganda u MeOH u prisustvu KOH.



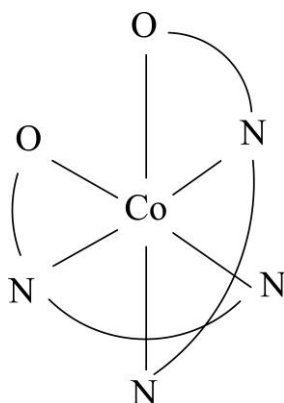
Šema 3.11. Sinteza kompleksa Co(II) i Co(III) sa PLITSC

Pokazalo se da na oksidaciono stanje kobalta, kao i formu koordinovanog liganda, presudan uticaj ima ne samo pH rastvora, već i priroda kiselinskog ostatka i priroda rastvarača. Tako, u reakciji EtOH rastvora $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i PLITSC nastaje mono(ligand) kompleks Co(II) sastava $\text{Co}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a u reakciji MeOH rastvora istih reaktanata bis(ligand) kompleks Co(III) formule $[\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC-H})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Treba reći da je u radu (49) navedeno da u poslednjoj reakciji nastaje kompleks formule $[\text{Co}(\text{PLITSC-2H})(\text{PLITSC-H})] \cdot \text{MeOH}$, što je pogrešno. U oba slučaja molaski odnos Co:PLITSC je bio 1:1, što je zanimljivo, s obzirom da je u slučaju reakcije kojom nastaje Co(III) kompleks, dobijen bis(ligand) kompleks. Slično reakciji $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u MeOH, tako i u reakcijama alkoholnih rastvora $\text{CoX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{NO}_3$) i PLITSC u molaskom odnosu 1:1 nastaju bis(ligand) kompleksi sa neutralnom i monoanjonskom formom liganda. U slučaju sinteze neutralnog $[\text{Co}(\text{PLITSC-H})(\text{PLITSC-2H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksa molaski odnos Co:PLITSC:KOH je bio 1:2:4. Mešoviti (ITSC-2H)- NH_3 kompleksi su dobijeni reakcijom MeOH rastvora odgovarajuće Co(II) soli i liganda u molaskom odnosu 1:1 uz dodatak NH_3 (aq).

Na osnovu raspoloživih podataka može se pretpostaviti da je u kompleksu $\text{Co}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Co(II) penta- ili heksa-koordinovan, pri čemu treba znati da je oktaedar najrasprostranjeniji koordinacioni poliedar kompleksa Co(II) (24). Napred navedeno znači da u koordinaciji, osim jednog tridentatnog ONN neutralnog molekula PLITSC liganda, moraju učestvovati i odgovarajući broj aqua- i/ili hlorido-liganda. S obzirom da ovaj kompleks ni na temperaturi od 150°C ne pokazuje nikakav gubitak u masi, može se pretpostaviti da su oba molekula vode koordinovana. Na taj način bi bilo zauzeto pet koordinacionih mesta, što znači da bi šesto koordinaciono mesto u slučaju oktaedarske strukture bilo zauzeto jednim hlorido-ligandom. Molarna provodljivost MeOH rastvora ovog kompleksa (Tabela 3.27.) se nalazi na donjoj granici opsega molarne provodljivosti za elektrolite tipa 1:2 ($160\text{-}220 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) (4). U slučaju koordinacije u kristalu jednog jona hlora, ovu vrednost molarne provodljivosti koja je veća od one koju imaju elektroliti tipa

1:1 u korišćenom rastvaraču ($80\text{--}115 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) bi se mogla objasniti slabom Co–Cl vezom, tj. zamenom hlorido-liganda molekulima rastvarača.

Iz literature (24, 35) je poznato da Co(III) kompleksi, uz vrlo mali broj izuzetaka, imaju oktaedarsku strukturu. S obzirom na to, kao i na tridentatnost i planarnost liganda, svim bis(ITSC) Co(III) kompleksima se nesumnjivo može pripisati oktaedarska *mer*-konfiguracija (Šema 3.12.). Nema sumnje da analognu strukturu ima i ligand mešoviti ITSC-NH₃ kompleksni katjon, [Co(ITSC-2H)(NH₃)₃]⁺ čija hloridna i nitratna so imaju vrednost molarne provodljivosti koja odgovara elektrolitima tipa 1:1 (Tabela 3.27.). Kompleksi Co(III) opšte formule [Co(PLTSC)PLITSC-H]X (X=Cl, Br, NO₃) imaju vrednost molarne provodljivosti vodenog rastvora (Tabela 3.26.) koja je nešto veća od provodljivosti elektrolita tipa 1:2 ($\lambda_M=230\text{--}270 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) (23). Uvećana vrednost provodljivosti mogla bi se objasniti deprotonacijom u H₂O rastvoru neutralne forme koordinovanog liganda, a time i nastajanjem vrlo pokretljivog H₃O⁺ jona.



Šema 3.12. Oktaedarska *mer*-konfiguracija bis(ITSC) Co(III) kompleksa

U reakciji DMF rastvora Ni(OAc)₂·4H₂O i PLITSC·H₂O u molskom odnosu 1:1, zahvaljujući protonakceptorskoj osobini acetatnog jona, dolazi do potpune deprotonacije liganda i nastajanja kompleksa kome je na osnovu elementalne analize pripisana formula Ni(PLITSC-2H)·H₂O. Vrlo mala molarna provodljivost

DMF rastvora ukazuje da je dobijen neutralni kompleks, a crvena boja ukazuju na njegovu kvadratno-planarnu strukturu (24).

Kompleks cinka(II) sastava Zn(PLITSC)Cl_2 dobijen je u reakciji etanolnog rastvora ZnCl_2 i liganda u molskom odnosu 1:1. Dobijeni kompleks je žute boje kao i sam ligand. S obzirom na to da je najmanji koordinacioni broj cinka četiri, može se reći da u koordinaciji, osim tridentatnog ONN liganda, učestvuju i bar jedan Cl^- jon, odnosno molekul H_2O . Molarna provodljivost MeOH rastvora ukazuje na koordinaciju jednog Cl^- u rastvoru.

Reakcijom EtOH rastvora CdCl_2 i liganda u molskom odnosu 1:1 sintetizovan je kompleks sastava $\text{Cd(PLITSC)Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u kome je ligand kompleksiran u obliku neutralnog molekula. Kompleks je žuto obojen, kao i sam ligand. Niska vrednost molarne provodljivosti DMF rastvora ukazuje na koordinaciju hlora.

3.1.5.2. Kristalne i molekulske strukture kompleksa

3.1.5.2.1. Strukture $[\text{Cu(PLITSC)Br(MeOH)}]\text{Br}$ i $[\text{Cu(PLITSC-H)H}_2\text{O}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Molekulske strukture naslovljenih kompleksa su prikazane na slikama 3.13. i 3.14., a u tabelama 3.28. i 3.29. su dati osnovni kristalografski podaci, odabrane dužine veza i uglovi.

Kristalna rešetka kompleksa Cu(II) sa neutralnim oblikom liganda izgrađena je od kompleksnog $[\text{Cu(PLITSC)Br(MeOH)}]^+$ katjona i Br^- anjona. Na osnovu vrednosti τ -parametra koji za ovaj kompleks iznosi 0,08, može se zaključiti da se radi o praktično idealnoj kvadratnoj piramidi (36). PLITSC se ponaša kao tridentatni ONN ligand koji gradi dva metalocikla od kojih je jedan šestočlani (piridoksilidenski) i jedan petočlani (izotiosemikarbazidni). Pored donornih atoma helatnog liganda, ekvatorijalnu ravan čini i molekul metanola. U aksijalnom položaju nalazi se atom broma (Slika 3.13.).

Tabela 3.28. Osnovni kristalografski podaci za [Cu(PLITSC)Br(MeOH)]Br (**A**) i [Cu(PLITSC-H)H₂O]Br·H₂O (**B**)

	A	B
Kristalni sistem	triklinski	rombični
Prostorna grupa	P 1	P _{na} 2 ₁
a (Å)	7,694(4)	6,936(3)
b (Å)	9,704(4)	24,535(10)
c (Å)	13,324(13)	8,951(4)
α (°)	96,860(19)	90
β (°)	106,730(4)	90
γ (°)	111,520(4)	90
V (Å ³)	857,60(14)	1523,30(12)
Z	2	4
R-fakt. utač. strukt. (%)	-	3,01
T (K)	294	298(2)

Najveće odstupanje od vrednosti pravog ugla cele koordinacione sfere kod kompleksa A pokazuje ugao koji zaklapa Cu atom sa aksijalnim atomom Br i azometinskim atomom azota N9 koji iznosi 103,68°. Vrednosti *cis*-uglova ekvatorijalne ravni, N9–Cu–O7 i O7–Cu–O6 najmanje odstupaju od teorijske vrednosti (90,29°, odnosno 90,24°) dok najveće odstupanje u ekvatorijalnoj ravni ima ugao koji zaklapa Cu sa azometinskim atomom azota i atomom azota izotioamidne grupe, N11–Cu–N9 (80,78°). Ostali uglovi imaju vrednosti u oblasti 93,17°–95,87°. Uglovi između *trans*-veza su značajno manji od 180° i iznose 167,78° (O7–Cu–N11), odnosno 163,03° (O6–Cu–N9).

Najkraća Cu-ligand veza u ovom kompleksu je ona sa fenolnim atomom koja iznosi ~1,90 Å, a najduže su Cu–Br1 (~2,8 Å) i veza bakra sa atomom kiseonika molekula metanola, Cu–O6 (~2,0 Å). Veze metala sa ligandnim atomima azota N3 i N1 su vrlo slične i iznose 1,97 Å, odnosno 1,96 Å, respektivno. Što se tiče rastojanja unutar liganda, najkraće rastojanje C–izotioamidni(N) iznosi 1,27 Å, i ono je zajedno sa rastojanjima C–azometinski(N) i C–fenolni(O) koja su ~1,29 Å znatno kraće od ostalih dužina veza, pogotovo dužine C19–C13 veze (1,44 Å), koja je i najduža.

Kao i u svim do sada opisanim kompleksima sa neutralnim PLITSC (18, 37-39), i u ovom kompleksu se kod PLITSC javlja migracija fenolnog atoma

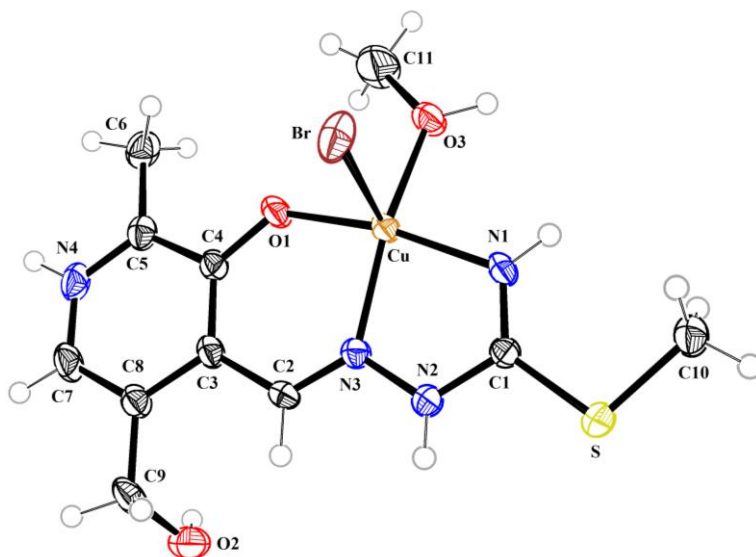
vodonika na piridinski atom azota, kao i migracija atoma vodonika sa izotioamidnog azota N1 na susedni atom azota N2 hidrazinskog ostatka. Ovo znači, sa jedne strane, da se piridoksalni ostatak nalazi u *zwitter*-jonskoj formi, što potvrđuje vrednost ugla C5–N4–C7 ($125,4^\circ$), koja je karakteristična za protonovani piridinski atom. S druge strane, migracija atoma vodonika sa NH₂-grupe na susedni hidrazinski atom azota govori o imido-formi izotioureido fragmenta, što je u skladu sa literaturnim podacima (18).

Kristalna rešetka kompleksa [Cu(PLITSC-H)H₂O]Br·H₂O izgrađena je od kompleksnog katjona [Cu(PLITSC-H)H₂O]⁺, jednog bromidnog anjona i nekoordinovanog molekula vode (Slika 3.14.). Kako je i ranije rečeno, PLITSC se ponaša kao tridentatni ONN ligand, koji se u ovom kompleksu koordinuje u monoanjonskoj formi. Skoro idealno kvadratno-planarno okruženje metalnog jona ovog kompleks je realizovano tridentatnom koordinacijom helatnog liganda, dok četvrto koordinaciono mesto zauzima atom kiseonika molekula vode.

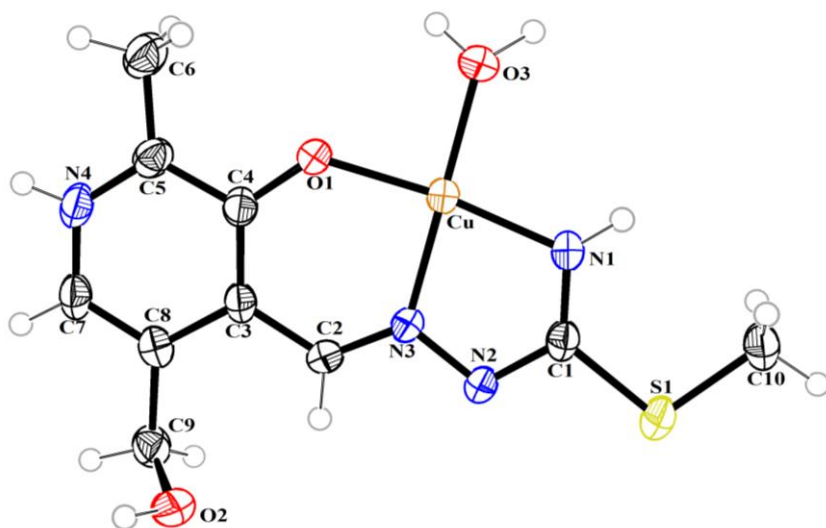
Iz tabele 3.29. se može videti da se fenolni atom kiseonika O1 nalazi na znatno kraćem rastojanju od centralnog atoma (1,898(4) Å) u odnosu na ostale helatne ligatore, N1 i N3 (1,926(4) Å i 1,946(5) Å), kao veze atoma kiseonika O3 molekula vode (1,948(5) Å) koji se nalaze na sličnom rastojanju od atoma bakra. Različite dužine metal-ligand veza su u skladu sa strukturom (PLITSC-H)⁻. Naime, zbog svog negativnog naelektrisanja, fenolni atom kiseonika je najbolji elektron donor i kao takav formira najkraću vezu, dok povećana elektronska gustina N1–C1–N2 fragmenta usled deprotonacije liganda je razlog što je Cu–N1 veza kraća od Cu–N3. Što se tiče dužina veza u ligandu, sve vrednosti se kreću između 1,3 Å i 1,4 Å, sa izuzetkom azometinske veze čija dužina iznosi 1,278(7) Å.

Bližu vrednost pravom uglu u kompleksu pokazuju uglovi koje zaklapaju centralni atom i fenolni atom kiseonika sa hidrazinskim atomom azota, O1–Cu–N3 ($92,39^\circ$), kao i sa atomom kiseonika molekula vode, O1–Cu–O3 ($87,50^\circ$), dok nešto veće odstupanje od 90° imaju uglovi koje obrazuju metal i atom azota izotioamidne grupe sa hidrazinskim atomom azota i atomom kiseonika molekula

vode, N1–Cu–N3, odnosno N1–Cu–O3 koji iznose $81,30^\circ$ i $99,20^\circ$, respektivno. Uglovi između *trans*-veza (O1–Cu–N1 i N3–Cu–O3) odstupaju od 180° i iznose $171,80^\circ$ i $175,70^\circ$. Na kraju, vrednosti ugla koji zahvata piridinski atom azota sa susednim C atomima, (C6–N4–C8) iznosi $124,70^\circ$ i ima karakterističnu vrednost za protonovani piridinski azot.



Slika 3.13. Izgled strukture molekula katjona u kompleksu $[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{Br}(\text{MeOH})]\text{Br}$



Slika 3.14. Izgled strukture molekula katjona u kompleksu $[\text{Cu}(\text{PLITSC-H})\text{H}_2\text{O}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tabela 3.29. Odabrane dužine veza i uglovi između veza u [Cu(PLITSC)Br(MeOH)]Br (**A**) i [Cu (PLITSC-H)H₂O]Br·H₂O (**B**)

Veze (Å) (koord. sfera)	A	B	Uglovi (°) (koord. sfera)	A	B
Cu-Br	2,777(5)	-	N1-Cu-N3	80,78(9)	81,30(19)
Cu-O3	2,008(19)	1,948(5)	N3-Cu-O1	90,29(8)	92,39(19)
Cu-O1	1,905(17)	1,898(4)	O1-Cu-O3	90,24(8)	87,50(2)
Cu-N3	1,972(2)	1,946(5)	O3-Cu-N1	95,87(8)	99,20(2)
Cu-N1	1,964(2)	1,926(4)	N1-Cu-Br	94,97(7)	-
(ligand)			O3-Cu- Br	93,17(6)	-
O1-C4	1,291(3)	1,301(7)	O1-Cu- Br	95,25(6)	-
N1-C1	1,273(3)	1,307(7)	N3-Cu- Br	103,68(7)	-
N2-C1	1,361(3)	1,337(7)	O1-Cu-N1	167,78(9)	171,80(2)
N2-N3	1,370(3)	1,370(6)	O3-Cu-N3	163,03(9)	175,70(2)
N3-C2	1,288(3)	1,278(7)	(ligand)		
C2-C3	1,445(3)	1,444(7)	C5-N4-C7	125,4(2)	124,7(5)

Poređenjem dužina Cu–ITSC veza u ova dva kompleksa može se zaključiti da su veze u kompleksu A duže, a naročito Cu–N veze što je nesumnjivo posledica povećanja koordinacionog broja metala. Od dve Cu–N veze u oba kompleksa signifikantno je kraća ona sa terminalnim atomom azota, što je u skladu sa literaturnim podacima (18). Dalje, takođe se može zaključiti da deprotonacijom hidrazinskog atoma azota dolazi do skraćivanja N2–C1 veze (1,361(3) (**A**) i 1,337(7) Å (**B**)) i izduženja veze N1–C1 (1,273(3) (**A**) i 1,307(7) Å (**B**)). Ovo ukazuje na to da nakon deprotonacije dolazi do delokalizacije elektronskog para u N2–C1–N1 fragmentu, što je takođe u skladu sa literaturnim podacima (18, 38). Na kraju, deprotonacija utiče i na promenu uglova izotiosemikarbazidnog ostatka, i to N1–C1–N2 (118,3° (**A**) i 122,7° (**B**)) i C1–N2–N3 (115,2° (**A**) i 122,7° (**B**)).

3.1.5.2.2. Struktura [Co(PLITSC-2H)(NH₃)₃]Cl·2MeOH

Slika 3.15. prikazuje izgled strukture molekula [Co(PLITSC-2H)(NH₃)₃]Cl·2MeOH, a tabela 3.30. sadrži osnovne kristalografske podatke kompleksa (zbog lošeg kvaliteta kristala, a time i nepreciznih geometrijskih parametara (dužine i uglovi veza) ovi podaci nisu prikazani). Kristalnu rešetku čine

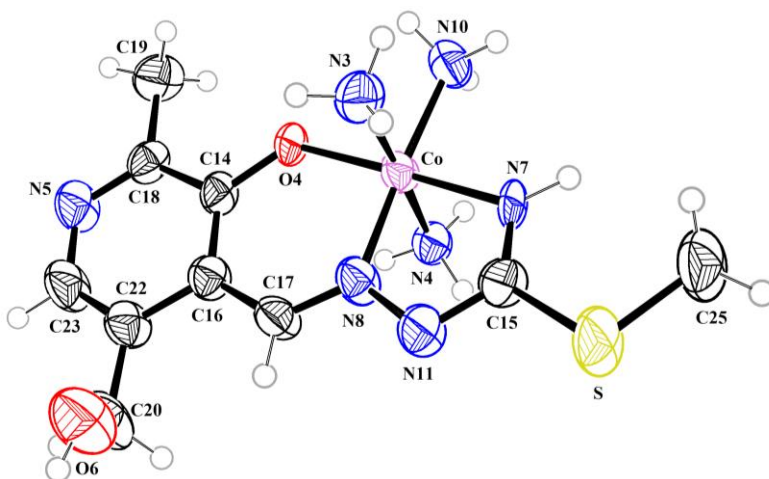
kompleksni $[\text{Co}(\text{PLITSC-2H})(\text{NH}_3)_3]^+$ katjon, Cl^- anjon i dva nekoordinovana molekula MeOH .

Tabela 3.30. Osnovni kristalografski podaci za kompleks



Kristalni sistem	triklinični
Prostorna grupa	P 1
a (Å)	7,250(5)
b (Å)	11,904(5)
c (Å)	12,775(5)
α (°)	66,529(5)
β (°)	89,658(5)
γ (°)	86,290(5)
V (Å ³)	1009,0(9)
Z	2
R-fakt. utuč. strukt. (%)	5,87
T (K)	293(2)

Kako se sa slike 3.15. vidi kompleks ima oktaedarsku strukturu, u kojoj ekvatorijalnu ravan čine donorni atomi helatnog liganda zajedno sa N-atomom jednog molekula amonijaka. Oktaedarsko okruženje dopunjuju N atomi ostala dva molekula amonijaka u aksijalnim položajima.



Slika 3.15. Izgled strukture katjona u kompleksu $[\text{Co}(\text{PLITSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}\cdot 2\text{MeOH}$

Iz navedene slike se takođe vidi da su i tioureido ostatak i piridinski atom azota deprotonovani, što jednoznačno govori o dianjonskoj formi PLITSC liganda.

3.1.6. TERMIČKE KARAKTERISTIKE NEKIH KOMPLEKSA BAKRA SA PLTSC I PLITSC

U ovom delu rada su prikazane termičke karakteristike liganda PLTSC i PLITSC i jedinjenja koja su nastala reakcijom sulfatnih soli Cu(II) i liganada pri različitim eksperimentalnim uslovima.

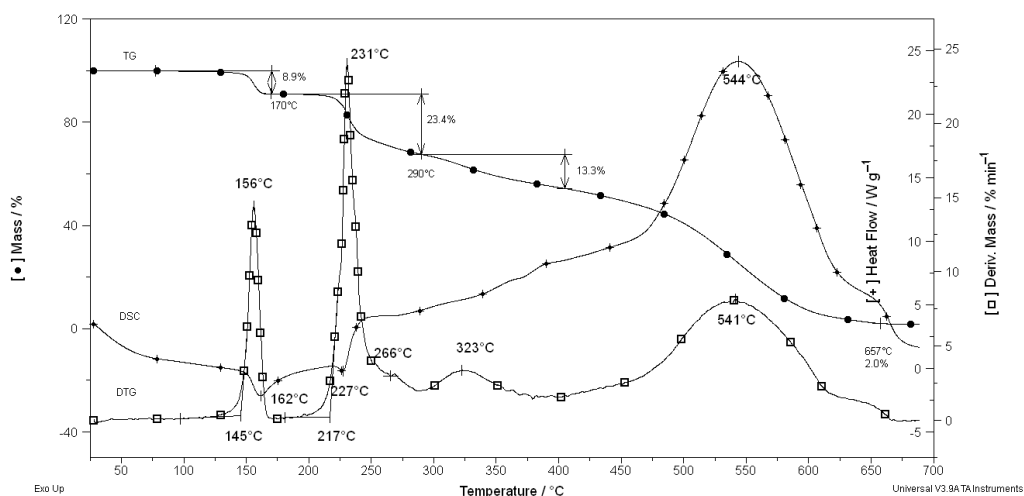
U Tabeli 3.31. su prikazane oznake, sastav, relativna molekulska masa i odgovarajući termoanalitički podaci ispitivanih jedinjenja.

Tabela 3.31. Oznake, sastav, relativna molekulska masa jedinjenja i promena mase na datoj temperaturi/temperaturskoj oblasti

	Sastav	Mr	$\Delta m, \% / t, ^\circ\text{C}$
PLTSC	PLTSC·3H ₂ O	294,30	8,9 / 170; 23,5 / 200 – 290
PLITSC	PLITSC·H ₂ O	272,32	9,4 / 100; 26,4 / 214 – 285
1	[Cu(PLITSC)H ₂ O]SO ₄	431,93	4,3 / 220; 39,1 / 253 – 350
2	[Cu(PLTSC-H)] ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	737,73	2,8 / 220; 29,2 / 245 – 331
3	[Cu(μ -PLTSC)(H ₂ O)] ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	943,90	11,6/110; 3,9/155; / 30,3 /260 – 320
3a	[Cu(μ -PLTSC)(H ₂ O)] ₂ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	871,85	5,2 / 96; 9,4/200; 37,3 / 220 – 344
4	[Cu(PLTSC)(H ₂ O) ₂]SO ₄ ·H ₂ O	453,94	12,0 /150; 33,3 / 260 – 335
4a	[Cu(PLTSC)(H ₂ O) ₂]SO ₄ ·H ₂ O	453,94	12,0 / 200; 31,9 / 260 – 335

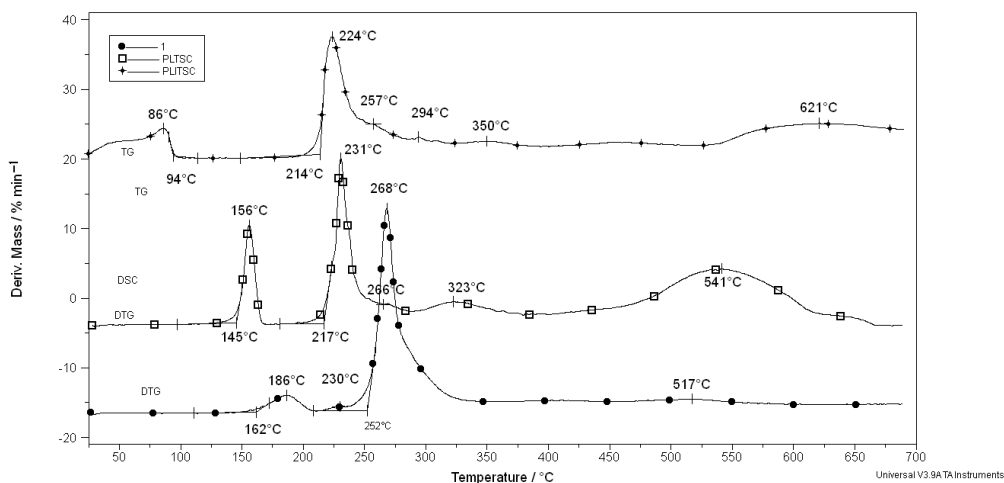
Na slici 3.16. prikazane su termogravimetrijske (TG), derivativne termogravimetrijske (DTG) i skenirajuće kalorimetrijske (DSC) krive liganda PLTSC. S obzirom da ligand sadrži tri molekula kristalne vode, prva promena mase i endotermni pik u temperaturskom intervalu od 145 °C do 170 °C se odnosi na dehidraciju. Promena mase od 8,9 % odgovara isparavanju vode, ali iznosi samo oko polovinu teorijske količine (18,36 %). Molekuli vode su u kristalnoj rešetki vezani vodoničnim vezama, pri čemu je broj vodoničnih veza za različite molekule vode različit, a jačina H-veza takođe se razlikuje. Prema tome, niži

procenat vode, kao i visoka temperatura isparavanja može biti posledica isparavanja slabo vezanih molekula vode već na sobnoj temperaturi uz istovremenu reorganizaciju mreže vodoničnih veza u molekulu. Dehidratirano jedinjenje je stabilno do 217 °C onset. U struji azota sledi intenzivni endotermni proces u kome promena mase do minimuma na DTG krivi na 290 °C iznosi 23,4 %. U skladu sa molekulskom strukturom jedinjenja i asimetričnim DTG pikom ova promena najverovatnije odgovara odlaženju tiokarbamida (23,86 %) uz fragmentaciju tiosemikarbazonske grupe. U temperaturskom opsegu 300-400 °C dekompozicija je znatno usporena, i prelazi u egzotermnu reakciju pri čemu najverovatnije odlaze preostali supstituenti piridoksala. U struji azota izrazito egzotermna reakcija (Slika 3.16.) se završava na oko 660 °C sa katraskim ostatkom od 2 % koji potiče od razgradnje piridinskog prstena.



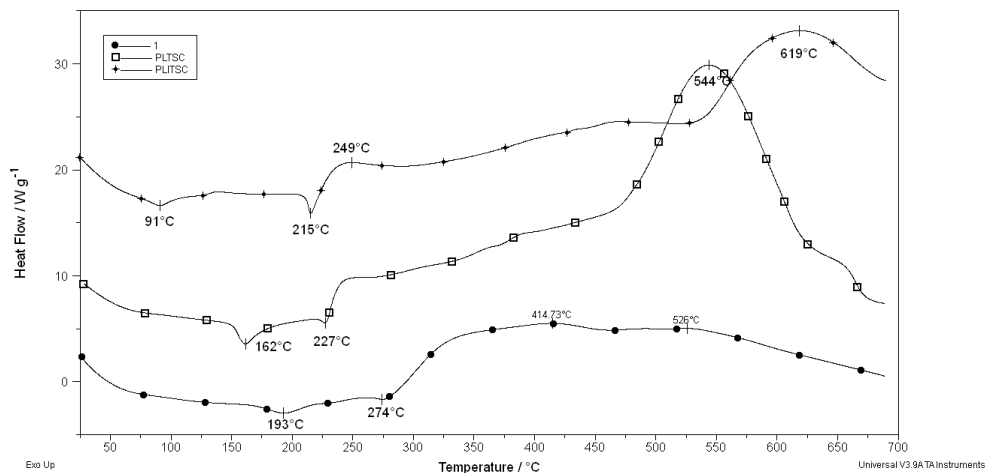
Slika 3.16. TG, DTG i DSC krive liganda PLTSC

S obzirom da se mehanizam dekompozicije daleko lakše prati upoređivanjem derivativnih krivi kao što su DTG krive, na slici 3.17. zajedno su prikazane DTG krive za ligande PLTSC i PLITSC kao i kompleksa bakra(II) sa PLITSC (1).



Slika 3.17. DTG krive liganada PLTSC i PLITSC kao i kompleksa CuSO_4 sa PLITSC (1)

Ligand PLITSC kristalnu vodu gubi do 100 °C. Promena mase 9,4 % je veća u odnosu na teorijsku količinu (6,62 %) najverovatnije zbog higroskopnosti kristala. Dehidratirani ligand je stabilan do 214 °C (onset) i u egzotermnoj reakciji do minimuma na DTG krivi od 400 °C promena mase iznosi 38,9 % što odgovara cepanju veze između piridoksala i S-metilizotiosemi-karbazonске grupe (37,87 %). Reakcije su endotermne do oko 300 °C (Slika 3.18.). Iznad te temperature razlaganje postaje egzotermno. Tok dekompozicije PLITSC je veoma sličan toku dekompozicije liganada PLTSC, sa razlikom, što se reakcija ne završava do 700 °C (Slika 3.18.).



Slika 3.18. DSC krive liganada PLTSC i PLITSC kao i kompleksa CuSO_4 sa PLITSC (**1**)

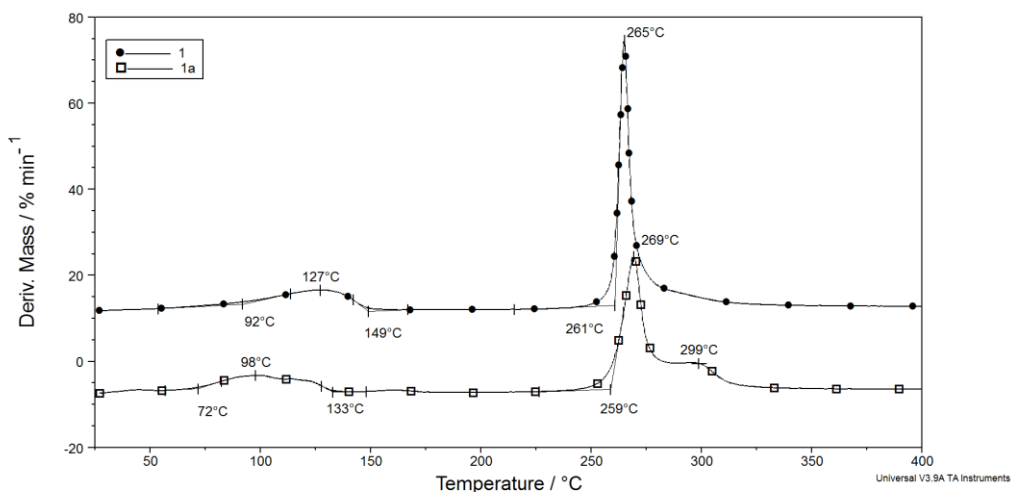
Kompleks $[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$ (**1**) vodu gubi na relativno visokoj temperaturi (162°C onset). Udeo vode od 4,0 % do minimuma na DTG krivi odgovara teorijskoj vrednosti (4,17 %). Međutim, pre nego što se sva voda ispari, počinje i fragmentacija liganada, najverovatnije odlaskom metil grupe sa S-metil substituenta. Na 252°C onset počinje intenzivna promena mase. Do 350°C promena mase iznosi 39,1 %. S obzirom na tridentatnu ONN koordinaciju ovog liganada, može se očekivati kidanje Cu–O veze, kao i $-\text{HC}=\text{N}-$ veze (35,00 %), uz fragmentaciju ostalih supstituenata. Dekompozicija u struji azota posle intenzivnog procesa se usporava i ne završava se do 700°C .

Reakcija CuSO_4 i PLTSC je izvedena pri različitim uslovima. Dobijeni su različiti proizvodi, od kojih je kristalna i molekulska struktura određena za jedinjenja **3**, **3a** i **4**.

Podaci elementalne analize i IR spektar jedinjenja **2** ukazuju da prilikom sinteze dolazi do deprotonacije liganada i moguća struktura kompleksa je prikazana na šemi 3.6. Takođe, u zavisnosti od reakcionih uslova, sastav jedinjenja **3** i **3a** je

različita. Prema podacima rentgenostrukturne analize jedino je broj molekula kristalne vode u kristalnoj rešetki različit.

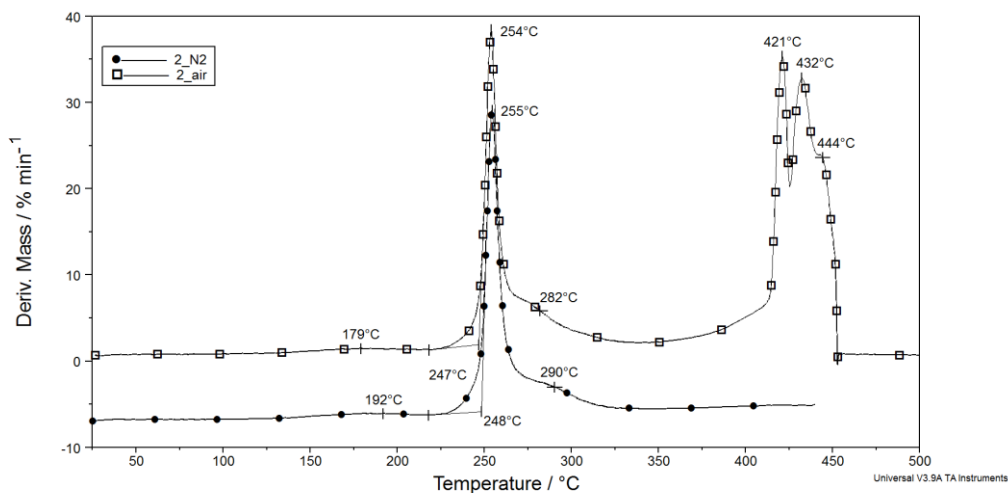
Na osnovu odgovarajućih IR spektara se pretpostavlja da je struktura jedinjenja **4a**, dobijena po jednostavnijem postupku, ista kao i za **4**. U cilju dobijanja dodatnih informacija o jedinjenjima kojima je struktura nije određena metodom rentgenostrukturne analize s jedne strane, kao i radi ispitivanja kako različita kristalna stuktura sličnih jedinjenja utiče na njihovu termičku dekompoziciju, jedinjenja su okarakterisana i metodama termičke analize (Slika 3.19.).



Slika 3.19. DTG krive kompleksa **4** i **4a**

Za jedinjenje **2** pripisana je dimerna struktura u kome se ligand koordinuje u monodeprotonovanom obliku. Nalektrisanje kompleksnog katjona kompenzuje sulfatni anjon. Podaci elementalne analize ukazuju na to da jedinjenje kristališe sa jednim molekulom vode. Na TG krivi registrovana je razvučena promena mase od 2,9 % u oblasti od 100 °C do 220 °C. Oblik TG odnosno DTG krive (Slika 3.20.) podržava isparavanje strukturne (nekoorinovane) vode ali umesto teorijsko očekivane vrednosti (4,88 %) eksperimentalno je nađeno samo nešto više od

polovine teorijske vrednosti. S obzirom da su podaci elementalne analize dobijene neposredno posle sinteze, manji sadržaj vode moglo bi se objasniti laganim isparavanjem tokom stajanja uzorka. U sledećem koraku promena mase od 29,2 % u struji azota odgovara odlaženju jednog liganda (32,57 %). Međutim, asimetrična DTG kriva u oblasti od 245 °C do 325 °C kao i vrednost DTG krive od 1,3 % min⁻¹ na temperaturi od 325 °C ukazuju na odlaženje/fragmentacije i sledećeg liganda iz dimera. Ukoliko se merenje izvodi u struji vazduha, do oko 350 °C nema razlike u mehanizmu dekompozicije u odnosu na onu koja je dobijena u azotu (Slika 3.20.). Iznad 350 °C brzina dekompozicije u azotu se značajno smanjuje, dok u struji vazduha dolazi do sagorevanje zaostalih organskih fragmenata. Ostatak od 27,8 % na 455 °C je nešto manji od teorijske vrednosti za CuO·CuSO₄ (32,42 %) što nije iznenađujuće s obzirom na burnost sagorevanja. Naime, sa proizvodima sagorevanja mogu da odlete i čestice čvrstog ostatka.

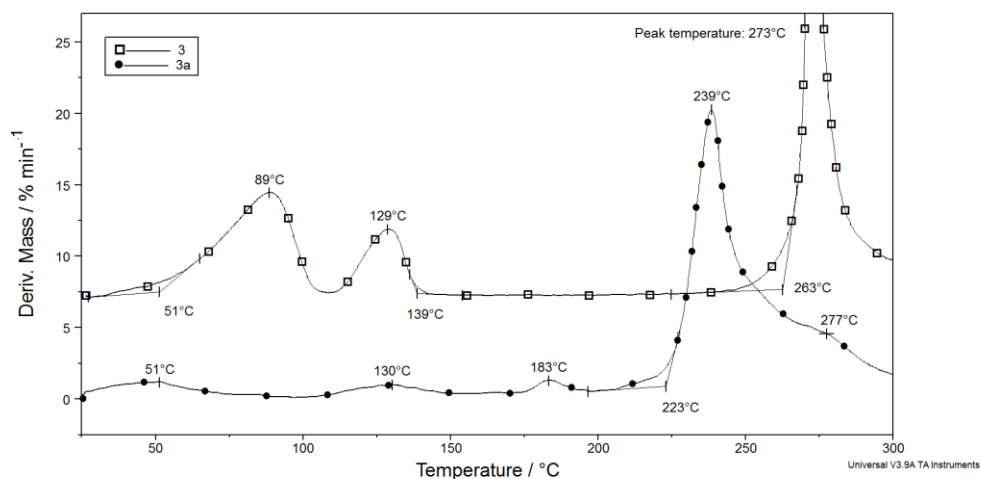


Slika 3.20. DTG krive kompleksa **2** u struji azota i u struji vazduha

Kompleksi **3** i **3a** opšte formule $[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se razlikuju samo po broju molekula kristalne vode. Način koordinacije neutralnog liganda je kod oba jedinjenja tetradentatni mostovni i ostvaruje se preko atoma

ONSO. Peto koordinaciono mesto zauzima molekuli vode. Dihidratni kompleks **3a** kristališe u monokliničnom, dok heksahidratni kompleks (**3**) u trikliničnom sistemu. Na slici 3.21. upoređene su DTG krive kompleksa **3** i **3a**. Zbog različitog sadržaja vode, a i različitog kristalnog sistema u kome se jedinjenja kristališu DTG krive se značajno razlikuju. U oblasti do oko 200 °C dolazi do dehidracije kompleksa. Kod kompleksa **3** u temperaturskoj oblasti od 50 °C do 155 °C isparavanje vode je kompletno i do 110 °C odlazi kristalna voda (eksp. 11,6 %; teor. 11,45 %) a u oblasti do 110-155 °C koordinovana voda (eksp. 3,9 %; teor. 3,82 %). U oblasti 155-350 °C, brzina dekompozicije jednaka je nuli, tj. dehidratirano jedinjenje je stabilno do 268 °C onset. Za razliku od kompleksa **3**, kod **3a**, isparavanje vode počinje već na sobnoj temperaturi i pre nego što se u potpunosti završi, počinje dekompozicija liganda. Na DTG krivi za dehidraciju jedinjenja mogu se razlikovati tri jasno razdvojena maksimuma (Slika 3.21.). Ukupan gubitak mase do 200 °C iznosi 12,1 % što je više nego što odgovara sadržaju kristalne i koordinovane vode (teor. 8,26 %). S obzirom da promena mase počinje na sobnoj temperaturi, deo vode može biti higroskopna voda čija količina u zavisnosti od uslova čuvanja uzorka može biti različita. Kod oba jedinjenja molekuli vode su vezani vodoničnim vezama za sulfatni anjon, čiji su kiseonikovi atomi vrlo dobri donori elektronskog para. U **3a** zbog velikog broja kiseonikovih atoma sulfatnog jona koji ne vezuju vodu difuzija H₂O je najverovatnije znatno otežana kao posledica mogućnosti kontinualnog formiranja i kidanja vodoničnih veza tokom difuzije kroz kristalnu rešetku. Pored toga, moguće je da stajanjem na vazduhu jedinjenje **3a** prelazi u jedinjenje **3**, međutim uspostavljanje ravnoteže u samom kristalu je kinetički kontrolisan. Na taj način bi se moglo objasniti kako veća količina vode u kristalu **3a**, tako i širi temperaturski interval isparavanja, a i nestabilnost dehidratiranog kompleksa. Naime, dehidratirani kompleks **3** je stabilan do 260 °C onset, dok dekompozicija kompleksa **3a** je praktično kontinualna, jer nakon isparavanja vode na oko 200 °C počinje fragmentacija organskog liganda (Slika 3.21.). U sledećem koraku, u intervalu od 250 °C do 320

°C za jedinjenje **3**, a za jedinjenje **3a** od 220-370 °C dolazi do odlaženje i fragmentacije prvog liganda kod oba jedinjenja. Iznad 320 °C odnosno 370 °C kod **3a** reakcija je značajno sporija i ne završava se do 700 °C. Ukoliko se merenje izvodi u struji vazduha, zbog sagorevanja uzorka, ostatak je niži od očekivane zbog gubitka čestica suvog ostatka u burnoj reakciji.

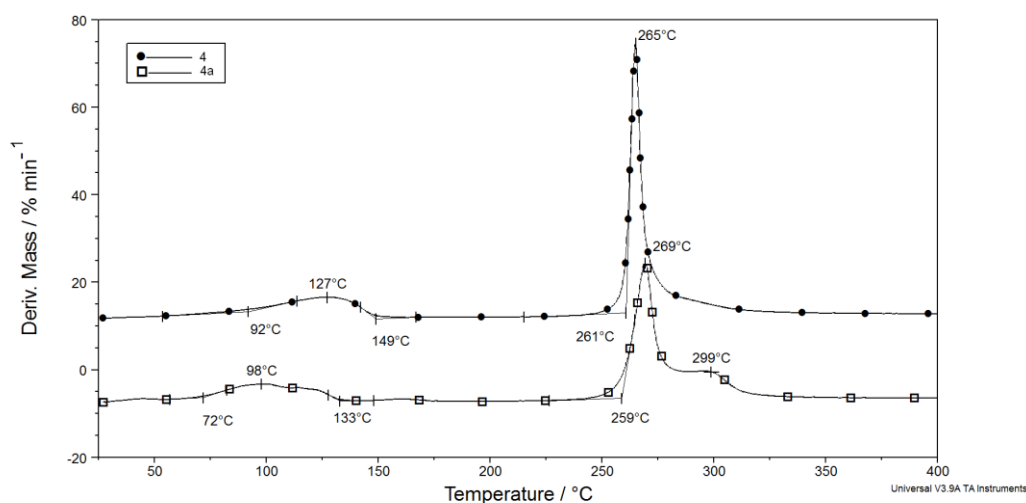


Slika 3.21. DTG krive kompleksa **3** i **3a** u struji azota

Na slici 3.22. prikazane su DTG krive za komplekse **4** i **4a**. S obzirom na to da kompleks **4** sadrži koordinovanu i kristalnu vodu, prva promena mase u temperaturnom intervalu od 90 °C do oko 150 °C se odnosi na dehidraciju jedinjenja pri čemu i koordinovana i kristalna voda odlaze praktično u jednom koraku. Promena mase od 12,0 % odgovara isparavanju tri molekula vode (11,90 %), što je u potpunoj saglasnosti sa podacima rentgeno strukturne analize. U struji azota sledi intenzivni proces do oko 275 °C, pri čemu dolazi do promene mase od dodatnih 30 %. Oblik DTG krive (Slika 3.22.), kao i odgovarajuća promena mase ukazuje na odlaženje dela liganda sa piridinskim prstenom (teor. 30,21 %). U struji azota reakcija se ne završava do 700 °C.

Za jedinjenje **4a** kristalna struktura nije određena, već se na osnovu podataka elementalne analize i IR spektra pretpostavlja da ima istu strukturu kao i jedinjenje **4**. Na slici 3.22. prikazane su DTG krive za oba jedinjenja **4** i **4a**. Kao

što se vidi, jedina značajnija razlika između dve krive jeste da je proces dehidratacije bolje razložen u kompleksu **4a** što važi i za sledeći korak dekompozicije. Mehanizma termičke dekompozicije podržava pretpostavku da je reč o jedinjenjima istog sastava. Razlike koje se uočavaju na DTG krivama najverovatnije potiču od različitih kristalnih oblika jedinjenja **4**. Promene mase za dehidrataciju (eksp. 12,0 %, teor. 11,90) i za proces dekompozicije (eksp. 31,9 %, teor. 30,21 %) merene u jedinjenju **4a** podržavaju pretpostavku da se radi o istim jedinjenjima.



Slika 3.22. DTG krive kompleksa **4** i **4a** u struji azota

Na slici 3.23. prikazane su DSC krive kompleksa **2-4**. S obzirom da se radi o sličnim jedinjenjima, slični su i toplotni efekti koji se javljaju tokom termičkog tretmana uzoraka. Endotermni procesi u oblasti do 200 °C prate dehidrataciju jedinjenja. S obzirom da je mala promena mase kod jedinjenja **2** razvučena u širokom temperaturskom opsegu, na DSC krivi se jedva primećuje odgovarajući pik sa minimumom na 178 °C, dok kod kompleksa **3** i **4** izgled DSC krivi je isti kao i odgovarajućih DTG krivi. Sledeći korak odgovara dekompoziciji kompleksa koji počinje endotermno, ali vrlo brzo prelazi u egzotermni, što je najverovatnije posledica strukturnih promena koji se javljaju zbog odlaženja velikog

piridoksalnog fragmenta odnosno liganda. No, nastali intermedijer ni kod jednog jedinjenja nije stabilan, tako da se ne može izolovati. Nakon ove faze u struji azota dolazi do sporih egzotermnih reakcija koji uključuju fragmentaciju organskog ostatka.

3.1.7. ISPITIVANJE ANTIKANCEROGENE AKTIVNOSTI KOMPLEKSA

3.1.7.1. Ispitivanje aktivnosti odabranih kompleksa na ćelijskoj kulturi BHK21/C13

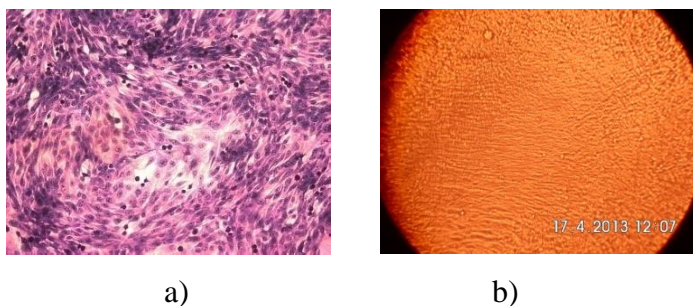
Za ispitivanje prve faze antikancerogene aktivnosti kompleksa (toksičnost) na ćelijskoj kulturi BHK21/C13 (*Baby Hamster Kidney*) odabrani su kompleksi Cu(II) sa PLTSC i kompleksi Co(III) sa PLITSC (Tabela 3.32.). Osnovni razlog ovog odabira je taj što su navedena jedinjenja dobro rastvorna u vodi.

Rastvaranjem 3 mg svakog kompleksa u određenoj zapremini destilovane H₂O dobijeni su rastvori koncentracija ne većih od $1,42 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ (Tabela 3.32.). U svaku petri šolju je naneto 0,4 ml ćelijske suspenzije, 3,6 ml 10 % GMEM hranljive podloge za rast ćelijske kulture čiji je glavni sastojak teleći serum i 250 µl vodenog rastvora kompleksa. Jedna petri šolja je korišćena kao kontrolna i nisu aplicirani ispitivani kompleksi. Inkubacija je vršena u CO₂ mikroskopu marke *Galaxy 170 R*, u trajanju od 72 sata na temperaturi od 37 °C. Ćelijske kulture očitavane su pod invertnim mikroskopom nakon 48 i 72 sata na uvećanju 60 i 200 puta. Nakon 72 sata, kontrolni i ispitujući uzorci su fiksirani u bujenovom fiksativu i obojeni standardnom hematoksilin i eozin histološkom metodom (HE). Nakon fiksiranja i bojenja HE metodom, preparati su analizirani pod mikroskopom marke *Leica* i fotografisani na uvećanju od 200x kamerom iste marke. Dobijeni rezultati toksičnosti su prikazani u tabeli 3.32.

Tabela 3.32. Toksičnost kompleksa na ćelijskoj kulturi BHK21/C13 (*Baby Hamster Kidney*)

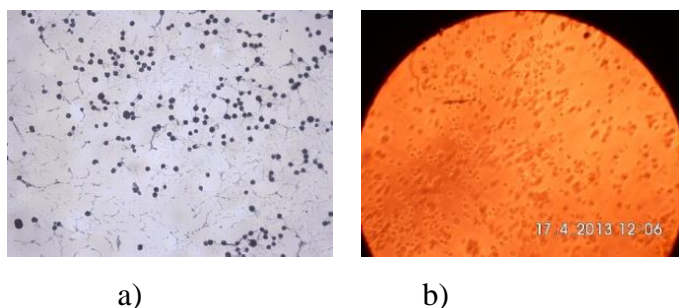
Kontrola/Kompleks	C (mol/dm ³)	Toksičnost
Kontrola	-	-
[Cu(PLTSC)(H ₂ O)] ₂ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	2,46·10 ⁻³	+
[Cu(PLTSC)(H ₂ O) ₂]SO ₄ ·H ₂ O	5,51·10 ⁻³	+
[Co(PLITSC-2H)(NH ₃) ₃]NO ₃	1,42·10 ⁻²	-
Co(PLITSC)(PLITSC-H)Cl ₂ ·4H ₂ O	1,41·10 ⁻²	-
Co(PLITSC)(PLITSC-H)(NO ₃) ₂	1,08·10 ⁻²	-

Ćelijske kulture kontrolnog uzorka su očitane nakon 48 sati i pod mikroskopom uočen je sloj 90-100 % nepromenjenih ćelija svetlo crvene boje i odgovarajućeg pH (7,2-7,4). Isto zapažanje je bilo i nakon 72 sata, sa razlikom da je sloj ćelijske kulture bio 100 %, sa potpuno očuvanom morfologijom. Na kontrolni uzorak nisu naneti vodeni rastvori kompleksa. Preparat je fiksiran u metanolu i obojen standardnom histološkom metodom hematoksilin i eozin. Preparati su analizirani pod mikroskopom i fotografisani na uvećanju od 200x (Slika 3.25. a). Pod invertnim mikroskopom i uvećanjem 60x (Slika 3.25. b) je u potpunosti potvrđen opis kontrole.



Slika 3.25. Izgled ćelijske kulture nakon aplikacije kontrolnog uzorka pod mikroskopom na uvećanju 200x (a) i 60x (b)

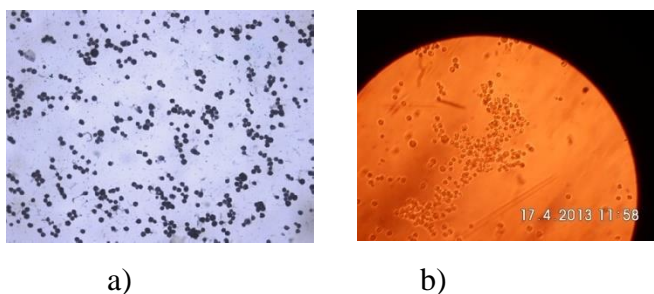
Vodeni rastvor kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na BHK ćelijskoj kulturi je analiziran nakon 48 i 72 sata pod invertnim mikroskopom, pri čemu je toksičnost bila 100 %. Zapažaju se okrugle, mrtvo plivajuće ćelije opisane kao gigantske. Preparat je fiksiran u metanolu i obojen standardnom histološkom metodom hematoksilin i eozin i posmatran pod mikroskopom sa uvećanjem 200x (Slika 3.26. a), kao i pod invertnim mikroskopom sa istim uvećanjem (Slika 3.26. b).



Slika 3.26. Izgled ćelijske kulture nakon aplikacije

$[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pod mikroskopom na uvećanju 200x (a) i invertnim mikroskopom na istom uvećanju (b)

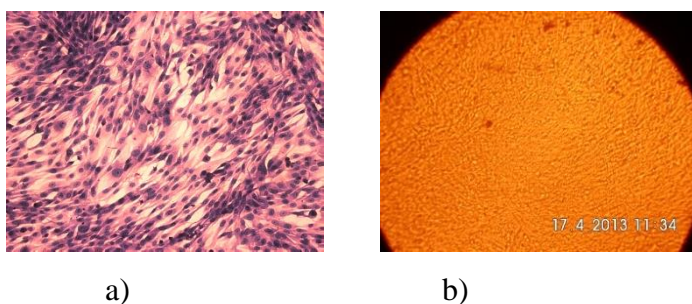
Posle 48 sati, odnosno 72 sata nakon apliciranja vodenog rastvora kompleksa Cu(II), $[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na BHK ćelijsku kulturu, pod invertnim mikroskopom je uočena 100 % toksičnost ispitivanog rastvora. Zapažaju se okrugle, mrtvo plivajuće ćelije, uz prisustvo agregata. Nema rasta i razmnožavanja ćelija. (Slika 3.27.).



Slika 3.27. Izgled ćelijske kulture nakon aplikacije $[\text{Cu}(\text{PLITSC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HE tehnika pod mikroskopom na uvećanju 200x (a) i pod invertnim mikroskopom na uvećanju 60x (b)

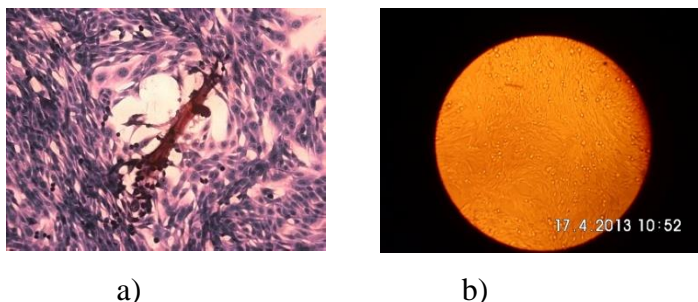
Nakon analize vodenih rastvora kompleksa sa PLITSC, urađena je i analiza kompleksa Co(III) sa PLITSC, i to $[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$, $\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC}-\text{H})\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC}-\text{H})(\text{NO}_3)_2$. Kao i u prethodnim uzorcima BHK ćelijske kulture sa dodatim kompleksima, analiza je urađena nakon 48 i 72 sata pod invertnim mikroskopom.

Vodeni rastvor kompleksa $[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$ nakon 48 i 72 sata nije delovao toksično na BHK ćelijsku kulturu. Sloj nepromenjenih ćelija je bio 100% i pH odgovarajuće vrednosti od 7,2-7,4. (Slika 3.28.)



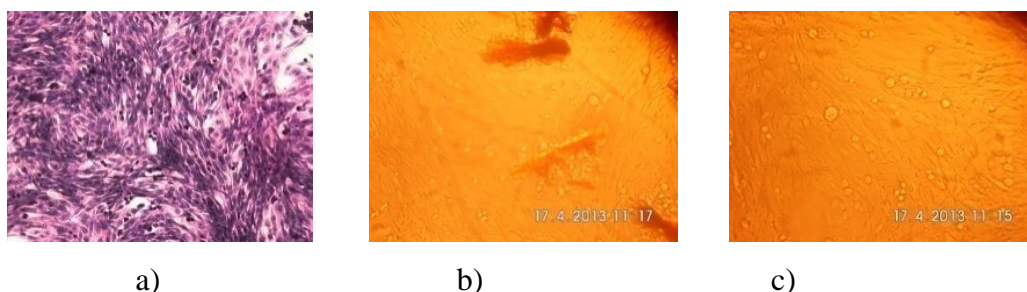
Slika 3.28. Izgled ćelijske kulture nakon aplikacije $[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$, HE tehnika pod mikroskopom na uvećanju 200x (a) i pod invertnim mikroskopom na uvećanju 60x (b)

Rastvor kompleksa $\text{Co(PLITSC)(PLITSC-H)Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je apliciran na sledeći uzorak BHK ćelijske kulture i nakon 48 sati uočen je sloj 75-80%, a nakon 72 sata sloj 100% nepromenjenih ćelija svetlo crvene boje i odgovarajuće pH vrednosti (7,2-7,4) (Slika 3.29.).



Slika 3.29. Izgled ćelijske kulture nakon aplikacije $\text{Co(PLITSC)(PLITSC-H)Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HE tehnika pod mikroskopom na uvećanju 200x (a) i pod invertnim mikroskopom na uvećanju 60x (b)

Na kraju, analiziran je rastvor kompleksa $\text{Co(PLITSC)(PLITSC-H)(NO}_3)_2$ i nakon 48 sati ćelijski sloj je bio 75-80 %. Ćelije su nepromenjene, pH odgovarajuć, a uočeno je i prisustvo nerastvornih kristala oko kojih su se nalazile zaokrugljene ćelije. Identično je bilo i nakon 72 sata, osim što je sloj ćelija bio 100% (Slika 3.30.).



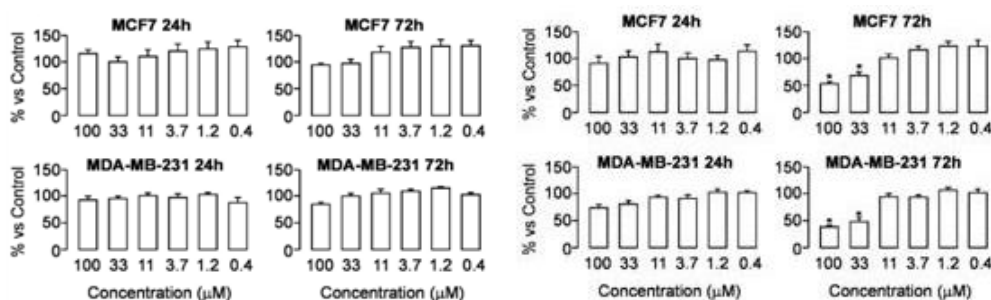
Slika 3.30. Izgled ćelijske kulture nakon aplikacije $\text{Co(PLITSC)(PLITSC-H)(NO}_3)_2$, HE tehnika pod mikroskopom na uvećanju 200x (a) i pod invertnim mikroskopom na istom uvećanju (b)

Ispitivanje uticaja rastvora kompleksa na ćelijsku kulturu BHK21/C13 (*Baby Hamster Kidney*) ukazalo je na toksičnost kompleksa Cu(II) sa PLTSC. Kompleksi Co(III) sa PLITSC nisu pokazali toksično dejstvo, iako su primenjeni u višim koncentracijama nego kompleksi Cu(II). Spram toga, dalja istraživanja je potrebno usmeriti ka ispitivanju uticaju kompleksa Cu(II) na BHK ćelijske kulture.

3.1.7.2. Ispitivanje aktivnosti odabranih kompleksa na ćelijskim kulturama MCF7 i MDA MB 231

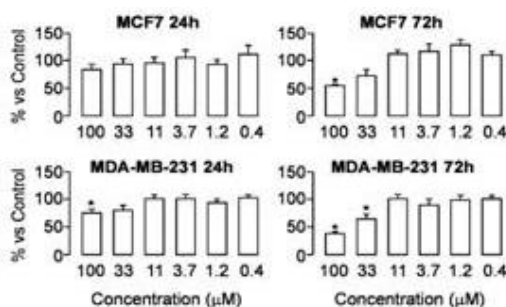
Za ispitivanje toksičnosti kompleksa na humanim ćelijskim kulturama MCF7 i MDA MB 231 karcinoma dojke analizirani su ranije poznati kompleksi Cu(II) sa PLSC, i to: $[\text{Cu}(\text{PLSC})\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{NCS})]_2(\text{NCS})_2$. Uticaj ispitivanih kompleksa na proliferaciju ćelija je analiziran korišćenjem SRB kolorimetrijskog testa, koji se zasniva na vezivanju SRB komponentata za proteine ćelija (40)

Na slici 3.31. prikazan je uticaj ispitivanih kompleksa različitih koncentracija (0,4; 1,2; 3,7; 11,0; 33,0 i 100,0 μM) na ćelijske kulture, nakon 24 i 72 sata inkubacije.



a)

b)



c)

Slika 3.31. Uticaj kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLSC})\text{Cl}_2]$ (a), $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) i $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{NCS})]_2(\text{NCS})_2$ (c) na proliferaciju ćelijskih kultura MCF7 i MDA-MB-231, 24 i 72 sata nakon tretmana

Kako se sa slike 3.31. može videti, $[\text{Cu}(\text{PLSC})\text{Cl}_2]$ ne utiče na proliferaciju ćelija, dok $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{NCS})]_2(\text{NCS})_2$ ispoljavaju citotoksični efekat na obe ćelijske kulture ali samo nakon 72 sata i to u slučaju aplikacije rastvora kompleksa najviše koncentracije. U radu (9) ispitivana je citotoksičnost kompleksa slične strukture na TS/A ćelijskoj kulturi karcinoma miševa. Rezultati su pokazali citotoksičan efekat kompleksa nakon istog vremena inkubacije, sa vrednošću IC_{50} od 5-8 μM . Naša ispitivanja su pokazala znatno manje izražen citotoksični efekat, s obzirom da su izračunate IC_{50} vrednosti kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{NCS})]_2(\text{NCS})_2$ u rasponu od 50-100 μM . Na osnovu navedenih rezultata može se zaključiti da ispitivani kompleksi nemaju izraženo dejstvo na ispitivane ćelijske kulture, a može se uočiti i njihovo slabije inhibitorno dejstvo na ćelijsku proliferaciju.

3.1.8. UPOREDNE KARAKTERISTIKE SEMI-, TIOSEMI- I S-METILIZOTIO-SEMIKARBAZONA PIRIDOKSALA I NJIHOVIH KOMPLEKSA

Analizom literaturnih i u ovoj disertaciji dobijenih rezultata moguće je ustanoviti neka zajednička svojstva kao i razlike navedenih liganada i njihovih kompleksa.

U pogledu načina sinteze zajedničko za sva tri liganda je da se dobijaju reakcijom kondenzacije piridoksala sa semi-, tiosemi- i izotiosemikarbazidom. U zavisnosti od oblika (neutralna ili protonovana forma) ligand prekursora, odnosno pH rastvora, sva tri liganda su poznata kako u neutralnoj, tako i u protonovanoj formi, tj. u obliku soli, što takođe čini njihovu zajedničku karakteristiku. Sličnost ova tri liganda ispoljavaju i u pogledu rastvorljivosti. Naime, neutralni ligandi su, ne samo u vodi, već i u alkoholima manje rastvorni od protonovanih formi, pri čemu je rastvorljivost izotiosemikarbazona najmanja. Dalje, zajedničko za sva tri liganda u neutralnoj formi je to da isti ne samo u koordinovanom već i u nekoordinovanom stanju postoje u obliku *zwitter*-jona, tj. sa deprotonovanom fenolnom OH-grupom i protonovanim piridinskim atomom azota.

Sa stanovišta dentatnosti takođe zajedničko za ove ligande je njihova tridentatnost, tj. ONX (X=O,S,N) set donorskih atoma. Ovo znači da su dva ligatora zajednička a to su fenolni atom kiseonika i azometinski atom azota. U slučaju PLSC i PLTSC treći ligator je atom kiseonika, odnosno sumpora amidne, odnosno tioamidne grupe. U slučaju PLITSC treći ligator je atom azota izotioamidne grupe. Bez obzira na razlike u trećem ligatoru, sva tri liganda sa metalom grade jedan šestočlani (piridoksilidenski) i jedan petočlani (semi-/tiosemi-/izotiosemikarbazidni) metalocikl. Treba reći da je u slučaju PLSC i PLTSC poznato i nekoliko primera tetradentatnog ONOO, odnosno ONSO načina koordinovanja učešćem fenolnog, odnosno hidroksimetilnog atoma kiseonika u ulozi mosta (9,26,41,42).

Na osnovu do sada rešenih struktura nekoordinovanih liganada, a to su strukture neutralnih i protonovanih formi PLSC (PLSC·2H₂O, PLSC·HCl·H₂O, PLSC·HNO₃ i PLSC·HNCS) i PLTSC (PLTSC·3H₂O, PLTSC·MeOH i PLTSC·HCl·2H₂O) jedino se struktura PLSC·HNO₃ razlikuje od drugih struktura po tome što ona ima sva tri donorska atoma u međusobnom *cis*-položaju, tj. u položaju koji je identičan onom u kompleksima, a što je posledica odgovarajućih intra- i intermolekulskih vodoničnih veza. Interesantno je primetiti da neutralna i obe druge protonovane forme PLSC, tj. PLSC·2H₂O i PLSC·HCl/HNCS imaju identičnu konfiguraciju u kojoj se fenolni atom kiseonika i azometinski atom azota nalaze u *trans*-položaju. Navedenu *trans* (O,N) konfiguraciju imaju i neutralne forme PLTSC·3H₂O/MeOH. Za razliku od ovih, u strukturi PLTSC·HCl·2H₂O navedeni donorski atomi, zahvaljujući intramolekulskoj vodoničnoj vezi, su u *cis*-položaju.

Sposobnost ovih liganada da se mogu koordinovati u neutralnoj, mono- i dianjonskoj formi predstavlja njihovu još jednu vrlo važnu zajedničku karakteristiku. Pri tome se pokazalo da monoanjonska forma sva tri liganda nastaje deprotonacijom karbazidnog fragmenta, a dianjonska deprotonacijom i piridinskog atoma azota. Za sada jedini izuzetak ovog pravila, tj. redosleda deprotonacije predstavlja PLSC ligand u kompleksu [Ni(PLSC-H)₂] (31) u kome su oba monoanjonska liganda koordinovana ne u enolato već u keto-formi. Ovo znači da oba molekula liganda sadrže neprotonovani piridinski azot, odnosno deprotonovani fenolni hidroksil.

Na osnovu rešenih struktura nekoordinovanih PLSC (42) i PLTSC (5), slično drugim semi/tiosemikarbazonima, može se zaključiti da ova dva liganda u slobodnom, tj. nekoordinovanom stanju ne sadrže enol, odnosno tienol, već keto, odnosno tioketo formu koju zadržavaju i pri njihovoj koordinaciji u neutralnoj formi. Iako ne postoji rešena struktura slobodnog PLITSC, na osnovu rešenih struktura drugih izotiosemikarbazona u nekoordinovanom stanju (34,43-46), te rešenih struktura kompleksa sa koordinovanim PLITSC u neutralnoj formi (1,42),

može se pretpostaviti da nekoordinovani PLITSC postoji u amido-, a koordinovani u imido-formi. Ovo znači da koordinovani PLITSC u neutralnoj formi podleže promeni koja se sastoji u prelasku atoma vodonika koordinovane NH_2 -grupe na susedni hidrazinski atom azota (prototropna tautomerija), čime se u kompleksu realizuje imido forma ovog fragmenta. Ova promena izotioureido fragmenta PLITSC u odnosu na PLSC i PLTSC kod kojih, kako je napred navedeno, ne dolazi do promene ureido/tioureido fragmenta pri njihovoj koordinaciji u neutralnoj formi, predstavlja značajnu razliku između ovih liganada.

Na osnovu rezultata dobijenih u ovoj disertaciji može se reći da je sklonost ka monodeprotonaciji PLSC veća od PLTSC. Dobar primer za ovo su reakcije ova dva liganda sa $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. Naime, u istim reakcionim uslovima u slučaju PLSC nastaje kompleks sa monodeprotonovanim PLSC formule $\text{K}[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_3]$, za razliku od reakcije sa PLTSC kada nastaje kompleks sa neutralnom formom liganda, $[\text{Cr}(\text{PLTSC})(\text{NCS})_3]$. S druge strane, na osnovu reakcije $\text{Co}(\text{II})$ i PLTSC, odnosno PLITSC, u vrlo sličnim reakcionim uslovima, može se reći da je sklonost ka monodeprotonaciji PLTSC nešto veća od PLITSC. Naime, u reakciji CoCl_2 i PLTSC u EtOH dolazi do spontane monodeprotonacije PLTSC i nastajanja monokatjonskog bis(ligand) kobalt(III) kompleksa $[\text{Co}(\text{PLTSC-H})_2]\text{Cl}$ (29) a u reakciji CoCl_2 sa PLITSC u MeOH takođe bis(ligand) ali dikatjonskog kompleksa kobalta(III) formule $[\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC-H})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (42). Ono što je zajedničko za ovaj par liganada je to da oba liganda stabilizuju više (+3) oksidaciono stanje metala. Izuzetak za sada predstavljaju kompleksi $\text{Co}(\text{II})$ formula $[\text{Co}(\text{PLTSC-H})\text{NO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) i $\text{Co}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (42) koji su dobijeni reakcijama odgovarajućih soli i liganada u molskom odnosu 1:1 u EtOH. Navedena dva kompleksa predstavljaju još jedan primer veće sklonosti ka monodeprotonaciji PLTSC u odnosu na PLITSC. Zajedničko svojstvo ovaj par liganada pokazuje i u odnosu na reakcije sa $\text{Co}(\text{OAc})_2$, s obzirom na to da u oba slučaja nastaje isti (neutralni) tip kompleksa $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{HL})\text{L}]$. Za razliku od njih, PLSC stabilizuje niže,

tj. +2 oksidaciono stanje kobalta, što se ogleda u njegovoj reakciji sa $\text{Co}(\text{OAc})_2$ pri kojoj nastaje bis(ligand) kobalt(II) kompleks formule $[\text{Co}(\text{PLSC-H})_2]$ (47).

Stepen deprotonacije ovih liganada, može se reći da zavisi ne samo od pH, već i od prirode jona metala. Tako na primer, $\text{Co}(\text{III})$ i $\text{Fe}(\text{III})$, za koje je karakteristična oktaedarska struktura, bis(PLTSC) kompleksi sa dianjonskom formom oba molekula liganda se mogu nagraditi samo pri višim pH vrednostima koje se postižu pomoću jakih baza (NaOH , KOH , Et_2NH) (48). Za razliku od njih, $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Ni}(\text{II})$, koje pored oktaedarske, karakteriše i kvadratno-planarna struktura, lako mogu graditi monoligand komplekse sa dianjonskom formom liganada i pri nižim pH vrednostima, tj. u prisustvu amonijaka ili acetatnog jona. Primer za ovo su kompleksi sa PLTSC i PLITSC opšte formule $\text{ML}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$) (5,42), odnosno kompleksi $[\text{Cu}(\text{L})\text{NH}_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}=\text{PLSC-2H}/\text{PLTSC-2H}$) (3).

Sa stanovišta geometrijske strukture kompleksa ovi ligandi pokazuju iste karakteristike, što se objašnjava stehiometrijskim zahtevima jona metala s jedne strane, i tridentatnosti i planarnosti sva tri liganda, s druge strane. Tako, na pr., $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$ i $\text{Cr}(\text{III})$, koje karakteriše oktaedarska struktura, sa ovim ligandima daju ne samo bis-, već i mešovite mono(ligand) oktaedarske komplekse *mer*-konfiguracije. Primeri mešovityh mono(ligand) kompleksa su u slučaju $\text{Fe}(\text{III})$ i $\text{Co}(\text{III})$ kompleksi opšte formule $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ i $[\text{Co}(\text{L})(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3$), odnosno kompleksi $\text{Cr}(\text{III})$ formula $\text{K}[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_3]$ i $[\text{Cr}(\text{PLTSC})(\text{NCS})_3]$ (42). Do sada sa $\text{Cr}(\text{III})$ nisu dobijeni kompleksi sa PLITSC. Sa $\text{Ni}(\text{II})$, čije komplekse karakteriše oktaedarska i kvadratno-planarna struktura, sa sva tri liganda izolovani su kompleksi obeju navedenih konfiguracija.

Što se tiče kompleksa $\text{Cu}(\text{II})$, koji često gradi tetra-, penta- i heksakoordinovane komplekse, sa sva tri liganda izolovano je više tetrakoordinovanih kvadratno-planarnih i pentakoordinovanih kvadratno-piramidalnih kompleksa. Samo sa PLSC ligandom izolovani su i okarakterisani kompleksi i to po jedan monomerni $[\text{Cu}(\text{PLSC})\text{MeOH}(\text{NO}_3)_2]$ i dimerni kompleks $[\text{Cu}(\mu\text{-PLSC})\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]_2$. U pogledu stehiometrije $\text{Cu-H}_2\text{L}$ zajedničko za sve

komplekse bakra je to da predstavljaju mono(ligand) komplekse. Otežano dobijanje bis(tridentatnih) bakar(II) kompleksa posledica je za Cu(II) karakterističnog Jahn-Teller-ovog efekta (24,25), koji onemogućuje da se dva ravnopravna tridentatna liganda nađu u neravnopravnim položajima.

Zbog stehiometrijskih i elektronskih osobina VO_2^+ grupe sva tri liganda sa VO_2^+ jonom grade mono(ligand) komplekse kvadratno-piramidalne strukture, sa tridentatnim ONX atomima i jednim oksido ligandom u bazalnoj ravni i drugim oksido ligandom u apikalnom položaju.

Navedene zajedničke karakteristike liganada i njihovih kompleksa mogu se, bez obzira što za koordinaciju koriste različite donorske atome, objasniti prirodom molekula liganada, koja je ostala dovoljno bliska pri prelazu od PLSC na PLTSC, odnosno PLITSC. S druge strane, primećene razlike u pojedinim slučajevima su nesumnjivo posledica različitih setova ligatorskih atoma.

3.2. EKSPERIMENTALNI DEO

3.2.1. SINTEZE LIGANADA I KOMPLEKSA

3.2.1.1. Sinteze liganada

PLSC·2H₂O. U 15 cm³ tople H₂O rastvori se 3,10 g (15 mmol) PL·HCl i tome doda topla suspenzija 1,60 g (15 mmol) SC·HCl u 15 cm³ H₂O. Dobijenom rastvoru u porcijama se doda rastvor 4,5 g (25 mmol) Na₂CO₃·10H₂O u 15 cm³ H₂O. Posle 5 sati dobijeni žuti mikrokristalni talog se profiltrira i opere sa H₂O. Prinos: 3,48 g (93 %). Monokristali ovog liganada pogodni za RTG analizu nije bilo moguće dobiti prekrizacijom iz uobičajenih rastvarača, već su neočekivano dobijeni u reakciji vodenog rastvora CuSO₄·5H₂O i liganada, pri kojoj, osim ranije poznatog kompleksa [Cu(PLSC)(H₂O)₂]SO₄·2H₂O (3), nastaju kao primese i monokristali liganada.

PLSC·HNO₃. Toploj suspenziji 0,050 g (0,2 mmol) PLSC·2H₂O i 10 cm³ H₂O doda se 1 kap cc HNO₃. Bistar rastvor se ostavi na sobnoj temperature iz kojeg su nakon 10-ak dana profiltrirani žuti prizmatični monokristali, koji su oprani sa H₂O. Prinos: 0,050 g (91 %).

PLSC·HNCS. Refluksovanjem (5 sati na 90 °C) smeše 0,26 g (0,5 mmol) kompleksa K₃[Cr(NCS)₆] i 0,26 g (1 mmol) liganada PLSC·2H₂O prelivene sa 15 cm³ EtOH dobija se mrko-crveni rastvor. Posle 5 dana stajanja na sobnoj temperaturi iz rastvora su profiltrirane žute pločice monokristala liganada sa primesama mrko-crvenih kristala kompleksa K[Cr(PLSC-H)(NCS)₃]·EtOH. Žuti kristali liganada su mehanički izdvojeni.

PLTSC·3H₂O. Smeša 2,03 g (10 mmol) PL·HCl, 0,91 g (10 mmol) TSC i 0,70 g (10 mmol) LiOAc se prelije sa 20 cm³ MeOH i refluksuje 45 minuta. Vrlo brzo se izdvaja žuti talog liganada koji se na toplo procedi i opere sa MeOH. Prinos: 2,40 g (81 %).

PLTSC·HCl·2H₂O. Zagrejanj suspenziji 0,27 g (3 mmol) TSC u 8 cm³ H₂O se doda topao rastvor 0,60 g (3 mmol) PL·HCl u 2 cm³ H₂O. Posle 3 sata rastvor je profiltriran i dobijeni filtrat ostavljen da kristališe. Nakon 24 sata profiltrirani su i oprani sa H₂O i osušeni na vakuumu žuti štapićasti monokristali liganda. Prinos: 0,67 g (77 %).

PLITSC·H₂O. Smeša 2,0 g (10 mmol) PL·HCl i 2,30 g (10 mmol) SMeTSC·HI se prelije sa 20 cm³ H₂O i zagreva do potpunog rastvaranja reaktanata. Toplom rastvoru se doda 3,0 g (10 mmol) Na₂CO₃·10H₂O prethodno rastvorenog u 20 cm³ H₂O. Vrlo brzo dolazi do taloženja blede žutih vlaknastih kristala liganada koji se posle 5 sati profiltriraju i operu sa H₂O i EtOH. Prinos: 2,36 g (94 %).

3.2.1.2. Sinteze kompleksa

3.2.1.2.1. Kompleksi sa PLSC

[Cu(PLSC)(MeOH)(NO₃)₂]. Smeša 0,13 g (0,5 mmol) PLSC·2H₂O i 0,12 g (0,5 mmol) Cu(NO₃)₂·3H₂O se rastvori u 10 cm³ MeOH uz zagrevanje. Posle dva dana dolazi do pojave zelenih monokristala koji su profiltrirani i isprani EtOH. Prinos: 0,09 g (41 %).

[Co(PLSC-H)(NH₃)₃]Cl₂·H₂O. Smeša 0,13 g (0,5 mmol) PLSC·2H₂O i 0,12 g (0,5 mmol) CoCl₂·6H₂O se uz zagrevanje rastvori u 10 cm³ MeOH do potpunog rastvaranja liganda i doda 1 cm³ NH₃ (aq). Bistar rastvor se ostavi da kristališe i posle dva dana su izolovani, oprani sa MeOH i osušeni mrki kristali. Prinos: 0,15 g (71 %).

[Co(NH₃)₆]Cl₃·0,5PLSC. Nakon 4,5 sati refleksa na 90 °C smeše 0,13 g (0,5 mmol) [Co(NH₃)₆]Cl₃ i 0,13 g (0,5 mmol) PLSC·2H₂O u 15 cm³ EtOH rastvor je ohlađen i profiltrirani su i oprani sa EtOH blede-narandžasti kristali, koji su veoma brzo istaloženi. Prinos: 0,16 g (42 %).

[Cr(PLSC)(PLSC-H)](NO₃)₂·H₂O. Rastvori se uz zagrevanje 0,10 g (0,25 mmol) Cr(NO₃)₃·9H₂O u 10 cm³ EtOH i tome doda topla suspenzija 0,13 g (0,5 mmol) PLSC·2H₂O u 10 cm³ EtOH i zagreva do rastvaranja liganda. Dobijeni rastvor se po potrebi profiltrira i ostavi na sobnoj temperaturi 24 sata. Nastali sitni mrko-crveni kristali se profiltriraju, operu EtOH i osuše na vakuumu. Prinos: 0,06 g (37 %).

K[Cr(PLSC-H)(NCS)₃]·EtOH. Smeša 0,13 g (0,5 mmol) PLSC·2H₂O i 0,25 g (0,5 mmol) K₃[Cr(NCS)₆]·4H₂O se prelije sa 10 cm³ EtOH i refluktuje 5 sati na 90 °C. Dobijeni mrko-crveni rastvor se ostavi na sobnoj temperaturi. Posle pet dana su profiltrirane i oprane sa EtOH mrko-crvene pločice monokristala. Prinos: 0,16 g (59 %).

[Cr(PLSC-H)(NCS)₂(NH₃)]·2H₂O. Smeša 0,26 g (1 mmol) PLSC·2H₂O i 0,15 g (1 mmol) kompleksa NH₄[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·H₂O se prelije sa 20 cm³ MeOH i refluktuje 4,5 sati na 80 °C. Nakon 48 h iz mrko-crvenog rastvora profiltrira se mrko-crveni mikrokristalni proizvod i opera sa MeOH. Prinos: 0,30 g (68 %). Monokristali ovog kompleksa dobijeni su prekrizacijom iz toplog MeOH.

Zn(PLSC)Cl₂. Toploj suspenziji 0,13 g (0,5 mmol) PLSC·2H₂O u 10 cm³ EtOH se doda 0,07 g (0,5 mmol) ZnCl₂ i zagreva do potpunog rastvaranja reaktanata. Bistar žuti rastvor se ostavi 48 sati nakon čega se izdvojeni žuto obojeni mikro kristali profiltriraju i operu sa EtOH. Prinos: 0,15 g (83 %).

3.2.1.2.2. Kompleksi sa PLTSC

[Cu(PLTSC)(H₂O)₂]SO₄·H₂O. Zagrejati 0,15 g (0,5 mmol) PLTSC·3H₂O u 10 cm³ H₂O i tome dodati 0,12 g (0,5 mmol) CuSO₄·5H₂O. Nastaviti sa zagrevanjem do potpunog rastvaranja liganda. Iz dobijenog zelenog rastvora vrlo brzo kristališu zeleni vlaknasti kristali koji su oprani EtOH i H₂O. Prinos: 0,15 g (65 %).

$\text{Cu}_2(\text{PLTSC-H})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zeleni vlaknasti kristali $[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, čija je procedura dobijanja prethodno opisana, zagrevanjem u H_2O prelaze u mrke, takođe vlaknaste kristale $\text{Cu}_2(\text{PLTSC-H})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 0,08 g (0,25 mmol) $\text{PLTSC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rastvoreno je u 20 cm^3 toplog MeOH uz dodatak par kapi ccH_2SO_4 . Ovom rastvoru se doda 0,06 g (0,25 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ koji je prethodno rastvoren u 5 cm^3 MeOH. Dobijena smeša je blago zagrevana i ostavljena na sobnoj temperaturi. Nakon dva dana iz zelenog rastvora profiltrirani su zeleni pločasti monokristali i oprani sa MeOH i Et_2O . Prinos: 0,08 g (33 %).

$[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Matični rastvor iz kojeg su prethodno profiltrirani kristali $[\text{Cu}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ je ostavljen 50 sati, nakon čega su profiltrirani zeleni monokristali.

$[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$. Toploj suspenziji 0,15 g (0,5 mmol) $\text{PLTSC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 0,12 g (0,5 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 10 cm^3 MeOH se doda 1 cm^3 NH_3 (aq) i nastavi sa zagrevanjem. Dobijeni mrki rastvor se ostavi na sobnoj temperaturi i posle dva dana izdvojeni mrki monokristali se profiltriraju, operu sa MeOH i osuše. Prinos: 0,11 g (58 %).

$[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$. Smeša 0,15 g (0,5 mmol) $\text{PLTSC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 0,15 g (0,5 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se uz zagrevanje rastvori u 10 cm^3 MeOH i doda 1 cm^3 NH_3 (aq). Suspenzija se zagreva do potpunog rastvaranja liganda i bistar rastvor ostaviti da kristališe. Posle dva dana, mrki monokristali se profiltriraju, operu sa MeOH i osuše. Prinos: 0,14 g (67 %).

$[\text{Co}(\text{PLTSC-H})(\text{PLTSC-2H})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Toplom rastvoru 0,145 g (0,5 mmol) liganda i 0,060 g (1mmol) KOH doda se rastvor 0,075 g (0,25 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 5 cm^3 H_2O i dobijeni rastvor zagreva. Ubrzo dolazi do izdvajanja mrko crvenih monokristala koji se nakon hlađenja rastvora profiltriraju i operu H_2O i acetonom. Prinos: 0,064 g (42 %).

K[Co(PLTSC-2H)₂]₂·4H₂O. Toplom rastvoru smeše 0,145 g (0,5 mmol) liganda i 0,085 g (1,5 mmol) KOH u 10 cm³ H₂O se doda 0,150 g (0,5 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O i dobijeni mrki rastvor zagreva 5 min. Posle 9 dana profiltriraju se crni svetlucavi sitni kristali koji se operu H₂O i acetonom. Prinos: 0,100 g (63 %).

[Ni(PLTSC-H)Py]Cl·MeOH. Smeša 0,060 g (0,2 mmol) PLTSC·3H₂O i 0,060 g (0,25 mmol) NiCl₂·6H₂O se prelije sa 15 cm³ MeOH i zagreva do potpunog rastvaranja reaktanata. Dobijenom toplom zelenom rastvoru se doda 5 kapi piridina pri čemu rastvor dobije crvenu boju. Posle 3 dana crveni kristali su profiltrirani i oprani sa MeOH. Prinos: 0,075 g (83 %).

Ni(PLTSC)Cl₂·3H₂O. U 10 cm³ EtOH rastvori se 0,30 g (1 mmol) liganda PLTSC·3H₂O i tome doda 0,24 g (1 mmol) NiCl₂·6H₂O. Dobijeni mrki rastvor se ostavi na sobnoj temperaturi 3 dana. Smeđi kristali se profiltriraju i operu sa EtOH. Prinos: 0,14 g (33 %).

[Fe(PLTSC)(H₂O)Cl₂]Cl. Smeša 0,080 g (0,25 mmol) PLTSC·HCl·2H₂O i 0,100 g (0,37 mmol) FeCl₃·6H₂O se prelije sa 5 cm³ EtOH i zagreva dok se reaktanti ne rastvore. Posle 50 h izdvojeni mrko-crveni monokristali se profiltriraju, operu sa EtOH i osuše na vakuumu. Prinos: 0,065 g (61 %).

[Cr(PLTSC)(NCS)₃]₂·2H₂O. Smeša 0,15 g (0,5 mmol) PLTSC·3H₂O i 0,25 g (0,5 mmol) K₃[Cr(NCS)₆]·4H₂O se prelije sa 10 cm³ EtOH i refluktuje 4 sata na 85 °C. Mrko-crveni rastvor se profiltrira na toplo i ostavi da kristališe. Nakon sedam dana su izolovani, oprani sa EtOH i osušeni na vakuumu tamno-crveni štapićasti monokristali kompleksa. Prinos: 0,11 g (42 %).

[Cr(PLTSC)(PLTSC-H)](NO₃)₂·2H₂O. Četvoročasovnim refluksom na 80 °C smeše 0,10 g (0,25 mmol) Cr(NO₃)₃·9H₂O i 0,15 g (0,5 mmol) PLTSC·3H₂O u 20 cm³ EtOH dobijen je mrko-crveni rastvor iz koga su nakon 24 sata profiltrirani mrki kristali i oprani sa EtOH. Prinos: 0,13 g (37 %).

[Cr(PLTSC)₂](NO₃)₃ Nekoliko monokristala ovog kompleksa onečišćenih sa ligandom je dobijeno iz matičnog rastvora prethodnog kompleksa.

Zn(PLTSC)I₂·2H₂O. Smeša 0,10 g (0,3 mmol) PLTSC·3H₂O i 0,14 g (0,4 mmol) ZnI₂ se prelije sa 5 cm³ MeOH na sobnoj temperaturi i ostavi 24 sata. Dobijeni žuti kristali se profiltriraju, operu sa MeOH. Prinos: 0,06 g (30 %).

Zn(PLTSC-H)(acac)·2H₂O. Nakon 5 sati refluksa smeše 0,15 g (0,5 mmol) Zn(acac)₂ i 0,15 g (0,5 mmol) PLTSC·3H₂O u 10 cm³ EtOH na 70 °C, profiltrirani su žuti kristali koji su oprani EtOH. Prinos: 0,15 g (44 %).

Cd(PLTSC-2H)·H₂O. U 5 cm³ DMF zagrejati 0,15 g (0,5 mmol) liganda PLTSC·3H₂O i ovaj rastvor pomešati sa toplim MeOH rastvorom 0,13 g (0,5 mmol) Cd(OAc)₂·2H₂O u 5 cm³ MeOH. Izdvojen žuti mikrokristalni talog se procedi na toplo i opere sa MeOH i Me₂CO. Prinos: 0,15 g (79 %).

3.2.1.2.3. Kompleksi sa PLITSC

[Cu(PLITSC)H₂O]SO₄. Toploj suspenziji 0,14 g (0,5 mmol) liganda PLITSC·H₂O u 10 cm³ MeOH dodati jednu kap cH₂SO₄ i nastaviti sa zagrevanjem žutog rastvora kome se doda 0,12 g (0,5 mmol) CuSO₄·5H₂O prethodno rastvorenog u 8 cm³ MeOH na sobnoj temperaturi. Zeleno obojeni rastvor ostaviti da kristališe i posle 24 sata homogene tanke zelene kristale profiltrirati i oprati sa MeOH. Prinos: 0,16 g (73 %).

[Cu(PLITSC)Br(MeOH)]Br. Toplom rastvoru 0,14 g (0,5 mmol) PLITSC·H₂O u 10 cm³ MeOH se doda prethodno zagrevana suspenzija 0,15 g (0,7 mmol) CuBr₂ u 5 cm³ MeOH. Nastali zeleni rastvor se ostavi na sobnoj temperaturi oko 50 sati nakon čega dolazi do izdvajanja zelenih monokristala koji se profiltriraju i na vakuumu operu sa MeOH. Prinos: 0,13 g (50 %).

[Cu(PLITSC-H)H₂O]Br·H₂O. Smeša 0,07 g (0,25 mmol) PLITSC·H₂O i 0,07 g (0,30 mmol) CuBr₂ se uz zagrevanje rastvori u 10 cm³ rastvora EtOH/H₂O (4:1). Dobijeni rastvor mrko-zelene boje se ostavi na sobnoj temperaturi i nakon dva dana izdvojeni zeleni monokristali se profiltriraju i operu sa EtOH i H₂O. Prinos: 0,03 g (27 %).

Co(PLITSC)Cl₂·2H₂O. Smeša 0,27 g (1 mmol) PLITSC·H₂O i 0,30 g (1 mmol) CoCl₂·6H₂O se prelije sa 10 cm³ EtOH i refluktuje 30 min. Na toplo istaloženi svetlomrki mikrokristalni proizvod se profiltrira i opere sa EtOH. Prinos: 0,20 g (46 %).

[Co(PLITSC)(PLITSC-H)]Cl₂·4H₂O. Rastvoriti uz zagrevanje 0,14 g (0,5 mmol) PLITSC·H₂O i 0,12 g (0,5 mmol) CoCl₂·6H₂O u 10 cm³ MeOH. Dobijen je mrko obojeni rastvor. Nakon pet dana istaložene crvene iglice se profiltriraju i osuše. Prinos: 0,11 g (60 %).

[Co(PLITSC)(PLITSC-H)]Br₂·4H₂O. Toploj suspenziji 0,14 g (0,5 mmol) PLITSC·H₂O u 10 cm³ MeOH dodati 0,11 g (0,5 mmol) CoBr₂ i nastaviti sa zagrevanjem do potpunog rastvaranja reaktanata. Posle dva dana dobijene tamno-crvene kristale profiltrirati i oprati sa MeOH. Prinos: 0,15 g (73 %).

[Co(PLITSC)(PLITSC-H)](NO₃)₂. Rastvoriti uz zagrevanje 0,14 g (0,5 mmol) liganda PLITSC·H₂O i 0,15 g (0,5 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O u 10 cm³ EtOH. Posle 4 dana iz mrko-crvenog rastvora profiltrirane su i oprane EtOH tanke crvene iglice kristala. Prinos: 0,11 g (62 %).

[Co(PLITSC-2H)(NH₃)₃]Cl·2MeOH. U 10 cm³ MeOH zagreje se 0,14 g (0,5 mmol) PLITSC·H₂O i nepotpuno rastvorenom ligandu doda se 0,12 g (0,5 mmol) CoCl₂·6H₂O pri čemu dolazi do rastvaranja liganda. Toplom rastvoru se doda 1 cm³ NH₃ (aq). Izdvojeni mrko-crveni prizmatični monokristali se profiltriraju i operu sa MeOH. Prinos: 0,12 g (50 %).

[Co(PLITSC-2H)(NH₃)₃]NO₃. U 10 cm³ MeOH rastvoreno je 0,15 g (0,5 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O sa 0,14 g (0,5 mmol) liganda PLITSC·H₂O. Ovom rastvoru se doda 1 cm³ NH₃ (aq). Mrko-crveni rastvor se ostavi na sobnoj temperaturi 24 sata. Matirane mrko-crvene pločice među kojima ima i monokristala se profiltriraju i operu sa MeOH. Prinos: 0,17 g (77 %).

[Co(PLITSC-H)(PLITSC-2H)]·2H₂O. Na sobnoj temperaturi smeša 0,14 g (0,5 mmol) liganda PLITSC·H₂O i 0,06 g (0,25 mmol) CoCl₂·6H₂O se prelije sa 8 cm³ MeOH i ovome se doda 0,056 g (1 mmol) KOH. Dobijeni mrki rastvor se nakon 24 sata profiltrira radi odvajanja istaloženog KCl i profiltrirani rastvor se ostavi na sobnoj temperaturi. S obzirom da dužim stajanjem i uparavanjem na malu zapreminu nije došlo do kristalizacije, rastvoru je dodat EtOH do prvobitne zapremine i 0,1 g (1,25 mmol) NH₄NCS nakon čega je rastvor zagrejan. Posle 4 dana su izolovani mrki monokristali koji su oprani sa EtOH. Prinos: 0,05 g (33 %).

Ni(PLITSC-2H)·H₂O. 0,14 g (0,5 mmol) liganda PLITSC·H₂O se uz zagrevanje rastvori u 4 cm³ DMF. Ovom rastvoru se doda 0,12 g (0,5 mmol) Ni(OAc)₂·4H₂O prethodno rastvorenog u 4 cm³ DMF i zagreva. Dobijeni crveni rastvor se ostavi na sobnoj temperaturi dva dana nakon čega se izdvojeni crveno-narandžasti sitni kristali profiltriraju i operu sa EtOH. Prinos: 0,13 g (38 %).

Zn(PLITSC)Cl₂. Toploj suspenziji 0,14 g (0,5 mmol) PLITSC·H₂O u 10 cm³ EtOH se doda 0,07 g (0,5 mmol) ZnCl₂ i zagreva do potpunog rastvaranja reaktanata. Nakon dva dana dolazi do izdvajanja žutih kristala koji se profiltriraju i operu sa EtOH. Prinos: 0,04 g (20 %).

Cd(PLITSC)Cl₂·3H₂O. Toploj suspenziji 0,14 g (0,5 mmol) liganda PLITSC·H₂O u EtOH se doda topla suspenzija rastvoran 0,10 g (0,5 mmol) CdCl₂·2H₂O u 5 cm³ EtOH. Nakon spajanja rastvora i daljim zagrevanjem nastaje žuti monokristalni talog, koji se nakon hlađenja do sobne temperature profiltrira i opere sa MeOH. Prinos: 0,17 g (74 %).

LITERATURA

1. V.M. Leovac, V.S. Jevtović, L.J.S. Jovanović, G.A. Bogdanović, *J. Serb. Chem. Soc.* **70** (2005) 393.
2. J.S. Casas, M.D. Couce, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* **256** (2012) 3036.
3. V.S. Jevtović, *Sinteza, struktura i antibakterijska aktivnost kompleksa Cu(II) i Fe(III) sa semi-, tiosemi- i izotiosemikarbazonom piridoksala*, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2002.
4. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7** (1971) 81.
5. M. Ferrari Belicchi, G. Fava Gasparri, E. Leporati, C. Pelizzi, P. Tarasconi, G. Tosi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 2455.
6. M. Mohan, P.H. Madhuranath, A. Kumar, M. Kumar, N.K. Jha, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 96.
7. T.S. Wang, *Appl. Spectrosc.* **22** (1968) 167.
8. V.M. Kolb, J.W. Stupar, T.E. Janota, W.L. Duax, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 2341.
9. M. Belicchi Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, P.P. Dall'Aglio, S. Pinelli, A Bergamo, G. Sava, *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 301.
10. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2009.
11. J.S. Casas, M.S. Garcia Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* **209** (2000) 197.
12. G. Di Maio, S. Li, G. Portalone, *Acta Cryst.* **C50** (1994) 635.
13. G. Di Maio, S. Li, G. Portalone, *Acta Cryst.*, **C50** (1994) 635.
14. G.E. Bacon, J.S. Plant, *Acta Cryst.* **36** (1980) 1130.
15. V.Kh. Sabirov, A.S. Batsanov, Yu.T. Struchkov, M.A. Azizov, A.A. Shabilov, A.S. Pulatov, *Koord. Khim.* **10** (1984) 275.
16. T.S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 977.
17. M.J.M. Campbell, *Coord. Chem. Rev.* **15** (1975) 279.

18. V.M. Leovac, V.I. Česljević V. *Koordinaciona hemija izotiosemikarbazida i njegovih derivata*, Monografija, PMF, Novi Sad, 2002.
19. P. P.-Dubois, P. Souza, J.R. Masaguer, *Transition Met. Chem.* **12** (1987) 200.
20. V.M. Leovac, M.D. Joksović, V. Divjaković, Lj.S. Jovanović, Ž. Šaranović, A. Pevec, *J. Inorg. Biochem.* **101** (2007) 1094.
21. V. Vrdoljak, J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 4059.
22. P. Kalaiyani, R. Prabhakaran, E. Ramachandran, F. Dallemer, G. Paramaguru, R. Renganathan, P. Poornima, V. Vijaya Padma, K. Natarajan, *Dalton Trans.* **41** (2012) 2486.
23. Yu.N. Kukushkin, *Khimiya koordinatsionnykh soedinerii*, Vyshaya shkola, Moskva, 1985.
24. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1988.
25. B.J. Hathaway, *Copper*, in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Eds. G. Wilkinson, R.D. Gillard, J. McClevery). Pergamon Press, Oxford, 1987, vol. 3, ch. 53.
26. D. Vidović, A. Radulović, V. Jevtović, *Polyhedron* **30** (2011) 16.
27. S.N. Pandeya, J.R. Dimmock, *Pharmazie* **48** (1993) 659.
28. M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri Fava, C. Pelizzi, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta* **269** (1998) 297.
29. M.B. Ferarri, G.G. Fava, G. Pelosi, M.C. R.-Arguelles, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 3035.
30. M. Belicchi Ferrari, G. Gasparri Fava, M. Lanfranchi, C. Pelizzi, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 1951.
31. V.M. Leovac, Lj.S. Jovanović, V. Divjaković, A. Pevec, I. Leban, T. Armbruster, *Polyhedron* **26** (2007) 49.
32. Ž.K. Jaćimović, V.M. Leovac, G. Giester, Z.D. Tomić, K. Mészáros Szécsényi, *J. Therm. Anal. Cal.* **90** (2007) 549.

33. M. Cindrić, M. Rubčić, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 505.
34. R. Takjoo, A. Akbari, M. Ahmadi, H.A. Rudbari, G. Bruno, *Polyhedron* **55** (2013) 225.
35. R. Grobelny, M. Melnik, J. Mrozinski, „*Cobalt Coordination Compounds: Classification and Analysis of Crystallographic and Structural Data*”, Dolnoslaskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław, 1996.
36. A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349.
37. V. Jevtović, D. Vidović, *J. Chem. Crystallogr.* **40** (2010) 794.
38. V. M. Leovac, V. Divjaković, M. D. Joksović, Lj. S. Jovanović, Lj. S. Vojinović-Ješić, V.I. Češljević, M. Mlinar, *J. Serb. Chem. Soc.* **75** (2010) 1063.
39. V. M. Leovac, V. S. Jevtović, G. A. Bogdanović, *Acta Cryst.* **C58** (2002) 514.
40. Z. Afrasiabi, E. Sinn, W. Lin, Y. Ma, C. Campana, S. Padhye, *J. Inorg. Biochem.* **9** (2005) 1526.
41. V.M. Leovac, S. Marković, V. Divjaković, K. Mészáros Szécsényi, M.D. Joksović, I. Leban, *Acta. Chim. Slov.* **55** (2008) 850.
42. Ova doktorska disertacija.
43. Gy. Argay, A. Kalman, B. Ribar, V.M. Leovac, A.F. Petrović, *Monatsh. Chem.* **114** (1983) 1205.
44. A. Forni, J. Gradinaru, *Acta Cryst.* **B58** (2002) 900.
45. A. Forni, J. Gradinaru, *Acta Cryst.* **C58** (2002) 0342.
46. M.V. Rodić, V.M. Leovac, Lj.S. Jovanović, Lj.S. Vojinović Ješić, V. Divjaković, V.I. Češljević, *Polyhedron* **46** (2012) 124.
47. D. Pantić, *Sinteza i strukture kobalt(II) kompleksa sa piridoksal-semikarbazonom*, Master rad, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2011.
48. S. Floquet, M. Carmen Munoz, R. Guillot, E. Riviere, G. Blain, J.-Antonio Real, M.-Laure Boillot, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 56.
49. V. Jevtović, D. Cvetković, D. Vidović, *J. Iran. Chem. Soc.* **8** (2011) 727.

4. ANALIZE I METODE MERENJA

Za elementalnu analizu, kao i fizička merenja korišćeni su ligandi i kompleksi osušeni na vazduhu.

4.1. ELEMENTALNA ANALIZA

Sadržaj ugljenika, vodonika i azota određivan je standardnim mikrometodama u Odeljenju za mikroanalizu Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

4.2. FIZIČKA MERENJA

Infracrveni spektri su snimani na FT-IR (Thermo Nicolet-Nexus G70) spektrofotometru primenom KBr tehnike u opsegu od 4000-400 cm^{-1} .

Molarna provodljivost sveže pripremljenih rastvora ($c=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) merena je na konduktometru Jenway 4010.

Termogravimetrijska merenja su vršena na SDT-Q600 TGA/DSC uređaju, sa brzinom zagrevanja od 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ u struji vazduha i azota (protok od 100 cm^3/min). Za analizu je upotrebljen lončić od korunda, a količina uzorka je bila oko 2 mg.

Rentgeno-strukturna analiza je rađena na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu.

4.3. ANTIKANCEROGENA ISPITIVANJA

Toksičnost odabranih kompleksa na ćelijskoj kulturi BHK21/C13 (*Baby Hamster Kidney*) je ispitana u Zavodu za antirabičnu zaštitu „Pasterov zavod”, Nacionalna referentna laboratorija za besnilo u Novom Sadu, a ispitivanje toksičnosti kompleksa na humanim ćelijskim kulturama MCF7 i MDA MB 231 karcinoma dojke je urađeno na Departmanu za biologiju i ekologiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu.

5. IZVOD

U ovoj doktorskoj disertaciji opisane su sinteze i neke fizičko-hemijske karakteristike 34 nova kompleksa (i 2 kompleksa dobijena novim postupcima) bakra, kobalta, nikla, gvožđa, hroma, cinka i kadmijuma sa ligandima PLSC, PLTSC i PLITSC. Rentgeno-strukturnom analizom je okarakterisano 12 kompleksa, a nekima je ispitana i citotoksičnost prema odabranim ćelijskim kulturama.

Zajedničko za sva tri liganda je da se obično koordinuju tridentatno i to preko atoma kiseonika fenolne OH-grupe i azometinskog atoma azota, dok je treći ligator u slučaju PLSC atom kiseonika amidne grupe, a u slučaju PLTSC i PLITSC atom sumpora, odnosno azota tioamidne, odnosno izotioamidne grupe, gradeći na taj način jedan šestočlani (piridoksilidenski) i jedan petočlani (semi-/tiosemi-/izotiosemikarbazidni) metalocikl. U slučaju PLTSC nađen je i ređi, tetradentatni način koordinacije, tj. učešće u koordinaciji i atoma kiseonika hidroksimetil grupe u ulozi mosta. Pored toga, sva tri liganada se mogu koordinovati u neutralnom, mono- i dianjonskom obliku, što predstavlja njihovu zajedničku karakteristiku. Ligandi pokazuju iste karakteristike i po pitanju geometrijske strukture njihovih kompleksa, što se objašnjava stehiometrijskim zahtevima jona metala s jedne strane, i tridentatnosti i planarnosti sva tri liganda, s druge strane.

U ovom radu, po prvi put su dobijeni monokristali neutralnog liganda PLSC·2H₂O, čija je struktura određena rentgeno-strukturnom analizom. Osim neutralne forme ovog liganda, dobijene su, takođe u obliku monokristala i njegove protonovane forme i to: PLSC·HNO₃ i PLSC·HNCS. Pored toga, dobijena je i protonovana forma ranije poznatog liganda PLTSC·HCl·2H₂O ali po prvi put u vidu monokristala pogodnih za rentgeno-strukturnu analizu.

Sa PLSC dobijeno je 6 novih kompleksnih jedinjenja (od kojih su 2 u obliku monokristala pogodnih za rentgeno-strukturnu analizu), i to: $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Co}(\text{PLSC-H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{PLSC})(\text{PLSC-H})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_3] \cdot \text{EtOH}$, $[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{PLSC})\text{Cl}_2$.

Rentgeno-strukturnom analizom kompleksa bakra utvrđeno je da isti ima deformisano oktaedarsko okruženje metalnog jona koje je realizovano tridentatnom ONO koordinacijom helatnog liganda i molekula metanola u ekvatorijalnoj ravni, kao i koordinacijom dve nitratne grupe u aksijalnim položajima, dok je ammin kompleksu kobalta pripisana *mer*-oktaedarska konfiguracija. Po prvi put, sa hromom su sintetisani kako mono-, tako i bis(ligand) kompleksi kojima je pripisana oktaedarska struktura, koja je u slučaju anjonskog kompleksa potvrđena rentgeno-strukturnom analizom. Sa ovim ligandom dobijen je i prvi kompleks cinka(II) formule $\text{Zn}(\text{PLSC})\text{Cl}_2$ kod kojeg najverovatnije u koordinaciji, osim helatnog liganda, učestvuje bar jedan Cl^- jon.

Sa PLTSC sintetisano je 15 novih kompleksa u kojima se ovaj tridentatni ONS ligand koordinuje u neutralnoj, monoanjonskoj i dianjonskoj formi. Dobijeni su kako mono-, tako i bis(ligand) kompleksi, i tri dimerna kompleksa od kojih su kompleksi sa hromom i kadmijumom ujedno i prvi sintetisani kompleksi sa PLTSC. Rentgeno-strukturnom analizom je okarakterisano 7 kompleksa.

Sa bakrom(II) sintetisani su $\text{Cu}_2(\text{PLTSC-H})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\mu\text{-PLTSC})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2,6$) dinuklearni kompleksi. Kvadratno-piramidalna struktura ovih kompleksa je potvrđena rentgeno-strukturnom analizom u kojima tri donorna ONS atoma PLTSC i atom kiseonika molekula H_2O zauzimaju ekvatorijalnu ravan, dok se atom kiseonika hidroksimetil grupe drugog molekula nalazi u vrhu piramide. Na taj način, ova analiza je pokazala da oba neutralna molekula PLTSC u koordinaciji, osim uobičajnog tridentatnog ONS seta donorskih atoma, koriste i atom kiseonika hidroksimetil grupe u ulozi mosta. Na osnovu IR spektra (multipletni karakter $\nu(\text{SO}_4)$ vibracija) i teže rastvorljivosti

kompleksa $\text{Cu}_2(\text{PLTSC-H})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pretpostavljeno je da i ovaj kompleks ima dimernu strukturu. Sa kobaltom(III) su dobijeni kako mono(PLTSC) ligand mešoviti dikatjonski kompleksi opšte formule $[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, NO_3), tako i neutralni $[\text{Co}(\text{PLTSC-H})(\text{PLTSC-2H})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ i monoanjonski $\text{K}[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis(ligand) kompleksi. Svim izolovanim kompleksima je pripisana za Co(III) uobičajna oktaedarska koordinacija, koja je u slučaju kompleksa $[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$ dokazana i rentgeno-strukturnom analizom. Sa niklom(II) sintetisani su mono(ligand) kompleksi u kojima je ligand kompleksiran kao monoanjon, odnosno neutralni molekul, $[\text{Ni}(\text{PLTSC-H})\text{Py}]\text{Cl} \cdot \text{MeOH}$ i $\text{Ni}(\text{PLTSC})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Rentgeno-strukturnom analizom piridinskog kompleksa utvrđena je njegoa kvadratno-planarna struktura. Takođe, sa ovim ligandom sintetisan je i jedan mono(ligand) kompleks Fe(III) formule $[\text{Fe}(\text{PLTSC})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ čije oktaedarsko okruženje metalnog jona, pored tridentatnog ONS liganda, čine i dva atoma hlora u *cis*-položaju i atom kiseonika vode, što je dokazano rentgeno-strukturnom analizom. Sa hromom su dobijeni jedan mešoviti neutralni kompleks, $[\text{Cr}(\text{PLTSC})(\text{NCS})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jedan bis(ligand) kompleks formule $[\text{Cr}(\text{PLTSC})(\text{PLTSC-H})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rentgenska strukturna analiza oba kompleksa je pokazala za Cr(III) uobičajenu oktaedarsku strukturu. Sa Zn(II) su sintetisana dva kompleksa formula $\text{Zn}(\text{PLTSC})\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{PLTSC-H})(\text{acac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. S obzirom da je četiri najmanji koordinacioni broj cinka, pretpostavljeno je da u kompleksu sa neutralnom formom liganda u koordinaciji, osim tridentatnog liganda, učestvuje i najmanje jedan jodidni jon, odnosno molekul H_2O , dok je kompleksu sa monoanjonskom formom liganda, s obzirom na tridentatnost PLTSC i bidentatnost acetilacetonato liganda, pripisana najmanje pentakoordinaciona struktura. Na kraju, sa PLTSC sintetisan je i za sada jedini poznat kompleks kadmijuma, $\text{Cd}(\text{PLTSC-2H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Sa PLITSC je dobijeno 13 novih kompleksnih jedinjenja, od kojih je 3 rentgeno-strukturno okarakterisano.

Sintetisani su mono(ligand) kompleksi bakra(II) formula $[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{Br}(\text{MeOH})]\text{Br}$ i $[\text{Cu}(\text{PLITSC}-\text{H})\text{H}_2\text{O}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Rentgeno-strukturnom analizom je potvrđen uticaj deprotonacije liganda na geometrijsku strukturu kompleksa. Naime, $[\text{Cu}(\text{PLITSC}-\text{H})\text{H}_2\text{O}]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ koji sadrži deprotonovani PLITSC ima kvadratno-planarnu strukturu sa koordinovanim molekulom vode na četvrtom koordinacionom mestu, dok kompleks $[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{Br}(\text{MeOH})]\text{Br}$ ima kvadratno-piramidalnu strukturu pri čemu četvrto koordinaciono mesto zauzima molekul metanola, a atom broma se koordinuje u apikalnom položaju. Pored kompleksa bakra, sintetisano je i sedam kompleksa kobalta sa ovim ligandom, i to jedan Co(II) mono(ligand) kompleks formule $\text{Co}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, i šest Co(III) kompleksa od kojih su dva mono(ligand) kompleksi opšte formule $[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3$), a četiri bis(ligand) kompleksi formula $[\text{Co}(\text{PLITSC})(\text{PLITSC}-\text{H})]\text{X}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) i $[\text{Co}(\text{PLITSC}-\text{H})(\text{PLITSC}-2\text{H})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. S obzirom da je oktaedar najrasprostranjeniji koordinacioni poliedar kompleksa Co(II), pretpostavljeno je da se u koordinaciji kod $\text{Co}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksa, osim ONN neutralnog molekula PLITSC, nalazi i odgovarajući broj aqua- i/ili hlorido-liganda. Takođe, na osnovu tridentatnosti i planarnosti liganda, svim bis(ligand) i ligand mešovitim Co(III) kompleksima je pripisana oktaedarska *mer*-konfiguracija, koja je i potvrđena rentgeno-strukturnom analizom kompleksa $[\text{Co}(\text{PLITSC}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}\cdot 2\text{MeOH}$. Na kraju, sa PLITSC su sintetisani po jedan mono(ligand) kompleks Ni(II), Zn(II) i Cd(II) formula $\text{Ni}(\text{PLITSC}-2\text{H})\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2$ i $\text{Cd}(\text{PLITSC})\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Urađeno je ispitivanje termičkih karakteristika liganada $\text{PLTSC}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{PLITSC}\cdot\text{H}_2\text{O}$, kao i njihovih kompleksa sa Cu(II), i to 4 kompleksa sa PLTSC i 1 kompleks sa PLITSC ligandom.

Za ispitivanje toksičnosti kompleksa na ćelijskoj kulturi BHK21/C13 (*Baby Hamster Kidney*) odabrani su kompleksi Cu(II) sa PLTSC i kompleksi Co(III) sa PLITSC. Kompleksi Co(III) nisu pokazali toksično dejstvo, što znači da bi dalja

istraživanja trebalo usmeriti ka ispitivanju uticaja kompleksa Cu(II) na ove ćelijske kulture. Za ispitivanje toksičnosti kompleksa na humanim ćelijskim kulturama MCF7 i MDA MB 231 karcinoma dojke analizirani su kompleksi Cu(II) sa PLSC. Utvrđeno je da kompleksi nemaju izraženo dejstvo na ispitivane ćelijske kulture, a uočeno je i njihovo slabije inhibitorno dejstvo na ćelijsku proliferaciju.

SUMMARY

This Ph.D. thesis describes the synthesis and some physico-chemical characteristics of 34 complexes of some transition metals (copper, cobalt, zinc, nickel, iron, chromium and cadmium) with PLSC, PLTSC and PLITSC. Twelve compounds were characterized by X-ray diffraction method, and some were tested in respect of their biological activity.

Common feature for all three ligands is their tridentacy. Namely, out of seven potential donor atoms all three ligands use in coordination only three atoms, viz.: the hydrazine nitrogen and phenolic oxygen, the third donor atom in the case of PLSC being oxygen and in the case of PLTSC sulphur of the amide (i.e. thioamide) group, whereas in the case of PLITSC the third donor atom is the nitrogen of the isothioamide group. Further, all three ligands form with the metal atom a five-membered (semi-, thiosemi- and isothiosemicarbazide) and one six-membered (pyridoxal) metallocycle. Also, all three ligands can be coordinated either as neutral, monanionic or dianionic.

PLSC obtained with six new complex compounds in which this tridentate ligand is coordinated as monanionic or dianionic. One of them is a chromium bis(ligand) complex, while the remaining are mono(ligand) complexes.

X-ray structural analysis of $[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_2]$ showed that the complex has a distorted octahedral environment of the metal ion that is realized with tridentate coordination of the chelating ligand and molecule of methanol in the equatorial plane, as well as two nitrate groups in the axial positions. Complex $[\text{Co}(\text{PLSC-H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ has an *mer*-octahedral configuration. With a chromium were synthesized two mono(ligand) complexes formula $\text{K}[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_3]\cdot\text{EtOH}$ and $[\text{Cr}(\text{PLSC-H})(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and one bis(ligand) complex, $[\text{Cr}(\text{PLSC})(\text{PLSC-H})](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, which are also the first obtained

complexes of Cr(III) with PLSC. The complexes have an octahedral structure, which in the case of $K[Cr(PLSC-H)(NCS)_3] \cdot EtOH$ is confirmed by X-ray structure analysis, whereby the donor atoms of the ligand, together with the nitrogen atom of NCS are coordinated in the equatorial plane, while the remaining two isothiocyanate groups are in the axial positions. Also, with this ligand is obtained the first complex of zinc(II), $Zn(PLSC)Cl_2$ in which most likely in coordination, beside chelating ligand, feature at least one Cl-ion.

Fifteen new complexes of PLTSC with neutral, mono- and dianionic form of the ligand were obtained. The results are mono- and bis(ligand) complexes, as well as the three dimeric complexes. Complexes with chromium and cadmium are the first synthesized complexes of PLTSC.

With copper(II) were synthesized $Cu_2(PLTSC-H)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ and $[Cu(\mu-PLTSC)(H_2O)]_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n=2, 6$) binuclear complexes. A square-pyramidal structure of these complexes was confirmed by X-ray structural analysis, and it is realized through coordination of ONS tridentate PLTSC and oxygen atom of H_2O in the equatorial plane, while the hydroxymethyl oxygen atom of the other molecule is at the top of the pyramid. In this way, the analysis showed that both neutral molecules of PLTSC in the coordination, besides the usual tridentate ONS set of donor atoms, used a hydroxymethyl oxygen atom in the role of a bridge. Based on the difficult solubility of the complex $Cu_2(PLTSC-H)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ and its IR spectrum, it is assumed that this complex has a dimeric structure. With the cobalt(III) were obtained dicationic mono(ligand) complexes general formula $[Co(PLTSC-2H)(NH_3)_3]X$ ($X=Cl, NO_3$), as well as neutral $[Co(PLTSC-H)(PLTSC-2H)] \cdot 4,5H_2O$ and monoanionic $K[Co(PLTSC-2H)_2] \cdot 4H_2O$ bis(ligand) complexes. All the isolated complexes are attributed to Co(III) usual octahedral coordination, which in the case of the complex $[Co(PLTSC-2H)(NH_3)_3]NO_3$ is shown by X-ray analysis. Donor atoms of chelating ligand, and the N-atom of one molecule NH_3 are contained in the equatorial plane, whereas the N atoms of the two molecules NH_3 are in the axial positions. With nickel(II) were synthesized mono(ligand)

complexes in which the ligand is complexed as a neutral molecule or monoanionic, [Ni(PLTSC-H)Py]Cl MeOH and Ni(PLTSC)Cl₂·3H₂O. X-ray structural analysis of the pyridine complex showed a square-planar structure. Also, with this ligand was synthesized mono(ligand) complex of Fe(III) formula [Fe(PLTSC)(H₂O)Cl₂]Cl whose octahedral environment of the metal ion, in addition to the tridentate ligand ONS, is realized with two chlorine atoms in a *cis*-position and oxygen atom of H₂O, which is proven by X-ray structural analysis. With chromium are obtained one neutral mixed ligand complex, [Cr(PLTSC)(NCS)₃]·2H₂O, and a bis(ligand) complex formula [Cr(PLTSC)(PLTSC-H)](NO₃)₂·2H₂O. The X-ray structure analysis of both complexes shown, for Cr(III), a common octahedral structure, which in the case of the mixed complex is realized with tridentate ONS coordinating of chelating ligand and three-isothiocyanato groups, while the environment of the metal ion in the bis(ligand) complex is realized by coordination of two ligand molecules. With zinc were obtained complexes formula Zn(PLTSC)I₂·2H₂O and Zn(PLTSC-H)(acac)·2H₂O, while with cadmium was obtained first complex with this ligand, Cd(PLTSC-2H)·H₂O.

Thirteen new complex compounds with PLITSC were prepared, of which three is structurally characterized by X-ray analysis. This tridentate ONN ligand is coordinated either in its neutral, monoanionic or dianionic form. Four complexes of cobalt are bis(ligand), and the rest are mono(ligand) complexes.

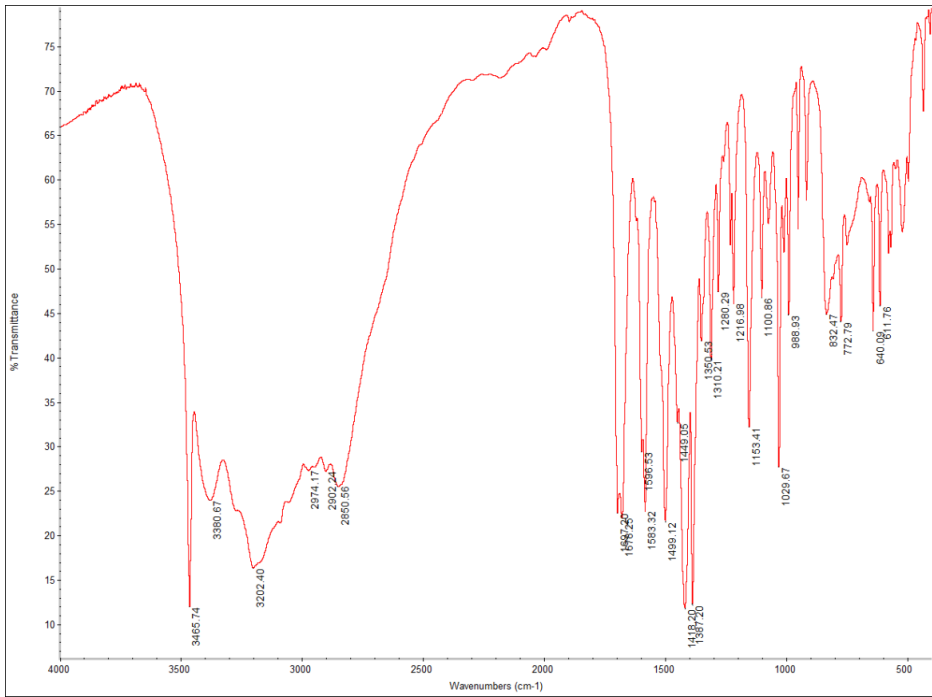
Three new mono(ligand) complex compounds with copper(II) have been prepared: [Cu(PLITSC)H₂O]SO₄, [Cu(PLITSC)Br(MeOH)]Br, and [Cu(PLITSC-H)H₂O]Br·H₂O. X-ray structural analysis confirmed the effect of ligand deprotonation on the geometric structure of the complexes. Namely, the [Cu(PLITSC-H)H₂O]Br·H₂O containing deprotonated PLITSC has a square-planar structure with a coordinated water molecule in the fourth coordination site. Complex [Cu(PLITSC)Br(MeOH)]Br has a square-pyramidal structure with the fourth coordination position occupied by MeOH, while a bromide atom is coordinated in the apical position. In addition to copper complexes, seven cobalt

complexes with PLITSC were synthesized, one Co(II) mono(ligand) complex formula $\text{Co(PLITSC)Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and six Co(III) complexes, of which two are mono(ligand) complexes general formula $[\text{Co(PLITSC-2H)(NH}_3)_3]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl, NO}_3$) and four are bis(ligand) complexes formula $\text{Co(PLITSC)(PLITSC-H)X}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl, Br, NO}_3$) and $[\text{Co(PLITSC-H)(PLITSC-2H)}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Since the most widely coordination polyhedron of Co(II) is octahedral, it is assumed that the coordination of $\text{Co(PLITSC)Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, except the ONN neutral molecule PLITSC, is formed by a corresponding number of aqua and/or chloride-ligands. Also, given that the PLITSC ligand is tridentate and planar, all the bis(ligand) and mixed Co(III) complexes are attributed to octahedral *mer*-configuration, which was confirmed by X-ray structural analysis of the mixed complex $[\text{Co(PLITSC-2H)(NH}_3)_3]\text{Cl} \cdot 2\text{MeOH}$. Finally, with PLITSC were prepared mono(ligand) complexes of Ni(II), Zn(II) and Cd(II), formula $\text{Ni(PLITSC-2H)} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Zn(PLITSC)Cl_2 , and $\text{Cd(PLITSC)Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. In these complexes ligand is coordinated in the neutral or dianionic form.

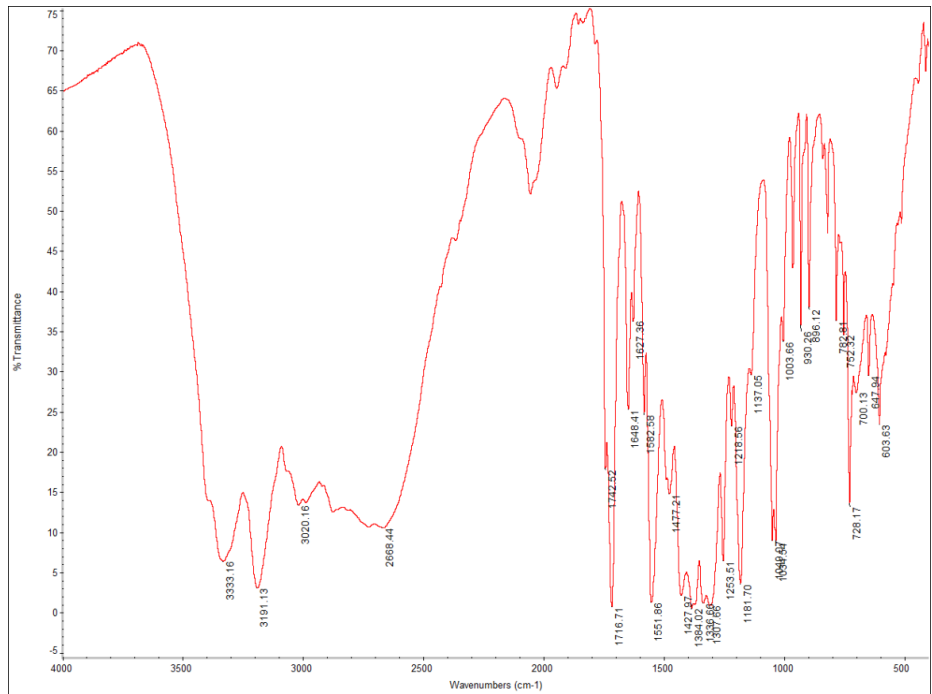
There was an investigation of thermal characteristics of $\text{PLITSC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{PLITSC} \cdot \text{H}_2\text{O}$, as well as their complexes with Cu(II): four complexes with PLITSC and three with PLITSC ligand.

Cu(II) complexes with PLITSC and Co(III) complexes with PLITSC were selected for testing the toxicity of the complexes on the cell culture BHK21/C13 (*Baby Hamster Kidney*). Co(III) complexes showed no toxic effect, which means that further investigation should be aimed at examining the effects of the complex Cu(II) on the cell culture. To examine the toxicity of the complexes in human cell cultures of MCF7 and MDA-MB 231 breast carcinoma, we selected complexes of Cu(II) with PLSC. It has been found that the complexes do not have a pronounced effect on the tested cell culture and their weak inhibitory effect on the cell proliferation can be observed.

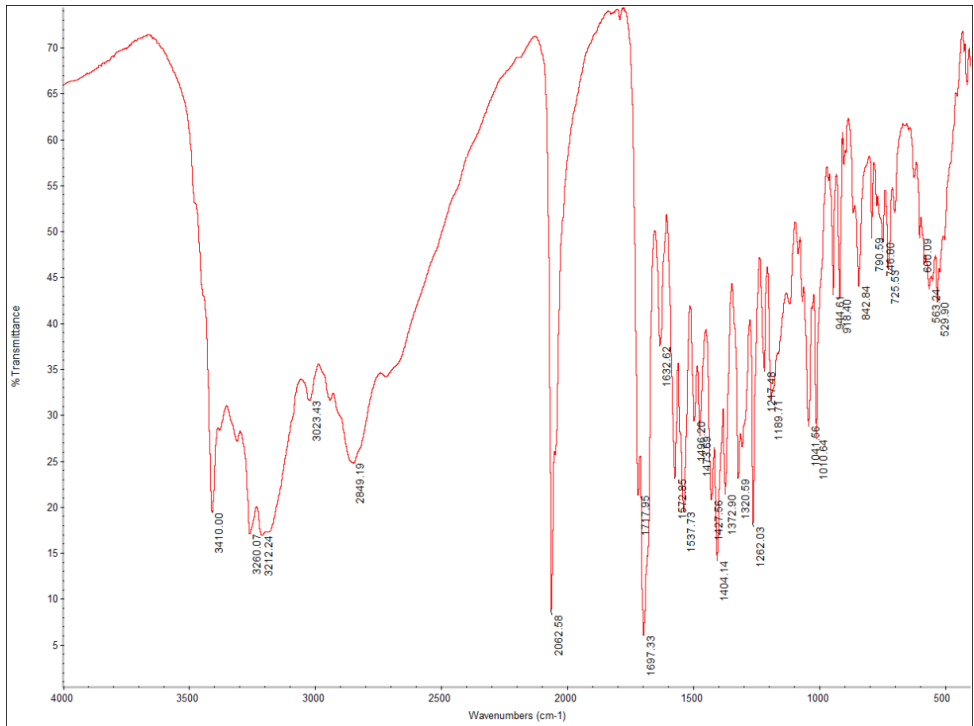
PRILOG 1.
IR SPEKTRI LIGANADA



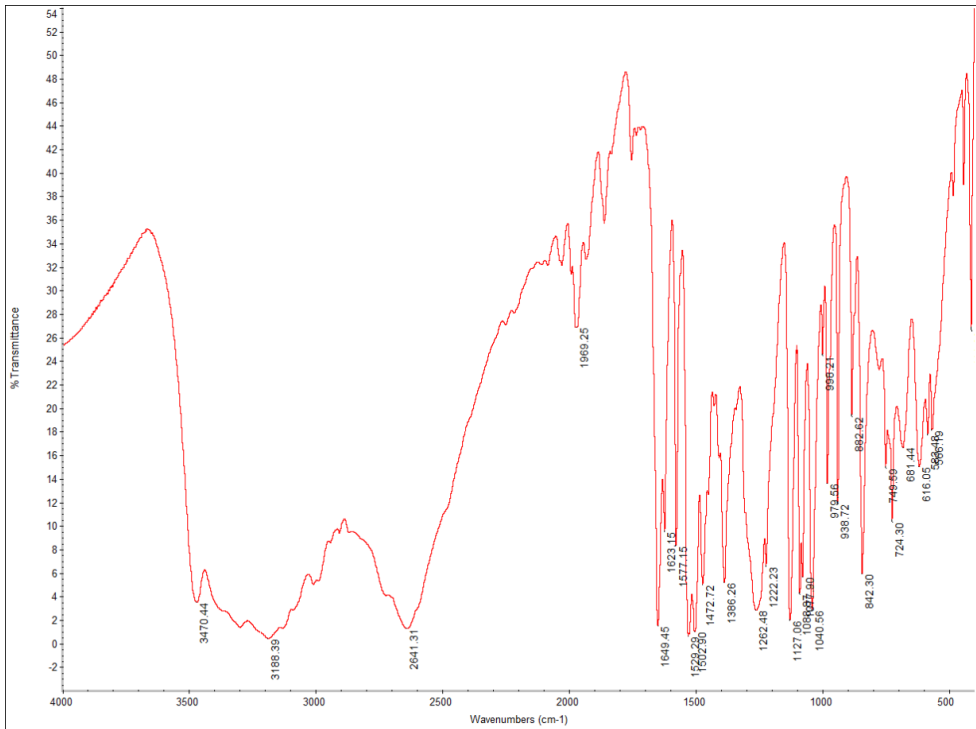
PLSC·2H₂O



PLSC·HNO₃

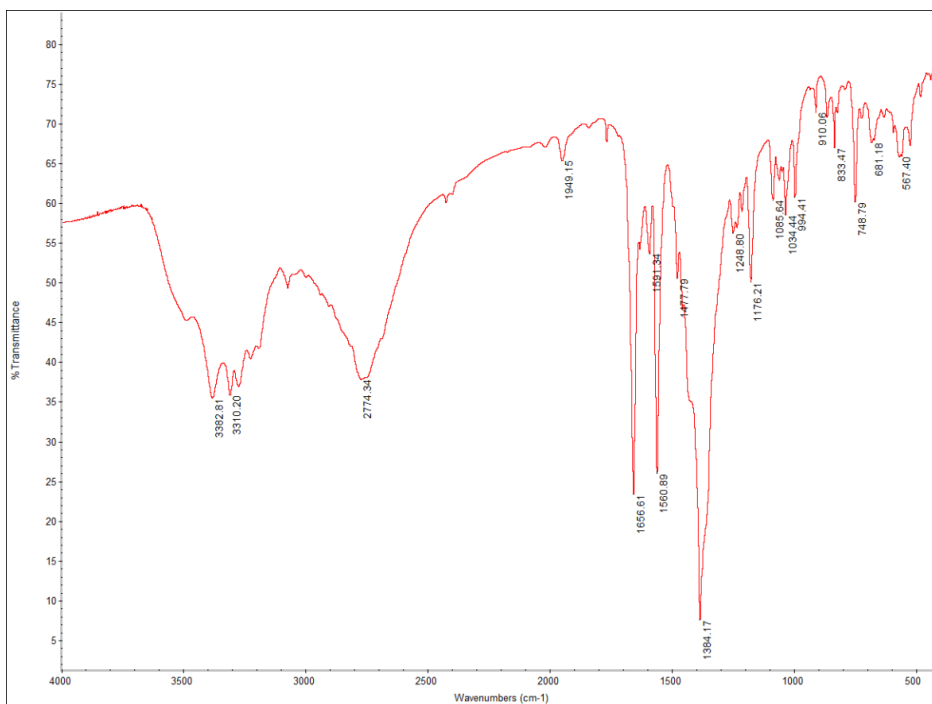


PLSC·HNCS

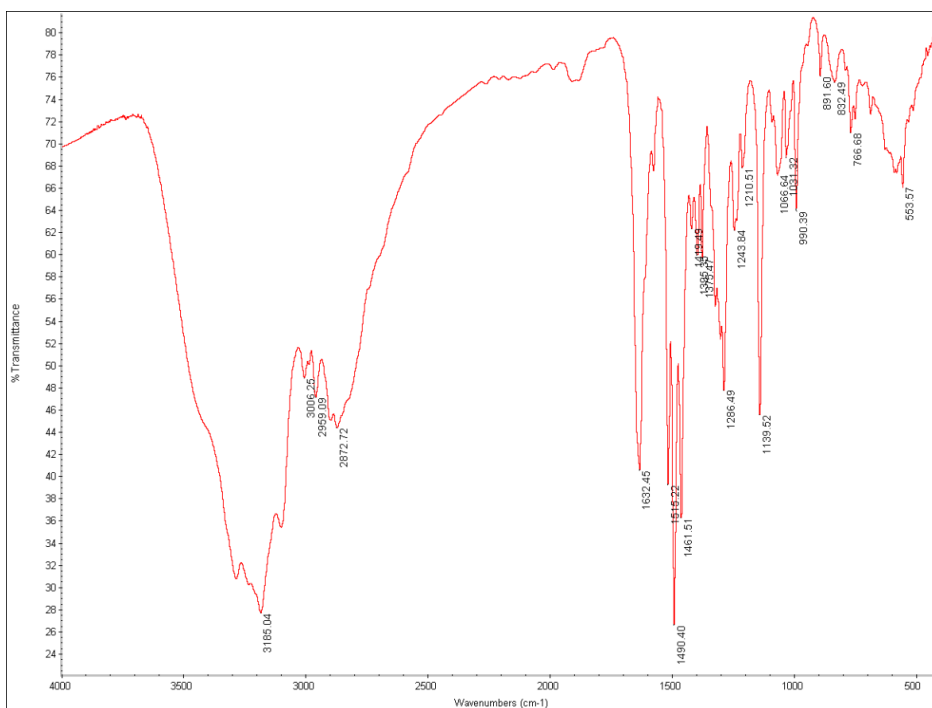


PLTSC·HCl·H₂O

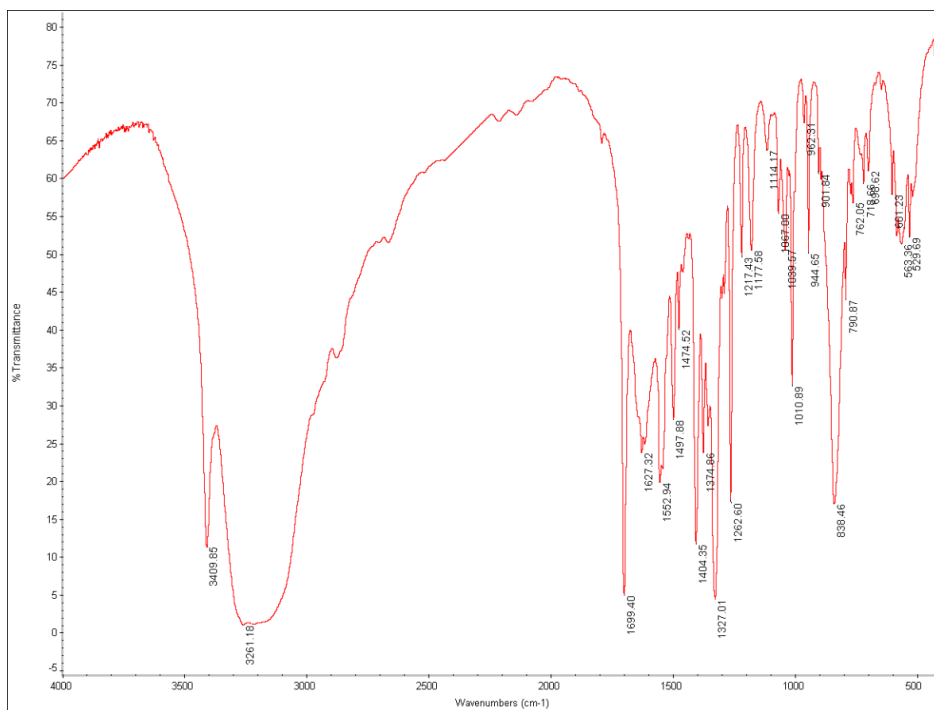
PRILOG 2.
IR SPEKTRI KOMPLEKSA SA PLSC



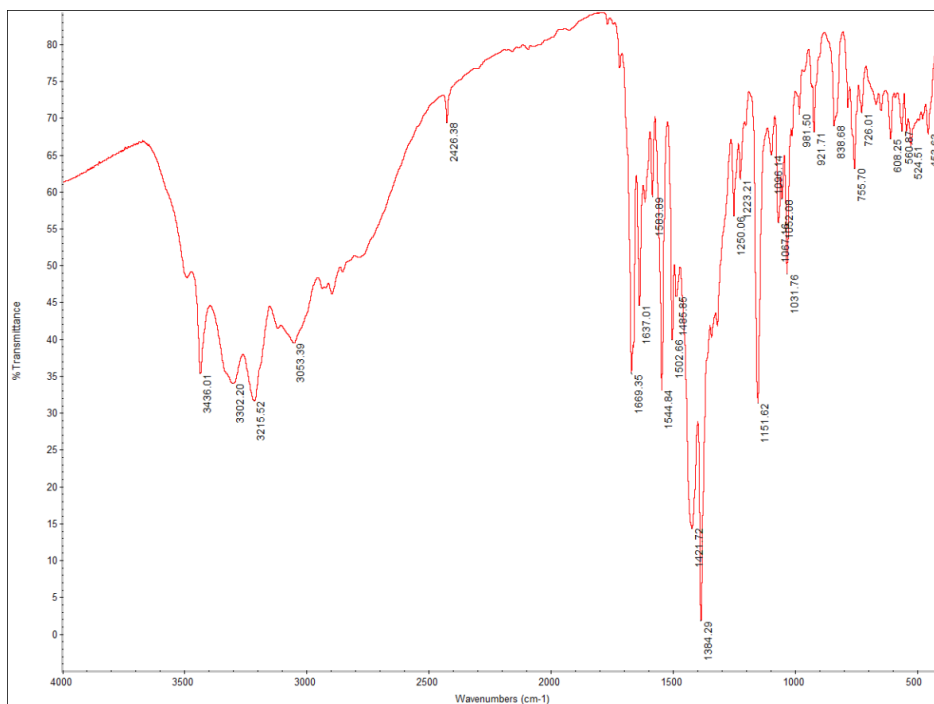
$[\text{Cu}(\text{PLSC})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_2]$



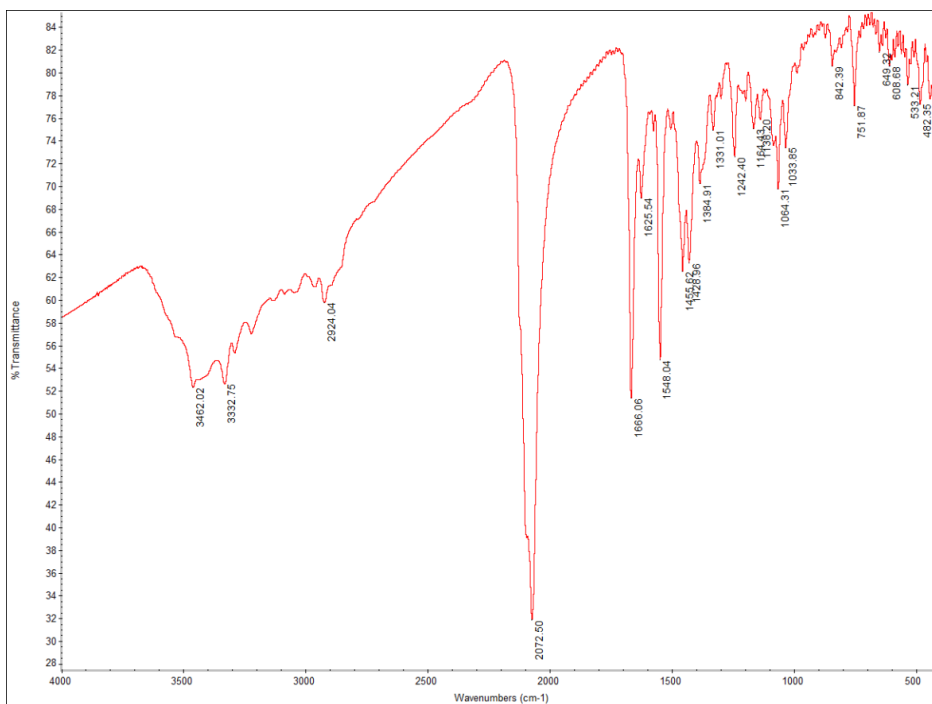
$[\text{Co}(\text{PLSC-H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



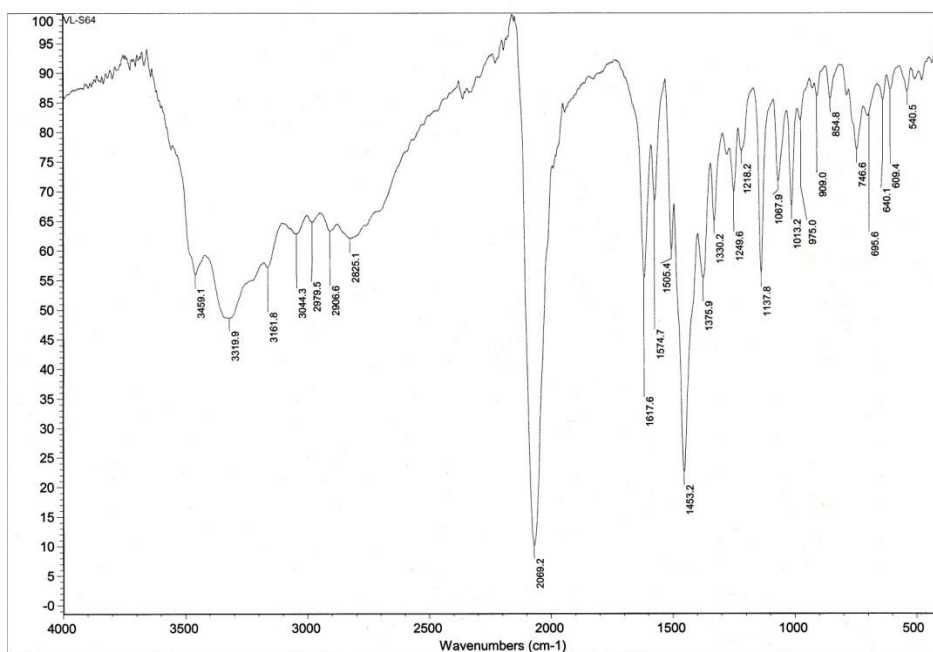
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{PLSC}$



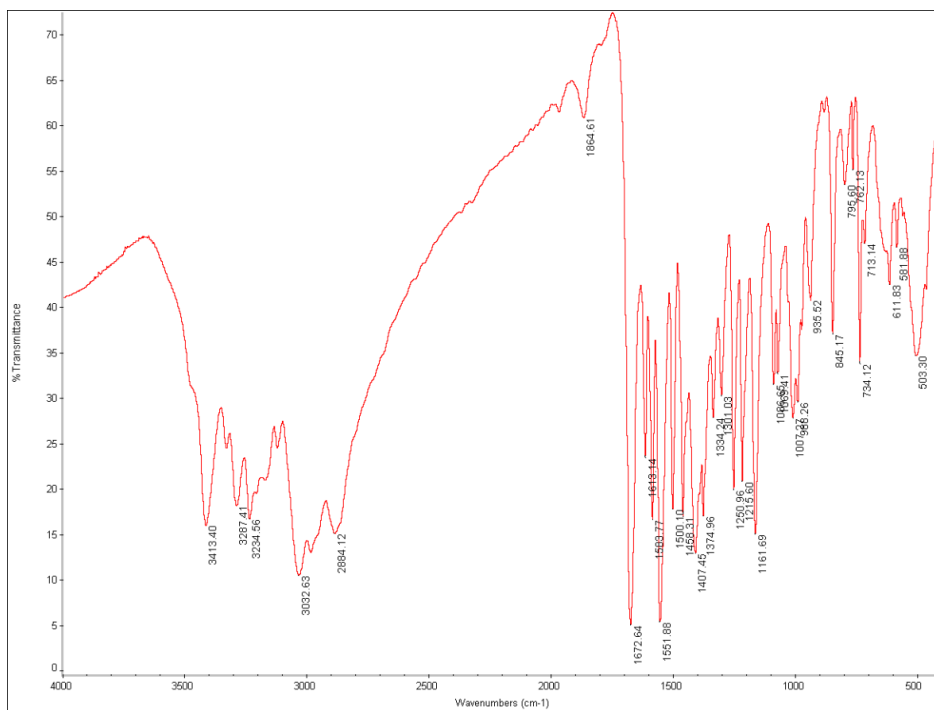
$[\text{Cr}(\text{PLSC})(\text{PLSC-H})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



$K[Cr(PLSC-H)(NCS)_3] \cdot EtOH$

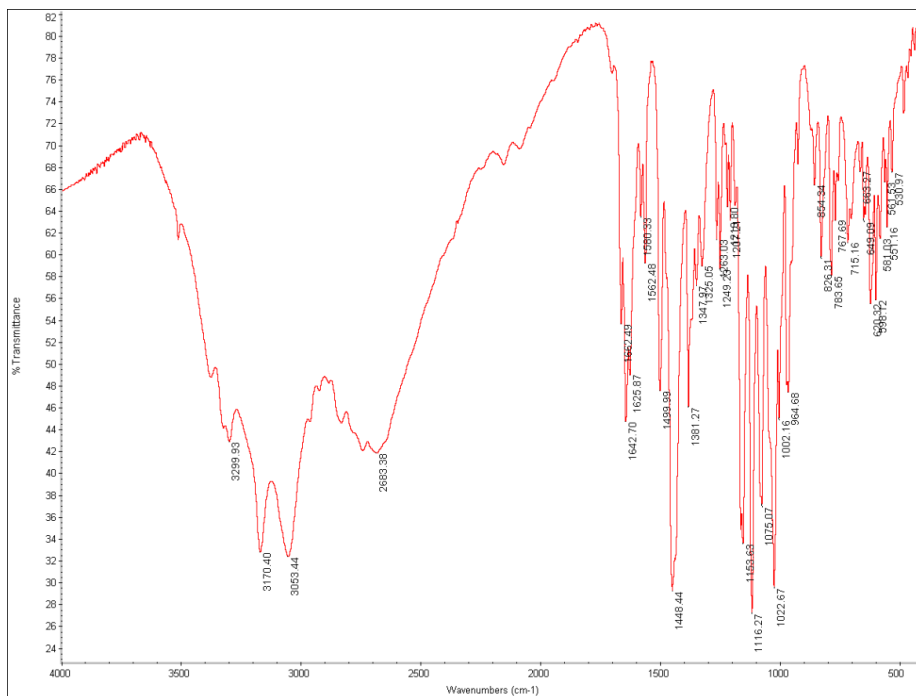
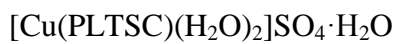
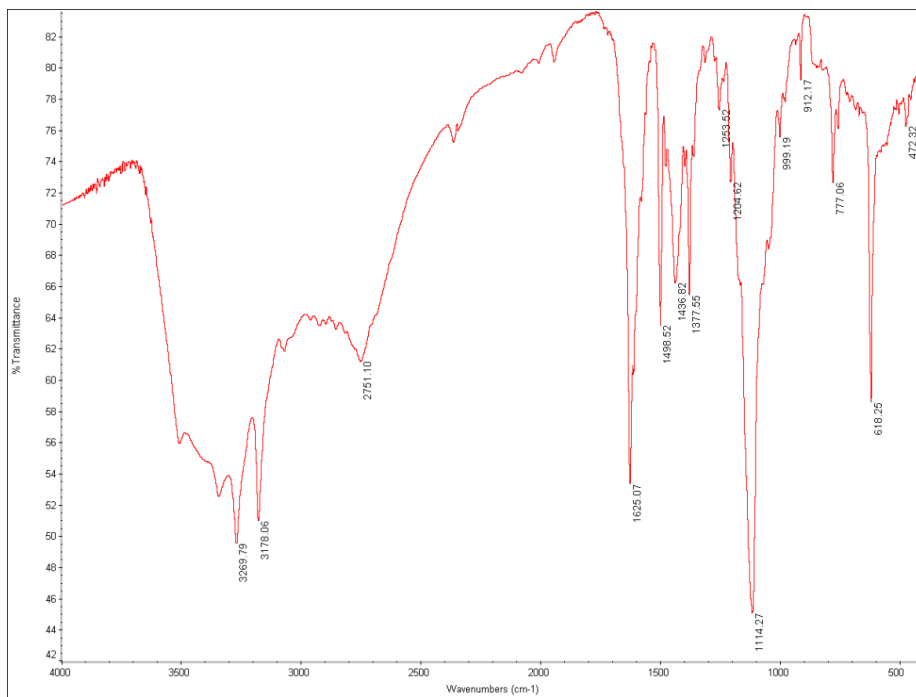


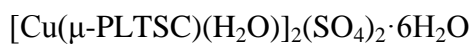
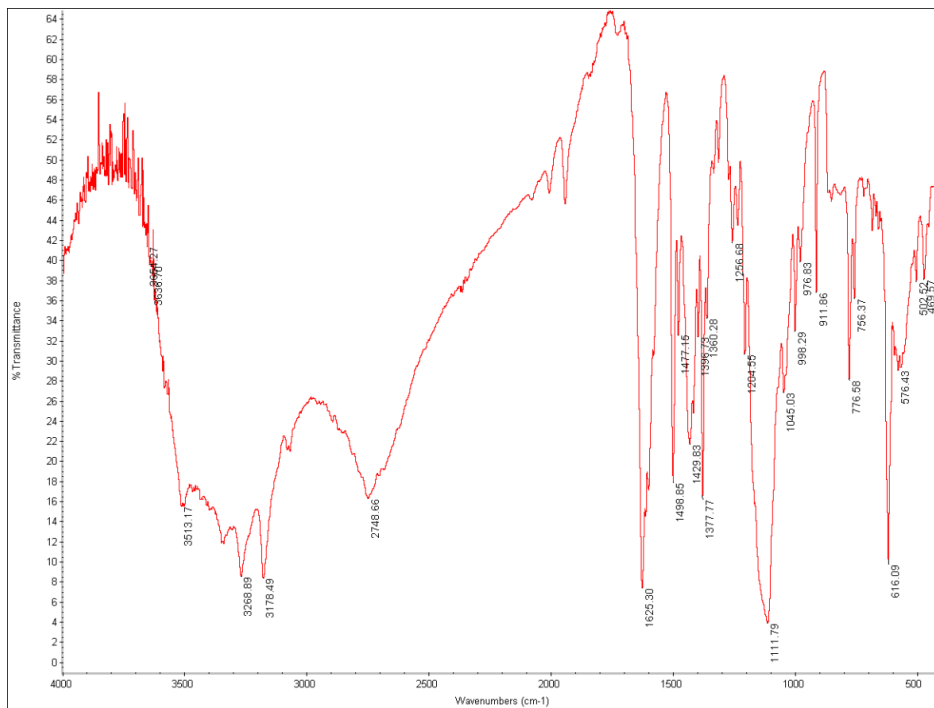
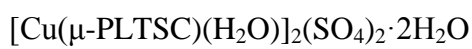
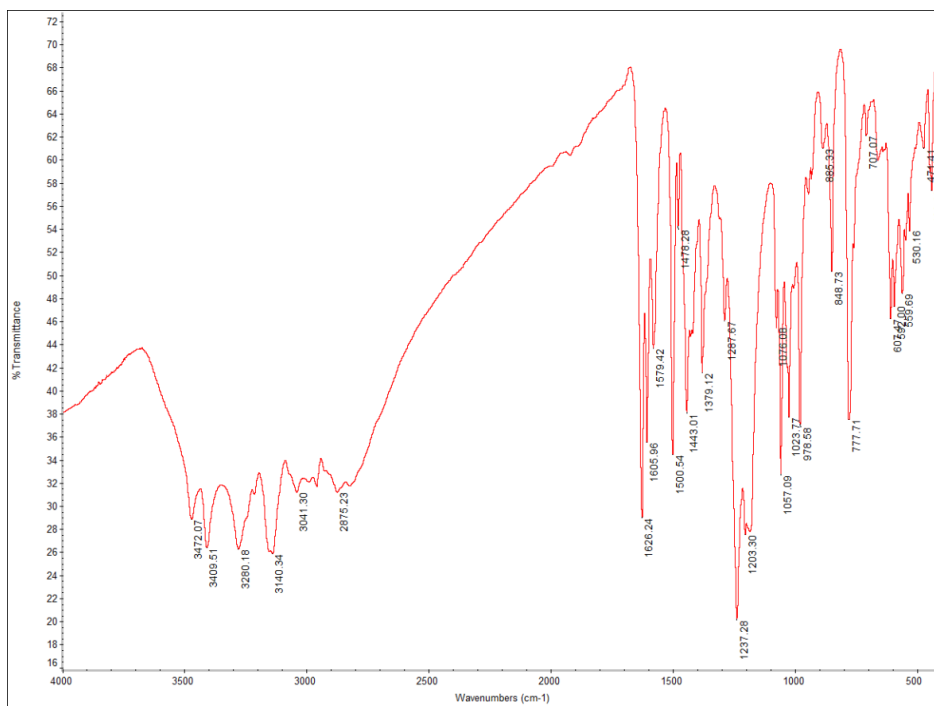
$[Cr(PLSC-H)(NCS)_2(NH_3)] \cdot 2H_2O$

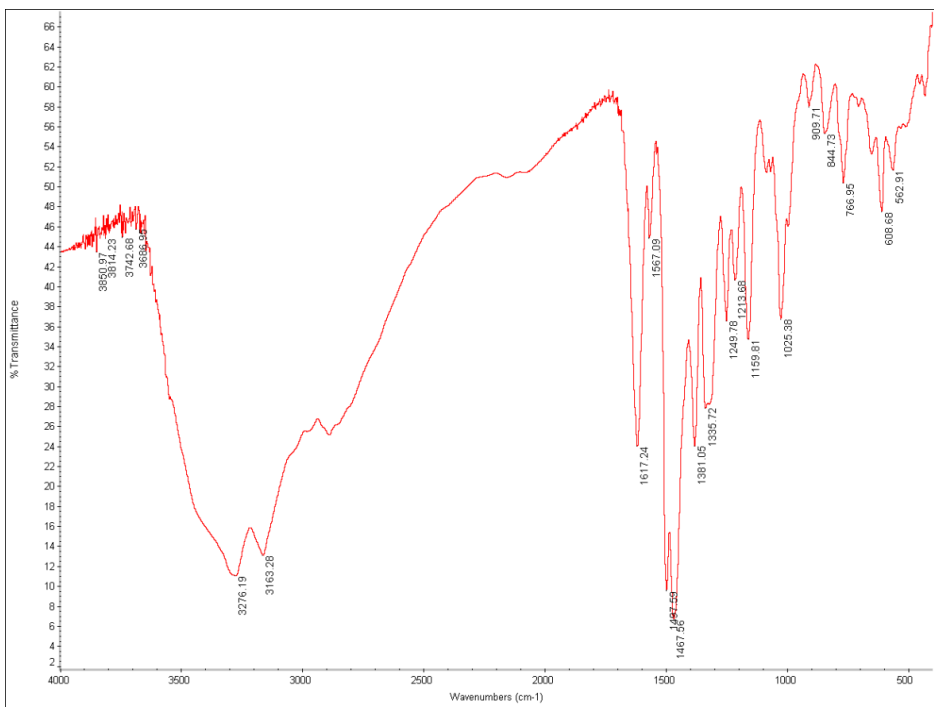


Zn(PLSC)Cl₂

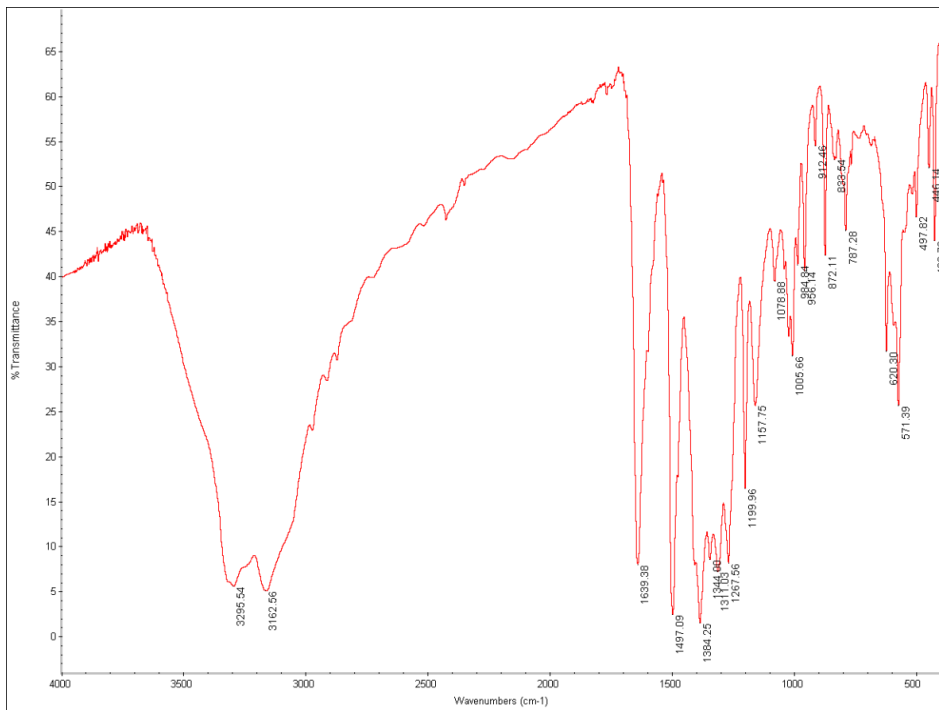
PRILOG 2.
IR SPEKTRI KOMPLEKSA SA PLTSC



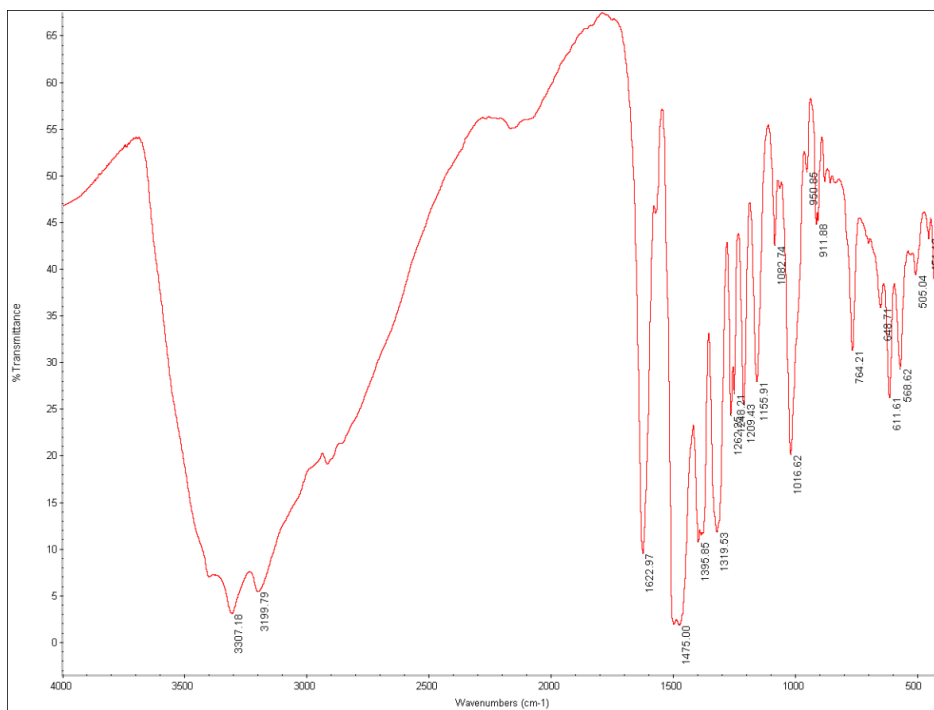




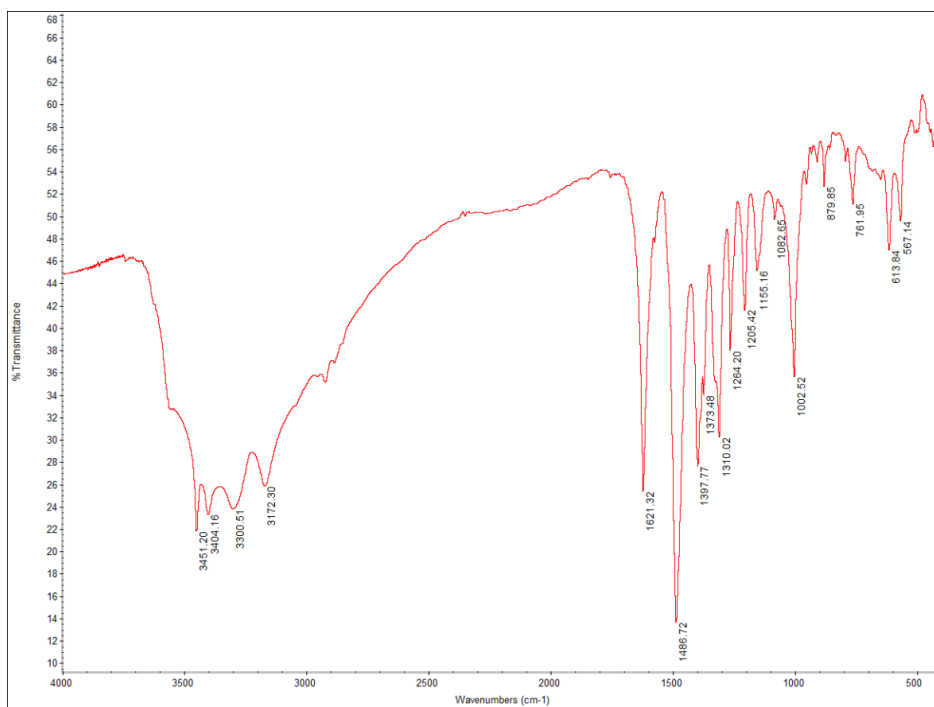
$[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$



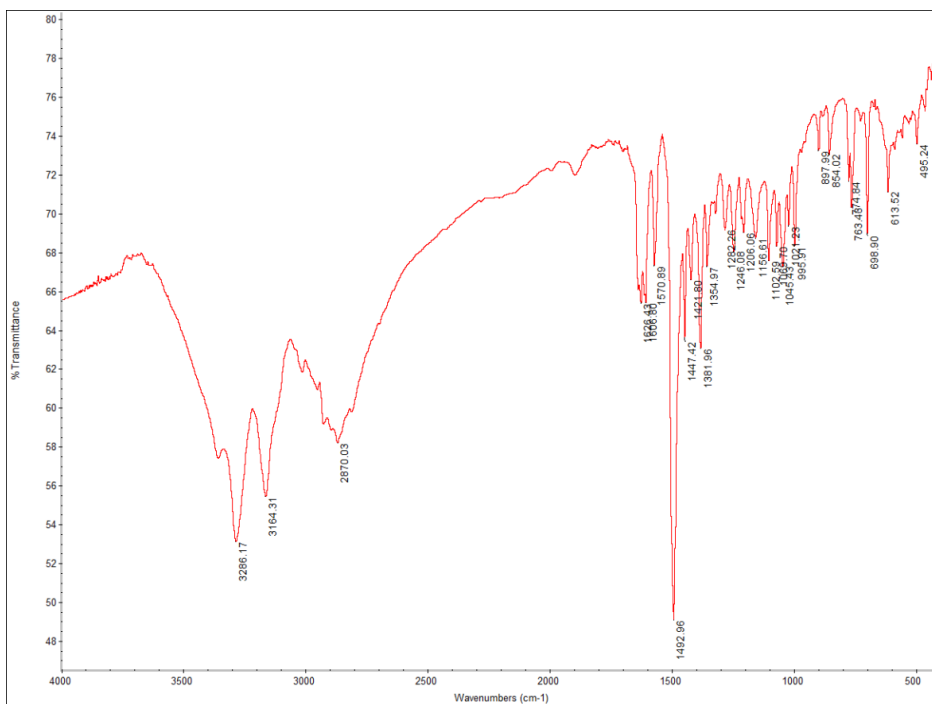
$[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$



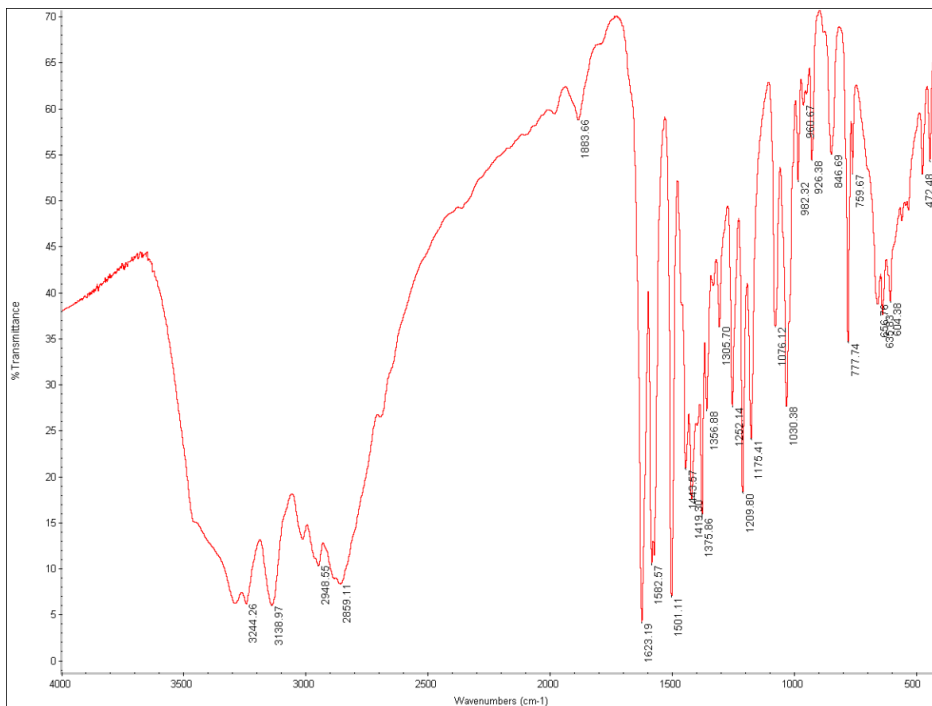
$[\text{Co}(\text{PLTSC-H})(\text{PLTSC-2H})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$



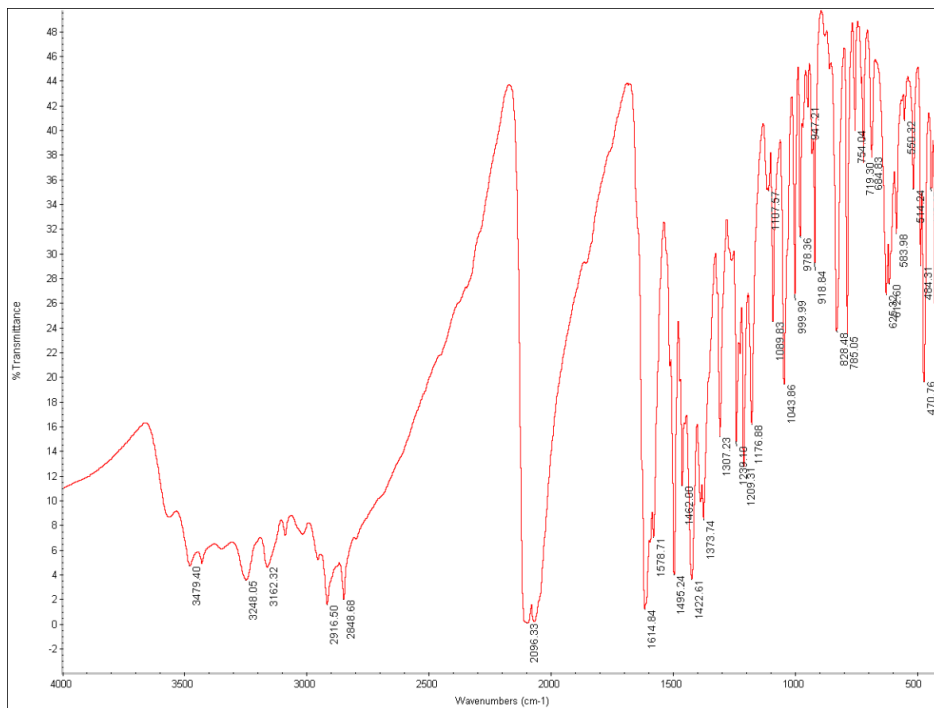
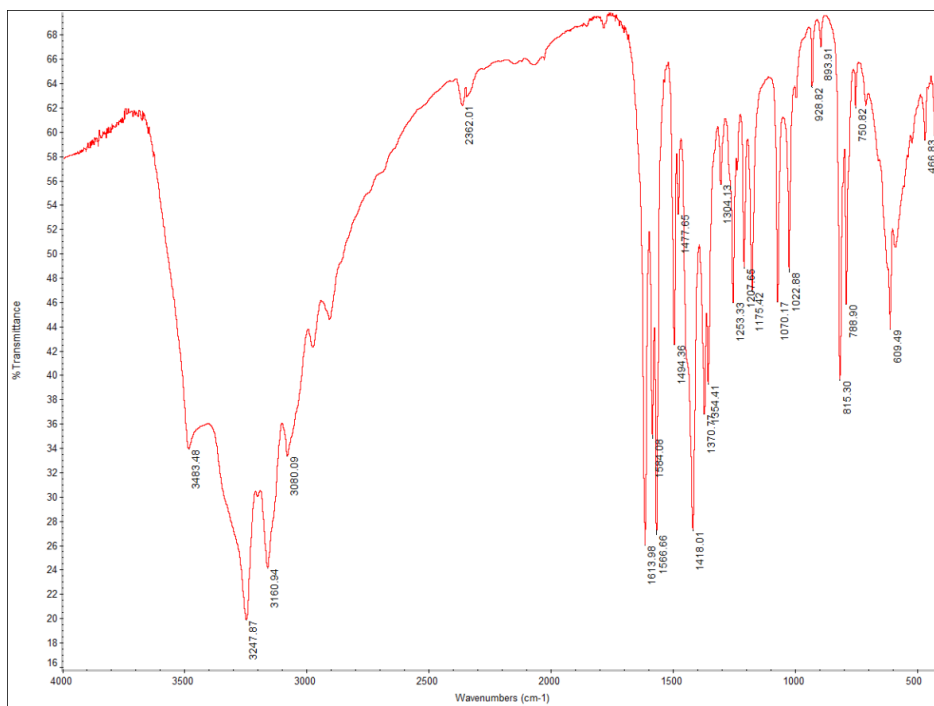
$\text{K}[\text{Co}(\text{PLTSC-2H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

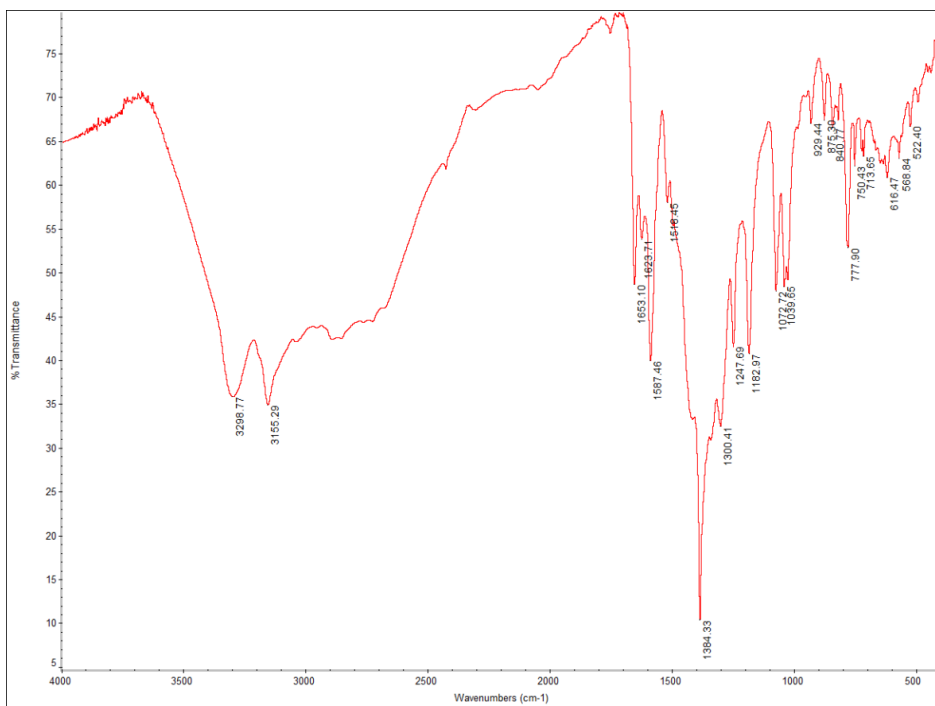


[Ni(PLTSC-H)Py]Cl·MeOH

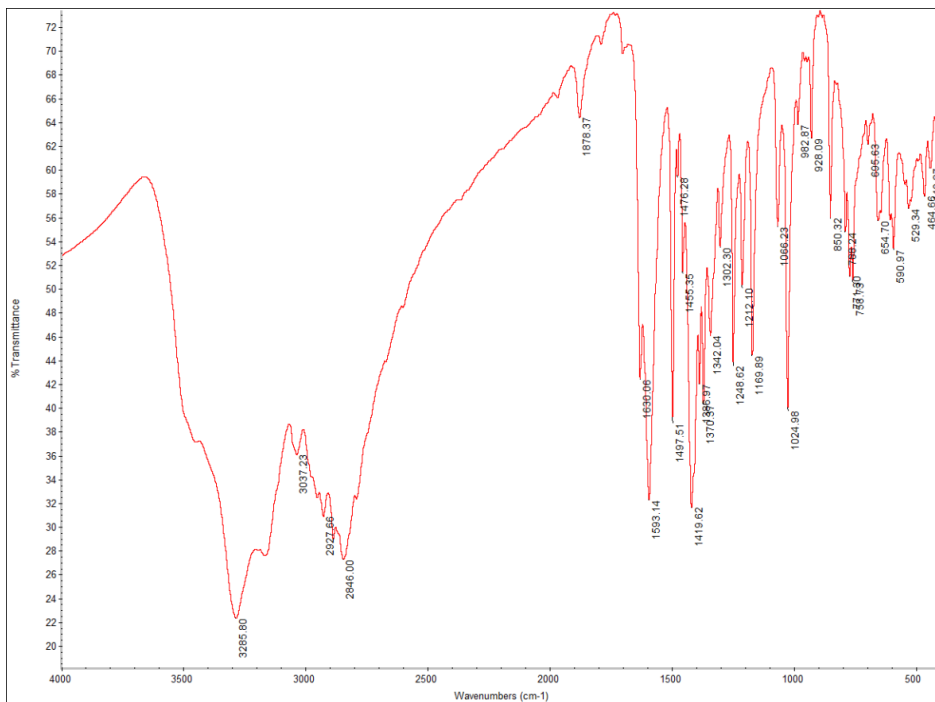


Ni(PLTSC)Cl₂·3H₂O

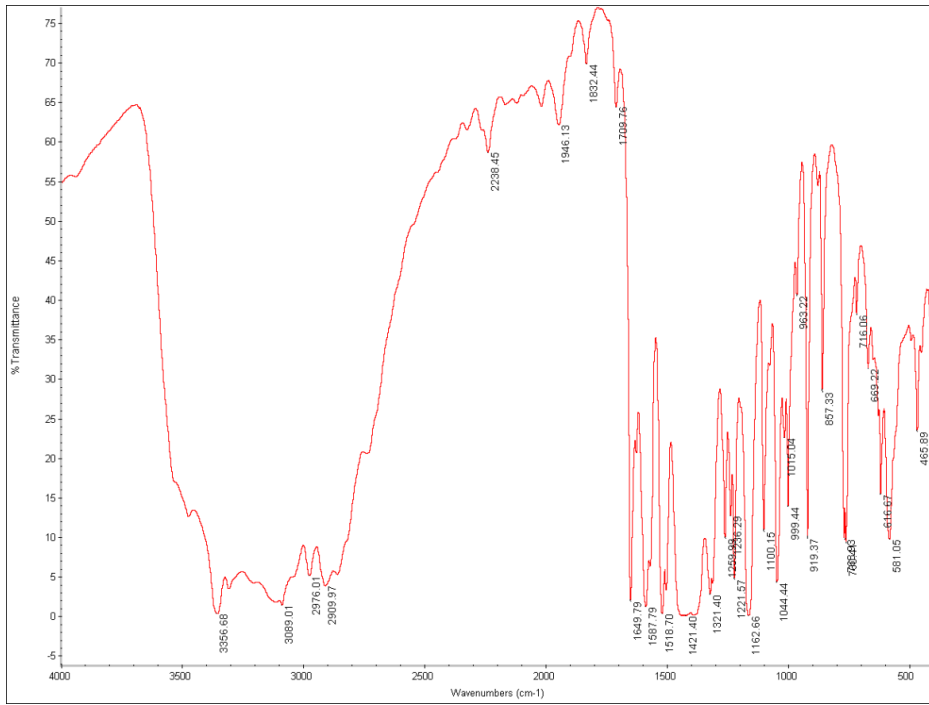




$[\text{Cr}(\text{PLTSC})(\text{PLTSC-H})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$\text{Zn}(\text{PLTSC})\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Zn(PLTSC-H)(acac)·2H₂O

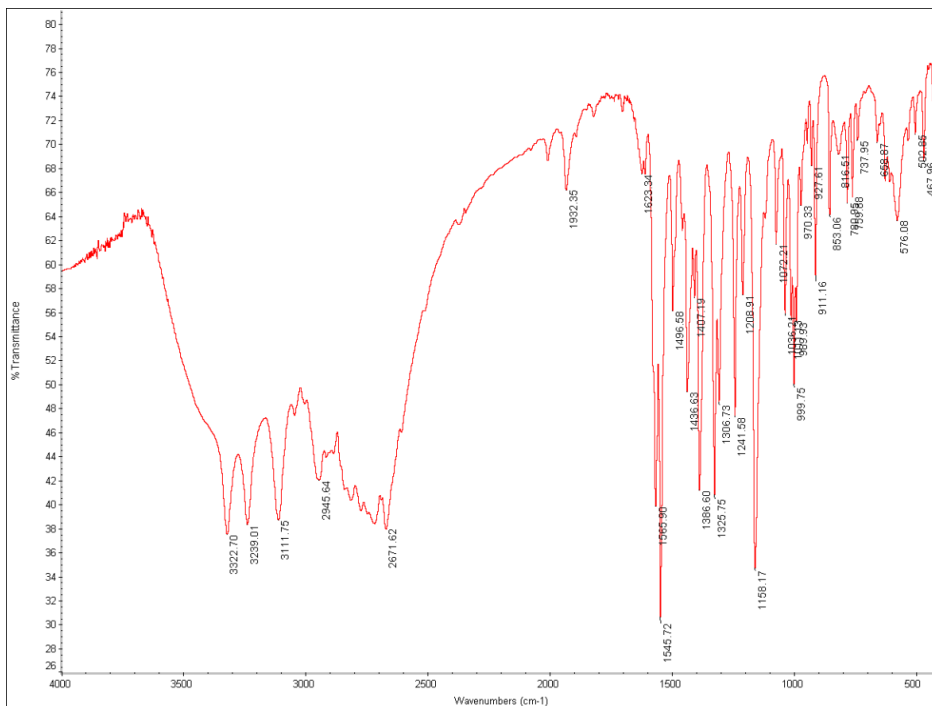


Cd(PLTSC-2H)·H₂O

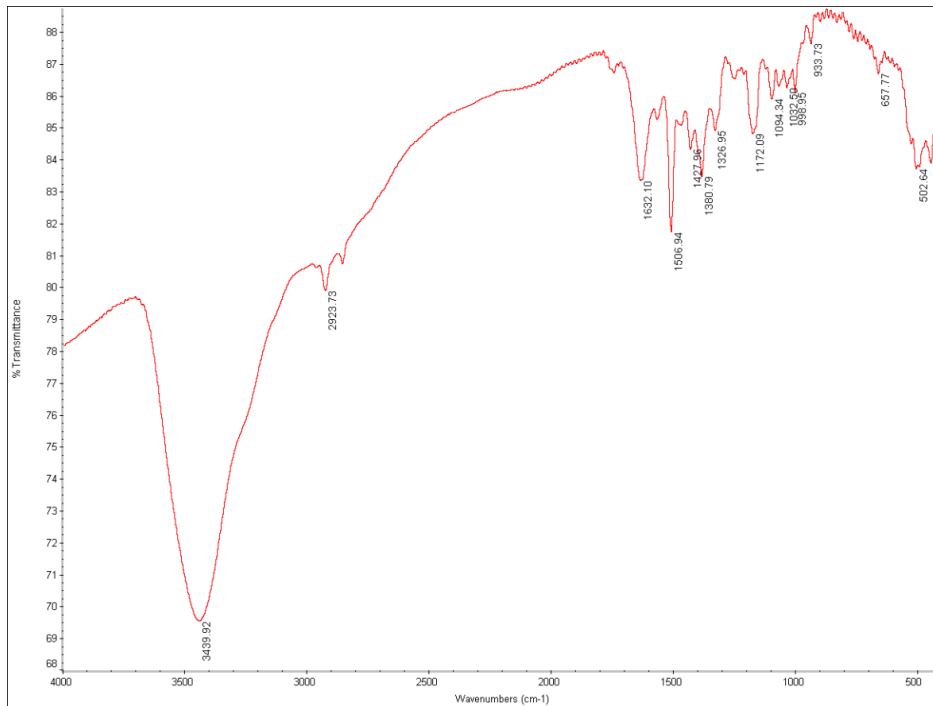
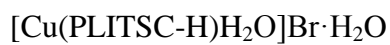
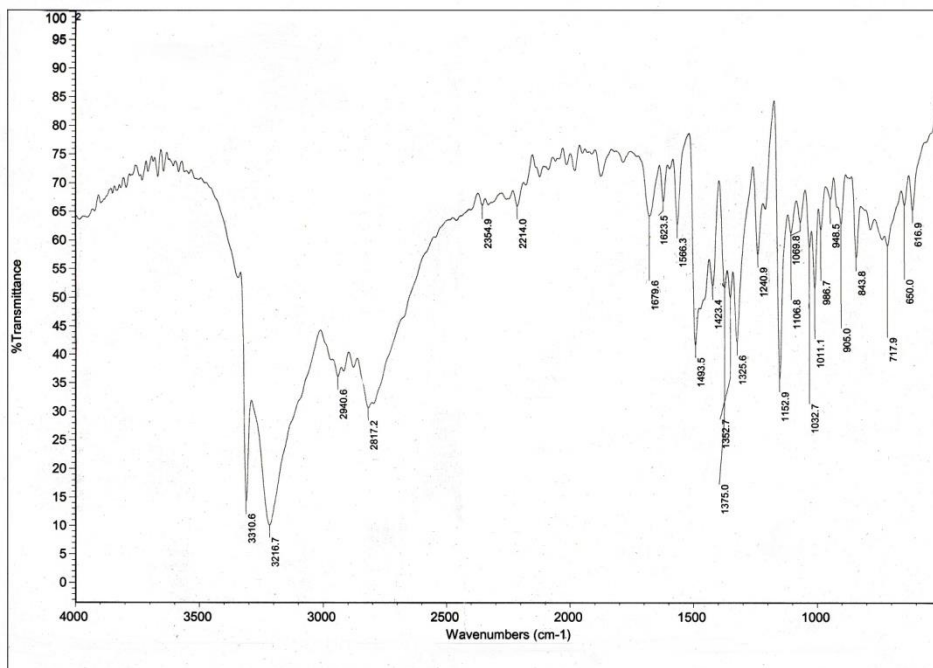
PRILOG 2.
IR SPEKTRI KOMPLEKSA SA PLITSC

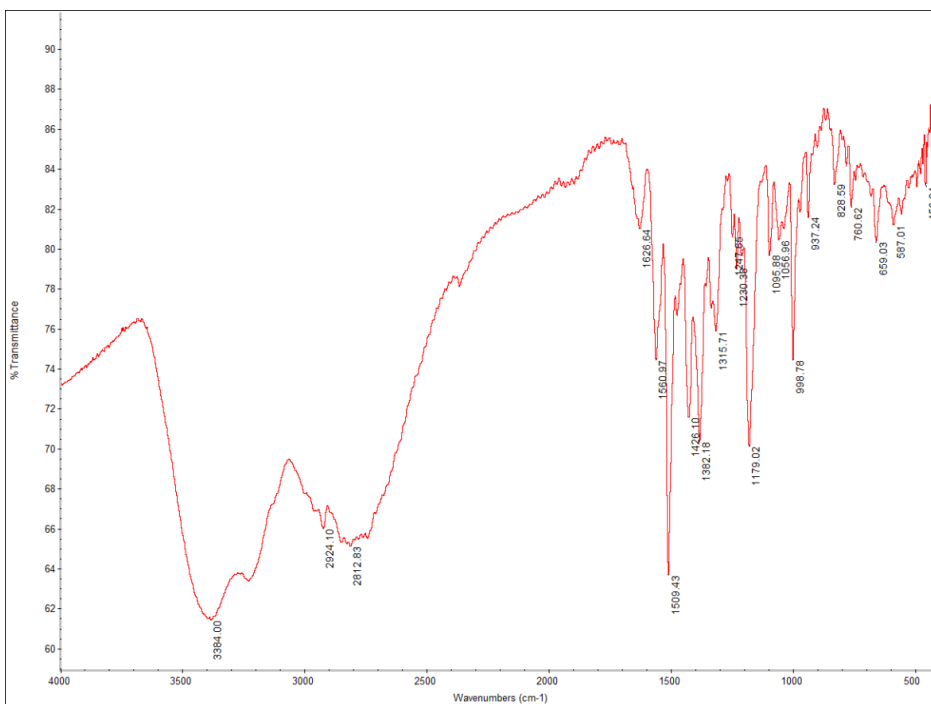


$[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$

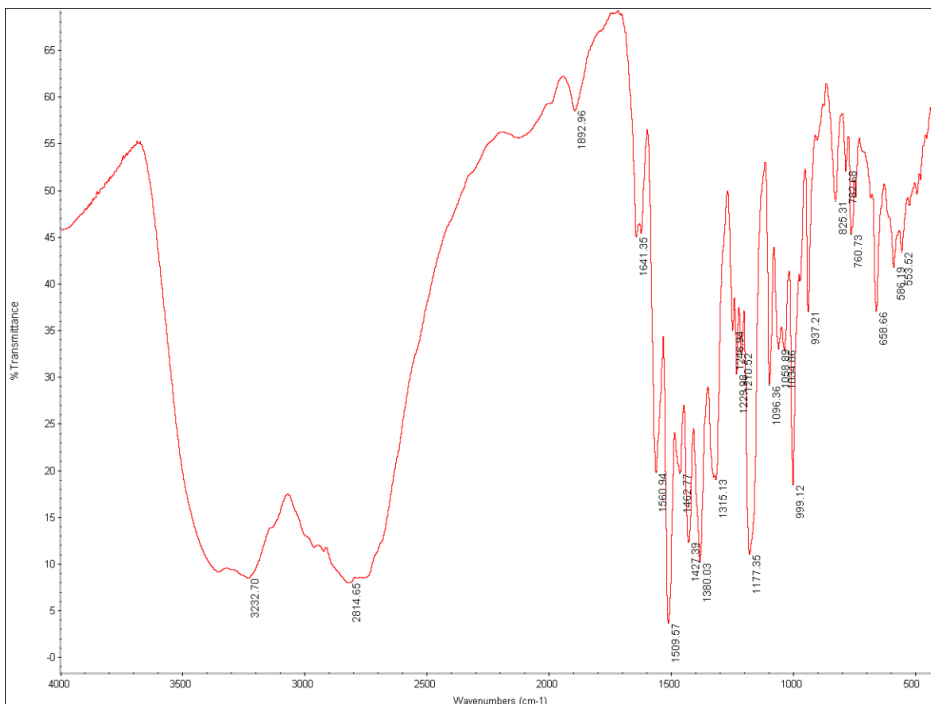


$[\text{Cu}(\text{PLITSC})\text{Br}(\text{MeOH})]\text{Br}$

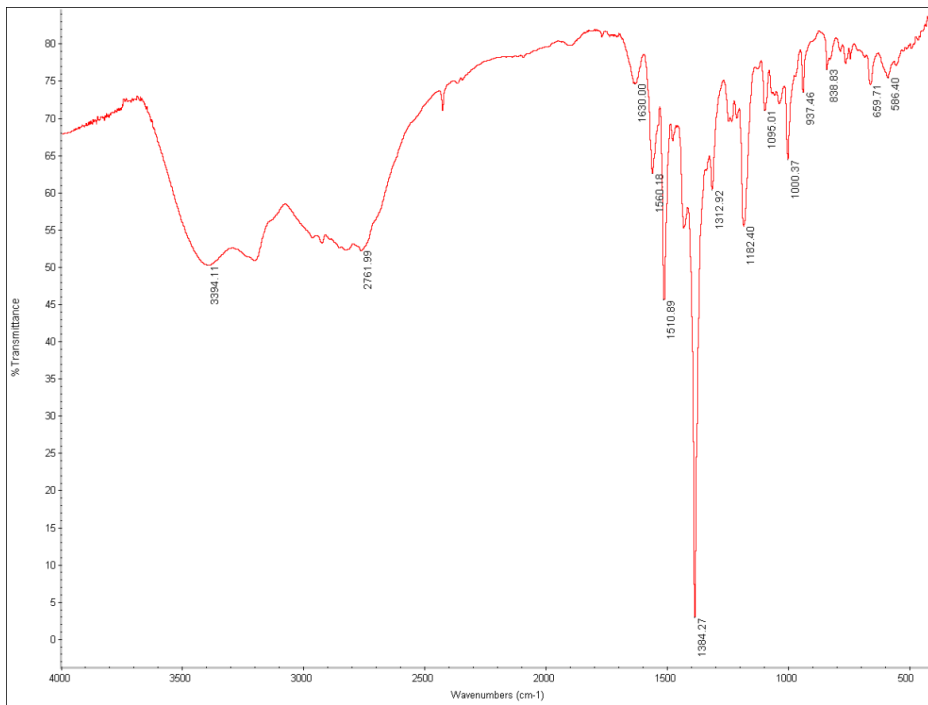




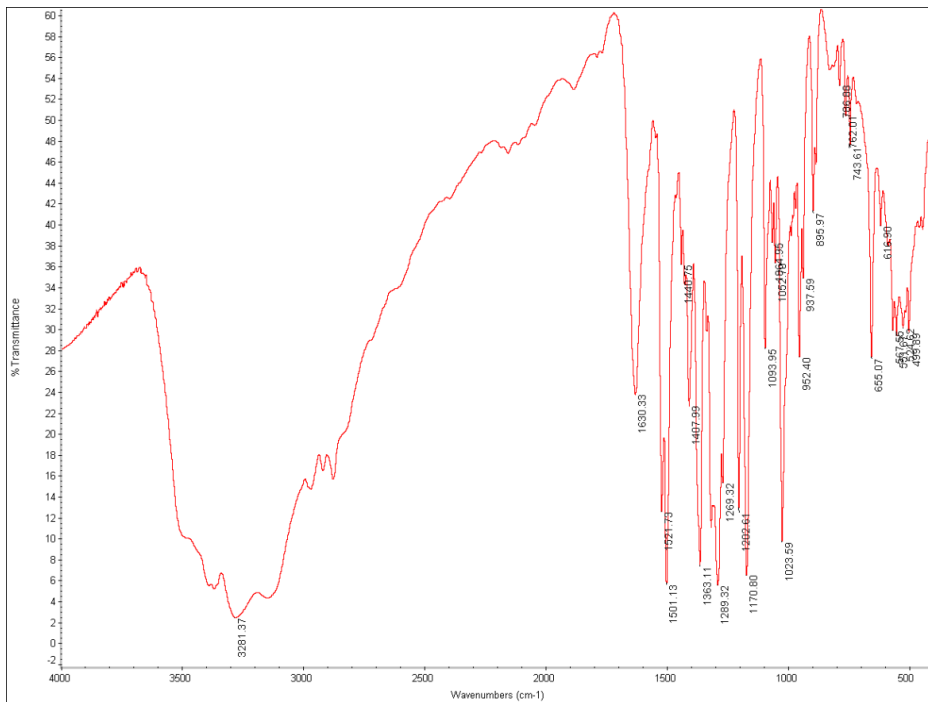
$\text{Co(PLITSC)(PLITSC-H)Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



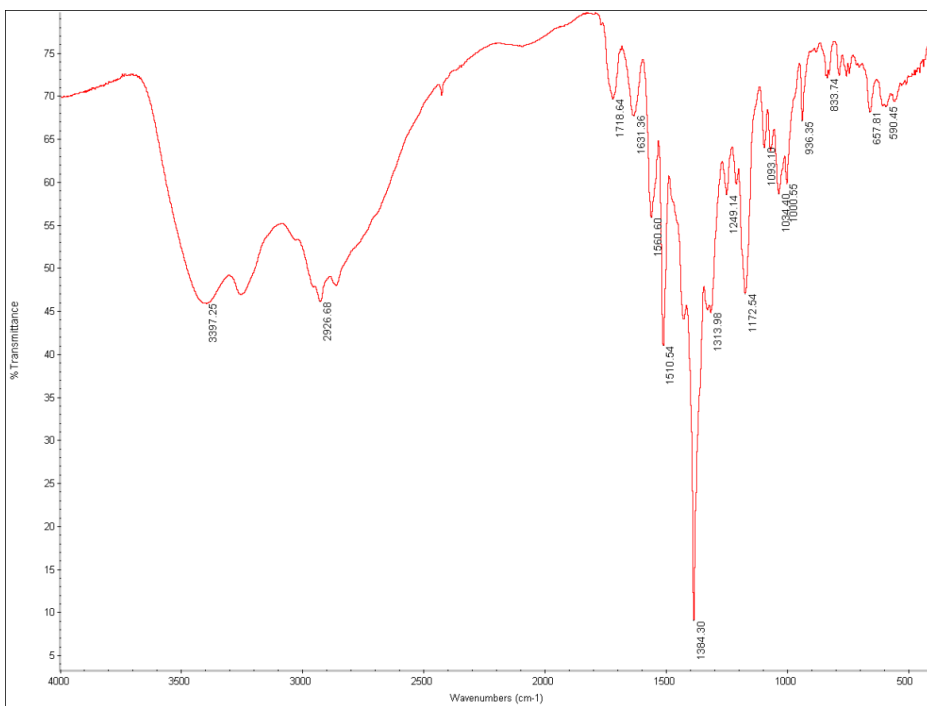
$\text{Co(PLITSC)(PLITSC-H)Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



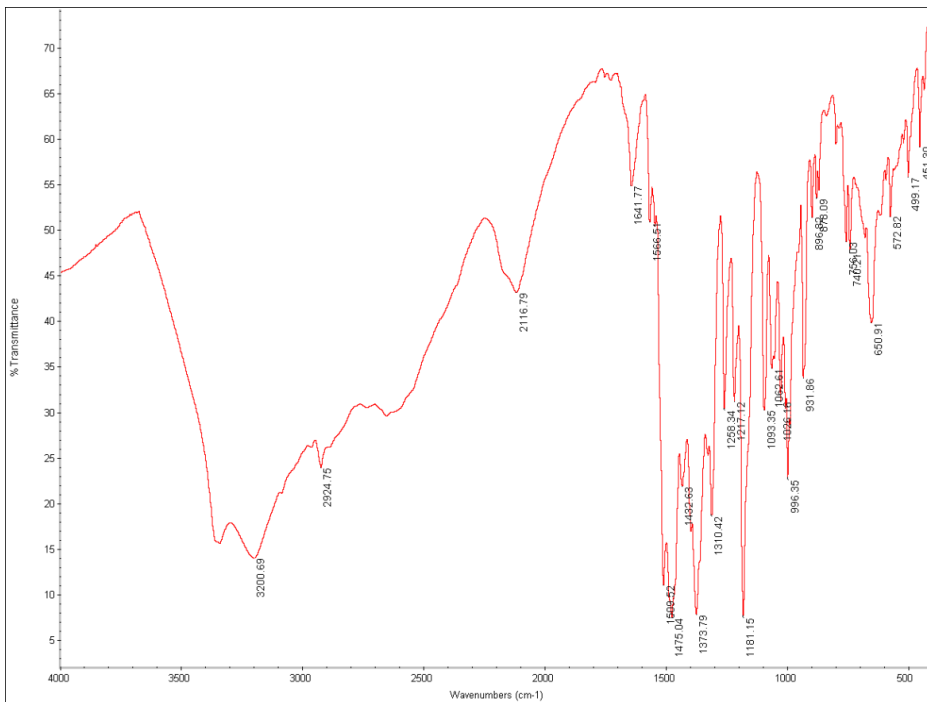
$\text{Co(PLITSC)(PLITSC-H)(NO}_3)_2$



$[\text{Co(PLITSC-2H)(NH}_3)_3]\text{Cl}\cdot 2\text{MeOH}$



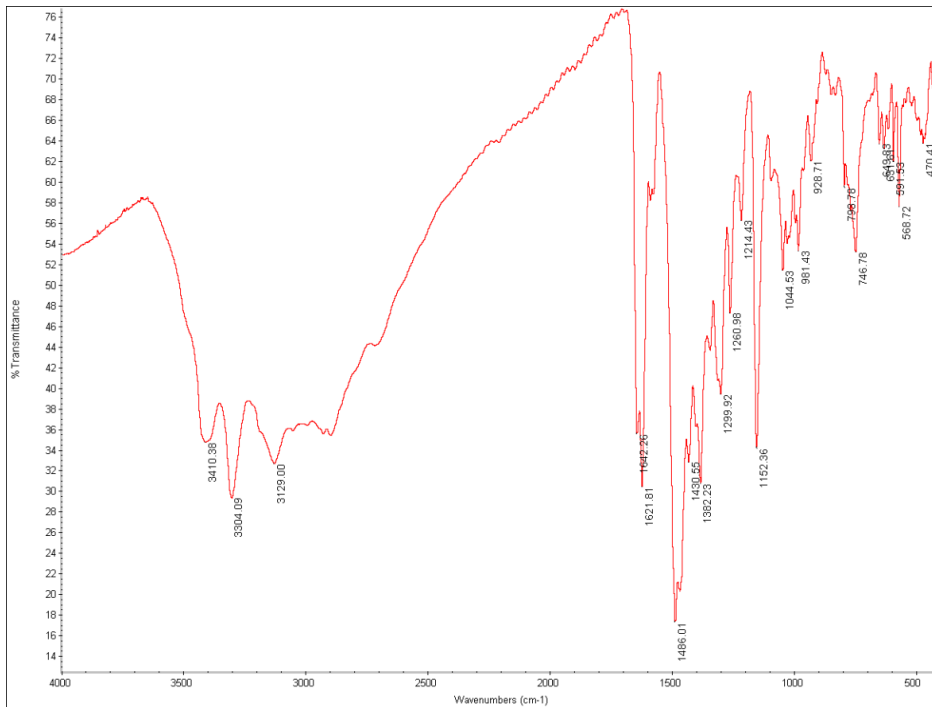
$[\text{Co}(\text{PLITSC-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$



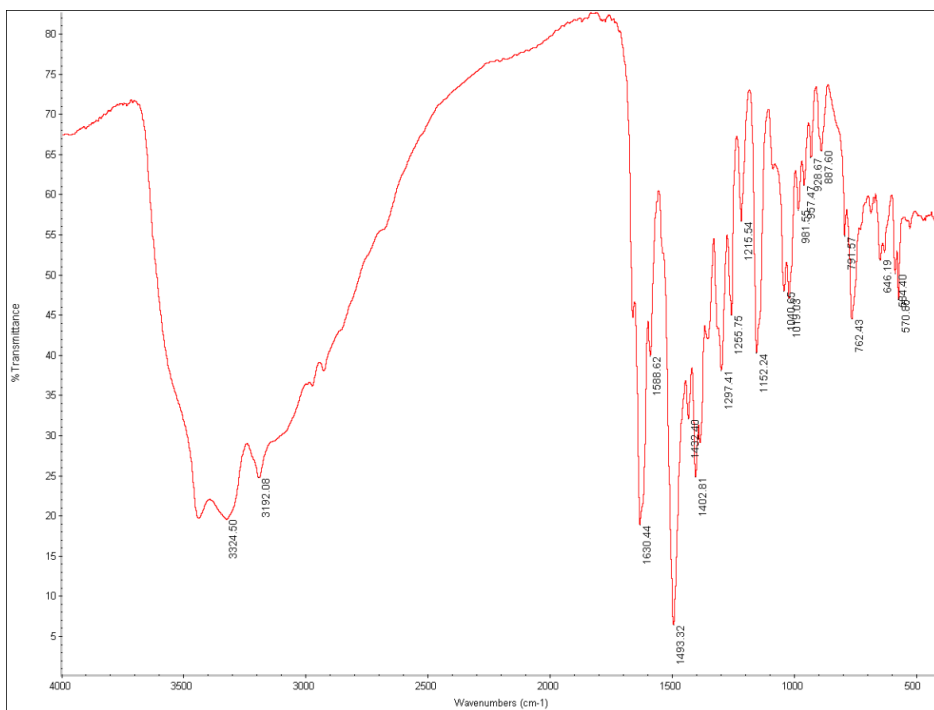
$[\text{Co}(\text{PLITSC-H})(\text{PLITSC-2H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Ni(PLITSC-2H)·H₂O



Zn(PLITSC)Cl₂



Cd(PLITSC)Cl2.3H2O

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJA**

Redni broj:
RBR

Identifikacioni broj:
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija
VR

Autor: Sonja Ivković
AU

Mentor: prof. dr Ljiljana Vojinović Ješić
MN

Naslov rada: Novi kompleksi nekih 3d metala sa semi-, tiosemi- i S-
metilizotiosemikarbazonom piridoksala
NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)
JP

Jezik izvoda: Srpski (latinica)
JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija
ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina
UGP

Godina: 2014.

GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3.
MA

Fizički opis rada: (5/134/0/35/40/0/2)
(broj poglavlja/strana/lit. citata/tabela/slika/grafika/priloga)
FO

Naučna oblast: Hemija
NO

Naučna disciplina: Neogranska hemija
ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: semikarbazon, tiosemikarbazon, S-metilizotiosemikarbazon, piridoksal, sinteza, fizičko-hemijska karakterizacija, biološka aktivnost, antikancerogena aktivnost

UDK

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3.

ČU

Važna napomena: -
VN

Izvod: Opisane su sinteze, fizičko-hemijske i strukturne karakteristike kompleksa Cu(II), Co(II), Co(III), Ni(II), Fe(III), Cr(III) Zn(II) i Cd(II) sa PLSC, PLTSC i PLITSC. Dobijene su dve nove protonovane forme liganda PLSC, kao i od ranije poznati neutralna forma PLSC i protonovana forma PLTSC ali u vidu monokristala pogodnih za rentgeno-strukturnu analizu i 37 kompleksa, od čega je 12 okarakterisano rentgeno-strukturnom analizom. U zavisnosti od pH sva tri liganda se mogu koordinovati kao neutralni, mono-, odnosno, dianjoni sa uobičajenim ONO, ONS i ONN setom donorskih atoma, respektivno, pri čemu neutralna i monoanjonska forma liganada postoji u obliku *zwitter*-jona. U slučaju PLTSC a na primerima dva dimerna kompleksa bakra nađen je i redi tetradentatni ONSO način koordinacije, tj. učešće i atoma kiseonika hidrosimetil grupe kao mostovnog atoma. Sva tri liganda sa Cu(II), nezavisno od stehiometrije Cu:ligand, daju mono(ligand) komplekse kvadratno-planarne, kvadratno-piramidalne ili oktaedarske

strukture, a sa kobaltom mono- i bis(ligand) oktaedarske komplekse. Dobijenim mono(ligand) kompleksima Zn(II) sa sva tri liganda je pripisana najmanje tetra-, odnosno pentakoordinacija, dok je mešovitim PLSC(PLTSC)/NCS i bis(ligand) kompleksima Cr(III), i mono(ligand) kompleksu Fe(III) sa PLTSC pripisuje oktaedarska struktura. Ni(II) sa PLTSC i PLITSC daje mono- i dinuklearne komplekse, dok Cd(II) sa istim ligandima gradi mono(ligand) komplekse. Sva jedinjenja su okarakterisana parcijalnom mikroanalizom, IR-spektrima i konduktometrijskim merenjima, a odabrani kompleksi rentgeno-strukturnom, termogravimetrijskom i toksikološkom analizom.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 22.06.2013.

DP

Datum odbrane: 2014.

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/prezime/zvanje/fakultet)

Predsednik: prof. dr Katalin Mészáros Szécsényi, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Član: prof. dr Ljiljana Vojinović Ješić, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentor

Član: prof. dr Sanja Podunavac Kuzmanović, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

KO

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograf type

DT

Type of record: Printed text

TR

Contents code: Ph.D. thesis

CC

Author: Sonja Ivković

AU

Mentor: Ljiljana Vojinović Ješić, Ph.D.

MN

Title: New complexes some 3d metals with semi-, thiosemi- and S-methylisothiosemicarbazone pyridoxal

TI

Language of text: Serbian (Latin alphabet)

LT

Language of abstract: Serbian

LA

Country of publication: Republic of Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2014.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (5/134/0/35/40/0/2)

(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Inorganic chemistry

SD

Key words: semicarbazone, thiosemicarbazone, S-methylisothiosemicarbazone, pyridoxal, synthesis, physical-chemical characterization

UC

Holding data: Institute of Chemistry, biochemistry and environmental protection (Library), Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

HD

Note:

Abstract: The work describes the syntheses, physico-chemical, structural and antibacterial characteristics of Cu(II), Co(II), Co(III), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III) and Cd(II) complexes with semi-, thiosemi- and S-methylisothiosemicarbazones. The result of the syntheses was 2 new ligand forms and 37 complexes, of which 12 were characterized by X-ray structural analysis. Depending of the pH, all three ligands can be coordinated either as neutral, monoanion, or dianion, using ONO, ONS and ONN set of donor atoms, respectively, whereby the neutral and monoanionic forms of the ligands exist in the form of *zwitter*-ions. All three ligands form with Cu(II), irrespective of the stoichiometry Cu:ligand, give mono- and dinuclear complexes of square-planar, square-pyramidal and/or octahedral configuration and with cobalt mono- and bis(ligand) octahedral complexes. The obtained mono(ligand) complexes of Zn (II) with all three of ligands is attributed to the at least tetra-, or pentacoordination, while the mono- and bis(ligand) complexes of Cr(III) with PLSC and PLTSC, and mono (ligand)complex of Fe(III) with PLTSC attributable to octahedral structure. Ni(II) with PLTSC and PLITSC forms mono- and binuclear complexes, and Cd(II) with the same ligands forms mono(ligand)

complexes. All the compounds were characterized by partial microanalysis, IR spectra and conductometric measurements, while some selected complexes were examined by X-ray structural, thermogravimetric and toxicological analysis.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 20.06.2013.

ASB

Defended: 2014.

DE

Thesis defended board:

(Degree/Name/Surname/Title/Faculty)

President: Katalin Mészáros Szécsényi, PhD, full professor, Faculty of Sciences,
Novi Sad

Member: Ljiljana Vojinović Ješić, PhD, associate professor, Faculty of Sciences,
Novi Sad; advisor

Member: Sanja Podunavac Kuzmanović, PhD, full professor, Faculty of
Technology, Novi Sad

DB

BIOGRAFIJA



Rođena sam 28.08.1984. godine u Novom Sadu, gde sam završila Osnovnu školu „Ivan Gundulić” i Gimnaziju „Jovan Jovanović Zmaj”.

Diplomski rad pod nazivom „Sinteza i struktura dioksovanadijum(V) kompleksa sa semikarbazonom piridoksala“ sam odbranila 2008. godine na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, čime sam stekla zvanje diplomirani hemičar-inženjer kontrole kvaliteta i menadžmenta životne sredine.

Master studije sam završila 2009. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu i odbranom master rada pod nazivom „Organsko-geohemijska korelacija nafte i izvornih stena iz naftnih polja Rusanda i Mihajlovo“ stekla zvanje master hemičar.

Doktorske studije hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu upisala sam 2009. godine.

Autor sam i koautor naučnih radova iz oblasti koordinacione hemije i oblasti zaštite životne sredine. Učesnik sam na naučnim projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, na projektima AP Vojvodine i projektima grada Novog Sada, kao i međunarodnim projektima.

Zaposlena sam na Fakultetu zaštite životne sredine Univerziteta Edukons u Sremskoj Kamenici, kao asistent.

Novi Sad, 2014. godine

Sonja Ivković