



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju
i zaštitu životne sredine



Mirjana M. Radanović

**Kompleksi nekih prelaznih metala sa Šifovim bazama
aminogvanidina**

– doktorska disertacija –

Novi Sad, 2015.

Ova doktorska disertacija urađena je u Laboratoriji za koordinaciju hemiju Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Posebnu zahvalnost dugujem svom mentoru, prof. dr Ljiljani Vojinović Ješić zbog posvećenosti i pažnje koje mi je pružila još od dana kada sam počela da radim eksperiment za svoj diplomski rad, kao i pomoći da se izborim sa ponekad veoma „nezahvalnim“ poslom hemičara-sintetičara. Kasnije, u toku izrade mog master rada, a potom i ove doktorske disertacije postale smo harmoničan tim i uvek se razumele. Nadam se da ću i nadalje imati prilike od nje da učim.

Neizmerno sam zahvalna prof. emeritusu Vukadinu Leovcu što me je uveo u hemiju i istraživački rad i omogućio mi da se ponosim time što sam deo njegovog istraživačkog tima. Osim toga, zahvalna sam što sam za svaku nedoumicu i nemogućnost samostalnog pronalaska objašnjenja od njega uvek dobila odgovor. Neprocenjiva je sreća i ponos kada znate da ste učili od tako velikog imena iz sveta koordinacione hemije.

Takođe se iskreno zahvaljujem prof. dr Valeriji Češljević na velikom interesovanju za moj rad tokom ovih šest godina, a posebno na nezamenjivoj pomoći prilikom pretrage literature.

Najlepše se zahvaljujem prof. dr Katalin Mészáros Szécsényi na mnogobrojnim savetima i sugestijama ne samo u vezi sa ovom disertacijom, već i u toku pisanja naučnih radova i izbora daljeg toka naših istraživanja.

Veliko hvala prof. dr Siniši Markovu na urađenim mikrobiološkim ispitivanjima, pomoći prilikom tumačenja rezultata i pisanja diskusije, ali i rečima punim optimizma i pored toga što nas rezultati nisu oduševili. Nadam se da ćemo imati prilike da to u budućnosti promenimo.

Ms Marku Rodiću hvala što je uvek bio spreman da snimi moje monokristale, što je sa mnom delio znanje iz oblasti rendgenske strukturne analize i što sam na njegovu prijateljsku pomoć uvek mogla da računam.

Hvala mojim roditeljima što su me naučili da cenim prave vrednosti i nikad ne odustanem od svog cilja ma kako naporno bilo. Veliko hvala mojoj sestri na ljubavi i podršci, koju ni ovih hiljadu kilometara ne mogu da umanje.

Na kraju, posebno hvala mojim dečacima što mi pružaju neizmernu ljubav i predstavljaju moj najjači oslonac i podstrek za nove uspehe.

Autor

SADRŽAJ

1. UVOD	1
Literatura	3
2. OPŠTI DEO	5
2.1. Šifove baze aminogvanidina kao ligandi	5
2.2. Šifove baze piridoksala i salicilaldehida kao ligandi	15
Literatura	33
3. EKSPERIMENTALNI DEO	39
3.1. Sinteze liganada	39
3.2. Sinteze kompleksa	41
3.2.1. Kompleksi sa PLAG	41
3.2.2. Kompleksi sa SALAG	44
3.3. Analize i metode merenja	46
Literatura	49
4. REZULTATI I DISKUSIJA	51
4.1. Sinteza i neke fizičko-hemijske karakteristike PLAG	51
4.1.1. Kristalne i molekulske strukture protonovanih formi PLAG	54
4.2. Sinteza i neke fizičko-hemijske karakteristike SALAG	59
4.2.1. Kristalna i molekulska struktura SALAG·HNO ₃	61
4.2.2. Kristalna i molekulska struktura SALAG·HNO ₃ ·SALAG·H ₂ O	65
4.3. Kompleksi metala sa PLAG	68
4.3.1. Sinteza i fizičko-hemijska karakterizacija	68
4.3.2. Strukture kompleksa Cu(II)	79
4.3.3. Strukture kompleksa Fe(III)	97
4.3.4. Strukture kompleksa Co(III)	105

4.3.5. Strukture kompleksa V(V)	110
4.3.6. Struktura (PLAGH) ₂ [ZnCl ₄]	114
4.4. Kompleksi metala sa SALAG	118
4.4.1. Sinteza i fizičko-hemijska karakterizacija	118
4.4.2. Strukturna karakterizacija	123
4.5. Mikrobiološka ispitivanja liganda i kompleksa	130
Literatura	133
5. ZAKLJUČAK	137
6. CONCLUSION	141
PRILOG I	145
PRILOG II	151
PRILOG III	159
PRILOG IV	163
PRILOG V	169
PRILOG VI	177

VAŽNIJE SKRAĆENICE

AG	aminogvanidin
SAL	salicilaldehid
PL	piridoksal
PLAG	piridoksilidenaminogvanidin
SALAG	salicilidenaminogvanidin
phen	1,10-fenantrolin
4-pic	4-pikolin
py	piridin
IR	infracrvena spektroskopija
λ_M	molarna provodljivost

1. UVOD

Poslednjih godina mnoge novosintetisane aromatične Šifove baze ispituju se za antimikrobnu primenu zbog često ispoljenog antibakterijskog i antiviralnog efekta, a neke od njih imaju i značajnu opštu biološku aktivnost, npr. antitumorni agensi [1-4]. Među ovim Šifovim bazama izdvajaju se Šifove baze aminogvanidina, AG, jednog od najmoćnijih inhibitora karbonilnog stresa i pojave dijabetesnih komplikacija [5-7]. Istraživanja su pokazala da je Šifova baza AG i piridoksala, PL, jedne od formi vitamina B6, piridoksilidenaminogvanidin, PLAG, superiorna u odnosu na AG po pitanju lečenja dijabetesnih komplikacija, jer ne samo da sprečava nedostatak vitamina B6, nego i bolje kontroliše dijabetičarsku nefropatiju [8-10].

Pored nje, veoma važno mesto zauzima i Šifova baza AG i salicilaldehida, SAL, salicilidenaminogvanidin, SALAG, jedinjenja poznatog po širokom spektru biološkog dejstva (antiinflamatorno, analgetičko, antibakterijsko, tj. baktericidno, antiviralno) [11-13].

Za razliku od opisane biološke aktivnosti ovih jedinjenja, njihova koordinaciona hemija nije bila značajnije ispitivana. Zbog činjenice da je vrlo često biološka aktivnost liganada usko povezana sa njihovim kompleksirajućim sposobnostima [14] od interesa je ispitivanje mogućnosti sinteze novih kompleksa biometala sa ovim Šifovim bazama, kao i ispitivanje osobina dobijenih kompleksa.

S obzirom na izloženo zadatak ove doktorske disertacije je:

- sinteza novih kompleksa Cu(II), Fe(III) i Co(III), sa navedenim tridentatnim ligandima, kao i optimizacija uslova sinteze u cilju dobijanja monokristala pogodnih za rendgensku strukturnu analizu,
- kako sa Šifovim bazama AG do sada nema poznatih kompleksa V(V), ispitati mogućnosti sinteze njegovih kompleksa sa PLAG i SALAG,
- fizičko-hemijska karakterizacija novodobijenih jedinjenja odgovarajućim metodama (elementalna analiza, konduktometrija, IR spektroskopija),
- ispitivanje strukturnih karakteristika odabranih jedinjenja,
- ispitivanje mogućnosti dobijanja liganada različitog stepena protonacije,
- komparativna analiza sličnosti i razlika navedenih Šifovih baza kao liganada,
- ispitivanje biološke aktivnosti liganada i odabranih kompleksa na određene sojeve bakterija i gljiva.

LITERATURA

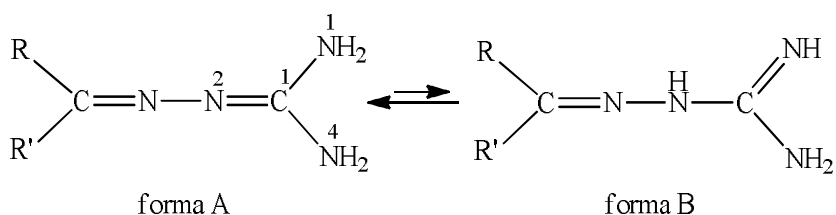
1. C. M. da Silva, D. L. da Silva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C. V. B. Martins, Â. de Fátima, *J. Adv. Res.* **2** (2011) 1.
2. S. K. Bharti, G. Nath, R. Tilak, S. K. Singh, *Eur. J. Med. Chem.* **45** (2010) 651.
3. P. M. Ronad, M. N. Noolvi, S. Sapkal, S. Dharbhamulla, V. S. Maddi, *Eur. J. Med. Chem.* **45** (2010) 85.
4. Z. H. Huang, Z. L. Lin, J. L. Huang, *Eur. J. Med. Chem.* **36** (2001) 863.
5. D. Edelstein, M. Brownlee, *Diabetes* **41** (1992) 26.
6. I. Gardiano, A. K. Fard, D. L. Hatchell, M. Brownlee, *Diabetes* **47** (1998) 1114.
7. S. H. Ihm, J. H. Yoo, S. W. Park, J. Ihm, *Metabolism* **48** (1999) 1141.
8. T. Taguchi, M. Sugiura, Y. Hamada, I. Miwa, *Eur. J. Pharmacol.* **378** (1999) 283.
9. T. Taguchi, M. Sugiura, Y. Hamada, I. Miwa, *Biochem. Pharmacol.* **55** (1998) 1667.
10. H. Miyoshi, T. Taguchi, M. Sugiura, M. Takeuchi, K. Yanagisawa, Y. Watanabe, I. Miwa, Z. Makita, T. Koike, *Horm. Metab. Res.* **34** (2002) 371.
11. C. H. Vanderwolf, E. M. Zibrowski, *Brain Res.* **892** (2001) 301.
12. S. A. Barker, R. G. Plevey, R. G. Simmonds, M. Stacey, *Tetrahedron* **22** (1966) 611.

13. P. Bindu, M. R. Prathapachandra Kurup, T. R. Satyakeerty, *Polyhedron* **18** (1998) 321.
14. Yu. M. Chumakov, V. I. Tsaokov, G. Bocelli, B. Ya Antosyak, S. G. Shova, A. P. Gulea, *Crystallogr. Rep.* **51** (2006) 60.

2. OPŠTI DEO

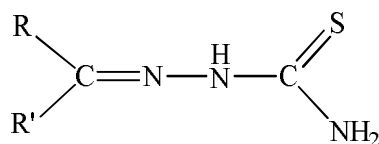
2.1. Šifove baze aminogvanidina kao ligandi

Do sada je poznat veoma mali broj čvrstih kompleksa sa Šifovim bazama derivatima AG, iako je sinteza gvanilhidrazona prvi put opisana još krajem XIX veka [1]. Istraživanja su pokazala da ova jedinjenja mogu postojati u dve tautomerne forme (slika 2.1.1), od kojih je zastupljenija diaminometilenska forma (forma A) [2].



Slika 2.1.1. Prototropna tautomerija kod gvanilhidrazona

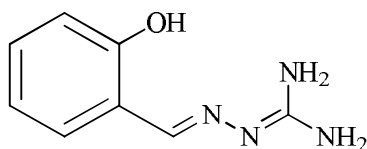
Gvanilhidrazoni su slične strukture kao tiosemikarbazoni (slika 2.1.2), čija je upotreba u analitičke svrhe ograničena prisustvom atoma sumpora. Prisustvo imino-grupe umesto atoma sumpora omogućilo je širu upotrebu i veću selektivnost gvanilhidrazona kao analitičkih reagenasa [3,4].



Slika 2.1.2. Opšta formula tiosemikarbazona

Do danas je određeno ukupno 60 struktura Šifovih baza nesupstituisanog i supstituisanih AG sa 44 različita karbonilna jedinjenja (Kembrička baza strukturnih podataka, v. 5.36 update Nov. 2014), ali će ovde biti opisane samo one koje su značajne sa aspekta koordinacione hemije. Analizom strukturnih parametara ovih jedinjenja ustanovljeno je da je neutralna forma slobodnih liganada u većini slučajeva tautomer A. Prilikom kompleksiranja, usled pomenute prototropne tautomerije, atom vodonika sa terminalnog atoma azota migrira na susedni hidrazinski atom azota te na taj način nastaje forma B. Slično ponašanje prilikom građenja kompleksa pokazuju i srodne Šifove baze izotiosemikarbazoni [5]. Nasuprot tome, u protonovanim formama slobodnih gvanilhidrazona javlja se široka delokalizacija elektronskog oblaka, pa dolazi do značajnog izduženja C1–N2 i skraćenja jedne od veza atoma ugljenika C1 sa terminalnim atomima azota, koja ima dužinu veoma blisku dužini dvostruke C=N veze.

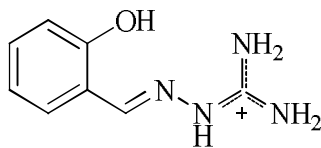
Kao i mnogi drugi amini, tako i AG gradi najviše kompleksa sa Šifovom bazom SALAG (slika 2.1.3). Ova tridentatna ONN Šifova baza se u zavisnosti od pH i prirode metala može koordinovati u mono- ili dianjonskoj formi, pri čemu nastaju kako mono, tako i bis(ligand) kompleksi [6].



Slika 2.1.3. Strukturna formula SALAG

Bakar(II) sa ovim ligandom gradi komplekse opšte formule $(\text{Cu}(\text{SALAG-H})\text{X})$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$. Na osnovu elementalne i spektralne analize, kao i magnetnih merenja predložena je kvadratno-planarna struktura dobijenih kompleksa, kao i tridentatna *ONN* koordinacija helatnog liganda. Isti tip kompleksa dobijen je i sa srodnim *o*-hidroksiacetofenilidenaminogvanidinom [7].

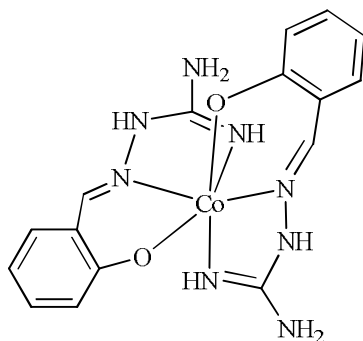
Sa SALAG strukturo je okarakterisano jedinjenje formule $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SALAGH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, u kojem ova Šifova baza nije koordinovana [8], već se nalazi u monoprotonovanoj formi, koja je predstavljena na slici 2.1.4.



Slika 2.1.4. Struktura salicilidenaminogvanidinium katjona
(SALAGH⁺)

Ovo jedinjenje dobijeno je u reakciji vodenog rastvora CuSO_4 i etanolnog rastvora sulfatne soli liganda, dok je reakcija vodenog rastvora CuSO_4 i rastvora sulfatne soli liganda u smeši $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ na povišenoj temperaturi (90 °C) rezultirala formiranjem kompleksa formule $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{SALAG-H})]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8]. Helatni ligand je u ovom kompleksu koordinovan u monoanjonskoj formi na očekivani tridentatni *ONN* način, preko atoma kiseonika deprotonovane OH-grupe i atoma azota azometinske i imino-grupe AG fragmenta.

Ipak, tek u novije vreme urađena je strukturna karakterizacija ovog liganda i njegovih novih kompleksa [9]. Ligand je izolovan u vidu hloridne soli, koja kristališe sa 0,5 molekula EtOH i jednim molekulom vode. Pored toga, templatnom sintezom dobijena su i dva nova kompleksa Cu(II) i Co(III). U slučaju kompleksa Cu(II) koordinacija prisutnog potencijalno helatnog liganda je izostala, te je dobijen kompleks formule (SALAGH)[Cu(H₂O)Cl₃] sa salicilidenaminogvanidinijum katjonom kao kontra-jonom. Polazeći od CoCl₂, dobijen je bis(ligand) kompleks Co(III), formule [Co(SALAG-H)₂]Cl·3H₂O, sa očekivanom tridentatnom ONN koordinacijom liganda (slika 2.1.5).

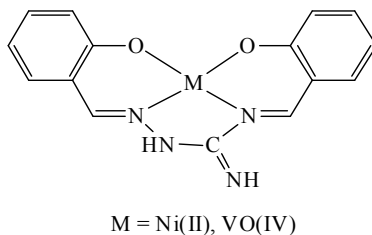


Slika 2.1.5. Struktura kompleksnog katjona [Co(SALAG-H)₂]⁺

U radu [10] opisana je struktura solvatomorfa ovog oktaedarskog kompleksa, koji umesto sa tri, kristališe sa 0,5 molekula H₂O. Treba napomenuti da je ovaj kompleks dobijen kao rezultat pokušaja da se dobije heterometalno Co/Mn jedinjenje sa ovom Šifovom bazom.

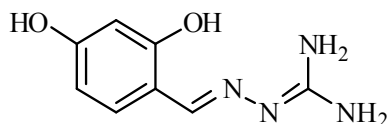
Takođe, opisana je vrlo interesantna templatna reakcija SALAG sa SAL u baznoj sredini, a u prisustvu jona Ni(II) i VO(IV)

pri čemu su dobijeni kompleksi sa tetradentatnim *ONNO* ligandom (SAL_2AG) (slika 2.1.6) [11].



Slika 2.1.6. Struktura kompleksa $[\text{M}(\text{SAL}_2\text{AG}-2\text{H})]$

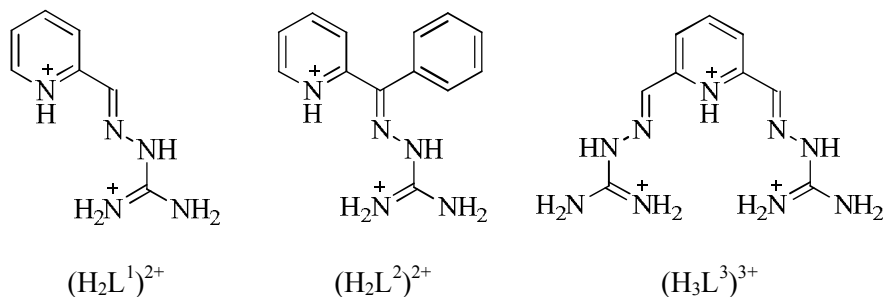
Kondenzacijom 2,4-dihidroksibenzaldehida sa AG dobijena je Šifova baza 2,4-dihidroksibenzilidenaminogvanidin (L) [12] (slika 2.1.7). Sa ovim ligandom izolovan je kvadratno-planarni kompleks Cu(II) , formule $[\text{Cu}(\text{L}-\text{H})\text{Cl}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, u kojem je ova Šifova baza koordinovana na očekivan *ONN* tridentatni način, u monoanjonskoj formi [12].



Slika 2.1.7. Struktura 2,4-dihidroksibenzilidenaminogvanidina

Treba pomenuti i tetrahlorido komplekse Cu(II) sa Šifovim bazama AG i 2-formilpiridina (L^1), 2-benzoilpiridina (L^2) i 2,6-diacetilpiridina (L^3) (slika 2.1.8) kao kontra-jonima, formula $(\text{H}_2\text{L}^1)[\text{CuCl}_4]$, $(\text{H}_2\text{L}^2)_2[\text{CuCl}_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $(\text{H}_3\text{L}^3)[\text{CuCl}_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13]. U prva dva kompleksa protonovani su atomi azota imino-grupe i

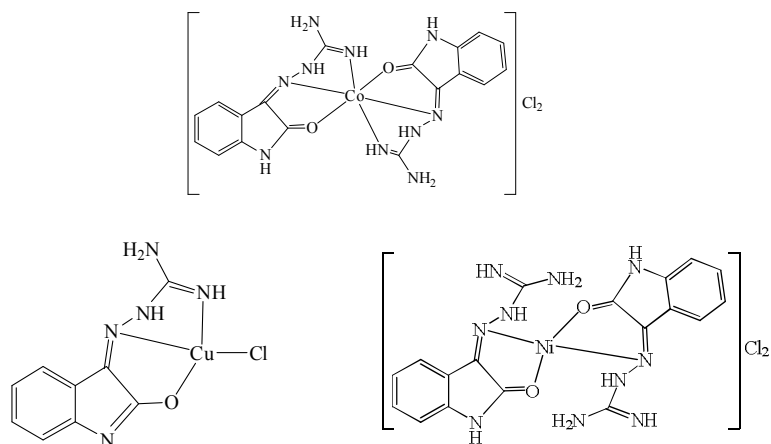
piridinskog ostatka, dok je u trećem protonovan i atom azota druge imino-grupe.



Slika 2.1.8. Strukturne formule protonovanih formi Šifovih baza AG i 2-formilpiridina (L^1), 2-benzoilpiridina (L^2) i 2,6-diacetilpiridina (L^3)

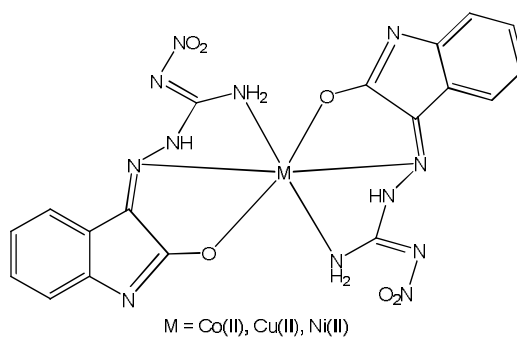
Pored ovih, sa ligandom L^1 sintetisan je i strukturno okarakterisan kompleks formule $(H_2L^1)_2[Ni(H_2O)_4Cl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ [14], dok je sa ligandom L^3 izolovan kompleks $(H_3L^3)[CdCl_5] \cdot H_2O$ [15]. Kao i kod kompleksa Cu(II), kod ovih kompleksa koordinacija potencijalno helatnog liganda izostaje, pa oni u svojoj dvostruko, odnosno trostruko protonovanoj formi imaju ulogu kontra-jona.

U radu [16] opisane su sinteze i osobine kompleksa Co(II), Cu(II) i Ni(II) sa Šifovom bazom AG i nitroaminogvanidina sa izatinom (slike 2.1.9 i 2.1.10). Interesantno je da se kod ovih kompleksa dentatnost liganda menja u zavisnosti od osobina centralnog atoma. Tako je u slučaju bis(ligand) kompleksa Co(II) ovaj ligand tridentatni, dok je u slučaju bis(ligand) kompleksa Ni(II) bidentatni. Sa Cu(II) dobijen je mono(ligand) kompleks.



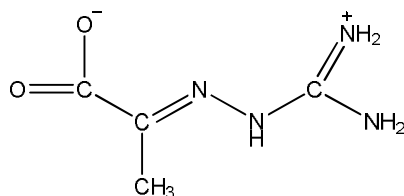
Slika 2.1.9. Strukture kompleksa Co(II), Cu(II) i Ni(II) sa Šifovom bazom AG i izatina

Na slici 2.1.10 prikazani su kompleksi koji nastaju nakon uvođenja nitro-grupe u molekul ovog liganda. Kod ovih kompleksa u koordinaciji učestvuje amino-grupa gvanidinskog fragmenta, što je neuobičajeno za derivate AG.



Slika 2.1.10. Struktura kompleksa sa Šifovom bazom nitroaminogvanidina i izatina

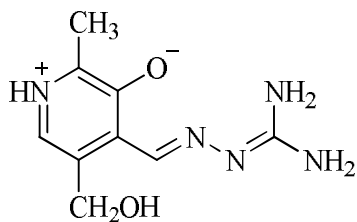
Poznato je da kompleksi Pt(II) i Pd(II) sa tiosemikarbazonom pirogroždane kiseline imaju važnu biološku ulogu, pa je zbog prisustva kako ove kiseline, tako i AG i njihova Šifova baza postala interesantan ligand (slika 2.1.11) [17].



Slika 2.1.11. Strukturna formula Šifove baze AG i pirogroždane kiseline (H₂AGPA)

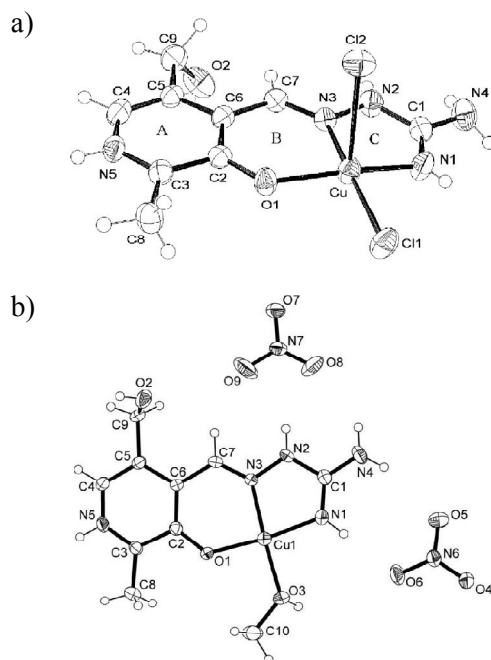
Struktura ovog tridentatnog *ONN* liganda, kao i strukture njegovih kompleksa sa Cu(II) opšte empirijske formule CuX(HAGPA)·*n*H₂O (X = Cl, Br, NO₃, CH₃COO, 1/2SO₄, *n* = 0, 1, 1,5, 2), Cu(AGPA)·2H₂O, Cu(HAGPA)Br i Cu₂(HAGPA)₂(H₂O)₂(SO₄)·DMSO opisane su u radu [16]. Na osnovu rendgenske strukturne analize, utvrđeno je da planarni molekul H₂AGPA·H₂O postoji u obliku zwitter-jona u kome je karboksilna grupa deprotonovana, a terminalna imino-grupa protonovana.

Iako je biološka aktivnost Šifove baze PLAG (slika 2.1.12) detaljno ispitivana [18-20], proučavanje njenih kompleksirajućih sposobnosti nikada nije dobilo veću ekspanziju.



Slika 2.1.12. Strukturna formula PLAG

Od kompleksa metala sa ovim ligandom do sada su sintetisani samo mono(ligand) kompleksi Cu(II) (slika 2.1.13) [21, 22].



Slika 2.1.13. Strukture kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{Cl}_2]$ (a) i $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)_2$ (b)

Zajedničko za ove komplekse je da se PLAG koordinuje kao tridentatni *ONN* ligand preko atoma kiseonika deprotonovane fenolne grupe i atoma azota azometinske i imino-grupe AG fragmenta. Na taj način nastaju dva metalocikla: jedan šestočlani (piridoksilidenski) i jedan petočlani (aminogvanidinski). U navedenim kompleksima ligand se javlja u vidu zwitter-jona, koji nastaje migracijom atoma vodonika sa fenolne OH-grupe na piridinski atom azota.

Kod kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{Cl}_2]$ *ONN* donorni set atoma liganda i jedan hlorido-ligand nalaze se u osnovi kvadratne piramide, a drugi hlorido-ligand zauzima apikalni položaj. U kvadratno-planarnom kompleksu $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)_2$ Šifova baza u celini pokazuje visok stepen planarnosti zahvaljujući sistemu konjugovanih dvostrukih veza.

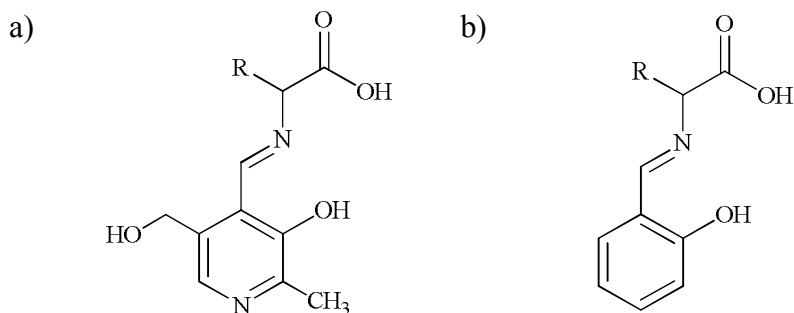
2.2. Šifove baze piridoksala i salicilaldehida kao ligandi

Vitamin B6 je jedinstven u grupi vitamina B jer je uključen u metabolizam sva tri primarna makronutrijenta (proteina, ugljenih hidrata i lipida) [23]. Interesovanje za kompleksirajuće sposobnosti jedinjenja iz grupe vitamina B6, a među njima i PL, poraslo je nakon što je ustanovljeno da se zagrevanjem vodenog rastvora PL sa pojedinim aminokiselinama može dobiti piridoksamin [24], te da je ova neenzimatska transaminacija ubrzana prisustvom Cu(II), Al(III) i Fe(III) jona, zahvaljujući formiranju kompleksa sa Šifovim bazama. Pored dobrih kompleksirajućih svojstava, mnoge Šifove baze PL pokazuju i značajnu biološku aktivnost, pa ne čudi što su postale predmet proučavanja ne samo koordinacionih hemičara, već i farmakologa [25, 26].

Tokom poslednje decenije, postignut je značajan napredak u razumevanju hemije kompleksa prelaznih metala sa Šifovim bazama SAL [27]. Posebna pažnja je posvećena sintezi i karakterizaciji ovih kompleksa pre svega zbog veoma dobrog biološkog dejstva ovih Šifovih baza, koje je poznato još od 50-ih godina prošlog veka [28]. Ovi kompleksi se odlikuju značajnom biološkom aktivnošću (antioksidantna, antidijabetska [28], antibakterijska, tj. baktericidna, antiviralna, analgetska [29-31]), a neki su predloženi kao obećavajući antitumorski lekovi. Pored toga, neki od ovih kompleksa pokazuju odličnu katalitičku aktivnost i magnetne osobine, a mogu se koristiti i kao senzori i različiti optički materijali [27].

Među najviše proučavanim derivatima kako PL, tako i SAL ističu se njihove Šifove baze sa aminokiselinama (slika 2.2.1), koje

se obično ponašaju kao tridentatni *ONO* ligandi i koordinuju se preko atoma kiseonika fenolne i karboksilne grupe i azometinskog atoma azota, gradeći dva metalocikla, jedan petočlani i jedan šestočlani.

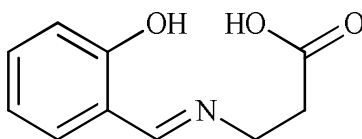


Slika 2.2.1. Opšta strukturna formula piridoksilidenaminoacidato- (a) i salicilidenaminoacidato-liganada (b)

Sa piridoksilidenaminoacidato ligandima, pored mono i bis(ligand) kompleksa sa prelaznim [32], poznati su i njihovi kompleksi sa neprelaznim metalima. Tako je u radu [33] opisana NMR studija Šifovih baza PL i različitih aminokiselina, koja je pokazala da se ovi ligandi koordinuju sa Al(III) kao tridentati, te da su dobijeni bis(ligand) kompleksi.

Posebno treba pomenuti polimerni, kvadratno-piramidalni (piridoksiliden-DL-valinato)bakar(II) kompleks [34] u kojem je po prvi put dokazana koordinacija piridinskog atoma azota PL-ostatka. Naime, u ovom kompleksu je pomenuti ligand, osim preko atoma kiseonika fenolne i karboksilne grupe i imino atoma azota, koordinovan još i preko atoma azota PL-ostatka i atoma kiseonika hidroksimetil-grupe.

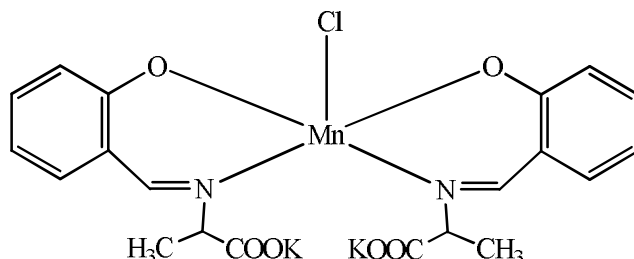
Kompleksi metala sa salicilidenaminoacidato-ligandima predstavljaju neenzimatske modele za piridoksilidenaminoacidato-sisteme, koji se smatraju ključnim intermedijerima u brojnim metaboličkim reakcijama aminokiselina, katalizovanim enzimima koji zahtevaju PL kao kofaktor [35]. Sa ovom grupom ligandata sintetisani su brojni kompleksi, naročito sa Cu(II). Za razliku od kompleksa Cu(II), poznat je i strukturno okarakterisan znatno manji broj kompleksa Zn(II) sa pomenutim ligandima. U radu [35] opisana je sinteza i spektralna analiza 8 kompleksa Zn(II) sa Šifovim bazama SAL i Ala, Val, Ser, Met, Glu, Phe, Trp, od kojih su samo oni sa prva dva ligandata dobijeni u vidu monokristala pogodnih za rendgensku strukturnu analizu. Ovi kompleksi ujedno predstavljaju i prve primere strukturno okarakterisanih binarnih kompleksa Zn(II) ovog tipa. Pored ovih, opisani su i kompleksi Zn(II) sa salicilidenaminoacidato-ligandima i piridinom kao koligandom [27]. Dalje, u radu [28] opisana je sinteza serije kompleksa Cu(II) i Zn(II) sa tridentatnom *ONO* Šifovom bazom SAL i β -alanina (slika 2.2.2), formula $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]_n$ i $[\text{Zn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]_n$.



Slika 2.2.2. Strukturna formula saliciliden- β -alanina

Osim na pomenuti *ONO* tridentatni način, ove Šifove baze mogu se koordinovati i *NO* bidentatno. Primer za ovaj tip

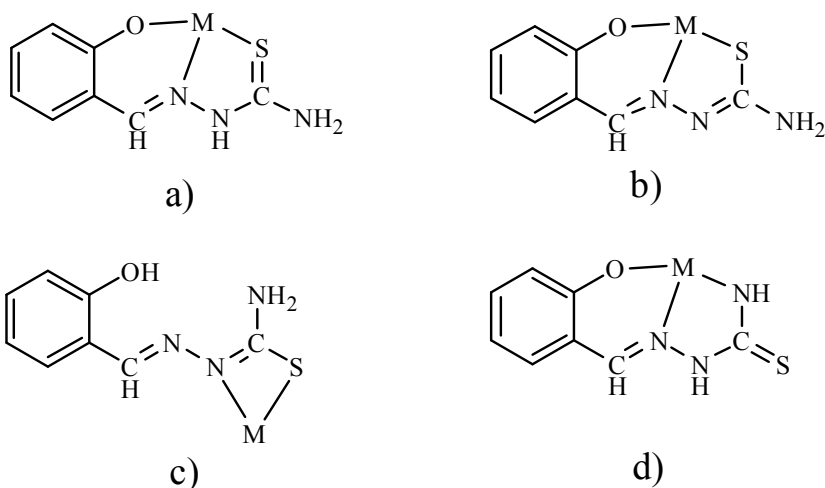
koordinacije je kompleks Mn(III) sa salicilidenalaninom (slika 2.2.3), koji je našao široku primenu u katalitičke svrhe [36].



Slika 2.2.3. Struktura kompleksa Mn(III) sa salicilidenalaninom

Sa stanovišta koordinacione hemije, posebno se izdvajaju kompleksi sa saliciliden- (SALTSC), odnosno piridoksilideno-tiosemikarbazidima (PLTSC). Za ove ligande uobičajena je tridentatna *ONS* koordinacija u neutralnoj (PLTSC) i monoanjonskoj formi i to preko atoma kiseonika deprotonovane OH-grupe, azometinskog atoma azota i tionskog atoma sumpora (Slika 2.2.4.a) [37]. Na ovaj način formiraju se jedan šestočlani i jedan petočlani metalocikl. Osim kao monoanjoni, ovi ligandi se mogu koordinovati i *ONS* tridentatno u dianjonskoj formi (slika 2.2.4.b) nakon deprotonacije tiosemikarbazidnog ostatka u tiolnoj formi. Pored toga, nađena je i *NS* bidentatna (slika 2.2.4.c) [38, 39], a u slučaju SALTSC i monodentatna koordinacija preko atoma sumpora [40]. Jedini poznati izuzetak je kompleks MoO₂(VI), u kojem je SALTSC koordinovan *ONN* tridentatno, i to preko imino atoma azota, umesto uobičajenog atoma sumpora (slika 2.2.4.d) [41]. Ovakav način

koordinacije karakterističan je za Šifove baze S-alkilizotiosemikarbazida.



Slika 2.2.4. Načini koordinacije SALTSC

Sa PLTSC najviše je kompleksa Cu(II), kako onih sa koordinacionim brojem 4 (kvadratno-planarne geometrije), tako i pentakoordinovanih (deformisane kvadratno-piramidalne geometrije). U dimernom, kvadratno-piramidalnom kompleksu $[\text{Cu}(\text{PLTSC}(\text{Et})\text{Cl})_2\text{Cl}_2$ (PLTSC(Et) = piridoksiliden-N4-etiltiosemikarbazid) [42] uočeno je interesantno ponašanje ovog liganda. Naime, osim uobičajenog *ONS* seta, u koordinaciju je uključen i alkoholni atom kiseonika, kao most koji spaja podjedinice dimera.

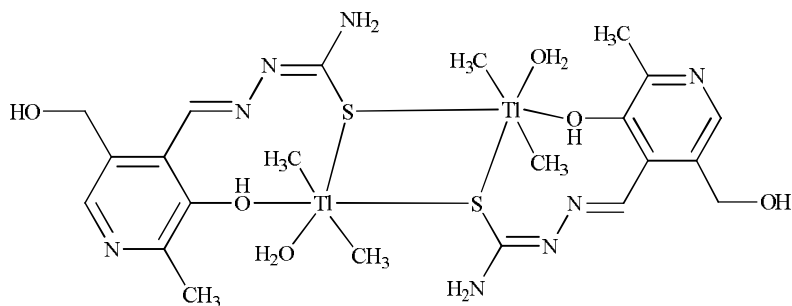
Važno je pomenuti da neki od ovih kompleksa imaju veliki biološki značaj [26]. Među njima su, sa biološkog aspekta, interesantni kompleksi Cu(II) sa PLTSC, koji kao kontra-jon sadrže nitroprusid, formula $[\text{Cu}(\text{PLTSC})][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i

$[\text{Cu}(\text{PLTSC-H})_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Naime, u radu [31] opisane su strukture, fizičko-hemijske i neke biološke karakteristike ovih kompleksa, pri čemu je nađeno da sprečavaju razmnožavanje obolelih ćelija i time mogu biti korisni u lečenju leukemije.

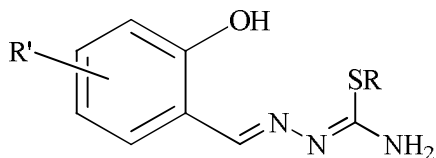
Poznato je da kompleksi V(IV) i V(V) podležu značajnim transformacijama u organizmu, uključujući reakcije izmene liganada i redoks reakcije, nakon čega učestvuju u procesima fosforilacije i defosforilacije uključenim u metabolizam glukoze [43]. Stoga su kompleksi vanadijuma koji sadrže Šifove baze derivate PL bili bitan predmet proučavanja. Tako su u radu [44] ispitivani neki pentakoordinovani monomerni, kao i dimerni (μ -oksido) kompleksi V(V) sa nesupstituisanim i N4-supstituisanim PLTSC, formula $[\text{VO}_2(\text{PLTSC})]$ i $[\{\text{VO}(\text{PLTSC})\}_2\mu\text{-O}]$. Nađeno je da ovi kompleksi imaju bolju antiamebičku aktivnost prema *E. histolytica* od metronidazola, najčešće korišćenog leka u tretmanu amebije.

Osim biološkog značaja, primena kompleksa sa ovom grupom liganada mogla bi biti od velike koristi i u industriji. Naime, kompleks Zn(II) sa piridoksiliden-N4-metiltiosemikarbazidom se prilikom ispitivanja inhibicije korozije niskouglničnog čelika pokazao kao visoko efikasan, čak i u jako kiseloj sedini [45].

Pored ovih, zahvaljujući svojim strukturnim karakteristikama, izdvaja se i dimerni kompleks Tl(III) sa PLTSC (slika 2.2.5), formule $[\text{TlMe}_2(\text{PLTSC-H})\text{H}_2\text{O}]_2$ [26]. Sa slike se vidi da je PLTSC anjon u tiolnoj formi bidentatno koordinovan preko enolizovanog atoma sumpora i, što je neočekivano, preko atoma kiseonika nedeprotonovane fenolne OH-grupe, formirajući na taj način devetočlani metalocikl.

Slika 2.2.5. Struktura kompleksa $[TiMe_2(PLTSC-H)H_2O]_2$

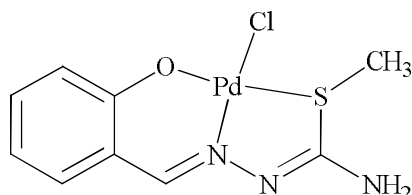
Usled alkilacije tiosemikarbazidnog fragmenta dolazi do promene u načinu koordinacije ovih helatnih liganada, ali i do promene u njihovim kiselobaznim osobinama [46]. Među najbrojnije i najviše proučavane ligande iz ove klase svakako spadaju nesupstituisani i supstituisani saliciliden-S-alkilizotiosemikarbazidi (slika 2.2.6).



Slika 2.2.6. Opšta formula saliciliden-S-alkilizotiosemikarbazida

Sa ovom grupom Šifovih baza sintetisan je veliki broj različitih tipova kompleksa sa 3*d*-metalima [5], pri čemu je utvrđeno da se ovi tridentatni *ONN* ligandi najčešće koordinuju u monoanjonskoj formi, nastaloj deprotonacijom fenolnog hidroksila, ali nije redak ni slučaj koordinacije u dianjonskoj formi, u kojoj je dodatno deprotonovana koordinovana NH_2 -grupa.

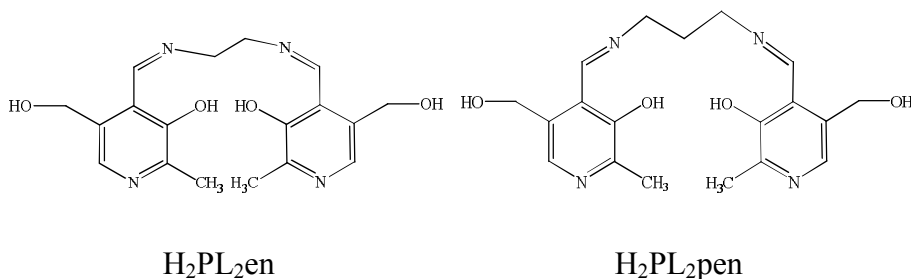
Osim sa *3d*-metalima, poznati su i kompleksi saliciliden-S-alkilizotiosemikarbazida sa nekim *4d*-metalima, i to Mo, Pd i Ru [46, 5]. Pretraživanje Kembričke baze strukturnih podataka (v. 5.36 update Nov. 2014) [47] pokazalo je da je u čak 36 kompleksa sa saliciliden-S-alkilizotiosemikarbazidima nađena *ONN* koordinacija, dok je u samo 5 kompleksa, i to kompleksa Pd(II), dokazan *ONS* tridentani način koordinacije. Kompleks Pd(II) sa saliciliden-S-metilozotiosemikarbazidom (SALITSC) (slika 2.2.7) predstavlja prvi primer kompleksa u kojem je nađena tridentatna *ONS* koordinacija ovog inače tridentatnog *ONN* liganda [48].



Slika 2.2.7. Struktura kompleksa [Pd(SALITSC-H)Cl]

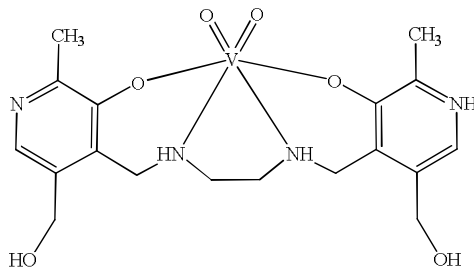
Dugo je ovo bio i jedini kompleks sa *ONS* koordinacijom saliciliden-S-alkilizotiosemikarbazida, ali je u najnovije vreme [47] sintetisana i strukturno okarakterisana serija od još četiri kompleksa Pd(II) sa ovom grupom liganada kao *ONS* tridentatima. Naime, u ovim kompleksima ligand se koordinuje preko atoma kiseonika deprotonovane OH-grupe, hidrazinskog atoma azota i alkilovanog atoma sumpora. Koordinacija preko atoma sumpora, umesto atoma azota NH₂-grupe u slučaju Pd(II) i nije iznenađujuća, s obzirom na to da Pd(II), kao meka kiselina preferira atom sumpora, kao meku bazu, u odnosu na tvrdi bazu, atom azota.

Tipični predstavnici tetradentatnih Šifovih baza PL (slika 2.2.8) i SAL nastaju njihovom kondenzacijom sa etilendiaminom (en), odnosno propilendiaminom (pen) u molaskom odnosu 2:1.



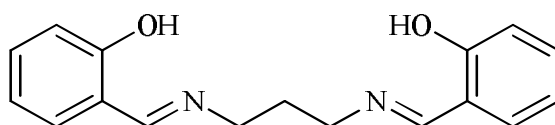
Slika 2.2.8. Strukturne formule
N,N'-bis(piridoksiliden)etilendiamina (H_2PL_2en) i
propilendiamina (H_2PL_2pen)

U radu [49] opisana je struktura liganda H_2PL_2en , njegove redukovane forme (H_2RPL_2en), kao i struktura kompleksa sa H_2RPL_2en , formule $[VO_2(HRPL_2en)] \cdot 3H_2O$. U ovom kompleksu oktaedarsko okruženje V(V) realizovano je tetradentatnom koordinacijom monoanijona *ONNO* liganda i dva oksido-liganda (slika 2.2.9).



Slika 2.2.9. Struktura kompleksa $[VO_2(HRPL_2en)]$

Interesantno je pomenuti i komplekse bis(saliciliden)-1,3-propilendiimina (H_2SAL_2pen , slika 2.2.10) sa lantanoidima, formule $[LnH_2SAL_2pen(NO_3)_2]NO_3$ ($Ln = Nd, Dy, Sm, Pr, Gd, Tb, La, Er$). Na osnovu spektralne, termalne, konduktometrijske i elementalne analize predložena je *ONNO* tetradentatna koordinacija liganda. Sintetisani kompleksi pokazali su značajno antibakterijsko, tj. baktericidno dejstvo na veći broj patogenih bakterija [50].



Slika 2.2.10. Strukturna formula bis(saliciliden)-1,3-propilendiimina (H_2SAL_2pen)

Povećanje diaminskog lanca između dva molekula PL, odnosno SAL, dovodi do povećanja helatnog efekta Šifove baze [51]. To je veoma značajno u prevenciji, dijagnostici i tretmanu trovanja U, Th i/ili teškim metalima. U radu [51] opisani su kompleksi $[Th(PL_2pen)_2]$ i $[UO_2(PL_2pen)(CH_3OH)]$ i ispitan njihov radiološki značaj. Utvrđeno je da prisustvo pomenutih liganada dovodi do smanjenja koncentracije UO_2^{2+} - i Th-soli u krvnoj plazmi, a time i smanjenja mogućnosti oštećenja bubrega.

U kompleksu $[Th(PL_2pen)_2]$, oktakoordinovani atom Th se nalazi u zajedničkom temenu dve kvadratne piramide, postavljene pod uglom 45° . Kod kompleksa $[UO_2(PL_2pen)(CH_3OH)]$ atom urana je centar deformisane pentagonalne bipiramide sa dianjonom

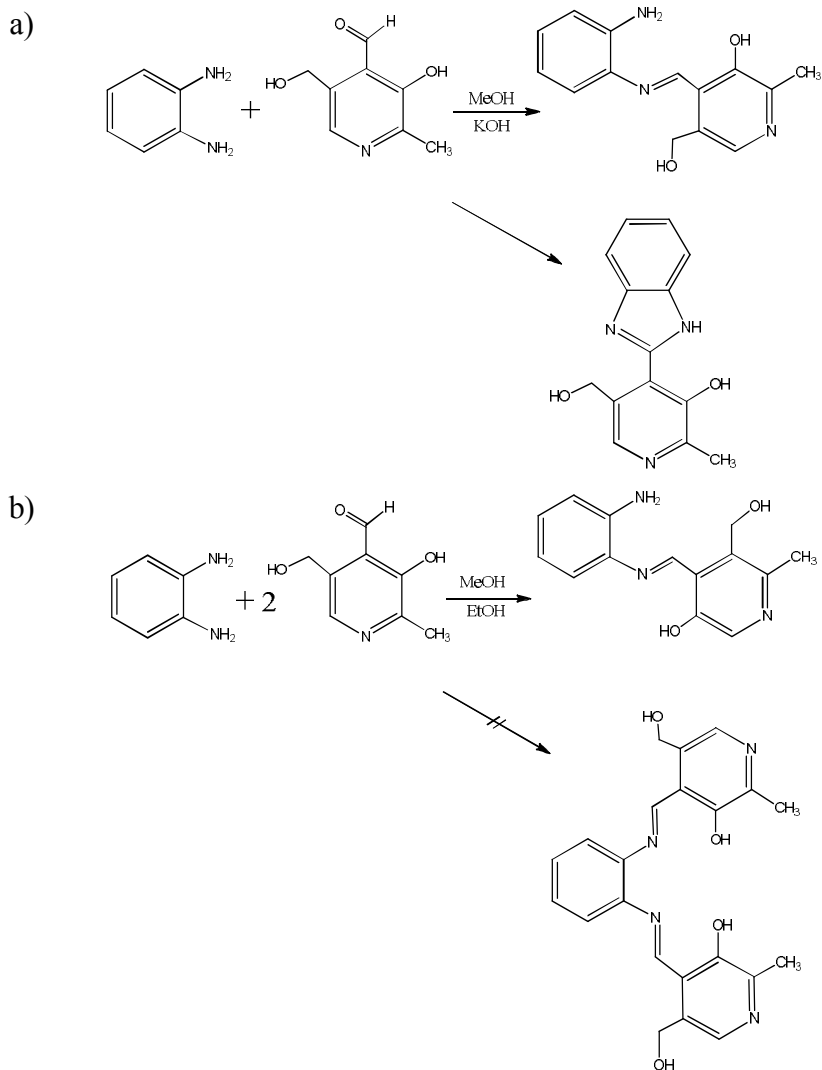
tetradentatnog *ONNO* liganda PL₂pen i molekulom metanola u ekvatorijalnoj ravni.

U novijim radovima [52, 53] opisane su sinteze i kristalne strukture kompleksa Zn(II) sa H₂PL₂en i H₂PL₂pen formula [Zn(H₂PL₂en)Cl]Cl·2H₂O i [Zn(HPL₂pen)Cl]·H₂O, kao i sinteze kompleksa Ni(II) sa istim ligandima, formula [NiPL₂en]·3H₂O i [NiPL₂pen]. Iz formula kompleksa se vidi da se sa Zn(II) ligandi koordinuju u neutralnoj, odnosno monoanjonskoj formi. U neutralnoj formi dva fenolna O-atoma su deprotonovana, a dva piridinska N-atoma protonovana, dok je kod monoanjonske forme protonovan samo jedan od ova dva piridinska atoma azota. Sa Ni(II) se ovi ligandi koordinuju u dianjonskoj formi. Kompleksi Zn(II) su kvadratno-piramidalni, sa izvesnom distorzijom prema trigonalno-bipiramidalnoj geometriji ($\tau_5 = 0,33$; $\tau_5 = (\alpha - \beta) / 60^\circ$, gde su α i β dva najveća L–M–L ugla, $\alpha > \beta$) [54], dok su kompleksi Ni(II) kvadratno-planarni. Navedeni kompleksi su luminescentni, te se mogu koristiti u fluorescentnoj mikroskopiji u biološkim sistemima, pomoću koje se može otkriti prisustvo jednog jedinog molekula koji fluorescira u prisustvu onih koji nisu fluorescentni.

Kako je H₂PL₂en najverovatnije netoksičan metabolit, po mišljenju autora [3] može biti dobar kandidat u prevenciji i terapiji oštećenja izazvanih radioaktivnim i teškim metalima.

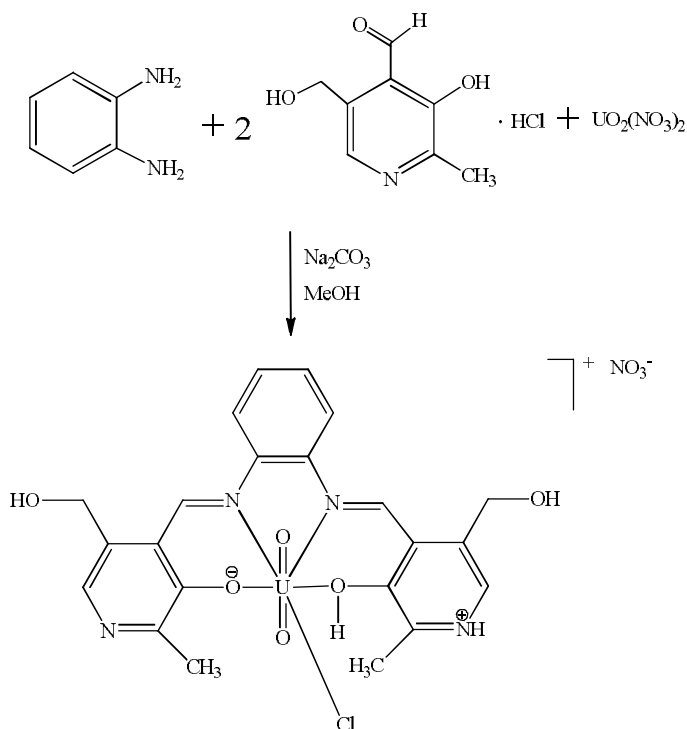
U radu [55] opisana je templatna sinteza i struktura kompleksa [UO₂(H₂PL₂phen)Cl]NO₃ i [UO₂(HPL₂phen)Cl] (H₂PL₂phen = bis(piridoksiliden)-1,2-fenilendiamin). Treba reći da se navedena Šifova baza bez prisustva metala ne može dobiti, s

obzirom da u reakciji, ne samo pri molskom odnosu 1:1, već i 1:2 nastaje monokondenzovani proizvod (šema 2.2.1).



Šema 2.2.1. Sinteza monokondenzovane Šifove baze piridoksiliden-1,2-fenilendiamina (a) i pokušaj sinteze bis(piridoksiliden)-1,2-fenilendiamina (b)

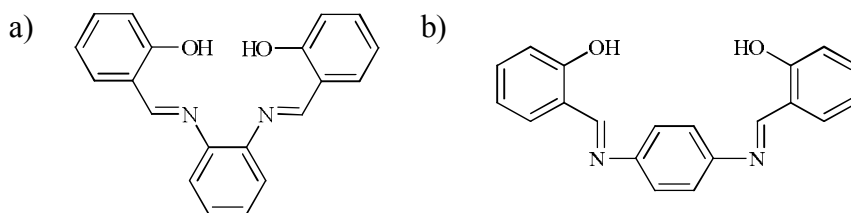
Na šemi 2.2.2, kao primer, prikazana je reakcija dobijanja heptakoordinovanog pentagonalno-bipiramidalnog kompleksa $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PL}_2\text{phen})\text{Cl}]\text{NO}_3$. Kako se iz strukturne formule navedenog kompleksa vidi jedan PL-ostatak koordinovan je preko nedeprotonovane fenolne OH-grupe, što predstavlja vrlo redak primer ovakvog načina koordinacije PL.



Šema 2.2.2. Sinteza kompleksa $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PL}_2\text{phen})\text{Cl}]\text{NO}_3$

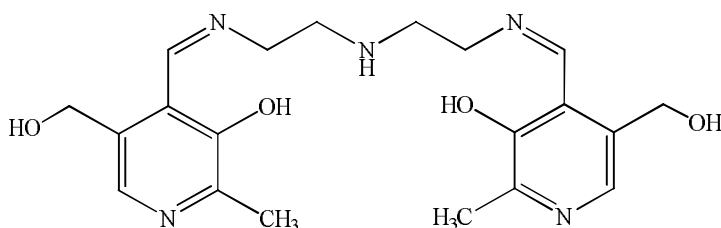
Ovi kompleksi su tipični primeri stabilizacije nestabilnih liganada kompleksiranjem, što je u modernoj neorganskoj hemiji široko rasprostranjen pristup razumevanju prirode nepostojanih hemijskih jedinjenja.

U radu [56] opisani su i spektralno okarakterisani kompleksi Pt(II) sa Šifovim bazama SAL i *o*- odnosno *p*-fenilendiamina (slika 2.2.11). Na osnovu elementalne analize, kao i spektralnih karakteristika utvrđeno je da se ove Šifove baze ponašaju kao OO bidentatni ligandi i sa Pt(II) grade komplekse formule $[Pt(L)(H_2O)_2]Cl_2 \cdot nH_2O$.



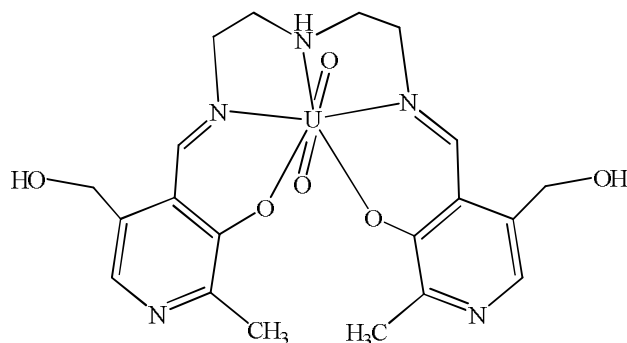
Slika 2.2.11. Strukturne formule saliciliden-*o*-fenilendiamina (a) i saliciliden-*p*-fenilendiamina (b)

Među derivatima PL, posebno mesto zauzima Šifova baza sa dietilentriaminom (slika 2.2.12), koja predstavlja jedini pentadentatni ligand iz ove grupe [51].



Slika 2.2.12. Strukturna formula bis(piridoksiliden)dietilentriamina (H_2PL_2dien)

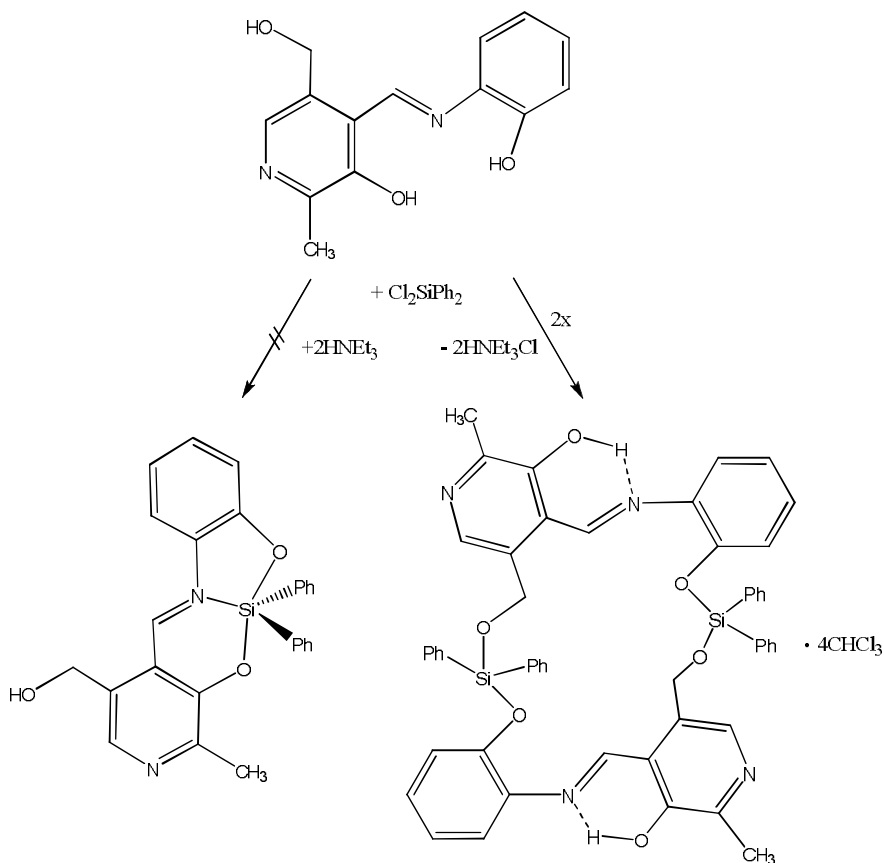
Od kompleksa sa ovom Šifovom bazom do sada je opisana sinteza i struktura samo jednog kompleksa i to kompleksa UO_2^{2+} jona, koordinacione formule $[\text{UO}_2(\text{PL}_2\text{dien})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [51]. Kako se sa slike 2.2.13 vidi ovaj kompleks ima za UO_2^{2+} karakterističnu pentagonalno-bipiramidalnu strukturu sa helatnim ligandom u ekvatorijalnoj ravni.



Slika 2.2.13. Struktura kompleksa $[\text{UO}_2(\text{PL}_2\text{dien})]$

Treba pomenuti i Šifove baze PL, odnosno SAL, sa *o*-aminofenolom i njegovim derivatima sa kojima je sintetisan i strukturno okarakterisan veći broj kompleksa [57-60].

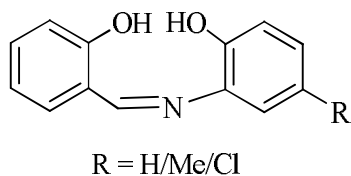
Piridoksiliden-*o*-aminofenol je posebno interesantan ligand zato što ima više potencijalnih ligatora, i to piridinski i iminski N-atom i O-atome jedne alifatične i dve fenolne hidroksilne grupe. Međutim, reakcijom sa SiPh_2Cl_2 [60] utvrđeno je da kompleksiranje ne ide u očekivanom pravcu dobijanja pentakoordinovanog kompleksa sa ligandom kao tridentatom, već se ligand koordinuje kao egzobidentatni preko jedne alifatične i jedne fenolne OH-grupe (šema 2.2.3).



Šema 2.2.3. Sinteza kompleksa Si sa Šifovom bazom PL i *o*-aminofenola

U radu [58] opisana je sinteza i strukture bis(ligand) kompleksa Co(III) sa tridentatnim *ONO* Šifovim bazama SAL i *o*-aminofenola, kao i njegovih 4-metil i 4-hloro derivata (slika 2.2.14). Pored toga, sintetisani su i tetraedarski kompleksi Mn(II), Co(II), Ni(II) i Zn(II) sa 3-metoksi-N-saliciliden-*o*-aminofenolom, formule $\text{ML}\cdot\text{H}_2\text{O}$, kao i kvadratno-planarni kompleks sa Cu(II) [57].

Ispitana je i baktericidna aktivnost sintetisanih kompleksa, za koju je nađeno da opada u nizu $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Cu(II)} = \text{Zn(II)}$.

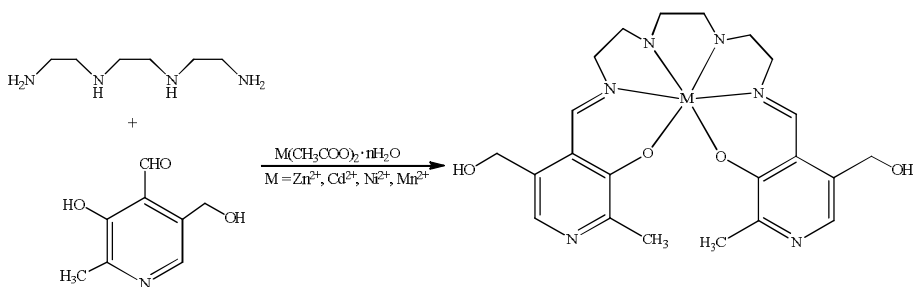


Slika 2.2.14. Saliciliden-*o*-aminofenol

Dalje, u radu [61] opisani su kompleksi Ga(III) sa tridentatnim *ONO* N-saliciliden-*o*-aminofenolom i njegovim 5-metil i 5-bromo derivatima u kojima su kao sekundarni ligandi prisutni bidentatni acetilacetonatni anjon i monodentatni molekul alkohola. Ispitane su i optičke osobine ovih kompleksa [62], koji su se, s te tačke gledišta, pokazali kao veoma interesantni.

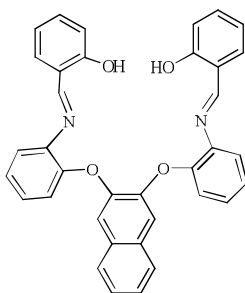
Na kraju, od kompleksa sa ovom klasom liganada treba pomenuti i N-saliciliden-*o*-aminofenolato komplekse Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II), koji su isplativi, pouzdani i visoko efikasni katalizatori oksidacije aldehida [63].

Posebno treba izdvojiti templatnom sintezom dobijene komplekse sa heksadentatnom šifovom bazom N^1, N^4 -bis(piridoksiliden)trietilentetraminom (šema 2.2.4) [59]. Prikazana reakcija može se koristiti kao fluorogeni senzor za Zn(II) u biološkim sistemima, sa osetljivošću detekcije od 10^{-8} mol/dm^3 .



Šema 2.2.4. Reakcioni put sinteze kompleksa sa N^1, N^4 -bis(piridoksiliden)trietilentetraminom

Pored opisanih, izdvaja se i Šifova baza SAL i 2-(3-(2-amino fenoksi)naftalen-2-iloksi)benzenamina (slika 2.2.15), sintetisana kao mogući heksadentatni N_2O_4 ligand [64]. Međutim, strukturna analiza njegovih kompleksa sa Zn(II) i Co(II) potvrdila je tetradentatnu *ONNO* koordinaciju, i to preko dva fenoksidna atoma kiseonika i dva azometinska atoma azota. Ovakva koordinacija, prema mišljenju autora, posledica je nepostojanja mogućnosti da preostala dva atoma kiseonika dođu u položaj i na rastojanje pogodno za koordinaciju.



Slika 2.2.15. Strukturna formula Šifove baze SAL i 2-(3-(2-amino fenoksi)naftalen-2-iloksi)benzenamina

LITERATURA

1. J. Thiele, E. Dralle, *Annalen* **302** (1898) 278.
2. Z. Györgydeák, W. Holzer, K. Mereiter, *Monatsh. Chem.* **130** (1999) 899.
3. M. R. Ceba, J. J. B. Nevado, A. E. Mansilla, *Talanta* **28** (1981) 134.
4. E. Kavlentis, *Mikrochim. Acta* (Wien) (1986 III) 251.
5. V. M. Leovac, V. I. Češljević, *Koordinaciona hemija izotiosemikarbazida i njegovih derivata*, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad, 2002 i citirane reference.
6. V. Hovorna, V. Zatna, *Chem. Listy* **51** (1957) 899.
7. Y. Thakur, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 1065.
8. E. B. Shamuratov, Kh. T. Sharipov, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchov, A. V. Khudoyarov, F. F. Mirdzhalalov, *Koord. Khim.* **19** (1993) 155.
9. Yu. M. Chumakov, V. I. Tsapkov, G. Bocelli, B. Ya. Antosyak, S. G. Shova, A. P. Gulea, *Crystallogr. Rep.* **51** (2006) 60.
10. E. A. Buvaylo, V. N. Kokozay, O. Yu. Vassilyeva, B. W. Skelton, *Acta Crystallogr. E* **69** (2013) m165.
11. M. D. Revenco, N. V. Gerbelev, A. V. Volkova, *Zhur. Neorg. Khim.* **20** (1975) 1.
12. K. D. Onuska, N. J. Taylor, J. Carsky, *J. Chem. Crystallogr.* **26** (1996) 841.

13. J. Valdés-Martínez, J. H. Alstrum-Acevedo, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, G. Espinosa-Pérez, D. X. West, B. Helfrich, *Polyhedron* **21** (2002) 409.
14. J. Valdés-Martínez, J. H. Alstrum-Acevedo, R. A. Toscano, G. Espinosa-Pérez, B. A. Helfrich, D. X. West, *Acta Crystallogr. E* **57** (2001) m137.
15. R. Xu, *Acta Crystallogr. E* **65** m951.
16. I. L. Dorokhtej, I. I. Seifullina, S. V. Zubkov, *Russ. J. Coord. Chem.* **29** (2003) 714.
17. C. I. Turta, L. F. Chapurina, I. G. Donica, V. Voronkova, E. R. Healey, V. Ch. Kravtsov, *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 309.
18. T. Taguchi, M. Sugiura, Y. Hamada, I. Miwa, *Eur. J. Pharmacol.* **378** (1999) 283.
19. T. Taguchi, M. Sugiura, Y. Hamada, I. Miwa, *Biochem. Pharmacol.* **55** (1998) 1667.
20. H. Miyoshi, T. Taguchi, M. Sugiura, M. Takeuchi, K. Yanagisawa, Y. Watanabe, I. Miwa, Z. Makita, T. Koike, *Horm. Metab. Res.* **34** (2002) 371.
21. V. M. Leovac, M. D. Joksović, V. Divjaković, Lj. S. Jovanović, Ž. Šaranović, A. Pevec, *J. Inorg. Biochem.* **101** (2007) 1094.
22. V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, *Acta Cryst. C* **65** (2009) 337.
23. R.A. John, *Biochim. Biophys. Acta* **1248** (1995) 81.

24. J. S. Casas, A. Castiñeiras, F. Condori, M. D. Couce, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo, J. M. Varela, *Polyhedron* **22** (2003) 53 i citirane reference.
25. J. T. Wroblewski, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2752.
26. V. M. Leovac, V. S. Jevtović, Lj. S. Jovanović, G. A. Bogdanović, *J. Serb. Chem. Soc.* **70** (2005) 393.
27. O. Kotova, K. Lyssenko, A. Rogachev, S. Eliseeva, I. Fedyanin, L. Lepnev, L. Pandey, A. Burlov, A. Garnovskii, A. Vitukhnovsky, M. Van der Auweraer, N. Kuzmina, *J. Photochem. Photobiol. A* **218** (2011) 117 i citirane reference.
28. J. Vančo, J. Marek, Z. Trávníček, E. Račanská, J. Muselík, O. Švajlenová, *J. Inorg. Biochem.* **102** (2008) 595 i citirane reference.
29. C. H. Vanderwolf, E. M. Zibrowski, *Brain Res.* **892** (2001) 301.
30. S. A. Barker, R. G. Plevey, R. G. Simmonds, M. Stacey, *Tetrahedron* **22** (1966) 611.
31. P. Bindu, M. R. Prathapachandra Kurup, T. R. Satyakeerty, *Polyhedron* **18** (1998) 321.
32. R. Kh. Kholm, “Kompleksy vitamina B₆”, gl. 31 u “*Neorganicheskaya biokhimiya*”, Vol. 2, (red. G. Eikhgorn), “Mir”, Moskva, 1975, str. 599 (prevod sa engleskog).
33. E. H. Abbott, A. E. Mortell, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5845.
34. H. M. Dawes, J. M. Waters, T. N. Waters, *Inorg. Chim. Acta* **66** (1982) 29.

35. A. García-Raso, J. J. Fiol, A. López-Zafra, I. Mata, E. Espinosa, E. Molins, *Polyhedron* **19** (2000) 673 i citirane reference.
36. R.-M. Wang, C.-J. Hao, Y.-P. Wang, S.-B. Li, *J. Mol. Catal.* **A147** (1999) 173.
37. T. S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 977 i citirane reference.
38. F. Basuli, S.-M Peng, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 5645.
39. U. Abram, K. Ortner, R. Gust, K. Sommer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 735.
40. H.-G. Zheng, D.-X. Zeng, X.-Q. Xina, W.-T. Wong, *Polyhedron* **16** (1997) 3499.
41. M. Cindrić, V. Vrdoljak, N. Strukan, B. Kamenar, *Polyhedron* **24** (2005) 369.
42. 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.
43. D. Rehder, J. C. Pessoa, C. F.G.C. Geraldes, M. M. C.A. Castro, T. Kabanos, T. Kiss, B. Meier, G. Micera, L. Pettersson, M. Rangel, A. Salifoglou, I.Turel, D. Wang, *J. Biol. Inorg. Chem.* **7** (2002) 384.
44. M. R. Maurya, A. Kumar, M. Abid, A. Azam, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 2439.
45. B. I. Ita, O. E. Offiong, *Mat. Chem. Phys.* **48** (1997) 164.

46. G. Prakash, R. Manikandan, P. Viswanathamurthi, K. Velmurugan, R. Nandhakumar, *J. Photochem. Photobiol. B* **138** (2014) 63.
47. M. Revenco, P. Bulmaga, E. Jora, O. Palamarciuc, V. Kravtsov, P. Bourosh, *Polyhedron* **80** (2014) 250.
48. M. D. Revenco, Yu. A. Simonov, G. G. Duca, P. N. Bourosh, P. I. Bulmaga, V. Yu. Kukushkin, E. I. Jora, M. Gdaniec, *Russ. J. Inorg. Chem.* **54** (2009) 698.
49. I. Correira, J. C. Pessoa, M. T. Duarte, R. T. Henriques, M. F. M. Piedade, L. F. Veiros, T. Jakusch, T. Kiss, A. Dörnyei, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldes, F. Avecilla, *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 2301.
50. Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, K. A. Al-Hassan, A. K. Hijazi, A. B. Faiq, *Spectrochim. Acta* **A81** (2011) 317.
51. D. F. Back, G. M. de Oliveira, J. P. Vargas, E. S. Lang, G. Tabarelli, *J. Inorg. Biochem.* **102** (2008) 666.
52. S. Naskar, S. Naskar, H. M. Figgie, W. S. Sheldrick, S. K. Chattopadhyay, *Polyhedron* **29** (2010) 493.
53. S. Naskar, S. Naskar, R. J. Butcher, S. K. Chattopadhyay, *Inorg. Chim. Acta* **363** (2010) 404.
54. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349.
55. D. F. Back, G. M. de Oliveira, E. S. Lang, J. P. Vargas, *Polyhedron* **27** (2008) 2551.
56. A. S. Gaballa, M. S. Asker, A. S. Barakat, S. M. Teleb, *Spectrochim. Acta* **A67** (2007) 114.

57. M. M. Abo-Aly, A. M. Salem, M. A. Sayed, A. A. Abdel Aziz, *Spectrochim. Acta* **A136** (2015) 993.
58. K. I. Alexopoulou, E. Zagoraiou, T. F. Zafiroopoulos, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, S. P. Perlepes, *Spectrochim. Acta* **A136** (2015) 122.
59. T. Głowiak, L. Jerzykiewicz, J. M. Sobczak, J. J. Ziołkowski, *Inorg. Chim. Acta* **356** (2003) 387.
60. U. Böhme, B. Günter A. Schwarzer, *Acta Cryst. C* **64** (2008) 630.
61. A. Kagkelari, G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, T. F. Zafiroopoulos, P. Lianos, *Polyhedron* **28** (2009) 3279.
62. A. Kagkelari, V. Bekiari, E. Stathatos, G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, T. F. Zafiroopoulos, *J. Lumin.* **129** (2009) 578.
63. A. A. Abdel Aziz, A. N. M. Salem, M. A. Sayed, M. M. Aboaly, *J. Mol. Struct.* **1010** (2012) 130.
64. H. Keypour, M. Shayesteh, M. Rezaeivala, F. Chalabian, Y. Elerman, O. Buyukgungor, *J. Mol. Struct.* **1032** (2013) 62.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Sinteze liganada

Piridoksilidenaminogvanidin, PLAG

U 10 cm³ H₂O uz zagrevanje se rastvori 0,68 g (5 mmol) AG·H₂CO₃ i ovom rastvoru doda topao rastvor 1,0 g (5 mmol) PL·HCl u 5 cm³ H₂O. Ovoj smeši se doda 0,71 g (2,5 mmol) Na₂CO₃·10H₂O koji je prethodno rastvoren u 10 cm³ H₂O i sve blago zagreva par minuta, a potom ostavi na sobnoj temperaturi. Posle 20 sati profiltriraju se žuti kristali i operu EtOH i Et₂O. Prinos: 1,05 g (90 %).

Piridoksilidenaminogvanidin hidrogenhlorid monohidrat,

PLAG·HCl·H₂O

U 5 cm³ H₂O uz zagrevanje se rastvori 1,0 g (5 mmol) PL·HCl i u porcijama dodaje u topli rastvor 0,68 g (5 mmol) AG·H₂CO₃ u 10 cm³ H₂O. Sve se blago zagreje par minuta, a potom ostavi na sobnoj temperaturi. Posle 8 sati profiltriraju se žuti kristali i operu EtOH i Et₂O. Prinos: 1,10 g (80 %).

Piridoksilidenaminogvanidin hidrogenhlorid hidrogennitrat,

PLAG·HCl·HNO₃ i

piridoksilidenaminogvanidin dihidrogennitrat monohidrat,

PLAG·2HNO₃·H₂O

U 50 cm³ EtOH rastvori se 1,4 g (10 mmol) AG·HNO₃ uz blago zagrevanje i doda toplom rastvoru 2,0 g (10 mmol) PL·HCl u

10 cm³ H₂O. Dobijena smeša se refluktuje 30 minuta, kada počinje izdvajanje žutih mikrokristala. Nakon hlađenja, dobijeni kristali PLAG·HCl·HNO₃ se profiltriraju i isperu EtOH i Et₂O. Prinos: 2,50 g (76 %). Prekristalizacijom PLAG·HCl·HNO₃ iz vode formiraju se žuti monokristali liganda PLAG·2HNO₃·H₂O.

Piridoksilidenaminogvanidin hidrogennitrat, PLAG·HNO₃

Na sobnoj temperaturi rastvori se 0,16 g (0,5 mmol) PLAG·HCl·HNO₃, ovom rastvoru se doda 0,5 mmol NiX₂·4H₂O (X = OAc, NO₃) i sve blago zagreje. Nakon 24 h iz mrkozelenog rastvora profiltriraju se mrki pločasti monokristali liganda. Prinos: 0,05 g (36 %).

Salicilidenaminogvanidin hidrogennitrat, SALAG·HNO₃

U 35 cm³ toplog EtOH rastvori se 1,40 g (10 mmol) AG·HNO₃, dobijenom rastvoru doda 1,5 cm³ (13 mmol) SAL rastvoren u 5 cm³ EtOH, a potom i 0,5 cm³ AcOH. Dobijeni rastvor refluktuje se na 70 °C u toku 3 h. Posle dva dana profiltriraju se beli monokristali liganda i operu EtOH. Prinos: 1,64 g (68 %).

SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O

U 6 cm³ H₂O rastvori se 0,25 g (1 mmol) SALAG·HNO₃ na sobnoj temperaturi i ovom rastvoru doda 0,06 g (1,1 mmol) KOH rastvorenog u 4 cm³ H₂O. Posle 20 sati profiltriraju se ćilibarni monokristali i operu EtOH. Prinos: 0,09 g (21 %).

3.2. Sinteze kompleksa

3.2.1. Kompleksi sa piridoksilidenaminogvanidinom

[Cu(PLAG)py(NO₃)]NO₃ i [{Cu(μ-PLAG)py}₂](NO₃)₄

U 10 cm³ toplog MeOH rastvori se 0,16 g (0,5 mmol) PLAG·HCl·HNO₃ i doda rastvoru 0,14 g (0,5 mmol) Cu(NO₃)₂·3H₂O u 3 cm³ MeOH. Dobijeni rastvor se blago zagreje, istom doda 1 cm³ py i ostavi na sobnoj temperaturi. Nakon 24 h se profiltriraju zeleni štapićasti monokristali kompleksa [Cu(PLAG)py(NO₃)]NO₃, koji se operu MeOH i Et₂O. Prinos: 0,20 g (94 %). Prekristalizacijom iz MeOH dobijaju se zeleni pločasti monokristali [{Cu(μ-PLAG)py}₂](NO₃)₄.

[Cu(PLAG-H)N₃]

Smeša 0,12 g (0,5 mmol) Cu(NO₃)₂·3H₂O i 0,11 g (0,5 mmol) PLAG prelije se sa 10 cm³ smeše DMF-H₂O (1:1) i zagreva par minuta. Dobijenom rastvoru doda se 0,07 g (1 mmol) NaN₃ i kratko zagreje. Nakon tri dana stajanja na sobnoj temperaturi iz mrkozelenog rastvora profiltriraju se zeleni pločasti monokristali i isperu H₂O i Et₂O. Prinos: 0,11 g (67 %).

[Cu(PLAG)(phen)](NO₃)₂

Na sobnoj temperaturi rastvori se 0,22 g (0,5 mmol) [Cu(PLAG)(MeOH)](NO₃)₂ [1] u 10 cm³ H₂O i ovom rastvoru doda 0,10 g (0,5 mmol) phen koji je rastvoren u 6 cm³ MeOH. Iz zelenog rastvora se posle dva dana profiltrira smeša u kojoj preovladavaju

žuti kristali liganda $\text{PLAG}\cdot\text{HNO}_3$ u odnosu na zelene kristale naslovljenog kompleksa (prinos smeše: 0,06 g). Iz filtrata se nakon 15 dana profiltriraju zeleni monokristali istog kompleksa i operu EtOH. Prinos: 0,04 g.

[Cu(PLAG)(NSC)(SCN)]

U 10 cm³ MeOH uz zagrevanje se rastvori 0,05 g (0,1 mmol) kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)_2$ [1]. Ovom rastvoru se doda 0,08 g (1,0 mmol) čvrstog NH_4SCN i zagreva do potpunog rastvaranja. Nakon 24 h stajanja na sobnoj temperaturi iz rastvora se profiltriraju zeleni štapićasti monokristali i operu EtOH i Et₂O. Prinos: 0,04 g (88 %).

[Cu(PLAG–H)(4-pic)MeOH]NO₃

U 10 cm³ toplog MeOH rastvori se 0,16 g (0,5 mmol) $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HNO}_3$, doda rastvor 0,12 g (0,5 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u 3 cm³ MeOH i zagreje par minuta. Dobijenom rastvoru se doda 0,5 cm³ 4-pic i zeleni rastvor ostavi se na sobnoj temperaturi. Posle 5 h profiltriraju se zeleni monokristali i operu MeOH. Prinos: 0,07 g (30 %).

[Fe(PLAG)Cl₂(H₂O)]Cl

U 10 cm³ toplog MeOH rastvori se 0,11 g (0,5 mmol) PLAG i u rastvor doda 0,13 g (0,5 mmol) $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dobijeni mrkocrveni rastvor se blago zagreje i ostavi na sobnoj temperaturi. Nakon 5 dana delimično suvi ostatak se prelije acetonom i profiltriraju svetlucavi

tamnocrveni monokristali, koji se isperu acetonom i Et₂O. Prinos: 0,13 g (65 %).

[Fe(PLAG)₂](NO₃)₃

Smeša 0,11 g (0,5 mmol) PLAG i 0,10 g (0,25 mmol) Fe(NO₃)₃·9H₂O prelije se sa 7 cm³ EtOH i zagreva do potpunog rastvaranja. Nakon 20 h profiltriraju se tamnocrveni štapićasti monokristali i operu EtOH i Et₂O. Prinos: 0,07 g (41 %).

[Co(PLAG-2H)(NH₃)₃]NO₃·MeOH

Smeša 0,11 g (0,5 mmol) PLAG i 0,15 g (0,5 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O rastvori se na toplo u 10 cm³ MeOH, a potom se doda 2 cm³ NH_{3(aq)} i sve blago zagreva 2-3 minuta. Nakon 2 dana stajanja na sobnoj temperaturi profiltriraju se crveni štapićasti monokristali. Prinos: 0,09 g (43 %).

[Co(PLAG)(PLAG-H)]SO₄·4H₂O

Smeša 0,11 g (0,5 mmol) PLAG i 0,07 g (0,25 mmol) CoSO₄·7H₂O prelije se sa 15 cm³ H₂O i blago zagreje. Bistar mrkocrveni rastvor ostavi se na sobnoj temperaturi i iz njega se nakon 7 dana profiltriraju tamnocrveni monokristali i isperu MeOH. Prinos: 0,06 g (36 %).

NH₄[VO₂(PLAG-2H)]·H₂O, VO₂(PLAG-H) i

K[VO₂(PLAG-2H)]·H₂O

Smeša 0,12 g (1,0 mmol) NH₄VO₃ i 0,22 g (1,0 mmol) PLAG prelije se sa 5 cm³ NH_{3(aq)} i refluktuje u toku 3 h. Posle dva dana iz

narandžastog rastvora profiltriraju se narandžasti monokristali kompleksa $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ i operu EtOH i Et₂O. Prinos: 0,18 g (53 %). Kada se reakcija, sa istim količinama reaktanata, izvodi u MeOH (10 cm³), nastaju žuti mikrokristali kompleksa $\text{VO}_2(\text{PLAG}-\text{H})$. Prinos: 0,23 g (75 %). Isti proizvod dobija se rastvaranjem kompleksa $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ u MeOH. U reakciji $\text{VO}_2(\text{PLAG}-\text{H})$ sa ekvimolarnom količinom KOH formiraju se narandžasti monokristali kompleksa $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

(PLAGH)₂[ZnCl₄]

U 15 cm³ toplog MeOH rastvori se 0,14 g (0,5 mmol) $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, doda rastvoru 0,07 g (0,5 mmol) ZnCl_2 u 5 cm³ MeOH i zagreva oko 5 minuta. Nakon 4 dana, iz bledonarandžastog rastvora profiltriraju se narandžasti monokristali $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ i isperu EtOH i Et₂O. Prinos: 0,13 g (79 %).

3.2.2. Kompleksi sa salicilidenaminogvanidinom

[Cu(SALAG-H)(NCS)]

U 5 cm³ MeOH rastvori se 0,12 g (0,5 mmol) $\text{SALAG}\cdot\text{HNO}_3$ i doda rastvoru 0,1 g (0,5 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ u 6 cm³ MeOH. Dobijenoj smeši doda se 0,038 g (0,5 mmol) NH_4SCN i blago zagreva u toku par minuta. Posle 24 h stajanja na sobnoj temperaturi profiltriraju se zeleni monokristali i operu MeOH. Prinos: 0,10 g (67%).

[{Cu(SALAG–H)(μ -N₃)₂}

U 5 cm³ MeOH rastvori se 0,12 g (0,5 mmol) SALAG·HNO₃ i doda rastvoru 0,1 g (0,5 mmol) Cu(OAc)₂·H₂O u 6 cm³ MeOH. Dobijenoj smeši doda se 0,033 g (0,5 mmol) NH₄SCN i blago zagreva u toku par minuta. Iz zelenog rastvora, nakon 48 h, profiltriraju se crni, igličasti monokristali i isperu MeOH. Prinos: 0,08 g (28 %).

[VO₂(SALAG–H)]

Smeša 0,24 g (1,0 mmol) SALAG·HNO₃ i 0,12 g (1,0 mmol) NH₄VO₃ prelije se sa 10 cm³ smeše MeOH–NH₃ (1:1) i refluktuje na 60 °C u toku 3 h. Nakon 24 h iz narandžastog rastvora profiltriraju se narandžasti monokristali i isperu MeOH. Prinos: 0,19 g (73 %).

[Co(SALAG–H)₂]NO₃·1,5H₂O

Smeša 0,12 g (0,5 mmol) SALAG·HNO₃ i 0,07 g (0,25 mmol) Co(OAc)₂·4H₂O rastvori se u 5 cm³ MeOH uz blago zagrevanje. Iz dobijenog crvenog rastvora se nakon 24 h profiltriraju crveni mikrokristalni isperu MeOH. Prinos: 0,04 g (32 %).

[Ni(SALAG–H)₂]·3H₂O

U 5 cm³ MeOH uz blago zagrevanje rastvori se 0,13 g (0,5 mmol) Ni(OAc)₂·4H₂O i doda toplom rastvoru 0,12 g (0,5 mmol) SALAG·HNO₃ u 5 cm³ MeOH. Nastavi se sa zagrevanjem i posle par minuta mrkozeleni rastvor ostavi se da stoji na sobnoj temperaturi. Nakon 4 dana, delimično suvi ostatak se prelije MeOH i profiltriraju narandžaste iglice kompleksa sa belim primesama liganda, koje se mehanički izdvoje. Prinos: 0,03 g (26 %).

3.3. Analize i metode merenja

Sve korišćene hemikalije bile su komercijalne proizvodnje bez daljeg prečišćavanja, sa izuzetkom kompleksa [Cu(PLAG)(MeOH)](NO₃)₂ koji je sintetisan prema proceduri opisanoj u radu [1]. Za sve analize i fizička merenja korišćene su supstance osušene na vazduhu i sobnoj temperaturi.

Sadržaj bakra i gvožđa je određen nakon razaranja kompleksa u Kjeldalovom balonu sa konc. HNO₃ (5 cm³) i par kapi konc. H₂SO₄ uz zagrevanje i uparavanje do suva. Nakon rastvaranja suvog ostatka u vodi, sadržaj bakra je određen volumetrijski. Naime, razblažen rastvor bakra (oko 100 cm³) neutralisan je sa konc. NH₃ u prisustvu fenolftaleina do svetloružičaste boje. Zatim je dodato 15 cm³ pufera pH = 5,8 i topao rastvor (oko 80 °C) je uz dodatak PAN indikatora titrovan rastvorom EDTA do promene boje iz ljubičastocrvene u žutozelenu. Prilikom određivanja sadržaja gvožđa u razblažen rastvor dodata je glacijalna sirćetna kiselina (5 cm³), a zatim je rastvor neutralisan sa konc. NH₃ do pojave mrkog gvožđe(III)-acetata. Nakon toga, dodato je 10 cm³ etanolnog rastvora salicilne kiseline (1%) i topao rastvor (oko 80 °C) titrovan je do promene boje iz smeđeljubičaste u svetložutu.

Elementalna analiza (C, H, N, S) vršena je standardnim mikrometodama u Centru za instrumentalnu analizu IHTM Beograd.

Infracrveni spektri su snimani na FTIR (Thermo Nicolet – Nexus G70) spektrofotometru primenom KBr tehnike.

Molarna provodljivost sveže pripremljenih rastvora ($c = 10^{-3}$ mol/dm³) merena je konduktometrom Jenway 4010.

Magnetna susceptibilnost je merena na aparatu MSB-Mk1 (Sherwood Scientific Ltd., Cambridge, England).

Tačka topljenja je određivana na aparatu Kofler.

Strukture kompleksa su određene metodom difrakcije X-zraka na monokristalu. Kristalografsko merenje je izvedeno na Departmanu za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na Oxford Diffraction KM4 četvorokružnom goniometru opremljenim sa Sapphire CCD detektorom. Korišćeno je monohromatsko $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) ili $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Podaci su redukovani pomoću Oxford Diffraction programa *CrysAlis^{Pro}*. Obrada podataka je izvedena pomoću programskog paketa *WinGX* [2]. Strukture su rešene direktnom metodom pomoću programa *SIR92* [3], a njihovo utičnjavanje je vršeno metodom najmanjih kvadrata pomoću programa *SHELXL-97* [4]. Pozicije nevodoničnih atoma su utičnjavane sa anizotropnim parametrima pomeranja. Atomi vodonika vezani za atome ugljenika su generisani u idealnim položajima, a njihovi parametri pomeranja su aproksimirani kao $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ atoma nosača, gde je $n = 1,2$ i $1,5$ za sp^2 i sp^3 hibridizovane atome ugljenika, respektivno. Njihovo dalje utičnjavanje je vršeno modelom jahajućeg atoma. Atomi vodonika vezani za heteroatome (X) su utičnjavani na različite načine, u zavisnosti od kvaliteta eksperimentalnih podataka. Ukoliko je bilo moguće, ovi atomi su locirani u diferentnoj Furijeovoj mapi i slobodno utičnjavani. Međutim, ovakav tretman je često vodio do hemijski nerazumnih X–H rastojanja ili parametara pomeranja atoma vodonika. U takvim slučajevima utičnjavanje je vršeno uz blaga ograničenja dužina X–H veza i fiksiranje parametara pomeranja kao

$U_{iso} = 1,2U_{eq}$ atoma nosača, ili je takođe primenjen model jahajućeg atoma sa atomima vodonika generisanim u idealnim položajima. Za analizu podataka korišćeni su programi *PLATON* [5] (sa analizom nabiranja prstenova vršenom Cremer&Pople metodom [6]), *PARST* [7] i Kembrička baza strukturnih podataka (v. 5.36, update Nov. 2014) [8] sa programom *MERCURY CSD 3.5* [9] u kome su izrađene slike struktura. Kristalografski podaci i neki parametri utičnjavanja struktura liganada i kompleksa dati su u prilogima IV-VI.

Mikrobiološka ispitivanja su urađena u Laboratoriji za mikrobiologiju Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, primenom agar-difuzione metode. Za antimikrobno testiranje su korišćena sledeća 4 bakterijska soja: predstavnici grampozitivnih bakterija – *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 i *Bacillus cereus* ATCC 10876; predstavnici gramnegativnih bakterija – *Escherichia coli* ATCC 25922 i *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853; kao i 2 kulture kvasca: *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763 i *Candida albicans*. Kontrole za kvalitet primenjenih sojeva su bili odabrani antibiotik (30 µg cefotaxime/10 µg klavulanska kiselina po disku; Bioanalyse[®], Ankara, Turska), tj. antimikotik (aktidion, Sigma-Aldrich, Co. St. Louis, SAD; rastvor 30 mg/mL, a aplikovano 15 µL po disku).

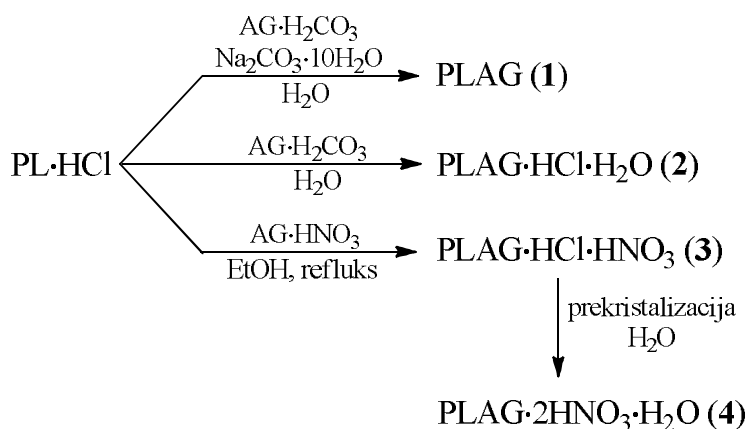
LITERATURA

1. V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, *Acta Cryst. C* **65** (2009) 337.
2. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837.
3. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 343.
4. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64** (2008) 112.
5. A. L. Spek, *Acta Cryst. D* **65** (2009) 148.
6. D. Cremer, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1974) 1354.
7. M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.* **28** (1995) 659.
8. F. H. Allen, *Acta Crystallogr. B* **58** (2002) 380.
9. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Sinteza i neke fizičko-hemijske karakteristike PLAG

Neutralna forma liganda PLAG (1) dobijena je prema delimično modifikovanoj proceduri opisanoj u radu [1], reakcijom vodenih rastvora PL·HCl i AG·H₂CO₃ u molskom odnosu 1:1, a u prisustvu Na₂CO₃·10H₂O (šema 4.1.1). Isti reaktanti u odsustvu Na₂CO₃ daju monoprotonovanu formu ovog liganda, PLAG·HCl·H₂O (2), dok se diprotonovana forma liganda PLAG·HCl·HNO₃ (3) dobija reakcijom toplih etanolnih rastvora PL·HCl i AG·HNO₃ pod reflusom u molskom odnosu 1:1. Dalje, prekrizacijom 3 iz H₂O nastaju žuti monokristali liganda PLAG·2HNO₃·H₂O (4), pogodni za rendgensku strukturnu analizu (*vide infra*).



Šema 4.1.1. Sinteza liganada 1-4

Osim ovih, prilikom pokušaja sinteze kompleksa Ni(II), u reakciji vodenih rastvora Ni(OAc)₂ ili Ni(NO₃)₂ i PLAG·HCl·HNO₃, dobijeni su mrki monokristali nitratne soli liganda PLAG·HNO₃ (**5**).

Žuti mikrokristali liganda **1** rastvorni su u MeOH i DMF-u, a slabije u H₂O, EtOH i Et₂O, dok su ligandi **2**, **4** i **5** dobro rastvorni u H₂O, a slabije u alkoholima i DMF. Ligand **3** je rastvoran u H₂O, EtOH, MeOH i DMF, a nerastvoran u Et₂O.

Sve dobijene forme liganda su stabilne na vazduhu i povišenim temperaturama. Podaci elementalne analize i neke fizičko-hemijske karakteristike jedinjenja dati su u tabeli 4.1.1.

Tabela 4.1.1. Podaci elementalne analize i neke karakteristike ligandada

Ligand	t _f (°C)	λ _M (Scm ² mol ⁻¹)	Nađeno (Izračunato), %		
			C	H	N
PLAG (1) C ₉ H ₁₃ N ₅ O ₂ Mr = 223,23	152	4 ^b	47,91 (48,29)	5,11 (5,87)	31,18 (31,37)
PLAG·HCl·H ₂ O (2) C ₉ H ₁₆ N ₅ O ₃ Cl Mr = 277,72	248	126 ^a	38,61 (38,92)	5,58 (5,81)	24,94 (25,22)
PLAG·HCl·HNO ₃ (3) C ₉ H ₁₅ N ₆ O ₅ Cl Mr = 322,71	229	236 ^a 141 ^b 65 ^c	33,01 (33,49)	4,35 (4,68)	26,20 (26,05)
PLAG·2HNO ₃ ·H ₂ O (4) C ₉ H ₁₇ N ₇ O ₉ Mr = 367,29	202	285 ^a	30,00 (29,43)	5,05 (4,66)	26,82 (26,70)
PLAG·HNO ₃ (5) C ₉ H ₁₄ N ₆ O ₅ Mr = 286,26	> 250	96 ^a	38,38 (37,76)	4,61 (4,93)	29,13 (29,35)

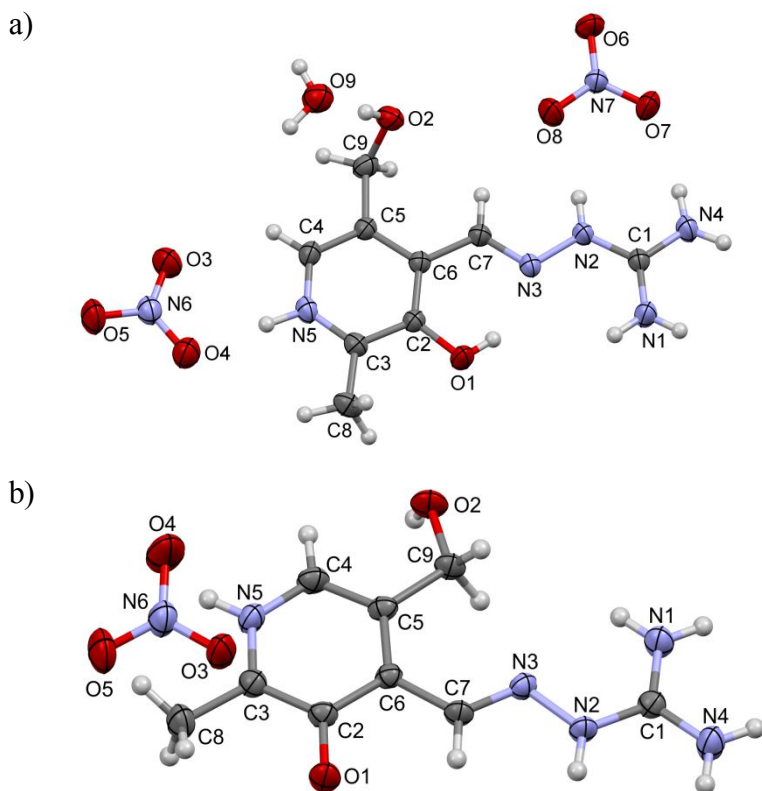
^aH₂O, ^bMeOH, ^cDMF

Kako se iz tabele vidi, molarna provodljivost liganda **1** u MeOH odgovara njegovoj neelektrolitnoj prirodi. Molarna provodljivost liganda **2** u H₂O ima vrednost karakterističnu za elektrolite tipa 1:1 [2]. Provodljivost liganda **3** u H₂O i MeOH odgovara tipu elektrolita 2:1, dok je u DMF-u nešto niža vrednost posledica slabije pokretljivosti voluminoznog katjona. Ligandi **4** i **5** imaju vrednosti molarne provodljivosti karakteristične za elektrolite tipa 2:1, odnosno 1:1, što je u skladu sa njihovim formulama [2].

U prilogu I dati su IR spektri liganada, na osnovu kojih se mogu uočiti određene sličnosti, ali i razlike, koje su posledica različitog stepena protonacije i prisustva odgovarajućih anjona. Naime, u spektrima sva tri liganda su u oblasti 1700-1675 cm⁻¹ prisutne trake jakog intenziteta, koje se mogu pripisati $\nu(\text{C}=\text{N})$ vibracijama azometinske grupe [3, 4]. Zatim, $\nu(\text{C}-\text{O})$ trake i trake koje potiču od vibracija gvanido-grupe nalaze se u oblasti 1300-1270 cm⁻¹ i 1630-1610 cm⁻¹, respektivno [3, 4]. Dalje, u spektrima ovih liganada u oblasti 3100-2700 cm⁻¹ prisutne su slabe, široke $\nu(\text{NH}^+)$ trake, koje potvrđuju zwitter-jonsku formu PL-ostatka, koja nastaje migracijom atoma vodonika sa atoma kiseonika fenolne grupe na piridinski atom azota [3, 4]. Treba pomenuti i trake koje se pripisuju $\delta(\text{CH}_2\text{OH})$ vibracijama [5, 6], koje se u spektrima liganada **1** i **2** javljaju na 1389 i 1379 cm⁻¹, dok se u spektrima liganada **3-5** ova asignacija ne može izvršiti, zbog trake veoma jakog intenziteta, koja se javlja u istoj oblasti, a potiče od NO₃⁻ jona [7].

4.1.1. Kristalne i molekulske strukture protonovanih formi PLAG

Molekulske strukture liganada $\text{PLAG} \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) i $\text{PLAG} \cdot \text{HNO}_3$ (**5**) prikazane su na slici 4.1.1.1, dok su u tabeli 4.1.1.1 date odabrane dužine veza i uglovi između veza.



Slika 4.1.1.1. Molekulska struktura $\text{PLAG} \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**, a) i $\text{PLAG} \cdot \text{HNO}_3$ (**5**, b)

Asimetrična jedinica **4** sadrži katjon liganada sa protonovanim PL i AG fragmentima, dva nitratna jona i jedan molekul vode, dok se

asimetrična jedinica **5** sastoji od katjona liganda, kod kojeg je protonovan samo AG ostatak, i NO_3^- jona. Zbog prisustva sistema konjugovanih dvostrukih veza ligand **5** ne odstupa mnogo od planarnosti ($\tau(\text{C6-C5-C9-O2}) = 174,9(2)^\circ$). Nasuprot tome, u strukturi liganda **4**, došlo je do značajnog uvijanja oko C5–C9 veze ($\tau(\text{C6-C5-C9-O2}) = -69,8(2)^\circ$), što se može objasniti učešćem atoma O2 u formiranju vodonične veze sa molekulom H_2O .

Tabela 4.1.1.1. Odabrani geometrijski parametri liganada **4** i **5**

Veza	Dužina, Å	
	4	5
C2–O1	1,3410(17)	1,293(2)
C1–N1	1,3046(19)	1,309(2)
C1–N2	1,3468(18)	1,342(3)
C1–N4	1,3307(18)	1,314(2)
C7–N3	1,2815(17)	1,277(3)
	Ugao, °	
C3–N5–C4	123,87(12)	124,5(2)

Usled delokalizacije, dužine veza C1–N1, C1–N2 i C1–N4, kod obe strukture, imaju vrednosti između vrednosti karakterističnih za jednostruku (1,47 Å) i dvostruku vezu (1,29 Å) (tabela 4.1.1.1). Za razliku od ovih, dužina obe C7–N3 veze odgovara lokalizovanoj dvostrukoj vezi.

Kao što je rečeno, u strukturi liganda **4** protonovani su AG i PL fragmenti. Zahvaljujući protonaciji PL-ostatka, dobijena je konformacija katjona pogodna za koordinaciju, a koja je

stabilizovana intramolekulskom O1–H1A···N3 vodoničnom vezom (tabela 4.1.1.2).

Tabela 4.1.1.2. Parametri vodoničnih veza u ligandima **4** i **5**

$D-H\cdots A$	$D-A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
4			
N1–H1···O2 ⁱ	2,8068(17)	2,05	144,2
O1–H1A···N3	2,6652(16)	1,95	148
N2–H1B···O8	2,8552(18)	2,03	168,0
N1–H2A···O6 ⁱ	2,6727(18)	1,82	177
N1–H2A···O8 ⁱ	3,1733(19)	2,47	145,7
N4–H4A···O7	3,0418(19)	2,26	160
N4–H4B···O6 ⁱ	2,9645(19)	2,09	171,0
N4–H4B···O7 ⁱⁱ	3,056(2)	2,26	153,2
N5–H5···O4	3,0755(18)	2,42	132,9
N5–H5···N6	2,7924(17)	1,85	172,8
5			
O2–H2···O1 ⁱⁱⁱ	2,716(3)	1,897	177,2
N2–H2N···O1 ^{iv}	2,781(2)	1,993	151,8
N5–H5···O4 ^v	3,015(2)	2,197	159,2
N5–H5···O5 ^v	3,046(2)	2,321	142,2
N1–H1A···O3 ^{vi}	2,875(2)	2,044	162,1
N1–H1B···O2 ^{vii}	2,868(2)	2,309	122,9
N4–H4A···O4 ^{vi}	3,040(3)	2,212	161,4
N4–H4B···O3 ^{iv}	2,956(2)	2,208	145,3

Simetrijske operacije: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $x, -y, z+1/2$; (iv) $-x, y, -z+1/2$; (v) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (vi) $-x, -y+1, -z+1$; (vii) $-x, y, -z+3/2$.

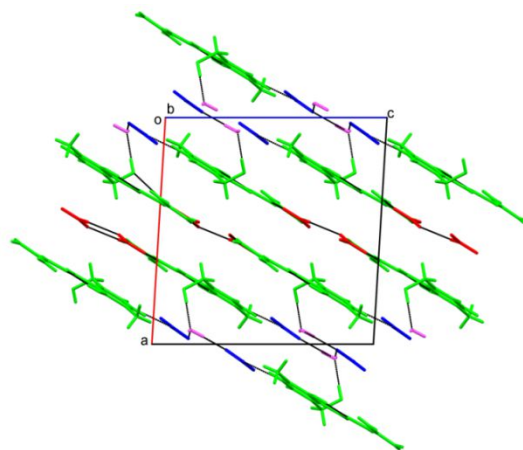
Kako se sa slike 4.1.1.1 vidi, u katjonu liganda **5** došlo je do migracije atoma vodonika sa fenolnog atoma kiseonika na atom azota PL fragmenta, zbog čega nije dobijena ista konformacija

katjona liganda kao kod **4**. Deprotonacijom atoma kiseonika fenolne OH-grupe došlo je do značajnog smanjenja dužine C2–O1 veze (tabela 4.1.1.1). Atom azota PL-ostatka je u obema strukturama protonovan, što pokazuje ugao C3–N5–C4 koji je veći od 120° i iznosi oko 124° [8], kao i činjenica da ovaj atom gradi vodonične veze u kojima ima ulogu H-donora (tabela 4.1.1.2).

Takođe, treba reći da je od teorijski moguća dva izomera na dvostrukoj C7–N3 vezi, zbog sternih ograničenja, u oba slučaja dobijen (*E*)-izomer.

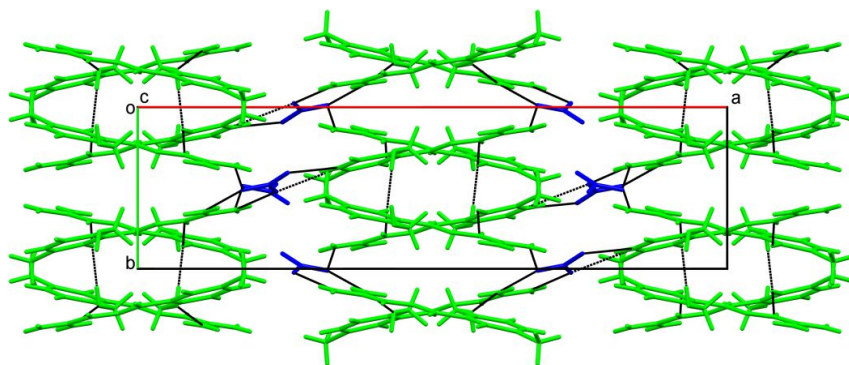
U obema strukturama, svi vodonik donorni atomi grade vodonične veze sa odgovarajućim akceptorima.

Kristalna struktura liganda **4** prikazana je na slici 4.1.1.2, na kojoj se vidi da se joni u ovom ligandu pakuju slojevito, paralelno ravni (934). Susjedni slojevi povezani su jakom vodoničnom vezom O2–H2...O9.



Slika 4.1.1.2. Kristalno pakovanje liganda **4** posmatrano duž ose *b*

U pakovanju strukturnih jedinica liganda **5** (slika 4.1.1.3) izdvajaju se naizmenično poređani katjonski (na $a = 1/2$) i anjonski sloj (na $a = 1/4$).



Slika 4.1.1.3. Kristalno pakovanje liganda **5** posmatrano duž ose c

4.2. Sinteza i neke fizičko-hemijske karakteristike SALAG

U reakciji etanolnih rastvora $\text{AG}\cdot\text{HNO}_3$ i SAL u prisustvu sirćetne kiseline dobijeni su beli monokristali liganda $\text{SALAG}\cdot\text{HNO}_3$ i to dva polimorfa u vidu prizmatičnih (**1a**) i pločastih monokristala (**1b**). Neutralizacijom vodenog rastvora $\text{SALAG}\cdot\text{HNO}_3$ rastvorom KOH izolovani su ćilibarni monokristali (**2**), čija je rendgenska strukturna analiza pokazala da sadrže i neutralni molekul i monokatjon ovog liganda (*vide infra*). Ligandi **1** i **2** su kristalne supstance stabilne na vazduhu i povišenim temperaturama, rastvorni u H_2O i DMF. Pored toga, ligand **1** dobro je rastvoran i u MeOH i EtOH. Molarna provodljivost liganada odgovara elektrolitima tipa 1:1 [2] (tabela 4.2.1).

Tabela 4.2.1. Podaci elementalne analize i neke karakteristike liganada

Ligand	t_f (°C)	λ_M ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$)	Nadeno (Izračunato), %		
			C	H	N
$\text{SALAG}\cdot\text{HNO}_3$ (1) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ Mr = 241,20	217	110 ^a 104 ^b	39,68 (39,84)	4,58 (4,60)	28,69 (29,03)
$\text{SALAG}\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{SALAG}\cdot$ H_2O (2) $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_9\text{O}_6$ Mr = 437,43	118	94 ^a	43,04 (43,93)	5,79 (5,30)	28,73 (28,83)

^a H_2O , ^bMeOH

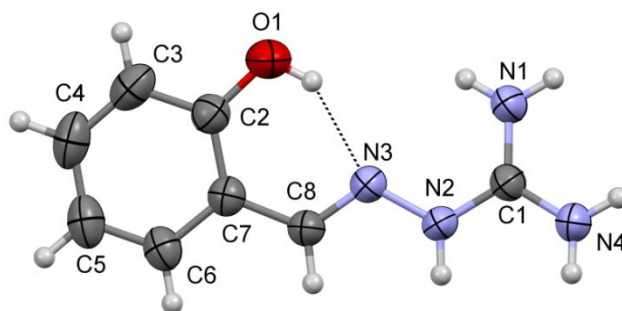
Treba reći da su monokristali polimorfa **1a** i **1b** dobijeni i prilikom pokušaja sinteze kompleksa Zn(II). Tako su u reakciji toplih

metanolnih rastvora ZnX_2 ($X = Cl, I$) i $SALAG \cdot HNO_3$ dobijeni monokristali polimorfa **1a**, dok su u reakciji toplih metanolnih rastvora $ZnBr_2$ i $SALAG \cdot HNO_3$ dobijeni monokristali polimorfa **1b**. Poslednji polimorf **1b** dobijen je i pri pokušaju sinteze kompleksa sa organokalajnim jedinjenjima, i to refluktovanjem smeše $(CH_3)_2SnCl_2$ i $SALAG \cdot HNO_3$ u MeOH.

IR spektri liganada **1** i **2** dati su u prilogu I. Slično kao kod PLAG, i u spektrima ovih liganada na 1690, odnosno 1683 cm^{-1} javlja se traka koja potiče od $\nu(C=N)$ vibracija azometinske grupe, dok se trake koje se mogu pripisati $\nu(C-O)$ i vibracijama gvanidogrupe javljaju na ≈ 1265 i ≈ 1630 cm^{-1} , respektivno. Takođe, u spektrima oba liganda se na 1386, odnosno 1385 cm^{-1} javlja traka koja odgovara vibracijama NO_3^- jona [7], a u oblasti 3400-3200 cm^{-1} trake koje odgovaraju NH_2- i $NH-$ grupama.

4.2.1. Kristalna i molekulska struktura SALAG·HNO₃

Na slici 4.2.1.1 prikazana je molekulska struktura liganda SALAG·HNO₃. Odabrani geometrijski parametri za oba polimorfa dati su u tabeli 4.2.1.1, iz koje se vidi, da su razlike u njihovim strukturama veoma male.



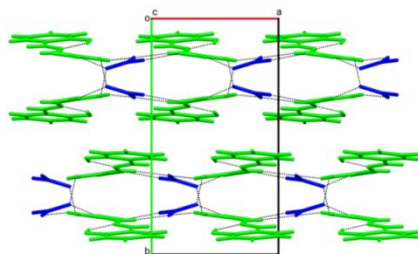
Slika 4.2.1.1. Struktura SALAGH⁺ jona

Tabela 4.2.1.1. Odabrani geometrijski parametri u SALAG·HNO₃

Veza	Dužina, Å	
	Polimorf 1a	Polimorf 1b
C2–O1	1,342(3)	1,361(2)
C1–N1	1,323(2)	1,313(3)
C1–N2	1,336(3)	1,327(2)
C1–N4	1,314(2)	1,320(2)
C8–N3	1,278(3)	1,279(2)
	Ugao, °	
C8–N3–N2	116,1(2)	114,5(1)
N3–N2–C1	120,4(1)	120,5(1)
N2–C1–N1	120,9(2)	121,6(2)
N1–C1–N4	121,4(2)	120,8(2)

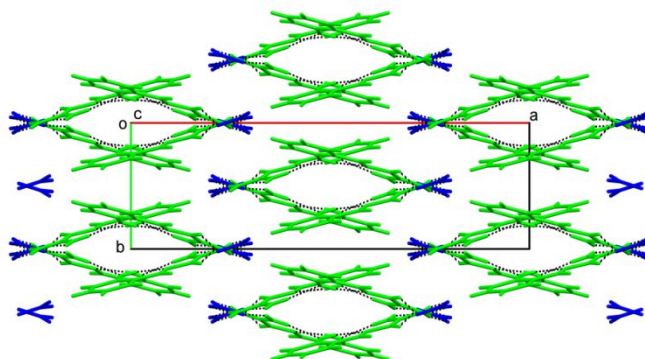
Asimetrična jedinica se sastoji od salicilidenaminogvanidinium jona (SALAGH^+), sa protonovanim AG ostatkom, i nitratnog anjona. Struktura SALAGH^+ je u saglasnosti sa onima nađenim u jedinjenjima $(\text{SALAGH})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\frac{1}{2}\text{EtOH}$, $(\text{SALAGH})[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$, $(\text{SALAGH})_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9, 10]. Naime, ovaj katjon karakteriše visok stepen planarnosti (kvadratna sredina odstupanja od srednje ravni iznosi 0,10 Å za polimorf **1a** i 0,05 Å za polimorf **1b**), koji je posledica prisustva konjugovanih dvostrukih veza. Konformacija katjona pogodna za koordinaciju, u kojoj su svi donorni atomi iste orijentacije, stabilizovana je jakom intramolekulskom $\text{O1-H1}\cdots\text{N3}$ vodoničnom vezom. Veze C1-N1 , C1-N2 , C1-N4 su kraće od jednostruke, a duže od dvostruke C=N veze, što ukazuje na delokalizaciju elektrona u AG ($-\text{N2-C1(-N3)-N4}$) fragmentu.

Kristalna rešetka oba polimorfa (slike 4.2.1.2 i 4.2.1.3) stabilizovana je intermolekulskim vodoničnim vezama (tabela 4.2.1.2) između pozitivno naelektrisanog AG-ostatka i nitratnih jona.



Slika 4.2.1.2. Kristalno pakovanje polimorfa **1a** posmatrano duž

c-ose



Slika 4.2.1.3. Kristalno pakovanje polimorfa **1b** posmatrano duž c -ose

Tabela 4.2.1.2. Parametri vodoničnih veza u SALAG·HNO₃

$D-H\cdots A$	$D-A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
Polimorf 1a			
N1–H1A \cdots O4 ⁱ	2,903(2)	2,05	168,9
N1–H1B \cdots O3 ⁱⁱ	2,929(2)	2,24	137,5
O1–H1 \cdots N3	2,691(2)	1,97	145,7
N2–H2 \cdots O4	2,837(2)	1,98	174,4
N4–H4A \cdots O3 ⁱ	2,901(2)	2,06	167,1
N4–H4B \cdots O2	2,961(2)	2,13	162,4
Polimorf 1b			
O1–H1 \cdots N3	2,7128(19)	2,0	145,3
N1–H1A \cdots O3 ⁱⁱⁱ	2,953(2)	2,12	162,5
N1–H1B \cdots O1 ^{iv}	3,087(2)	2,32	148,9
N2–H2 \cdots O3	2,865(2)	2,09	150,3
N4–H4A \cdots O2 ⁱⁱⁱ	2,861(2)	2,01	171,5
N4–H4B \cdots O4	2,901(2)	2,05	168,2

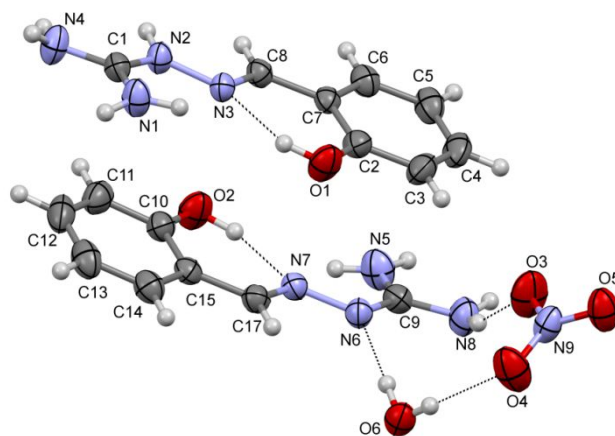
Simetrijske operacije: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $x, -y+1/2, z-1/2$; (iv) $-x+1, y, -z+1/2$.

Svi potencijalni H-donori i akceptori su uključeni u formiranje mreže vodoničnih veza. Interesantno je primetiti da su u pakovanju polimorfa **1a** vodoničnim vezama povezani naizmenično raspoređeni katjoni i anjoni u slojevima paralelnim *ac* ravni, dok između slojeva nema vodoničnih veza. Kristalno pakovanje strukturnih jedinica u polimorfu **1b** veoma je slično ranije opisanom pakovanju liganda $\text{PLAG} \cdot \text{HNO}_3$ (slika 4.1.1.3).

4.2.2. Kristalna i molekulska struktura

SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O

Kako je ranije rečeno, prilikom pokušaja neutralizacije SALAG·HNO₃ dobijeni su mrki monokristali liganda, formule SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O, za koje je nađeno da u asimetričnoj jedinici sadrže i molekul i nitratnu so ovog liganda, kao i jedan molekul kristalne vode. Na slici 4.2.2.1 je prikazana molekulska struktura ove forme liganda, a u tabeli 4.2.2.1 su dati odabrani geometrijski parametri.



Slika 4.2.2.1. Molekulska struktura SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O i vodonične veze u asimetričnoj jedinici

Tabela 4.2.2.1. Odabrani geometrijski parametri u strukturi liganda
SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O

Veza	Dužina, Å	Veza	Dužina, Å
C2–O1	1,358(2)	C10–O2	1,362(2)
C1–N1	1,318(2)	C9–N5	1,344(2)
C1–N2	1,331(1)	C9–N6	1,307(2)
C1–N4	1,324(2)	C9–N8	1,357(2)
C8–N3	1,279(1)	C17–N7	1,281(1)
	Torzioni		Torzioni
	ugao, °		ugao, °
C7–C8–N3–N2	179,9(1)	C15–C17–N7–N6	175,0(1)
C8–N3–N2–C1	-177,9(1)	C17–N7–N6–C9	-178,8(1)
N3–N2–C1–N4	-171,5(1)	N7–N6–C9–N8	172,9(1)

Kao i kod SALAG·HNO₃, u ovom slučaju dobijena je konformacija koja pogoduje koordinaciji, a koja je stabilizovana intramolekulskim vodoničnim vezama O1–H1···N3 (SALAGH⁺) i O2–H2···N6 (SALAG).

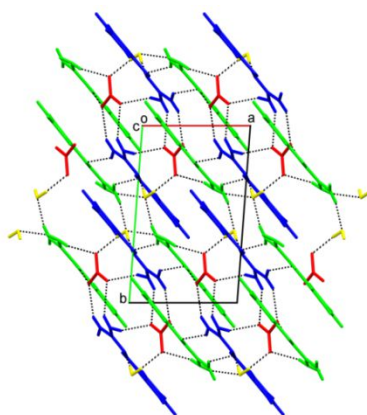
Osim po tome što je retkost da se slobodne forme istog liganda, različitog stepena protonacije nađu u jednom kristalu [11, 12], ova struktura je veoma značajna i zbog toga što je prva u kojoj je izolovana neutralna forma ovog liganda. Stoga je moguće izvršiti komparativnu analizu geometrijskih parametara ranije poznatih [9, 10] i u ovom radu opisanih katjona liganda i njegove neutralne forme. Naime, dužine veza u katjonu liganda su u saglasnosti sa ranije opisanim strukturama. Međutim, kako se iz tabele 4.2.2.1 vidi postoje određene razlike u dužinama veza u katjonu i molekulu liganda, uzrokovane deprotonacijom atoma azota N6. U slučaju neutralne forme najveće odstupanje zapaža se kod veze C9–N6, čija

je dužina veoma bliska dužini dvostruke C=N veze. Samim tim, uočeno izduženje C9–N5 i C9–N8 veza je očekivano, iako su njihove vrednosti i dalje između onih karakterističnih za dvostruku odnosno jednostruku C–N vezu.

Odstupanje SALAGH⁺ i SALAG od planarnosti može se najbolje opisati vrednostima odgovarajućih torzionih uglova (tabela 4.2.2.1). Kako se na osnovu ovih vrednosti može zaključiti, i u protonovanoj i u neutralnoj formi liganda dolazi do uvijanja oko N2–C1, odnosno N6–C9 veze, zbog čega terminalni atomi azota N1 i N4, odnosno N5 i N8, najviše odstupaju od srednje ravni (0,187, 0,153, 0,181 i 0,259 Å, respektivno). Pored toga, molekul liganda je dodatno uvijen oko C17–N7 veze.

Kao i kod PLAG, i u slučaju SALAG dobijeni su (*E*)-izomeri katjona i molekula liganda.

Na slici 4.2.2.2 je prikazano kristalno pakovanje strukturnih jedinica ove forme liganda stabilizovano 3D mrežom vodoničnih veza.



Slika 4.2.2.2. Kristalna struktura SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O

4.3. Kompleksi metala sa PLAG

4.3.1. Sinteza i fizičko-hemijska karakterizacija

Sa piridoksilidenaminogvanidinom, PLAG, dobijeni su kompleksi Cu(II), Fe(III), Co(III) i V(V), u kojima je helatni ligand koordinovan u neutralnoj, tj. zwitter-jonskoj (PLAG), monoanjonskoj (PLAG-H) ili dianjonskoj formi (PLAG-2H). Zwitter-jonska forma PLAG nastaje migracijom atoma vodonika sa fenolne OH-grupe na piridinski atom azota PL-ostatka. Deprotonacijom piridinskog ili hidrazinskog atoma azota nastaje monoanjon, a deprotonacijom oba pomenuta atoma dianjon ovog helatnog liganda. Pored navedenih sintetisan je i jedan anjonski kompleks Zn(II) u kojem je PLAG monoprotovan i ima ulogu kontra-jona (PLAGH⁺). Sa Cu(II) i V(V) dobijeni su mono(ligand) kompleksi, dok su sa Fe(III) i Co(III) dobijeni i mono(ligand) i bis(ligand) kompleksi. Takođe, sa Cu(II) dobijen je i jedan dimerni kompleks.

Podaci elementalne analize za dobijene komplekse prikazani su u tabeli 4.3.1.1.

Tabela 4.3.1.1. Podaci elementarne analize dobijenih kompleksa

Kompleks	Nađeno (Izračunato), %				
	M	C	H	N	S
[Cu(PLAG)py(NO ₃)]NO ₃ (1) CuC ₁₄ H ₁₈ N ₈ O ₈ , Mr = 489,90	–	34,28 (34,32)	3,61 (3,70)	22,49 (22,88)	/
[{Cu(μ-PLAG)py} ₂](NO ₃) ₄ (2) Cu ₂ C ₂₈ H ₃₆ N ₁₆ O ₁₆ , Mr = 979,83	12,56 (12,97)	33,98 (34,32)	3,87 (3,70)	22,79 (22,88)	/
[Cu(PLAG–H)N ₃] (3) CuC ₉ H ₁₂ N ₈ O ₂ , Mr = 327,82	–	33,19 (32,94)	3,87 (3,69)	33,98 (34,18)	/
[Cu(PLAG)(phen)](NO ₃) ₂ (4) CuC ₂₁ H ₂₁ N ₇ O ₂ , Mr = 591,01	10,28 (10,75)	42,35 (42,67)	3,32 (3,59)	21,07 (21,33)	/
[Cu(PLAG)(NCS)(SCN)] (5) CuC ₁₁ H ₁₃ N ₇ O ₂ S ₂ , Mr = 402,94	–	33,06 (32,79)	3,37 (3,25)	23,98 (24,34)	15,83 (15,92)
[Cu(PLAG–H)(4-pic)MeOH]NO ₃ (6) CuC ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₆ , Mr = 472,95	–	39,86 (40,6)	4,73 (4,90)	21,05 (20,70)	/
[Fe(PLAG)Cl ₂ (H ₂ O)]Cl (7) FeC ₉ H ₁₅ N ₅ O ₃ Cl ₃ , Mr = 403,46	13,51 13,84	27,58 (26,76)	4,11 (3,72)	17,34 (17,35)	/
[Fe(PLAG) ₂](NO ₃) ₃ (8) FeC ₁₈ H ₂₆ N ₁₃ O ₁₃ , Mr = 688,37	7,98 (8,11)	30,86 (31,41)	3,73 (3,81)	26,10 (26,45)	/
[Co(PLAG– 2H)(NH ₃) ₃]NO ₃ ·MeOH (9) CoC ₁₀ H ₂₄ N ₉ O ₆ , Mr = 425,31	–	26,62 (28,17)	5,58 (5,86)	30,54 (29,58)	/
[Co(PLAG)(PLAG– H)]SO ₄ ·4H ₂ O (10) CoC ₁₈ H ₃₃ N ₁₀ O ₁₂ S, Mr = 672,55	–	31,66 (32,14)	5,09 (4,94)	20,44 (20,83)	4,08 (4,77)
NH ₄ [VO ₂ (PLAG–2H)]·H ₂ O (11) VC ₉ H ₁₇ N ₆ O ₅ , Mr = 340,23	–	31,75 (31,77)	4,98 (5,04)	24,41 (24,70)	/
VO ₂ (PLAG–H) (12) VC ₉ H ₁₂ N ₅ O ₄ , Mr = 305,18	–	35,42 (35,58)	3,96 (7,02)	22,95 (22,77)	/
K[VO ₂ (PLAG–2H)]·H ₂ O (13) VC ₉ H ₁₃ N ₅ O ₅ , Mr = 361,28	–	30,25 (29,89)	3,73 (3,60)	19,65 (19,37)	/
(PLAGH) ₂ [ZnCl ₄] (14) ZnC ₁₈ H ₂₈ Cl ₄ N ₁₀ O ₄ , Mr = 655,67	–	32,51 (32,97)	4,44 (4,30)	21,03 (21,35)	/

Svi dobijeni kompleksi su supstance stabilne na vazduhu i povišenim temperaturama. Odabrane fizičko-hemijske karakteristike ovih kompleksa prikazane su u tabeli 4.3.1.2. Svi kompleksi su dobro rastvorni u DMF, slabo rastvorni ili nerastvorni u EtOH, dok rastvorljivost u H₂O i MeOH varira.

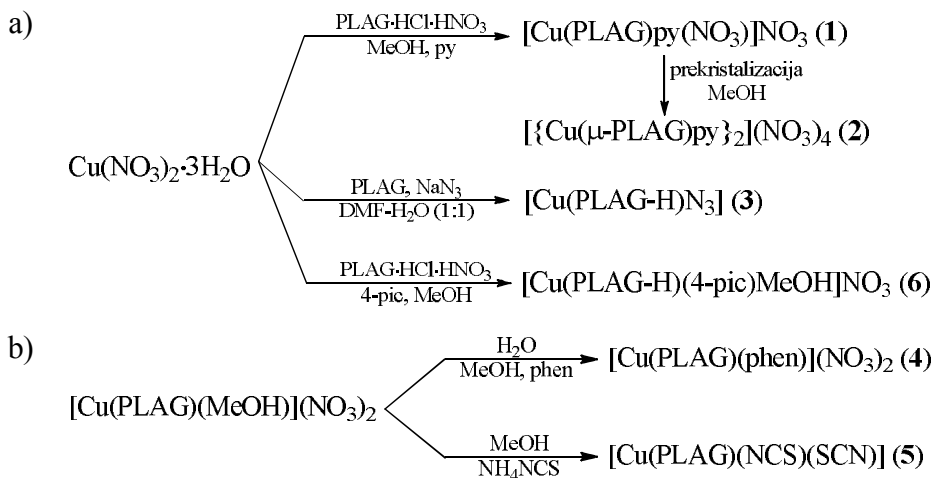
Svi opisani kompleksi dobijeni su direktnom sintezom (reakcijom rastvora soli metala i liganda) sa izuzetkom kompleksa Cu(II) formula $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{phen})](\text{NO}_3)_2$ i $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{NSC})(\text{SCN})]$, koji su dobijeni iz ranije okarakterisanog kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)_2$ [4], supstitucijom sekundarnog liganda (MeOH) 1,10-fenantrolinom, odnosno NCS^- jonima (šeme 4.1.3.1-3).

Tabela 4.3.1.2. Odabrane fizičko-hemijske karakteristike dobijenih kompleksa

Kompleks	Boja	t_i , °C	μ_{eff} (μ_B)	λ_M ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$)	Rastvorljivost
[Cu(PLAG)py(NO ₃)]NO ₃ (1)	zelena	> 250	1,70	180 ^a 84 ^b	DMF ¹ , MeOH ¹ , H ₂ O ³ , EtOH ³ , Et ₂ O ³
[{Cu(μ -PLAG)py} ₂](NO ₃) ₄ (2)	zelena	> 250	1,69	278 ^a 195 ^b	DMF ¹ , MeOH ¹ , H ₂ O ³ , EtOH ³ , Et ₂ O ³
[Cu(PLAG-H)N ₃] (3)	zelena	> 350	–	14 ^b	DMF ¹ , MeOH ² , H ₂ O ² , EtOH ²
[Cu(PLAG)(phen)](NO ₃) ₂ (4)	zelena	> 250	1,74	210 ^c 120 ^b	DMF ¹ , MeOH ² , H ₂ O ² , EtOH ³ , Me ₂ CO ³
[Cu(PLAG)(NCS)(SCN)] (5)	zelena	> 350	1,54	120 ^a 81 ^b	DMF ¹ , MeOH ¹ , H ₂ O ¹ , EtOH ²
[Cu(PLAG-H)(4-pic)MeOH]NO ₃ (6)	zelena	> 350	–	96 ^a	DMF ¹ , MeOH ¹ , H ₂ O ¹ , EtOH ²
[Fe(PLAG)Cl ₂ (H ₂ O)]Cl (7)	tamnocrvena	238	2,60	415 ^c 148 ^a	DMF ¹ , MeOH ¹ , H ₂ O ¹ , EtOH ² , Me ₂ CO ²
[Fe(PLAG) ₂](NO ₃) ₃ (8)	crna	> 350	2,13	340 ^c 240 ^a	DMF ¹ , MeOH ¹ , H ₂ O ¹ , EtOH ² , Me ₂ CO ²
[Co(PLAG-2H)(NH ₃) ₃]NO ₃ ·MeOH (9)	tamnocrvena	> 350	dijam.	136 ^c 98 ^a	DMF ¹ , MeOH ¹ , H ₂ O ¹ , EtOH ²
[Co(PLAG)(PLAG-H)]SO ₄ ·4H ₂ O (10)	tamnocrvena	> 250	dijam.	143 ^c	MeOH ³ , H ₂ O ¹ , EtOH ³ , Me ₂ CO ²
NH ₄ [VO ₂ (PLAG-2H)]·H ₂ O (11)	narandžasta	> 250	dijam.	120 ^c 55 ^a 35 ^b	DMF ¹ , MeOH ¹ , H ₂ O ¹ , EtOH ²
VO ₂ (PLAG-H) (12)	žuta	210	dijam.	18 ^b	DMF ¹ , MeOH ² , H ₂ O ³ , EtOH ³
K[VO ₂ (PLAG-2H)]·H ₂ O (13)	narandžasta	> 250	dijam.	110 ^c	DMF ¹ , MeOH ¹ , H ₂ O ¹ , EtOH ²
(PLAGH) ₂ [ZnCl ₄] (14)	narandžasta	272	dijam.	140 ^a 55 ^b	DMF ¹ , MeOH ¹ , H ₂ O ² , EtOH ²

^aMeOH, ^bDMF, ^cH₂O; ¹dobro rastvoran, ²slabo rastvoran ³nerastvoran

Zeleni igličasti monokristali kompleksa **1** dobijeni su reakcijom toplih metanolnih rastvora $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i diprononovane forme liganda, $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HNO}_3$, u molskom odnosu 1:1, u prisustvu py. Prekristalizacijom **1** iz MeOH nastaju monokristali kompleksa **2** u vidu zelenih pločica (šema 4.3.1.1.a). Interesantno je istaći da prilikom ove prekristalizacije prvo dolazi do izdvajanja monokristala intermedijernog kompleksa **2a**, sastava $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4\cdot 2\text{MeOH}$, koji je potvrđen rendgenskom strukturnom analizom (*vide infra*), ali u veoma malom prinosu, nedovoljnom za dalju fizičko-hemijsku karakterizaciju. Možemo reći da ovaj kompleks predstavlja solvatomorf kompleksa **2**. Eksperiment je pokazao da ovi kristali stajanjem u matičnom rastvoru prelaze u glavni proizvod, kompleks **2**.



Šema 4.3.1.1. Sinteze kompleksa Cu(II) sa PLAG

Molarna provodljivost kompleksa **1** u DMF u skladu je sa prikazanom formulom, dok je provodljivost u MeOH nešto veća i odgovara elektrolitima tipa 2:1 [2], što ukazuje na činjenicu da u MeOH

rastvoru koordinovani NO_3^- jon disosuje. Provodljivost dimernog kompleksa je u okviru granica za elektrolite tipa 3:1, a ne 4:1 [2]. Ovo značajno umanjeno u odnosu na stvarni broj jona može se objasniti voluminoznošću kompleksnog katjona, kao i odgovarajućim solvatacionim efektima. Efektivni magnetni moment kompleksa **2** odgovara čisto spinskoj vrednosti bakra(II). Ovo znači da u kompleksu ne postoje značajne antiferomagnetne interakcije, što je posledica velikog Cu-Cu rastojanja (7,693 Å, *vide infra*).

U reakciji $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i PLAG, u molaskom odnosu 1:1, u prisustvu NaN_3 dobijeni su pločasti zeleni monokristali kompleksa **3** (šema 4.3.1.1.a). Vrednost molarne provodljivosti ovog kompleksa u DMF potvrđuje njegovu neelektrolitnu prirodu, što je u skladu sa koordinacionom formulom.

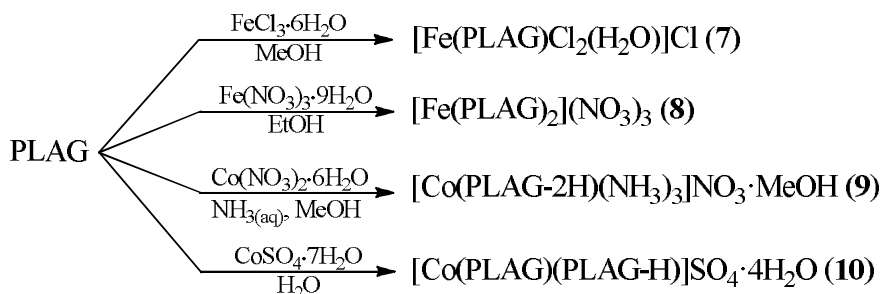
Polazeći od vodenog rastvora ranije sintetisanog kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)_2$ [4] dodatkom MeOH rastvora 1,10-fenantrolina dobijen je kompleks **4** (šema 4.3.1.1.b). Važno je napomenuti da je u ovoj reakciji, bez obzira na to što je molaski odnos polaznog kompleksa i phen bio 1:1, pored supstitucije koordinovanog MeOH 1,10-fenantrolinom i nastajanja željenog kompleksa, došlo i do parcijalne supstitucije primarnog liganda (PLAG), te su se kao proizvod izdvojili i žuti kristali liganda. Preliminarna strukturna ispitivanja žutih kristala pokazala su da je u pitanju $\text{PLAG} \cdot \text{HNO}_3$. Vrednosti molarne provodljivosti H_2O i DMF rastvora kompleksa **4** nalaze se pri donjoj granici za elektrolite tipa 2:1 u datim rastvaračima [2].

Zeleni štipićasti monokristali kompleksa **5** dobijeni su reakcijom ranije opisanog $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{MeOH}](\text{NO}_3)_2$ [4] sa viškom NH_4NCS u MeOH (šema 4.3.1.1.b), dok su reakcijom toplih metanolnih rastvora $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i PLAG u prisustvu 4-pikolina (4-pic) dobijeni monokristali

kompleksa **6** (šema 4.3.1.1.a). Provodljivosti kompleksa **5** i **6** odgovaraju elektrolitima tipa 1:1 [2].

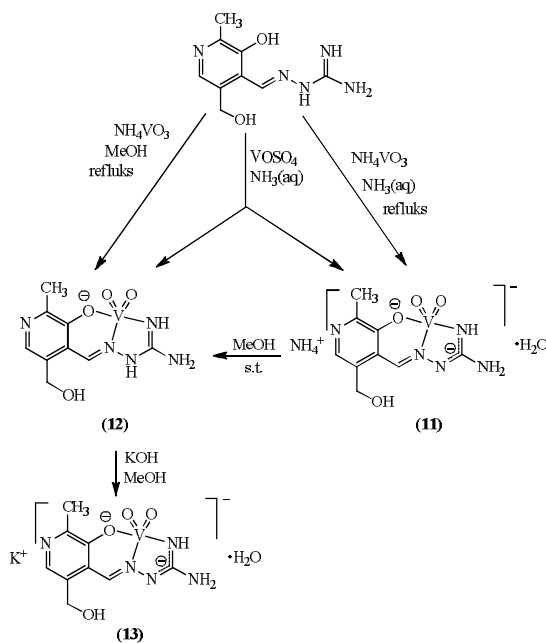
Tamnocrveni monokristali kompleksa **7** i **8** dobijeni su u reakciji toplih alkoholnih rastvora Fe(III) soli i liganda u molskom odnosu 1:1 odnosno 1:2 (šema 4.3.1.2). Molarna provodljivost kompleksa **7** u vodi odgovara elektrolitu tipa 3:1 [2], što ukazuje na zamenu oba koordinovana hlorido-liganda molekulima vode. Nasuprot tome, nešto niža provodljivost metanolnog rastvora ovog kompleksa govori o parcijalnoj zameni ovih jona molekulima MeOH. Provodljivost vodenog rastvora kompleksa **8** je u saglasnosti sa njegovom koordinacionom formulom, dok je vrednost provodljivosti njegovog metanolnog rastvora ispod donje granice za elektrolite tipa 3:1 [2], što je posledica slabije pokretljivosti voluminoznog kompleksnog katjona, kao i njegove delimične asocijacije sa NO_3^- .

Reakcijom MeOH rastvora $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ i PLAG, u prisustvu $\text{NH}_3(\text{aq})$ dobijen je kompleks **9**, dok je u reakciji vodenih rastvora CoSO_4 i PLAG u molskom odnosu 1:2 dobijen bis(ligand) kompleks **10** (šema 4.3.1.2). Molarne provodljivosti ovih kompleksa (tabela 4.3.1.2) u skladu su sa pripisanim im koordinacionim formulama.



Šema 4.3.1.2. Sinteze kompleksa Fe(III) i Co(III) sa PLAG

Narandžasti monokristali kompleksa $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11**) dobijeni su u reakciji toplog amonijačnog rastvora NH_4VO_3 i PLAG u molskom odnosu 1:1. Metanolni rastvor kompleksa **11** je nestabilan, pa rastvaranjem ovog kompleksa u MeOH nastaju žuti mikrokristali neutralnog kompleksa $\text{VO}_2(\text{PLAG}-\text{H})$ (**12**). Ovaj kompleks se može dobiti i reakcijom metanolnih rastvora NH_4VO_3 i PLAG u molskom odnosu 1:1. Reakcija amonijačnih rastvora VOSO_4 i PLAG rezultuje formiranjem smeše ova dva kompleksa, što ukazuje na oksidaciju V(IV) u V(V). Identitet kompleksa dobijenih ovom reakcijom potvrđen je rendgenskom strukturnom analizom (kompleks **11**), odnosno elementalnom analizom i IR spektrima identičnim sa spektrima kompleksa koji su dobijeni na druga dva načina sinteze (kompleks **12**). U reakciji sa KOH u MeOH kompleks **12** prelazi u kompleks $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**13**). Detalji opisane sinteze prikazani su na šemi 4.3.1.3.



Šema 4.3.1.3. Reakcioni put sinteze kompleksa **11-13**.

Molarna provodljivost kompleksa **11** i **13** u H₂O ima vrednosti koje odgovaraju elektrolitima tipa 1:1, što je u saglasnosti sa koordinacionim formulama. Vrednosti molarne provodljivosti kompleksa **11** u MeOH i DMF su nešto niže u odnosu na očekivane, što se može objasniti manjom pokretljivošću voluminoznog kompleksnog katjona kao i postepenom transformacijom u kompleks **12**. Molarna provodljivost kompleksa **12** u DMF odgovara njegovoj neelektrolitnoj prirodi [2].

Treba naglasiti da je, s obzirom na neke reakcije kompleksa sa sličnim ligandima [16] bilo očekivano da transformacija kompleksa **11** u kompleks **12** bude reverzibilna. Međutim, eksperimentalno je potvrđeno da kompleks **12** ne može biti deprotonovan vodenim rastvorom amonijaka, već samo jakim bazom. Tako, rastvaranjem ovog kompleksa u MeOH u prisustvu ekvimolarne količine KOH nastaje narandžasti rastvor iz koga kristališe kompleks **13**.

Narandžasti monokristali jedinjenja (PLAGH)₂[ZnCl₄] (**14**) dobijeni su u reakciji metanolnih rastvora ZnCl₂ i PLAG·HCl·H₂O u molaskom odnosu 1:1. Ovo je prvo jedinjenje Zn(II) koje sadrži PLAG i prvi kompleks u kojem ovaj ligand nije koordinovan, već u svojoj monoprotovanoj formi ima ulogu kontra-jona (*vide infra*). Molarna provodljivost kompleksa u MeOH odgovara tipu elektrolita 2:1, dok je molarna provodljivost u DMF umanjena i ima vrednosti karakteristične za elektrolit tipa 1:1 [2], što može biti posledica slabije pokretljivosti voluminoznog katjona PLAGH⁺.

U izolovanim kompleksima helatni ligand je koordinovan *ONN* tridentatno, osim u slučaju kompleksa **2** u kome je po prvi put nađena tetradentatna *ONNO* koordinacija PLAG. Na ovakav način koordinacije

ukazuje pomeranje odgovarajućih traka u IR spektrima kompleksa (prilog II) u odnosu na IR spektar slobodnog liganda (prilog I).

Usled koordinacije atoma kiseonika fenolne OH-grupe, $\nu(\text{C-O})$ traka, koja se u spektrima liganada nalazi na $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ trpi pozitivno pomeranje za $25\text{-}60 \text{ cm}^{-1}$ u spektrima kompleksa [3]. Nasuprot tome, trake srednjeg intenziteta, koje se mogu pripisati vibracijama azometinske grupe, kao i vibracijama gvanido-grupe, a koje se u spektrima liganada nalaze u oblasti $1697\text{-}1675 \text{ cm}^{-1}$, odnosno $1630\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$, zbog koordinacije azometinskog i atoma azota imino-grupe AG-ostatka pomerene su ka nižim energijama ($1670\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$, odnosno $1600\text{-}1580 \text{ cm}^{-1}$) [3,4]. Mostovna koordinacija atoma kiseonika hidroksimetil-grupe u kompleksu **2** dovodi do pomeranja trake koja potiče od vibracija $\nu(\text{OH})$ sa 3360 cm^{-1} (u slobodnom ligandu) ka nižim energijama (3310 cm^{-1} u kompleksu) [13]. Široke trake u oblasti $3100\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$, koje su prisutne kako u spektru liganada, tako i u spektrima kompleksa **1, 2, 4, 5, 7, 8, 10** i **14** mogu se pripisati $\nu(\text{NH}^+)$ vibracijama protonovanog piridinskog atoma azota PL-ostatka. Izostanak ovih traka u spektrima kompleksa **3, 6, 9, 11-13**, ukazuje na anjonsku formu koordinovanog helatnog liganda.

Pored PLAG traka u IR spektrima odgovarajućih kompleksa mogu se identifikovati i trake kiselinskih ostataka, kao i prisutnih koliganada. Iz literature [7] je poznato da se trake koje potiču od deformacija slobodnog piridinskog prstena u ravni (604 cm^{-1}) i van nje (405 cm^{-1}) u kompleksima pomeraju ka višim frekvencijama, što se često koristi kao IR spektroskopski dokaz koordinacije py. U IR spektrima kompleksa **1** i **2** ove trake su vrlo slabog intenziteta i nalaze se na oko 640 , odnosno 430 cm^{-1} .

Traka, koja se u spektru kompleksa **3** javlja na 2060 cm^{-1} , potiče od koordinovanog N_3^- jona, dok dubletna traka na 2073 i 2094 cm^{-1} u kompleksu **5** ukazuje na koordinaciju jednog NCS^- jona preko atoma azota, a drugog preko atoma sumpora, respektivno. Kod kompleksa **4** se u opsegu $1580\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ pored traka koje potiču od vibracija piridinskog prstena iz PL, javljaju i trake srednjeg intenziteta (1503 i 1435 cm^{-1}), koje se mogu pripisati $\nu(\text{C-C})$ i $\nu(\text{C-N})$ vibracijama koordinovanog 1,10-fenantrolina (phen) [14, 15].

U spektrima kompleksa vanadijuma (**11-13**) veoma jake dubletne trake, karakteristične za $\nu_{\text{sym/asym}}(\text{VO}_2^+)$, javljaju se na 920 i 890 cm^{-1} , 925 i 897 cm^{-1} i 922 i 885 cm^{-1} , respektivno [16].

Na kraju, u IR spektrima kompleksa **1, 2, 4, 6, 8 i 9** na 1384 cm^{-1} prisutna je po vrlo jakom intenzitetu prepoznatljiva traka koja odgovara vibracijama nekoordinovanih NO_3^- jona [7]. Kompleks **1** sadrži i dodatne trake na 1445 cm^{-1} ($\nu(\text{N=O})$) i 833 cm^{-1} ($\delta(\text{ONO})$), koje potvrđuju monodentatnu koordinaciju NO_3^- jona [7].

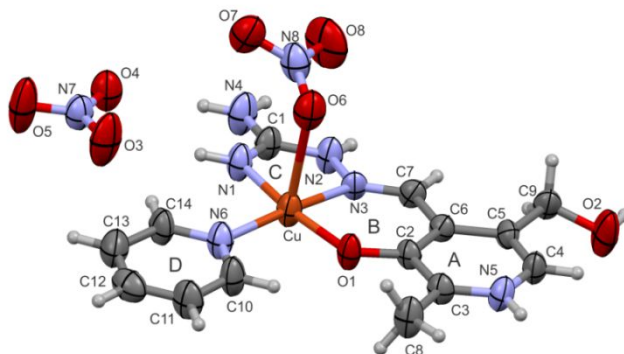
4.3.2. Strukture kompleksa Cu(II)

Od sintetisanih kompleksa metala sa PLAG najbrojniji su kompleksi Cu(II), od kojih su dobijena četiri katjonska i dva neutralna kompleksa (tabela 4.3.2.1). Molekulske strukture ovih kompleksa prikazane su na slikama 4.3.2.1-6.

Tabela 4.3.2.1. Pregled kompleksa Cu(II) sa PLAG

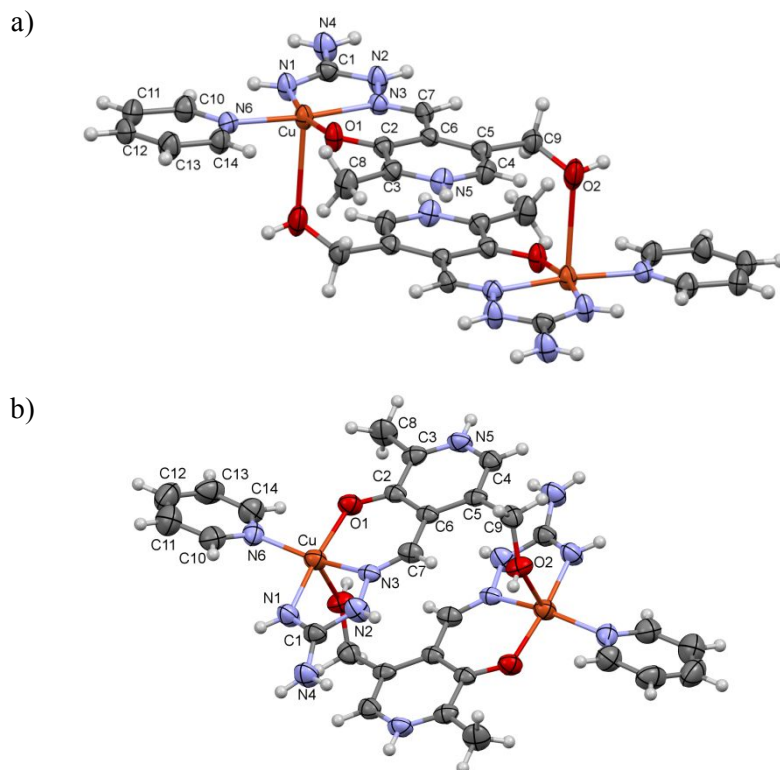
Red. br.	Formula kompleksa	Koordinacioni poliedar	τ
1	[Cu(PLAG)py(NO ₃)]NO ₃	Kvadratna-piramida	0,08
2	[{Cu(μ -PLAG)py} ₂](NO ₃) ₄	Kvadratna-piramida	0,12
2a	[{Cu(μ -PLAG)py} ₂](NO ₃) ₄ ·MeOH	Kvadratna-piramida	0,14
3	[Cu(PLAG-H)N ₃]	Kvadrat	0,07*
4	[Cu(PLAG)(phen)](NO ₃) ₂	Kvadratna-piramida	0,13
5	[Cu(PLAG)(NCS)(SCN)]	Kvadratna-piramida	0,06
6	[Cu(PLAG-H)(4-pic)MeOH]NO ₃	Kvadratna-piramida	0,08

*($\tau_4 = (360^\circ - \alpha - \beta) / 141^\circ$, gde su α i β dva najveća L–M–L ugla) [18]

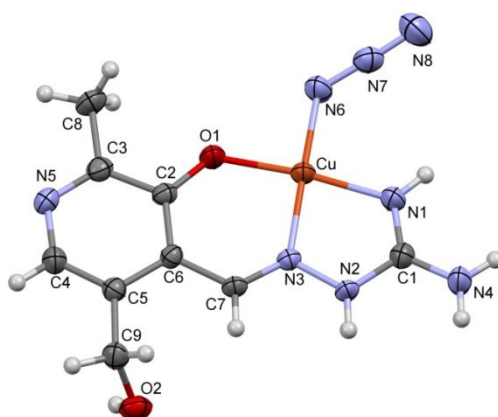


Slika 4.3.2.1. Molekulska struktura kompleksa [Cu(PLAG)py(NO₃)]NO₃

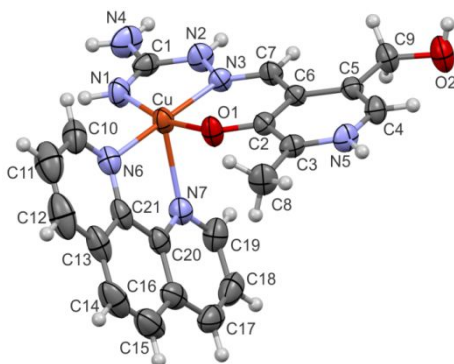
(1)



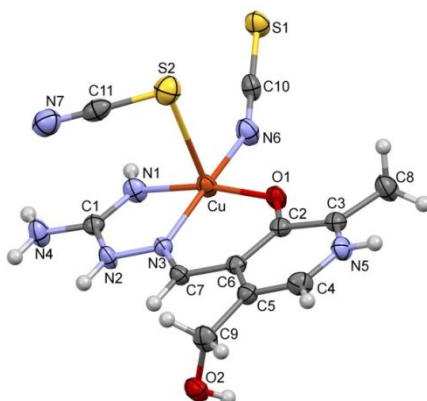
Slika 4.3.2.2. Molekulska struktura $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2]^{4+}$ katjona u kompleksima **2** (a) i **2a** (b)



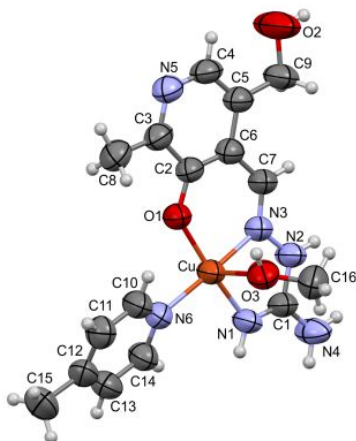
Slika 4.3.2.3. Molekulska struktura kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})\text{N}_3]$ (**3**)



Slika 4.3.2.4. Molekulska struktura $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{phen})]^{2+}$ katjona u kompleksu 4



Slika 4.3.2.5. Molekulska struktura kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{NCS})(\text{SCN})]$
(5)



Slika 4.3.2.6. Molekulska struktura $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})(4\text{-pic})\text{MeOH}]^+$ katjona u kompleksu **6**

U kompleksima **1** i **3-6** PLAG se koordinuje uobičajeno, tj. kao tridentatni *ONN* ligand i to preko atoma kiseonika deprotonovane fenolne OH-grupe i atoma azota azometinske i imino-grupe AG fragmenta. Izuzetak predstavljaju dimerni kompleksi **2** i **2a** u kojima je zastupljena tetradentatna koordinacija PLAG, a gde se kao četvrti donorni atom javlja atom kiseonika hidrosimetil-grupe, koji predstavlja most između podjedinica ovog dimera. Treba reći da je ovakav, inače vrlo redak način koordinacije PL-ostatka ranije nađen u dimernim kompleksima Ni(II) i Cu(II) sa semikarbazonom piridoksala [19] i N4-etiltiosemikarbazonom piridoksala [20], respektivno. Oba opisana načina koordinacije rezultiraju nastajanjem dva metalocikla: šestočlanog (piridoksilidenskog) i petočlanog (aminogvanidinskog).

Sa izuzetkom kvadratno-planarnog kompleksa **3**, sa stanovišta geometrije zajedničko za ostale komplekse je da imaju u manjoj ili većoj meri deformisano kvadratno-piramidalno okruženje jona metala, koje je realizovano *ONN* koordinacijom helatnog liganda i atoma azota

odgovarajućeg koliganda (py, phen, NCS^- , 4-pic) u ekvatorijalnoj ravni i u apikalnom položaju atoma kiseonika NO_3^- grupe (kompleks **1**), hidrosimetil-grupe susednog molekula PLAG (kompleks **2** i **2a**) ili molekula MeOH (kompleks **6**), odnosno atoma azota molekula phen (kompleks **4**) ili atoma sumpora NCS^- jona (kompleks **5**). U kompleksu **3** Cu(II) je smešten u kvadratno-planarnom okruženju tridentatno *ONN* koordinovanog helatnog liganda i monodentatno koordinovanog N_3^- jona.

Kod svih opisanih kvadratno-piramidalnih kompleksa, Cu(II) je pomeren iz bazalne ravni koordinacionog poliedra prema apikalnom ligatoru. Ovo pomeranje je najveće kod kompleksa **2a** (0,181 Å), a najmanje kod kompleksa **1** (0,056 Å).

Odabrani geometrijski parametri ovih kompleksa prikazani su u tabeli 4.3.2.2. Treba reći da je u svim kompleksima, izuzev kompleksa **3** i **6**, PLAG koordinovan u zwitter-jonskoj formi, koja nastaje migracijom atoma vodonika sa fenolne OH-grupe na piridinski atom azota PL-ostatka. Jednoznačan dokaz zwitter-jonskog oblika PL-ostatka predstavlja vrednost C3–N5–C4 ugla, koji piridinski atom azota PL-ostatka zaklapa sa susednim C-atomima, veća od 120° . Vrednost ovog ugla kod kompleksa **3** i **6** manja je od 120° i oni predstavljaju prve strukturno okarakterisane komplekse u kojima je PLAG koordinovan kao monoanjon, nastao deprotonacijom atoma azota PL-ostatka. Može se reći da je ovo neočekivan rezultat s obzirom na to da kod srodnih Šifovih baza semi- i tiosemikarbazona piridoksala monoanjonska forma nastaje deprotonacijom semi/tiosemikarbazidnog ostatka, dok je PL-ostatak deprotonovan samo u dianjonskoj formi liganada [21]. Vrednost ugla O1–Cu–N3 u svim kompleksima bliska je vrednosti pravog ugla, dok je

vrednost ugla N1–Cu–N3 značajno umanjena, što je u skladu sa literaturnim podacima [4].

Kao što se iz tabele 4.3.2.2 vidi, najkraća među vezama Cu–donorni atom helatnog liganda je Cu–O1 ($\approx 1,90$ Å), što se može objasniti deprotonacijom fenolne OH-grupe, te negativnim naelektrisanjem nastalog fenoksidnog jona, koje ga čini najboljim elektron-donorom od svih PLAG ligatora. Od preostale dve Cu–PLAG veze kraća je Cu–N1 od Cu–N3 veze ($\approx 1,93$ i $1,98$ Å, respektivno), što govori o boljoj elektron-donornoj sposobnosti atoma azota N1, uzrokovanoj i prisustvom dvostruke C1–N1 veze. Osim toga, Cu–N6 veze su u svim opisanim kvadratno-piramidalnim kompleksima, kao što je i očekivano, kraće od veza koje atom bakra formira sa ligatorima u apikalnom položaju.

Intraligandna veza Ar-fenolni(O) (C2–O1; $\approx 1,30$ Å) je znatno kraća od jednostruke C–O veze ($1,43$ Å), zbog pomeranja elektronskog oblaka iz piridinskog prstena PL ka atomu kiseonika O1, koji usled koordinacije, postaje elektron-deficitaran. Veze C1–N2 i C1–N4 su zbog delokalizacije duže od dvostruke, a kraće od jednostruke C–N veze, kao što je nađeno i u strukturama dva ranije opisana kompleksa Cu(II) sa ovim ligandom [3, 4]. Nasuprot tome, dužine veza C1–N1 i C7–N3 imaju vrednosti karakteristične za lokalizovanu dvostruku vezu.

Tabela 4.3.2.2. Odabrani geometrijski parametri za komplekse 1-6

Veza	Dužina, Å						
	1	2	2a	3	4	5	6
Cu–O1	1,888(4)	1,902(2)	1,904(4)	1,880(2)	1,9147(16)	1,906(2)	1,893(4)
Cu–N1	1,947(5)	1,922(2)	1,924(5)	1,923(2)	1,938/(2)	1,930(2)	1,935(5)
Cu–N3	1,991(4)	1,999(2)	1,984(5)	1,970(2)	1,9766(19)	1,978(2)	1,981(4)
Cu–N6	2,046(6)	2,021(2)	2,004(5)	1,964(3)	2,015(2)	1,967(2)	1,998(5)
Cu–X*	2,608(3)	2,655(2)	2,304(4)	–	2,315(2)	2,8930(7)	2,412(6)
C2–O1	1,306(7)	1,295(3)	1,294(7)	1,302(4)	1,291(3)	1,300(3)	1,324(7)
C1–N1	1,275(8)	1,296(3)	1,289(8)	1,301(4)	1,290(3)	1,294(4)	1,269(8)
C1–N2	1,356(6)	1,362(3)	1,358(8)	1,364(4)	1,371(3)	1,369(3)	1,375(7)
C1–N4	1,344(8)	1,326(3)	1,339(7)	1,321(5)	1,331(3)	1,332(3)	1,346(8)
C7–N3	1,277(6)	1,280(3)	1,275(7)	1,284(4)	1,293(3)	1,286(3)	1,290(7)
				Ugao, °			
O1–Cu–N1	169,8(2)	167,46(7)	170,3(2)	172,4(1)	166,74(8)	168,98(7)	168,9(2)
N3–Cu–N6	174,5(2)	174,50(7)	162,13(19)	177,1(1)	174,40(8)	172,33(8)	173,6(2)
O1–Cu–N3	89,2(2)	88,53(7)	89,79(18)	91,7(1)	89,95(7)	90,68(7)	90,1(2)
N1–Cu–N3	80,6(2)	80,77(8)	80,7(2)	80,9(1)	81,13(8)	81,03(8)	81,2(2)
C4–N5–C3	123,4(4)	124,3(2)	125,2(5)	117,9(3)	124,6(2)	124,4(2)	119,7(6)

*X = O/N/S atom ligator sekundarnog liganda u apikalnom položaju

U kompleksu **2** veza Cu–mostovni atom kiseonika (O2) (2,655(2) Å) je znatno duža u odnosu na istu vezu kod ranije pomenutih kompleksa Ni(II) (2,122 Å) [19] i Cu(II) (2,350(5) Å) [20], što se može objasniti učešćem mostovnog atoma kiseonika u građenju dve vodonične veze (O2–H2···O3 i O2–H2···O5) u ovom kompleksu. U pomenutim ranije okarakterisanim kompleksima Ni(II) i Cu(II), mostovni atom kiseonika gradi samo jednu vodoničnu vezu i to sa atomom hlora, što je slučaj i kod kompleksa **2a** pa je i očekivano da Cu–O2 veza (2,304(4) Å) bude kraća nego u kompleksu **2**.

Odstupanje ligandnog sistema od planarnosti može se opisati vrednostima odgovarajućih diedralnih uglova. Radi lakše deskripcije u nastavku teksta piridinski prsten PL-ostatka biće označen sa A, šestočlani metalocikl sa B, petočlani metalocikl sa C, a kod kompleksa **1**, **2**, **2a** i **6** dodatno piridinski prsten prisutnog koliganda biće označen sa D (kao što je prikazano na slici 4.3.2.1), dok će u kompleksu **4** metalocikl nastao bidentatnom *NN* koordinacijom phen biti označen sa E. U kompleksu **1** ugao koji zaklapaju srednje ravni prstenova A i B iznosi 1,94°, dok je diedralni ugao između prstenova B i C nešto veći (4,05°). U kompleksu **2** razlike između vrednosti diedralnih uglova prstenova A i B (4,38°) i B i C (4,55°) manje su nego u kompleksu **1**. Vrednosti diedralnih uglova između ravni prstenova A i B (4,67°) i B i C (5,34°) u kompleksu **2a** bliske su vrednostima nađenim u kompleksu **2**, ali je ligand mnogo više deformisan, što se može objasniti uvijanjem oko N2–N3 i C1–N2 veza ($\tau(\text{C7–N3–N2–C1}) = -172,4(5)^\circ$ i $\tau(\text{N3–N2–C1–N4}) = 168,3(5)^\circ$). U sva tri kompleksa prstenovi A, C i D su planarni, dok je prsten B u konformaciji pseudo-polustolice (sa parametrima nabiranja $Q = 0,066(4)$ Å; $\theta = 134(4)^\circ$, $\varphi = 177(6)^\circ$), polu-lađe (sofe) i uvijene lađe, respektivno. Ovde treba naglasiti da u kompleksu **2a** ravan prstena D sa bazalnom ravni koordinacionog poliedra zaklapa ugao od

37,74°, za razliku od kompleksa **2** u kojem je ovaj ugao mnogo manji (3,30°).

Nasuprot prethodnim, u kompleksu **3** su oba metalocikla, kao i prsten A planarni, sa maksimalnim odstupanjem od srednje ravni za atome C6 (0,008 Å, prsten A), O1 i Cu (0,008 Å, prsten B) i N2 (0,024 Å, prsten C). O visokom stepenu planarnosti helatnog liganda u ovom kompleksu govore i vrednosti diedralnih uglova između prstenova A i B, odnosno B i C iznose 1,09° i 2,77°. U kompleksu **4** diedralni uglovi između prstenova A i B, odnosno B i C imaju približne vrednosti (oko 4,50°). Prstenovi A i C su planarni, a maksimalna odstupanja od srednje ravni iznose 0,0172 Å (za atom C2) i 0,0256 Å (za atom N3), respektivno. Prsten B je u konformaciji pseudo uvijene lađe (sa parametrima nabiranja $Q = 0,1333(16)$ Å; $\theta = 61,3(9)^\circ$, $\varphi = 26,6(11)^\circ$), dok prsten E ima konformaciju koverte. Sva tri fenantrolinska prstena su planarna, a najveće odstupanje od ravni ima atom C11 i ono iznosi 0,0293 Å. U kompleksu **5** prstenovi A i C, a u kompleksu **6** i prsten D, su planarni, dok je prsten B u konformaciji uvijene lađe. Diedralni ugao koji zaklapaju srednje ravni prstenova A i B iznosi 5,77° (kompleks **5**) i 2,39° (kompleks **6**), dok je diedralni ugao između prstenova B i C 2,31° (kompleks **5**), odnosno 3,59° (kompleks **6**). Treba reći i da srednja ravan 4-pikolina sa ravni koordinacionog poliedra zaklapa ugao od 33,70°.

Kristalne strukture opisanih kompleksa stabilizovane su mrežom intermolekulskih vodoničnih veza čiji su geometrijski parametri dati u tabeli 4.3.2.3. U dobijenim katjonskim kompleksima svi potencijalni vodonik-donorni atomi koordinovanog liganda grade vodonične veze sa atomima kiseonika nitratnih jona. Svi vodonik-donorni atomi PLAG u neutralnim kompleksima (**3** i **5**) učestvuju u građenju vodoničnih veza sa izuzetkom atoma N1 gvanido-grupe u kompleksu **3**. Posebno treba naglasiti da je u kompleksima **3** i **6**, u kojima je PLAG koordinovan u monoanjonskoj formi,

atom N5 PL-ostatka uključen u građenje vodonične veze kao H-akceptor, što je još jedan dokaz njegove deprotonacije.

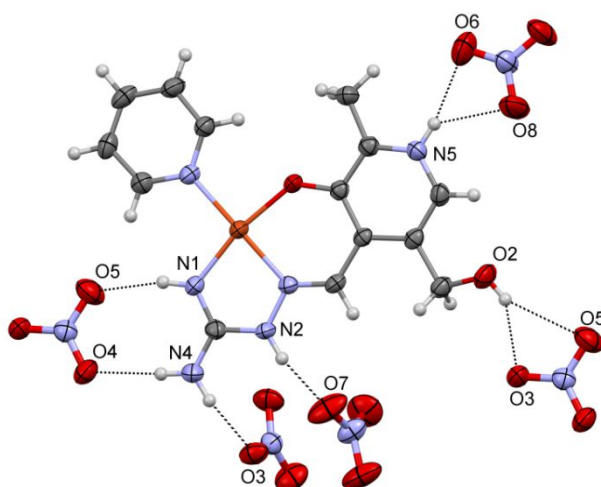
U kompleksima **1**, **2** (slika 4.3.2.7) i **2a** piridinski atom azota N5 gradi tricentričnu vodoničnu vezu sa atomima kiseonika nitratnog jona. Kako se iz tabele vidi u kompleksu **1** najjača vodonična veza je O5–H5…O7, a u kompleksu **2** O2–H2…O3.

Tabela 4.3.2.3. Parametri vodoničnih veza u kompleksima **1**, **2** i **2a**

$D-H\cdots A$	$D-A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
1			
N2–H2N…O4 ⁱ	2,972(6)	2,15	159,5
N2–H2N…O5 ⁱ	3,161(6)	2,46	139,5
O2–H2…O5 ⁱⁱ	2,836(5)	2,05	163(7)
N5–H5…O6 ⁱⁱⁱ	3,029(6)	2,40	130,4
N5–H5…O7 ⁱⁱⁱ	2,761(5)	1,91	170,4
N4–H4A…O4	2,999(5)	2,14	177,1
N4–H4B…O4 ⁱ	2,866(6)	2,04	160,6
N1–H1…O3	2,960(6)	2,14	160,3
2			
N1–H1…O5 ^{iv}	3,035(3)	2,23	155,2
N2–H2N…O7 ^v	2,862(3)	2,07	153,3
N4–H4B…O3 ^v	2,868(3)	2,11	147,1
N4–H4A…O4 ^{iv}	2,989(3)	2,14	169,9
N5–H5…O6 ^{vii}	3,008(3)	2,16	168,3
N5–H5…O8 ^{vii}	2,904(3)	2,23	134,5
O2–H2…O3 ^{vi}	2,820(3)	2,09	148,4
O2–H2…O5 ^{vi}	3,239(3)	2,47	155,5
3			
N2–H2…O4	2,712(8)	1,89	159,1
N2–H2…N8	3,430(9)	2,6	162,2
O2–H2A…O3	2,583(7)	1,7	156,6
N1–H1…O9 ^{viii}	2,974(7)	2,34	130,5

N4–H4A···O8 ^{viii}	2,959(8)	2,12	164,1
N4–H4B···O6	2,944(10)	2,13	157,6
N5–H5···O7 ^{ix}	2,854(8)	2,02	161,6
N5–H5···O8 ^{ix}	2,968(7)	2,27	138,4
N5–H5···N7 ^{ix}	3,355(8)	2,51	166,5
O3–H3···O4	2,696(12)	1,95	150,5

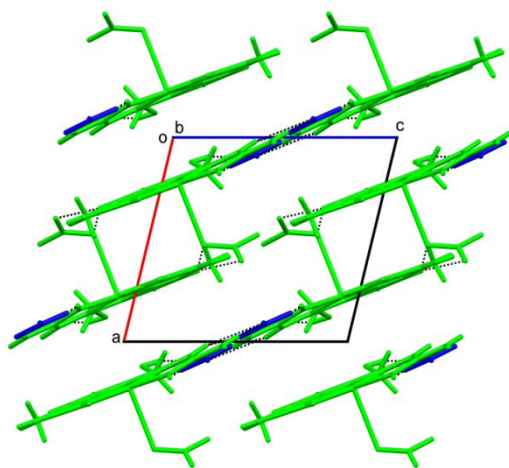
Simetrijske operacije: (i) $-x+2, y+1/2, -z+1$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+2$; (iv) $1-x, 1-y, 1-z$; (v) $x, 1/2-y, 1/2+z$; (vi) $2-x, -y, 1-z$; (vii) $x, -1+y, z$; (viii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ix) $-x, -y, -z+1$.



Slika 4.3.2.7. Geometrija vodoničnih veza kompleksa **2** posmatrana iz perspektive asimetričnog dela kompleksnog katjona. Radi preglednosti nisu prikazana dva nitratna anjona iz asimetrične jedinice kojoj pripada kompleksni katjon.

Pakovanje jona u kristalnoj strukturi kompleksa **1** prikazano je na slici 4.3.2.8, pri čemu se uočava da jedan CA–sloj čine PLAG koordinovan sa Cu(II), nekoordinovani NO_3^- jon i NO_3^- jon koordinovan sa atomom Cu iz susednog sloja. Slojevi se približno prostiru u ravni (402). Vodonične veze

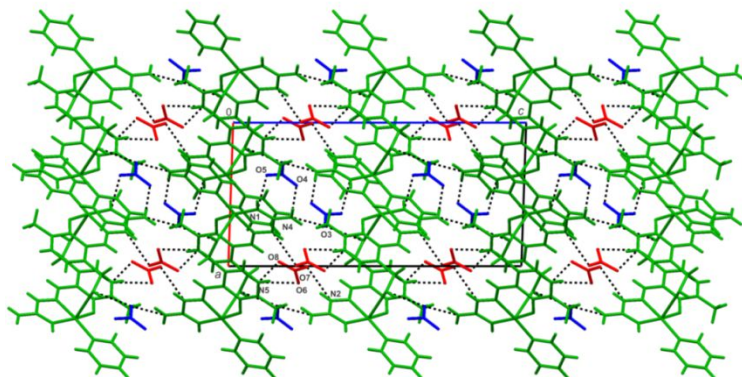
prisutne su samo između atoma istog sloja, dok su slojevi međusobno povezani jedino monodentatnom koordinacijom NO_3^- jona. Treba reći da se struktura ovog kompleksa može smatrati kvazipolimernom, pa se tako može govoriti o njenoj kvazioktaedarskoj strukturi. Naime, u pakovanju ovog kompleksa atom kiseonika hidroksimetil-grupe, jednog kompleksnog katjona, smešten je u apikalni položaj, iznad atoma Cu kompleksnog katjona iz susednog sloja, tj. položaj suprotan položaju atoma kiseonika koordinovanog nitratnog jona. Kao što je i očekivano, rastojanje Cu–O2 u ovom kompleksu znatno je veće od dužine veze Cu–O2 u kompleksima **2** i **2a** (2,894(4), 2,655(2) i 2,303(4) Å, respektivno).



Slika 4.3.2.8. Kristalno pakovanje kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{py}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ (**1**) posmatrano normalno na *ac* ravan

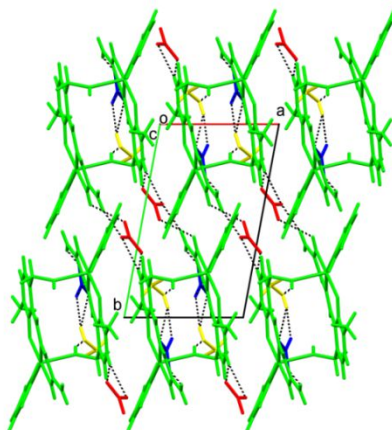
Pakovanje strukturnih jedinica u kompleksu **2** prikazano je na slici 4.3.2.9. Dimerni kompleksni katjoni formiraju C–slojeve paralelne ravni *ab* i to na $z = 0$, $z = 1/2$ i $z = 1$, dok su NO_3^- joni raspoređeni u A–slojeve, koji su, takođe, paralelni ravni *ab*, a nalaze se na $z = 1/4$ i $z = 3/4$. C–sloj je sa susednim A–slojevima povezan vodoničnim vezama srednje jačine. Između

jona koji čine A odnosno C-slojeve nema vodoničnih veza. Između susjednih katjona C-sloja javlja se jedino π - π interakcija između piridinskog prstena (D) i šestočlanog metalocikla (B), koji su na rastojanju 3,624(2) Å.



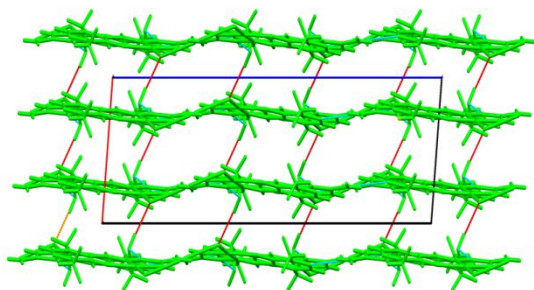
Slika 4.3.2.9. Kristalno pakovanje kompleksa
 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4$ (**2**)

Pakovanje strukturnih jedinica kompleksa **2a** prikazano je na slici 4.3.2.10, sa koje se vidi razgranata 3D mreža vodoničnih veza.



Slika 4.3.2.10. Kristalno pakovanje kompleksa
 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{MeOH}$ (**2a**)

Kompleksni molekuli u strukturi kompleksa **3** (slika 4.3.2.11) formiraju C-slojeve paralelne ravni bc i to na $x = 1/4$ and $x = 3/4$. Molekuli jednog sloja povezani su vodoničnim vezama srednjeg intenziteta, dok su slojevi međusobno povezani najjačom vodoničnom vezom prisutnom u ovom kompleksu ($O2-H2A \cdots N6$) (tabela 4.3.2.4).



Slika 4.3.2.11. Kristalno pakovanje kompleksa $[Cu(PLAG-H)N_3]$ (**3**)
posmatrano duž b -ose

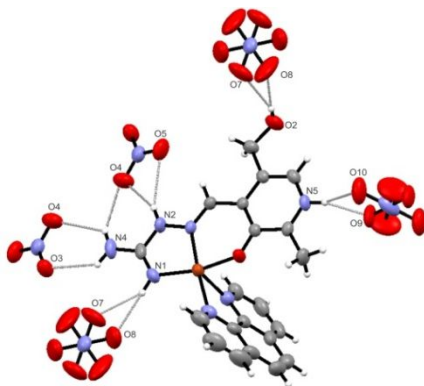
Tabela 4.3.2.4. Parametri vodoničnih veza u kompleksu **3** (Å, °)

$D-H \cdots A$	$D-A$	$H \cdots A$	$D-H \cdots A$
$N2-H2 \cdots O2^i$	2,869(3)	2,03	163
$O2-H2A \cdots N6^{ii}$	2,853(3)	2,03	175
$N4-H4A \cdots N5^{iii}$	3,002(4)	2,16	165
$N4-H4B \cdots N8^{iv}$	3,008(4)	2,20	156

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

Na slici 4.3.2.12 prikazana je geometrija vodoničnih veza kompleksa **4** posmatrana iz perspektive asimetričnog dela kompleksnog katjona. U asimetričnom delu kompleksa nalaze se dva NO_3^- jona, od kojih je jedan u opštem položaju ($2i$), a drugi je raspoređen u dva specijalna položaja koji odgovaraju centru simetrije, $1e$ i $1b$ [22]. Svi O-atomi NO_3^- jona koji se

nalazi u opštem položaju grade vodonične veze. Zbog specijalnih položaja drugog NO_3^- jona njegovi geometrijski parametri nisu pouzdani, te se zato ovde i ne komentarišu.



Slika 4.3.2.12. Geometrija vodoničnih veza u kompleksu $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{phen})](\text{NO}_3)_2$ (**4**) posmatrana iz perspektive asimetričnog dela kompleksnog katjona.

U kompleksu **4** postoji tricentrična vodonična veza između atoma azota N2 i atoma kiseonika O4 i O5, kod koje su rastojanja i uglovi različiti. Postojanje vodonične veze N5-H5 \cdots O9 odnosno N5-H5 \cdots O10 je još jedan dokaz zwitter-jonske forme piridoksalnog ostatka (tabela 4.3.2.5).

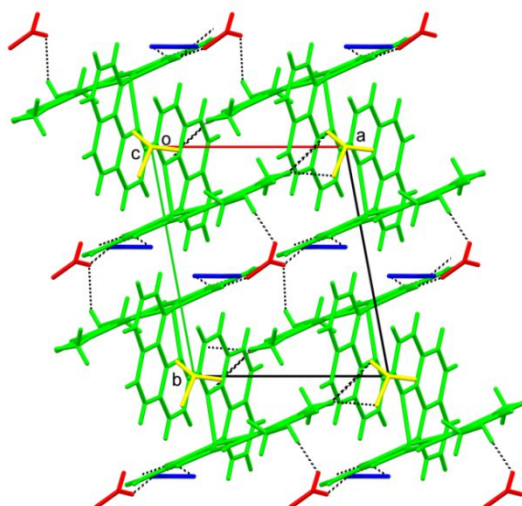
Tabela 4.3.2.5. Parametri vodoničnih veza u kompleksu **4** (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
N5-H5 \cdots O9	2,790(8)	1,97	159,4
N5-H5 \cdots O10	2,821(6)	2,04	150,9
N2-H2 \cdots O4 ⁱ	2,866(3)	2,06	156,9
N2-H2 \cdots O5 ⁱ	3,219(3)	2,47	146,4
N1-H1 \cdots O7 ⁱⁱ	3,090(8)	2,32	149,9
N1-H1 \cdots O8 ⁱⁱ	3,117(9)	2,25	179,7
N4-H4A \cdots O3 ⁱⁱⁱ	2,890(2)	2,26	130,0

N4–H4B···O4 ⁱⁱⁱ	3,000(3)	2,41	126,2
N4–H4B···O4 ⁱ	3,154(4)	2,41	144,5
O2–H02···O7 ^{iv}	2,989(9)	2,23	154,0
O2–H02···O8 ^{iv}	2,75(1)	1,95	167,5

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

Na slici 4.3.2.13 prikazano je pakovanje jona u kristalnoj strukturi kompleksa **4**.



Slika 4.3.2.13. Kristalno pakovanje kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{phen})](\text{NO}_3)_2$ (**4**) posmatrano duž ose c .

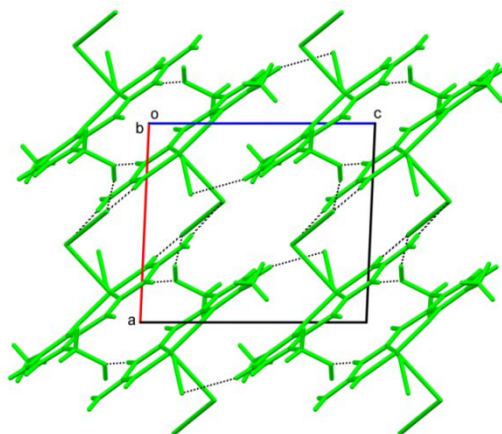
U tabeli 4.3.2.6 dat je pregled vodoničnih veza koje stabilizuju kristalnu strukturu kompleksa **5**. Postojanje N5–H5···S1 veze potvrđuje protonaciju N5 atoma PL-ostatka u kompleksu. Pakovanje strukturnih jedinica ovog kompleksa prikazano je na slici 4.3.2.14 i lako se mogu uočiti CA slojevi, koji se približno prostiru u ravni 404. Jedan sloj čini Cu(II) i za njega helatno vezan PLAG, kao i SCN^- ligand susednog kompleksnog

molekula. Ekvatorijani NCS⁻ ligand je, zbog građenja vodoničnih veza, iz ravni koordinacionog poliedra izdignut ka susednom molekulu kompleksa (diedralni ugao između ravni koordinacionog poliedra i ravni definisane ovim ligandom iznosi 39,19°).

Tabela 4.3.2.6. Parametri vodoničnih veza u kompleksu **5** (Å, °)

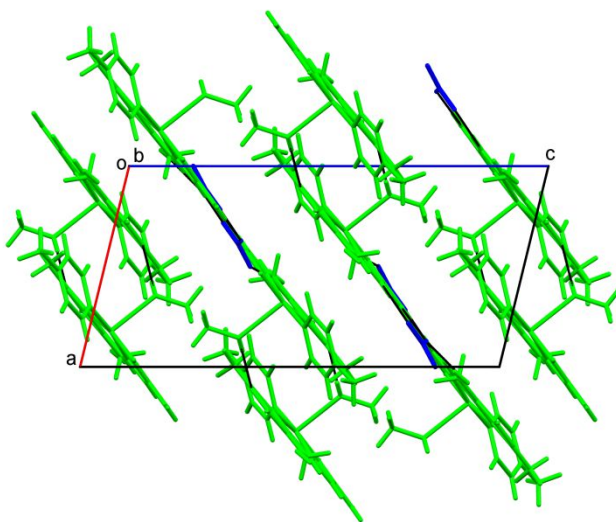
$D-H\cdots A$	$D-A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
N1-H1 \cdots N7 ⁱ	3,177(3)	2,32	172,4
N2-H2N \cdots O2 ⁱⁱ	3,161(6)	2,00	169,3
N4-H4A \cdots S2 ⁱ	2,851(2)	2,67	177,1
N5-H5 \cdots S1 ⁱⁱⁱ	3,286(2)	2,46	162,2
O2-H2 \cdots N7 ^{iv}	2,865(3)	2,06	166,9

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



Slika 4.3.2.14. Kristalno pakovanje kompleksa [Cu(PLAG)(NCS)(SCN)] (**5**) posmatrano duž ose b

Kristalno pakovanje kompleksa **6** prikazano je na slici 4.3.2.15. Slično kao za kompleks **1**, za ovaj kompleks se može reći da ima kvazioktaedarsku strukturu. Naime, sa slike se vidi da je u pakovanju ovog kompleksa atom kiseonika hidroksimetil-grupe, O2, jednog kompleksnog katjona, smešten u apikalni položaj, iznad atoma Cu kompleksnog katjona iz susednog sloja, tj. položaj suprotan položaju koordinovanog molekula MeOH. Rastojanje Cu–O2 je veće nego u slučaju kompleksa **1** (2,894(4) i 3,42(1) Å, respektivno). U ovom kompleksu atom azota PL-ostatka gradi vodoničnu vezu u kojoj ima ulogu H-akceptora, što potvrđuje tvrdnju o njegovoj deprotonaciji (tabela 4.3.2.7).



Slika 4.3.2.15. Kristalno pakovanje kompleksa $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})(4\text{-pic})\text{MeOH}]\text{NO}_3$ (**6**) posmatrano duž ose *b*

Tabela 4.3.2.7. Parametri vodoničnih veza u kompleksu **6** (Å, °)

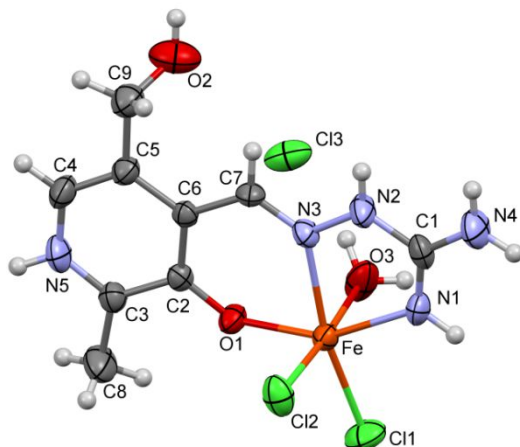
$D-H\cdots A$	$D-A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
N2-H2N \cdots O4 ⁱ	2,989(7)	2,15	163,8
N2-H2N \cdots O5 ⁱ	3,135(7)	2,42	140,6
O3-H3 \cdots N5 ⁱⁱ	2,775(8)	1,99	171,9
O2-H2 \cdots O5 ⁱⁱⁱ	2,77(1)	1,95	172,6
N4-H4A \cdots O4 ⁱⁱⁱ	2,997(7)	2,14	178,3
N4-H4B \cdots O5 ⁱ	2,869(7)	2,04	160,5
N1-H1 \cdots O6 ⁱⁱ	2,996(5)	2,16	164,0

Simetrijske operacije: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $-x+3/2, y+1/2, -z+5/2$.

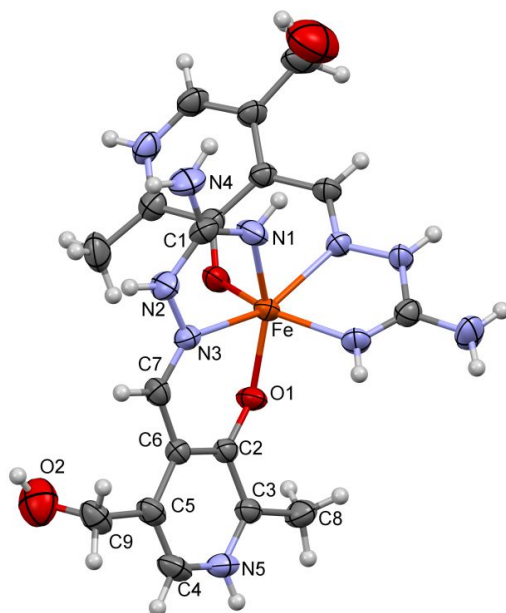
4.3.3. Strukture kompleksa Fe(III) sa PLAG

Sa ovom Šifovom bazom dobijeni su jedan mono(ligand) i jedan bis(ligand) kompleks Fe(III), formula $[\text{Fe}(\text{PLAG})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (**7**) i $[\text{Fe}(\text{PLAG})_2](\text{NO}_3)_3$ (**8**). Molekulske strukture kompleksa prikazane su na slikama 4.3.3.1 i 4.3.3.2, dok su odabrani geometrijski parametri dati u tabeli 4.3.3.1.

Zajedničko za oba kompleksa je deformisano oktaedarsko okruženje Fe(III), koje je u kompleksu **7** realizovano tridentatnom *ONN* koordinacijom helatnog liganda i jednog hlorido-liganda u ekvatorijalnoj ravni i drugog hlorido i jednog akva-liganda u aksijalnim položajima. Ovo znači da je od dva teorijski moguća geometrijska izomera (*cis/trans-Cl*₂) dobijen *cis*-izomer. U kompleksu **8** s obzirom na planarnost tridentatnog liganda izolovan je *mer*-izomer. Pozitivno naelektrisanje kompleksnih katjona kompleksa **7** i **8** neutralizovano je jednim hloridnim, odnosno trima nitratnim jonima.



Slika 4.3.3.1. Molekulska struktura kompleksa *cis*-(Cl₂)-[Fe(PLAG)Cl₂(H₂O)]Cl (7).



Slika 4.3.3.2. Molekulska struktura kompleksnog katjona [Fe(PLAG)₂]³⁺ (8).

Tabela 4.3.3.1. Odabrane dužine veza/Å i uglovi/° u kompleksima 7 i 8

7			
Veza	Dužina, Å	Veza	Dužina, Å
Fe–O1	1,942(2)	C1–N1	1,290(5)
Fe–N1	2,054(3)	C1–N4	1,325(4)
Fe–N3	2,210(2)	C1–N2	1,355(4)
Fe–O3	2,120(3)	N2–N3	1,358(4)
Fe–Cl1	2,2802(9)	C7–N3	1,283(4)
Fe–Cl2	2,3044(9)	C2–O1	1,295(3)
	Ugao, °		Ugao, °
O3–Fe–Cl2	176,11(8)	C3–N5–C4	124,9(3)
O1–Fe–N3	81,36(9)	O1–Fe–N1	154,1(1)
N1–Fe–N3	73,8(1)		
8			
Veza	Dužina, Å	Veza	Dužina, Å
Fe–O1	1,946(3)	Fe–O1A	1,931(3)
Fe–N1	2,029(4)	Fe–N1A	2,028(3)
Fe–N3	2,2211(3)	Fe–N3A	2,204(2)
C1–N1	1,289(5)	C1A–N1A	1,284(4)
C1–N4	1,328(6)	C1A–N4A	1,343(5)
C1–N2	1,384(5)	C1A–N2A	1,360(4)
N2–N3	1,375(5)	N2A–N3A	1,360(4)
C7–N3	1,284(4)	C7A–N3A	1,287(4)
C2–O1	1,290(3)	C2A–O1A	1,305(4)
N6–O3	1,226(5)	N7–O7	1,257(6)
N6–O4	1,242(5)	N7–O8	1,232(5)
N6–O5	1,252(4)	N7–O6	1,251(5)
N8–O9	1,232(6)	N8–O11	1,199(5)
N8–O10	1,219(6)		
	Ugao, °		Ugao, °
O1–Fe–N1	153,0(1)	C3–N5–C4	124,3(3)
O1A–Fe–N1A	144,3(1)	C3A–N5A–C4A	124,7(4)
N3–Fe–N3A	156,4(1)		

U oba kompleksa veza Ar–fenolni(O) (C2–O1) (1,295 Å, kompleks **7** i 1,290(3) i 1,305(4) Å, kompleks **8**) znatno je kraća u odnosu na jednostruku C–O vezu (1,43 Å) [23], što je u skladu sa literaturnim podacima [3,4]. Veze C1–N2 i C1–N4 gvanido-grupe su zbog delokalizacije duže od dvostruke, ali kraće od jednostruke C–N veze, dok dužine C1–N1 i C7–N3 veza imaju vrednosti karakteristične za dvostruku vezu. Ugao koji piridinski atom azota zaklapa sa susednim ugljenikovim atomima u kompleksu **7** iznosi 124,9(3)°, a u kompleksu **8** 124,3(3) i 124,7(4)°, te je kao takav karakterističan za protonovani atom azota [24], što potvrđuje zwitter-jonsku formu PL-ostatka.

Na deformisano oktaedarsko okruženje Fe(III) u kompleksu **7** ukazuju i vrednosti *trans*-uglova N3–Fe–C11 i N1–Fe–O1 (169,44(7)° i 154,1(1)°, respektivno). Naime, oni se značajno razlikuju od 180°, dok je vrednost ugla O3–Fe–Cl2 bliska pomenutoj teorijskoj (176,11(8)°). Nasuprot tome, u kompleksu **8** sva tri relevantna ugla, N1–Fe–O1, N3–Fe–N3A i N1A–Fe–O1A, imaju vrednosti znatno niže od teorijske (153,0(1), 156,4(1), i 144,3(1)°). U kompleksu **7** Fe(III) je blago pomeren iz ekvatorijalne ravni koordinacionog poliedra prema aksijalnom Cl⁻ ligandu za 0,153(3) Å, dok je u kompleksu **8** koplanaran (u granicama eksperimentalne greške) sa O1/N3/N1/N3A atomima, koji formiraju bazalnu ravan oktaedra.

Dužine metal–atom helatnog liganda veza su u opsegu 1,942(2) – 2,210(2) Å za kompleks **7** i 1,931(3) – 2,211(3) Å za kompleks **8**. Zahvaljujući negativnom naelektrisanju atoma kiseonika O1 u zwitter-jonu liganda, ovaj ligator formira kraću vezu sa jonom metala nego ostala dva donorna atoma helatnog liganda. Ovakav trend zapažen je kod gotovo svih kompleksa sa PLAG, te predstavlja jednu od tipičnih karakteristika njegove koordinacione hemije. Dužina Fe–N3 veze je u oba kompleksa veća od dužine Fe–N1 veze, na osnovu čega bi se moglo pretpostaviti da je azometinski N-ligator slabija baza od N-ligatora imino-grupe AG fragmenta

[25]. Treba pomenuti i da je, shodno očekivanjima, aksijalni hlorido-ligand u kompleksu **7** udaljeniji od jona metala u odnosu na ekvatorijalni (2,3044(9) i 2,2802(9) Å, respektivno).

Zbog postojanja sistema konjugovanih dvostrukih veza u molekulu liganda, bilo bi očekivano da isti bude planaran. Međutim, usled formiranja metalocikala, postoji određeno odstupanje od planarnosti. U slučaju kompleksa **7** ovo odstupanje može se iskazati vrednostima diedralnih uglova između srednjih ravni piridinskog prstena PL-ostatka (A) i petočlanog metalocikla (C), odnosno između srednjih ravni C i šestočlanog metalocikla (B), koje iznose 7,61 i 1,69°, respektivno. U kompleksu **8** došlo je do značajnijeg uvijanja AG-fragmenta, što se najbolje vidi iz vrednosti torzionih uglova $\tau(\text{C1-N2-N3-C7}) = 171,4(3)^\circ$ i $\tau(\text{N4A-C1A-N2A-N3A}) = 171,2(3)^\circ$. U kompleksu **7** prstenovi A i C su planarni, sa najvećim odstupanjem od srednje ravni za C6 (0,026 Å), i N1 (0,030 Å), respektivno. Prsten B ima konformaciju između uvijene lađe i koverte, sa parametrima nabiranja $Q = 0,155(2)$ Å, $\theta = 60,1(11)^\circ$ i $\varphi = 42,2(11)^\circ$. U kompleksu **8**, prstenovi A, A1 i C1 su planarni, sa maksimalnim odstupanjem za atome C6 (0,020 Å), C6A (0,012 Å) i N2A (0,034 Å), respektivno. Prsten B ima konformaciju uvijene lađe, prsten B1 koverte, a prsten C polu-stolice. Treba naglasiti i da je hidroksimetil-grupa PL-ostatka sinklinalna u odnosu na atom C6 ($\tau(\text{C6-C5-C9-O2}) = 62,43(4)$ za kompleks **7** i $\tau(\text{C6-C5-C9-O2}) = 77,5(5)$ i $\tau(\text{C6-C5-C9-O2}) = 62,5(6)^\circ$ za kompleks **8**), što smanjuje sterne smetnje i dovodi grupe u položaj pogodan za formiranje vodoničnih veza.

Geometrijski parametri nitratnih jona u kompleksu **8** imaju očekivane vrednosti. Zanimljivo je primetiti da je najkraća veza u NO_3^- jonima N8-O11, što se može objasniti činjenicom da atom O11 ne uzima učešća u formiranju vodoničnih veza.

Kristalne strukture oba kompleksa stabilizovane su širokom mrežom vodoničnih veza. Svi potencijalni H-donorni atomi helatnog liganda grade vodonične veze sa atomima hlora (kompleks **7**), odnosno atomima kiseonika NO_3^- jona (kompleks **8**), izuzev N1 atoma u kompleksu **7** (tabela 4.3.3.2).

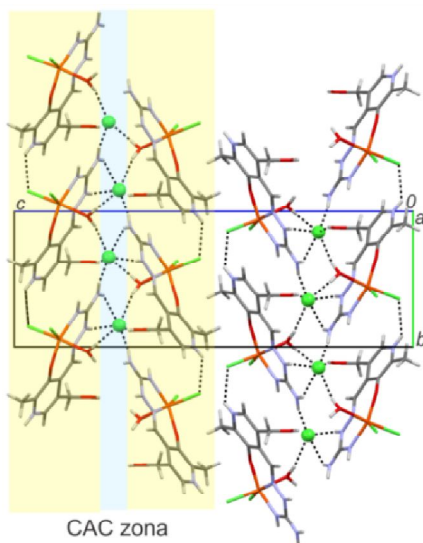
Tabela 4.3.3.2. Parametri vodoničnih veza u kompleksima **7** i **8**

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
7			
O3–H3B \cdots Cl3	3,035(3)	2,22(4)	159(4)
O2–H2 \cdots Cl3 ⁱ	3,232(3)	2,44	161
N2–H2N \cdots Cl3 ⁱⁱ	3,231(3)	2,42	158
O3–H3A \cdots Cl3 ⁱⁱⁱ	3,073(3)	2,25(4)	173(4)
N4–H4A \cdots Cl3 ^{iv}	3,211(3)	2,37	165
N5–H5 \cdots Cl2 ^v	3,149(3)	2,46	137
8			
N1–H1 \cdots O7	3,320(6)	2,57	146
N1–H1 \cdots O8	3,054(5)	2,24	157
N2–H2 \cdots O4 ^{vi}	2,789(4)	2,08	139
N2–H2 \cdots O5 ^{vi}	3,230(5)	2,48	147
N4–H4A \cdots O7	3,306(6)	2,55	147
N4–H4B \cdots O5 ^{vi}	3,159(5)	2,35	156
N5–H5 \cdots O9 ^{vii}	3,032(5)	2,29	145
N5–H5 \cdots O10 ^{vii}	2,862(7)	2,05	157
O2–H2B \cdots O5 ^{viii}	2,832(6)	2,02	172
N1A–H1A \cdots O4	3,025(5)	2,20	162
N4A–H4A1 \cdots O5 ^{ix}	3,141(5)	2,54	127
N4A–H4A2 \cdots O6 ^x	2,927(6)	2,10	162
O2A–H2A \cdots O8 ^{xi}	3,146(6)	2,40	152
N2A–H2A1 \cdots O6 ^x	3,259(5)	2,57	137
N2A–H2A1 \cdots O7 ^x	2,893(5)	2,05	165
N5A–H5A \cdots O9 ^{viii}	2,829(5)	2,01	160

Simetrijske operacije: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $-x, -1/2+y, 3/2-z$; (iii) $1-x, -1/2+y, 3/2-z$; (iv) $x, -1+y, z$; (v) $x, 1+y, z$; (vi) $1-x, 1-y, 1-z$; (vii) $1-x, y, 1/2-z$; (viii) $x, -1+y, z$; (ix) $1-x, 2-y, 1-z$; (x) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (xi) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$.

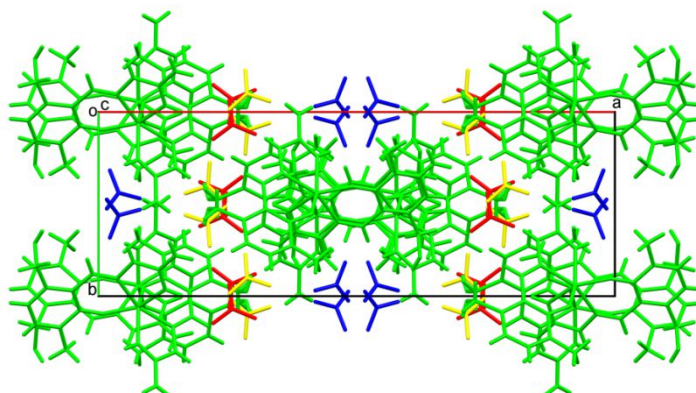
U oba kompleksa zwitter-jonska forma liganda dodatno je potvrđena postojanjem vodoničnih veza između atoma azota PL-ostatka i odgovarajućih vodonik-akceptora.

Kao što je na slici 4.3.3.3 prikazano, u pakovanju kompleksa **7** izdvajaju se dve CAC zone paralelne ravni bc , približno na $z = 1/4$ i $z = 3/4$. Anjonski sloj nalazi se između dva katjonska sloja, u kojima su katjoni povezani isključivo $N5-H5 \cdots Cl2$ vezom, dok ostale vodonične veze povezuju katjonski i anjonski sloj, jer uključuju Cl^- kao H-akceptor. Opisane zone nisu povezane vodoničnim vezama.

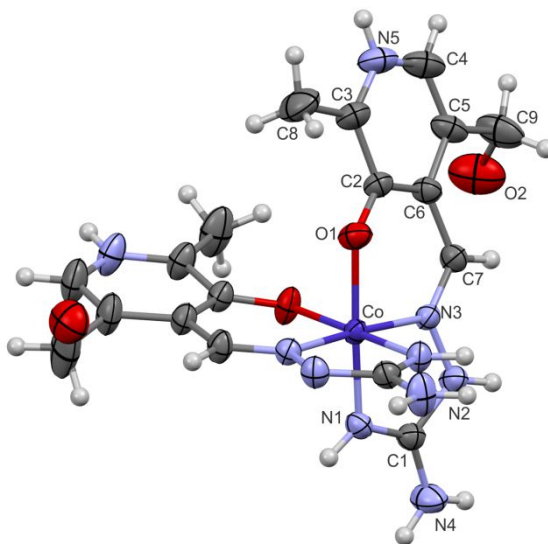


Slika 4.3.3.3. Kristalno pakovanje kompleksa $cis-(Cl_2)-[Fe(PLAG)Cl_2(H_2O)]Cl$ (**7**) posmatrano normalno na bc ravan.

Kristalno pakovanje kompleksa **8** prikazano je na slici 4.3.3.4.



Slika 4.3.3.4. Kristalno pakovanje kompleksa $[\text{Fe}(\text{PLAG})_2](\text{NO}_3)_3$ (**8**) posmatrano normalno na ab ravan.



Slika 4.3.4.2. Struktura kompleksnog katjona $[\text{Co}(\text{PLAG})(\text{PLAG-H})]^{2+}$ (**10**)

U tabeli 4.3.4.1 dati su odabrani geometrijski parametri kompleksa **9** i **10**. U oba kompleksa su svi ligatori helatnog liganda na približno jednakom rastojanju od centralnog jona ($\approx 1,88 \text{ \AA}$), dok su Co-NH_3 veze u kompleksu **9** znatno duže ($\approx 1,96 \text{ \AA}$).

Tabela 4.3.4.1. Odabrane dužine veza/ \AA i uglovi/ $^\circ$ u kompleksima **9** i **10**

9			
Veza	Dužina, \AA	Veza	Dužina, \AA
Co–O1	1,888(2)	C1–N1	1,309(4)
Co–N3	1,877(2)	C1–N2	1,350(3)
Co–N1	1,883(2)	C1–N4	1,357(3)
Co–N6	1,959(2)	C7–N3	1,299(3)
Co–N7	1,955(3)	C2–O1	1,318(3)
Co–N8	1,968(2)		
	Ugao, $^\circ$		Ugao, $^\circ$
N3–Co–N1	81,74(9)	N3–Co–N6	175,47(9)
N3–Co–O1	96,06(8)	N1–Co–O1	177,03(9)

N7– Co–N8 177,56(8)

10

Veza	Dužina, Å	Veza	Dužina, Å
Co–O1	1,8941	Co–O1A	1,9030
Co–N3	1,8868	Co–N3A	1,8779
Co–N1	1,8943	Co–N1A	1,8796
C1–N1	1,289	C1A–N1A	1,3068
C1–N2	1,3747	C1A–N2A	1,354
C1–N4	1,343	C1A–N4A	1,3423
C7–N3	1,2916	C7A–N3A	1,297
C2–O1	1,2918	C2A–O1A	1,303
	Ugao, °		Ugao, °
C4–N5–C3	124,29	C4A–N5A–C3A	123,76
N3– Co–O1	93,59	N3A– Co–O1A	95,47
N3–Co–N1	82,44	N3A–Co–N1A	82,04
N3– Co–N3A	175,36	N1– Co–O1	175,81
O1A– Co–N1A	177,32		

U kompleksu **9** PLAG je u dvostruko deprotonovanoj formi, a u kompleksu **10** jedan molekul liganda je u neutralnoj, a drugi u monoanjonskoj formi, koja nastaje deprotonacijom ne piridinskog atoma azota N5 već hidrazinskog N2, što je prvi takav slučaj monodeprotonovane forme ovog liganda. Piridinski prsten PL-ostatka i petočlani metalocikl u kompleksu **9** su planarni (maksimalno odstupanje od ravni iznosi 0,037Å za atom C6 i 0,027Å za atom N3, respektivno), dok šestočlani metalocikl ima konformaciju blisku uvijenoj lađi. Odstupanje ligandnog sistema od planarnosti u kompleksu **10** je, kao što je i očekivano, izraženije nego u kompleksu **9**, o čemu najbolje svedoče vrednosti odgovarajućih torzionih uglova ($\tau(\text{C6–C7–N3–N2}) = 173,72^\circ$, $\tau(\text{C7A–N3A–N2A–C1A}) = -165,61^\circ$ i $\tau(\text{N3A–N2A–C1A–N4A}) = 172,96^\circ$).

Što se intraligandnih veza tiče, u oba kompleksa veza C2–O1 kraća je od jednostruke veze, kao što je nađeno i u ranije okarakterisanim kompleksima sa PLAG, ali i kod zwitter-jona nekih drugih Šifovih baza PL [21]. Veze C1–N2 i C1–N4 su zbog delokalizacije kraće od jednostruke C–N veze, a dužine C1–N1 i C7–N3 veza imaju vrednosti karakteristične za dvostruku C=N vezu.

U kompleksu **9** vrednost C3–N5–C4 ugla je manja od 120° (118.1(2)°), što potvrđuje ranije pomenutu tvrdnju o deprotonaciji N5 atoma azota i koordinaciji PLAG u dianjonskoj formi, koja nastaje deprotonacijom piridinskog i hidrazinskog atoma azota. Vrednosti ovih uglova u kompleksu **10** su kod oba liganda veće od 120°, što je dokaz da su oba piridinska atoma azota u ovom kompleksu ostala protonovana.

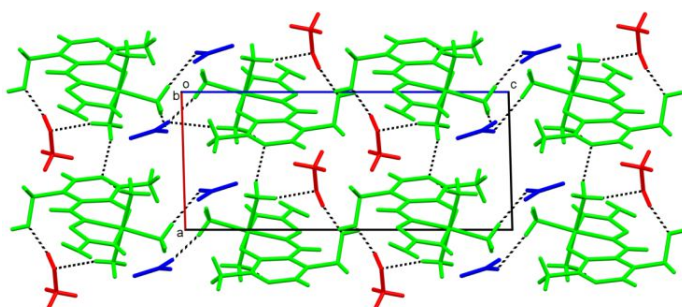
Svi potencijalni vodonik-donorni atomi PLAG u kompleksu **9** grade vodonične veze, koje stabilizuju kristalnu strukturu kompleksa. Zbog deprotonacije, atom azota N5 gradi vodoničnu vezu u kojoj ima ulogu H-akceptora. Pregled parametara vodoničnih veza u ovom kompleksu dat je u tabeli 4.3.4.2, a pakovanje strukturnih jedinica kompleksa **9** prikazano je na slici 4.3.4.3.

Tabela 4.3.4.2. Parametri vodoničnih veza u kompleksu **9**

$D-H\cdots A$	$D-A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
N1–H1 \cdots O3 ⁱ	3,190(3)	2,41(2)	155(2)
O2–H2 \cdots N2 ⁱⁱ	2,711(3)	1,937(19)	171(5)
N4–H4A \cdots O3 ⁱ	3,192(3)	2,41(3)	154(3)
N4–H4B \cdots O2 ⁱⁱⁱ	3,263(4)	2,44(3)	161(3)
O6–H6 \cdots O2 ^{iv}	2,768(4)	1,89(4)	170(4)
N6–H6A \cdots O5 ^v	3,116(3)	2,25	163
N6–H6B \cdots O4 ^{vi}	3,202(4)	2,59	127
N6–H6B \cdots O5 ^{vi}	3,058(3)	2,17	176
N7–H7A \cdots O6 ^v	3,020(4)	2,15	167

N7–H7B···O3 ^v	3,218(3)	2,40	152
N7–H7B···O5 ^v	3,289(3)	2,46	155
N7–H7C···N5 ⁱ	3,036(3)	2,18	161
N8–H8A···N5 ⁱⁱⁱ	3,237(3)	2,38	163
N8–H8B···O4 ^{vi}	3,390(3)	2,50	174
N8–H8C···O3	3,209(3)	2,33	168

Simetrijske operacije: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $x-1, y+1, z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x+1, -y+1, z$; (vi) $x+1, y, 1-z$.



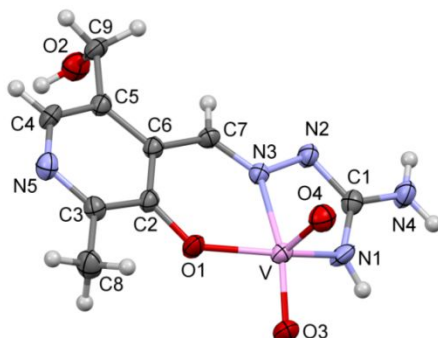
Slika 4.3.4.3. Kristalno pakovanje kompleksa

$[\text{Co}(\text{PLAG}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ (**9**) posmatrano normalno na ac ravan.

Kako u diferentnoj mapi nije bilo moguće utvrditi položaj atoma vodonika na atomima kiseonika hidkosimetil-grupa, kao i molekula vode detaljnija analiza pakovanja i vodoničnih veza u kompleksu **10** neće biti izvršena.

4.3.5. Strukture kompleksa V(V) sa PLAG

Molekulska struktura $[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]^-$ kao identičnog anjona kompleksa $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11**) i $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**13**) prikazana je na slici 4.3.5.1, dok su vrednosti dužina veza i uglova između veza date u tabeli 4.3.5.1. Asimetrična jedinica kompleksa sadrži monokatjon (NH_4^+ za kompleks **11** i K^+ za kompleks **13**), kompleksni anjon, koji se sastoji od PLAG helatno vezanog za VO_2^+ , i jedan molekul vode. Vanadijum se nalazi u pentakoordinovanom blago deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju ($\tau_5 = 0,109$ za **11** i $\tau_5 = 0,044$ za **13**). Dobijeni kompleksi su izomorfni i izostrukturni, kao što je i očekivano, s obzirom na tolerantne razlike u radijusu NH_4^+ i K^+ jona ($r(\text{NH}_4^+)/r(\text{K}^+) = 1,48 \text{ \AA}/1,33 \text{ \AA}$). Bazalnu ravan piramide definišu dva atoma azota (N1 i N3) i atom kiseonika (O1) tridentatne Šifove baze i jedan oksido-ligand (O3). Vrh piramide zauzima drugi oksido-ligand (O4). Atom vanadijuma pomeren je iz bazalne ravni prema apikalnom atomu kiseonika za 0,529(1) i 0,524(1) Å u **11** i **13**, respektivno. VO_2 -grupa ima *cis*-konfiguraciju sa uobičajenim vrednostima O–V–O ugla ($108,79(9)^\circ$ za **11** i $109,53(10)^\circ$ za **13**).



Slika 4.3.5.1. Struktura anjona $[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]^-$ u kompleksima $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11**) i $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**13**)

Tabela 4.3.5.1. Odabrane dužine veza/Å i uglovi/° u kompleksima **11** i **13**

Veza	Dužina (Å)		Veza	Ugao, °	
	11	13		11	13
V–O1	1,8851(17)	1,8960(17)	N1–V–N3	71,90(8)	71,99(8)
V–N1	1,972(2)	1,965(2)	O1–V–N3	81,58(7)	81,65(7)
V–N3	2,1816(19)	2,1935(19)	O4–V–N1	103,31(10)	102,13(10)
V–O3	1,6536(17)	1,6490(17)	O3–V–O4	108,79(9)	109,53(10)
V–O4	1,6292(19)	1,6379(18)	O1–V–N1	141,44(9)	143,47(8)
C1–N1	1,331(3)	1,325(3)	O3–V–N3	148,02(9)	146,08(9)
C1–N2	1,350(3)	1,345(3)	C3–N5–C4	118,4(2)	118,7(2)
C1–N4	1,339(3)	1,348(3)			
C7–N3	1,296(3)	1,288(3)			
N2–N3	1,395(3)	1,394(3)			
C2–O1	1,338(3)	1,332(3)			

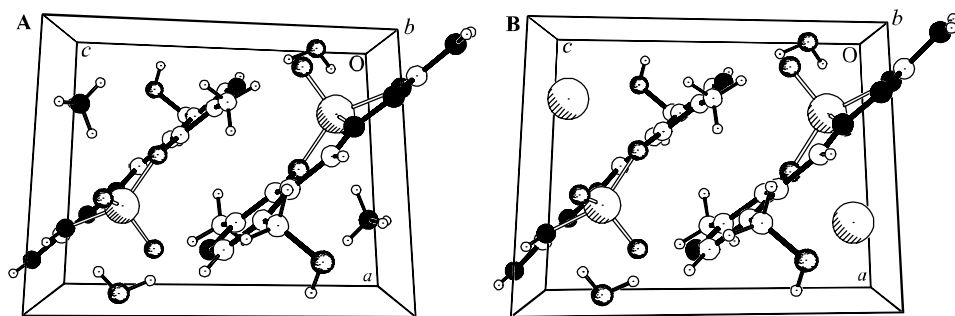
Kako se iz tabele 4.3.5.1 vidi, u oba kompleksa dužine veza donorni atom helatnog liganda–vanadijum imaju očekivane slične vrednosti. Kao rezultat deprotonacije fenolne OH-grupe, negativno naelektrisanje nastale fenoksidne grupe čini atom kiseonika O1 najboljim donorom među ligatorima PLAG, te je V–O1 veza najkraća. Značajno duža veza V–N3 (0,21 Å za **11** i 0,23 Å za **13**) u poređenju sa V–N1 može se objasniti prisustvom višestruko (O3) i jednostruko vezanog atoma kiseonika (O1) u bazalnoj ravni, tj. jačim *trans*-efektom atoma kiseonika O3 nego atoma kiseonika O1 [26, 27].

Dužine veza u dianjonu helatnog liganda imaju vrednosti očekivane na osnovu podataka o ranije opisanim kompleksima sa PLAG. Tako, dužina veze C7–N3 ima vrednost koja odgovara Csp^2-Nsp^2 vezi, dok su C1–N1, C1–N2 i C1–N4 veze kraće od jednostruke a duže od dvostruke C=N veze, zahvaljujući širokoj delokalizaciji elektronske gustine u AG fragmentu. Iako je deprotonacija piridinskog (N5) i hidrazinskog (N2) atoma azota jasno

vidljiva iz diferencijalnih mapa elektronske gustine, kao dodatna potvrda mogu poslužiti i još neke činjenice. Naime, pomenuti atomi azota u građenju jakih vodoničnih veza imaju ulogu H-akceptora, dok vrednosti C3–N5–C4 ugla iznose $118,4(2)^\circ$ za **11** i $118,7(2)^\circ$ za **13**, pa su kao takve karakteristične za deprotonovani piridinski atom azota.

Za razliku od piridinskog prstena PL-ostatka (A) koji je planaran, šestočlani metalocikl (B) je u konformaciji polustolice, dok petočlani metalocikl (C) ima konformaciju koverta. S tim u vezi je i očekivano što diedralni uglovi između srednjih ravni prstenova A i B imaju niže vrednosti ($6,38^\circ$ za kompleks **11** i $8,48^\circ$ za kompleks **13**) u odnosu na diedralne uglove između srednjih ravni prstenova B i C ($14,31^\circ$ za kompleks **11** i $11,24^\circ$ za kompleks **13**).

Kristalna pakovanja ovih kompleksa prikazana su na slici 4.3.5.2, a podaci o vodoničnim vezama u kompleksima **11** i **13** dati su u tabeli 4.3.5.2.



Slika 4.3.5.2. Pakovanje strukturnih jedinica u kompleksima $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG-2H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11**) (A) i $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG-2H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**13**) (B).

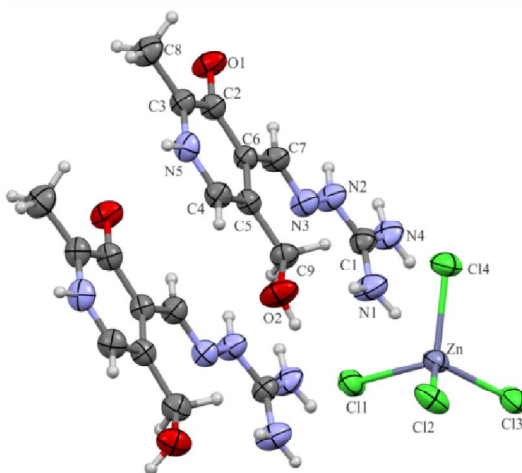
Tabela 4.3.5.2. Geometrijski parametri vodoničnih veza u **11** i **13**.

$D-H\cdots A$	$D-A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
11			
O2–H2 \cdots O4 ⁱ	2,851(3)	1,95	163,7
N1–H1 \cdots O2 ⁱⁱ	3,105(3)	2,34	144,9
N4–H4A \cdots O4 ⁱⁱⁱ	3,136(3)	2,25	168,3
N4–H4B \cdots O5 ^{iv}	2,870(3)	1,99	170,9
O5–H5B \cdots N2 ^v	2,861(3)	1,99	170,1
O5–H5A \cdots N5	2,772(3)	1,85	168,4
N6–H6A \cdots O3 ^{vi}	2,862(3)	2,15	162
N6–H6B \cdots O3	2,850(3)	1,94	161,2
N6–H6C \cdots N2 ⁱⁱ	3,003(3)	2,02	175,7
N6–H6D \cdots O5 ^{vii}	2,835(3)	2,09	144,3
13			
O2–H2 \cdots O4 ^{viii}	2,885(3)	2,03	164,4
N1–H1 \cdots O2 ^{ix}	3,071(3)	2,33	149,4
N4–H4B \cdots O5 ^x	2,813(3)	1,98	165,2
N4–H4A \cdots O4 ^{xi}	3,121(3)	2,31	175,6
O5–H5B \cdots N2 ^{xii}	2,776(3)	1,88	172,6
O5–H5A \cdots N5	2,782(3)	1,89	167

Simetrijske operacije: (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x+1, -y, -z+2$; (iii) $-x+2, -y, -z+2$; (iv) $x+1, y-1, z+1$; (v) $-x+1, -y, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+2$; (vii) $-x, -y+1, -z+1$; (viii) $x-1, y, z$; (ix) $-x+1, -y, -z+2$; (x) $x+1, y-1, z+1$; (xi) $-x+2, -y, -z+2$; (xii) $-x+1, -y, -z+1$.

4.3.6. Struktura (PLAGH)₂[ZnCl₄]

Molekulska struktura dobijenog jedinjenja prikazana je na slici 4.3.6.1, dok su odabrane dužine veza i vrednosti uglova između veza dati u tabeli 4.3.6.1. Treba naglasiti da je ovo prvo jedinjenje Zn(II) sa PLAG, ali i prvo jedinjenje u kojem se PLAG ne ponaša kao ligand, već kao kontrajon.



Slika 4.3.6.1. Molekulska struktura (PLAGH)₂[ZnCl₄]

Asimetrična jedinica sastoji se od tetrahloridocinkat(II)-jona i dva katjona PLAGH⁺. Zbog izostanka koordinacije potencijalnog helatnog liganda, interesantno je uporediti strukturu ovog jedinjenja kako sa strukturom slobodnog liganda, tako i sa strukturama ranije opisanih kompleksa.

Tabela 4.3.6.1. Odabrani geometrijski parametri (PLAGH)₂[ZnCl₄]

Veza	Dužina, Å	Veza	Dužina, Å
C1–N1	1,310(3)	C1A–N1A	1,308(3)
C1–N2	1,337(3)	C1A–N2A	1,344(3)
C1–N4	1,318(3)	C1A–N4A	1,314(3)
C7–N3	1,270(3)	C7A–N3A	1,270(3)
N2–N3	1,369(3)	N2A–N3A	1,374(3)
C2–O1	1,287(3)	C2A–O1A	1,282(3)
C3–N5	1,341(3)	C3A–N5A	1,337(3)
C4–N5	1,346(3)	C4A–N5A	1,345(3)
Zn–Cl1	2,2553(7)	Zn–Cl3	2,2756(6)
Zn–Cl2	2,2909(7)	Zn–Cl4	2,2560(7)
	Ugao, °		Ugao, °
C3–N5–C4	125,1(2)	C3A–N5A–C4A	125,0(2)
Cl1–Zn–Cl2	107,15(3)	Cl2–Zn–Cl3	109,89(3)
Cl1–Zn–Cl3	111,19(2)	Cl2–Zn–Cl4	107,18(3)
Cl1–Zn–Cl4	110,85(2)	Cl3–Zn–Cl4	110,44(2)

Poređenjem dužina veza i vrednosti uglova u dva PLAGH⁺ katjona može se zaključiti da u njihovim strukturama ne postoji značajna razlika, te da su u saglasnosti sa ranije opisanom strukturom slobodnog liganda PLAG·HNO₃. Međutim, manje razlike javljaju se u pogledu dužina intraligandnih veza u poređenju sa odgovarajućim vezama u koordinovanom PLAG. Kao i u ranije okarakterisanim kompleksima, C2–O1 veza kraća je od jednostruke C–O veze. Nasuprot tome, C1–N1, C1–N2 i C1–N4 veze su duže od dvostruke, ali kraće od jednostruke C–N veze, dok C7–N3 ima vrednost koja odgovara dvostrukoj vezi. Treba reći i da postoje određene razlike u dužinama veza u kompleksnom anjonu [ZnCl₄]²⁻, koje su rezultat učešća svih hlorido-liganada u građenju vodoničnih veza različite jačine, što je u saglasnosti sa literaturom [28]. Dve kraće veze (Zn–Cl1 i Zn–Cl4) grade samo jednu, dok su duže dve veze (Zn–Cl2 i Zn–Cl3) uključene u formiranje

dve vodonične veze (tabela 4.3.6.2). Cink(II) je smešten u delimično deformisanom tetraedarskom okruženju sa vrednostima Cl–Zn–Cl koordinacionih uglova u opsegu od 107,15(3) do 111,19(2)°.

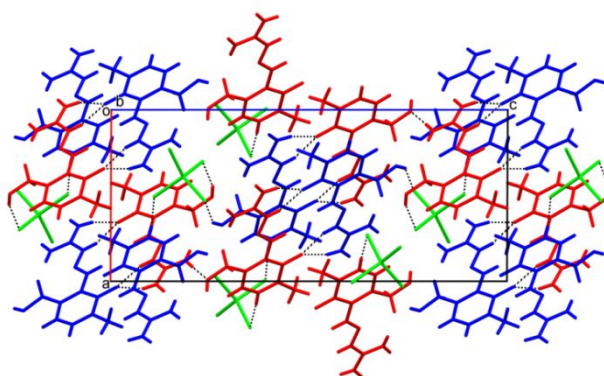
Zahvaljujući odsustvu koordinacije i prisustvu sistema konjugovanih dvostrukih veza, oba PLAGH⁺ jona su planarna, kako je i očekivano. Maksimalna odstupanja od ravni pokazuju atomi C9 (0,051 Å) za jedan i O2A (0,057 Å) za drugi PLAGH⁺ jon. PL-ostatak se, kao i u slučaju PLAG·HNO₃, nalazi u vidu zwitter-jona, o čemu govori vrednost C3–N5–C4 ugla, koja u oba katjona iznosi 125° (tabela 4.3.6.1). U prilog ovoj tvrdnji ide i podatak da su atomi azota PL-ostatka uključeni u formiranje vodoničnih veza kao vodonik-donori (tabela 4.3.6.2).

Tabela 4.3.6.2. Parametri vodoničnih veza u (PLAGH)₂[ZnCl₄]

$D-H\cdots A$	$D-A$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
N1-H1A \cdots Cl4 ⁱ	3,214	2,316	171,19
O2-H2A2 \cdots Cl1	3,289	2,573	146,50
N2-H2 \cdots O1A ⁱⁱ	2,688	1,909	149,11
N4-H4A \cdots Cl2 ⁱ	3,282	2,505	149,98
N4-H4B \cdots O1A ⁱⁱ	2,797	2,056	144,32
N5-H5 \cdots Cl2 ⁱⁱⁱ	3,224	2,355	171,86
N1A-H1C \cdots O2 ^{iv}	3,051	2,415	126,14
N1A-H1D \cdots O2A ^{iv}	2,889	2,010	169,15
N2A-H2A \cdots O1 ⁱⁱ	2,733	1,971	147,00
N4A-H4C \cdots Cl3 ⁱ	3,248	2,463	152,55
N4A-H4D \cdots O1 ⁱⁱ	2,748	1,948	157,27
N5A-H5A \cdots Cl3 ⁱⁱⁱ	3,211	2,280	168,01

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

Kristalna struktura dobijenog jedinjenja (slika 4.3.6.2) stabilizovana je mrežom srednje jakih i slabih vodoničnih veza. Svi potencijalni vodonik-donori PLAGH⁺ jona učestvuju u građenju vodoničnih veza.

**Slika 4.3.6.2.** Kristalno pakovanje strukturnih jedinica (PLAGH)₂[ZnCl₄]

4.4. Kompleksi metala sa SALAG

4.4.1. Sinteza i fizičko-hemijska karakterizacija

U ovom radu opisani su novi kompleksi Cu(II), Ni(II), Co(III) i V(V) sa SALAG (tabela 4.4.1.1), od kojih su kompleksi Cu(II) i V(V) izolovani u obliku monokristala, te okarakterisani rendgenskom strukturnom analizom. Za komplekse Ni(II) i Co(III) su na osnovu fizičko-hemijske karakterizacije predložene odgovarajuće strukture. Za razliku od ranije opisanog PLAG, SALAG je u svim dobijenim kompleksima koordinovan u monoanjonskoj formi. Kako se iz tabele 4.4.1.1 vidi sa Cu(II) i V(V) dobijeni su monomerni mono(ligand), a sa Ni(II) i Co(III) bis(ligand) kompleksi. Pored navedenih, sa Cu(II) dobijen je i jedan dimerni kompleks.

Odabrane fizičko-hemijske karakteristike izolovanih kompleksa prikazane su u tabeli 4.4.1.1. Svi dobijeni kompleksi su kristalne supstance stabilne na vazduhu i povišenim temperaturama. Kompleksi **1** i **2** su dobro rastvorni u MeOH i DMF, slabije rastvorni u H₂O i EtOH, dok je kompleks **3** dobro rastvoran u DMSO, slabo rastvoran u DMF, a u H₂O i alkoholima je nerastvoran. Kompleks **4** je dobro rastvoran u H₂O i MeOH, a slabije u EtOH i acetonu, dok je kompleks **5** dobro rastvoran samo u acetonu.

Zeleni monokristali kompleksa Cu(II) dobijeni su u reakciji toplih metanolnih rastvora ekvimolarnih količina SALAG·HNO₃ i Cu(OAc)₂ uz dodatak NH₄SCN (kompleks **1**) odnosno NaN₃ (kompleks **2**). Vrednosti molarnih provodljivosti ovih kompleksa odgovaraju elektrolitima tipa 1:1, što ukazuje na potpunu zamenu koordinovanih anjona molekulima MeOH. Nasuprot tome, u DMF rastvoru kompleksa **1**, dolazi do parcijalne zamene NCS⁻ jona molekulima rastvarača, dok u DMF rastvoru kompleksa **2** N₃⁻ jon ostaje koordinovan. Vrednosti magnetnog momenta kompleksa **1** i **2** iznose

1,85 μ_B i 1,92 μ_B , respektivno, i odgovaraju čisto spinskoj vrednosti za Cu(II).

U reakciji NH_4VO_3 i $SALAG \cdot HNO_3$ u smeši MeOH– NH_3 pod refluksom, dobijeni su narandžasti monokristali kompleksa **3**. Izmerena molarna provodljivost, ovog kompleksa u skladu je sa njegovom neelektrolitnom prirodom. Takođe, merenjem magnetne susceptibilnosti dokazano je da je ovaj kompleks dijamagnetičan. Treba reći i da se u reakciji $VO(OEt)_3$ i $SALAG \cdot HNO_3$ dobija žuti mikrokristalni proizvod, za koji je podacima elementalne analize i IR spektrima potvrđeno da ima isti sastav kao i naslovljeni kompleks.

Reakcija $SALAG \cdot HNO_3$ i $Co(OAc)_2$ u MeOH, u molskom odnosu 2:1, na povišenoj temperaturi rezultuje formiranjem crvenih mikrokristala kompleksa **4**. Molarna provodljivost ovog kompleksa u MeOH ima vrednosti karakteristične za elektrolite tipa 1:1, te je u skladu je sa predloženom formulom.

Narandžaste iglice kompleksa **5** nastaju reakcijom toplih MeOH rastvora $Ni(OAc)_2$ i $SALAG \cdot HNO_3$, u molskom odnosu 1:2. Molarna provodljivost u acetonu potvrđuje neelektrolitnu prirodu ovog kompleksa.

Svi pokušaji dobijanja kompleksa Zn(II) sa SALAG rezultovali su nastankom kristala jednog od dva ranije opisana polimorfa nitratne soli liganda.

Tabela 4.4.1.1. Podaci elementarne analize i neke fizičko-hemijske karakteristike kompleksa **1-5**

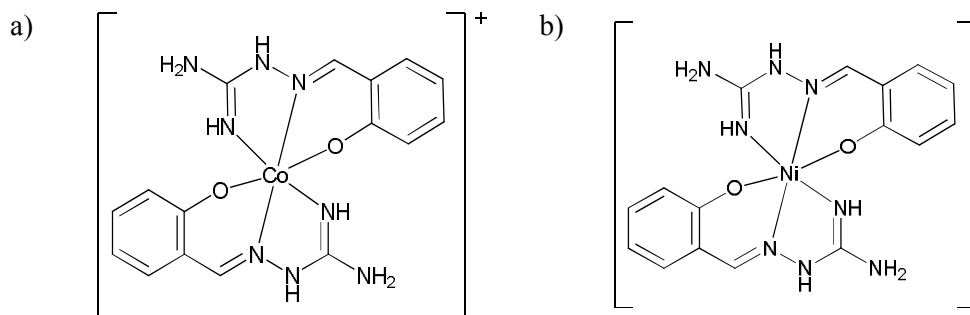
Kompleks	Nađeno (Izračunato), %				Boja	t_i , °C	λ_M ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$)	Rastvorljivost
	C	H	N	S				
[Cu(SALAG-H)(NCS)] (1)	36,00 (36,17)	2,84 (3,01)	23,13 (23,44)	10,59 (10,73)	zelena	207	75 ^a 44 ^b	DMF ¹ , MeOH ¹ H ₂ O ² , EtOH ²
[{Cu(SALAG-H)(μ -N ₃)} ₂] (2)	33,84 (33,98)	3,06 (3,18)	34,59 (34,68)	/	zelena	> 350	76 ^a 17 ^b	DMF ¹ , MeOH ¹ H ₂ O ² , EtOH ²
[VO ₂ (SALAG-H)] (3)	36,65 (36,94)	3,66 (3,49)	21,23 (21,54)	/	narandžasta	> 350	16 ^b	DMSO ¹ , DMF ² , MeOH ³ H ₂ O ³ , EtOH ³
[Co(SALAG-H) ₂]NO ₃ ·1,5H ₂ O (4)	38,24 (37,58)	4,28 (4,30)	24,76 (24,67)	/	tamnocrvena	> 350	94 ^a	MeOH ¹ H ₂ O ¹ , EtOH ² , Me ₂ CO ²
[Ni(SALAG-H) ₂]·3H ₂ O (5)	41,45 (41,14)	4,88 (5,18)	23,65 (23,99)	/	narandžasta	207	15 ^c	Me ₂ CO ¹ , DMF ² , MeOH ³ H ₂ O ³ , EtOH ³

^aMeOH, ^bDMF, ^cMe₂CO¹dobro rastvoran, ²slabo rastvoran ³nerastvoran

Komparativna analiza IR spektara kompleksa (prilog III) i slobodnog liganda (prilog I) ukazuje na *ONN* tridentatni način koordinacije helatnog liganda, i to preko atoma kiseonika deprotonovane fenolne grupe i atoma azota azometinske i imino-grupe AG fragmenta. Tako, $\nu(\text{C-O})$ traka, koja se u spektru slobodnog liganda nalazi na 1265 cm^{-1} , usled koordinacije fenolnog atoma kiseonika trpi pozitivno pomeranje ($\approx 1300\text{ cm}^{-1}$). Nasuprot tome, jaka traka, koja se pripisuje vibracijama azometinske grupe je sa 1690 cm^{-1} (spektar liganda) pomerena na $\approx 1650\text{ cm}^{-1}$ u spektrima kompleksa. Takođe, traka koja potiče od vibracija gvanido-grupe, a u spektru liganda se javlja na 1628 cm^{-1} u spektrima kompleksa je zbog koordinacije pomerena za $\approx 25\text{ cm}^{-1}$ ka nižim energijama. U IR spektru kompleksa **1** na 2108 cm^{-1} prisutna je vrlo jaka traka, koja odgovara vibracijama NCS^- grupe, dok se traka koja potiče od koordinovane N_3^- grupe u spektru kompleksa **2** javlja na 2066 cm^{-1} . Pored ovih, u IR spektru kompleksa **3** na 906 cm^{-1} prisutna je traka karakteristična za VO_2^+ vibracije, a u spektru kompleksa **4** na 1384 cm^{-1} traka koja potiče od vibracija nekoordinovanog nitratnog jona.

Opisani način koordinacije SALAG je u slučaju kompleksa **1-3** potvrđen rendgenskom strukturnom analizom (*vide infra*).

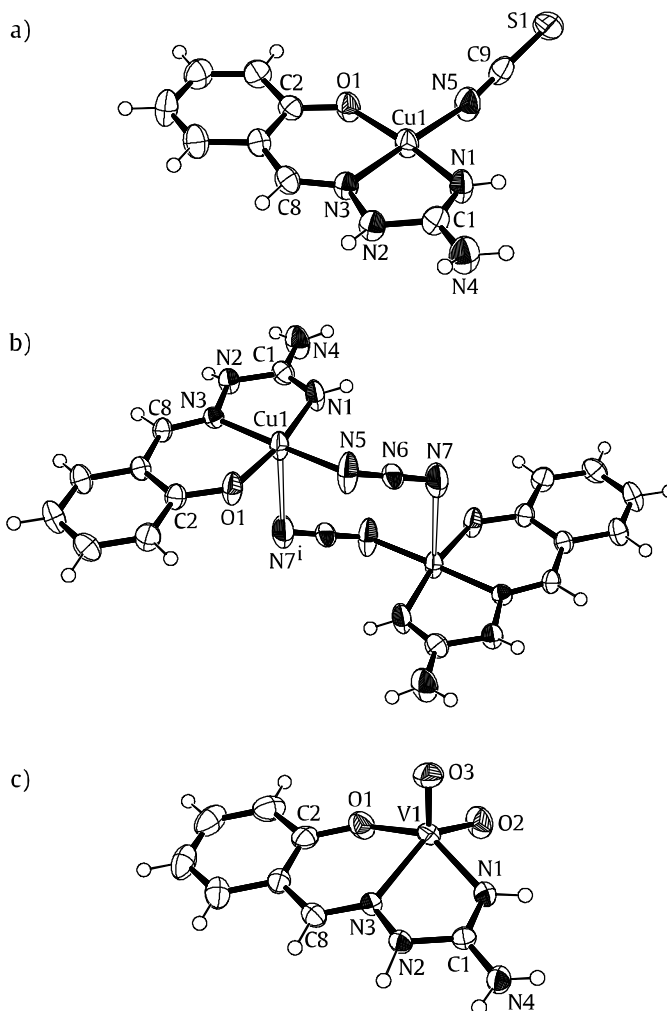
S obzirom na tridentatnost i planarnost liganda, kao i na činjenicu da je za Ni(II), a posebno za Co(III) karakteristična heksakoordinacija, izolovanim kompleksima **4** i **5** se može pripisati *mer*-oktaedarska konfiguracija.



Slika 4.4.1.1. Predložene strukture $[\text{Co}(\text{SALAG-H})_2]^+$ (a) i $[\text{Ni}(\text{SALAG-H})_2]$ (b).

4.4.2. Kristalne i molekulske strukture kompleksa metala sa SALAG

Sa SALAG strukturno su okarakterisana dva kompleksa Cu(II) i jedan kompleks V(V), čije su molekulske strukture prikazane na slici 4.4.2.1, a odabrani geometrijski parametri dati su u tabeli 4.4.2.1.



Slika 4.4.2.1. Molekulske strukture kompleksa: a) $[\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\text{NCS})]$ (**1**), b) $[\{\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\mu\text{-N}_3)\}_2]$ (**2**), c) $[\text{VO}_2(\text{SALAG-H})]$ (**3**).

Simetrijska operacija: (i) $-x, -y, -z$

Tabela 4.4.2.1. Odabrane dužine veza i uglovi u kompleksima 1–3 (Å, °)

Veza	Dužina, Å		
	1	2	3
M–O1	1,909(1)	1,913(1)	1,887(2)
M–N1	1,920(2)	1,919(2)	2,019(2)
M–N3	1,956(2)	1,964(2)	2,164(2)
M–N5	1,925(2)	1,959(2)	—
M–N7 ⁱ	—	2,777(2)	—
V1–O2	—	—	1,635(2)
V1–O3	—	—	1,631(2)
C1–N1	1,292(3)	1,296(3)	1,301(3)
C1–N2	1,361(3)	1,355(3)	1,360(3)
C1–N4	1,329(3)	1,338(3)	1,333(4)
N2–N3	1,377(2)	1,377(2)	1,384(3)
C8–N3	1,289(3)	1,277(2)	1,296(3)
C2–O1	1,320(2)	1,322(2)	1,322(3)
		Ugao, °	
O1–M–N1	173,43(7)	170,39(7)	145,75(9)
N3–M–N5	176,92(8)	178,7(1)	—
N3–M–O2	—	—	143,7(1)
C8–N3–N2	120,2(2)	120,0(2)	115,7(2)
N3–N2–C1	114,2(2)	114,7(2)	112,4(2)
N2–C1–N1	116,7(2)	117,0(2)	116,5(3)
N1–C1–N4	127,1(2)	127,0(2)	126,3(3)

Simetrijska operacija: (i)–*x*, –*y*, –*z*

U ovim kompleksima helatni ligand je koordinovan u monoanjonskoj formi (SALAG–H) u kojoj je došlo do deprotonacije fenolnog atoma kiseonika O1. Ovaj tridentatni ONN način koordinacije preko deprotonovanog atoma kiseonika O1 i atoma azota N1 i N3 imino i azometinske grupe AG fragmenta, respektivno, doveo je do formiranja dva metalocikla – jednog šestočlanog (salicilidenskog) i jednog petočlanog

(aminogvanidinskog). Ovi metalocikli su u kompleksima **1** i **2** gotovo planarni, dok je u kompleksu **3** petočlani metalocikl u konformaciji uvijenoj preko N3–V1 veze ($Q_2 = 0,191(2)$ Å, $\varphi_2 = 155,8(8)^\circ$), dok šestočlani metalocikl ima konformaciju blisku konformaciji polustolice ($Q = 0,198(2)$ Å, $\theta = 61,5(8)^\circ$, $\varphi = 24,5(9)^\circ$).

Opisani način koordinacije ovog liganda nađen je i u ranije okarakterisanom kompleksu $[\text{Co}(\text{SALAG-H})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9], kao i njegovom solvatomorfu $[\text{Co}(\text{SALAG-H})_2]\text{Cl}\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [10]. Poređenjem dužina veza u ovim kompleksima (tabela 4.4.2.1) i ranije opisanim formama slobodnog liganda (tabele 4.2.1.1 i 4.2.2.1), vidi se da deprotonacija fenolnog atoma kiseonika O1 dovodi do skraćenja C2–O1 veze (za oko 0,02 Å), dok deprotonacija atoma N1 uzrokuje skraćenje C1–N1 i izduženje C1–N2 i C1–N4 veza za oko 0,02 Å. Pored toga, deprotonacijom i koordinacijom liganda dolazi do promene u vrednostima uglova AG-ostatka, tj. smanjenja vrednosti uglova N3–N2–C1 i N2–C1–N1, kao i porasta vrednosti uglova C8–N3–N2 i N1–C1–N4.

U kompleksu **1**, Cu(II) je smešten u kvadratno-planarnom okruženju anjona helatnog liganda i N-koordinovanog tiocijanatnog jona. Blaga deformacija kvadratno-planarne geometrije može se opisati vrednošću τ_4 parametra, koja iznosi 0,068(7). Tiocijanatni jon je koordinovan monodentatno, preko atoma azota, a vrednost Cu1–N5–C9 ugla iznosi 161,5(2)°.

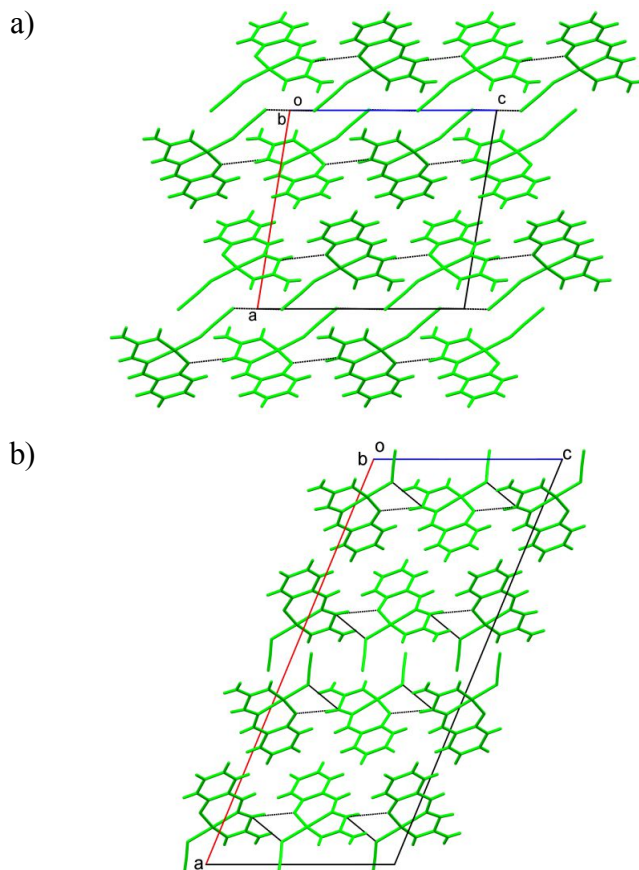
Binuklearni (dimerni) kompleks **2** sastoji se od centrosimetrično vezanih $[\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\mu\text{-N}_3)]$ podjedinica, udruženih asimetričnom $\mu\text{-1,3}$ -koordinacijom azidnog jona, koji na taj način formira diazido-most. Takva koordinacija dovodi do formiranja osmočlanog metalocikla, u konformaciji stolice, sa rastojanjem između dva jona metala od 5,1080(5) Å. Oba jona bakra su pentakoordinovana sa ONN donornim atomima helatnog

liganda i dva atoma azota N_3^- jona (po jednog od svake mostovne grupe). Koordinacioni poliedar je aksijalno izdužena kvadratna piramida (4+1) sa značajno dužom apikalnom vezom Cu–N7 (2,777(2) Å) u odnosu na metal-ligand veze u bazalnoj ravni. Odstupanje od idealne kvadratno-piramidalne geometrije opisuje se vrednošću parametra τ_5 od 0,14(2) i manjim pomeranjem Cu(II) iz bazalne ravni ka apikalnom ligatoru (0,063(1) Å). U literaturi je do sada opisano nekoliko binuklearnih Cu(II) kompleksa, sa analognom koordinacijom azidnog jona i koordinacionim poliedrom [29-35].

Kompleks **3** sastoji se od SALAG-H helatno vezanog sa VO_2^+ jonom. V(V) jon je smešten u blago deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju ($\tau_5 = 0,034(9)$), a pomeren je iz bazalne ravni prema apikalnom oksido-ligandu za 0,518(1) Å.

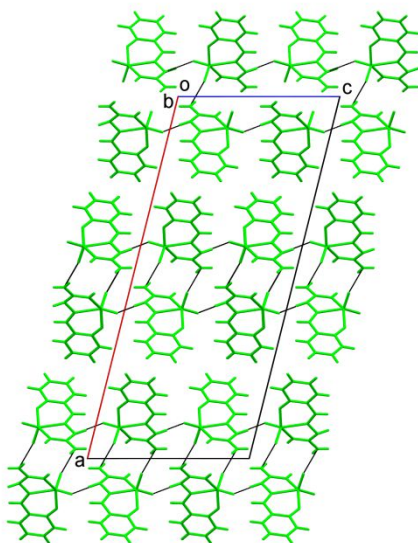
Na osnovu vrednosti dužine metal-helatni ligand veza u kompleksima **1-3** može se uočiti određena pravilnost. Naime, u svim kompleksima najkraća je M–O1 veza, što je u saglasnosti sa distribucijom elektronske gustine u SALAG, tj. deprotonacijom fenolne OH-grupe i lokalizacijom negativnog naelektrisanja na O1 atom. S druge strane, najduža veza je M–N3, što se objašnjava prisustvom negativno naelektrisanog koliganda u *trans*-položaju. Ovaj efekat je najizraženiji u kompleksu **3**, zbog prisustva višestruko vezanog atoma kiseonika O2. Ovakav trend opažen je i u ranije opisanoj strukturi kompleksa V(V) sa strukturno srodnom ONN Šifovom bazom PLAG.

Kristalno pakovanje kompleksa stabilizovano je vodoničnim vezama, koje su u kompleksima **1** i **2** prisutne između atoma N2 i O1 susednih molekula, što rezultuje formiranjem lanaca duž *c*-ose (slika 4.4.2.2).



Slika 4.4.2.2. Kristalna struktura kompleksa $[\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\text{NCS})]$ (**1**) (a) i $[\{\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\mu\text{-N}_3)\}_2]$ (**2**) (b)

Mreža vodoničnih veza u kompleksu **3** je znatno složenija jer su u njihovo formiranje uključeni svi atomi azota AG-ostatka, kao vodonik-donori, dok se oksido-ligandi ponašaju kao vodonik-akceptori. Tako nastaje dvostruki sloj vodonično vezanih molekula u *bc* ravni (slika 4.4.2.3).



Slika 4.4.2.3. Kristalna struktura kompleksa $[\text{VO}_2(\text{SALAG-H})]$

Detalji vezani za vodonične veze u ovim kompleksima dati su u tabeli 4.4.2.2.

Tabela 4.4.2.2. Parametri vodoničnih veza u kompleksima **1-3** (Å, °)

$D\text{-H}\cdots A$	$D\text{-}A$	$H\cdots A$	$\angle D\text{-H}\cdots A$
1			
$\text{N4-H4A}\cdots\text{S1}^{\text{i}}$	3,443(2)	2,607(15)	162(2)
$\text{N2-H2}\cdots\text{O1}^{\text{ii}}$	3,015(2)	2,257(17)	154(2)
$\text{N1-H1}\cdots\text{S1}^{\text{iii}}$	3,6011(19)	2,823(17)	161(2)
2			
$\text{N2-H2}\cdots\text{O1}^{\text{iv}}$	2,876(2)	2,053(16)	163(2)
$\text{N2-H2}\cdots\text{N5}^{\text{iv}}$	3,015(3)	2,60(2)	111,6(17)
$\text{N1-H1}\cdots\text{N7}^{\text{v}}$	3,211(3)	2,48(2)	152(2)
$\text{N4-H4A}\cdots\text{N7}^{\text{v}}$	3,149(3)	2,44(2)	148(3)
$\text{N4-H4B}\cdots\text{O1}^{\text{iv}}$	3,244(3)	2,55(2)	140(3)

3

N4–H4A···O3 ^{vi}	2,945(4)	2,14	156,3
N4–H4B···O3 ^{vii}	3,291(4)	2,54	146,6
N2–H2···O2 ^{vii}	2,657(3)	2,13	119
N1–H1···O3 ^{viii}	3,076(4)	2,25	159,7

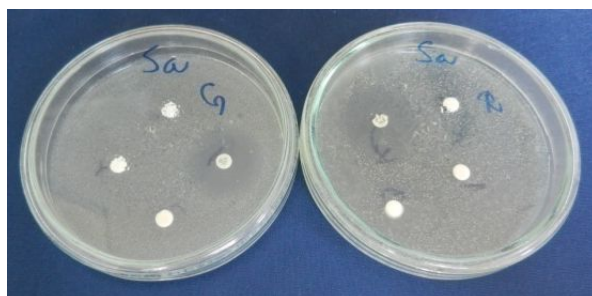
Simetrijske operacije: (i) $x, -y-1/2, z-1/2$; (ii) $x, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $-x, y-1/2, -z+3/2$; (iv) $x, -y+1, z+1/2$; (v) $-x+1, -y, -z+1$; (vi) $-x+2, y+1, -z+1/2$; (vii) $x, -y+1, z+1/2$; (viii) $x, y+1, z$.

4.5. Mikrobiološka ispitivanja liganda i kompleksa

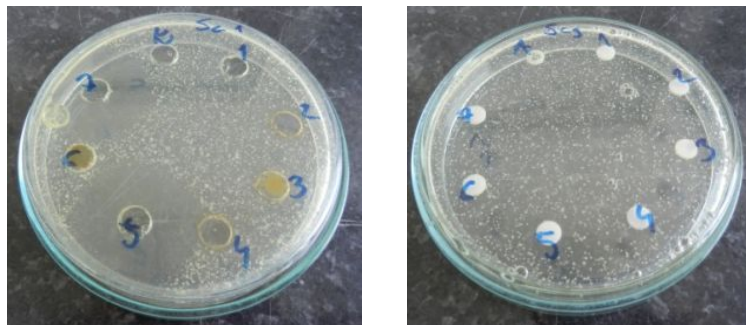
Za mikrobiološka ispitivanja odabran je ligand, PLAG·HCl·HNO₃, njegova dva kompleksa sa Cu(II), formula [Cu(PLAG)py(NO₃)]NO₃ i [{Cu(μ-PLAG)py}₂](NO₃)₄, dva kompleksa sa Fe(III), formula [Fe(PLAG)Cl₂(H₂O)]Cl i [Fe(PLAG)₂](NO₃)₃, kao i neke proste soli, korišćene u sintezi kompleksa (FeCl₃·6H₂O i Fe(NO₃)₃·9H₂O).

Za ispitivanja su pripremljeni rastvori navedenih jedinjenja, koncentracije 50 mg/cm³. Međutim, već pri pokušaju rada sa nekima od njih zapaženo je da je u pitanju suspenzija, a ne rastvor, što je zahtevalo dalje razblaženje. Stoga je ispitivanje antimikrobne aktivnosti vršeno pri koncentraciji od 5 mg/cm³.

Nijedan od uzoraka nije pokazao nikakvu inhibitornu aktivnost prema primenjenim bakterijskim sojevima (slike 4.5.1). Slična konstatacija se može navesti i za odnos ovih jedinjenja prema kvascima, osim za komplekse Cu(II) (slike 4.5.2). Dobijeni rezultati za ove komplekse mogu se objasniti prisustvom bakra u sastavu kompleksa. Očito je da je on dostupan ćeliji i da u korišćenoj koncentraciji deluje mikrobicidno na ćelije, što je dobro poznata karakteristika plavog kamena.



Slika 4.5.1. Disk difuziono ispitivanje antibakterijskog efekta liganda i kompleksa prema *Staphylococcus aureus*



Slika 4.5.5. Antimikotički efekat liganada i kompleksa prema *Saccharomyces cerevisiae* ispitan agar i disk-difuzionom metodom

Mehanizam antimikrobne aktivnosti bakra još nije u potpunosti razjašnjen, mada se zna da ovu aktivnost ne pokazuje Cu^0 već Cu^{2+} jon [36] i da ista zavisi od većeg broja faktora i uključuje brojne mehanizme koji zajedno dovode do smrti ćelija. Neki od ovih mehanizama su nastajanje reaktivnih kiseoničnih vrsta, koje uzrokuju oksidativne promene bakterijske DNK, kao i vezivanje slobodnih Cu^{2+} jona za proteine, što dovodi do izmena u njihovim funkcijama [36]. Istraživanja su pokazala da Cu^{2+} može suzbiti dejstvo patogena koji predstavljaju neposrednu opasnost po zdravlje i život ljudi [37]. U ovu grupu, pre svih, spadaju meticilin-rezistente *Staphylococcus aureus*, infekcije bakterijom *Clostridium difficile*, koje su posledica dejstva antibiotika i najčešće se javljaju pri bolničkim lečenjima, zatim bakterijom *Escherichia coli* i *Legionella pneumophila*. Osim opisanog, pokazalo se da bakar ima i antiviralno dejstvo (na virus gripa tipa A), pa se može koristiti i u sprečavanju širenja epidemija gripa.

Na kraju, interesantno je pomenuti da je u radu [39] ispitivana antimikrobna aktivnost kompleksa Cu(II) sa Šifovim bazama derivatima hinolin-2(1H)-ona, te da je uočeno nepostojanje baktericidne aktivnosti kompleksa prema ispitivanim sojevima, kao i njihova veoma dobra

fungicidna aktivnost. Ovakvi rezultati mogu ukazati na selektivnost ovih jedinjenja kao antifungalnih agenasa, koja može biti posledica značajne strukturne razlike između ćelija bakterija i ćelija gljiva [38], iako specifični razlozi ostaju nedovoljno jasni.

LITERATURA

1. T. Taguchi, M. Sugiura, Y. Hamada, I. Miwa, *Biochem. Pharm.* **55** (1998) 1667.
2. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7** (1971) 81.
3. V. M. Leovac, M. D. Joksović, V. Divjaković, Lj. S. Jovanović, Ž. Šaranović, A. Pevec, *J. Inorg. Biochem.* **101** (2007) 1094.
4. V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, *Acta Cryst. C* **65** (2009) 337.
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. N. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, 1997.
8. B. J. Hathaway, u: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. Mc Cleverty (Eds.), *Copper, Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 5, Pergamon Press, Oxford, 1987, str. 533–774 (Poglavlje 53).
9. Yu. M. Chumakov, V. I. Tsapkov, G. Bocelli, B. Ya. Antosyak, S. G. Shova, A. P. Gulea, *Crystallogr. Rep.* **51** (2006) 60.
10. E. A. Buvaylo, V. N. Kokozay, O. Yu. Vassilyeva, B. W. Skelton, *Acta Cryst. E* **69** (2013) m165.
11. N. Arunadevi, S. Devipriya, S. Vairam, *Acta Cryst. C* **68** (2012) o61.
12. A. Lemmerer, *Acta Cryst. C* **67** (2011) o92.
13. K. Kurdziel, T. Głowiak, J. Jezierska, *Inorg. Chem. Comm.* **6** (2003) 459.
14. A. C. Fabretti, G. Franchini, P. Zannini, M. Divaira, *Inorg. Chim. Acta* **105** (1985) 187.

15. Y. Feng, Z. Han, J. Peng, X. Hao, *J. Mol. Struct.* **734** (2005) 171.
16. Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, M. M. Lalović, V. I. Češljević, Lj. S. Jovanović, M. V. Rodić, V. Divjaković, *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (2011) 865.
17. Ю. Н. Кукушкин, *Химия координационных соединений*, Москва, Высшая школа, 1985, 19.
18. L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2007) 955.
19. V. M. Leovac, S. Marković, V. Divjaković, K. Mészáros Szécsényi, M. D. Joksović, I. Leban, *Acta Chim. Slov.* **55** (2008) 850.
20. 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.
21. V. M. Leovac, V. S. Jevtović, Lj. S. Jovanović, G. A. Bogdanović, *J. Serb. Chem. Soc.* **70** (2005) 393 i citirane reference.
22. *International Tables for Crystallography* Vol. A, Space-Group Symmetry (5th ed), Ed. T. Hahn, Springer, Dordrecht, 2005, p.11.
23. T. L. Brown, H. E. LeMay Jr., B. E. Bursten. *Chemistry The Central Science*, Upper Saddle River, New Jersey (2003).
24. G. E. Bacon, J. S. Plant, *Acta Crystallogr.* **B36** (1980) 1130.
25. A Srekanth, M. R. Prathapachandra Kurup, *Polyhedron*, **23** (2004) 969.
26. 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.
27. T. Ghosh, S. Bhattacharya, A. Das, G. Mukherjee, M. G. B. Drew, *Inorg. Chim. Acta* **358** (2005) 989.

28. P. Kalaivani, R. Prabhakaran, E. Ramachandran, F. Dallemer, G. Paramaguru, R. Renganathan, P. Poornima, V. V. Padma, K. Natarajan, *Dalton Trans.* **41** (2012) 2486.
29. A. Escuer, M. Font-Bardia, S.S. Massoud, F.A. Mautner, E. Peñalba, X. Solans, R. Vicente, *New J. Chem.* **28** (2004) 681.
30. A. Escuer, M. Font-Bardia, E. Peñalba, X. Solans, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* **298** (2000) 195.
31. T. R. Felthouse, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 444.
32. S. Sarkar, A. Mondal, J. Ribas, M.G.B. Drew, K. Pramanik, K.K. Rajak, *Inorg. Chim. Acta* **358** (2005) 641.
33. I. Bkouche-Waksman, S. Sikorav, O. Kahn, *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **13** (1983) 303.
34. S. Shit, P. Talukder, J. Chakraborty, G.M.S. Pilet, E.I. Fallah, J. Ribas, S. Mitra, *Polyhedron* **26** (2007) 1357.
35. L. Li, D. Liao, Z. Jiang, S. Yan, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 1019.
36. L. Rio, E. Kusiak-Nejman, J. Kiwi, B. Bétrisey, C. Pulgarin, A. Trampuz, A. Bizzini, *Appl. Environ. Microb.* **78** (2012) 8176 i citirane reference.
37. J. Konieczny, Z. Rdzawski, *Archives of Materials Science and Engineering* **56** (2012) 53 i citirane reference.
38. B. S. Creaven, B. Duff, D. A. Egan, K. Kavanagh, G. Rosair, V. R. Thangella, M. Walsh, *Inorg. Chim. Acta* **363** (2010) 4048 i citirane reference.

5. ZAKLJUČAK

U skladu sa postavljenim ciljevima rada, u ovoj doktorskoj disertaciji izvršene su sinteze i fizičko-hemijske karakterizacije kompleksa Cu(II), Fe(III), Co(III), Ni(II) i V(V) sa Šifovim bazama aminogvanidina i piridoksala (PLAG), odnosno salicilaldehida (SALAG). Većina novosintetisanih kompleksa okarakterisana je i rendgenskom strukturnom analizom monokristala. Takođe, sinteze ovih, već poznatih Šifovih baza, su modifikovane, tako da su dobijene nove forme liganada, i to u vidu monokristala pogodnih za rendgensku strukturnu analizu. Tako, strukturno su okarakterisane njihove nitratne soli, i to $\text{PLAG}\cdot 2\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{PLAG}\cdot \text{HNO}_3$ i $\text{SALAG}\cdot \text{HNO}_3$, što je stvorilo mogućnost analize uticaja koordinacije na strukturne parametre ovih jedinjenja. Odabrana jedinjenja su testirana i na mikrobiološku aktivnost.

Ovde prikazani rezultati predstavljaju prve dokaze o strukturi PLAG, dok je izolacija nitratne soli SALAG potvrdila od ranije poznate karakteristike katjona ovog liganada. Sa strukturnog aspekta interesantnim se pokazao $\text{SALAG}\cdot \text{HNO}_3$ jer je dobijen u vidu dva polimorfa, kao i $\text{SALAG}\cdot \text{HNO}_3\cdot \text{SALAG}\cdot \text{H}_2\text{O}$, koji predstavlja redak primer kristala u kojem su istovremeno prisutne neutralna i monokatjonska forma liganada. Shodno očekivanjima, sve dobijene forme liganada predstavljaju (*E*)-izomere na dvostrukoj C=N vezi.

Sa PLAG je sintetisano 14 kompleksa, od kojih je njih 13, kao i jedan solvatomorf dimernog kompleksa Cu(II), osim podacima elementalne analize, konduktometrijskim merenjima i IR spektrima, okarakterisano i rendgenskom strukturnom analizom. Svi kompleksi su dobijeni direktnom sintezom, tj. reakcijom rastvora odgovarajuće soli metala i liganada, izuzev kompleksa Cu(II) formula $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{phen})](\text{NO}_3)_2$ i

[Cu(PLAG)(NCS)(SCN)], koji su dobijeni iz ranije okarakterisanog kompleksa [Cu(PLAG)(MeOH)](NO₃)₂, supstitucijom sekundarnog liganda 1,10-fenantrolinom, odnosno NCS⁻ jonima.

Treba reći da su sa Cu(II) i VO₂⁺ dobijeni samo mono(ligand) kompleksi, sa Fe(III) i Co(III) mono i bis(ligand) kompleksi, dok je sa Zn(II) dobijeno jedinjenje formule (PLAGH)₂[ZnCl₄] u kojem je izostala koordinacija potencijalno helatnog liganda, pa on u svojoj monoprotovanoj formi ima ulogu kontra-jona. Zajedničko za dobijene komplekse je da se PLAG koordinuje kao tridentatni *ONN* ligand i to preko atoma kiseonika fenolne grupe i azometinskog i atoma azota imino-grupe AG-ostatka. Izuzetak su dva dimerna kompleksa Cu(II) u kojima je po prvi put nađen tetradentatni *ONNO* način koordinacije PLAG. Naime, u ovim kompleksima je kao četvrti ligand uključen atom kiseonika hidroksimetil-grupe PL fragmenta, koji mostovno povezuje podjedinice dimera. Rendgenska strukturna analiza ovih kompleksa pokazala je da se PLAG najčešće koordinuje u neutralnoj, zwitter-jonskoj formi, koja nastaje migracijom atoma vodonika sa fenolne OH-grupe na piridinski atom azota PL-ostatka. Takođe, ovaj ligand može se koordinovati i u monoanjonskoj formi, nastaloj deprotonacijom piridinskog ili hidrazinskog atoma azota, kao i u dianjonskoj formi u kojoj su oba pomenuta atoma azota deprotonovana. Osim kvadratno-planarnog kompleksa [Cu(PLAG-H)N₃], svi ostali kompleksi Cu(II) imaju u manjoj ili većoj meri deformisanu kvadratno-piramidalnu strukturu. Mono i bis(ligand) kompleksi Fe(III) i Co(III), formula [Fe(PLAG)Cl₂(H₂O)]Cl, [Fe(PLAG)₂](NO₃)₃, [Co(PLAG-2H)(NH₃)₃]NO₃·MeOH i [Co(PLAG)(PLAG-H)]SO₄·4H₂O imaju oktaedarsku geometriju, dok je za komplekse V(V), formula NH₄(K)[VO₂(PLAG-2H)]·H₂O rendgenska strukturna analiza pokazala da imaju kvadratno-piramidalno okruženje centralnog jona, sa tridentatno

koordinovanim PLAG i jednim oksido-ligandom u ekvatorijalnoj ravni i drugim oksido-ligandom u apikalnom položaju. Isti način koordinacije, kao i geometrija su, na osnovu fizičko-hemijskih karakteristika, predloženi i za kompleks $\text{VO}_2(\text{PLAG-H})$.

Dalje, sa SALAG i Cu(II), V(V), Co(III) i Ni(II) direktnom reakcijom rastvora nitratne soli liganda i acetatnih soli metala, odnosno amonijum-metavanadata dobijeno je pet novih kompleksa, koji su okarakterisani elementalnom analizom, IR spektrima, konduktometrijskim i magnetnim merenjima. Za dva kompleksa Cu(II) i kompleks V(V) određena je i struktura metodom difrakcije X-zraka na monokristalu, koja je pokazala da se i SALAG, kao i PLAG, koordinuje na isti tridentatni *ONN* način. Ipak, za razliku od PLAG, za ovaj ligand je nađena koordinacija samo u monoanjonskoj formi, koja nastaje deprotonacijom fenolne OH-grupe. Sa Cu(II) je izolovan jedan kvadratno-planarni kompleks, formule $[\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\text{NCS})]$, kao i jedan dimerni kompleks, formule $[\{\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\mu\text{-N}_3)\}_2]$, u kojem je centralni jon u kvadratno-piramidalnom okruženju *ONN* ligatora helatnog liganda i atoma azota jednog azidnog jona u ekvatorijalnoj ravni, odnosno drugog, mostovnog, azido-liganda u apikalnom položaju. Kvadratno-piramidalno okruženje V(V) u kompleksu $[\text{VO}_2(\text{SALAG-H})]$ realizovano je koordinacijom monoaniona helatnog liganda i jednog oksido-liganda u ekvatorijalnoj ravni i drugog oksido-liganda u apikalnom položaju. Dobijenim kompleksima Co(III) i Ni(II), formula $[\text{Co}(\text{SALAG-H})_2\text{NO}_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Ni}(\text{SALAG-H})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ je na osnovu tridentatnosti liganda pripisana oktaedarska struktura.

Urađena su i ispitivanja antimikrobne aktivnosti liganda, $\text{PLAG} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HNO}_3$, njegova dva kompleksa sa Cu(II), formula $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{py}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ i $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4$, dva kompleksa sa Fe(III), formula $[\text{Fe}(\text{PLAG})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ i $[\text{Fe}(\text{PLAG})_2](\text{NO}_3)_3$, kao i nekih

prostih soli, koje su korišćene u sintezi kompleksa ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) prema predstavnicima grampozitivnih bakterija – *Staphylococcus aureus* i *Bacillus cereus*, predstavnicima gramnegativnih bakterija – *E. coli* i *Pseudomonas aeruginosa* i dve kulture kvasca: *Saccharomyces cerevisiae* i *Candida albicans*. Nikakva inhibitorna aktivnost prema primenjenim bakterijskim sojevima nije nađena, dok su u slučaju kultura kvasca izvesno mikrobicidno dejstvo pokazali samo kompleksi Cu(II).

6. CONCLUSION

According to the established aims of the work, this PhD thesis describes syntheses and some physico-chemical characteristics of new transition metal complexes with pyridoxilidene- (PLAG) and salicylideneaminoguanidine (SALAG). Majority of the obtained complexes was characterized by X-ray crystallography as well. Furthermore, syntheses of these Schiff bases were modified and new ligand salts were isolated in the form of single crystals. This created the possibility to analyze the coordination impact on structural parameters of these compounds. Microbiological activity of selected ligand and complexes was examined.

Optimization of synthetic procedures in order to obtain single crystals enabled isolation of new forms of ligands, so their nitrate salts, *i.e.* PLAG·2HNO₃·H₂O, PLAG·HNO₃ and SALAG·HNO₃, were structurally characterized. This also completed structural characterization of the complexes. These results are the first reports on structure of PLAG, while the X-ray analysis of SALAG·HNO₃ confirmed the already known structural parameters of this ligand. From the structural point of view, the latter was especially interesting while it is obtained in the form of two polymorphs. It should be emphasized that also SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O was obtained. This is the rare form of co-crystal in which both molecule and cation of the ligand are present. Due to steric limitations all free ligands' forms are (*E*)-isomers at C7-N3 double bond.

With PLAG 14 new complexes was synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, conductometric and magnetic measurements. Among these, 13 complexes, and one solvatomorph of dimeric Cu(II) complex were also structurally characterized. All the complexes were synthesized by direct method (the reaction of the

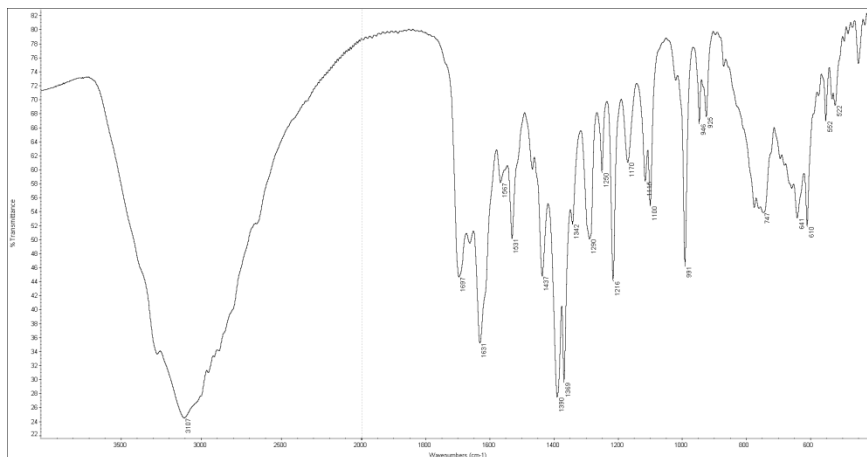
appropriate metal salt and ligand solutions), with the exception of $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{phen})](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{NSC})(\text{SCN})]$, which were obtained from the previously known $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)_2$ by substitution of secondary ligand (MeOH) with 1,10-phenanthroline and NCS^- ions.

It is worth mentioning that with Cu(II) and V(V) mono(ligand) complexes were obtained, while with Fe(III) and Co(III) it was possible to isolate both mono and bis(ligand) complexes. In case of Zn(II) the expected coordination of PLAG is absent and in its monoprotinated form it has a role of counter ion. The common feature of the obtained complexes is tridentate *ONN* coordination of chelate ligand, through oxygen atom of phenolic group and nitrogen atoms of azomethine and imino groups of AG residue. The exception are two dimeric complexes of Cu(II) in which tetradentate *ONNO* coordination mode of PLAG was found. Namely, in these complexes oxygen atom of hydroxymethyl group is additionally involved in coordination and acts as a bridging ligator that connects the subunits of these dimers. X-ray analysis showed that PLAG is usually coordinated in neutral, zwitter-ionic form, which is the result of an H-atom migration from phenolic oxygen to pyridine nitrogen of PL moiety. However, this chelate ligand can also coordinate as mono- and dianion, which are formed by deprotonation of pyridine or/and hydrazine nitrogen atoms, respectively. All Cu(II) complexes have square-pyramidal geometry, except $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})\text{N}_3]$ in which Cu(II) has square-planar environment. Co(III) and Fe(III) have a deformed octahedral surroundings. In $\text{NH}_4(\text{K})[\text{VO}_2(\text{PLAG-2H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ square-pyramidal geometry was confirmed by X-ray analysis, with tridentate *ONN* ligand and one oxido ligand in equatorial plane and the other oxido ligand in apical position. Based on physico-chemical properties the same geometry and coordination mode was proposed for $\text{VO}_2(\text{PLAG-H})$.

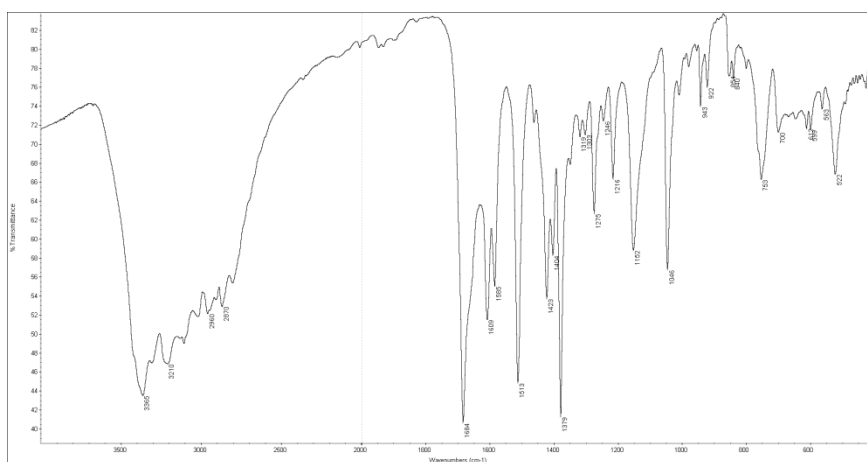
With SALAG five new complexes of Cu(II), V(V), Co(III) and Ni(II) were obtained and their physico-chemical properties determined. Structural analysis of Cu(II) and V(V) complexes showed that SALAG coordinates in the same tridentate *ONN* manner as PLAG. However, unlike PLAG, the coordination of SALAG in monoanionic form was the only one found. In this case, monoanion of chelate ligand is formed by the deprotonation of phenolic OH-group. With Cu(II) one square-planar complex and one dimeric complex of the formulas $[\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\text{NCS})]$ and $[\{\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\mu\text{-N}_3)\}_2]$ were isolated. In latter Cu(II) is in square-pyramidal environment of chelate ligand and nitrogen atom of one azide ion in basal plane and the other, bridging azide ion in apical position. For Co(III) and Ni(II) complexes formulas $[\text{Co}(\text{SALAG-H})_2]\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{SALAG-H})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ are suggested.

Antimicrobial activity of ligand PLAG·HCl·HNO₃, its Cu(II) complexes of the formulas $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{py}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ and $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4$, Fe(III) complexes of the formulas $[\text{Fe}(\text{PLAG})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ and $[\text{Fe}(\text{PLAG})_2](\text{NO}_3)_3$, as well as some metal salts used in preparation of those complexes ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) was examined. It has been proven that the tested compounds do not show any inhibitory activity against either gram-positive bacteria – *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus* or gram-negative bacteria – *E. coli* and *Pseudomonas aeruginosa*. However, against yeast cultures: *Saccharomyces cerevisiae* and *Candida albicans* only Cu(II) complexes showed certain microbial effect.

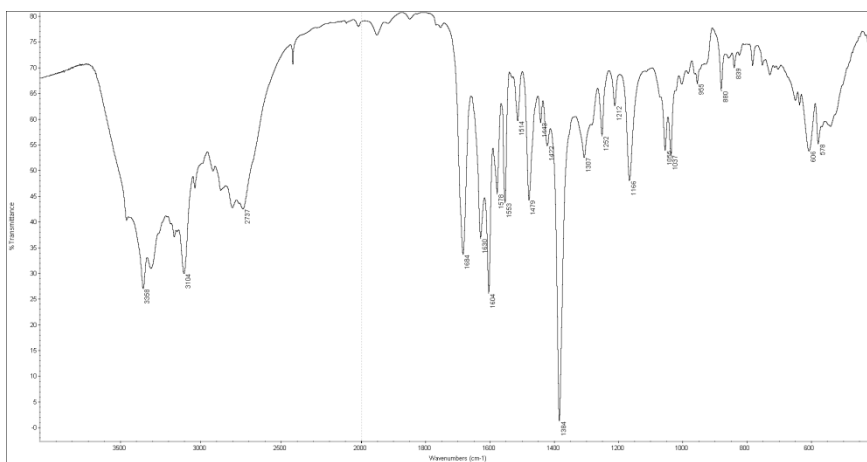
PRILOG I
IR spektri liganada



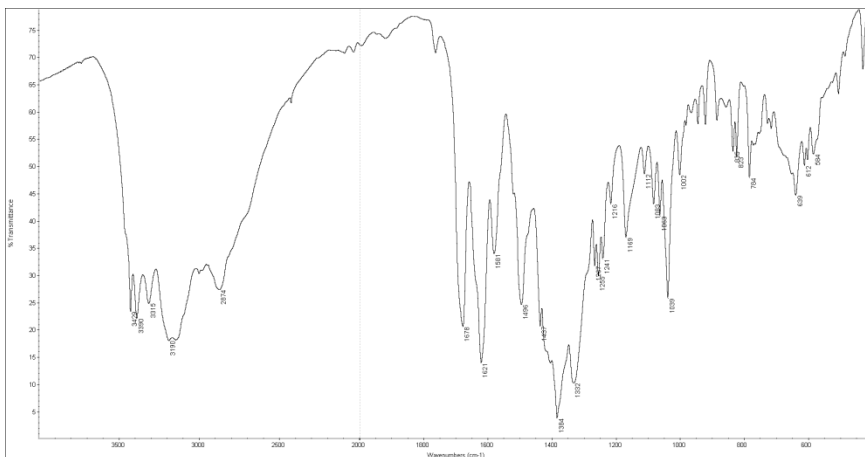
PI-1. PLAG



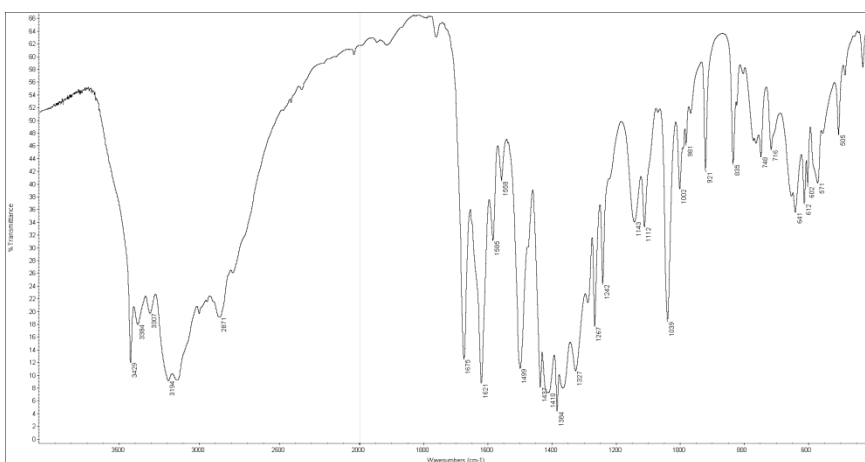
PI-2. PLAG·HCl·H₂O



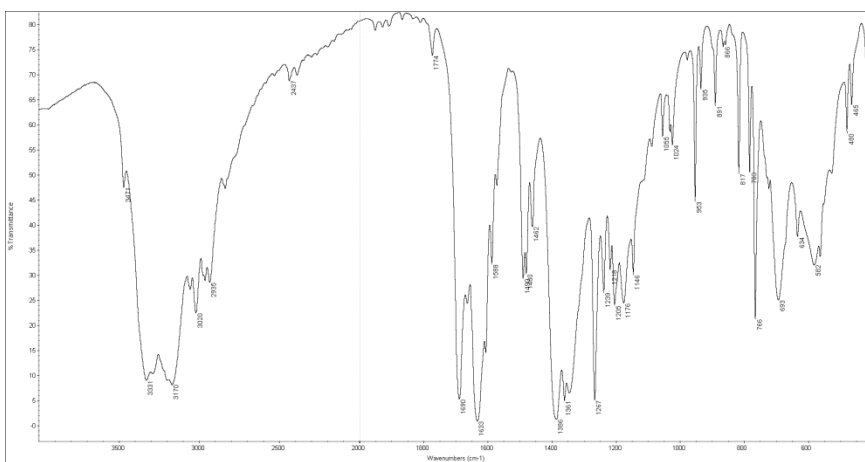
PI-3. PLAG·HCl·HNO₃



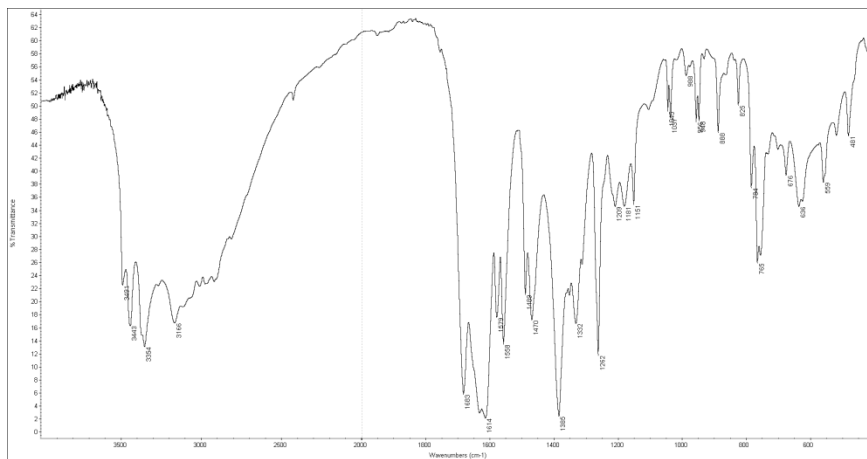
PI-4. PLAG·2HNO₃·H₂O



PI-5. PLAG·HNO₃

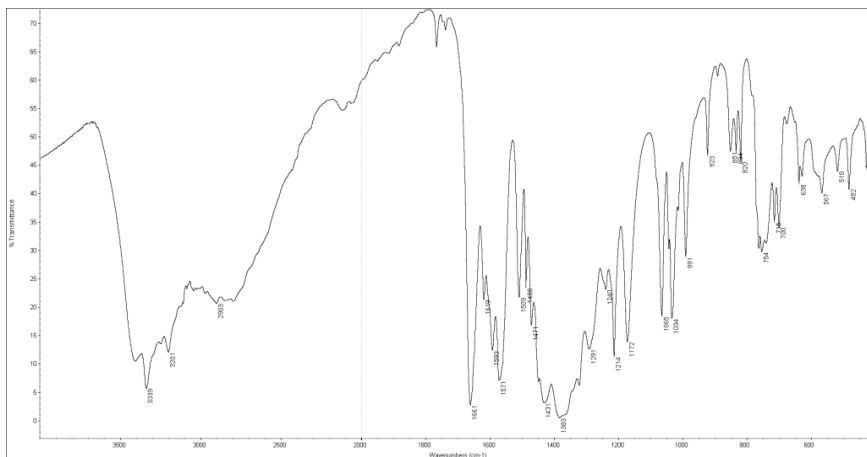


PI-6. SALAG·HNO₃

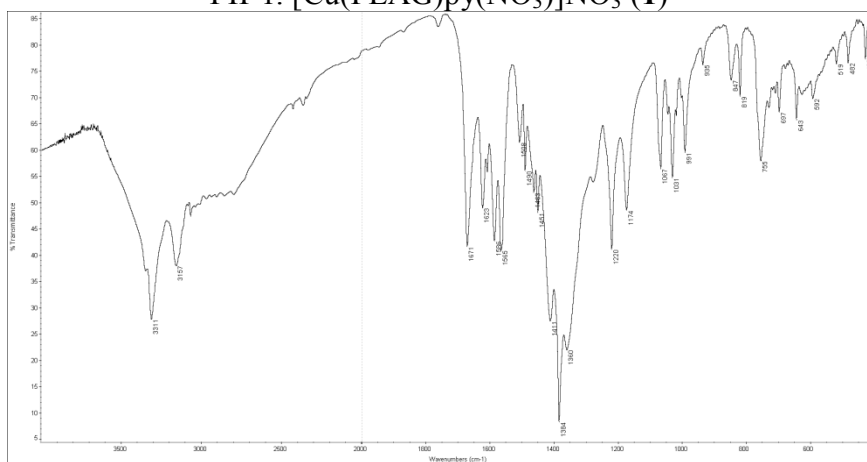


PI-7. SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O

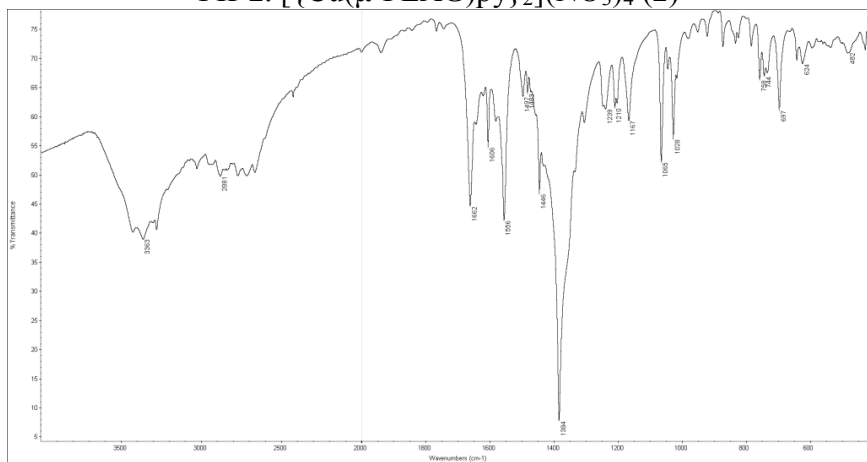
PRILOG II
IR spektri kompleksa sa PLAG



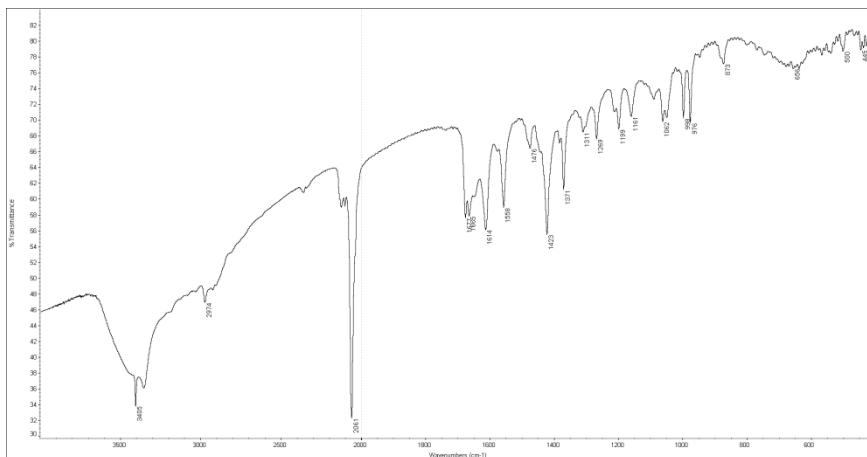
PII-1. [Cu(PLAG)py(NO₃)]NO₃ (1)



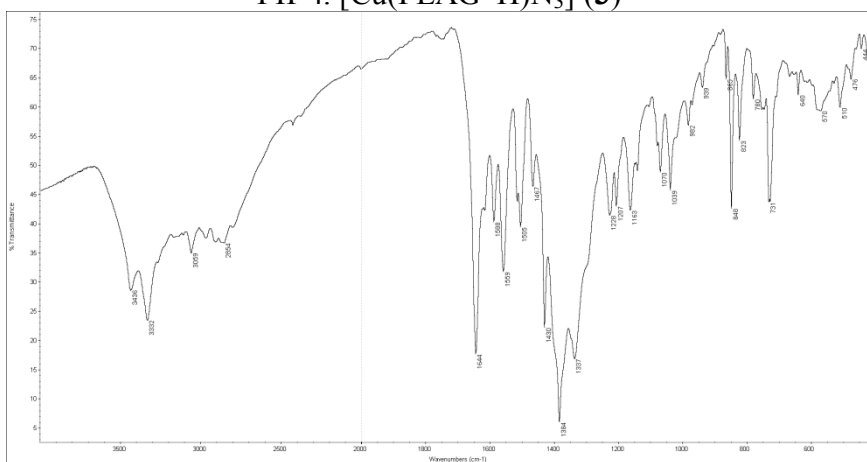
PII-2. [Cu(μ-PLAG)py₂](NO₃)₄ (2)



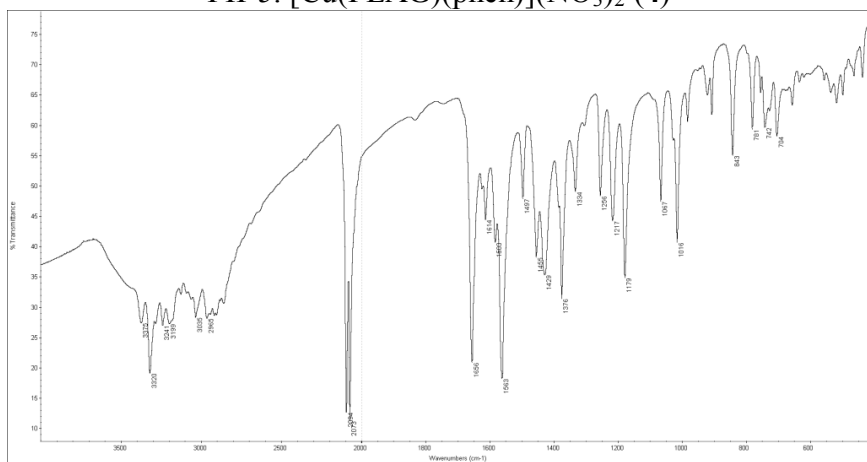
PII-3. [Cu(μ-PLAG)py₂](NO₃)₄·MeOH (2a)



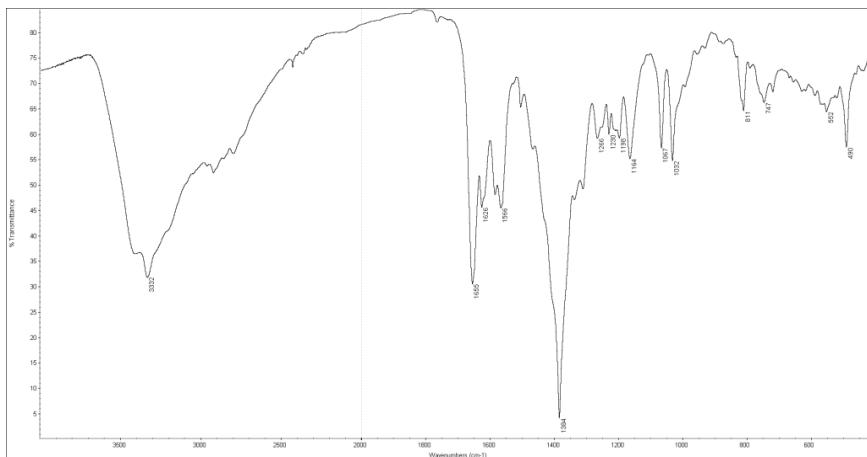
PII-4. [Cu(PLAG-H)N₃] (3)



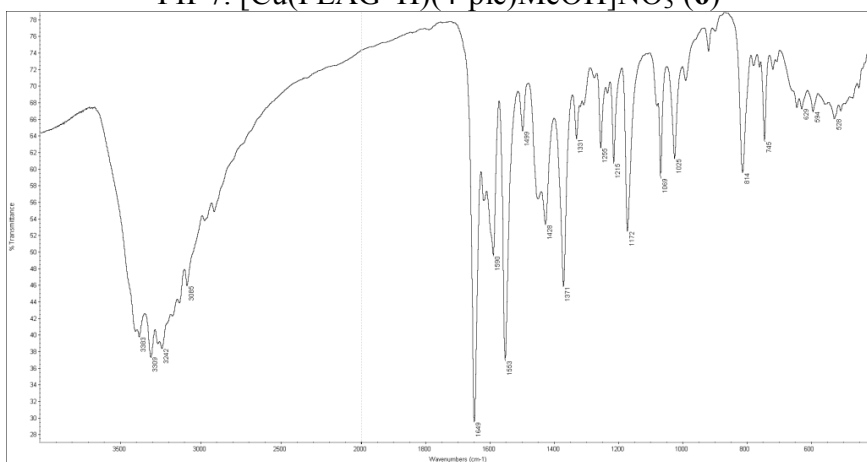
PII-5. [Cu(PLAG)(phen)](NO₃)₂ (4)



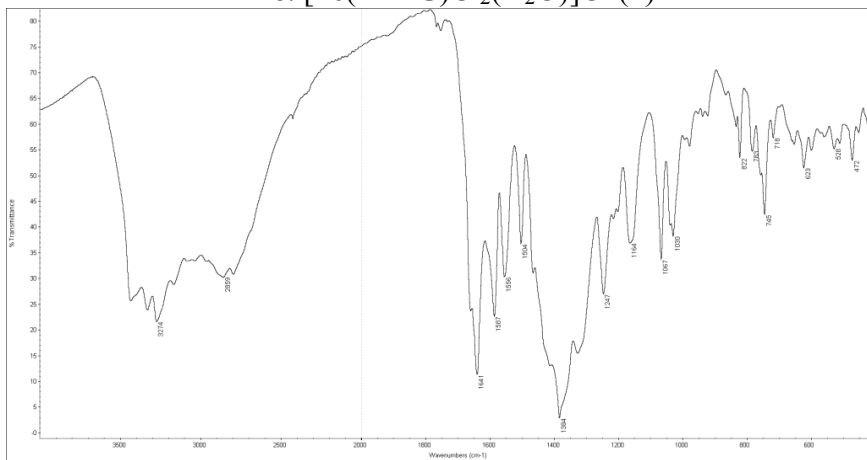
PII-6. [Cu(PLAG)(NCS)(SCN)] (5)



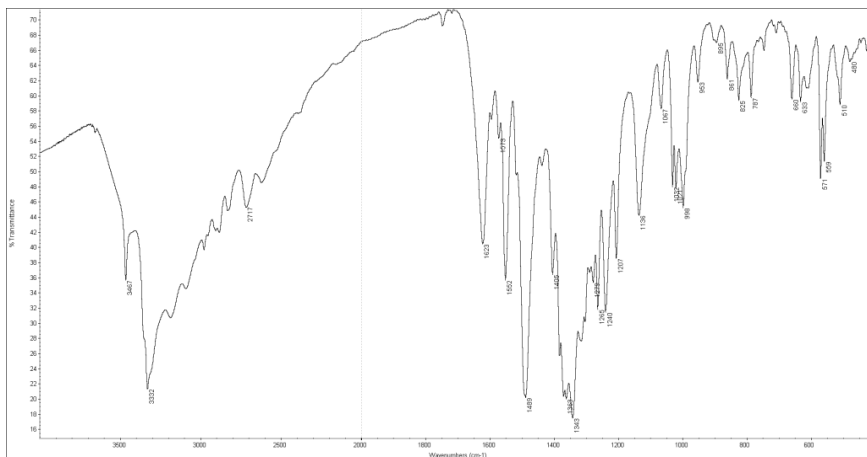
PII-7. [Cu(PLAG-H)(4-pic)MeOH]NO₃ (6)



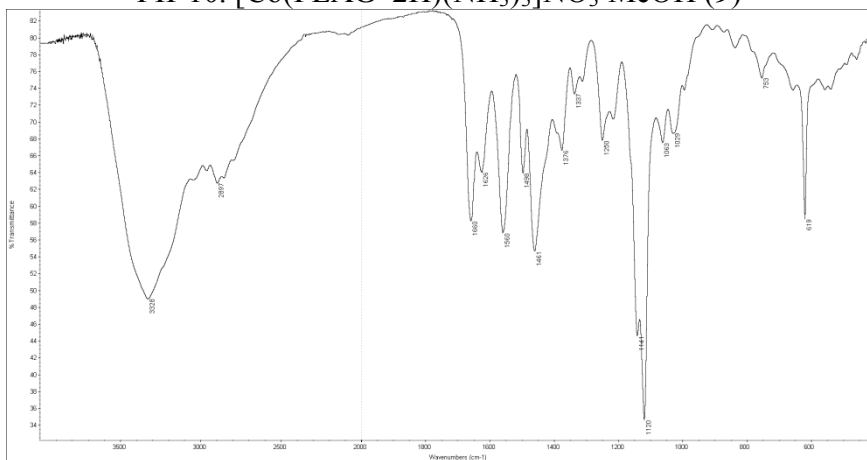
PII-8. [Fe(PLAG)Cl₂(H₂O)]Cl (7)



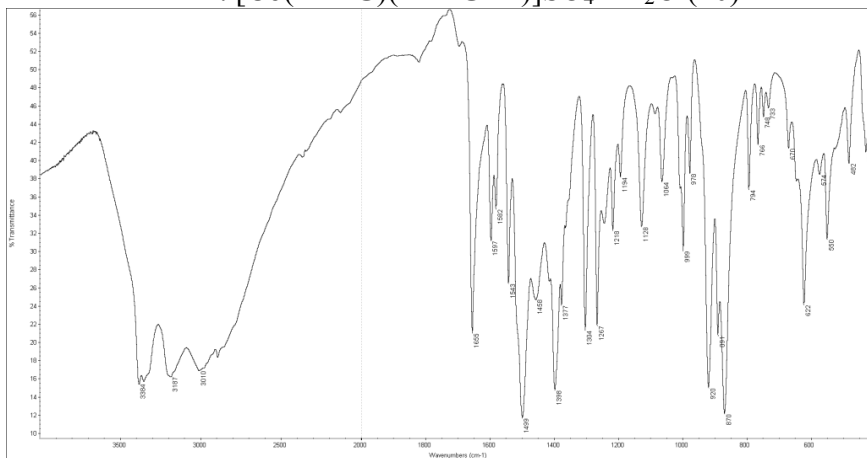
PII-9. [Fe(PLAG)₂](NO₃)₃ (8)



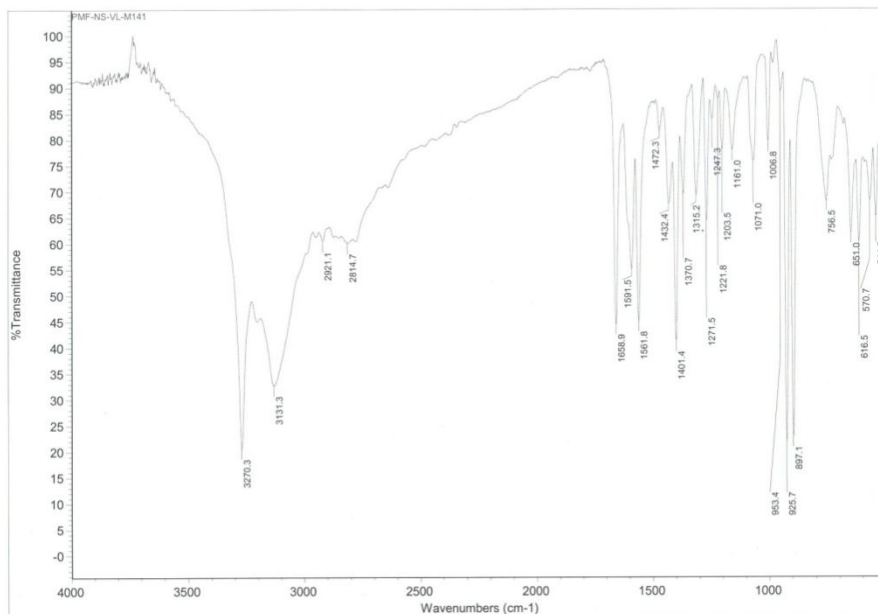
PII-10. $[\text{Co}(\text{PLAG-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ (9)



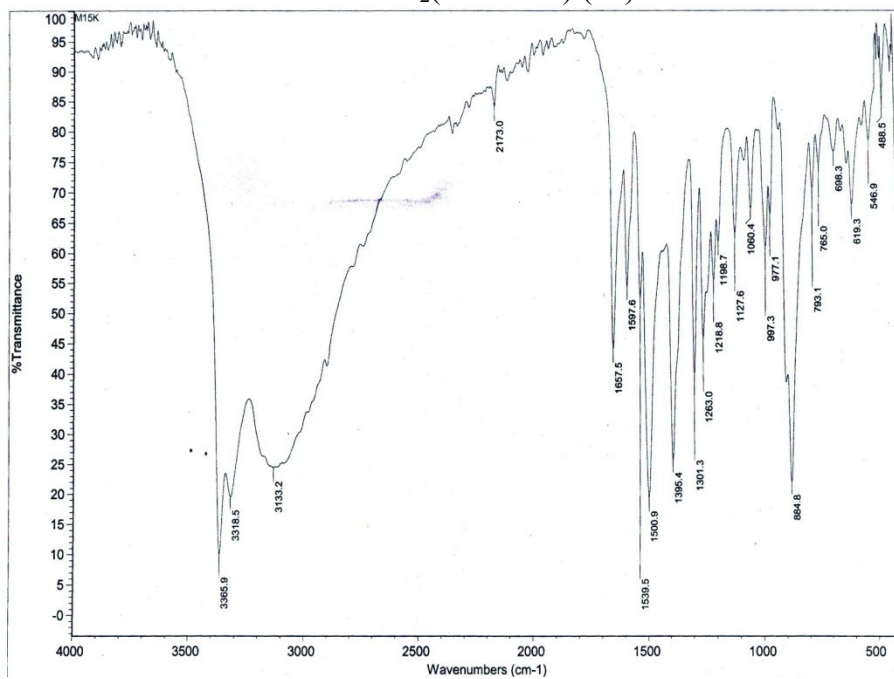
PII-11. $[\text{Co}(\text{PLAG})(\text{PLAG-H})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10)



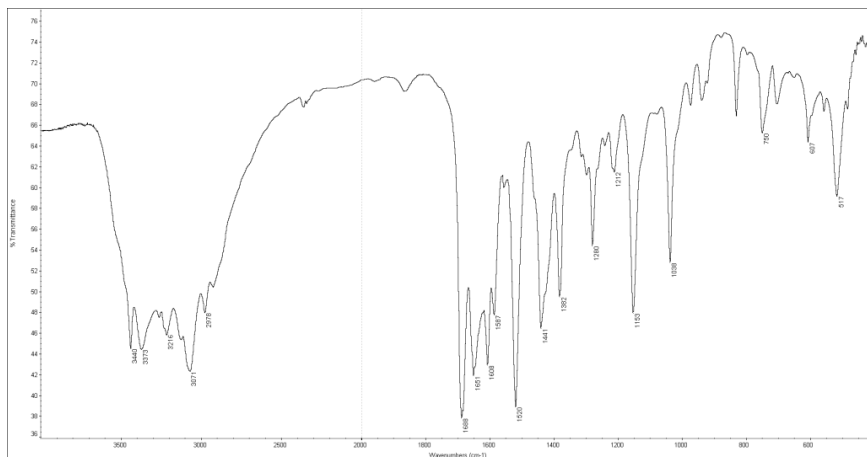
PII-12. $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG-2H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (11)



PII-13. $\text{VO}_2(\text{PLAG-H})$ (12)

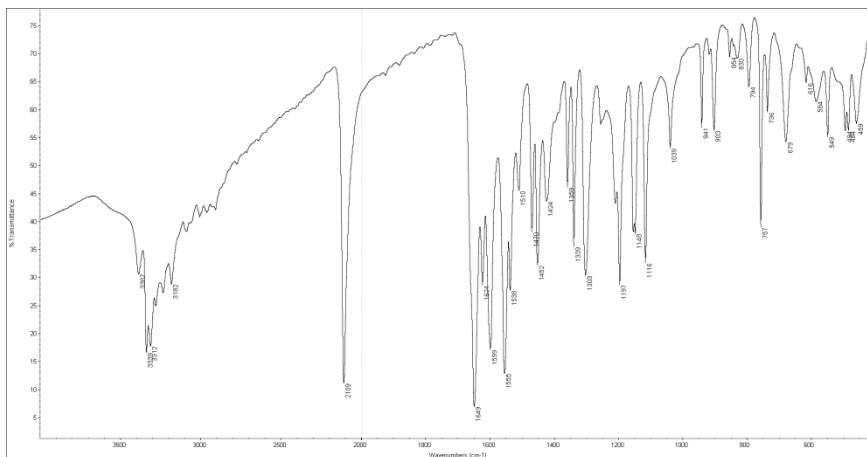


PII-14. $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG-2H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (13)

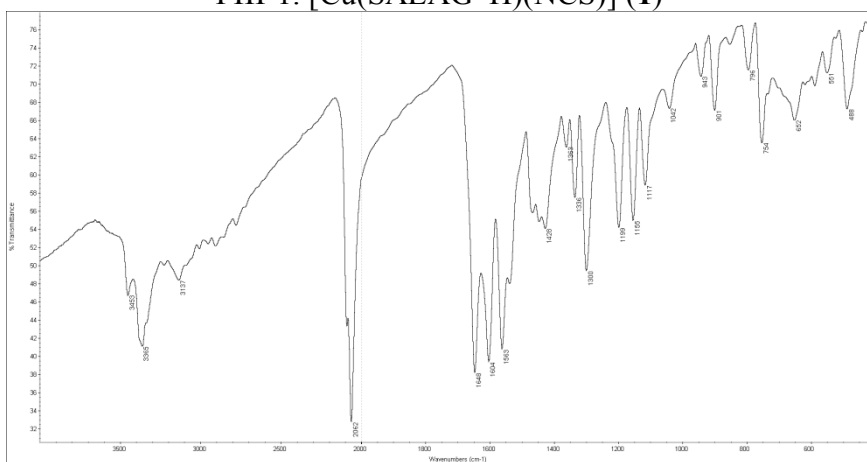


PII-15. $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ (14)

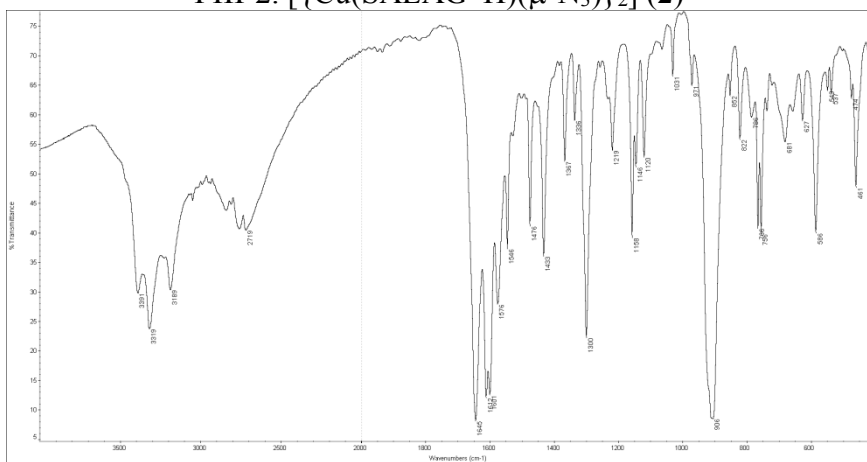
PRILOG III
IR spektri kompleksa sa SALAG



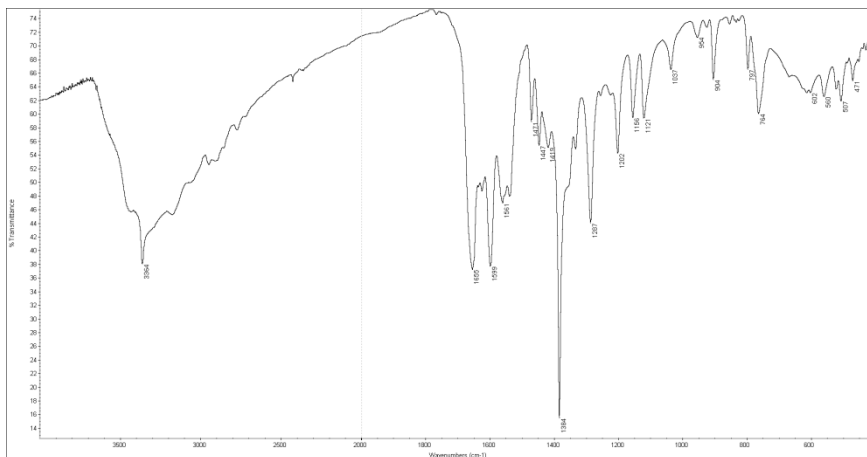
PIII-1. [Cu(SALAG-H)(NCS)] (1)



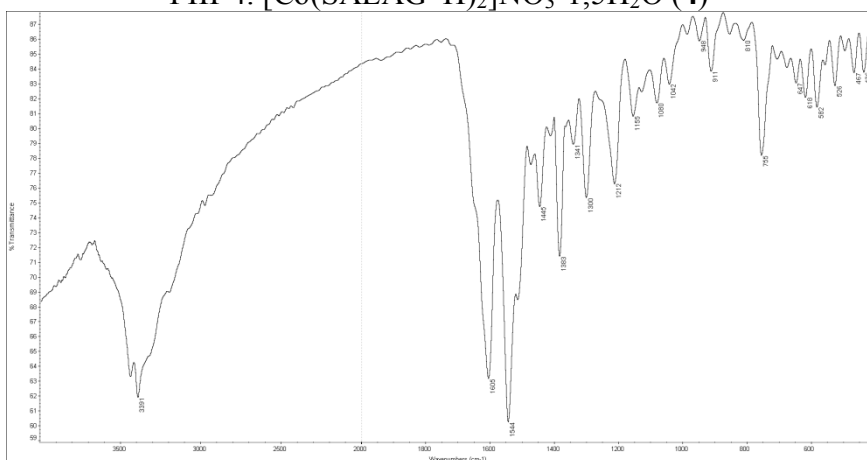
PIII-2. [Cu(SALAG-H)(μ-N₃)]₂ (2)



PIII-3. [VO₂(SALAG-H)] (3)



PIII-4. $[\text{Co}(\text{SALAG-H})_2]\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (4)



PIII-5. $[\text{Ni}(\text{SALAG-H})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5)

PRILOG IV

Kristalografski podaci i neki parametri utajavanja struktura liganada

Tabela IV-1. Kristalografski podaci i neki parametri utajnjavanja strukture liganada PLAG·2HNO₃·H₂O i PLAG·HNO₃

Parametar	PLAG·2HNO ₃ ·H ₂ O	PLAG·HNO ₃
Bruto formula	C ₉ H ₁₇ N ₇ O ₉	C ₉ H ₁₄ N ₆ O ₅
Mr	367,29	286,26
Temperatura, K	294(2)	293(2)
Talasna dužina, Å	0,71073	0,71073
Kristalni sistem	monoklinski	ortorombični
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	14,1515(5)	26,316(5)
<i>b</i> , Å	7,9105(2)	7,133(5)
<i>c</i> , Å	13,8098(4)	13,170(5)
α , °	90	90,000(5)
β , °	93,441(3)	97,801(5)
γ , °	90	90,000(5)
<i>V</i> , Å ³	1543,16(8)	2449(2)
<i>Z</i>	4	8
<i>D_c</i> , g cm ⁻³	1,581	1,553
μ , mm ⁻¹	0,141 (Mo K α)	0,128 (Mo K α)
<i>F</i> (000)	768	1200
Dimenzije kristala, mm	0,8×0,64×0,12	0,15×0,09×0,04
Boja/Habitus	žuta/ploča	mrka/ploča
θ opseg, °	3,3-29,0	3,1-29,0
Ukupan broj refleksija	12822	5679
Broj nezavisnih refleksija	3681	2835
<i>R_{int}</i>	0,021	0,025
Refleksije sa <i>I</i> > 2 σ <i>I_o</i>	2888	1740
Broj ograničenja/parametara	0/267	0/183
<i>R₁</i>	0,041	0,047
<i>wR₂</i>	0,11	0,12
<i>S</i>	1,03	0,896

Tabela IV-2. Kristalografski podaci i neki parametri utajnjavanja strukture dva polimorfa liganda SALAG·HNO₃

Parametar	Polimorf 1	Polimorf 2
Bruto formula	C ₈ H ₁₂ N ₅ O ₄	C ₈ H ₁₂ N ₅ O ₄
Mr	241,22	241,22
Temperatura, K	294(2)	298(2)
Talasna dužina, Å	1,5418	1,5418
Kristalni sistem	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	7,1994(6)	23,053(2)
<i>b</i> , Å	13,0311(17)	7,0135(8)
<i>c</i> , Å	11,8292(9)	13,9691(12)
α , °	90	90
β , °	104,221(8)	105,658(9)
γ , °	90	90
<i>V</i> , Å ³	1075,76(19)	2174,7(4)
<i>Z</i>	4	8
<i>D_c</i> , g cm ⁻³	1,489	1,473
μ , mm ⁻¹	1,044 (Cu K α)	1,033 (Cu K α)
<i>F</i> (000)	504	1008
Dimenzije kristala, mm	0,4×0,25×0,24	0,7×0,16×0,04
Boja/Habitus	bela/prizma	bela/ploča
θ opseg, °	5,1-66,9	3,98-66,95
Ukupan broj refleksija	3634	3653
Broj nezavisnih refleksija	1913	1943
<i>R_{int}</i>	0,020	0,030
Refleksije sa $I > 2\sigma I_o$	1473	1510
Broj ograničenja/parametara	0/155	0/155
<i>R₁</i>	0,044	0,043
<i>wR₂</i>	0,14	0,13
<i>S</i>	1,07	1,04

Tabela IV-3. Kristalografski podaci i neki parametri utajnjavanja strukture
liganda (SALAGH)NO₃·SALAG·H₂O

Parametar	(SALAGH)NO ₃ ·SALAG·H ₂ O
Bruto formula	C ₁₆ H ₂₃ N ₉ O ₆
Mr	437,43
Temperatura, K	294(2)
Talasna dužina, Å	0,71073
Kristalni sistem	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	7,3892(3)
<i>b</i> , Å	11,8636(5)
<i>c</i> , Å	12,3231(5)
α , °	101,739(4)
β , °	106,659(3)
γ , °	90,668(3)
<i>V</i> , Å ³	1010,46(7)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> , g cm ⁻³	1,438
μ , mm ⁻¹	0,113 (Mo K α)
<i>F</i> (000)	460
Dimenzije kristala, mm	0,7×0,4×0,12
Boja/Habitus	narandžasta/prizma
θ opseg, °	3,3-29,1
Ukupan broj refleksija	18775
Broj nezavisnih refleksija	4801
<i>R_{int}</i>	0,019
Refleksije sa $I > 2\sigma I_0$	3957
Broj ograničenja/parametara	0/332
<i>R₁</i>	0,045
<i>wR₂</i>	0,13
<i>S</i>	1,06

PRILOG V

**Kristalografski podaci i neki parametri utajavanja struktura
kompleksa sa PLAG**

Tabela V-1. Kristalografski podaci i neki parametri utajnjavanja strukture kompleksa Cu(II) sa PLAG

Parametar	1	2	2a	3	4	5	6
Bruto formula	C ₁₄ H ₁₈ N ₈ O ₈ Cu	C ₂₈ H ₃₆ N ₁₆ O ₁₆ Cu ₂	C ₃₀ H ₄₄ N ₁₆ O ₁₈ Cu ₂	C ₉ H ₁₂ N ₈ O ₂ Cu	C ₂₁ H ₂₁ N ₉ O ₈ Cu	C ₁₁ H ₁₃ N ₇ O ₂ S ₂ Cu	C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₆ Cu
Mr	489,91	979,83	1043,91	327,82	591,01	402,94	472,95
Temperatura, K	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	293(2)	298(2)	293(2)
Talasna dužina, Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	1.5418
Kristalni sistem	monoklinski	monoklinski	triklinski	monoklinski	triklinski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1$	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$	$C 2/c$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P 2_1/n$
a , Å	8,1833(4)	9,593(5)	7,1890(11)	6,7748(2)	9,0106(4)	8,6659(5)	8.6732(10)
b , Å	13,9579(5)	9,921(5)	12,585(2)	16,9002(4)	10,8357(4)	9,1099(5)	14.0929(8)
c , Å	8,7044(4)	19,681(5)	12,6038(19)	21,1618(6)	13,3989(6)	10,3200(6)	17.5618(14)
α , °	90	90	109,588(15)	90	75,086(4)	108,280(5)	90
β , °	103,592(5)	91,952(5)	94,243(13)	95,755(3)°	75,085(4)	90,794(5)	103.709(10)
γ , °	90	90	98,399(13)	90	76,229(4)	95,048(5)	90
V , Å ³	966,39(7)	1872,0(14)	1053,5(3)	2410,72(11)	1200,70(9)	769,86(8)	2085.4(3)
Z	2	2	1	8	2	2	4
D_c , g cm ⁻³	1,684	1,738	1,645	1,806	1,635	1,738	1,506
μ mm ⁻¹	1,194 (Mo K α)	1,233 (Mo K α)	1,104 (Mo K α)	1,829 (Mo K α)	0,978 (Mo K α)	1,71 (Mo K α)	1,910 (Cu K α)
$F(000)$	502	1004	538	1336	606	410	980
Dimenzije kristala, mm	0,31×0,27×0,22	0,6×0,3×0,2	0,13×0,12×0,11	0,2×0,15×0,05	0,3×0,2×0,15	0,17×0,11×0,04 5	0,26×0,2×0,12

Boja/Habitus	zelena/prizma	zelena/prizma	zelena/prizma	zelena/prizma	zelena/prizma	zelena/prizma	zelena/prizma
θ opseg, °	2,9–25,0	3,0–26,5	2,9– 25,0	3,1–25,0	3,2–29,0	3,1–25,0	0,8–67,0
Ukupan broj refleksija	4009	7925	6914	4273	9022	6581	4515
Broj nezavisnih refleksija	2774	3857	3714	2123	5427	2714	3093
R_{int}	0,022	0,020	0,073	0,024	0,021	0,019	0,018
Refleksije sa $I > 2\sigma I_0$	2308	2893	2696	1860	3834	2349	2127
Broj ograničenja/parametara	2/284	0/282	0/301	0/183	0/384	0/210	2/282
R_I	0,039	0,031	0,081	0,043	0,039	0,025	0,072
wR_2	0,067	0,079	0,19	0,091	0,098	0,075	0,24
S	1,03	0,945	1,07	1,09	0,941	1,16	1,08

Tabela V-2. Kristalografski podaci i neki parametri utajnjavanja strukture kompleksa Fe(III) sa PLAG

Parametar	1	2
Bruto formula	C ₉ H ₁₅ C ₁₃ N ₅ O ₃ Fe	C ₁₈ H ₂₆ N ₁₃ O ₁₃ Fe
Mr	403,46	688,37
Temperatura, K	298(2)	298(2)
Talasna dužina, Å	0,71073	0,71073
Kristalni sistem	ortorombični	monoklinski
Prostorna grupa	P 212121	C 2/c
<i>a</i> , Å	7,35121(18)	28,8516(19)
<i>b</i> , Å	8,4892(2)	9,4411(6)
<i>c</i> , Å	25,0469(8)	22,2743(15)
α , °	90	90
β , °	90	113,397(8)
γ , °	90	90
<i>V</i> , Å ³	1563,07(7)	5568,4(6)
<i>Z</i>	4	8
<i>D_c</i> , g cm ⁻³	1,714	1,642
μ , mm ⁻¹	1,493 (Mo K α)	0,631 (Mo K α)
<i>F</i> (000)	820	2840
Dimenzije kristala, mm	0,15×0,11×0,05	0,12×0,09×0,03
Boja/Habitus	tamnocrvena/prizma	crna/prizma
θ opseg, °	3,2–25,0	3,5–25,0
Ukupan broj refleksija	4431	9981
Broj nezavisnih refleksija	2699	4883
<i>R_{int}</i>	0,018	0,023
Refleksije sa $I > 2\sigma I_o$	2343	3485
Broj ograničenja/parametara	0/198	0/410
<i>R₁</i>	0,028	0,049
<i>wR₂</i>	0,060	0,14
<i>S</i>	0,955	1

Tabela V-3. Kristalografski podaci podaci i neki parametri utajčnjavanja strukture kompleksa Co(III) sa PLAG

Parametar	1	2
Bruto formula	C ₁₀ H ₂₄ N ₉ O ₆ Co	C ₁₈ H ₃₃ N ₁₀ O ₁₂ SCo
Mr	425,31	672,55
Temperatura, K	298(2)	293(2)
Talasna dužina, Å	0,71073	0,71073
Kristalni sistem	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	7,3396(2)	11,9245(3)
<i>b</i> , Å	8,2216(2)	12,5908(4)
<i>c</i> , Å	15,9130(5)	12,7438(4)
α , °	85,876(3)	102,409(3)
β , °	86,848(3)	113,507(3)
γ , °	65,460(3)	110,515(3)
<i>V</i> , Å ³	870,91(4)	1496,63(8)
<i>Z</i>	2	2
<i>D_c</i> , g cm ⁻³	1,622	1,490
μ , mm ⁻¹	1,306 (Mo K α)	0,784 (Mo K α)
<i>F</i> (000)	444	666
Dimenzije kristala, mm	0,6×0,3×0,2	0,7×0,25×0,2
Boja/Habitus	tamnocrvena/prizma	tamnocrvena/prizma
θ opseg, °	3,1–25,0	3,3–31,7
Ukupan broj refleksija	7923	42442
Broj nezavisnih refleksija	3054	9481
<i>R_{int}</i>	0,018	0,025
Refleksije sa $I > 2\sigma I_o$	2670	8333
Broj ograničenja/parametara	5/255	0/409
<i>R₁</i>	0,033	0,051
<i>wR₂</i>	0,091	0,15
<i>S</i>	1,07	1,04

Tabela V-4. Kristalografski podaci podaci i neki parametri utajčnjavanja
strukture kompleksa V(V) sa PLAG

Parametar	1	2
Bruto formula	C ₉ H ₁₇ N ₆ O ₅ V	C ₉ H ₁₃ KN ₅ O ₅ V
Mr	340,23	361,28
Temperatura, K	298(2)	294(2)
Talasna dužina, Å	0,71073	1,5418
Kristalni sistem	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	8,5563(11)	8,5478(9)
<i>b</i> , Å	9,1477(13)	9,1738(8)
<i>c</i> , Å	9,9439(15)	9,7808(9)
α , °	78,943(12)	79,865(8)
β , °	86,305(11)	85,467(8)
γ , °	63,426(14)	62,052(10)
<i>V</i> , Å ³	682,97(19)	666,94(13)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> _c , g cm ⁻³	1,654	1,799
μ , mm ⁻¹	0,76 (Mo <i>K</i> α)	9,33 (Cu <i>K</i> α)
<i>F</i> (000)	352	368
Dimenzije kristala, mm	0,33×0,20×0,05	0,77×0,25×0,23
Boja/Habitus	narandžasta/prizma	narandžasta/prizma
θ opseg, °	3,3–29,2	4,6–72,3
Ukupan broj refleksija	5006	4205
Broj nezavisnih refleksija	3106	2573
<i>R</i> _{int}	0,024	0,024
Refleksije sa $I > 2\sigma I_o$	2429	2390
Broj ograničenja/parametara	0/201	0/198
<i>R</i> ₁	0,038	0,034
<i>wR</i> ₂	0,110	0,100
<i>S</i>	1,08	1,05

Tabela V-5. Kristalografski podaci podaci i neki parametri utajčnjavanja strukture (PLAGH)₂[ZnCl₄]

Parametar	
Bruto formula	C ₁₈ H ₂₈ N ₁₀ Cl ₄ O ₄ Zn
Mr	655,67
Temperatura, K	298(2)
Talasna dužina, Å	1,5418
Kristalni sistem	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	10,24287(18)
<i>b</i> , Å	10,8083(2)
<i>c</i> , Å	23,7005(4)
α , °	90
β , °	90,2817(16)
γ , °	90
<i>V</i> , Å ³	2623,80(8)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> , g cm ⁻³	1,66
μ , mm ⁻¹	5,463 (Cu K α)
<i>F</i> (000)	1344
Dimenzije kristala, mm	0,24×0,12×0,06
Boja/Habitus	narandžasta/prizma
θ opseg, °	3,7–67,0
Ukupan broj refleksija	8991
Broj nezavisnih refleksija	4683
<i>R_{int}</i>	0,023
Refleksije sa $I > 2\sigma I_o$	3979
Broj ograničenja/parametara	12/374
<i>R₁</i>	0,029
<i>wR₂</i>	0,077
<i>S</i>	1,03

PRILOG VI

**Kristalografski podaci i neki parametri utajavanja struktura
kompleksa sa SALAG**

Tabela VI-1. Kristalografski podaci podaci i neki parametri utučnjavanja strukture kompleksa sa SALAG

Parametar	1	2	3
Bruto formula	C ₉ H ₉ N ₅ OSC _u	C ₁₆ H ₁₈ N ₁₄ O ₂ Cu ₂	C ₈ H ₉ N ₄ O ₃ V
Mr	298,81	565,52	260,13
Temperatura, K	294(2)	294(2)	298(2)
Talasna dužina, Å	0,71073	0,71073	0,71073
Kristalni sistem	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	12,8093(5)	29,3100(13)	29,9312(16)
<i>b</i> , Å	6,7486(2)	6,1992(3)	5,2100(2)
<i>c</i> , Å	13,1498(4)	12,5805(6)	12,9578(7)
α , °	90	90	90
β , °	99,295(3)	112,443(5)	104,041(5)
γ , °	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	1121,81(7)	2112,72(18)	1960,29(17)
<i>Z</i>	4	4	8
<i>D</i> _c , g cm ⁻³	1,769	1,778	1,763
μ , mm ⁻¹	2,122 (Mo <i>K</i> α)	2,063 (Mo <i>K</i> α)	1,009 (Mo <i>K</i> α)
<i>F</i> (000)	604	1144	1056
Dimenzije kristala, mm	0,28×0,21×0,08	0,24×0,07×0,03	0,14×0,13×0,08
Boja/Habitus	zelena/prizma	zelena/prizma	narandžasta/prizma
θ opseg, °	3,4–29,1	3,2–29,1	3,2–29,1
Ukupan broj refleksija	4643	4592	3765
Broj nezavisnih refleksija	2560	2428	2237
<i>R</i> _{int}	0,020	0,022	0,022
Refleksije sa $I > 2\sigma I_o$	1881	1780	1601
Broj ograničenja/parametara	4/166	4/166	4/157
<i>R</i> ₁	0,027	0,028	0,042
<i>wR</i> ₂	0,064	0,061	0,12
<i>S</i>	0,896	0,891	1,33

BIOGRAFIJA



Mirjana M. Radanović (rođ. Lalović) rođena je na Cetinju 1986. godine. Godine 2005. upisala je Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju, smer diplomirani hemičar-opšti smer. Tokom celokupnih studija dobijala je Stipendiju za talente Ministarstva prosvjete i nauke Crne Gore, a pored toga, bila je i dobitnik Fakultetske nagrade za najbolje studente u školskoj 2005/2006 i 2006/2007, Izuzetne nagrade Univerziteta u Novom Sadu za prosečnu ocenu 10,00 u školskoj 2005/06, kao i Nagrade Univerziteta u Novom Sadu za postignut uspeh u školskoj 2007/2008 i 2009/2010. Diplomirala je 2009. sa prosečnom ocenom 9,75, a za diplomski rad pod naslovom „Sinteza i karakterizacija kompleksa gvožđa(III) i kobalta(III) sa piridoksalaminogvanidinom“ dobila je nagradu CheckMark-Ger Van Meel Foundation For Advancement of Chemical Sciences in Republic of Serbia. Iste godine upisala je akademske master studije na matičnom fakultetu, modul - neorganska hemija, tokom kojih je bila stipendista Fonda za stipendiranje i podsticanje napredovanja darovitih studenata i mladih naučnih radnika Univerziteta u Novom Sadu. Master studije završila je sa prosečnom ocenom 10,00. Juna 2010. godine izabrana je u zvanje istraživača-pripravnika za užu naučnu oblast Neorganska hemija. Iste godine odbranila je master rad pod naslovom „Sinteza i strukture kompleksa bakra(II) sa piridoksalaminogvanidinom kao primarnim ligandom“, koji je nagrađen od strane Društva za istraživanje materijala

kao najbolji master rad odbranjen između dve konferencije (Yucomat 2010 i Yucomat 2011). Od oktobra 2010. student je doktorskih studija hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, a sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija položila je sa prosečnom ocenom 10,00. U aprilu 2013. izabrana je u naučno zvanje istraživača-saradnika, a u decembru iste godine u zvanje asistenta za užu naučnu oblast Neorganska hemija.

Na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu od šk. 2009/10. angažovana je u izvođenju vežbi iz predmeta Opšta hemija i Neorganska hemija I za studente hemije, a 2009/10. i iz predmeta Opšta i neorganska hemija za smer analitičar zaštite životne sredine. O uspešnosti rada u nastavi govori i visoka ocena studenata (9,61). U naučno-istraživačkom radu bavi se sintezom, fizičko-hemijskom i strukturnom karakterizacijom kompleksa prelaznih metala sa biološki aktivnim Šifovim bazama. Angažovana je na realizaciji projekta „Dizajniranje, sinteza, karakterizacija i procena praktične primene koordinacionih i organometalnih jedinjenja“, evidencioni broj 172014, Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Član je Srpskog hemijskog društva, Srpskog kristalografskog društva i Kluba mladih hemičara Srbije. Osim navedenih nagrada i priznanja, treba istaći i Specijalno priznanje Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh tokom studija, kao i Stipendiju Internacionalne unije za kristalografiju za učešće na XX konferenciji Srpskog kristalografskog društva (Avala, 2013).

Pored angažovanja u nastavi i naučno-istraživačkog rada, kao član Marketing tima Departmana učestvovala je na gotovo svim manifestacijama promocije Departmana i Fakulteta (Festival nauke,

Sajam obrazovanja, promocije Departmana i Fakulteta u srednjim školama, Hemijski vikend – Sa hemijom na Ti). U toku šk. 2012/13. učestvovala je u radu Tempus projekta EQUI-ED, na čijim je radionicama bila angažovana radi upoznavanja odabranih učenika sa studijama na Departmanu. Jedan je od autora Monografije „Od Zavoda do Departmana“ izdate povodom 50-ogodišnjice postojanja Departmana. Takođe, bila je konferansa na svečanosti priređenoj povodom pomenutog jubileja. Za pomenuti uspeh u promociji PMF-a, godine 2013. dobila je nagradu „PMF to sam ja“.

BIBLIOGRAFIJA

Радови публиковани у врхунским међународним часописима, категорија **M21**

1. M. G. Jelić, N. Boukos, **M. M. Lalović**, N. Ž. Romčević, V. M. Leovac, B. B. Hadžić, S. S. Baloš, LJ. S. Jovanović, M. P. Slankamenac, M. B. Živanov, LJ. S. Vojinović-Ješić, “Synthesis, structure and photoluminescence properties of copper(II) and cobalt(III) complexes with pyridoxalaminoguanidine”, *Opt. Mater.* **35** (2013) 2728.
2. **M. M. Radanović**, M. G. Jelić, N. Ž. Romčević, N. Boukos, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, B. B. Hadžić, B. M. Bajac, L. F. Nađ, C. Chandrinou, S. Baloš, “Synthesis, structure and photoluminescence of (PLAGH)₂[ZnCl₄] and comparative analysis of photoluminescence properties with *tris*(2,2,-bipyridine)-ruthenium(II)”, *Mat. Res. Bull.* **70** (2015) 951.

Радови публиковани у истакнутим међународним часописима,
категирија **M22**

3. **M. M. Lalović**, LJ. S. Vojinović-Ješić, LJ. S. Jovanović, V. M. Leovac, V. I. Češljević, V. Divjaković, “Synthesis, characterization and crystal structure of square-pyramidal copper(II) complexes with pyridoxylidene aminoguanidine”, *Inorg. Chim. Acta* **388** (2012) 157.
4. **M. M. Lalović**, LJ. S. Jovanović, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, V. I. Češljević, M. V. Rodić, V. Divjaković, “Syntheses, crystal structures and, electrochemical characterizations two octahedral iron(III) complexes with Schiff base of pyridoxal and aminoguanidine”, *J. Coord. Chem.* **65** (2012) 4217.
5. LJ. S. Vojinović-Ješić, **M. M. Radanović**, M. V. Rodić, LJ. S. Jovanović, V. I. Češljević, M. D. Joksović, “Syntheses, structures and spectral characterization of copper(II) and dioxidovanadium(V) complexes with salicylidene-aminoguanidine” *Polyhedron* **80** (2014) 90.

Радови публиковани у међународним часописима, категирија **M23**

6. S. B. Novaković, **M. Lalović**, V. Divjaković, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, “Amino(5-{2-[amino(iminio)methyl]hydrazin-1-yl}-3,5-dimethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)methaniminium dinitrate“, *Acta Cryst.* **E66** (2010) 1916.
7. LJ. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, **M. M. Lalović**, V. I. Češljević, LJ. S. Jovanović, M. V. Rodić, V. Divjaković, “Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands. Part 58. Synthesis, spectral and structural characterization of dioxoyanadium(V) complexes with salicylaldehyde thiosemicarbazone”, *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (2011) 865.
8. **M. M. Lalović**, V. M. Leovac, LJ. S. Vojinović-Ješić, M. V. Rodić, LJ. S. Jovanović, V. I. Češljević, “Dioxidovanadium(V) complexes with pyridoxalaminoguanidine — synthesis, spectral

and structural characterization”, *J. Serb. Chem. Soc.* **78** (2013) 1161.

Саопштења са међународних скупова штампана у целини, категорија **M33**

1. M. Jelić, N. Bouko, N. Romčević, **M. Lalović**, S. Baloš, M. Slankamenac, M. Živanov: „Optical properties of copper(II) and cobalt(III) complexes”, The 6th PSU-UNS International Conference on Engineering and Technology (ICET-2013), Novi Sad, Serbia, May 15-17, 2013, Paper No. T.11-2.1, 1.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу, категорија **M34**

2. M. V. Rodić, V. M. Leovac, LJ. S. Vojinović-Ješić, **M. M. Lalović**, „Physicochemical characterization of Co(III) complex with 2-acetylpyridine S-methylisothiosemicarbazone“, *18th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*, Novi Sad, 2011. Book of abstracts, p.78.
3. **M. M. Lalović**, V. M. Leovac, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević: „Synthesis and structure of copper(II) complex with pyridoxalaminoguanidine and o-phenantroline“, *Thirteenth annual conference "Yucomat"*, Herceg Novi, Montenegro, 2011. Book of abstracts, p. 83.
4. **M. M. Lalović**, V. M. Leovac, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević: „Synthesis and structure of the first vanadium(V) complex with the Schiff base of pyridoxal and aminoguanidine“, *Fourteenth annual conference "Yucomat"*, Herceg Novi, Montenegro, 2012. Book of abstracts, p. 89.
5. **M. M. Lalović**, M. V. Rodić, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac: „Synthesis and structure of the first vanadium complex with the Schiff base of salicylaldehyde and aminoguanidine“, "15th Spring Symposium 2013", Berlin, Germany. Book of abstracts, p. 245.

6. M. V. Rodić, **M. M. Lalović**, LJ. S. Vojinović-Ješić, LJ. S. Jovanović, V. M. Leovac: „Synthesis, structure and electrochemical properties of novel Co(III) complex with 2-acetylpyridine S-methylisothiosemicarbazone“, "15th Spring Symposium 2013", Berlin, Germany. Book of abstracts, p. 222.
7. **M. M. Radanović**, M. V. Rodić, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac: „Synthesis and structure of copper(II) complex with pyridoxalaminoguanidine and 4-picoline“, *8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, ICOSECS 8*, Belgrade, Serbia June 27-29, 2013, Book of abstracts, p. 32.
8. M. V. Rodić, **M. M. Radanović**, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac: „Synthesis and characterization of copper(II) complex with the Schiff base of salicylaldehyde and aminoguanidine“, *Fifteenth annual conference "Yucomat"*, Herceg Novi, Montenegro, 2013. Book of abstracts, p. 70.
9. M. G. Jelić, **M. M. Radanović**, N. Ž. Romčević, N. Boukos, LJ. S. Vojinović-Ješić, B. M. Bajac, M. P. Slankamenac, M. B. Živanov: „Photoluminescence Properties and Comparative Analysis of the New Compound of Zn(II) with Piridoxalaminoguanidine and Ru(II) Bipyridine Complex“, MIEL, Belgrade, Serbia.
10. **M. M. Radanović**, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac: „Synthesis and structure of the first zinc(II) compound containing pyridoxalaminoguanidine“, *Sixteenth annual conference "Yucomat"*, Herceg Novi, Montenegro, 2014. Book of abstracts, p. 60.

Саопштења са домаћих скупова штампана у изводу, категорија **M64**

11. **M. M. Lalović**, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, V. M. Leovac: „Sinteza i struktura kompleksa kobalta(III) sa piridoksalaminogvanidinom“, 48. savetovanje Srpskog Hemijskog Društva, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2010. Izvodi radova, str. 74.

12. **M. M. Lalović**, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, V. M. Leovac: „Sinteza i struktura kompleksa bakra(II) sa piridoksalaminogvanidinom“, 49. savetovanje Srpskog Hemijskog Društva, Kragujevac, 2011. Izvodi radova, str. 51.
13. **M. M. Lalović**, V. M. Leovac, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, M. V. Rodić: „Synthesis and structural characterization of the first iron(III) complex with pyridoxalaminoguanidine“, *XVIII Conference of the Serbian Crystallographic Society*, Andrevlje, Fruška Gora, 2011. Abstracts, p. 54.
14. **M. M. Lalović**, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, V. I. Češljević: „Sinteza i karakterizacija kompleksa Fe(III) sa piridoksalaminogvanidinom“, 50. savetovanje Srpskog Hemijskog Društva, Beograd, 2012. Izvodi radova, str. 74.
15. **M. M. Lalović**, M. V. Rodić, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac: „Sinteza i strukturna karakterizacija kompleksa Cu(II) sa piridoksalaminogvanidinom“, Prva konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, 2012. Izvodi radova, str. 54.
16. M. V. Rodić, **M. M. Lalović**, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac: „Sinteza i struktura kompleksa Ni(II) sa bidentatnim S-metilzotiosemikarbazonom 2-acetilpiridina“, Prva konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, 2012. Izvodi radova, str. 61.
17. **M. M. Lalović**, LJ. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, V. Divjaković: „Synthesis and structure of copper(II) complex with pyridoxalaminoguanidine“, *XX Conference of the Serbian Crystallographic Society*, Avala, 2013. Abstracts, p. 50-51.
18. LJ. S. Vojinović-Ješić, M. V. Rodić, **M. M. Radanović**, V. M. Leovac, S. A. Ivković: „Sinteza i karakterizacija prvih kompleksa Cr(III) sa tiosemikarbazonom piridoksala“, 52. savetovanje Srpskog Hemijskog Društva, Beograd, 2015. Izvodi radova, str. 69.
19. M. V. Rodić, **M. M. Radanović**, V. M. Leovac, LJ. S. Vojinović-Ješić, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović: „Polymorphs of salicylidene-aminoguanidinium nitrate“, *XXII Conference of the Serbian Crystallographic Society*, Smederevo, 2015. Abstracts, p. 50-51.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:
RBR

Identifikacioni broj:
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija
VR

Ime i prezime
autora: Mirjana Radanović
AU

Mentor: Dr Ljiljana Vojinović Ješić
MN

Naslov rada: Kompleksi nekih prelaznih metala sa Šifovim
NR bazama aminogvanidina

Jezik publikacije: Srpski (latinica)
JP

Jezik izvoda: Srpski/engleski
JI

Zemlja
publikovanja: Republika Srbija
ZP

Uže geografsko područje: UG Vojvodina

Godina: GO 2015.

Izdavač: IZ Autorski reprint

Mesto i adresa: MA Prirodno-matematički fakultet, N.Sad, Trg D. Obradovića 3

Fizički opis rada: FO Broj poglavlja: 6 / broj strana: 179 / broj lit. citata: 125 / broj tabela: 27 / broj slika: 68 / Broj priloga: 6

Naučna oblast: NO Hemija

Naučna disciplina: ND Neorganska hemija

Predmetna odrednica, ključne reči: PO bakar(II), gvožđe(III), kobalt(III), vanadijum(V), cink(II), sinteza kompleksa, piridoksilidenaminogvandin, salicilidenaminogvanidin fizičko-hemijska karakterizacija, rendgenska strukturna analiza, mikrobiološka aktivnost.

UDK:

Čuva se: ČU Prirodno-matematički fakultet, Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad

Važna napomena: VN -

Izvod: IZ U ovoj doktorskoj disertaciji opisane su sinteze novih kompleksa prelaznih metala sa piridoksiliden- (PLAG), odnosno salicilidenaminogvanidinom (SALAG). Dobijeni

kompleksi su okarakterisani elementalnom analizom, IR spektrima, konduktometrijskim i magnetnim merenjima, a većina i rendgenskom strukturnom analizom. Osim toga, dobijene su i nove forme ovih Šifovih baza, i to u vidu monokristala, čime su omogućena ispitivanja njihovih molekulskih i kristalnih struktura, kao i uporedna analiza sa koordinovanim ligandima.

Sa PLAG je sintetisano 7 novih kompleksa Cu(II), a pored toga po prvi put su izolovani mono i bis(ligand) kompleksi Fe(III) i Co(III), mono(ligand) kompleksi V(V), kao i jedan kompleks Zn(II) u kojem ovaj potencijalno tridentatni *ONN* ligand, u monoprotovanoj formi, ima ulogu kontrajona. Sa stanovišta geometrije zajedničko za izolovane komplekse Cu(II) i V(V) je da imaju kvadratno-piramidalnu strukturu, sa izuzetkom jednog kvadratno-planarnog kompleksa Cu(II), dok je u kompleksima Fe(III) i Co(III) nađeno očekivano oktaedarsko okruženje centralnog jona. Pored ovih, sintetisano je i pet novih kompleksa sa SALAG, od kojih su dva kompleksa Cu(II) i kompleks V(V) okarakterisani rendgenskom strukturnom analizom, dok je mikrokristalnim bis(ligand) kompleksima Co(III) i Ni(III) na osnovu fizičko-hemijskih karakteristika predložena odgovarajuća struktura.

Zajedničko za obe opisane Šifove baze je da se koordinuju na *ONN* tridentatni način, i to preko atoma kiseonika deprotonovane fenolne grupe i atoma azota azometinske i imino grupe AG fragmenta. Posebno je naglašeno da su sa PLAG izolovana dva dimerna kompleksa Cu(II) u kojima je po prvi put nađena tetradentatna koordinacija ovog liganda, u koju je dodatno uključen atom kiseonika hidrosimetil-grupe PL-ostatka. Za razliku od SALAG, koji je u izolovanim kompleksima koordinovan

isključivo kao monoanjon, nastao deprotonacijom fenolne OH-grupe, za PLAG je osim ove, potvrđena koordinacija u neutralnoj, zwitter-jonskoj, ali i dvostruko deprotonovanoj formi. Zwitter-jonska forma liganda nastaje migracijom atoma vodonika sa fenolnog hidroksila na piridinski atom azota PL-ostatka, dok deprotonacijom piridinskog ili hidrazinskog atoma azota, odnosno oba pomenuta atoma nastaju monoanjon i dianjon helatnog liganda, respektivno.

Na kraju, urađena su i ispitivanja antimikrobne aktivnosti odabranih jedinjenja prema predstavnicima grampozitivnih i gramnegativnih bakterija, kao i dve kulture kvasca. Tom prilikom nije utvrđena nikakva inhibitorna aktivnost prema primenjenim bakterijskim sojevima, dok su u slučaju kvasaca izvesno mikrobicidno dejstvo pokazali samo kompleksi Cu(II).

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 18.7.2014.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik: Dr Vukadin Leovac, profesor emeritus
Univerziteta u Novom Sadu

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

Član: Dr Katalin Mészáros Szécsényi, redovni
profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u

Novom Sadu

Član: Dr Siniša Markov, redovni profesor
Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEYWORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

Monograph type

DT

Type of record:

Printed text

TR

Contents Code:

PhD thesis

CC

Author:

Mirjana Radanović

AU

Mentor:

Ljiljana Vojinović Ješić, Ph.D.

MN

associate professor

Title:

Some transition metal complexes with Schiff
bases of aminoguanidine

TI

Language of text:

Serbian (latin alphabet)

LT

Language of abstract:

Serbian/ English

LA

Country of publication:

Republic of Serbia

CP

Locality of publication:

Vojvodina

LP

Publication year: 2015.
PY

Publisher: Autor's reprint
PU

Publ. place: Faculty of Sciences, Department of
PP Chemistry, Novi Sad, Trg Dositeja
Obradovića 3

Physical description: Chapters 6 / Pages 179 / Literature 125 /
PD Tables 27 / Figures 68 / Appendix 6

Scientific field: Chemistry
SF

Scientific discipline: Inorganic chemistry
SD

Subject/Keywords: copper(II), iron(III), cobalt(III),
SKW vanadium(V), zinc(II), complex synthesis,
pyridoxilideneaminoguanidine,
salicylideneaminoguanidine, physico-
chemical characterization, X-ray analysis,
microbiological activity

Holding data: Faculty of Science, Library of the
HD Department of Chemistry, Biochemistry and
Environmental Protection, Novi Sad, Trg
Dositeja Obradovica 3

Note: -
N

Abstract: This PhD thesis describes the
A syntheses of some new transition metal
complexes with pyridoxilidene- (PLAG) and
salicylideneaminoguanidine (SALAG).
Obtained complexes are characterized by
elemental analysis, IR spectroscopy,
conductometric and magnetic measurements.
Besides, the structural analysis of majority

of the obtained complexes was performed. Some new forms of these Schiff bases are synthesized in form of single crystals, which made their X-ray analysis as well as comparison with coordinated forms possible.

With PLAG, 7 new Cu(II) complexes were obtained and for the first time mono and bis(ligand) complexes of Fe(III) and Co(III) as well mono(ligand) complexes of V(V) were isolated. Furthermore, the structure of Zn(II) complex in which PLAG in its monocationic form has a role of counter ion is presented. With the exception of one Cu(II) complex, all reported Cu(II) and V(V) complexes have a square-pyramidal geometry, whilst Fe(III) and Co(III) are situated in octahedral surroundings. Also, five new complexes of Cu(II), Co(III), Ni(II) and V(V) with SALAG were synthesized. In both Cu(II) complexes and V(V) complex the expected coordination mode and geometry were confirmed by X-ray analysis, while octahedral structure of bis(ligand) complexes with Co(III) and Ni(II) was proposed based on results of physico-chemical characterization.

Both PLAG and SALAG coordinate the metal ion in tridentate *ONN* manner, through the oxygen atom of deprotonated phenolic group and nitrogen atoms of azomethine and imino groups of AG moiety. It is also emphasized that in two dimeric Cu(II) complexes with PLAG tetradentate coordination mode was found, in which the oxygen atom of hydroxymethyl group of PL residue was additionally involved. Unlike SALAG, which is coordinated as monoanion in all of the examined complexes, PLAG can have one of three degrees of deprotonation.

Zwitter-ion of PLAG is formed by migration of H-atom from phenolic oxygen to pyridine nitrogen, while the deprotonation of pyridine or/and hydrazine nitrogen, makes it mono- and dianion, respectively.

Also, microbiological tests on the selected compounds were performed. Namely, antimicrobial activity of these compounds against some gram-positive and gram-negative bacteria, as well as some yeast cultures was examined and none of the samples showed antimicrobial activity against bacteria, whilst only Cu(II) complexes showed certain inhibitory effect against yeasts.

Accepted by the Scientific Board on: 18.7.2014.

ABS

Defended:

DE

Thesis defended board:

President: Vukadin Leovac, Ph.D. Professor emeritus,
University of Novi Sad, Novi Sad

Member: Ljiljana Vojinović Ješić, Ph.D. Associate
Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad,
mentor

Member: Katalin Mészáros Szécsényi, Ph.D. Full
Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Siniša Markov, Ph.D. Full Professor,
Faculty of Technology, Novi Sad