

Ово дело је заштићено лиценцом Креативне заједнице Ауторство – некомерцијално – без прерада<sup>1</sup>.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License.



---

<sup>1</sup> Опис лиценци Креативне заједнице доступан је на адреси [creativecommons.org.rs/?page\\_id=74](https://creativecommons.org.rs/?page_id=74).

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



Ljiljana Vojinović Ješić

Mirjana Radanović

# KOORDINACIONA HEMIJA AMINOGLVANIDINA I NJEHOVIH ŠIFOVIH BAZA

Monografija

Novi Sad, 2017.

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

LJILJANA VOJINOVIĆ JEŠIĆ      MIRJANA RADANOVIĆ

**Koordinaciona hemija aminogvanidina i  
njegovih Šifovih baza**

**MONOGRAFIJA**

**Novi Sad, 2017.**

Naslov monografije:	Koordinaciona hemija aminogvanidina i njegovih Šifovih baza
Autori:	Dr Ljiljana Vojinović Ješić, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu Dr Mirjana Radanović, asistent Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
Recenzenti:	Dr Vukadin Leovac, profesor emeritus Univerziteta u Novom Sadu Dr Miloš Đuran, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Kragujevcu, dopisni član SANU Dr Sanja Podunavac Kuzmanović, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu
Izdavač:	Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
Glavni i odgovorni urednik:	Prof. dr Milica Pavkov Hrvojević, dekan Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
Redaktor:	Anadol Gegić

Monografija je odobrena za štampu i upotrebu odlukom Nastavno-naučnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na 24. sednici održanoj 19.01.2017. godine (rešenje broj 0602-120/6 od 27.01.2017.)

<p>CIP - Каталогизација у публикацији Библиотека Матице српске, Нови Сад 546 <b>ВОЈИНОВИЋ-Јешић, Љиљана</b> Koordinaciona hemija aminogvanidina i njegovih Šifovih baza [Elektronski izvor] : monografija / Ljiljana Vojinović-Ješić, Mirjana Radanović. - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, 2017 Način dostupa (URL): <a href="http://www.pmf.uns.ac.rs/studije/epublikacije/hemija/vojinicjesic_radanovic_koordinaciona_hemija_aminogvanidina.pdf">www.pmf.uns.ac.rs/studije/epublikacije/hemija/vojinicjesic_radanovic_koordinaciona_hemija_aminogvanidina.pdf</a>. - Opis zasnovan na stanju na dan 30.01.2017. - Nasl. s naslovnog ekrana. - Bibliografija uz svako poglavlje. - Summary. ISBN 978-86-7031-416-0 1. Радановић, Мирјана а) Неорганска хемија - Координациона хемија COBISS.SR-ID 312002567</p>
--

Sva prava zadržava izdavač. Zabranjena je svaka upotreba ili transformacija elektronskog dokumenta osim onih koji su eksplicitno dozvoljeni Creative Commons licencom koja je navedena na početku publikacije.

## **Predgovor**

Koordinaciona hemija je danas samostalna naučna disciplina, koja se, zahvaljujući naglom napretku i razvoju hemije kao nauke, izdvojila iz polja Neorganske hemije. Dobro je poznata primena kompleksnih jedinjenja kao analitičkih reagensa, katalizatora, reagenasa za dobijanje i odvajanje plemenitih i drugih metala i sl.

Jedna od najvažnijih i najviše proučavanih oblasti primene ovih jedinjenja je medicina. U prošlosti, njihova upotreba je nailazila na ograničenja usled jakog toksičnog dejstva na organizam čoveka. Stoga su koordinacioni hemičari tražili načine sinteze novih, manje toksičnih kompleksa, koji bi imali ako ne bolju, onda barem sličnu biološku aktivnost. U novije vreme pored sinteze novih kompleksa, jedan od glavnih ciljeva je i razumevanje načina interakcije kompleksa metala sa DNK, simultane koordinacije i uspostavljanja vodoničnih veza. Kada se u potpunosti razjasne mehanizmi delovanja, njihova upotreba biće umnogome olakšana.

Ova monografija posvećena je koordinacionoj hemiji aminogvanidina i njegovih Šifovih baza. Derivati aminogvanidina pokazali su se kao jedinjenja veoma interesantna zbog svoje biološke aktivnosti, a kako je vrlo često biološka aktivnost liganada usko povezana sa njihovim kompleksirajućim sposobnostima od interesa je ispitivanje mogućnosti sinteze novih kompleksa pre svega biometala sa ovim Šifovim bazama, kao i ispitivanje osobina dobijenih kompleksa. Ovde je dat pregled i komparativna strukturna analiza do sada poznatih kompleksa metala sa nesupstituisanim i supstituisanim aminogvanidinom, kao i sa njegovim Šifovim bazama.

Materijal je izložen u četiri osnovna dela. U prvom delu opisane su Šifove baze i data je njihova podela na osnovu dentatnosti. Poglavlje *Aminogvanidin i njegove Šifove baze* obuhvata dobijanje i biološki značaj ovih jedinjenja, kao i pregled do sada sintetisanih gvanilhidrazona. Strukture kompleksa sa nesupstituisanim i supstituisanim aminogvanidinom prikazane su u delu *Koordinaciona hemija aminogvanidina*, dok se poslednji, najopširniji deo odnosi na komplekse sa Šifovim bazama aminogvanidina, njihova dobijanja, osobine i strukture.

Nadamo se da će ova monografija pomoći studentima da se odluče za istraživanja u oblasti koordinacione hemije, pri čemu je svaka sugestija kako kolega, tako i studenata dobrodošla.

Autori se najiskrenije zahvaljuju recenzentima prof. dr Milošu Duranu i prof. dr Sanji Podunavac Kuzmanović na korisnim sugestijama, koje su doprinele kvalitetu izloženog materijala.

Neizmernu zahvalnost dugujemo prof. emeritusu Vukadinu Leovcu, koji nam je prenosio znanja još od prvih studentskih dana, vodio nas kroz izradu diplomskih, master i doktorskih radova i koji nas i danas, svakoga dana kada uđe u laboratoriju zaintrigira nekom novom idejom. Neprocenjivi je ponos kada na predavanjima i vežbama možete da se pozovete na reči koje ste vi sami, kao studenti, čuli od svog Profesora. Nadamo se da ćemo se još dugo radovati dobijenim, kako očekivanim, tako i neočekivanim rezultatima.

U nadi da smo prikazanim rezultatima opravdali poverenje koje nam je ukazao, ovu Monografiju posvećujemo velikom koordinacionom hemičaru, našem profesoru Leovcu.

Autori

## SADRŽAJ

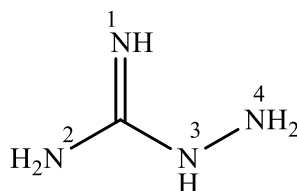
1.	<b>Uvod</b>	1
	Literatura	3
2.	<b>Šifove baze</b>	5
2.1.	Dentatnost Šifovih baza	9
2.1.1.	Kompleksi metala sa monodentatno koordinovanim Šifovim bazama	9
2.1.2.	Kompleksi metala sa bidentatno koordinovanim Šifovim bazama	11
2.1.3.	Kompleksi metala sa tridentatno koordinovanim Šifovim bazama	12
2.1.4.	Kompleksi metala sa tetra-, penta- i heksadentatno koordinovanim Šifovim bazama	14
	Literatura	17
3.	<b>Aminogvanidin i njegove Šifove baze</b>	19
	Literatura	37
4.	<b>Koordinaciona hemija aminogvanidina</b>	43
	Literatura	66
5.	<b>Koordinaciona hemija Šifovih baza aminogvanidina</b>	71
5.1.	Kompleksi metala sa tridentatnim Šifovim bazama aminogvanidina	71
5.1.1.	Kompleksi metala sa piridoksiliden-aminogvanidinom	72
5.1.1.1.	Sinteze i strukture liganada	73
5.1.1.2.	Sinteze i strukture kompleksa	83

5.1.2. Kompleksi metala sa saliciliden-aminogvanidinom	117
5.1.2.1. Sinteze i strukture liganada	117
5.1.2.2. Sinteze i strukture kompleksa	123
5.1.3. Kompleksi metala sa 2-acetilpiridin-aminogvanidinom	136
5.1.3.1. Sinteze i strukture liganada	136
5.1.3.2. Sinteze i strukture kompleksa	139
5.1.4. Kompleksi metala sa ostalim tridentatnim Šifovimbazama	147
5.2. Kompleksi metala sa tetradentatnim Šifovim bazama aminogvanidina	166
Literatura	174
6. <b>Zaključak</b>	180
7. <b>Summary</b>	182



## 1. Uvod

Poslednjih godina mnoge novosintetisane 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 (slika 1.1), jednog od najmoćnijih inhibitora karbonilnog stresa i pojave dijabetesnih komplikacija [5-7].



Slika 1.1. Strukturna formula aminogvanidina

Šifove baze aminogvanidina, gvanilhidrazoni, pokazuju širok spektar farmakološke aktivnosti, pre svega kao sredstva protiv visokog krvnog pritiska [8], neoplazmi [9], bakterija [10] i malarije [11]. Ova već dugo poznata grupa jedinjenja [12] bila je predmet interesovanja mnogih naučnika zahvaljujući raznovrsnoj biološkoj aktivnosti njenih predstavnika [13, 14]. Gvanilhidrazoni su veoma značajni za sintezu funkcionalizovanih heterocikličnih prstenova koji sadrže atom azota [15, 16], a s obzirom na to da sa mnogim prelaznim

metalima daju u rastvoru stabilne i obojene komplekse, neki od njih su predloženi i kao analitički reagensi [17, 18]

Istraživanja su pokazala da je Šifova baza aminogvanidina i piridoksala, PL, jedne od formi vitamina B6, piridoksiliden-aminogvanidin, PLAG, superiorna u odnosu na aminogvanidin po pitanju lečenja dijabetesnih komplikacija, jer ne samo da sprečava nedostatak vitamina B6, nego i bolje kontroliše dijabetičarsku nefropatiju [19-21].

Pored nje, veoma važno mesto zauzima i Šifova baza aminogvanidina i salicilaldehida, SAL, saliciliden-aminogvanidin, SALAG, jedinjenja poznatog po širokom spektru biološkog dejstva (antiinflamatorno, analgetičko, antibakterijsko, tj. baktericidno, antiviralno) [22-24].

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 [25] od interesa je sprovesti dalja istraživanja u ovoj oblasti.

U ovoj monografiji biće dat kratak osvrt na hemiju Šifovih baza, dok će posebna pažnja biti posvećena koordinacionoj hemiji ne samo aminogvanidina, već i njegovih Šifovih baza. S tim u vezi, biće opisane sinteze i strukture kompleksa sa aminogvanidinom, a zatim kompleksa sa tridentatnim, odnosno tetradentatnim Šifovim bazama aminogvanidina.

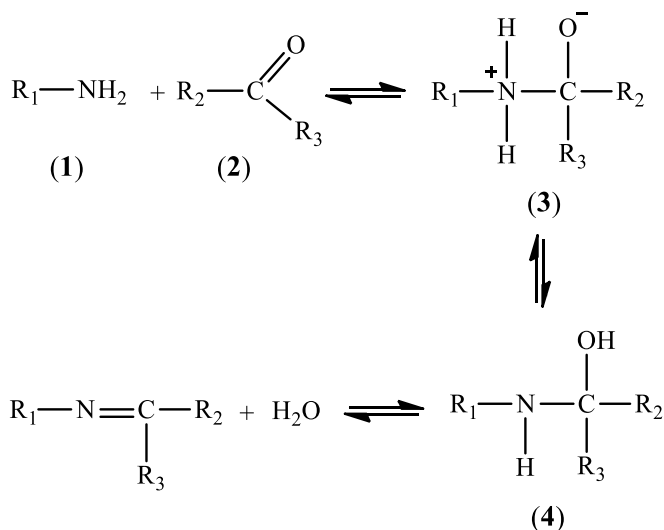
## Literatura

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. W. O. Foye, B. Almassian, M. S. Eisenberg, T. J. Maher, *J. Pharm. Sci.* **79** (1990) 527.
9. A. Andreani, A. Leoni, A. Loratelli, R. Morigi, M. Rambaldi, M. Racanatini, V. Garaliene, *Bioorg. Med. Chem.* **8** (2000) 2359.
10. A. K. Gadad, C. S. Mahajanshetti, S. Nimbalkar, A. Raichurkar, *Eur. J. Med. Chem.* **35** (2000) 853.
11. R. Ruiz, M. Aviado, *Pharmacology* **4** (1970) 45.
12. J. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.* **270** (1892) 1.
13. P. H. Richter, I. Wunderlich, M. Schleuder, A. Keckeis, *Pharmazie* **48** (1993) 83.

14. P. H. Richter, I. Wunderlich, M. Schleuder, A. Keckeis, *Pharmazie* **48** (1993) 163.
15. L. E. A. Godfrey, F. Kurzer, *Angew. Chem.* **75** (1963) 1157.
16. M. J. Cooper, R. Hull, M. Wardleworth, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1** (1975) 1433.
17. M. R. Ceba, J. J. B. Nevado, A. E. Mansilla, *Talanta* **28** (1981) 134.
18. E. Kavlentis, *Mikrochim. Acta* (Wien) (1986 III) 251.
19. T. Taguchi, M. Sugiura, Y. Hamada, I. Miwa, *Eur. J. Pharmacol.* **378** (1999) 283.
20. T. Taguchi, M. Sugiura, Y. Hamada, I. Miwa, *Biochem. Pharmacol.* **55** (1998) 1667.
21. H. Miyoshi, T. Taguchi, M. Sugiura, M. Takeuchi, K. Yanagisawa, Y. Watanabe, I. Miwa, Z. Makita, T. Koike, *Horm. Metab. Res.* **34** (2002) 371.
22. C. H. Vanderwolf, E. M. Zibrowski, *Brain Res.* **892** (2001) 301.
23. S. A. Barker, R. G. Plevey, R. G. Simmonds, M. Stacey, *Tetrahedron* **22** (1966) 611.
24. P. Bindu, M. R. Prathapachandra Kurup, T. R. Satyakeerty, *Polyhedron* **18** (1998) 321.
25. Yu. M. Chumakov, V. I. Tsaokov, G. Bocelli, B. Ya Antosyak, S. G. Shova, A. P. Gulea, *Crystallogr. Rep.* **51** (2006) 60.

## 2. Šifove baze

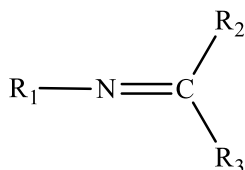
Šifove baze prvi je sintetisao Ugo Šif (Hugo Schiff), italijanski hemičar nemačkog porekla, u XIX veku [1]. Od tada su opisane brojne metode za sintezu ovih jedinjenja. Klasična metoda podrazumeva reakciju kondenzacije nekog primarnog amina (1) (šema 2.1) sa karbonilnim jedinjenjem (2), najčešće u alkoholnom rastvoru, nekada i pod refluksum [2]. U ovoj reverzibilnoj reakciji nastaje karbinolaminski intermedijer (3), te je potrebno uklanjanje vode (obično azeotropnom destilacijom sa benzenom) da bi prinos proizvoda bio visok. Reakcija je kiselo-katalizovana, ali u slučaju kondenzacije alifatičnih amina katalizator uglavnom nije neophodan.



Šema 2.1. Mehanizam formiranja Šifove baze [2]

Ostali načini sinteze detaljno su opisani još pre gotovo pet decenija [3]. Ovde treba naglasiti da su mnoge Šifove baze sintetisane templatnom sintezom, koja podrazumeva odigravanje reakcije kondenzacije u prisustvu jona metala. Ova metoda je u širokoj upotrebi za dobijanje kompleksa sa makrocikličnim Šifovim bazama. Kao efikasni templatni pokazali su se joni velikog radijusa (npr.  $\text{Ba}^{2+}$ , joni lantanoida,  $\text{Pb}^{2+}$ , itd.). Odlučujući faktor pri izboru jona metala koji će u reakciji biti korišćen kao templat je zapremina šupljine makrocikla [2].

Može se reći da su Šifove baze analozi aldehida ili ketona u kojima je karbonilna grupa ( $\text{C}=\text{O}$ ) zamenjena azometinskom (slika 2.1) [4]. Aromatični aldehidi i ketoni grade stabilne Šifove baze, dok su Šifove baze sa alifatičnim karbonilnim jedinjenjima nestabilne i sklone polimerizaciji. Osim toga, reakciji kondenzacije lakše podležu aldehidi nego ketoni.

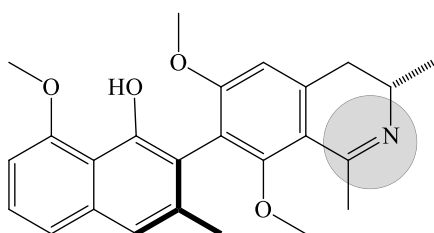


$\text{R}_1, \text{R}_2$  i/ili  $\text{R}_3$  = alkil ili aril-grupa (ili H atom)

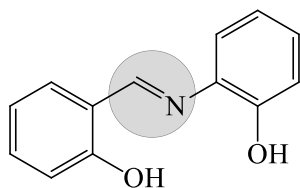
Slika 2.1. Strukturna formula Šifovih baza [4]

Šifove baze su jedna od najšire upotrebljivanih grupa organskih jedinjenja. Naime, ova jedinjenja koriste se kao pigmenti i boje, katalizatori, intermedijeri u organskoj sintezi, stabilizatori polimera [5], a pored toga pokazuju i širok spektar biološke aktivnosti

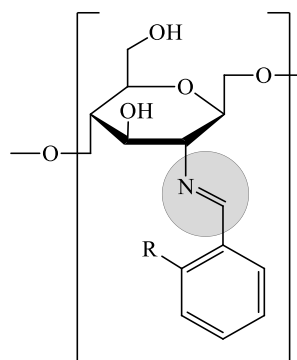
uključujući antifungalnu, antibakterijsku, antiinflamatornu, antimalaričnu, antiviralnu, antiproliferativnu i antipiretičku [5, 6]. Jedan od ključnih faktora koji određuju biološku aktivnost ovih jedinjenja je azometinska grupa [7-9]. Ova grupa je prisutna u brojnim prirodnim proizvodima, njihovim derivatima, ali i sintetičkim preparatima (neki primeri ovih jedinjenja prikazani su na slici 2.2) [2].



Ancistrokladidin,  
prirodni proizvod  
(antimalarična aktivnost)



N-(saliciliden)-2-hidroksianilin,  
sintetički preparat (antibakterijska  
aktivnost)



R = H ili OH

Šifova baza derivat hitozana,  
derivat prirodnog proizvoda  
(antifungalna aktivnost)

Slika 2.2. Neke od bioaktivnih Šifovih baza [2]

Do danas je sintetisan veliki broj Šifovih baza i njihovih kompleksa kako sa  $d$ -, tako i sa nekim  $p$ -metalima. Ova jedinjenja predstavljaju zanimljivu oblast istraživanja zbog svoje veoma raznolike strukture [10], ali i moguće praktične primene. Naime, pored već pomenute biološke aktivnosti, izučavana je njihova primena u prečišćavanju karbonilnih i amino-jedinjenja, zaštiti funkcionalnih grupa u kompleksima ili osetljivim reakcijama, određivanju aldehida ili ketona i sl. [11-14]. Takođe, kompleksi metala sa hiralnim Šifovim bazama kao ligandima pokazuju stereoselektivnost u organskim transformacijama [15]. Osim toga, Šifove baze mogu stabilizovati različita oksidaciona stanja mnogih metala, kontrolišući na taj način njihov učinak i primenu u biološke, kliničke, analitičke, katalitičke i industrijske svrhe [16]. Na taj način, može se reći da su upravo ova jedinjenja imala važnu ulogu u razvoju ne samo moderne koordinacione, već i bioneorganske hemije [16]. Naime, kompleksi metala sa Šifovim bazama koje sadrže fenolnu grupu, preko koje dolazi do koordinacije, smatraju se modelima za važne biološke reakcije, a pored toga, oponašaju katalitičku aktivnost metaloenzima. Makrociklični derivati ovih Šifovih baza važni su za osnovne biohemijske procese, kao što su fotosinteza i metabolizam kiseonika. Šifove baze koje sadrže različite donorske atome (N, O, S i dr.) često pokazuju značajnu biološku aktivnost i od posebnog su interesa zbog raznolikosti načina vezivanja sa centralnim jonom, a poznato je da prisustvo metala neretko pojačava aktivnost ovih jedinjenja.

Nasuprot velikom broju strukturno okarakterisanih kompleksnih jedinjenja sa Šifovim bazama, retki su primeri Šifovih baza za koje je



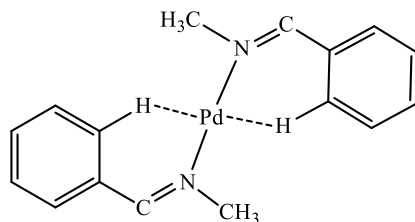
urađena rendgenska strukturna analiza [2]. Podaci ovih analiza od posebne su važnosti jer omogućavaju komparativnu analizu uticaja koordinacije na konformaciju molekula.

## **2.1. Dentatnost Šifovih baza**

### **2.1.1. Kompleksi metala sa monodentatno koordinovanim Šifovim bazama**

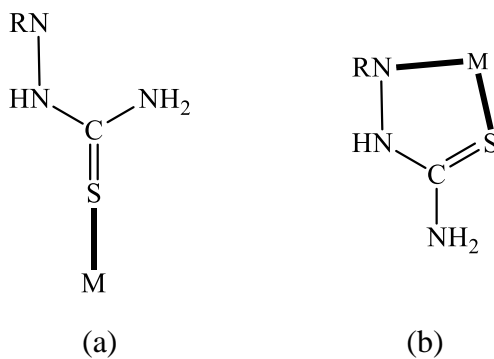
Poznat je mali broj kompleksa sa monodentatno koordinovanim Šifovim bazama, što je posledica toga što azometinski atom azota nije dovoljno jak donor da gradi stabilne komplekse sa metalima. Stoga nije iznenađujuće što prisustvo barem još jednog potencijalnog ligatora, u blizini azometinskog atoma azota stabilizuje nastali kompleks formiranjem helatnog prstena [17].

Na slici 2.3. je prikazan kompleks Pd(II) sa monodentatno koordinovanom Šifovom bazom metilamina i benzaldehida [17]. Treba naglasiti da je ova struktura dodatno stabilizovana slabim Pd $\cdots$ H interakcijama.



Slika 2.3. Strukturna formula kompleksa Pd(II) sa Šifovom bazom metilamina i benzaldehida [17]

Postoje i Šifove baze, koje se, uprkos tome što poseduju više potencijalnih atoma ligatora, u pojedinim slučajevima koordinuju monodentatno. Takav primer su tiosemikarbazoni, koji se, ukoliko su u *trans*-konfiguraciji ponašaju kao *S* monodentatni ligandi, dok se u ostalim slučajevima koordinuju na *NS* bidentatni način (slika 2.4) [2].



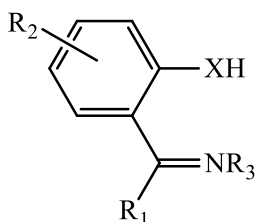
Slika 2.4. Mono- (a) i bidentatna (b) koordinacija tiosemikarbazona [2]

### 2.1.2. Kompleksi metala sa bidentatno koordinovanim Šifovim bazama

Za razliku od monodentatne, bidentatna koordinacija Šifovih baza znatno je zastupljenija. Na osnovu seta donorskih atoma bidentatno koordinovane Šifove baze mogu se podeliti na *NN/O*, *NS/Se*, *NP* ligande. Šifove baze sa dva donorska atoma azota nastaju kondenzacijom dialdehida/diketona sa aminima u molskom odnosu 1:2, ili reakcijom diamina sa karbonilnim jedinjenjima u molskom odnosu 1:2. Osim toga, mogu nastati i reakcijom piridin-2-karboksaldehida ili njegovih derivata sa monoaminima [17]. Ove Šifove baze mogu se koordinovati u neutralnoj ili anjonskoj formi gradeći mono-, kao i bis(ligand) komplekse [2].

Kod *NO* bidentatnih Šifovih baza, donorski atom kiseonika najčešće potiče iz fenolne grupe, pa se ovi ligandi u najvećem broju slučajeva koordinuju kao monoanioni. Ovde treba naglasiti da se atom kiseonika OH-grupe često koordinuje mostovno, pa se smatra da ovi ligandi favorizuju nastajanje dinuklearnih kompleksa [18].

Šifove baze sa *NS/Se* setom donorskih atoma (slika 2.5) dobijaju se reakcijom 2-formil-tio/selena-fenola (i derivata) ili heterocikličnih tio/selena-aldehida sa različitim monoaminima [17].



X = S, Se  
 R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>  
 R<sub>2</sub> = H, 3-Me, 3-OMe, itd.  
 R<sub>3</sub> = H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, itd.

Slika 2.5. Primeri bidentatnih Šifovih baza [17]

Kao interesantan primer ističu se tio- i izotiosemikarbazoni, koji imaju dva atoma azota i jedan atom sumpora kao potencijalne ligatore, a koji se najčešće koordinuju na *NS*, odnosno *NN* bidentatni način. Naime, usled alkilacije atoma sumpora kod izotiosemikarbazona, ovaj atom postaje slabiji ligator, te se u većini slučajeva ovi ligandi koordinuju preko azometinskog i atoma azota amino-grupe [19].

Devedesetih godina prošlog veka porastao je interes za sintezu kompleksa sa Šifovim bazama koje sadrže i meke i tvrde Luisove baze kao potencijalne atome ligatore [17]. Ovi ligandi nastaju reakcijom npr. 2-(difenilfosfino)benzaldehida i odgovarajućih amina, a grade komplekse sa mekim Luisovim kiselinama kao što su Pt(II) i Pd(II), koji važe za dobre prekursore u katalitičkim procesima.

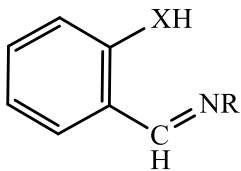
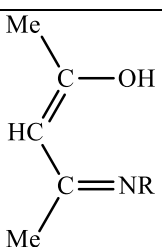
### **2.1.3. Kompleksi metala sa tridentatno koordinovanim Šifovim bazama**

Među najčešće korišćene Šifove baze ubrajaju se one koje poseduju *NNO*, *NNS*, *NOO* i *NOS* donorski set atoma. Pregled nekih od tipičnih tridentatnih Šifovih baza dat je u tabeli 2.1. Smatra se da ovi ligandi nastaju iz svojih bidentatnih analoga adicijom još jedne donorske grupe [2].

Međutim, nije retkost da se u pojedinim slučajevima poveća dentatnost ovih Šifovih baza [20, 21] zahvaljujući prisustvu supstituenata koji sadrže potencijalne donorske atome u

odgovarajućem položaju. U predstojećim poglavljima će biti više reči o nekim od predstavnika ove grupe Šifovih baza.

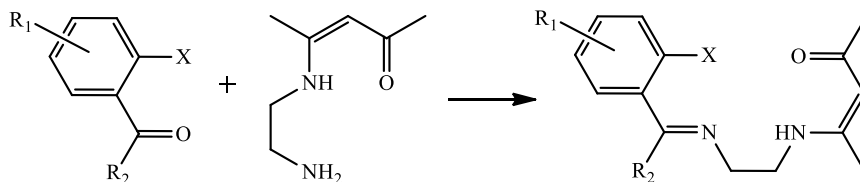
Tabela 2.1. Tipični predstavnici tridentatnih Šifovih baza sa različitim setom donorskih atoma [2]

Strukturna formula	X	R
	O	CH <sub>2</sub> COOH
	O	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH- <i>o</i> ( <i>n</i> = 1,2)
	O	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N
	O	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> X ( <i>n</i> = 2, 3; X = OH, NMe <sub>2</sub> , NEt <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub> )
	S	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH
	S	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
	–	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH ( <i>n</i> = 2, 3)

#### 2.1.4. Kompleksi metala sa tetra-, penta- i heksadentatno koordinovanim Šifovim bazama

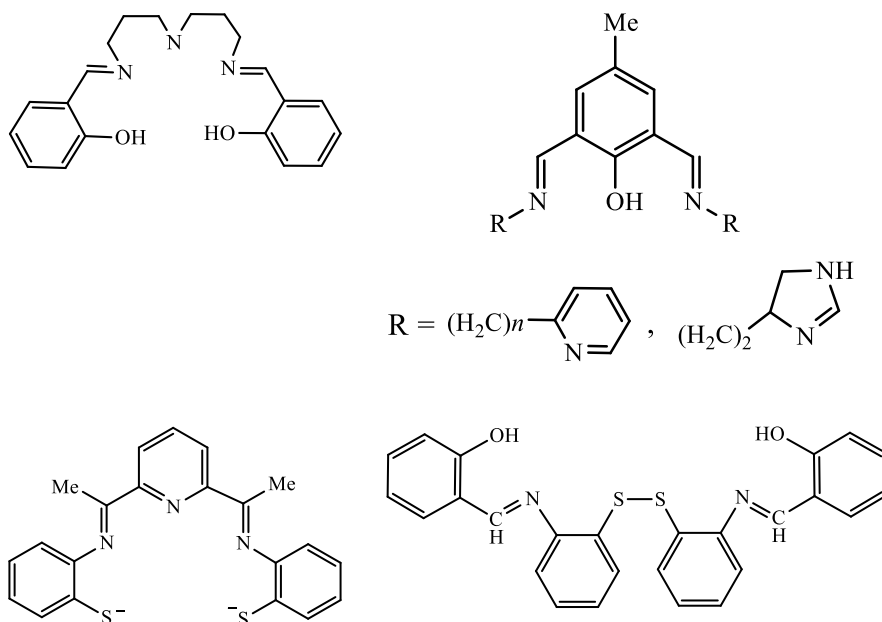
Mnoga istraživanja rađena su u cilju sinteze liganada kondenzacijom dva molekula karbonilnog prekursora sa jednim molekulom diamina, te formiranja tetradentatnih Šifovih baza. Međutim, na ovaj način mogu nastati i monokondenzovani proizvodi, tzv. “polujedinice”, koje se koordinuju tridentatno. Stoga ne čudi da je najveći broj kompleksa sa Šifovim bazama veće dentatnosti dobijen templatnim putem [19]. Ovako nastali kompleksi predstavljaju tipične primere stabilizacije nestabilnih liganada kompleksiranjem, što je u modernoj neorganskoj hemiji široko rasprostranjen pristup razumevanju prirode nepostojanih hemijskih jedinjenja.

Ipak, neke od tzv. “polujedinica” pokazale su se kao pogodne za sintezu asimetričnih tetradentatnih Šifovih baza (šema 2.2). Uspešnost ovog sintetičkog procesa umnogome zavisi od prirode supstituenata X i R<sub>2</sub>. Tako, prisustvo atoma vodonika na supstituentu X pogoduje reakciji, dok prisustvo voluminoznije i/ili elektron-donorske grupe ima suprotan efekat. Ukoliko je X fenolna grupa struktura nastale Šifove baze postaje stabilizovana formiranjem intramolekulske vodonične veze između fenolnog i karbonilnog atoma kiseonika, pa u tom slučaju ova jedinjenja nastaju u velikom prinosu. Nasuprot tome, kada je X amino-grupa, nastaju samo Šifove baze sa aldehidima (R = H) [2].



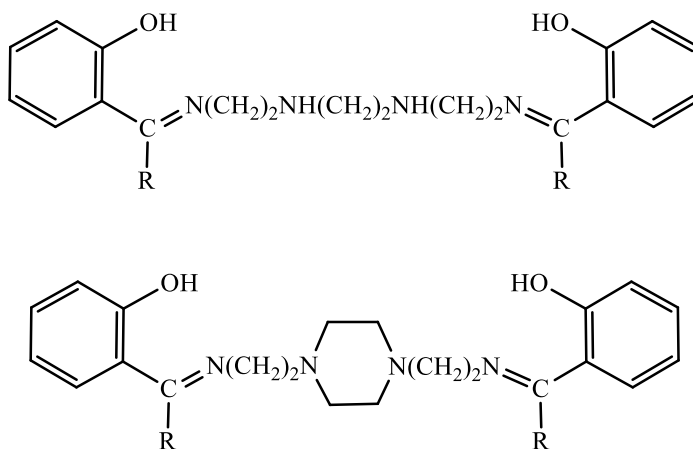
Šema 2.2. Primer sinteze asimetrične tetradentatne Šifove baze [2]

Neke potencijalno pentadentatne Šifove baze prikazane su na slici 2.6. U zavisnosti od prirode centralnog jona, kao i reakcionih uslova, ovi ligandi grade penta- ili heksakoordinovana kompleksna jedinjenja.



Slika 2.6. Neke potencijalno pentadentatne Šifove baze [2]

Na kraju ovog dela, treba istaći da su dobijeni i kompleksi metala sa heksadentatnim Šifovim bazama, a neke od njih prikazane su na slici 2.7.



Slika 2.7. Neke potencijalno heksadentatne Šifove baze [2]



## Literatura

1. H. Schiff, *Justus Liebigs Ann Chem.* **131** (1864) 118.
2. R. Hernández-Molina, A. Mederos, Acyclic and Macrocyclic Schiff Base Ligands in J.A. Meyer, T. J. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol 1. Fundamentals: ligands, complexes, syntheses, purification, and structure*, Elsevier, Amsterdam, NL Boston, USA, 2003. i citirane reference.
3. S. Dayagi, Y. Degani, in “The Chemistry of the Carbon–Nitrogen Double Bond”, ed. S. Patai, Wiley-Interscience, New York, 1970, str.71.
4. 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.
5. D. N. Dhar, C. L. Taploo, *J. Sci.Ind. Res.* **41** (1982) 501.
6. P. Przybylski, A. Huczynski, K. Pyta, B. Brzezinski, F. Bartl. *Curr Org. Chem.* **13** (2009) 124.
7. G. Bringmann, M. Dreyer, J. H. Faber, P. W. Dalsgaard, D. Staerk, J. W. Jaroszewski et al. *J. Nat. Prod.* **67** (2004) 743.
8. A. O. de Souza, F. C. S. Galetti, C. L. Silva, B. Bicalho, M. M. Parma, S. F. Fonseca et al. *Quim Nova* **30** (2007) 1563.
9. Z. Guo, R. Xing, S. Liu, Z. Zhong, X. Ji, L. Wang et al. *Carbohydr. Res.* **342** (2007) 1329.
10. M. Hakimi, R. Takjoo, V. Erfaniyan, E. Schuh, F. Mohr, *Trans. Met. Chem.* **35** (2010) 959.

11. A. I. Krylov, B. V. Stolyarov, *Zh. Org. Khim.* **14** (1978) 2224.
12. Y. M. Issa, M. M. Omar, H. M. Abdel-Fattah, A. A. Soliman, J. *Indian Chem. Soc.* **73** (1996) 55.
13. S. S. Shetye, M. S. Mayadeo, N. B. Hexameshwar, *Asian J. Chem.* **11** (1999) 1379.
14. R. Miao, L. Shuoling, Y. Rudong, Y. Lau, Y. Wenbing, *Indian J. Chem. Sec.* **42** (2003) 318.
15. K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* **252** (2008) 1420.
16. B. K. Singh, D. Adhikari, *Int. J. Basic Appl. Chem. Sciences*, **2** (2012) 84.
17. M. Calligaris, L. Randaccio, Schiff Bases as Acyclic Polydentate Ligands in Sir G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.) *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol 2. Ligands, Pergamon Press, Oxford, UK, 1987. i citirane reference.
18. R. M. Countryman, W. T. Robinson, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2013.
19. V. M. Leovac, V. I. Češljević, *Koordinaciona hemija izotiosemikarbazida i njegovih derivata*, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad, 2002.
20. M. M. Lalović, Lj. S. Vojinović-Ješić, Lj. S. Jovanović, V. M. Leovac, V. I. Češljević, V. Divjaković, *Inorg. Chim. Acta* **388** (2012) 157.
21. V. M. Leovac, S. Marković, V. Divjaković, K. Mészáros Szécsényi, M. D. Joksović, I. Leban, *Acta Chim. Slov.* **55** (2008) 850.

### **3. Aminogvanidin i njegove Šifove baze**

Još od 1950. godine, kada je prvi put dokazana njegova značajna biološka aktivnost, aminogvanidin predstavlja interesantan predmet istraživanja [1]. Dobro je poznato da ovo jedinjenje sprečava formiranje proizvoda neenzimatske glikacije [1-4], a ima i sposobnost prevencije nekih sporednih efekata cisplatine (antikancerogeni lek), npr. oštećenja bubrega [5]. Aminogvanidin je proučavan kao komponenta za lečenje dijabetesnih komplikacija, zato što ima sposobnost da usporava glikaciju [6] i sposobnost antioksidativnog dejstva [7, 8]. Primena aminogvanidina se pokazala efikasnom kod problema izazvanih neuropatijom, nefropatijom, retinopatijom i kataraktom [9]. Osim toga, dokazano je da aminogvanidin ublažava krvarenje kod traumatskih povreda mozga i značajno smanjuje postishemijsku progresiju moždanog edema [10].

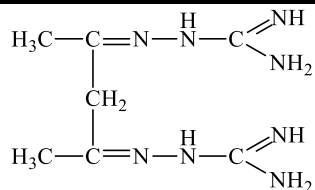
Istraživanja su pokazala da je aminogvanidin jedan od najmoćnijih inhibitora neenzimatske glikozilacije, jer smanjuje nivo slobodne glukoze direktnom reakcijom sa njom [11].

Uzimajući u obzir određena neželjena dejstva aminogvanidina (može hidrolizovati do hidrazina, koji ima izvesnu pro-oksidantnu aktivnost [9]; reagovati sa piridoksalfosfatom (vitaminom B6) iz jetre, te izazvati deficijenciju ovog vitamina in vivo [12]) ne čudi što su njegove Šifove baze predložene kao jedinjenja, koja su jednako efikasna kao sam aminogvanidin, ali sigurnija za upotrebu [12].

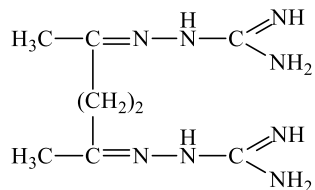
Davne 1898. godine J. Thiele i E. Dralle [13] prvi su detaljno opisali sintezu gvanilhidrazona (Šifovih baza aminogvanidina) sa



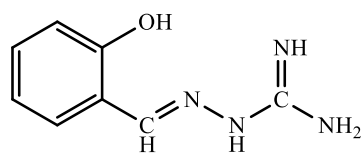
acetilaceton



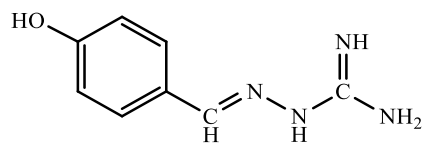
acetonilaceton



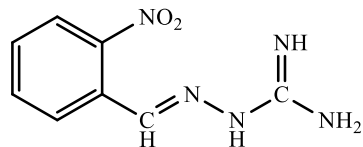
salicilaldehid



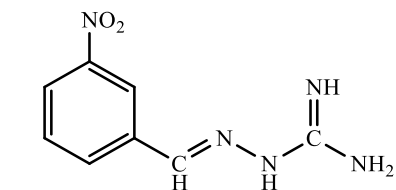
4-hidroksibenzaldehid



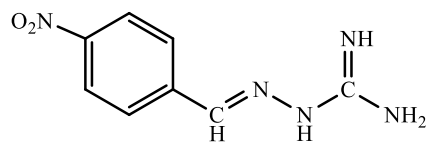
2-nitrobenzaldehyd



3-nitrobenzaldehyd

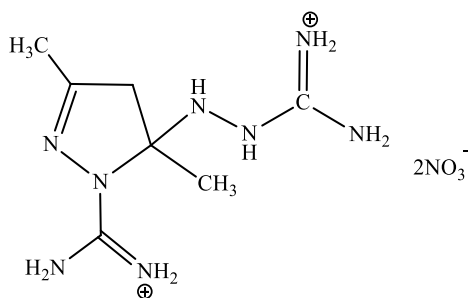


4-nitrobenzaldehyd



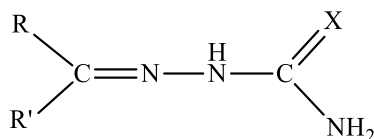
Većina navedenih Šifovih baza sa alifatičnim karbonilnim jedinjenjima izolovana je u neutralnoj formi, ali i u vidu nitratne i/ili hloridne soli, a dobijene su i neke soli Ca(II), Ba(II), Ag(I) i Pt(IV).

Nasuprot tome, dobijene su neutralne forme i nitratne soli svih navedenih aromatičnih Šifovih baza. Neka od ovih jedinjenja veoma lako podležu ciklizaciji, što rezultuje nastajanjem derivata pirola ili pirazola. Identifikacija proizvoda dobijenih u okviru opisanih istraživanja potvrđena su jedino metodom elementalne analize. U novije vreme, dokazano je da je proizvod reakcije aminogvanidin-nitrata sa acetilacetonom, za koji se smatralo da je bis(aminogvanidin) acetilacetonat, u stvari njegov ciklični derivat (slika 3.1) [14].



Slika 3.1. Strukturna formula kondenzacionog proizvoda aminogvanidin-nitrata i acetilacetona [14]

Struktura gvanilhidrazona slična je sa strukturom semi/tiosemikarbazona (slika 3.2), jedinjenja koja su interesantna ne samo sa teorijskog aspekta, već i sa aspekta praktične primene: kao analitički reagensi ili kao biološki aktivni molekuli [15-19].



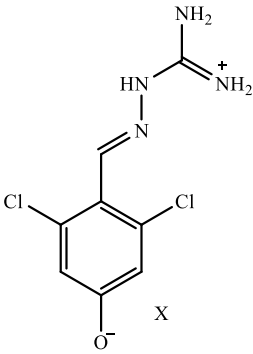
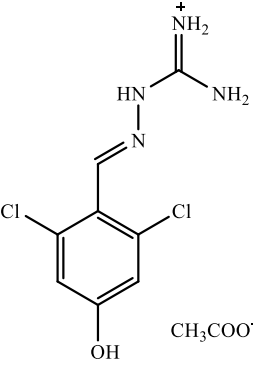
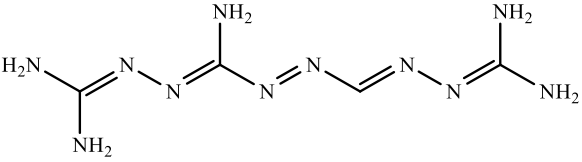
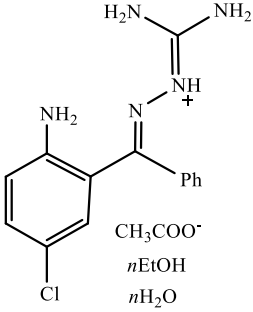
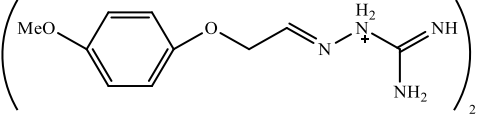
Slika 3.2. Opšta formula semi- (X = O) i tiosemikarbazona (X = S)

Veliki afinitet atoma sumpora za koordinaciju sa jonima metala ograničava upotrebu tiosemikarbazona kao analitičkih reagenasa. Zamena atoma sumpora imino-grupom omogućila je širu upotrebu i veću selektivnost gvanilhidrazona kao analitičkih reagenasa [20].

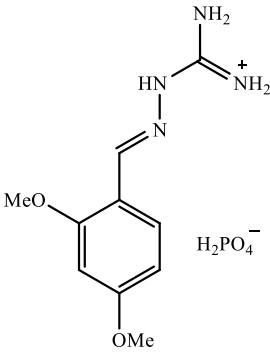
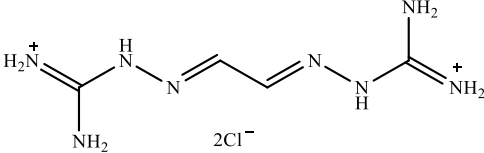
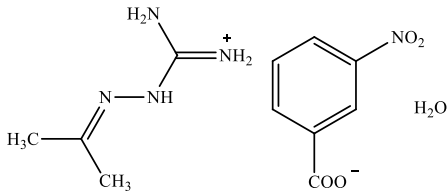
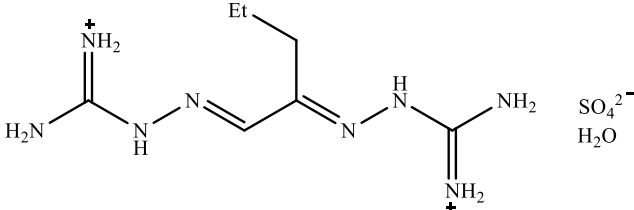
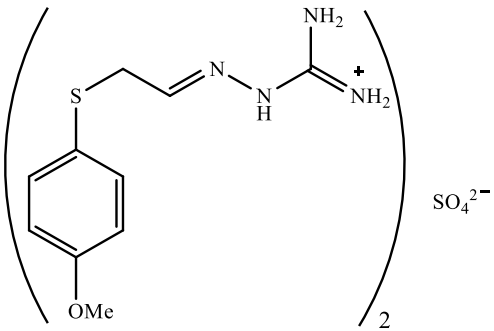
Danas je poznat veliki broj Šifovih baza aminogvanidina, od kojih je 73 okarakterisano rendgenskom strukturnom analizom. U tabeli 3.2. dat je pregled Šifovih baza nesupstituisanog i supstituisanih aminogvanidina sa 54 različita karbonilna jedinjenja [21].

Tabela 3.2. Strukturno okarakterisane Šifove baze aminogvanidina [21]

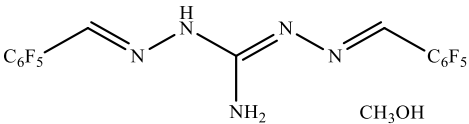
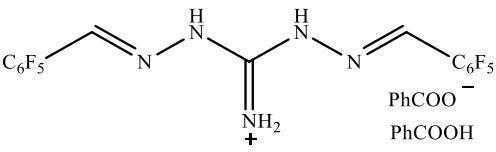
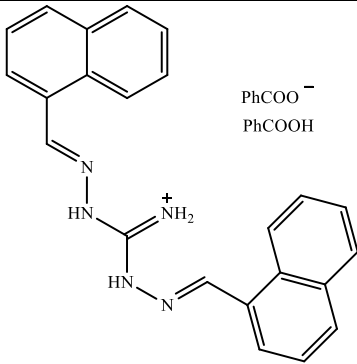
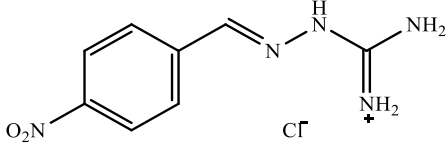
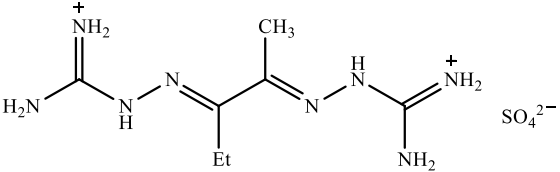
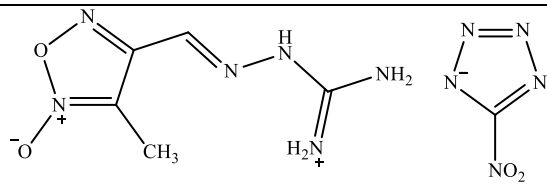
Strukturna formula	CSD refkod	Lit.
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 5H <sub>2</sub> O	LUVYEI 22
	2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	LUVYIM 22
	2ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	LUVYOS 22

	<p>X = H<sub>2</sub>O; AWIJIA X = MeOH; AWIJOG</p>	23
	AWIJUM	23
	BUFMOG	24
	<p>n = 0; CINXED n = 1; CINXIH</p>	25
	CUZJIQ	26



	<p>DAYHOB 27</p>
	<p>DIVCEQ 28</p>
	<p>DUJKOJ 29</p>
	<p>DULVEL 30</p>
	<p>DUXGIM 31</p>

*Aminogvanidini i njegove Šifrove baze*

	EMOCIT	32
	EMOCUF	32
	EMOCOZ	32
	FATZIJ	33
	FEMPAO	34
	FOMDOC	35

	<p>FOMDUI 35</p>
	<p>FOMFAQ 35</p>
	<p>FOWFII 36</p>
	<p>FUDCUC 37</p>
	<p>HAVBOV 38</p>

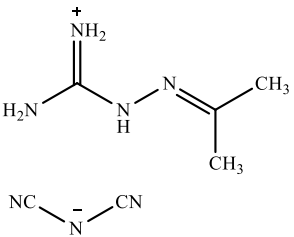
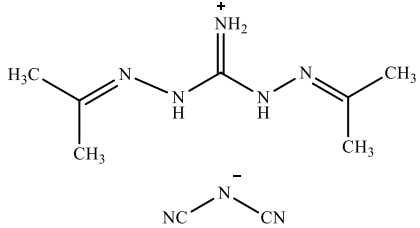
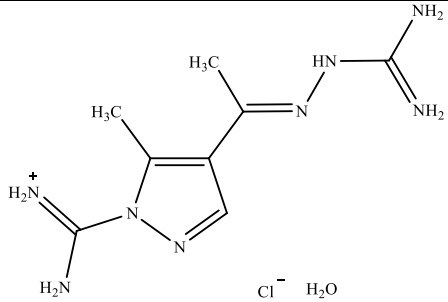
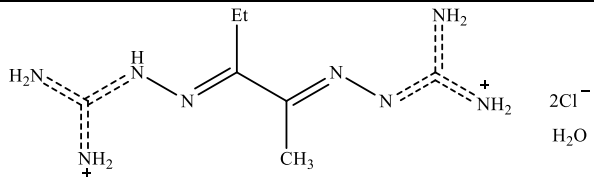
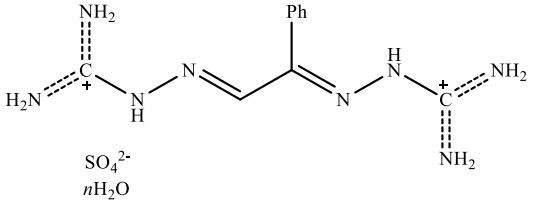
	$\text{Cl}^-$	<b>HAVBUB</b>	<b>39</b>
		<b>HAZGIY</b>	<b>40</b>
	$\text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O}$	<b>HAZGOE</b>	<b>40</b>
	$\text{Cl}^-$	<b>HEWVAH</b>	<b>41</b>
		<b>HIJFIP i</b> <b>HIJFIO1</b>	<b>42</b>

	<p>HIVYOB 43</p>
	<p>JOPVIV 44</p>
	<p>JOPVUH 44</p>
	<p>KEMBEK 45</p>
	<p>LAYYUH 46</p>
	<p>LOHPIJ 47</p>
	<p>X = O; MAXYOZ X = S; MAXYUF 48</p>

*Aminogvanidin i njegove Šifrove baze*

	MELBIO	49
	MGBGUH	50
	MGLGUH1	50
	NOJFOH	51
	OWOZIK	52

	<p>X = Cl; POLWIY X = NO<sub>3</sub>; POLWOE</p>	53
	QABDUT	54
	RAGNAQ	55
	REWFEF	56
	RIGKOI	57

	<p>SOBWIR 58</p>
	<p>SOBWOX 58</p>
	<p>SOHXOC 59</p>
	<p>TICRIG 60</p>
	<p><math>n = 6;</math> TIZGIS <math>n = 1;</math> TIZGOY</p>



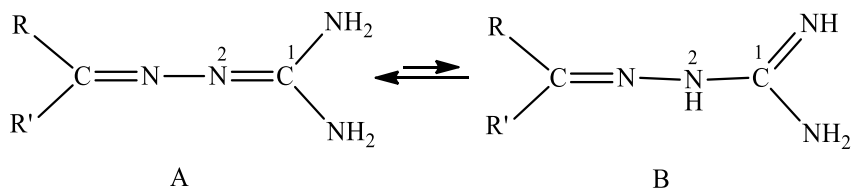
	<p>VIGNOO 62</p>
	<p>WASPIP 63</p>
	<p>XIMQOA 25</p>
	<p>XIXTUU 64</p>
	<p>YECDIV 65</p>
	<p>YOCSAM 66</p>

*Aminogvanidin i njegove Šifrove baze*

		ZOXCIA	67
	JUXROL	68	
	JUXRUR	68	
	JUXSAY	68	
	VUQBUG	69	
	GIVBUJ	70	

	<p><math>n = 0</math>; GIVCAQ</p> <p><math>n = 1</math>; GIVCEU</p>	70
	VIGNEE	71
	WINJUZ	72

Istraživanja su pokazala da gvanilhidrazoni mogu postojati u dve tautomerne forme (slika 3.3), od kojih je zastupljenija diaminometilenska forma A) [48].



Slika 3.3. Prototropna tautomerija gvanilhidrazona [48]

Analizom strukturnih parametara ovih jedinjenja ustanovljeno je da je neutralna forma slobodnih liganada u većini slučajeva tautomer A. Prilikom kompleksiranja, usled navedene 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 [73]. Nasuprot tome, u protonovanim formama slobodnih liganada javlja se široka delokalizacija elektronske gustine, pa dolazi do značajnog izduženja C1–N2 i skraćanja jedne od veza atoma ugljenika C1 sa terminalnim atomima azota, koja ima dužinu veoma blisku dužini C=N veze.

## Literatura

1. B-O. Nilsson, *Inflamm. Res.* **48** (1999) 509.
2. C. Scaccini, G. Chiesa, I. Jialal. *J. Lipid. Res.* **35** (1994) 1085.
3. P. C. Burcham, L. M. Kaminskas, F. R. Fontaine, D. R. Peterson, S. M. Pyke *Toxicology* **229** (2002) 181.
4. I. Jedidi, P. Therond, S. Zarev, C. Cosson, M. Couturier, C. Massot, D. Jore, M. Gardès-Albert, A. Legrand, D. Bonnefont-Rousselot. *Biochemistry* **42** (2003) 11356.
5. S. Atasayar, H. Güreer-Orhan, H. Orhan, B. Gürel, G. Girgin, H. Özgünes. *Exp. Toxicol. Pathol.* **61** (2009) 23.
6. D. Edelstein, M. Brownlee, *Diabetes* **41** (1992) 26.
7. I. Gardiano, A. K. Fard, D. L. Hatchell, M. Brownlee, *Diabetes* **47** (1998) 1114.
8. S. H. Ihm, J. H. Yoo, S. W. Park, J. Ihm, *Metabolism* **48** (1999) 1141.
9. A-S. Chen, T. Taguchi, S. Aoyama, M. Sugiura, M. Haruna, M-W. Wang, I. Miwa *Free Radic. Biol. Med.* **35** (2003) 1392.
10. A. Vakili, F. Hosseinzadeh, T. Sadogh *Brain Res.* **1170** (2007) 97.
11. M. Khatami, Z. Suldan, I. David, W. Li, J. H. Rokey, *Life Sciences* **43** (1988) 1725.
12. J. Vojtaššák, J. Čársky, L. Danišovič, D. Böhmer, M. Blaško, T. Braxatorisová, *Toxicol. In Vitro* **20** (2006) 868.
13. J. Thiele, E. Dralle, *Annalen* **302** (1898) 275.
14. S. B. Novaković, M. Lalović, V. Divjaković, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, *Acta Cryst.* **E66** (2010) 1916.

15. J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* **209** (2000) 197.
16. D. X. West, A. E. Liberta, S. B. Padhyé, R. C. Chikate, P. B. Sonawane, A. S. Kumbhar, R. G. Yerande, *Coord. Chem. Rev.* **123** (1993) 49.
17. D. X. West, S. B. Padhyé, P. B. Sonawane, *Struct. Bonding* **76** (1991) 1.
18. S. B. Padhyé, G. B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.* **63** (1985) 127.
19. M. R. Ceba, J. J. B. Nevado, A. E. Mansilla, *Talanta* **28** (1981) 34.
20. E. Kavlentis, *Mikrochim. Acta* (Wien) (1986 III) 251.
21. Kembrička baza strukturnih podataka, v. 5.36 update Maj 2016).
22. R. Custelcean, N. J. Williams, C. A. Seipp *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 10525.
23. J. Gutierrez, R. Eisenberg, G. Herrensmith, T. Tobin, T. Li, S. Long, *Acta Crystallogr.* **C67** (2011) o310.
24. B. Tasso, G. Pirisino, F. Novelli, D. Garzon, R. Fruttero, F. Sparatore, V. Colombo, A. Sironi, *Tetrahedron* **70** (2014) 8056.
25. G. Reck, *CSD Communication (Private Communication)* (2007).
26. A. M. Noel-Artis, P. Fulcrand, B. Ducourant, R. Fourcade *Farmaco Ed. Sci.* **40** (1985) 14.
27. M. Dincer, N. Ozdemir, E. Saripinar, L. Kulak, O. Buyukgungor, *Acta Crystallogr.* **C61** (2005) o722.

28. I. Mutikainen, H. Elo, P. Lumme, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (1986) 291.
29. J. M. S. Skakle, E. R. T. Tiekink, J. L. Wardell, S. M. S. V. Wardell, *Acta Crystallogr.* **E65** (2009) o3221.
30. P. O. Lumme, I. Mutikainen, H. O. Elo, *Acta Crystallogr.* **C42** (1986) 1209.
31. A. Alves, P. Fulcrand, B. Ducourant, R. Fourcade, *Farmaco Ed. Sci.* **41** (1986) 355.
32. P. Bose, B. N. Ahamed, P. Ghosh, *Org. Biomol. Chem.* **9** (2011) 1972.
33. M. A. Serra, R. B. Honzatko, *Acta Crystallogr.* **C42** (1986) 1755.
34. H. Elo, I. Mutikainen, L. Alhonen-Hongisto, R. Laine, J. Janne, P. Lumme, *Z. Naturforsch.* **C41** (1986) 851.
35. B. Wu, Z. Wang, H. Yang, Q. Lin, X. Ju, C. Lu, G. Cheng, *RSC Advances* **4** (2014) 58243.
36. D. Dumitrescu, Y.-M. Legrand, N. Masquelez, A. van der Lee, M. Barboiu, *Aust. J. Chem.* **67** (2014) 1005.
37. B. S. Pitzele, A. E. Moormann, G. W. Gullikson, D. Albin, R. G. Bianchi, P. Palicharla, E. L. Sanguinetti, D. E. Walters, *J. Med. Chem.* **31** (1988) 138.
38. A. Cousson, F. Nectoux, B. Bachet, B. Kokel, M. Hubert-Habart, *Acta Crystallogr.* **C50** (1994) 286.
39. A. Cousson, F. Nectoux, B. Bachet, B. Kokel, M. Hubert-Habart, *Acta Crystallogr.* **C50** (1994) 289.
40. I. Mutikainen, H. Elo, P. Tilus, *Z. Naturforsch.* **B48** (1993) 1821.

41. V. N. Sonar, S. Neelakantan, M. Siegler, P. A. Crooks, *Acta Crystallogr.* **E63** (2007) o535.
42. H. R. Karfunkel, Z. J. Wu, A. Burkhard, G. Rihs, D. Sinnreich, H. M. Buerger, J. Stanek, *Acta Crystallogr.* **B52** (1996) 555.
43. R. Tanaka, N. Hirayama, *Anal. Sci. X-Ray Struct. Anal. Online* **24** (2008) x5.
44. B. Wu, H. Yang, Q. Lin, Z. Wang, C. Lu, G. Cheng, *New J. Chem.* **39** (2015) 179.
45. J. M. S. Skakle, J. L. Wardell, S. M. S. V. Wardell, *Acta Crystallogr.* **C62** (2006) o476.
46. J. Song, Z. Zhou, D. Cao, H. Huang, L. Liang, K. Wang, J. Zhang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638** (2012) 811.
47. T. M. Klapotke, F. Xaver Steemann, *Propellants Explos. Pyrotech.* **35** (2010) 114.
48. Z. Györgydeák, W. Holyer, K. Mereiter, *Monatsch. Chem.* **130** (1999) 899.
49. J. W. Bats, H. Hoffmann, CSD Communication (Private Communication) 2000.
50. W. C. Hamilton, S. J. La Placa *Acta Crystallogr.* **B24** (1968) 1147.
51. M. Koskinen, I. Mutikainen, J. T. Koskinen, H. Elo, *Z. Naturforsch.* **B52** (1997) 1114.
52. Y. Qian, H.-J. Zhang, P.-C. Lv, H.-L. Zhu, *Bioorg. Med. Chem.* **18** (2010) 8218.
53. B. Wu, H. Yang, Z. Wang, Q. Lin, X. Ju, C. Lu, G. Cheng, *RSC Advances* **4** (2014) 53282.



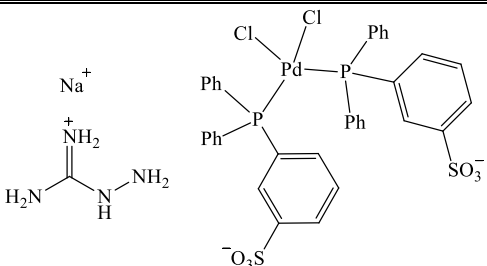
54. S. Fukumoto, E. Imamiya, K. Kusumoto, S. Fujiwara, T. Watanabe, M. Shiraishi, *J. Med. Chem.* **45** (2002) 3009.
55. M. I. Medvedeva, N. Z. Tugusheva, L. M. Alekseeva, M. A. Kalinkina, V. A. Parshin, V. V. Chernyshev, V. I. Levina, N. B. Grigor'ev, A. S. Shashkov, V. G. Granik, *Russ. Chem. Bull.* (2010) 2191.
56. V. N. Sonar, J. R. Ring, M. Siegler, P. A. Crooks, *Acta Crystallogr.* **E63** (2007) o974.
57. J. R. Ring, S. Parkin, P. A. Crooks, *Acta Crystallogr.* **C63** (2007) o392.
58. T. Zhang, L. Liu, C. Li, Y. Zhang, Z. Li, S. Zhang, *J. Mol. Struct.* **1067** (2014) 195.
59. A. Cousson, B. Bachet, B. Kokel, M. Hubert-Habert, *Acta Crystallogr.* **C47** (1991) 1885.
60. J. Koskinen, M. Koskinen, I. Mutikainen, B. Mannfors, H. Elo, *Acta Crystallogr.* **C52** (1996) 3167.
61. M. Koskinen, I. Mutikainen, H. Elo, *Z. Naturforsch.* **B51** (1996) 1161.
62. A. Cousson, F. Robert, M. Hubert-Habart, *Acta Crystallogr.* **C47** (1991) 395.
63. A. Cousson, F. Nectoux, B. Bachet, B. Kokel, M. Hubert-Habart, *Acta Crystallogr.* **C49** (1993) 1670.
64. C. I. Turta, L. F. Chapurina, I. G. Donica, V. Voronkova, E. R. Healey, V. Ch. Kravtsov, *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 309.
65. D. Dragancea, V. B. Arion, S. Shova, *Chem. J. Moldova* **3** (2008) 119.

66. N. Ozdemir, E. Inkaya, E. Saripinar, L. Akyuz, I. O. Ilhan, S. Aydin, M. Dincer, O. Buyukgungor, *Spectrochim. Acta Part A* **114** (2013) 175.
67. B. Wu, Z. Wang, H. Yang, Q. Lin, X. Ju, C. Lu, G. Cheng, *New J. Chem.* **39** (2015) 893.
68. R. Custelcean, N. J. Williams, C. A. Seipp, A. S. Ivanov, V. S. Bryantsev, *Chem. Eur. J.* 2015.
69. L. Du, S.-H. Li, Y.-H. Deng, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **230** (2015) 217.
70. R. Srivijaya, P. Vishweshwar, B. R. Sreekanth, K. Vyas, *Cryst. Eng. Comm.* **10** (2008) 283.
71. P. C. J. Doubell, D. W. Oliver, P. H. van Rooyen, *Acta Crystallogr.* **C47** (1991) 353.
72. Q. Cheng, X. Xu, T. Liu, C. Zhang, *Acta Crystallog.* **E63** (2007) o4198.
73. V. M. Leovac. V. S. Jevtović, Lj. S. Jovanović, G. A. Bogdanović, *J. Serb. Chem. Soc.* **70** (2005) 393.

## 4. Koordinaciona hemija aminogvanidina

Za razliku od detaljno ispitivane biološke aktivnosti aminogvanidina i derivata gvanidina uopšte, njegova koordinaciona hemija razvijala se znatno sporije. Razlog može biti taj što gvanidinski ostatak ima izrazito bazni karakter, te u vodenom rastvoru teži da pređe u odgovarajući gvanidinium katjon [1]. Ovaj jon pokazuje neznatnu sposobnost da se ponaša kao Luisova baza, zbog učešća slobodnih elektronskih parova na atomima azota u intramolekulskom  $\pi$ -vezivanju. Zato nije iznenađujuća činjenica da je poznata struktura velikog broja kompleksa u kojima aminogvanidin u svom protonovanom obliku ima ulogu kontra jona. Pregled ovih struktura dat je u tabeli 4.1 [2].

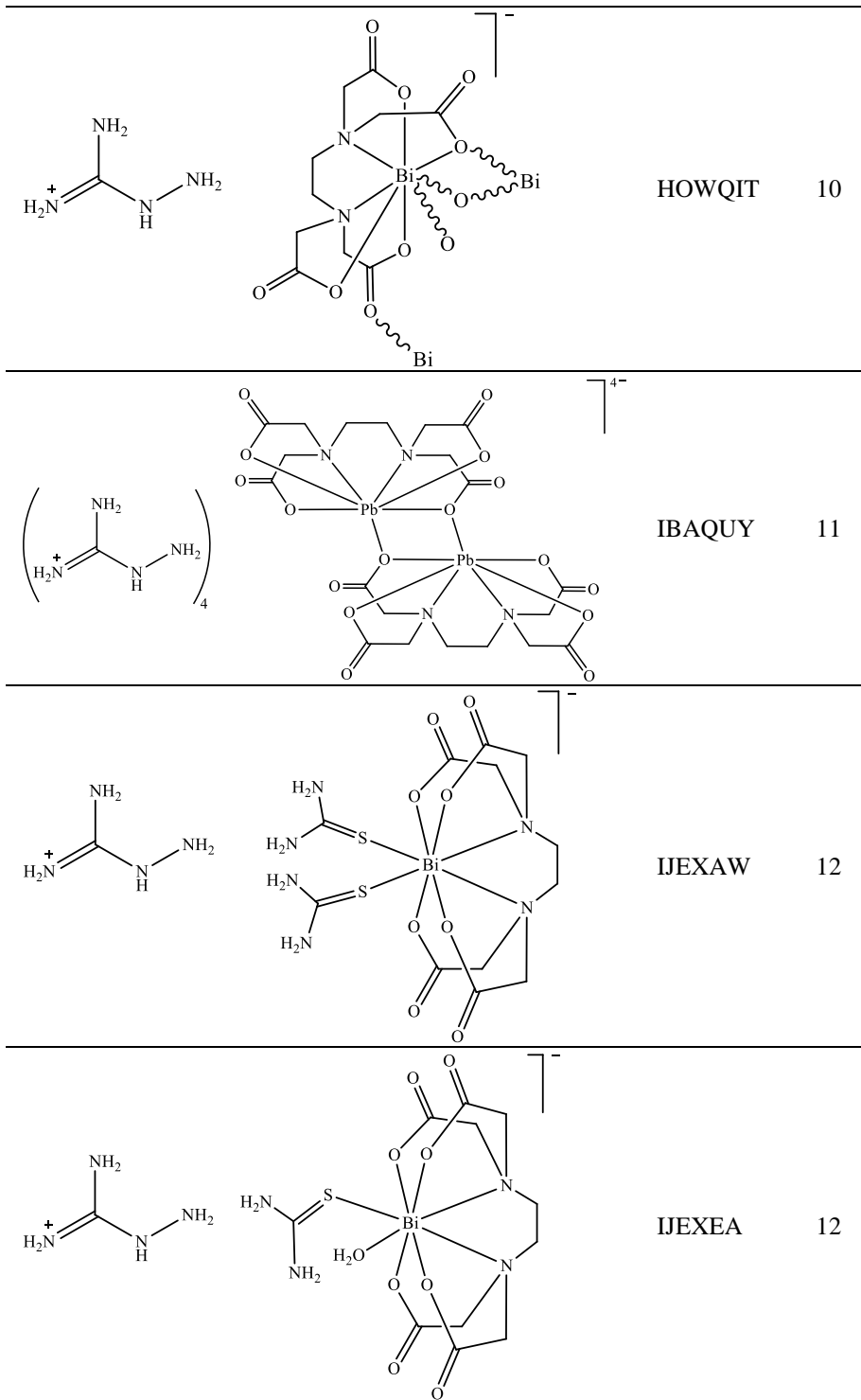
Tabela 4.1. Strukturno okarakterisani kompleksi metala sa protonovanim aminogvanidinom kao kontra jonom [2]

Struktura*	CSD refkod	Lit.
	CICSUE	3

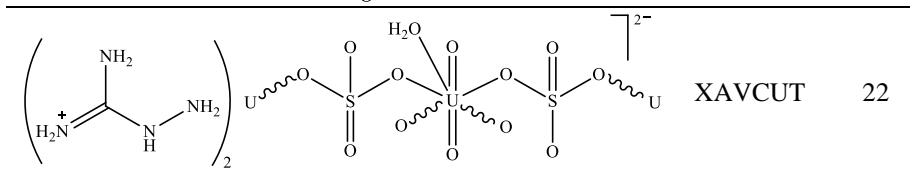
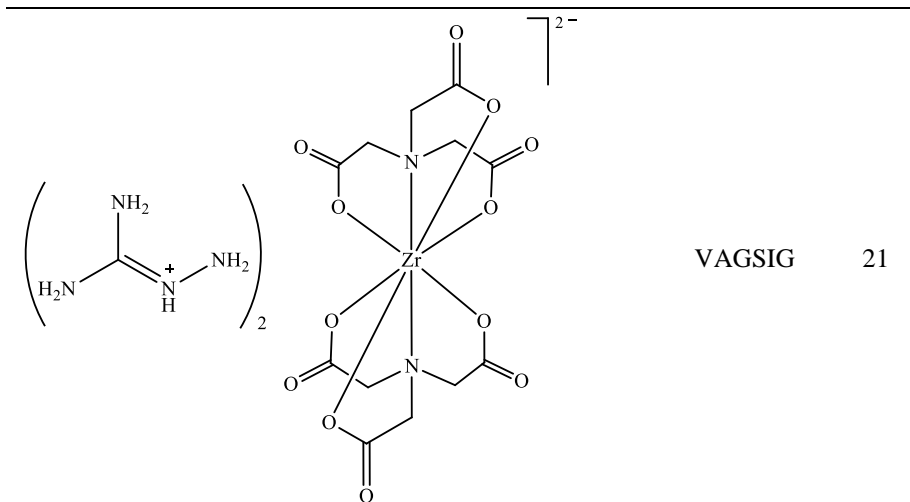
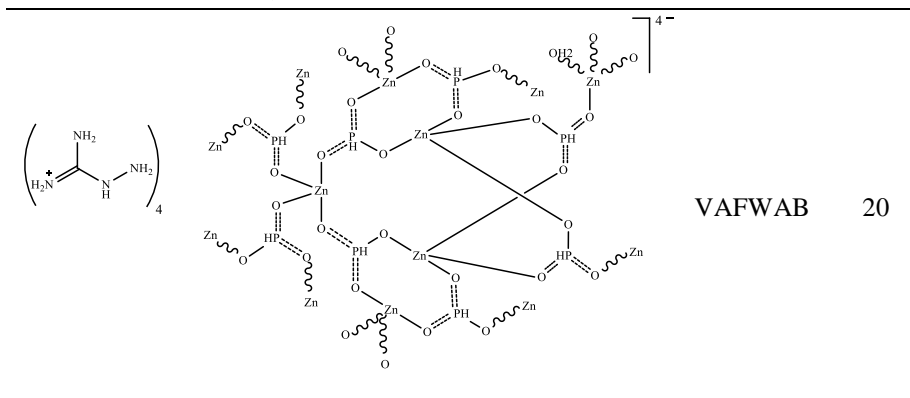
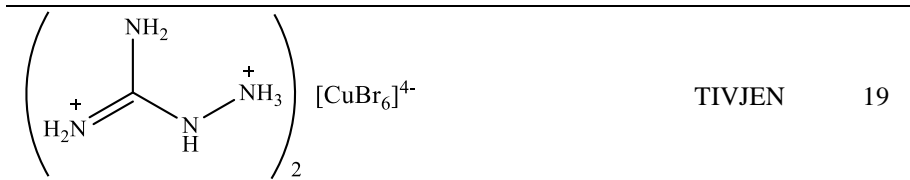
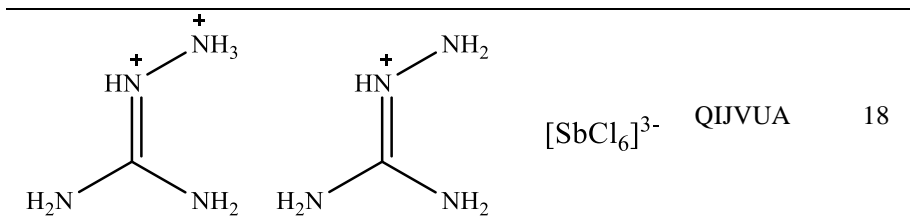
\* Radi bolje preglednosti molekuli rastvarača nisu prikazani.

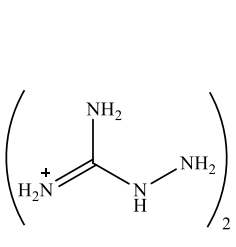
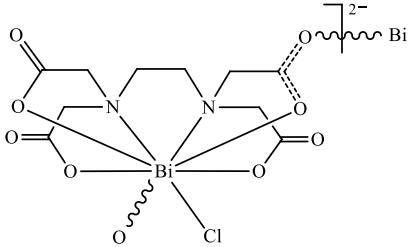
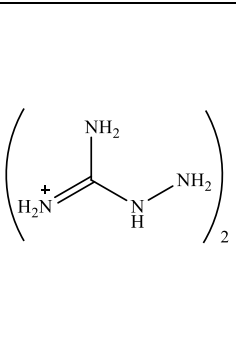
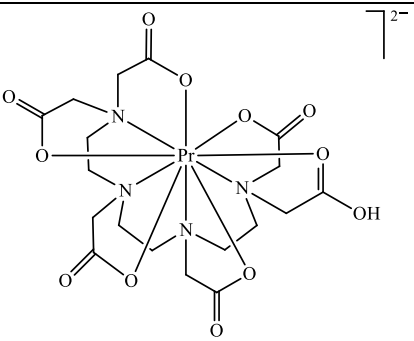
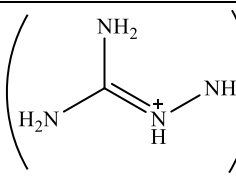
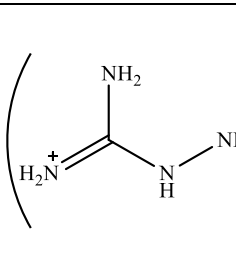
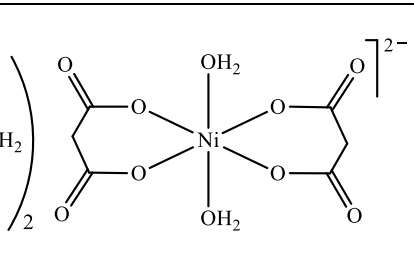
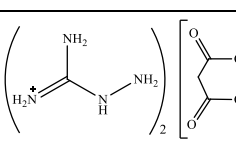
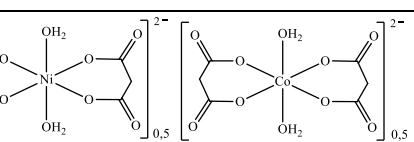
*Koordinaciona hemija aminogvanidina*

	DIDSIT	4
	DUBSEY	5
	FIWQEH	6
	HAFSOW	7
	HEQBUA	8
	HOCQUL	9

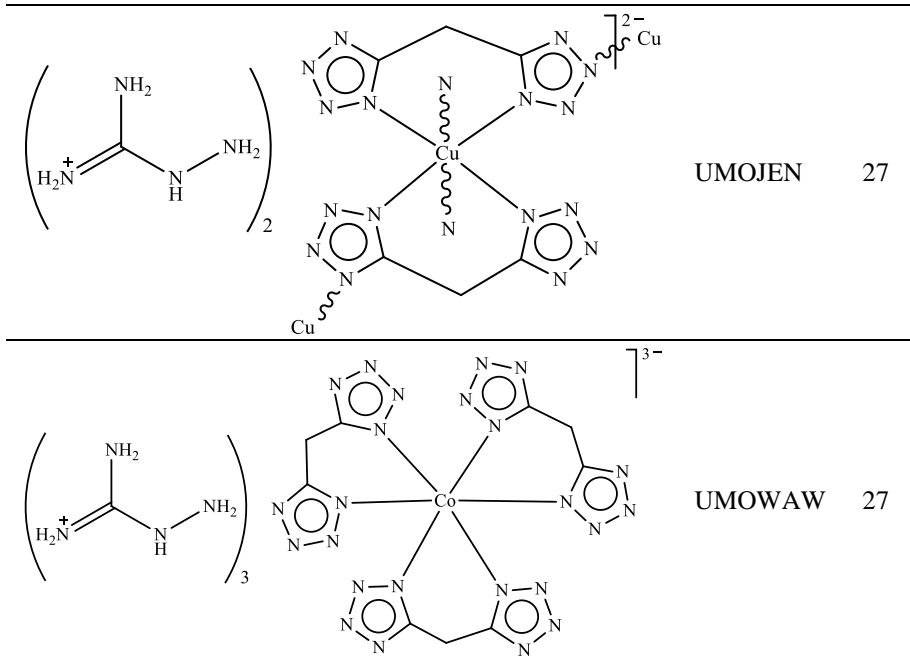


	$[\text{ZrF}_6]^{2-}$	KOJVAG	13
	$[\text{ZrF}_6]^{2-}$	KOJVAG01	14
		KOJVEK	13
		NUNQES	15
	$[\text{CuCl}_6]^{4-}$	POCJAS	16
		PUDBUN	17



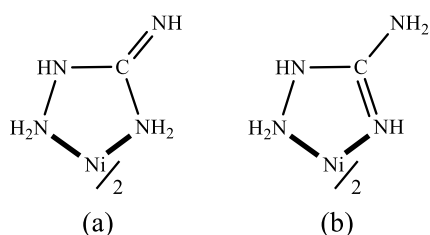
		<p>XIFHOJ 23</p>
		<p>XOBKAA 24</p>
	<p><math>[BiCl_6]^{3-}</math></p>	<p>ZOSHIY 25</p>
		<p>M = Ni, QUVMOL M = Co, QUVMUR 26</p>
		<p>QUVREG 26</p>





Ipak, zahvaljujući sternoj i elektronskoj fleksibilnosti ovog fragmenta, do danas su sintetisani kompleksi Cu(II), Ni(II), Rh(II), Co(II), Pt(II) i Pd(II) sa aminogvanidinom, od kojih je njih devet strukturalno okarakterisano, pri čemu su nađeni različiti načini koordinacije ovog liganda. Prvi sintetisan kompleks sa aminogvanidinom kao ligandom je kompleks bakra(II) plavoljubičaste boje [28], kojem je tada pripisana formula  $\text{Cu}(\text{CN}_4\text{H}_5)_2(\text{HNO}_3)_2$ . Nešto kasnije, pretpostavljeno je da se radi o kompleksu formule  $[\text{Cu}(\text{AG})_2](\text{NO}_3)_2$  u kojem je aminogvanidin bidentatno koordinovan u neutralnoj formi [29, 30]. Takođe, dobijeni su analogni bis(ligand) kompleksi Ni(II) u vidu hloridne, nitratne i sulfatne soli [31]. U radu [32] opisani su kompleksi Ni(II) pretpostavljenih formula  $[\text{Ni}(\text{AG})_2]\text{X}_2$ , gde je  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$  i

[Ni(AG)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]. Navedeni kompleksi metala okarakterisani su elementalnom analizom, IR spektroskopijom, magnetnim merenjima, a izvršena su i ispitivanja termičke stabilnosti. Autori su razmatrali mogućnost koordinacije na dva, stereochemijski najverovatnija, načina (slika 4.1), te nakon asignacije IR spektara zaključili da je u svim kompleksima aminogvanidin koordinovan na način prikazan na slici 4.1.b.



Slika 4.1. Mogući načini koordinacije aminogvanidina [32]

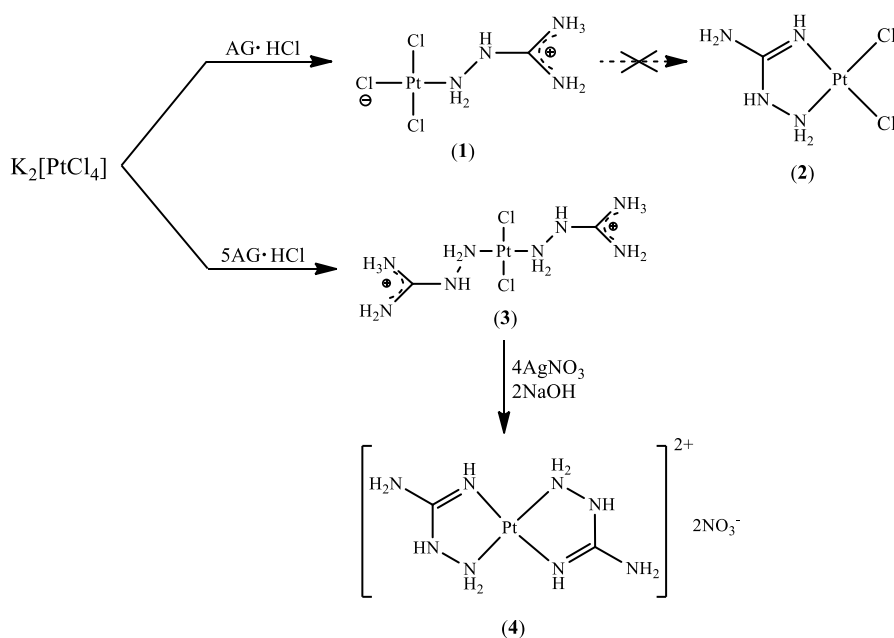
Osim ovih, sintetisani su i okarakterisani tetrakarboksilatni binuklearni kompleksi rodijuma(II) opšte formule Rh<sub>2</sub>(RCOO)<sub>4</sub>(AG)(H<sub>2</sub>O), gde je R = H, CH<sub>3</sub> ili C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. U ovim kompleksima pretpostavljena je mostovna koordinacija aminogvanidina [33].

Godine 1985, sinteza biološki značajnog kompleksa Pt(II) sa aminogvanidinom prijavljena je kao patent [33].

Ipak, helatna struktura ovih kompleksa pretpostavljena je na osnovu analogije sa sličnim diamino-ligandima, dok temeljnije ispitivanje u cilju strukturne karakterizacije nije sprovedeno.

U radu [34] opisane su sinteze četiri kompleksa Pt(II) sa aminogvanidinom. U reakciji aminogvanidin-hidrohlorida i K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]

u molskom odnosu 1:1 dobijen je kompleks **1** (šema 4.1), kome je na osnovu podataka NMR spektroskopske analize pripisana struktura prikazana na datoj šemi. Nijedan od pokušaja dobijanja mono(ligand) kompleksa sa bidentatno koordinovanim aminogvanidinom nije bio uspешan (šema 4.1).



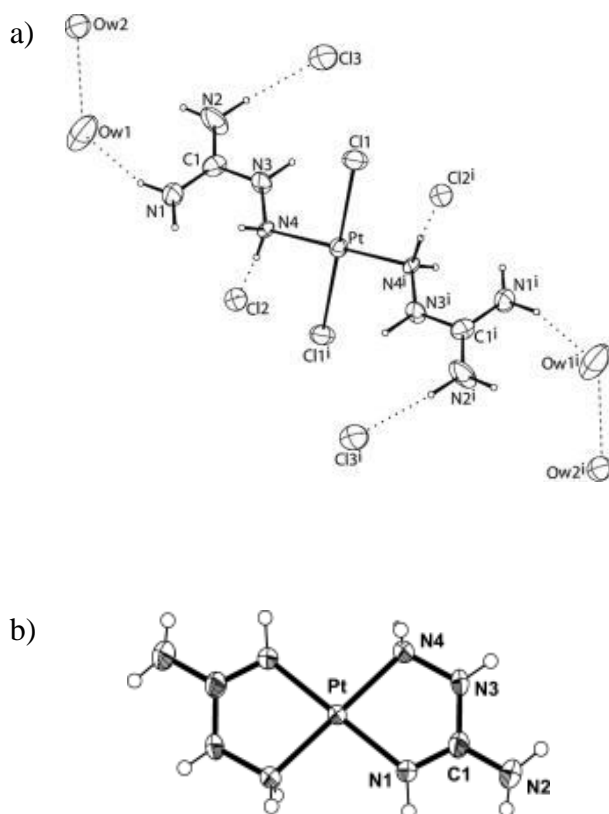
Šema 4.1. Sinteza kompleksa Pt(II) sa aminogvanidinom [34]

Nasuprot tome, reakcijom  $K_2[PtCl_4]$  i aminogvanidin-hidrohlorida u petostrukom višku, dobijen je kvadratno-planarni kompleks  $[Pt(AGH)_2Cl_2]Cl_2 \cdot 2,5H_2O$  (**3**) (šema 4.1). Sastav ovog kompleksnog jedinjenja potvrđen je rendgenskom strukturnom analizom (slika 4.2.a). U ovom kompleksu, aminogvanidinijum katjon se, shodno očekivanjima, ponaša kao monodentatni ligand, koji se koordinuje preko atoma azota (N4) amino-grupe [34]. Ovaj

kompleks ima centrosimetričnu strukturu, u kojoj je jedna polovina molekula simetrično nezavisna. Dva aminogvanidinijum katjona i dva hloridna jona koordinuju se sa Pt(II) dajući *trans*-izomer, dok druga dva hloridna jona neutrališu naelektrisanje unutrašnje sfere. Ligand je gotovo planaran, a dužine C–N veza imaju bliske vrednosti, što je i karakteristično za široku delokalizaciju prisutnu u gvanidinskom fragmentu.

Reakcijom sa AgNO<sub>3</sub> u baznoj sredini ovaj kompleks prelazi u kvadratno-planarni kompleks formule *trans*-[Pt(AG)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (slika 4.2.b), u kojem se aminogvanidin koordinuje bidentatno preko atoma azota (N4) amino-grupe i atoma azota (N1) imino-grupe. Kao i u prethodno opisanom, i u ovom kompleksu je aminogvanidin gotovo planaran, sa svim C–N vezama dužim od dvostruke, a kraćim od jednostruke veze. Izvesne razlike u vrednostima geometrijskih parametara posledica su različite dentatnosti aminogvanidina u ovim kompleksima. Naime, u kompleksu *trans*-[Pt(AG)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> je usled bidentatne koordinacije aminogvanidina došlo do izduženja C1–N2 i N3–N4 veza, kao i smanjenja vrednosti uglova N1–C1–N3 i C1–N3–N4 i povećanja vrednosti N1–C1–N2 ugla. Osim toga, svi koordinacioni uglovi u ovom kompleksu značajnije odstupaju od teorijskih vrednosti, kako je zbog izvesne rigidnosti sistema i očekivano.

Izolovanje monokristala ovih kompleksa bilo je otežano redukcionom sposobnošću aminogvanidina, pa time redukcijom Pt(II) do elementarnog stanja.

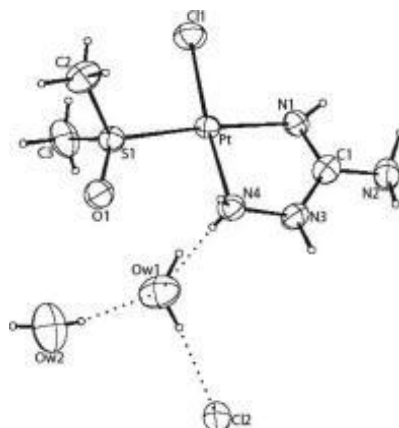


Slika 4.2. Strukture kompleksa  $trans\text{-[Pt(AGH)}_2\text{Cl}_2\text{]Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (a) i kompleksnog katjona  $trans\text{-[Pt(AG)}_2\text{]}^{2+}$  (b) i odabrane dužine veza, [Å] i uglovi, [°] [34]:

**a:** Pt–N4 2,064(7); C1–N1 1,295(13); C1–N2 1,283(13); C1–N3 1,350(13); N4–N3 1,389(11); Cl1–Pt–N4 90,8(2); Cl1–Pt–N4i 89,2(2); N1–C1–N2 121,9(10); N1–C1–N3 121,6(9); N2–C1–N3 116,4(10); C1–N3–N4 121,6(8).

**b:** Pt–N1 1,996(6); Pt–N4 2,031(6); C1–N1 1,305(10); C1–N2 1,331(10); C1–N3 1,348(10); N4–N3 1,434(9); N1–Pt–N4 80,0(2); N1–C1–N2 125,8(8); N1–C1–N3 117,0(6); C1–N3–N4 116,6(5); N2–C1–N3 116,8(7).

U reakciji  $\text{K[PtCl}_3\text{(DMSO)]}$  sa aminogvanidin-hidrohloridom dobijeni su monokristali kompleksa formule  $[\text{PtCl(AG)(DMSO)]Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (slika 4.3) [34].

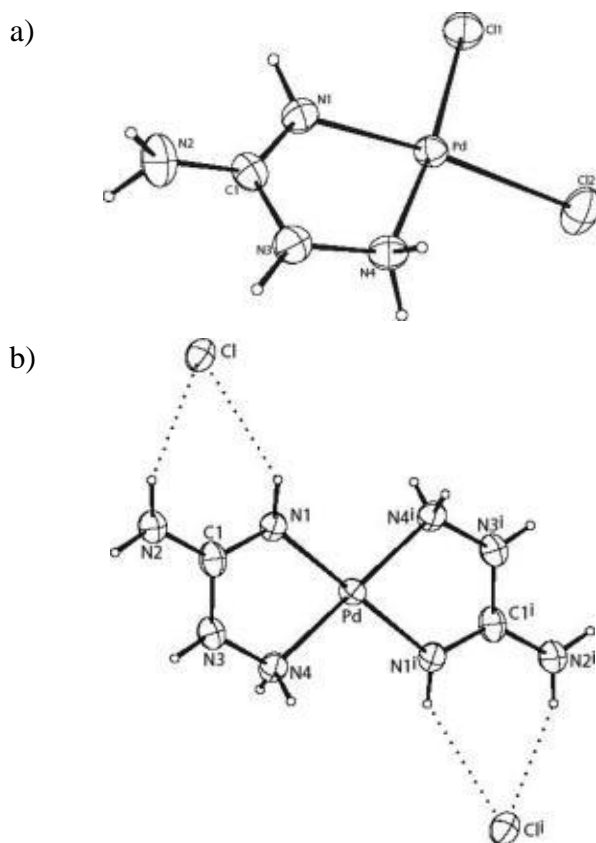


Slika 4.3. Struktura kompleksa  $[PtCl(AG)(DMSO)]Cl \cdot 2H_2O$  i odabrane dužine veza, [Å] i uglovi, [°] [34]:

Pt–Cl1 2,298(1); Pt–S1 2,208(1); Pt–N1 1,990(4); Pt–N4 2,034(4);  
 C1–N1 1,312(6); C1–N2 1,340(6); C1–N3 1,338(7); N3–N4  
 1,443(6); N1–Pt–N4 80,6(2); N1–C1–N2 124,5(5); N1–C1–N3  
 117,4(4); N2–C1–N3 118,0(5); C1–N3–N4 117,0(4); Cl1–Pt–N1  
 93,9(1); Cl1–Pt–S1 92,81(6); S1–Pt–N4 92,8(1).

Pt(II) je smeštena u kvadratno-planarno okruženje NN koordinovanog aminogvanidina, monodentatno koordinovanog molekula DMSO i jednog hlorido-liganda. Strukturni parametri ovog kompleksa odgovaraju prethodno opisanom bis(ligand) kompleksu sa bidentno koordinovanim molekulom aminogvanidina.

Za razliku od Pt(II) sa Pd(II) su dobijeni mono- i bis(ligand) kompleksi (slika 4.4) u kojima se aminogvanidin ponaša kao bidentat, bez problema izazvanih redukcijom Pd(II) do elementarnog stanja. Uzrok različitog ponašanja može biti negativniji redoks potencijal  $Pt^0/Pt^{II}$  u odnosu na  $Pd^0/Pd^{II}$  i do  $10^3$  puta brža reakcija supstitucije u slučaju Pd(II). Geometrijski parametri ovih kvadratno-planarnih kompleksa u saglasnosti su sa prethodno opisanim kompleksima platine [34].



Slika 4.4. Struktura kompleksa  $[\text{Pd}(\text{AG})\text{Cl}_2]$  (a) i  $[\text{Pd}(\text{AG})_2]\text{Cl}_2$  (b) i odabrane dužine veza, [Å] i uglovi, [°] [34]:

**a:** Pd–Cl1 2,303(2); Pd–Cl2 2,322(2); Pd–N1 1,968(6); Pd–N4 2,019(5); C1–N1 1,307(8); C1–N2 1,339(9); C1–N3 1,347(9); N3–N4 1,407(8); Cl1–Pd–Cl2 93,86(6); Cl1–Pd–N1 92,7(2); Cl2–Pd–N4 92,5(2); N1–Pd–N4 81,0(2); N1–C1–N2 123,7(7); N1–C1–N3 117,9(6); N3–C1–N2 118,3(6); C1–N3–N4 116,5(6).

**b:** Pd–N1 1,977(7); Pd–N4 2,029(7); C1–N1 1,303(11); C1–N2 1,341(12); C1–N3 1,358(11); N3–N4 1,401(9); N1–Pd–N4 80,6(3); Pd–N1–C1 115,2(6); N1–C1–N3 117,2(8); N2–C1–N3 116,8(9); N1–C1–N2 125,9(9); C1–N3–N4 116,9(7).

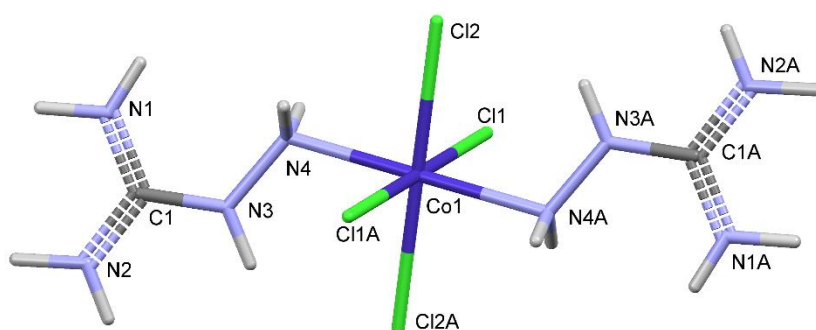
Kristalografski podaci za opisane komplekse Pt(II) i Pd(II) sa mono- ili bidentatno koordinovanim aminogvanidinom prikazane su u tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Kristalografski podaci kompleksa: [Pt(AGH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O (a), [Pt(AG)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (b), [PtCl(AG)(DMSO)]Cl·2H<sub>2</sub>O (c), [Pd(AG)Cl<sub>2</sub>] (d) i [Pd(AG)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (e) [34]

Parametar	a	b	c	d	e
Bruto formula	C <sub>2</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2,5</sub> Pt	C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> Pt	C <sub>3</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PtS	CH <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Pd	C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Pd
Mr	532,2	467,3	454,3	251,4	325,5
Temperatura, K	292	293	292	292	292
Kristalni sistem	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>I2/a</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> , Å	7,316(1)	14,154(3)	8,520(4)	5,866(1)	5,991(2)
<i>b</i> , Å	24,659(1)	12,633(2)	8,950(6)	11,644(2)	10,939(3)
<i>c</i> , Å	8,494(1)	6,664(1)	16,586(8)	9,401(2)	7,786(2)
<i>β</i> , °	96,87(1)	100,40(1)	90,45(1)	90,45(2)	102,24(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1521,3(6)	1172,0(4)	1265(1)	642,0(2)	498,7(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4	2
<i>D<sub>c</sub></i> , g cm <sup>-3</sup>	2,33	2,65	2,39	2,60	2,17
<i>R<sub>I</sub></i>	0,037	0,0313	0,030	0,030	0,043



Sinteza i struktura kompleksa Co(II) formule  $[\text{Co}(\text{AG})_2\text{Cl}_4]$ , u kojem je aminogvanidin koordinovan monodentatno u monokatjonskoj formi (slika 4.5) opisane su u radu [35]. Oktaedarsko okruženje centralnog jona, pored donorskih atoma azota dva aminogvanidinium jona, čine još četiri hlorido-liganda. Donorski atomi aminogvanidinium jona su na kraćem rastojanju od jona metala, dok su hlorido-ligandi, kako oni u aksijalnim, tako i oni u ekvatorijalnim položajima, nešto udaljeniji.



Slika 4.5. Molekulska struktura  $[\text{Co}(\text{AG})_2\text{Cl}_4]$  i odabrane dužine veza, [Å] i uglovi, [°] [35]:

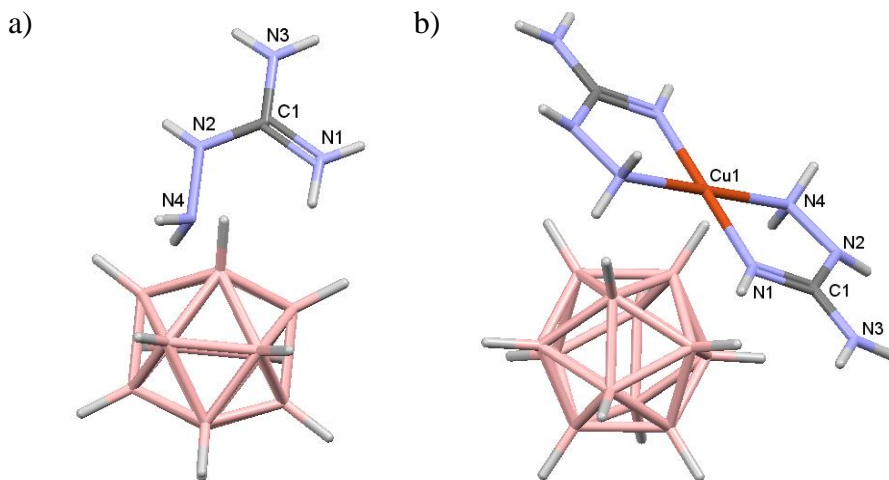
Co1–N4 2,173; N4–N3 1,415(2); N3–C1 1,336(2); C1–N1 1,311(3); C1–N2 1,331(2); Co1–Cl1 2,4647; Co1–Cl2 2,454; N2–C1–N1 120,0(2); N1–C1–N3 120,7(2); C1–N3–N4 122,5(2); N3–C1–N2 119,2(2).

Rendgenska strukturalna analiza ovog kompleksa kobalta(II) pokazala je da ovo jedinjenje kristališe u triklinskom kristalnom sistemu sa po jednim molekulom u jediničnoj ćeliji (tabela 4.3).

Tabela 4.3. Kristalografski podaci kompleksa [Co(AG)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] [35]

Parametar	[Co(AG) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]
Bruto formula	C <sub>2</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Co
Mr	350,7
Temperatura, K	295
Kristalni sistem	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$
$a$ , Å	5,742(1)
$b$ , Å	7,407(1)
$c$ , Å	8,031(1)
$\alpha$ , °	69,22(1)
$\beta$ , °	72,87(1)
$\gamma$ , °	91,55(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	301,855
$Z$	1
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,93
$R_I$	0,018

U radu [36] opisane su sinteza i strukture (HAG)<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> soli i kompleksa [(Cu,H<sub>2</sub>)AG<sub>2</sub>]B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> (slika 4.6).



Slika 4.6. Molekulska struktura  $(\text{HAG})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  (a) i  $[(\text{Cu},\text{H}_2)\text{AG}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  (b) [36]

**a:** N4–N2 1,4101(9); N2–C1 1,337(1); C1–N3 1,3284(9) C1–N1 1,317(1); N4–N2–C1 118,65(6); N2–C1–N3 118,85(7); N1–C1–N3 120,86(7); N1–C1–N2 120,27(7).

**b:** Cu1–N4 2,026; Cu1–N1 1,970; N1–C1 1,303(2); C1–N2 1,358(2); N2–N4 1,415(1); C1–N3 1,334(2); N4–N2–C1 115,9(1); N2–C1–N3 117,2(1); N3–C1–N1 124,2(1); N1–C1–N2 118,5(1).

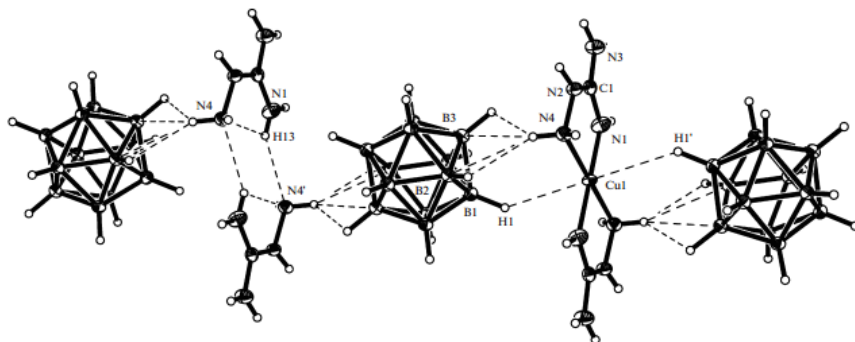
U tabeli 4.4 prikazani su kristalografski podaci za ova dva jedinjenja. U kompleksu su dva  $\text{H}^+$  jona parcijalno zamenjena  $\text{Cu}^{2+}$  jonom dajući kombinaciju  $[\text{CuAG}_2]^{2+}$  i  $(\text{HAG})_2^{2+}$  jona, kao što je prikazano na slici 4.7. Katjoni i poliedarski anjon su centrosimetrični. Kvadratno-planarno okruženje Cu(II) realizovano je koordinacijom četiri atoma azota dva molekula aminogvanidina, te formiranjem petočlanih helatnih prstenova. Treba naglasiti da je poređenjem geometrijskih parametara u ove dve strukture ustanovljeno da usled koordinacije dolazi do izduženja C1–N2 i C1–N3 veza, kao i

smanjenja vrednosti N1–C1–N2, N2–C1–N3 i C1–N2–N4, odnosno povećanja vrednosti N1–C1–N3 ugla.

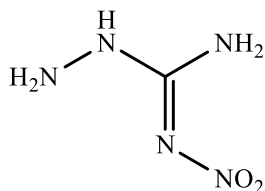
Tabela 4.4. Kristalografski podaci za (HAG)<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> i [(Cu,H<sub>2</sub>)AG<sub>2</sub>]B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> [36]

Parametar	(HAG) <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	[(Cu,H <sub>2</sub> )AG <sub>2</sub> ]B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
Bruto formula	C <sub>2</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> B <sub>12</sub>	0,61(C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> Cu)
Mr	292,0	0,78(CH <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )H <sub>12</sub> B <sub>12</sub> *
Temperatura, K	160	/
Kristalni sistem	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	7,284(0)	7,251(0)
<i>b</i> , Å	7,481(0)	7,447(0)
<i>c</i> , Å	8,008(0)	7,968(0)
$\alpha$ , °	96,62(0)	97,16(0)
$\beta$ , °	110,24(0)	109,68(0)
$\gamma$ , °	93,63(0)	93,31(0)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	404,2	399,64
<i>Z</i>	1	1
<i>D<sub>c</sub></i> , g cm <sup>-3</sup>	1,20	1,37
<i>R<sub>I</sub></i>	0,034	0,031

\* Okupacioni broj za Cu je 0,612. Autori smatraju da je u strukturi došlo do parcijalne zamene atoma Cu atomima H.

Slika 4.7. Fragment kristalne strukture  $[(\text{Cu},\text{H}_2)\text{AG}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  [36]

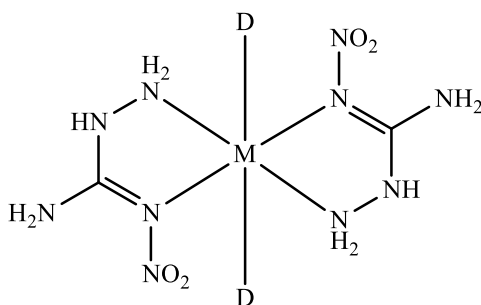
Nasuprot nesupstituisanom aminogvanidinu, kompleksi metala sa njegovim supstituisanim analogima daleko su brojniji. Pretragom Kembričke baze kristalografskih podataka [2] nađena su 22 ovakva kompleksa sa četiri različita liganda. Među njima najbrojniji su kompleksi sa 1-amino-2-nitrogvanidinom (slika 4.8)



Slika 4.8. Strukturna formula 1-amino-2-nitrogvanidina [2]

Sa ovim ligandom dobijeno je i strukturno okarakterisano osam bis(ligand) kompleksa opšte formule  $[\text{M}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ , gde je  $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ , a  $\text{X}$  je anjon koji sadrži više atoma kiseonika, tj. nitratni, perhloratni ili dinitramidni jon [37-39]. Takođe, sintetisana su i četiri analogna kompleksa sa hloridnim jonima kao

koligandima [39]. U navedenim kompleksima 1-amino-2-nitrogvanidin koordinovan je bidentatno, i to preko hidrazinskog atoma azota N4 i atoma azota N1, na kojem se nalazi supstituent. Jon metala je u svim ovim kompleksima smešten u oktaedarsko okruženje sa četiri donorska atoma azota helatnog liganda u ekvatorijalnoj ravni i donorskim atomima sekundarnih liganada u aksijalnim položajima (slika 4.9).



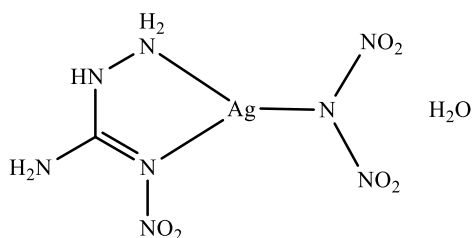
D = H<sub>2</sub>O, Cl

M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

Slika 4.9. Strukturna formula bis(ligand) kompleksa sa 1-amino-2-nitrogvanidinom [37-39]

Treba pomenuti i komplekse Cu(II) u kojima je pored koordinacije dva molekula helatnog liganda uočena i monodentatna koordinacija dva nitratna, odnosno dva perhloratna jona [39].

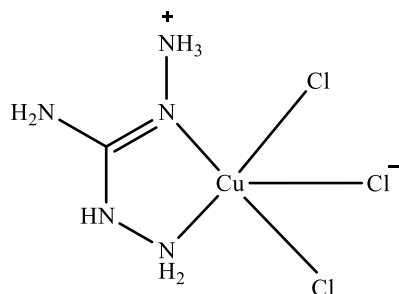
Na kraju, osim sa navedenim metalima, sa opisanim derivatom aminogvanidina izolovani su i bis(ligand) kompleksi Ag(I), opšte formule [Ag(L)<sub>2</sub>]X, gde je X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ili ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, kao i jedan mono(ligand) kompleks, čija je struktura prikazana na slici 4.10 [39].



Slika 4.10. Strukturna formula mono(ligand) kompleksa Ag(I) sa 1-amino-2-nitrogvanidinom [39]

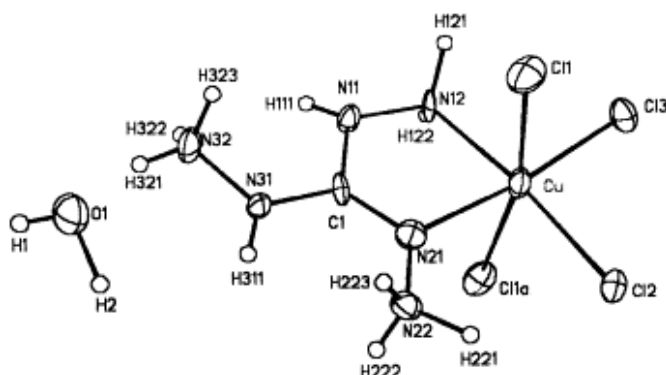
Kako većina ovih kompleksa sadrži perhloratne, nitratne i dinitramidne jone, ispitivana je njihova upotreba kao primarnih eksploziva [40].

Treba istaći da postoji veoma malo podataka o koordinacionoj hemiji diaminogvanidina i triaminogvanidina. U radu [40] opisani su mono- i bis(ligand) kompleksi Cu(II) sa diaminogvanidinom, DAG, pretpostavljenih formula  $\text{Cu}(\text{DAG})(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{DAG})_2(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Cu}(\text{DAG})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ . Autori naglašavaju da je u prva dva kompleksa došlo do koordinacije molekula DAG, dok je u trećem moguća koordinacija neutralnog molekula, ali i diaminogvanidinijum katjona. Ova pretpostavka je dobila potvrdu nešto kasnije, kada je u kompleksu  $[\text{Cu}(\text{DAGH})\text{Cl}_3]$  [41] rendgenskom strukturnom analizom nesumnjivo dokazana mogućnost koordinacije ovog katjona (slika 4.11).



Slika 4.11. Strukturna formula [Cu(DAGH)Cl<sub>3</sub>] [41]

Reakcijom bakar(II)-nitrata sa triaminogvanidinom, TAG, u jako kiseloj sredini (pH  $\approx$  1) [40] dobijen je kompleks sastava Cu(TAG)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, u kojem je pretpostavljena koordinacija trinitroaminogvanidina u neutralnoj formi. U radu [42] data je sinteza nestabilnih kompleksa Ni(II) sa monoanjonima ovih liganada, dok su reakcijom bakar(II)-hlorida i ovog liganda u jako kiseloj sredini izolovani monokristali kompleksa [Cu(TAGH<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O, u kojem je ligand koordinovan kao dikatjon (slika 4.12).



Slika 4.12. Struktura kompleksa [Cu(TAGH<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O [42]



Kako se sa slike 4.12. vidi, zbog pogodnog položaja hlorido-liganda Cl1 može se reći da je u ovom kompleksu Cu(II) smešten u deformisanom oktaedarskom okruženju.

## Literatura

1. P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **214** (2001) 91.
2. Kembrička baza strukturnih podataka, v. 5.37 update Maj 2016.
3. M. Serrano-Ruiz, A. Romerosa, F. Garcia-Maroto, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 4251.
4. E. B. Miminoshvili, K. E. Miminoshvili, L. A. Beridze, S. R. Zazashvili, *J. Struct. Chem.* **47** (2006) 791.
5. A. V. Gerasimenko, I. P. Kondratyuk, R. L. Davidovich, M. A. Medkov, B. V. Bukvetskii, *Coord. Chem.* **12** (1986) 710.
6. H.-K. Fun, S. S. S. Raj, I. Abdul Razak, A. B. Ilyukhin, R. L. Davidovich, J.-W. Huang, S.-Z. Hu, S. W. Ng, *Acta Crystallogr.* **C55** (1999) 905.
7. B. V. Bukvetskii, A. V. Gerasimenko, R. L. Davidovich, *Coord. Chem.* **18** (1992) 576.
8. R. Ruloff, T. Gelbrich, E. Hoyer, J. Sieler, L. Beyer, Z. *Naturforsch.* **B53** (1998) 955.
9. A. E. Shvelashvili, E. V. Miminoshvili, V. K. Bel'sky, T. O. Vardosanidze, M. G. Tavberidze, *Russ. J. Inorg. Chem.* **44** (1999) 241.
10. A. B. Ilyukhin, R. L. Davidovich, V. B. Logvinova, H.-K. Fun, S. S. S. Raj, I. A. Razak, S.-Z. Hu, S. W. Ng, *Main Group Met. Chem.* **22** (1999) 275.
11. R. L. Davidovich, D. Yu. Popov, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **49** (2004) 72.
12. R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **48** (2003) 62.

13. B. V. Bukvetskii, A. V. Gerasimenko, R. L. Davidovich, *Coord.Chem.* **16** (1990) 1479.
14. C. R. Ross II, M. R. Bauer, R. M. Nielson, S. C. Abrahams *Acta Crystallogr.* **C60** (2004) m24.
15. C. R. Ross II, B. L. Paulsen, R. M. Nielson, S. C. Abrahams *Acta Crystallogr.* **B54** (1998) 417.
16. G. V. Romanenko, Z. A. Savel'eva, N. V. Podberezskaya, V. I. Alekseev, S. V. Larionov, *J. Struct. Chem.* **35** (1994) 48.
17. F. Li, Y. Bi, W. Zhao, T. Zhang, Z. Zhou, L. Yang, *Inorg. Chem.* **54** (2015) 2050.
18. M. Bujak, P. Osadczuk, J. Zaleski, *Acta Crystallogr.* **C57** (2001) 388.
19. Z. A. Savel'eva, G. V. Romanenko, N. V. Podberezskaya, S. V. Larionov, *Polyhedron* **15** (1996) 3581.
20. W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, T. M. Nenoff, *Int. J. Inorg. Mat.* **3** (2001) 1033.
21. E. Haussuhl, S. Haussuhl, E. Tillmanns, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **217** (2002) 531.
22. I. V. Medrish, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, M. Yu. Antipin, L. B. Serezhkina, V. N. Serezhkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **50** (2005) 412.
23. R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, J.-X. Zou, *Russ. J. Inorg. Chem.* **46** (2001) 1305.
24. B. Tinant, N. Bodart, H. Wullens, M. Devillers, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **217** (2002) 112.
25. R. L. Davidovich, V. B. Logvinova, V. V. Tkachev, L. O. Atovmyan, *Coord. Chem.* **21** (1995) 819.

26. R. Selvakumar, S. J. Geib, T. Premkumar, S. Vairam, S. Govindarajan, *New J. Chem.* **40** (2016) 257.
27. Y. Feng, Y. Bi, W. Zhao, T. Zhang, *J. Mater. Chem. A* 2016.
28. J. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.* **270** (1892) 1.
29. E. Lieber, G. B. L. Smith, *Chem. Rev.* **25** (1939) 213.
30. V. V. Boldyrev, R. K. Tukhtaev, A. I. Gavrilov, S. V. Larinov, Z. A. Savel'eva, L. G. Lavrenova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **43** (1998) 302.
31. S. Smith, *J. Chem. Soc.* (1937) 1354.
32. S. V. Zubkov, I. I. Seifullina, S. V. Fel'dman, *Russ. J. Coord. Chem.* **22** (1996) 181.
33. T. A. Vetera, V. N. Shafranskii, *Russ. J. Gen. Chem.* **49** (1979) 428.
34. D. J. Aitken, A. Albinati, A. Gautier, H.-P. Husson, G. Morgant, D. Nguyen-Huy, J. Kozelka, P. Lemoine, S. Ongeri, S. Rizzato, B. Viossat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **21** (2007) 3327.
35. A. E. Shvelashvili, E. B. Miminoshvili, V. K. Bel'sky, T. O. Vardosanidze, *Russ. J. Inorg. Chem.* **43** (1998) 255.
36. I. N. Polyakova, E. A. Malinina, V. V. Drozdova, N. T. Kuznetsov, *Crystallogr. Rep.* **54** (2009) 878.
37. G. V. Romanenko, L. A. Sheludyakova, L. I. Vasil'eva, N. V. Podberezskaya, V. L. Varand, *J. Struct. Chem.* **28** (1987) 78.
38. G. V. Romanenko, N. V. Podberezskaya, *J. Struct. Chem.* **33** (1992) 141.
39. N. Fisher, M. Joas, T. M. Klapotke, J. Stierstorfer, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 13791.

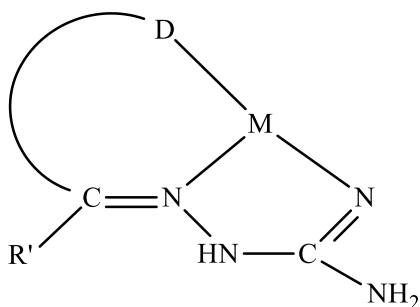
40. Z. A. Savel'eva, S. V. Larionov, V. N. Ikorskii, *Izvestiya SO RAN SSSR, Ser. Khim. Nauk.* **2** (1982) 89.
41. Z. A. Savel'eva, S. V. Larionov, G. V. Romanenko, N. V. Podberezskaya, O. V. Shishkin, Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **36** (1995) 936.
42. K. A. Jensen, B. Nygaard, *Acta Chem. Scand.* **3** (1949) 481.



## 5. Koordinaciona hemija Šifovih baza aminogvanidina

### 5.1. Kompleksi metala sa tridentatnim Šifovim bazama aminogvanidina

Tridentatne Šifove baze aminogvanidina predstavljaju kondenzacione proizvode aminogvanidina sa bifunkcionalnim karbonilnim jedinjenjima koji u sterno pogodnom položaju imaju elektron-donorski atom, D (slika 5.1). Ulogu ovog donorskog atoma najčešće imaju atomi kiseonika i azota.

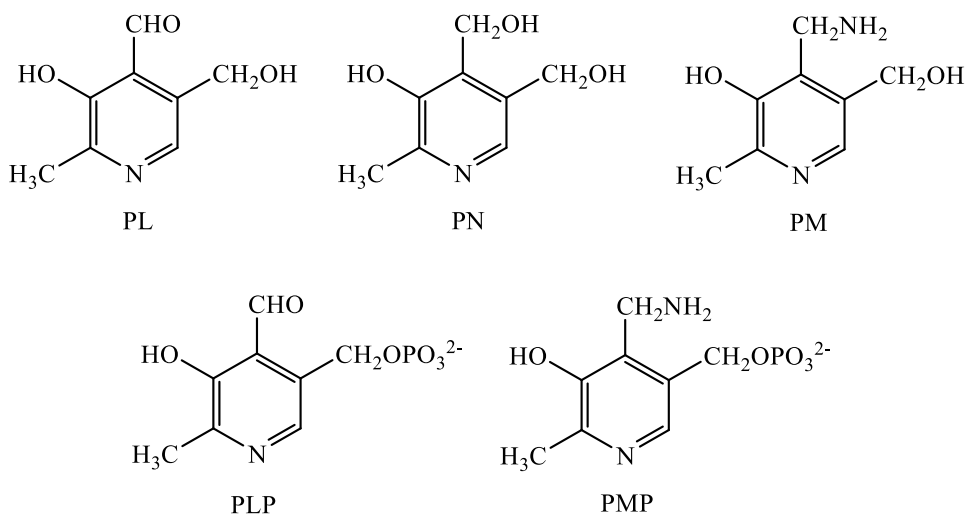


Slika 5.1. Tridentatna koordinacija Šifovih baza aminogvanidina

Na ovaj način formiraju se dva helatna prstena; jedan petočlani (aminogvanidinski) i drugi koji je najčešće šestočlani. Petočlani prsten nastaje koordinacijom azometinskog i atoma azota amino/imino grupe aminogvanidinskog fragmenta, dok drugi metalocikl nastaje dodatnom koordinacijom trećeg donorskog atoma.

### 5.1.1. Kompleksi metala sa piridoksiliden-aminogvanidinom

Piridoksiliden-aminogvanidin, PLAG, je Šifova baza aminogvanidina sa kojom je do danas sintetisan najveći broj kompleksnih jedinjenja (*vide infra*). Poznat je veliki broj Šifovih baza piridoksala i sa drugim aminima, među kojima ćemo ovde istaći značajnu podklasu derivata piridoksala kao što su semi-, tiosemi- i izotiosemikarbazoni sa kojima je poznat veći broj kompleksa [1-9], zatim Žirar-T hidrazon piridoksala [10-13] i druge. Ovo nije iznenađujuće s obzirom na činjenicu da piridoksal, PL,\* pripada grupi vitamina B6 koju čine piridoksin, PN i piridoksamin, PM. Ova tri oblika u jetri prelaze u fosfatne forme: piridoksalfosfat, PLP i piridoksaminfosfat, PMP (slika 5.2).



Slika 5.2. Strukturne formule vitamina B<sub>6</sub>

\* Piridoksal, 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilpiridin-4-karbaldehid.

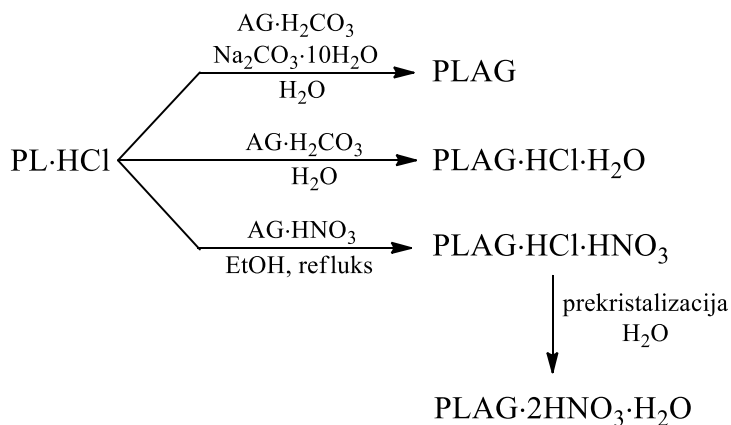


Vitamin B6 je jedinstven u grupi vitamina B jer je uključen u metabolizam sva tri primarna makronutrijenta (proteina, ugljenih hidrata i lipida) [14]. Interesovanje za kompleksirajuće sposobnosti jedinjenja iz grupe vitamina B6, a među njima i piridoksala, poraslo je nakon što je ustanovljeno da se zagrevanjem vodenog rastvora piridoksala sa pojedinim amino-kiselinama može dobiti piridoksamin [15], 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 piridoksala pokazuju i značajnu biološku aktivnost, pa ne čudi što su postale predmet proučavanja ne samo koordinacionih hemičara, već i farmakologa [1,16].

#### 5.1.1.1. Sinteze i strukture liganada

Kao što je rečeno, Šifova baza aminogvanidina i piridoksala zauzima posebno mesto, ne samo među koordinacionim hemičarima zahvaljujući dobrim kompleksirajućim svojstvima, već i među istraživačima drugih profila. Prvi put piridoksiliden-aminogvanidin sintetizovan je 1998. godine od strane Taguchi i sar. i to reakcijom vodenih rastvora  $AG \cdot H_2CO_3$  i  $PL \cdot HCl$  u prisustvu  $NaHCO_3$  uz naknadnu prekrizalizaciju iz smeše  $CH_3OH-CH_2Cl_2$  [17]. Nekoliko godina kasnije neutralna forma PLAG dobijena je i na jednostavniji način [18], tj. reakcijom ekvimolarnih količina  $AG \cdot H_2CO_3$  i  $PL \cdot HCl$  u prisustvu  $Na_2CO_3$  (šema 5.1). Malom izmenom reakcionih uslova

izolovane su i ostale, protonovane forme ovog liganda čije sinteze se mogu predstaviti pomenutom šemom.



Šema 5.1. Sinteza piridoksiliden-aminogvanidina različitog stepena protonacije

Danas je poznato više formi ovog liganda čiji sastav je dat u tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Pregled poznatih formi liganda i odabrana fizička svojstva

Formula liganda	Tt (°C)	$\lambda_M$ (Scm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Lit.
PLAG	152	4 <sup>b</sup>	17, 18
PLAG·HCl·H <sub>2</sub> O	248	126 <sup>a</sup>	19
PLAG·HCl·HNO <sub>3</sub>	229	236 <sup>a</sup> 141 <sup>b</sup> 65 <sup>c</sup>	20
PLAG·2HNO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	202	285 <sup>a</sup>	21
PLAG·HNO <sub>3</sub>	>250	96 <sup>a</sup>	21

<sup>a</sup>H<sub>2</sub>O, <sup>b</sup>MeOH, <sup>c</sup>DMF

Žuti mikrokristali monoprotinovane forme liganda,  $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , nastaju reakcijom ekvimolarnih količina  $\text{AG}\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$  i  $\text{PL}\cdot\text{HCl}$  u odsustvu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Sastav ovog liganda određen je na osnovu podataka elementalne analize i IR spektara [19]. Takođe žuti, mikrokristali diprotinovane forme liganda,  $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HNO}_3$  nastaju refluktovanjem smeše  $\text{AG}\cdot\text{HNO}_3$  i  $\text{PL}\cdot\text{HCl}$  u  $\text{EtOH}$  [20], a njihovom prekrizacijom iz vode nastaju žuti monokristali  $\text{PLAG}\cdot 2\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  čiji sastav je potvrđen rendgenskom strukturnom analizom (*vide infra*) [21].

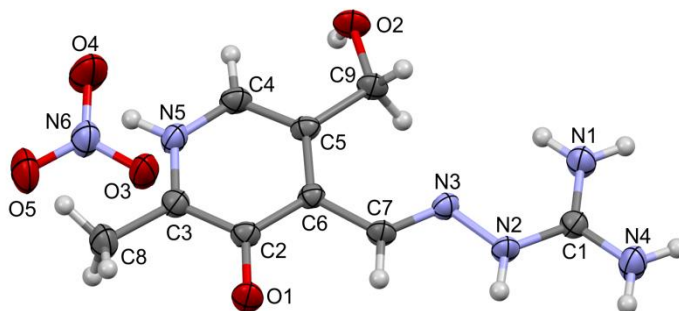
Pored navedenih, sasvim neočekivano, prilikom pokušaja sinteze kompleksa Ni(II) sa  $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HNO}_3$  dobijena je i peta forma liganda  $\text{PLAG}\cdot\text{HNO}_3$  i to u vidu mrkih monokristala čiji sastav je potvrđen rendgenskom strukturnom analizom (*vide infra*) [21].

Zajedničko za ove ligande je da su čvrste supstance stabilne na vazduhu i povišenim temperaturama (tabela 5.1). Kako se iz tabele vidi, molarna provodljivost  $\text{PLAG}$  u  $\text{MeOH}$  odgovara njegovoj neelektrolitnoj prirodi, dok provodljivost  $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  u  $\text{H}_2\text{O}$  ima vrednost karakterističnu za elektrolite tipa 1:1 [22]. Provodljivost liganda  $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HNO}_3$  u  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{MeOH}$  odgovara tipu elektrolita 2:1, dok je u  $\text{DMF}$ -u nešto niža vrednost posledica slabije pokretljivosti voluminoznog katjona. Ligandi  $\text{PLAG}\cdot 2\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{PLAG}\cdot\text{HNO}_3$  imaju vrednosti molarne provodljivosti karakteristične za elektrolite tipa 2:1, odnosno 1:1, što je u skladu sa njihovim formulama [22].

Na ovom mestu treba izdvojiti i određene trake u IR spektrima ovih jedinjenja. Tako, trake jakog intenziteta, prisutne u oblasti  $1700\text{-}1675\text{ cm}^{-1}$ , mogu se pripisati  $\nu(\text{C}=\text{N})$  vibracijama azometinske



Asimetričnu jedinicu liganda PLAG·HNO<sub>3</sub> (slika 5.4) čini katjon sa protonovanim aminogvanidinskim ostatkom i nitratni jon.



Slika 5.4. Molekulska struktura PLAG·HNO<sub>3</sub> [21]

U ovoj strukturi u katjonu liganda došlo je do migracije atoma vodonika sa atoma kiseonika O1 na piridinski atom azota, N5, piridoksalnog fragmenta, te na taj način i formiranja zwitter-jonske forme piridoksalnog ostatka. Protonaciju piridinskog atoma azota u obe ove strukture potvrđuje i ugao koji atom azota gradi sa susednim C-atomima i koji je veći od 120° (123,8° i 124,5° respektivno) (tabela 5.2) [24].

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 5.2). Za razliku od ovih, dužina obe C7–N3 veze odgovara lokalizovanoj dvostrukoj vezi. Treba istaći da je u strukturi PLAG·HNO<sub>3</sub>, zbog deprotonacije atoma kiseonika fenolne grupe, došlo do značajnog skraćenja C2–O1 veze.

Tabela 5.2. Odabrani geometrijski parametri  $\text{PLAG}\cdot 2\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{PLAG}\cdot \text{HNO}_3$  [21]

Veza	Dužina, Å	
	$\text{PLAG}\cdot 2\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{PLAG}\cdot \text{HNO}_3$
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)

Zahvaljujući sistemu konjugovanih dvostrukih veza aminogvanidinski fragment u strukturama oba liganda je gotovo planaran, dok se značajna razlika uočava u slučaju orijentacije hidroksimetil-grupe, što može biti opisano vrednošću torzionog ugla  $\tau(\text{C6}-\text{C5}-\text{C9}-\text{O2})$  koje iznose  $174,9(2)^\circ$  i  $-69,8(2)^\circ$  u  $\text{PLAG}\cdot \text{HNO}_3$  i  $\text{PLAG}\cdot 2\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ , respektivno. Ovo značajno uvijanje oko C5–C9 veze u strukturi  $\text{PLAG}\cdot 2\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  može se objasniti učešćem atoma O2 u formiranju vodonične veze sa molekulom  $\text{H}_2\text{O}$ .

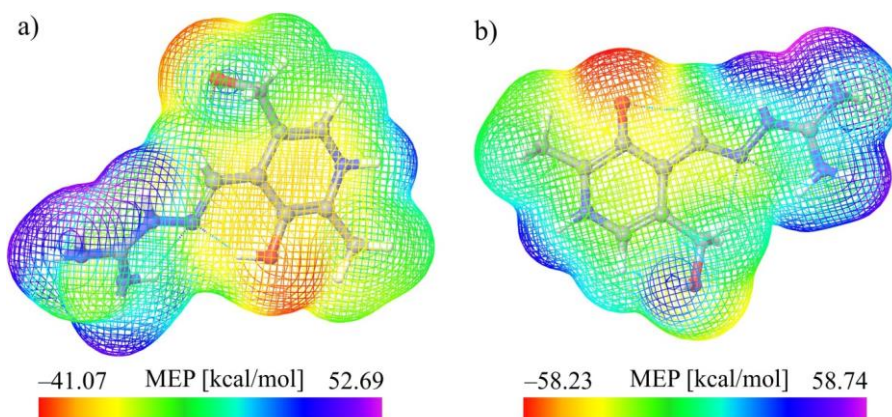
U tabeli 5.3 prikazani su kristalografski podaci ova dva liganda.

Tabela 5.3. Kristalografski podaci liganada  $\text{PLAG}\cdot 2\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{PLAG}\cdot \text{HNO}_3$  [21]

Parametar	$\text{PLAG}\cdot 2\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{PLAG}\cdot \text{HNO}_3$
Bruto formula	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}_9$	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_5$
Mr	367,29	286,26
Temperatura, K	294(2)	293(2)
Kristalni sistem	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$	$C 2/c$
$a$ , Å	14,1515(5)	26,316(5)
$b$ , Å	7,9105(2)	7,133(5)
$c$ , Å	13,8098(4)	13,170(5)
$\beta$ , °	93,441(3)	97,801(5)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1543,16(8)	2449(2)
$Z$	4	8
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,581	1,553
$R_1$	0,041	0,047

U cilju dobijanja podataka o reaktivnosti ovih jedinjenja urađeni su i proračuni na bazi teorije funkcionala gustine [25]. Površni molekulskog elektrostatickog potencijala, MEP, i prosečne lokalne energije jonizacije, ALIE, određene su da bi se locirali delovi molekula, koji su potencijalno skloni elektrofilnim ili nukleofilnim interakcijama. Poređenjem MEP površi strukturno okarakterisanih formi liganda uočava se značajna razlika u pogledu najviše i najniže vrednosti MEP. Naime, može se reći da su kod  $\text{PLAG}\cdot \text{HNO}_3$  elektrostaticke interakcije izraženije, s obzirom na to da je najniža vrednost MEP  $-58$  kcal/mol, što je znatno niža vrednost u odnosu na odgovarajuću kod liganda  $\text{PLAG}\cdot 2\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $-41$  kcal/mol). Osim toga, maksimalna MEP vrednost kod  $\text{PLAG}\cdot \text{HNO}_3$  viša je od iste kod

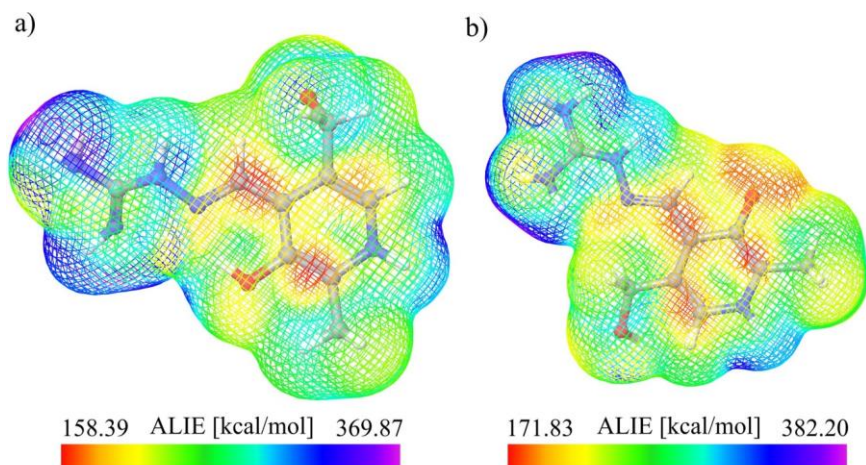
PLAG·2HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Negativne MEP vrednosti su kod obe forme liganda locirane u blizini atoma kiseonika O1. Dodatno, kod PLAG·2HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O negativne MEP vrednosti nalaze se i kod atoma kiseonika O9 (slika 5.5).



Slika 5.5. MEP površi u PLAG·2HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (a) i PLAG·HNO<sub>3</sub> (b) [25]

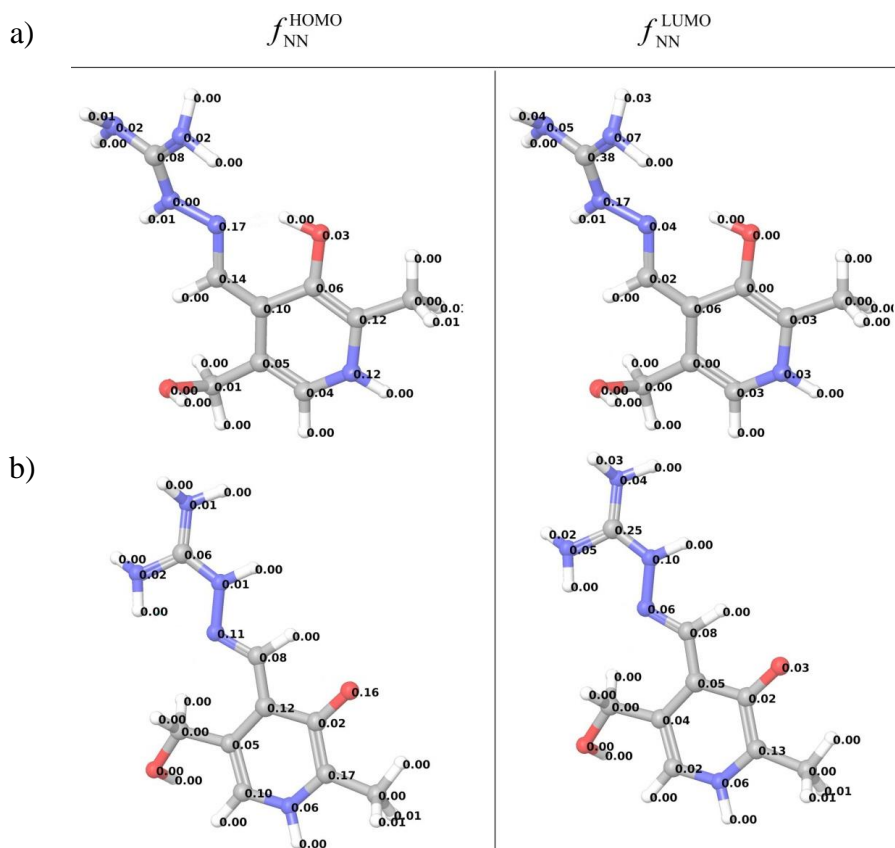
Bitne razlike uočavaju se i poređenjem ALIE površi ove dve forme liganda (slika 5.6). Pa tako, PLAG·2HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ima značajno niže ALIE vrednosti što ukazuje na veću sklonost ka elektrofilnom napadu.





Slika 5.6. ALIE površi u PLAG·2HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (a) i PLAG·HNO<sub>3</sub> (b) [25]

Radi dobijanja detaljnijih informacija o reaktivnosti izračunate su po dve Fukui funkcije za svaki atom u strukturi. Visoka pozitivna vrednost  $f_{\text{NN}}^{\text{HOMO}}$  indeksa ukazuje na težnju atoma da predaje elektrone, te na taj način u reakcijama ima ulogu nukleofila, dok je, nasuprot tome, visoka pozitivna vrednost  $f_{\text{NN}}^{\text{LUMO}}$  karakteristična za atome koji teže da prime elektrone (elektrofil). Ilustracija Fukui indeksa data je na slici 5.7.



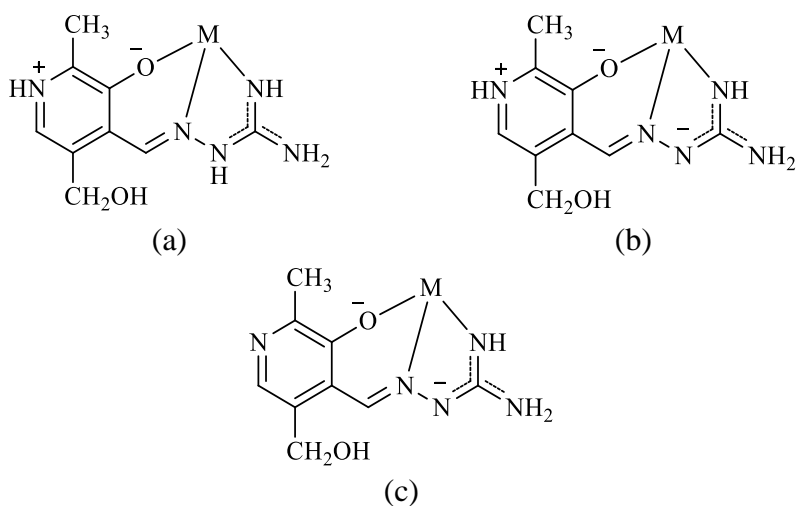
Slika 5.7. Fukui indeksi  $f_{NN}^{HOMO}$  i  $f_{NN}^{LUMO}$  za

a)  $PLAG \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$ , b)  $PLAG \cdot HNO_3$  [25]

Kako se sa slike vidi, u ovim strukturama atomi ugljenika aminogvanidinskog fragmenta mogu se ponašati kao elektrofilni, o čemu govori visoka vrednost  $f_{NN}^{LUMO}$  indeksa. Visoka vrednost  $f_{NN}^{HOMO}$  ukazuje na nukleofilnu prirodu hidrazinskog atoma azota u strukturi  $PLAG \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$ . Osim toga, u ovoj strukturi piridinski atom azota piridoksalnog ostatka u reakcijama može imati ulogu nukleofila.

## 5.1.1.2. Sinteze i strukture kompleksa

Tridentatna *ONN* Šifova baza, piridoksiliden-aminogvanidin može se koordinovati u neutralnoj, tj. zwitter-jonskoj (PLAG, a), monoanjonskoj (PLAG-H, b) ili dianjonskoj (PLAG-2H, c) formi, respektivno (šema 5.2). U svim slučajevima stvaraju se dva metalocikla, od kojih je jedan šestočlani (piridoksilidenski), a drugi petočlani (aminogvanidinski).



Šema 5.2. Načini koordinacije PLAG

Zwitter-jonska forma ovog liganda nastaje migracijom atoma vodonika sa fenolne OH-grupe na piridinski atom azota piridoksalnog ostatka. Deprotonacijom piridinskog ili hidrazinskog atoma azota nastaje monoanjon, a deprotonacijom oba pomenuta

atoma dianjon ovog helatnog liganda. Prema tome, redosled deprotonacije atoma azota ovog liganda je suprotan onom koji je nađen u kompleksu srodnog tiosemikarbazona piridokslala [1]. Pored navedenih formi poznato je i jedno jedinjenje u kojem je PLAG monoprotovan i kao takav ima ulogu kontra-jona (PLAGH<sup>+</sup>) (*vide infra*). Do sada poznato je 15 kompleksnih jedinjenja sa ovim ligandom, od kojih je čak 14 okarakterisano rendgenskom strukturnom analizom. U tabeli 5.4 dat je pregled poznatih koordinacionih jedinjenja sa PLAG.

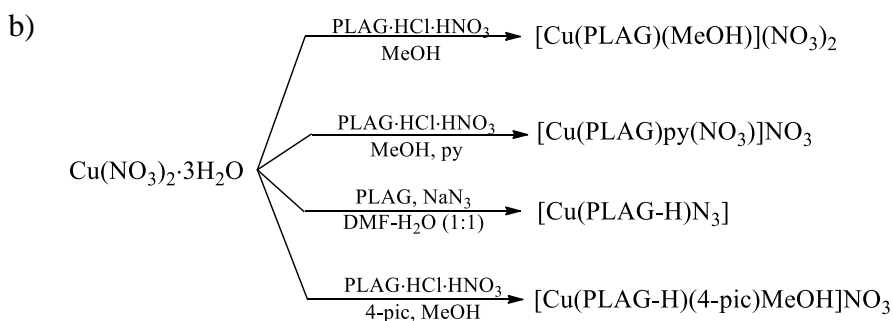
Tabela 5.4. Pregled kompleksa sa PLAG

Formula kompleksa	Koordinacioni poliedar	$\tau^*$	Lit.
[Cu(PLAG)Cl <sub>2</sub> ]	pseudokvadratna-piramida	0,12	19
[Cu(PLAG)(MeOH)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	kvadrat	0,08	26
[Cu(PLAG)py(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	kvadratna-piramida	0,08	20
[Cu(PLAG-H)N <sub>3</sub> ]	kvadrat	0,07	27
[Cu(PLAG)(phen)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	kvadratna-piramida	0,13	21
[Cu(PLAG)(NCS)(SCN)]	kvadratna-piramida	0,06	21
[Cu(PLAG-H)(4-pic)MeOH]NO <sub>3</sub>	kvadratna-piramida	0,08	21
[Fe(PLAG)Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]Cl	oktaedar	–	18
[Fe(PLAG) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	oktaedar	–	18

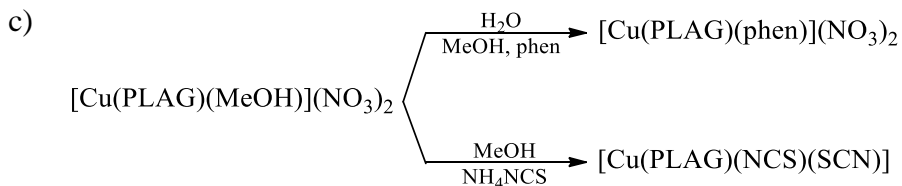
\*  $\tau_5 = (\alpha - \beta) / 60^\circ$ , gde su  $\alpha$  i  $\beta$  dva najveća L–M–L ugla,  $\alpha > \beta$  [A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349-1356];  $\tau_4 = (360^\circ - \alpha - \beta) / 141^\circ$ , gde su  $\alpha$  i  $\beta$  dva najveća L–M–L ugla [L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* (2007) 55.]

$[\text{Co}(\text{PLAG}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$	oktaedar	–	27
$[\text{Co}(\text{PLAG})(\text{PLAG}-\text{H})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	oktaedar	–	21
$\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	kvadratna-piramida	0,11	23
$\text{VO}_2(\text{PLAG}-\text{H})$	**	–	23
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	kvadratna-piramida	0,044	23
$(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$	tetraedar	–	28

Kao što se iz tabele vidi najbrojniji su kompleksi bakra(II). Sintaza kompleksa bakra(II) može se predstaviti šemom (šema 5.3) iz koje se vidi da je većina kompleksa dobijena u reakciji direktne sinteze soli metala i liganda (šema 5.3. a i b), a svega dva kompleksa supstitucijom sekundarnog liganda, tj. MeOH u polaznom kompleksu 1,10-fenantrolinom, odnosno  $\text{NCS}^-$  jonima (šema 5.3. c).

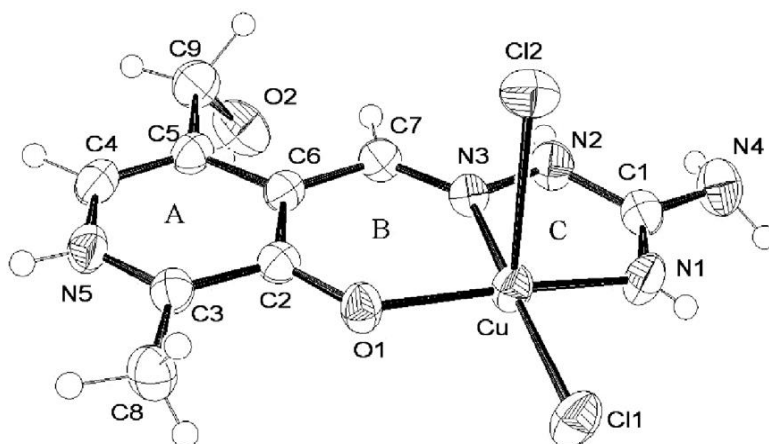


\*\* Nije struktarno okarakterisan



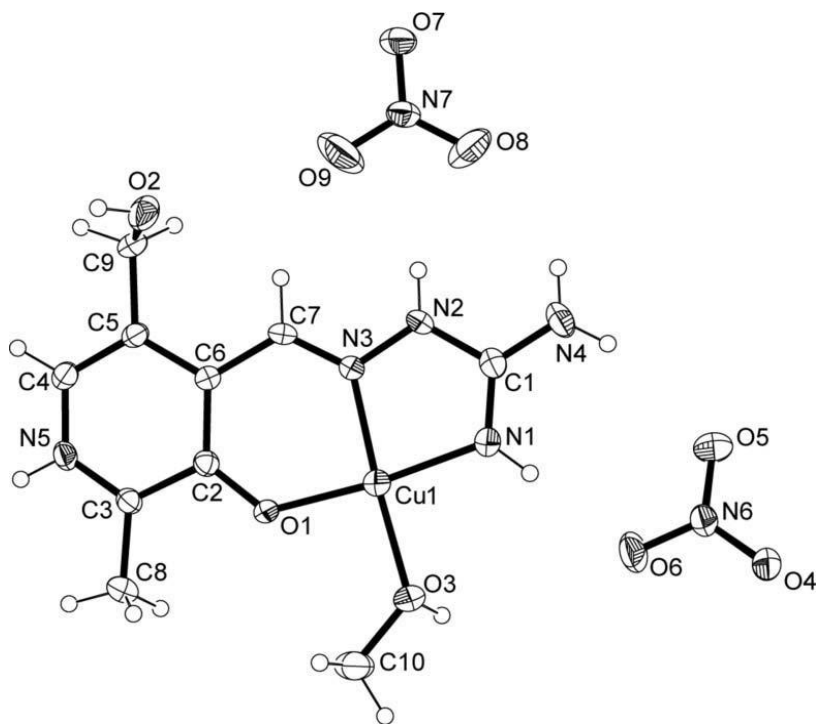
Šema 5.3. Sinteze kompleksa bakra(II) sa PLAG

Prvi sintetisan, a ujedno i prvi strukturno okarakterisan kompleks sa ovom Šifovom bazom je kompleks bakra(II) dobijen od strane Leovca i sar. [19]. Kompleks  $[\text{Cu(PLAG)Cl}_2]$  nastaje reakcijom toplih MeOH rastvora ekvimolarnih količina  $\text{CuCl}_2$  i  $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Dobijeni zeleni monokristali okarakterisani su elementalnom analizom, IR spektrima, te magnetnim i konduktometrijskim merenjima, kao i rendgenskom strukturnom analizom. Kako se sa slike 5.8 može uočiti asimetrična jedinica sadrži neutralni tridentatni *ONN* ligand i dva hlorido-liganda dajući pseudokvadratno-piramidalno (4+1) okruženje oko bakra(II). Kako autori navode znatno duža veza Cu-apikalni Cl2 od 2,722 Å, u odnosu na dužinu veze Cu-ekvatorijalni Cl1 (2,279 Å) određuje tzv. 4+1 geometriju.

Slika 5.8. Struktura  $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{Cl}_2]$  [19]

Piridoksalni fragment je koordinovan u zwitter-jonskoj formi što je potvrđeno protonacijom piridinskog atoma azota, tj. vrednošću ugla koji ovaj atom zaklapa sa susednim C-atomima i koji iznosi  $124,4^\circ$ .

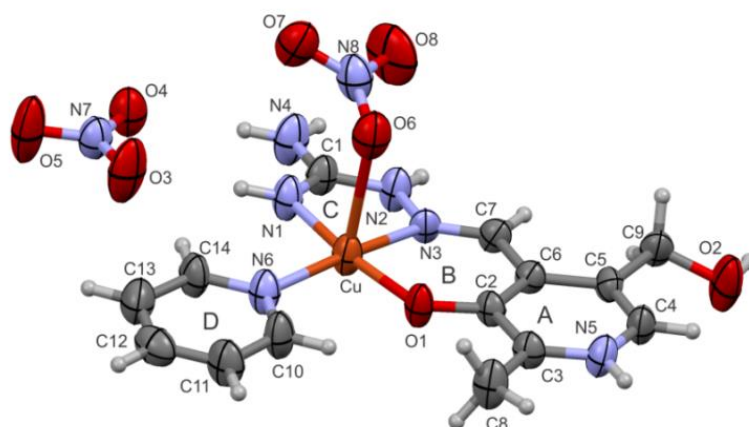
Kvadratno-planarni kompleks  $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_2]$  [26] dobijen je reakcijom toplih MeOH rastvora  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{PLAG}\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{HCl}$  u kojem četvrto koordinaciono mesto zauzima atom kiseonika iz MeOH (slika 5.9). Zahvaljujući sistemu konjugovanih dvostrukih veza šifova baza pokazuje visok stepen planarnosti.



Slika 5.9. Struktura kompleksa  $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)_2$  [26]

Ligand  $\text{PLAG} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HNO}_3$  u reakciji sa  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  u MeOH rastvoru i u prisustvu piridina (šema 5.3. b) daje zelene igličaste monokristale kompleksa  $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{py}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$  (slika 5.10) [20].

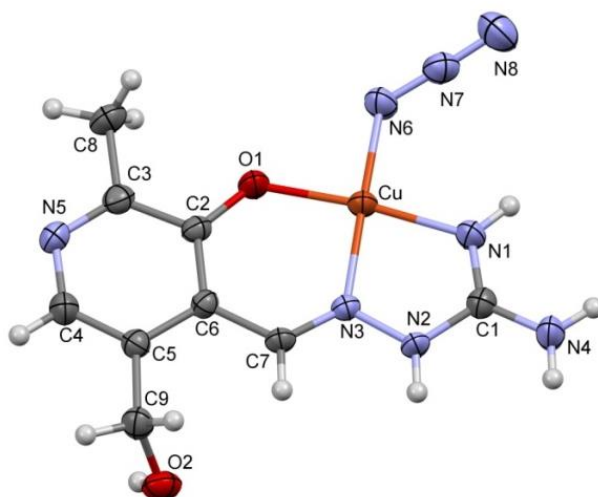




Slika 5.10. Molekulska struktura kompleksa  
 $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{py}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$  [20]

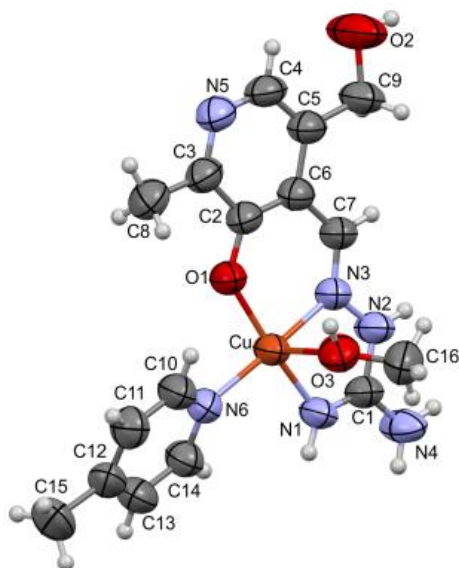
Kao što je na slici 5.10 prikazano centralni atom se nalazi u blago deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju, ( $\tau = 0,08$ ) koje je realizovano uobičajenom tridentatnom koordinacijom helatnog liganda i piridina kao koliganda u ekvatorijalnoj ravni, a peto koordinaciono mesto u apikalnom položaju zauzima atom kiseonika  $\text{NO}_3^-$  grupe.

Kvadratno-planarni neutralni kompleks tipa neelektrolita sastava  $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})\text{N}_3]$  nastaje u reakciji nitratne soli bakra(II) i PLAG u prisustvu  $\text{NaN}_3$ . U ovom kompleksu četvrto koordinaciono mesto, pored *ONN* liganda, zauzeto je monodentatnom koordinacijom  $\text{N}_3^-$  jona (slika 5.11) [27].



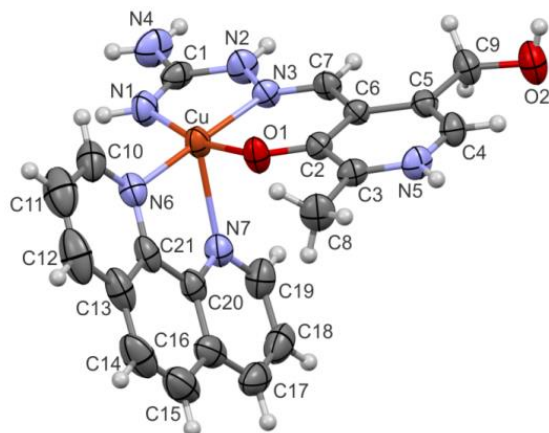
Slika 5.11. Molekulska struktura kompleksa  $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})\text{N}_3]$  [27]

Monokristali kompleksa  $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})(4\text{-pic})\text{MeOH}]\text{NO}_3$  nastaju u reakciji direktne sinteze iz  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i liganda u prisustvu 4-pikolina (4-pic) kao koliganda. Sastav ovog kvadratno-piramidalnog kompleksa ( $\tau = 0,08$ ) potvrđen je rendgenskom strukturnom analizom (Slika 5.12) [21].

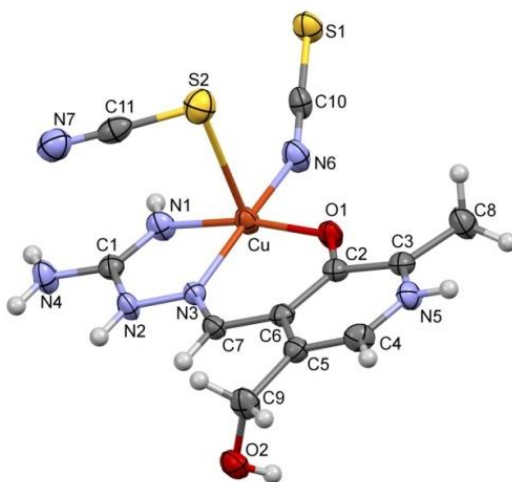


Slika 5.12. Molekulska struktura  $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})(4\text{-pic})\text{MeOH}]^+$  katjona [21]

Na kraju, u reakciji indirektno sinteze, tj. polazeći od kompleksa  $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)_2$  [26] u prisustvu 1,10-fenantrolina (phen), odnosno tiocijanata dolazi do supstitucije sekundarnog (MeOH) liganda u polaznom kompleksu novim koligandima. Na taj način dobijena su dva nova kompleksa sa kvadratno-piramidalnim okruženjem centralnog atoma formula  $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{phen})](\text{NO}_3)_2$  ( $\tau = 0,13$ ) (slika 5.13) i  $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{NCS})(\text{SCN})]$  ( $\tau = 0,06$ ) (slika 5.14) [21].



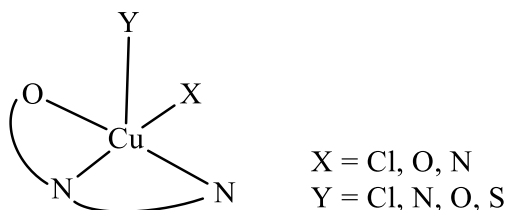
Slika 5.13. Molekulska struktura  $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{phen})]^{2+}$  katjona [21]



Slika 5.14. Molekulska struktura kompleksa  
 $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{NCS})(\text{SCN})]$  [21]

Zajedničko za svih sedam navedenih kompleksa bakra je da se PLAG koordinuje na isti način, tj. kao tridentatni *ONN* ligand i to preko atoma kiseonika deprotonovane fenolne grupe i atoma azota

azometinske- i imino-grupe aminogvanidinskog dela. Kompleksi imaju kvadratno-piramidalno okruženje, sa izuzetkom dva kvadratno-planarna kompleksa  $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{MeOH})](\text{NO}_3)_2$  [26] i  $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})\text{N}_3]$  [27]. U ovim kompleksima ekvatorijalnu ravan čine atomi ligatori helatnog liganda i atom hlora, kiseonika (iz MeOH) ili azota odgovarajućeg koliganda (py, phen,  $\text{NCS}^-$ , 4-pic). Kod kvadratno-piramidalnih kompleksa peto koordinaciono mesto u apikalnom položaju zauzima atom hlora, kiseonika (iz  $\text{NO}_3^-$  grupe ili MeOH), azota (iz phen) ili atom sumpora  $\text{NCS}^-$  grupe (šema 5.4). Kompleks  $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{NCS})(\text{SCN})]$  je dobar primer u kojem se ogleda neopredeljenost bakra(II) pri izboru liganada na osnovu podele prema Pirsonovoj teoriji. Zbog sternih ograničenja ne čudi što je ekvatorijalni tiocijanatni jon koordinovan preko atoma azota, a apikalni preko atoma sumpora.



Šema 5.4. Kvadratno-piramidalno okruženje kompleksa bakra sa  
PLAG

Na ovom mestu interesantno je napraviti pregled osnovnih kristalografskih podataka, kao i odabranih geometrijskih parametara dobijenih kompleksa bakra(II) koji su prikazani u tabelama 5.5 i 5.6.

Tabela 5.5. Kristalografski podaci kompleksa bakra(II) sa PLAG

<b>Parametar</b> <b>[Lit.]</b>	[Cu(PLAG)Cl <sub>2</sub> ] [19]	[Cu(PLAG)(MeOH)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [26]	[Cu(PLAG)py(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> [20]	[Cu(PLAG-H)N <sub>3</sub> ] [27]
Bruto formula	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cu	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Cu	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Cu	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Cu
Mr	357,68	442,85	489,91	327,82
Temperatura, K	293(2)	293(2)	298(2)	298(2)
Kristalni sistem	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9,3185(2)	8,113(2)	8,1833(4)	6,7748(2)
<i>b</i> , Å	13,9033(3)	13,852(2)	13,9579(5)	16,9002(4)
<i>c</i> , Å	10,6785(3)	14,9846(3)	8,7044(4)	21,1618(6)
$\alpha$ , °	90	90	90	90
$\beta$ , °	108,6652(11)	103,013(2)	103,592(5)	95,755(3)
$\gamma$ , °	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1310,72(5)	1640,8(5)	966,39(7)	2410,72(11)
<i>Z</i>	4	4	2	8
<i>D<sub>c</sub></i> , g cm <sup>-3</sup>	1,813	1,793	1,684	1,806
<i>R<sub>I</sub></i>	0,034	0,045	0,039	0,043

Tabela 5.5 (nastavak). Kristalografski podaci kompleksa bakra(II) sa PLAG [21]

Parametar	[Cu(PLAG-H)(4-pic)MeOH]NO <sub>3</sub>	[Cu(PLAG)(phen)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Cu(PLAG)(NCS)(SCN)]
Bruto formula	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Cu	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>9</sub> O <sub>8</sub> Cu	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cu
Mr	472,95	591,01	402,94
Temperatura, K	293(2)	293(2)	298(2)
Kristalni sistem	monoklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	8,6732(10)	9,0106(4)	8,6659(5)
<i>b</i> , Å	14,0929(8)	10,8357(4)	9,1099(5)
<i>c</i> , Å	17,5618(14)	13,3989(6)	10,3200(6)
$\alpha$ , °	90	75,086(4)	108,280(5)
$\beta$ , °	103,709(10)	75,085(4)	90,794(5)
$\gamma$ , °	90	76,229(4)	95,048(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2085,4(3)	1200,70(9)	769,86(8)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>D</i> <sub>c</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1,506	1,635	1,738
<i>R</i> <sub>I</sub>	0,072	0,039	0,025

Tabela 5.6. Odabrani geometrijski parametri kompleksa bakra(II) sa PLAG

Veza	Dužina, Å			
	[Cu(PLAG)Cl <sub>2</sub> ] [19]	[Cu(PLAG)(MeOH)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [26]	[Cu(PLAG)py(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> [20]	[Cu(PLAG-H)N <sub>3</sub> ] [27]
Cu-O1	1,917(2)	1,885(2)	1,888(4)	1,880(2)
Cu-N1	1,930(3)	1,934(3)	1,947(5)	1,923(2)
Cu-N3	1,984(2)	1,947(3)	1,991(4)	1,970(2)
Cu-X*	2,2788(6)	1,977(3)	2,046(6)	1,964(3)
Cu-Y**	2,7221(8)	–	2,608(3)	–
C2-O1	1,303(3)	1,283(4)	1,306(7)	1,302(4)
C1-N1	1,294(3)	1,300(4)	1,275(8)	1,301(4)
C1-N2	1,353(4)	1,376(4)	1,356(6)	1,364(4)
C1-N4	1,353(4)	1,310(4)	1,344(8)	1,321(5)
C7-N3	1,290(3)	1,275(5)	1,277(6)	1,284(4)
			Ugao, °	
O1-Cu-N1	165,5(1)	174,03(11)	169,8(2)	172,4(1)
N3-Cu-X	173,19(6)	175,0(1)	174,5(2)	177,1(1)
O1-Cu-N3	90,54(8)	92,10(11)	89,2(2)	91,7(1)
N1-Cu-N3	80,4(1)	81,99(13)	80,6(2)	80,9(1)
C4-N5-C3	124,4(3)	125,1(3)	123,4(4)	117,9(3)

\*X = Cl/O/N

\*\*Y = Cl/O/N/S atom ligator sekundarnog liganda u apikalnom položaju



Tabela 5.6 (nastavak). Odabrani geometrijski parametri kompleksa bakra(II) sa PLAG [21]

Veza	Dužina, Å		
	[Cu(PLAG-H)(4-pic)MeOH]NO <sub>3</sub>	[Cu(PLAG)(phen)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Cu(PLAG)(NCS)(SCN)]
Cu-O1	1,893(4)	1,9147(16)	1,906(2)
Cu-N1	1,935(5)	1,938(2)	1,930(2)
Cu-N3	1,981(4)	1,9766(19)	1,978(2)
Cu-X*	1,998(5)	2,015(2)	1,967(2)
Cu-Y**	2,412(6)	2,315(2)	2,8930(7)
C2-O1	1,324(7)	1,291(3)	1,300(3)
C1-N1	1,269(8)	1,290(3)	1,294(4)
C1-N2	1,375(7)	1,371(3)	1,369(3)
C1-N4	1,346(8)	1,331(3)	1,332(3)
C7-N3	1,290(7)	1,293(3)	1,286(3)
	Ugao, °		
O1-Cu-N1	168,9(2)	166,74(8)	168,98(7)
N3-Cu-X	173,6(2)	174,40(8)	172,33(8)
O1-Cu-N3	90,1(2)	89,95(7)	90,68(7)
N1-Cu-N3	81,2(2)	81,13(8)	81,03(8)
C4-N5-C3	119,7(6)	124,6(2)	124,4(2)

\*X = Cl/O/N

\*\*Y = Cl/O/N/S atom ligator sekundarnog liganda u apikalnom položaju

U svim kompleksima, izuzev kompleksa  $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})\text{N}_3]$  i  $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})(4\text{-pic})\text{MeOH}]\text{NO}_3$ , PLAG je koordinovan u zwitterjonskoj formi, koja, kako je već rečeno, nastaje migracijom atoma vodonika sa fenolne OH-grupe na piridinski atom azota piridoksalnog fragmenta. Jednoznačan dokaz protonacije ovog atoma azota predstavlja vrednost ugla C3-N5-C4, koji piridinski atom azota zaklapa sa susednim C-atomima, i koji je veći od  $120^\circ$ . Ovaj ugao kod kompleksa  $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})\text{N}_3]$  i  $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})(4\text{-pic})\text{MeOH}]\text{NO}_3$  je manji od  $120^\circ$  što potvrđuje odsustvo atoma vodonika na piridinskom azotu, tj. koordinaciju liganda u monoanjonskoj formi. Zajedničko za ove komplekse je da je vrednost ugla O1-Cu-N3 u svim kompleksima bliska vrednosti pravog ugla, dok je vrednost ugla N1-Cu-N3 značajno umanjena, što je u skladu sa literaturnim podacima [26].

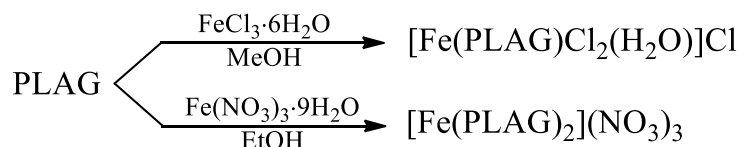
Tabela 5.6 prikazuje da je najkraća među vezama Cu-donorski atom helatnog liganda Cu-O1 ( $\approx 1,90 \text{ \AA}$ ), što se može objasniti deprotonacijom fenolne OH-grupe, te negativnim naelektrisanjem nastalog fenoksidnog jona, što ga čini najboljim elektron-donorom od svih PLAG ligatora. Od preostale dve Cu-PLAG veze kraća je Cu-N1 od Cu-N3 veze ( $\approx 1,93$  i  $1,98 \text{ \AA}$ , respektivno), što govori o boljoj elektron-donorskoj sposobnosti atoma azota N1, uzrokovanoj i prisustvom dvostruke C1-N1 veze. Osim toga, ekvatorijalne Cu-X veze (šema 5.4) su u svim opisanim kvadratno-piramidalnim kompleksima, kao što je i očekivano, kraće od veza koju centralni atom gradi sa ligatorima Y u apikalnom položaju.

Može se zapaziti da je intraligandna veza Ar-fenolni(O) (C2-O1;  $\approx 1,30 \text{ \AA}$ ) znatno kraća od jednostruke C-O veze ( $1,43 \text{ \AA}$ ), zbog

pomeranja elektronskog oblaka iz piridinskog prstena piridoksala ka deprotonovanom atomu kiseonika O1. Veze C1–N2 i C1–N4 su zbog delokalizacije duže od dvostruke (1,29 Å), a kraće od jednostruke C–N veze (1,47 Å). Nasuprot tome, dužine veza C1–N1 i C7–N3 imaju vrednosti karakteristične za lokalizovanu dvostruku vezu.

Na kraju, treba napomenuti da su kristalne strukture opisanih kompleksa bakra(II) stabilizovane širokom mrežom intermolekulskih vodoničnih veza.

Sa Fe(III) i PLAG poznata su dva kompleksa čija se sinteza može prikazati šemom 5.5.

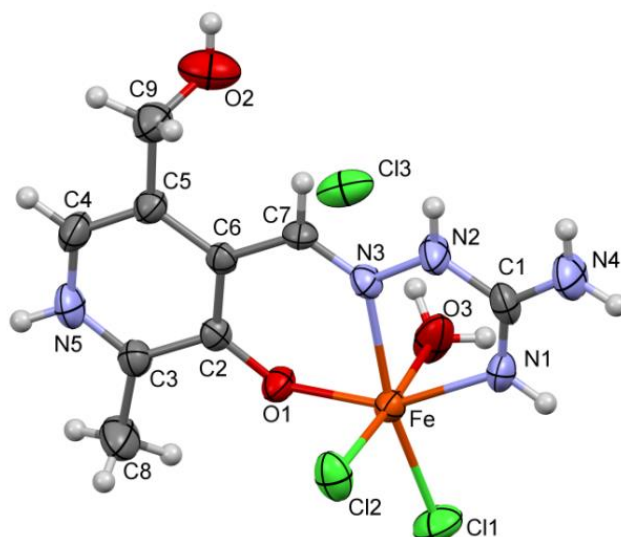


Šema 5.5. Sinteza kompleksa gvožđa(III) sa PLAG

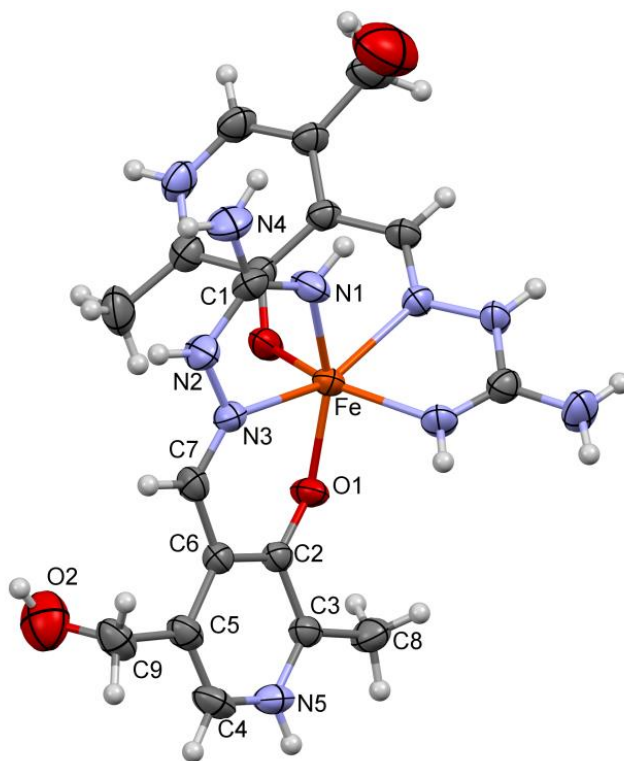
Monokristali mono-, odnosno bis(ligand) kompleksa gvožđa(III) nastaju reakcijom toplih alkoholnih rastvora odgovarajuće soli Fe(III) i liganda u molaskom odnosu 1:1, odnosno 1:2 [18]. Ovi kompleksi su čvrste supstance, tamnocrvene boje, stabilne na vazduhu. Molarna provodljivost mono(ligand) kompleksa u vodi ( $\lambda_M = 415 \text{ Scm}^2/\text{mol}$ ) odgovara elektrolitima tipa 3:1, te kao takva ukazuje na zamenu oba sekundarna hlorido-liganda molekulima rastvarača [22]. Ova supstitucija liganada je u MeOH slabije izražena o čemu svedoči niža vrednost provodljivosti u MeOH ( $\lambda_M = 148 \text{ Scm}^2/\text{mol}$ ). Provodljivost  $[\text{Fe}(\text{PLAG})_2](\text{NO}_3)_3$  kompleksa u vodi u skladu je sa koordinacionom

formulom, dok je provodljivost u MeOH nešto ispod donje granice za elektrolite tipa 3:1, što se može pripisati slabijoj pokretljivosti voluminoznog kompleksnog katjona, kao i njegovoj delimičnoj asocijaciji sa  $\text{NO}_3^-$  jonima.

Na slikama 5.15 i 5.16 prikazane su molekulske strukture ova dva kompleksa, a u tabelama 5.7 i 5.8 osnovni kristalografski podaci kao i odabrane dužine veza i uglovi.



Slika 5.15. Molekulska struktura kompleksa  
 $\text{cis}-(\text{Cl}_2)-[\text{Fe}(\text{PLAG})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$  [18]



Slika 5.16. Molekulska struktura kompleksnog katjona  
 $[\text{Fe}(\text{PLAG})_2]^{3+}$  [18]

Tabela 5.7. Kristalografski podaci kompleksa Fe(III) sa PLAG [18]

Parametar	$[\text{Fe}(\text{PLAG})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$	$[\text{Fe}(\text{PLAG})_2](\text{NO}_3)_3$
Bruto formula	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}_3\text{Fe}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_{13}\text{O}_{13}\text{Fe}$
Mr	403,46	688,37
Temperatura, K	298(2)	298(2)
Kristalni sistem	ortorombični	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_12_12_1$	$C 2/c$
$a$ , Å	7,35121(18)	28,8516(19)
$b$ , Å	8,4892(2)	9,4411(6)

$c$ , Å	25,0469(8)	22,2743(15)
$\beta$ , °	90	113,397(8)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1563,07(7)	5568,4(6)
$Z$	4	8
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,714	1,642
$R_I$	0,028	0,049

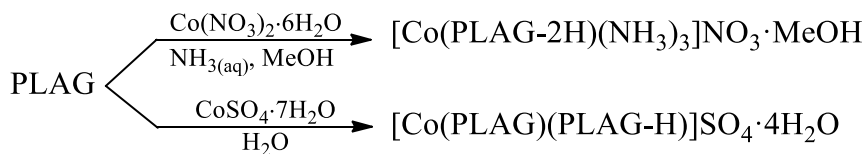
Tabela 5.8. Odabrani geometrijski parametri kompleksa [Fe(PLAG)Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl i [Fe(PLAG)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [18]

[Fe(PLAG)Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]Cl			
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)
	<b>Ugao, °</b>		<b>Ugao, °</b>
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)		
[Fe(PLAG) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
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	2,221(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)		
	<b>Ugao, °</b>		<b>Ugao, °</b>
O1–Fe–N1	153,0(1)	C3–N5–C4	124,3(3)
O1A–Fe–N1A	144,3(1)	C3A–N5A–	124,7(4)
N3–Fe–N3A	156,4(1)		

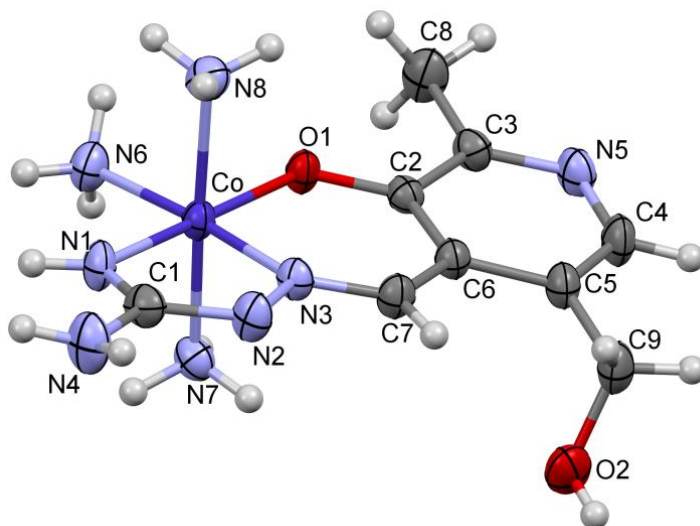
Zajedničko za oba kompleksa je deformisano oktaedarsko okruženje Fe(III), koje je u kompleksu  $[\text{Fe}(\text{PLAG})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$  realizovano tridentatnom *ONN* koordinacijom helatnog liganda i jednog hlorido-liganda u ekvatorijalnoj ravni i drugog hlorido- i jednog akva-liganda u aksijalnim položajima. Ovo znači da je od dva teorijski moguća geometrijska izomera (*cis/trans-Cl*<sub>2</sub>) dobijen *cis*-izomer. U kompleksu  $[\text{Fe}(\text{PLAG})_2](\text{NO}_3)_3$  s obzirom na planarnost tridentatnog liganda izolovan je *mer*-izomer. Pozitivno naelektrisanje ova dva kompleksna katjona neutralizovano je jednim hloridnim, odnosno trima nitratnim jonima.

Kompleksi kobalta(III) koordinacionih formula  $[\text{Co}(\text{PLAG}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$  [27] i  $[\text{Co}(\text{PLAG})(\text{PLAG}-\text{H})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [21] dobijeni su prema šemi 5.6, polazeći od odgovarajuće soli kobalta(II) i PLAG u molskom odnosu 1:1, odnosno 1:2.



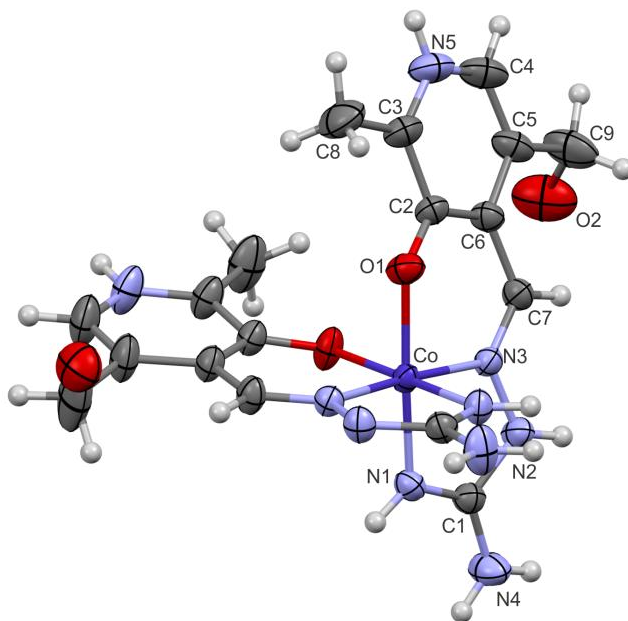
Šema 5.6. Sinteze kompleksa Co(III) sa PLAG

Dobijeni kompleksi su dijamagnetične, tamnocrvene kristalne supstance, stabilne na vazduhu i povišenoj temperaturi. Struktura ova dva kompleksa je pokazala da se kobalt(III) nalazi u oktaedarskom okruženju koje se u slučaju nitratnog kompleksa realizuje tridentatnom  $ONN$  koordinacijom helatnog liganda i tri molekula amonijaka ( $ON_5$  - okruženje) (slika 5.17), a kod sulfatne soli kompleksa  $O_2N_4$  okruženjem dva helatna liganda, jednog u neutralnoj i jednog u monoanjonskoj formi (slika 5.18).



Slika 5.17. Struktura kompleksnog katjona  
 $[\text{Co}(\text{PLAG-2H})(\text{NH}_3)_3]^+$  [27]





Slika 5.18. Struktura kompleksnog katjona



U tabelama 5.9, 5.10a i 5.10b dati su osnovni kristalografski podaci, kao i odabrane dužine veza i uglovi za ova dva kompleksa.

Tabela 5.9. Kristalografski podaci kompleksa  $[\text{Co}(\text{PLAG}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$  [27] (a) i  $[\text{Co}(\text{PLAG})(\text{PLAG-H})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (b) [21]

Parametar	a	b
Bruto formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_6\text{Co}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{SCo}$
Mr	425,31	672,55
Temperatura, K	298(2)	293(2)
Kristalni sistem	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$
$a$ , Å	7,3396(2)	11,9245(3)

$b$ , Å	8,2216(2)	12,5908(4)
$c$ , Å	15,9130(5)	12,7438(4)
$\alpha$ , °	85,876(3)	102,409(3)
$\beta$ , °	86,848(3)	113,507(3)
$\gamma$ , °	65,460(3)	110,515(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	870,91(4)	1496,63(8)
$Z$	2	2
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,622	1,490
$R_I$	0,033	0,051

Tabela 5.10a. Odabrani geometrijski parametri kompleksa [Co(PLAG-2H)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·MeOH [27]

Veza	Dužina, Å	Veza	Dužina, Å
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, °		Ugao, °
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)	C3-N5-C4	118,1(2)

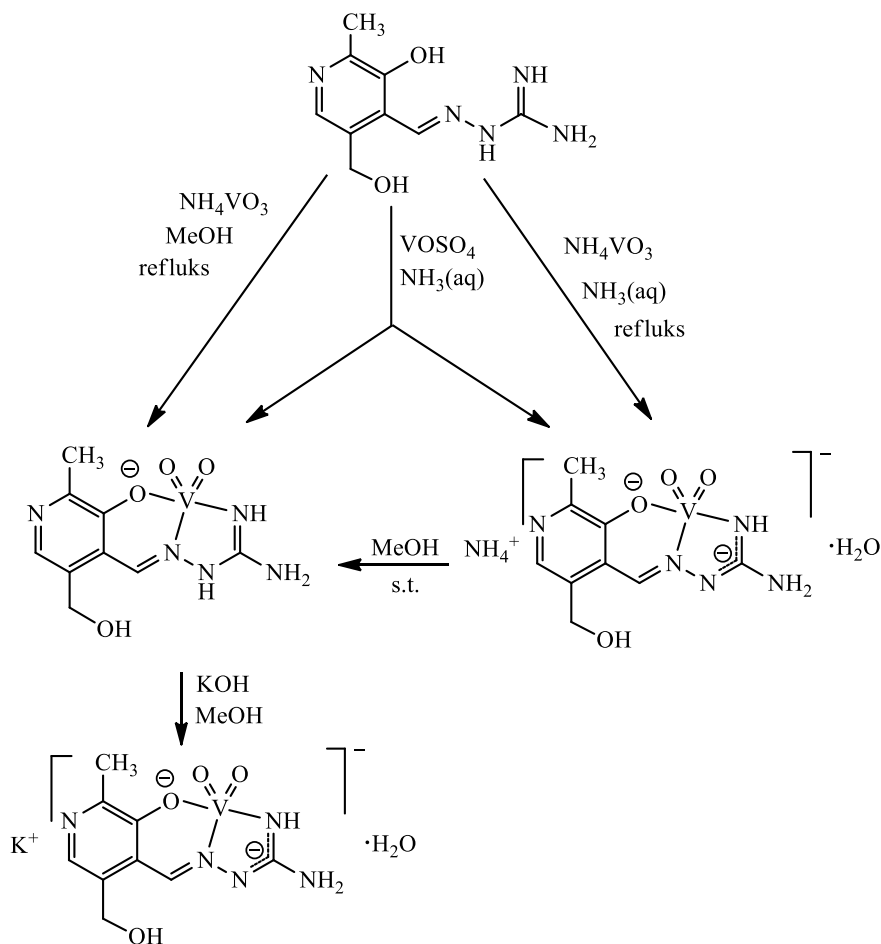
Tabela 5.10b. Odabrani geometrijski parametri kompleksa [Co(PLAG)(PLAG-H)]SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O [21]

<b>Veza</b>	<b>Dužina, Å</b>	<b>Veza</b>	<b>Dužina, Å</b>
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
	<b>Ugao, °</b>		<b>Ugao, °</b>
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		

Kao što se iz priloženih formula vidi u kompleksu [Co(PLAG–2H)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·MeOH helatni ligand se nalazi u dvostruko deprotonovanoj formi, dok je u sulfatnom kompleksu jedan molekul liganda u neutralnoj, a drugi u monoanjskoj formi, koja nastaje deprotonacijom ne piridinskog atoma azota N5, već hidrazinskog atoma azota N2. Ovo jednoznačno pokazuju i vrednosti uglova koje piridinski atom azota zaklapa sa susednim C3 i C4 atomima, pa tako ovaj ugao u prvom kompleksu u kojem je ovaj atom azota deprotonovan iznosi 118,1°, a u drugom kompleksu ima vrednost veću od 120° i kod neutralne i kod monodeprotonovane forme

(124,3°, odnosno 123,7°), što dokazuje prisustvo atoma vodonika na atomu azota.

Na šemi 5.7 prikazan je reakcioni tok sinteze kompleksa vanadijuma sa PLAG pri čemu su dobijena tri kompleksa sa ovim metalom [23].



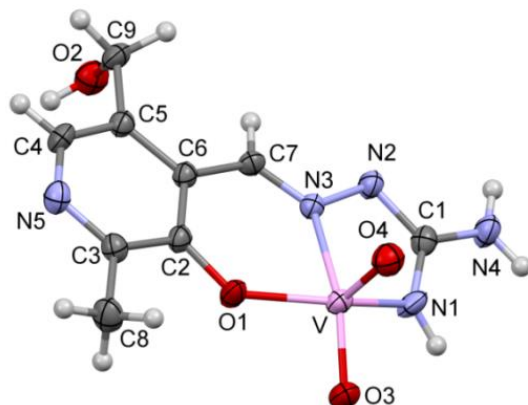
Šema 5.7. Reakcioni put sinteze kompleksa vanadijuma

$\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VO}_2(\text{PLAG}-\text{H})$  i

$\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [23]

Monokristali kompleksa  $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , narandžaste boje, dobijeni su u reakciji toplog amonijačnog rastvora  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  i PLAG u molaskom odnosu 1:1. Metanolni rastvor ovog kompleksa je nestabilan i iz njega stajanjem na sobnoj temperaturi nastaju žuti mikrokristali neutralnog kompleksa  $\text{VO}_2(\text{PLAG}-\text{H})$ . Ovaj kompleks se može dobiti i reakcijom metanolnih rastvora  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  i PLAG u molaskom odnosu 1:1. Reakcija amonijačnih rastvora  $\text{VOSO}_4$  i PLAG rezultuje formiranjem smeše dva pomenuta kompleksa, što ukazuje na oksidaciju vanadijuma(IV) u vanadijum(V). Sastav kompleksa dobijenih ovom reakcijom potvrđen je rendgenskom strukturnom analizom (kompleks  $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), odnosno elementalnom analizom i IR spektrima identičnim sa spektrima kompleksa koji su dobijeni na druga dva načina sinteze (kompleks  $\text{VO}_2(\text{PLAG}-\text{H})$ ). U reakciji sa KOH u metanolu kompleks  $\text{VO}_2(\text{PLAG}-\text{H})$  prelazi u kompleks  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , narandžaste boje, čiji sastav je potvrđen rendgenskom strukturnom analizom [23].

Kako su kompleksi  $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  izolovani u vidu monokristala, a sadrže identični anjon, njegova struktura je prikazana na slici 5.19, dok su u tabelama 5.11 i 5.12 dati su osnovni kristalografski podaci, odnosno odabrane dužine veza i uglovi za ova dva kompleksa.



Slika 5.19. Struktura anjona  $[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]^-$  [23]

Tabela 5.11. Kristalografski podaci kompleksa  $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (a) i  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (b) [23]

Parametar	a	b
Bruto formula	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_5\text{V}$	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{KN}_5\text{O}_5\text{V}$
Mr	340,23	361,28
Temperatura, K	298(2)	294(2)
Kristalni sistem	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a$ , Å	8,5563(11)	8,5478(9)
$b$ , Å	9,1477(13)	9,1738(8)
$c$ , Å	9,9439(15)	9,7808(9)
$\alpha$ , °	78,943(12)	79,865(8)
$\beta$ , °	86,305(11)	85,467(8)
$\gamma$ , °	63,426(14)	62,052(10)
$V$ , Å <sup>3</sup>	682,97(19)	666,94(13)
$Z$	2	2
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,654	1,799
$R_1$	0,038	0,034

Tabela 5.12. Odabrani geometrijski parametri u kompleksima  $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**a**) i  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**b**) [23]

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

Asimetrična jedinica kompleksa sadrži monokatjon ( $\text{NH}_4^+$  odnosno  $\text{K}^+$ ), kompleksni anjon, koji se sastoji od PLAG helatno vezanog za  $\text{VO}_2^+$  i jedan molekul vode. Vanadijum se nalazi u pentakoordinovanom blago deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju. Dobijeni kompleksi su izomorfni i izostrukturalni, kao što je i očekivano, s obzirom na tolerantne razlike u radijusu  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{K}^+$  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).

U tabeli 5.12 date su odabrane dužine veza i uglovi u kompleksima  $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{PLAG}-2\text{H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  iz koje se vidi da u oba kompleksa dužine veza donorski 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 amonijačnu kompleksnu so i 0,23 Å za kalijumovu so kompleksa) 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 [5, 29].

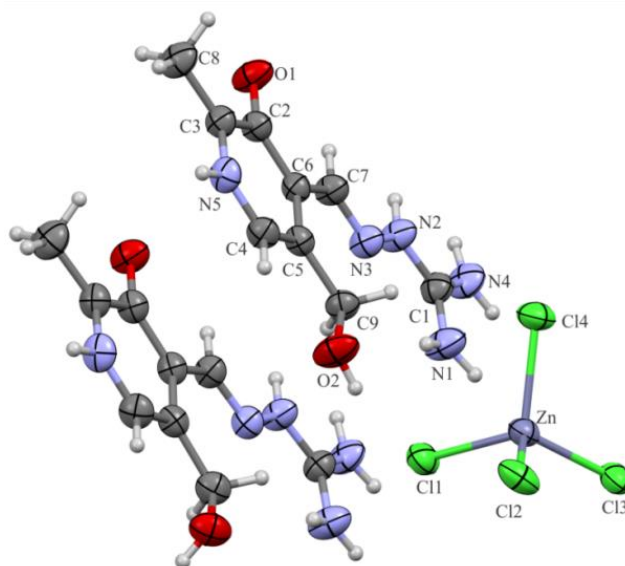
Iako se deprotonacija piridinskog (N5) i hidrazinskog (N2) atoma azota jasno može videti iz diferencijalnih mapa elektronske gustine, kao dodatna potvrda mogu poslužiti i još neke činjenice. Naime, pomenuti atomi azota u građenju jakih vodoničnih veza imaju ulogu H-akceptora, dok vrednosti C3–N5–C4 ugla za ova dva kompleksa iznose  $118,4(2)^\circ$  i  $118,7(2)^\circ$ , respektivno, pa su kao takve karakteristične za deprotonovani piridinski atom azota.

Na kraju ovog dela, vredan pažnje je i kompleks, tačnije jedinjenje formule  $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$  koje je dobijeno prilikom pokušaja sinteze kompleksa cinka(II) sa PLAG reakcijom  $\text{ZnCl}_2$  i  $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  u MeOH. Kako sastav jedinjenja pokazuje, a što je potvrđeno i rendgenskom strukturnom analizom, potencijalni helatni



ligand nije koordinovan, već u svojoj monoprotovanoj formi ima ulogu kontra-jona [28]. Molarna provodljivost narandžastih kristala ovog jedinjenja u MeOH odgovara koordinacionoj formuli, tj. elektrolitima tipa 2:1, dok je provodljivost u DMF umanjena u odnosu na očekivane vrednosti, što može biti posledica slabije pokretljivosti voluminoznog katjona  $\text{PLAGH}^+$ .

Na slici 5.20 prikazana je molekulska struktura ovog jedinjenja, a u tabelama 5.13 i 5.14 kristalografski podaci i odabrani geometrijski parametri, respektivno.



Slika 5.20. Molekulska struktura  $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$  [28]

Tabela 5.13. Kristalografski podaci jedinjenja  $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$  [28]

Parametar	$(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$
Bruto formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{Zn}$
Mr	655,67
Temperatura, K	298(2)

Kristalni sistem	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
$a$ , Å	10,24287(18)
$b$ , Å	10,8083(2)
$c$ , Å	23,7005(4)
$\beta$ , °	90,2817(16)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2623,80(8)
$Z$	4
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,66
$R_I$	0,029

Tabela 5.14. Odabrani geometrijski parametri jedinjenja (PLAGH)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] [28]

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  $\text{PLAGH}^+$  katjona može se zaključiti da u njihovim strukturama ne postoji značajna razlika, te da su u saglasnosti sa ranije opisanom strukturom slobodnog liganda  $\text{PLAG}\cdot\text{HNO}_3$ . Međutim, manje razlike javljaju se u pogledu dužina intraligandnih veza u poređenju sa odgovarajućim vezama u koordinovanom  $\text{PLAG}$ . Kao i u ranije okarakterisanim kompleksima,  $\text{C2-O1}$  veza kraća je od jednostruke  $\text{C-O}$  veze. Nasuprot tome,  $\text{C1-N1}$ ,  $\text{C1-N2}$  i  $\text{C1-N4}$  veze su duže od dvostruke, ali kraće od jednostruke  $\text{C-N}$  veze, dok  $\text{C7-N3}$  ima vrednost koja odgovara dvostrukoj vezi. Postoje i određene razlike u dužinama veza u kompleksnom anjonu  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ , koje su rezultat učešća svih hlorido-liganada u građenju vodoničnih veza različite jačine, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [30]. Dve kraće veze ( $\text{Zn-Cl1}$  i  $\text{Zn-Cl4}$ ) grade samo jednu, dok su duže dve veze ( $\text{Zn-Cl2}$  i  $\text{Zn-Cl3}$ ) uključene u formiranje dve vodonične veze (tabela 5.14). Cink(II) je smešten u delimično deformisanom tetraedarskom okruženju sa vrednostima  $\text{Cl-Zn-Cl}$  koordinacionih uglova u opsegu od  $107,15^\circ$  do  $111,19^\circ$ .

Zahvaljujući odsustvu koordinacije i prisustvu sistema konjugovanih dvostrukih veza, oba  $\text{PLAGH}^+$  jona su planarna, kako je i očekivano. Ovo je prvi kompleks u kojem se  $\text{PLAG}$ , potencijalno *ONN* tridentatni ligand, ponaša kao kontra jon. Piridoksalni ostatak se, kao i u slučaju  $\text{PLAG}\cdot\text{HNO}_3$ , nalazi u vidu zwitter-jona, o čemu govori vrednost  $\text{C3-N5-C4}$  ugla, koja u oba molekula iznosi  $125^\circ$  (tabela 5.14).

Treba istaći da su ispitivane optičke osobine nekih od opisanih kompleksa sa  $\text{PLAG}$  i to:  $[\text{Co}(\text{PLAG-2H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3\cdot\text{MeOH}$ ,

[Cu(PLAG-H)N<sub>3</sub>], [Cu(PLAG)MeOH]NO<sub>3</sub> i (PLAGH)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] [27, 28]. Ova istraživanja pokazala su da prva tri navedena kompleksa nisu jako fotoluminescentna, dok je poslednji kompleks po svojim fotoluminescentnim osobinama sličan dobro poznatom kompleksu *tris*(2,2'-bipiridin)rutenijum(II)-hloridu, koji se koristi kao jedna vrsta svetleće diode (OLED). Stoga ne čudi što su rađena i detaljnija ispitivanja, tokom kojih se ovo jedinjenje pokazalo kao efikasan katodni interfacijalni sloj kod pojedinih polimernih svetlećih dioda (PLED) [31].

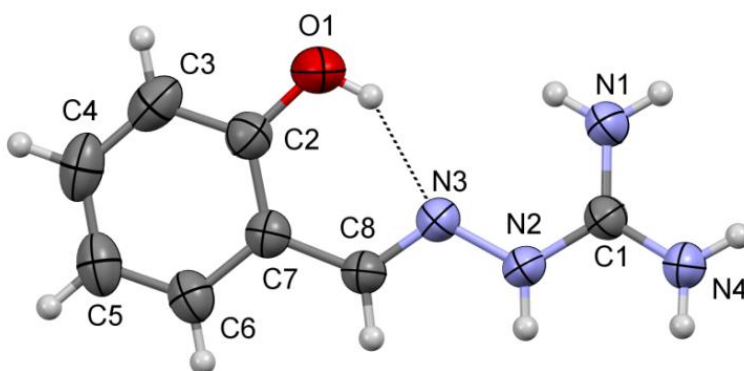
Pored toga, urađena su i mikrobiološka ispitivanja za ligand, PLAG·HCl·HNO<sub>3</sub>, njegova dva kompleksa sa Cu(II), formula [Cu(PLAG)py(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> i [{Cu(μ-PLAG)py}<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, dva kompleksa sa Fe(III), formula [Fe(PLAG)Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl i [Fe(PLAG)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, kao i neke proste soli, korišćene u sintezi kompleksa (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O i Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) [21]. Za antimikrobno testiranje su korišćena sledeća četiri 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 dve kulture kvasca: *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763 i *Candida albicans*. Nijedan od uzoraka nije pokazao inhibitornu aktivnost prema navedenim bakterijskim sojevima. Slično važi i za odnos ovih jedinjenja prema kvascima, osim za komplekse Cu(II). 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.

## 5.1.2. Kompleksi metala sa saliciliden-aminogvanidinom

### 5.1.2.1. Sinteze i strukture liganada

Pored opisane Šifove baze piridoksala i aminogvanidina, druga po broju sintetisanih kompleksnih jedinjenja je saliciliden-aminogvanidin, SALAG. Prema našem znanju, prva sinteza ovog liganda u vidu perhloratne soli opisana je davne 1957. godine [32] i to reakcijom aminogvanidin-hidrogenkarbonata i salicilaldehida u prisustvu male količine  $\text{HClO}_4$ . Dvadesetak godina kasnije na isti način dobijene su i druge soli ovog liganda [33].

Tek u novije vreme određena je struktura ovog liganda i to njegove hloridne [34] i nitratne soli [35], kao i jedna struktura koja u jednom kristalu sadrži i protonovanu i neutralnu formu ove Šifove baze,  $\text{SALAG} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{SALAG} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [21]. Hloridna i nitratna soli ovog liganda dobijene su reakcijom toplih etanolnih rastvora salicilaldehida i aminogvanidin hidro-hlorida/nitrata. Na slici 5.21 prikazana je molekulska struktura  $\text{SALAGH}^+$  jona sa protonovanim aminogvanidinskim ostatkom, a u tabelama 5.15 i 5.16 dati su osnovni kristalografski podaci i odabrani geometrijski parametri [35]. Ova struktura je u saglasnosti sa strukturom liganda i kompleksa, koje su opisane u radovima [34, 36] (*vide infra*).



Slika 5.21. Struktura SALAGH<sup>+</sup> jona [35]

Beli monokristali liganda SALAG·HNO<sub>3</sub> [35] dobijeni su kao smeša dva polimorfa u vidu prizmatičnih (**1a**) i pločastih monokristala (**1b**). Na osnovu odabranih kristalografskih (tabela 5.15) i geometrijskih parametara (tabela 5.16) se vidi da su razlike u njihovim strukturama neznatne.

Tabela 5.15. Kristalografski podaci dva polimorfa (**1a** i **1b**) liganda SALAG·HNO<sub>3</sub> [35]

Parametar	Polimorf 1a	Polimorf 1b
Bruto formula	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Mr	241,22	241,22
Temperatura, K	294(2)	298(2)
Kristalni sistem	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <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)
$\beta$ , °	104,221(8)	105,658(9)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1075,76(19)	2174,7(4)

$Z$	4	8
$D_c, \text{g cm}^{-3}$	1,489	1,473
$R_1$	0,044	0,043
$wR_2$	0,14	0,13
$S$	1,07	1,04

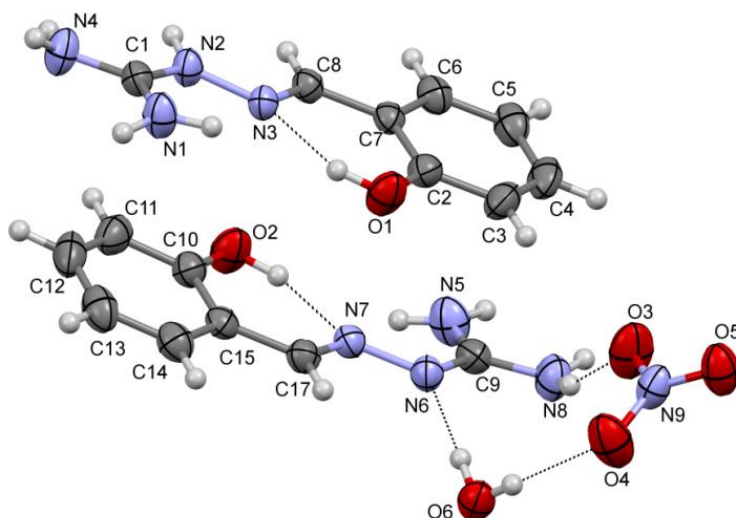
Tabela 5.16. Odabrani geometrijski parametri u SALAG·HNO<sub>3</sub> [35]

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)

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 donorski atomi iste orijentacije, stabilizovana je jakom intramolekulskom O1–H1⋯N3 vodoničnom vezom. Veze C1–N1, C1–N2 i C1–N4 su duže od jednostruke, a kraće od dvostruke C=N veze, što ukazuje na delokalizaciju elektrona u aminogvanidinskom (–N2–C1(–N1)–N4) fragmentu.

Kao što je rečeno, poznata je i molekulska struktura liganda formule SALAG·HNO<sub>3</sub>·SALAG·H<sub>2</sub>O, za koju je nađeno da u asimetričnoj jedinici sadrži i neutralni molekul i nitratnu so, kao i jedan molekul kristalne vode. Mrki monokristali ovog liganda dobijeni su prilikom pokušaja neutralizacije SALAG·HNO<sub>3</sub> rastvorom KOH. U ovom slučaju je takođe dobijena konformacija koja pogoduje koordinaciji, a koja je stabilizovana intramolekulskim vodoničnim vezama O1–H1···N3 (SALAGH<sup>+</sup>) i O2–H2···N6 (SALAG) (slika 5.22).

Na slici 5.22 je prikazana molekulska struktura ovih formi liganda, a u tabelama 5.17 i 5.18 dati su osnovni kristalografski podaci i odabrani geometrijski parametri [21].



Slika 5.22. Molekulska struktura SALAG·HNO<sub>3</sub>·SALAG·H<sub>2</sub>O i vodonične veze u asimetričnoj jedinici [21]



Tabela 5.17. Kristalografski podaci liganda (SALAGH)NO<sub>3</sub>·SALAG·H<sub>2</sub>O [21]

Parametar	(SALAGH)NO <sub>3</sub> ·SALAG·H <sub>2</sub> O
Bruto formula	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub>
Mr	437,43
Temperatura, K	294(2)
Kristalni sistem	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$
$a$ , Å	7,3892(3)
$b$ , Å	11,8636(5)
$c$ , Å	12,3231(5)
$\alpha$ , °	101,739(4)
$\beta$ , °	106,659(3)
$\gamma$ , °	90,668(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1010,46(7)
$Z$	2
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,438
$R_I$	0,045

Tabela 5.18. Odabrani geometrijski parametri u strukturi liganda SALAG·HNO<sub>3</sub>·SALAG·H<sub>2</sub>O [21]

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 ugao, °		Torzioni 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)

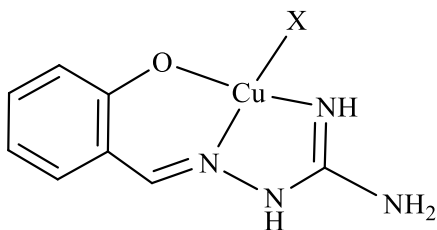
Osim po tome što je retkost da se slobodne forme istog jedinjenja, različitog stepena protonacije nađu u jednom kristalu [37, 38], ova struktura je veoma značajna i zbog toga što je prva u kojoj je izolovana neutralna forma ovog liganda. Dužine veza u katjonu liganda su u saglasnosti sa ranije opisanim strukturama [34, 36]. Međutim, kako se iz tabele 4.2.2.1 vidi postoje određene razlike u dužinama veza u katjonu i neutralnom 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. Time, uočeno izduženje veza C9–N5 i C9–N8 je očekivano, iako su njihove vrednosti i dalje između onih karakterističnih za dvostruku i jednostruku C–N vezu.

Odstupanje SALAGH<sup>+</sup> i SALAG od planarnosti može se najbolje opisati vrednostima odgovarajućih torzionih uglova (tabela 5.18). 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 [21].

## 5.1.2.2. Sinteze i strukture kompleksa

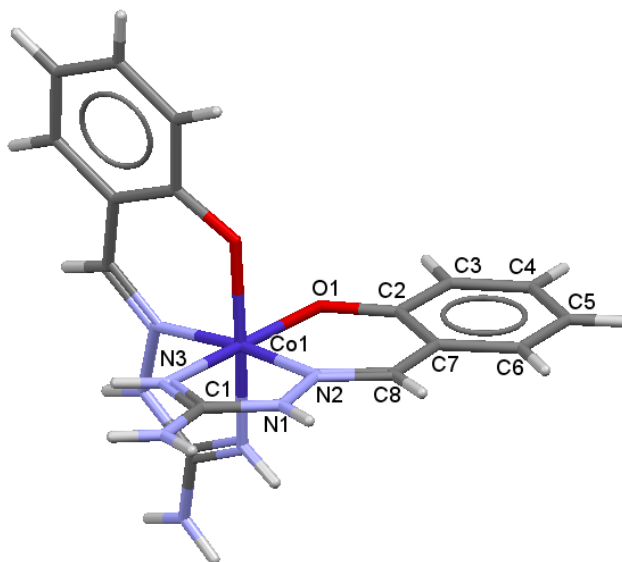
Autori prve sinteze SALAG, Hovorna i Zatina [32] učinili su pionirske korake u sintezi kompleksnih jedinjenja sa ovim ligandom. Tako su u istom radu opisane sinteze Cu(II), Ni(II), Pd(II), Cd(II), Mn(II), Fe(II) i Co(II) sa SALAG, gde su autori samo na osnovu podataka elementalne analize utvrdili sastav dobijenih kompleksa. Ova tridentatna *ONN* Šifova baza je u zavisnosti od pH i prirode metalnog jona koordinovana u mono- ili dianjonskoj formi uz građenje kako mono, tako i bis(ligand) kompleksa.

U radu [33] opisane su reakcije vodenih rastvora bakar(II)-soli i SALAG u prisustvu  $\text{NH}_3$  u kojima su dobijeni zeleni mono-helatni ligand kompleksi opšte formule  $\text{Cu}(\text{SALAG-H})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Na osnovu podataka elementalne analize i magnetnih merenja predložena je tridentatna *ONN* koordinacija liganda preko deprotonovanog fenolnog atoma kiseonika, azometinskog i atoma azota imino-grupe koja sa četvrtim X ligatorom daje kvadratno-planarno okruženje bakra(II) (šema 5.8).



Šema 5.8. Strukturna formula  $\text{Cu}(\text{SALAG-H})\text{X}$  [33]

Prema našem znanju, prvi strukturno okarakterisani kompleks sa SALAG može se pripisati Chumakovu i sar. [34] koji su templatnom reakcijom  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{AG}\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$  i salicilaldehida izolovali bis(ligand) kompleks  $\text{Co(III)}$  formule  $[\text{Co}(\text{SALAG-H})_2]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Kako slika 5.23 prikazuje oktaedarsko okruženje centralnog atoma realizovano je *ONN* koordinacijom dva monoanjonska SALAG-liganda. Kristalografski podaci za ovaj kompleks prikazani su u tabeli 5.19, dok su u tabeli 5.20 date odabrane vrednosti dužina veza i uglova.



Slika 5.23. Struktura kompleksnog katjona  $[\text{Co}(\text{SALAG-H})_2]^+$  [34]

Tabela 5.19. Kristalografski podaci kompleksa [Co(SALAG–H)<sub>2</sub>]Cl·3H<sub>2</sub>O [34]

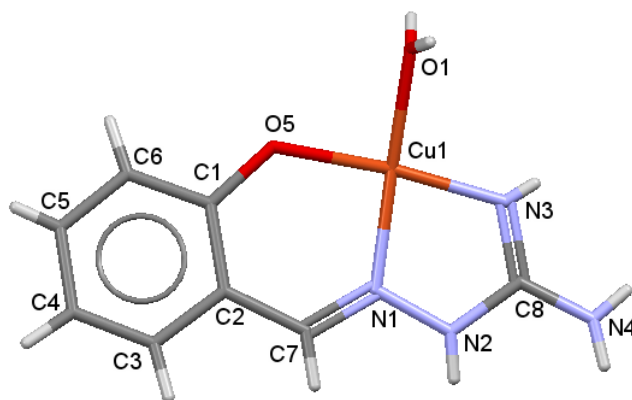
Parametar	[Co(SALAG–H) <sub>2</sub> ]Cl·3H <sub>2</sub> O
Bruto formula	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub> ClCo
Mr	502,81
Temperatura, K	293(2)
Kristalni sistem	ortorombični
Prostorna grupa	<i>Aba</i> 2
<i>a</i> , Å	20,922(4)
<i>b</i> , Å	16,235(3)
<i>c</i> , Å	12,444(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4226,8(15)
<i>Z</i>	8
<i>D<sub>c</sub></i> , g cm <sup>-3</sup>	1,580
<i>R<sub>I</sub></i>	0,028

Tabela 5.20. Odabrani geometrijski parametri kompleksa [Co(SALAG–H)<sub>2</sub>]Cl·3H<sub>2</sub>O [34]

Veza	Dužina, Å	
	ligand A	ligand B
Cu–O1	1,935(2)	1,899(3)
Cu–N2	1,869(4)	1,892(3)
Cu–N3	1,904(3)	1,915(4)
C1–N1	1,349(5)	1,358(5)
C1–N3	1,297(5)	1,297(6)
C2–N2	1,281(6)	1,281(5)
C4–O1	1,322(4)	1,315(4)
	Ugao, °	
O1A–Co–N3A	176,5(1)	
O1B–Co–N3B	173,6(1)	
N2A–Co–N2B	172,8(1)	
N3–C1–N4	126,8(4)	126,9(4)
N4–C1–N1	116,7(3)	118,0(4)
C1–N1–N2	114,4(3)	114,6(4)
N1–N2–C2	118,3(4)	119,6(4)

Prilikom pokušaja sinteze heterometalnog Co/Mn jedinjenja sa ovim ligandom, reakcijom elementarnog kobalta,  $\text{MnCl}_2$  i hloridne soli liganda, u metanolu na 50-60 °C, dobijen je solvatomorf prethodno opisanog kompleksa koji umesto sa tri, kristališe sa 0,5 molekula vode [36].

Reakcija vodenog rastvora  $\text{CuSO}_4$  i rastvora sulfatne soli liganda u smeši EtOH- $\text{H}_2\text{O}$  na povišenoj temperaturi rezultirala je formiranjem kompleksa formule  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{SALAG-H})_2(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  [39]. 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 aminogvanidinskog fragmenta. Pored tri donorska atoma ligatora ovog liganda i atoma kiseonika molekula vode centralni jon se nalazi u blago deformisanom kvadratno-planarnom okruženju (slika 5.24).



Slika 5.24. Struktura kompleksnog katjona



Kristalografski podaci i odabrane dužine veza i uglovi za ovaj kompleks bakra dati su u tabelama 5.21 i 5.22.

Tabela 5.21. Kristalografski podaci kompleksa  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{SALAG}-\text{H})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [39]

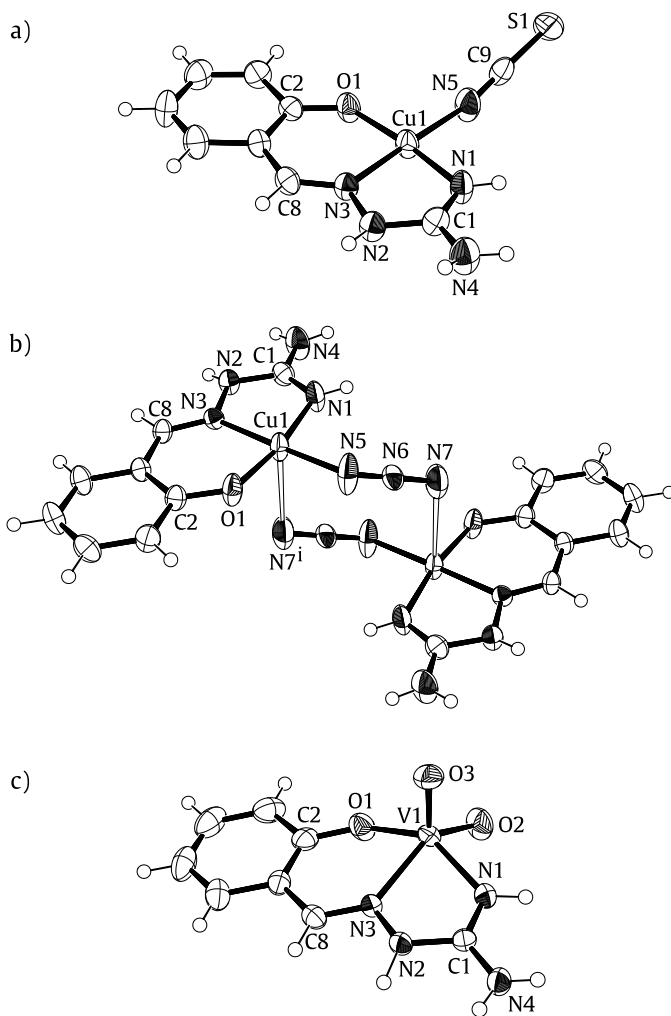
<b>Parametar</b>	<b><math>[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{SALAG}-\text{H})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b>
Bruto formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{SCu}_2$
Mr	721,59
Temperatura, K	295
Kristalni sistem	monoklinski
Prostorna grupa	$C2/c$
$a$ , Å	27,595(2)
$b$ , Å	6,302(3)
$c$ , Å	17,200(4)
$\beta$ , °	116,36(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2680(3)
$Z$	4
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,788
$R_I$	0,026

Tabela 5.22. Odabrani geometrijski parametri kompleksa  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{SALAG}-\text{H})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [39]

<b>Veza</b>	<b>Dužina, Å</b>	<b>Veza</b>	<b>Dužina, Å</b>
Co–O1	1,914(2)	C8–N4	1,304(8)
Co–N1	1,928(4)	C8–N2	1,372(5)
Co–N3	1,890(4)	C7–N1	1,297(4)
C8–N3	1,295(9)	C1–O5	1,352(4)
	<b>Ugao, °</b>		<b>Ugao, °</b>
O5–Cu–N3	167,8(2)	N3–C8–N2	114,6(5)
O1–Cu–N1	166,6(2)	N1–N2–C8	115,7(5)

U najnovije vreme sa ovom Šifovom bazom sintetisano je pet novih kompleksa [21, 35]. Tako su zeleni monokristali kompleksa formula  $[\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\text{NCS})]$  i  $[\{\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\mu\text{-N}_3)\}_2]$  dobijeni reakcijom toplih metanolnih rastvora ekvimolarnih količina  $\text{SALAG}\cdot\text{HNO}_3$  i  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  uz dodatak  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , odnosno  $\text{NaN}_3$ . Isti ligand u reakciji sa  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  daje narandžasti kompleks sastava  $[\text{VO}_2(\text{SALAG-H})]$  [35]. Rendgenska strukturna analiza ovih jedinjenja pokazala je da je u ovim kompleksima ligand koordinovan u monoanjonskoj formi preko atoma kiseonika deprotonovane fenolne grupe, azometinskog i atoma azota imino-grupe aminogvanidinskog fragmenta gradeći dva metalocikla – šestočlani (salicilidenski) i petočlani (aminogvanidinski) (slika 5.25).





Slika 5.25. Molekulske strukture kompleksa:

a)  $[\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\text{NCS})]$ , b)  $[\{\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\mu\text{-N}_3)\}_2]$ ,

c)  $[\text{VO}_2(\text{SALAG-H})]$  [35]

Kristalografski podaci, kao i odabrane dužine veza i uglovi za ova tri kompleksa sa SALAG dati su u tabelama 5.23 i 5.24.

Tabela 5.23. Kristalografski podaci kompleksa [Cu(SALAG-H)(NCS)] (a), [ $\{\text{Cu}(\text{SALAG-H})(\mu\text{-N}_3)\}_2$ ] (b) i [VO<sub>2</sub>(SALAG-H)] (c) [35]

Parametar	a	b	c
Bruto formula	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> OSC <u>u</u>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> V
Mr	298,81	565,52	260,13
Temperatura, K	294(2)	294(2)	298(2)
Kristalni sistem	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <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)
$\beta$ , °	99,295(3)	112,443(5)	104,041(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1121,81(7)	2112,72(18)	1960,29(17)
<i>Z</i>	4	4	8
<i>D</i> <sub>c</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1,769	1,778	1,763
<i>R</i> <sub>I</sub>	0,027	0,028	0,042

Tabela 5.24. Odabrani geometrijski parametri u kompleksima [Cu(SALAG-H)(NCS)] (a), [ $\{Cu(SALAG-H)(\mu-N_3)\}_2$ ] (b) i [VO<sub>2</sub>(SALAG-H)] (c) [35]

Veza	Dužina, Å		
	a	b	c
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 <sup>i</sup>	—	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-	120,2(2)	120,0(2)	115,7(2)
N3-N2-	114,2(2)	114,7(2)	112,4(2)
N2-C1-	116,7(2)	117,0(2)	116,5(3)
N1-C1-	127,1(2)	127,0(2)	126,3(3)

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

Kako se sa slike 5.25.a vidi Cu(II) se nalazi u kvadratno-planarnom okruženju anjona helatnog liganda i tiocijatnog jona koordinovanog preko atoma azota. Binuklearni (dimerni) kompleks

[{Cu(SALAG-H)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>] sastoji se od centrosimetrično vezanih [Cu(SALAG-H)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)] podjedinica, udruženih  $\mu$ -1,3 koordinacijom azidnog jona, koji na taj način formira dvostruki diazido most (slika 5.25.b). Takva koordinacija dovodi do formiranja osmočlanog metalocikla u konformaciji stolice. Oba jona bakra(II) su pentakoordinovana sa *ONN* donorskim atomima helatnog liganda i dva atoma azota N<sub>3</sub><sup>-</sup> jona (po jednog od svake mostovne grupe). Ovom koordinacionom poliedru pripisana je izdužena kvadratno piramidalna struktura (koordinacija 4+1).

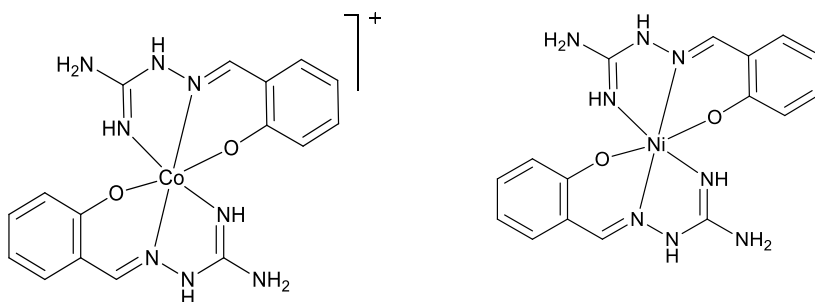
U kompleksu [VO<sub>2</sub>(SALAG-H)] blago deformisano kvadratno-piramidalno okruženje, pored *ONN* koordinacije helatnog liganda, realizovano je i koordinacijom dva atoma kiseonika VO<sub>2</sub><sup>+</sup> grupe (slika 5.25 c).

Opisani način koordinacije ovog liganda nađen je i u ranije okarakterisanom kompleksu [Co(SALAG-H)<sub>2</sub>]Cl·3H<sub>2</sub>O [34], kao i njegovom solvatomorfu [Co(SALAG-H)<sub>2</sub>]Cl·½H<sub>2</sub>O [36]. Poređenjem dužina veza u ovim kompleksima (tabela 5.24) sa ranije opisanim formama slobodnog liganda (tabele 5.16 i 5.18), 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 aminogvanidinskog ostatka, tj. smanjenja vrednosti uglova N3-N2-C1 i N2-C1-N1, kao i porasta vrednosti uglova C8-N3-N2 i N1-C1-N4.

Na osnovu vrednosti dužine metal-helatni ligand veza u kompleksima [Cu(SALAG-H)(NCS)], [{Cu(SALAG-H)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>] i

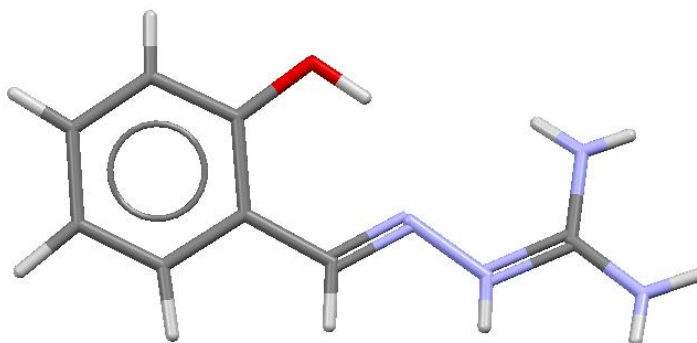
[VO<sub>2</sub>(SALAG–H)] može se uočiti određena pravilnost. Naime, u svim kompleksima najkraća je M–O1 veza, što je u saglasnosti sa distribucijom elektronske gustine u SALAG, tj. deprotonacijom fenolne OH-grupe i lokalizacijom negativnog naelektrisanja na O1 atom. S druge strane, najduža veza je M–N3, što se objašnjava prisustvom negativno naelektrisanog kolidanda O2 u *trans*-položaju. Ovaj efekat je najizraženiji u kompleksu vanadijuma, zbog prisustva višestruko vezanog atoma kiseonika O2. Ovakav trend opažen je i u ranije opisanoj strukturi kompleksa vanadijuma(V) sa strukturno srodnom ONN Šifovom bazom PLAG.

Reakcijom toplih MeOH rastvora Co(OAc)<sub>2</sub>/Ni(OAc)<sub>2</sub> i SALAG u molskom odnosu 1:2 nastaju crveni/narandžasti mikrokristalni proizvodi [21]. Na osnovu podataka elementalne analize i vrednosti molarnih provodljivosti njihovih MeOH rastvora koji odgovaraju kompleksima tipa elektrolita/neelektrolita, respektivno, pretpostavljeni sastav odgovara bis(ligand) kompleksima [Co(SALAG–H)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O, odnosno [Ni(SALAG–H)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O (slika 5.26) [21].



Slika 5.26. Predložene strukture [Co(SALAG–H)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> i [Ni(SALAG–H)<sub>2</sub>] [21]

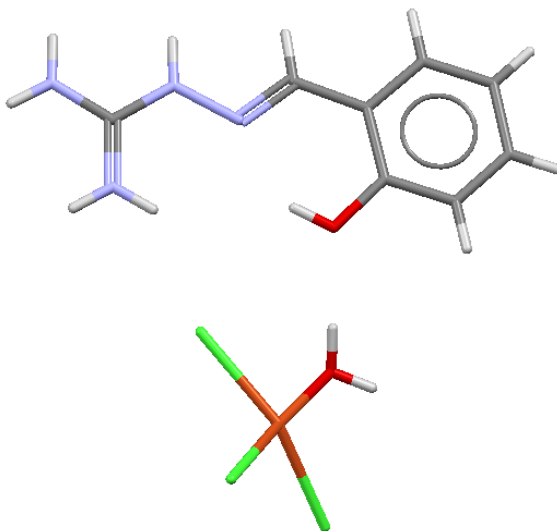
Na kraju ovog dela, spomenućemo i jedinjenja u kojima ne dolazi do koordinacije potencijalnog helatnog liganda, već isti ima ulogu kontra jona, tj. katjona. Tako, u radu [39] opisana je struktura jedinjenja formule  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SALAGH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (slika 5.27), koje su autori dobili neznačajnom promenom reakcionih uslova u sintezi već pomenutog kompleksa  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{SALAG-H})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a u kojem dolazi do koordinacije liganda [39]. Naime, u oba slučaja so metala je rastvarana u vodi, a ligand u prvom slučaju u etanolu, a u drugom, u kojem dolazi do koordinacije, u smeši EtOH-H<sub>2</sub>O ali na toplo.



Slika 5.27. Struktura saliciliden-aminogvanidinium katjona ( $\text{SALAGH}^+$ ) [39]

Pored navedenog jedinjenja, prema našem znanju, poznato je još jedno jedinjenje u kojem izostaje koordinacija ovog liganda,  $(\text{SALAGH})[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ , što je potvrdila strukturna analiza (slika 5.28) [34]. Ovo jedinjenje dobijeno je templatnom reakcijom bakar(II)-hlorida, aminogvanidina i saliciladehida u EtOH pod

refluksom. Geometrijski parametri ovih jedinjenja u saglasnosti sa prethodno opisanim strukturama nitratnih soli liganda [34].



Slika 5.28. Struktura kompleksa (SALAGH)[Cu(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>3</sub>] [34]

### 5.1.3. Kompleksi metala sa 2-acetilpiridin-aminogvanidinom

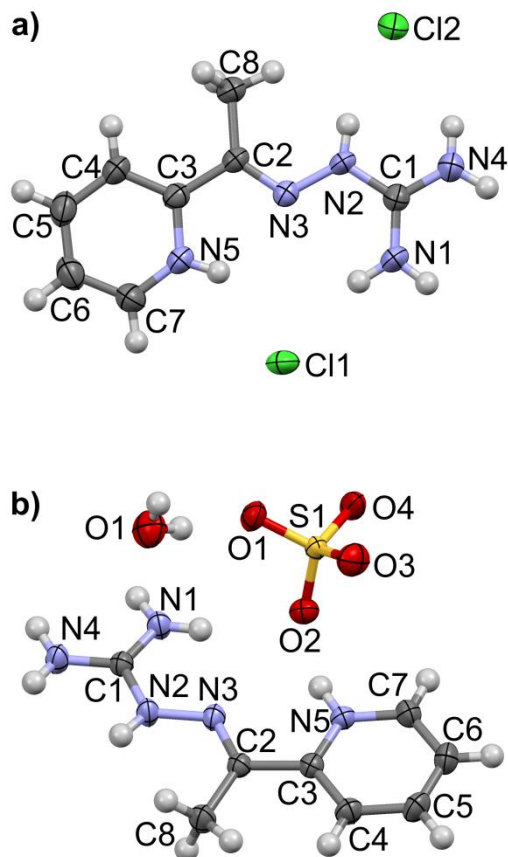
#### 5.1.3.1. Sinteze i strukture liganada

Sinteza liganda 2-acetilpiridin-aminogvanidina opisana je 1999. godine od strane Györgydeák i sar. [40]. Naime, ovaj ligand je dobijen reakcijom aminogvanidin hidrogenkarbonata koji je rastvoren u hlorovodoničnoj kiselini i nakon dodatka ketona smeša je refluktovana 1h. Višak vode uparen je u vakuumu i ostatak tretiran MeOH nakon čega dolazi do izdvajanja mikrokristalnog proizvoda, kome je na osnovu podataka elementalne analize, NMR i IR spektara pripisan sastav 2-ACPYAG·2HCl.

Sedamnaest godina kasnije malom promenom uslova sinteze navedeni ligand dobijen je u vidu belih prizmatičnih monokristala pogodnih za rendgensku strukturnu analizu (*vide infra*) čime je potvrđen sastav ove Šifove baze. Isti ligand je dobijen i u obliku sulfatne soli, u vidu belih prizmatičnih monokristala, sasvim neočekivano prilikom pokušaja sinteze kompleksa sa bakar(II)-sulfatom, u kojoj pored liganda nastaje i proizvod zelene boje, za sada, nedefinisanog sastava [41].

Kao što je rečeno dihloridna i sulfatna so liganda izolovane su u formi monokristala. Molekulske strukture ova dva jedinjenja prikazane su na slici 5.29, a u tabelama 5.25 i 5.26 prikazani su osnovni kristalografski podaci, kao i odabrane dužine veza i uglovi.





Slika 5.29. Molekulske strukture liganada 2-ACPYPAG·2HCl (a) i 2-ACPYPAG·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (b) [41]

Kao što slika 5.29a pokazuje asimetričnu jedinicu 2-ACPYPAG·2HCl čini molekul liganada sa protonovanim piridinskim i atomom azota imino-grupe aminogvanidinskog fragmenta i dva hloridna jona. Isti katjon, sulfatni jon i molekul vode čine asimetričnu jedinicu liganada 2-ACPYPAG·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (slika 5.29 b). Protonaciju piridinskog, N5, atoma azota potvrđuje i ugao C3–N5–C7 koji je veći od 120°, i iznosi 123,9° (hloridna so), odnosno 122,9° (sulfatna so) (tabela 5.26).

Tabela 5.25. Kristalografski podaci liganada 2-ACPYAG · 2HCl (**a**) i 2-ACPYAG · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (**b**) [41]

Parametar	<b>a</b>	<b>b</b>
Bruto formula	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S
M <sub>r</sub>	250,13	293,31
Kristalni sistem	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Temperatura, K	294	294
<i>a</i> , Å	7,3584(10)	8,4366(3)
<i>b</i> , Å	11,1063(11)	9,7082(3)
<i>c</i> , Å	14,707(2)	15,6645(4)
$\beta$ , °	101,066(13)	97,889(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1179,6(3)	1270,85(7)
<i>Z</i>	4	4
<i>D<sub>c</sub></i> , g cm <sup>-3</sup>	1,408	1,533
<i>R<sub>I</sub></i>	0,054	0,045

Strukture oba liganda su planarne sa maksimalnim odstupanjem od srednje ravni za atome C8 (0,081 Å, hloridna so) i N1 (0,106 Å, sulfatna so). Kao rezultat delokalizacije veze C1–N1, C1–N2 i C1–N4 su kraće od jednostrukih, a duže od dvostrukih, dok dužina veze C2–N3 odgovara lokalizovanoj dvostrukoj vezi (tabela 5.26).

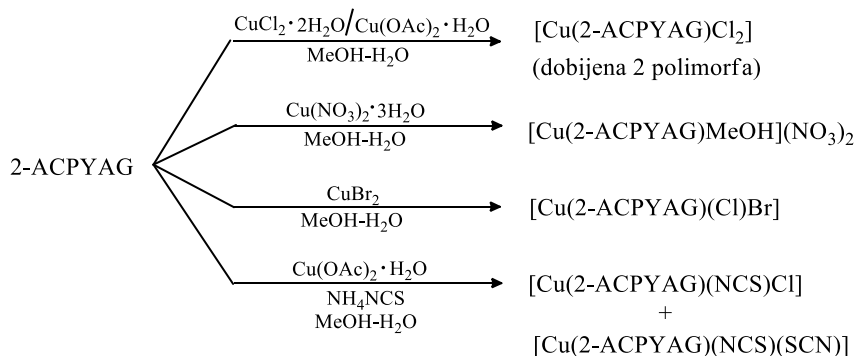
Tabela 5.26. Odabrani geometrijski parametri u ligandima 2-ACPYAG·2HCl (**a**) i 2-ACPYAG·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (**b**) [41]

	<b>a</b>	<b>b</b>
<b>Veza</b>	<b>Dužina, Å</b>	
C1–N1	1,302(5)	1,315(2)
C1–N2	1,354(4)	1,360(2)
C1–N4	1,318(5)	1,307(2)
N2–N3	1,364(4)	1,358(2)
C2–N3	1,283(4)	1,284(2)
	<b>Ugao, °</b>	
N3–N2–C1	118,3(3)	117,54(15)
N1–C1–N4	121,4(3)	122,25(17)
N2–C1–N1	121,4(3)	120,56(17)
C3–N5–C7	123,9(3)	122,9(2)

### 5.1.3.2. Sinteze i strukture kompleksa

Sa 2-acetilpiridin-aminogvanidinom poznato je pet kompleksa bakra(II) i kako su svi dobijeni u obliku monokristala okarakterisani su rendgenskom strukturnom analizom (*vide infra*) [41].

Kompleksna jedinjenja su dobijena reakcijom toplih vodenih rastvora soli bakra(II) i MeOH rastvora 2-ACPYAG·2HCl u molskom odnosu 1:1 (šema 5.9)



Šema 5.9. Sinteza kompleksa bakra(II) sa 2-ACP YAG

Dobijena jedinjenja su čvrste kristalne supstance zelene boje, osim plavozelenog  $[\text{Cu}(2\text{-ACP YAG})(\text{NCS})(\text{SCN})]$ , rastvorna u DMF, a nešto slabije u MeOH i EtOH. Kao što se iz navedene šeme vidi hlorido-kompleks nastaje reakcijom  $\text{CuCl}_2$  odnosno  $\text{Cu(OAc)}_2$ , ali u vidu dva različita polimofa. Treba napomenuti da kompleks  $[\text{Cu}(2\text{-ACP YAG})(\text{NCS})\text{Cl}]^*$  nastaje nakon dva sata stajanja reakcione smeše na sobnoj temperaturi iz koje nakon 24h sata dolazi do nastajanja glavnog proizvoda  $[\text{Cu}(2\text{-ACP YAG})(\text{NCS})(\text{SCN})]$ .

Molarna provodljivost DMF rastvora  $[\text{Cu}(2\text{-ACP YAG})(\text{Cl})\text{MeOH}]\text{NO}_3$  odgovara koordinacionoj formuli, dok su provodljivosti ostalih bakar(II) kompleksa nešto uvećane u odnosu na nađene formule što se može obrazložiti supstitucijom koliganada ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) molekulima rastvarača (tabela 5.27) [22]. Ovo je posebno izraženo kod mešovitog Cl-Br i NCS-SCN kompleksa.

\* Okarakterisan samo rendgenskom strukturnom analizom

Tabela 5.27. Pregled kompleksa sa 2-ACPYAG [41]

Formula kompleksa	$\tau_5$	$\lambda_M$ , DMF ( $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ )
[Cu(2-ACPYAG)Cl <sub>2</sub> ]	0,04(1) 0,12(1)*	27
[Cu(2-ACPYAG)(Cl)MeOH]NO <sub>3</sub>	0,20(2) 0,25(2)**	76
[Cu(2-ACPYAG)(Cl)Br]	–	57
[Cu(2-ACPYAG)(NCS)Cl]	0,06(1)	–
[Cu(2-ACPYAG)(NCS)(SCN)]	0,30(3)	71

U ovim kompleksima ligand je koordinovan u neutralnoj formi kao *NNN* tridentat, i to preko piridinskog, azometinskog i atoma azota imino grupe aminogvanidinskog fragmenta, što je potvrđeno rendgenskom strukturnom analizom (*vide infra*).

Na tridentatnu koordinaciju liganda ukazuju i pomeranja karakterističnih traka u IR spektrima kompleksa u odnosu na IR spektar slobodnog liganda. Tako,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  traka koja se u spektru liganda nalazi na  $1684\text{ cm}^{-1}$ , usled koordinacije atoma azota azometinske grupe, pomera se ka nižim energijama za *ca.*  $40\text{ cm}^{-1}$  [19, 20, 26]. Traka koja potiče od vibracija gvanido grupe, a koja se u spektru liganda nalazi na  $1624\text{ cm}^{-1}$ , u spektrima svih kompleksa trpi negativno pomeranje za  $\sim 20\text{ cm}^{-1}$  [19, 35]. Na koordinaciju piridinskog atoma azota ukazuje široka traka koja se u spektrima kompleksa nalazi na  $645\pm 3\text{ cm}^{-1}$  [42]. Kao potvrda protonacije ovog

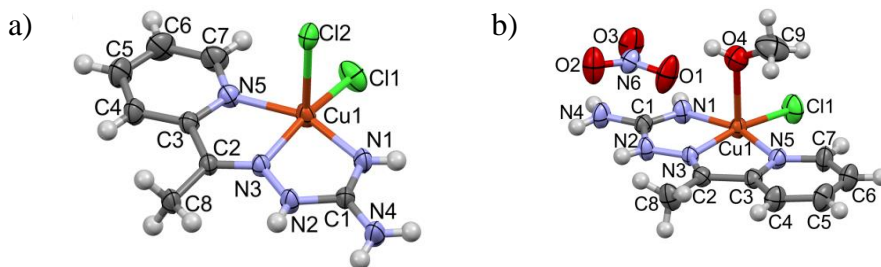
\* Kompleks je izolovan u dve polimorfne forme.

\*\* U asimetričnoj jedinici postoje dva nezavisna kompleksna katjona.

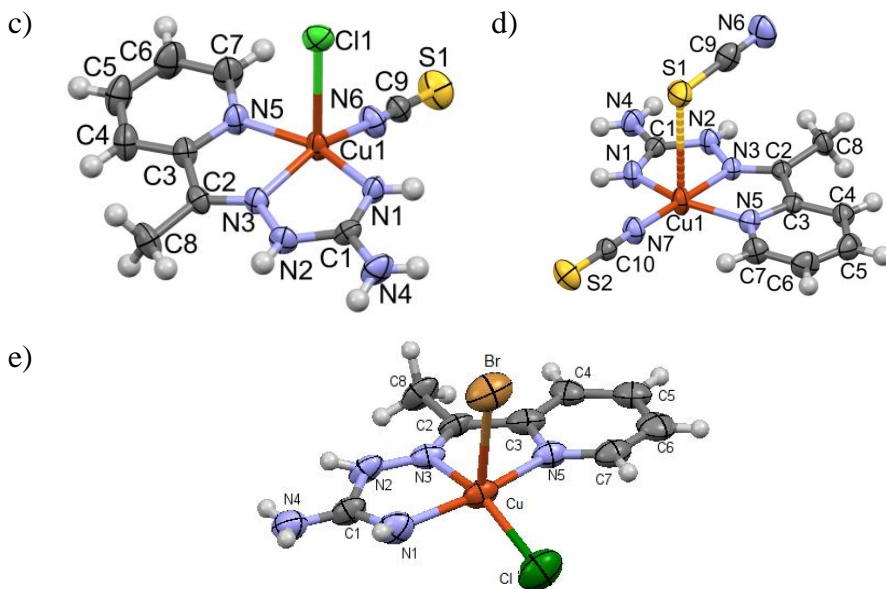
atoma azota može poslužiti široka  $\nu(\text{NH}^+)$  traka slabijeg intenziteta, a koja se u spektru liganda nalazi u oblasti  $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  [8, 43].

Osim ovih, IR spektri kompleksa  $[\text{Cu}(2\text{-ACPYAG})(\text{Cl})\text{MeOH}]\text{NO}_3$  i  $[\text{Cu}(2\text{-ACPYAG})(\text{NCS})(\text{SCN})]$  sadrže i neke dodatne trake. Tako je u nitratnom kompleksu prisutna traka jakog intenziteta koja potiče od  $\nu(\text{NO}_3)$  vibracija i nalazi se na  $1384\text{ cm}^{-1}$ , dok je u mešovitom NCS-SCN kompleksu prisutna dubletna traka na  $2099$  i  $2056\text{ cm}^{-1}$ , koja se može pripisati (CN) vibracijama tiocijanato-koliganda koordinovanog preko atoma S odnosno atoma N, respektivno [42].

Na slici 5.30 prikazane su molekulske strukture dobijenih kompleksa bakra(II), a u tabelama 5.28 i 5.29 osnovni kristalografski podaci kao i odabrani geometrijski parametri\*. Kako se iz priloženih slika vidi centralni atom se nalazi u blago deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju koje u osnovi piramide čine tridentatno koordinovan helatni ligand i jedan koligand, dok se drugi koligand nalazi u njenom vrhu. Na taj način Šifova baza gradi dva petočlana metalocikla.



\* U tabelama se ne nalaze podaci za  $[\text{Cu}(2\text{-ACPYAG})(\text{Cl})\text{Br}]$ , jer zbog slabijeg kvaliteta kristala, utajčavanje ove strukture nije dovedeno do kraja.



Slika 5.30. Molekulske strukture kompleksa:

- a)  $[\text{Cu}(2\text{-ACPYAG})\text{Cl}_2]$ ; b)  $[\text{Cu}(2\text{-ACPYAG})(\text{Cl})\text{MeOH}]\text{NO}_3$ ;  
 c)  $[\text{Cu}(2\text{-ACPYAG})(\text{NCS})\text{Cl}]$ ; d)  $[\text{Cu}(2\text{-ACPYAG})(\text{NCS})(\text{SCN})]$ ;  
 e)  $[\text{Cu}(2\text{-ACPYAG})(\text{Cl})\text{Br}]$  [41]

Sve dužine Cu–ligator veza nalaze se u opsegu 1,932(3)–2,0418(17) Å, pri čemu je veza sa piridinskim atomom azota najduža, dok je veza sa imino-atomom azota aminogvanidinskog fragmenta najkraća. Izuzetak je kompleks  $[\text{Cu}(2\text{-ACPYAG})(\text{NCS})(\text{SCN})]$ , u kojem je Cu1–N3 veza nešto kraća u odnosu na Cu1–N1 vezu, kao što je nađeno i u strukturama Cu(II) i Co(III) kompleksa sa srodnom Šifovom bazom [44, 45]. Sve Cu–koligand veze imaju očekivane dužine, ekvatorijalni ligand je bliži centralnom jonu, dok je aksijalni više udaljen od njega.

Deprotonacija aminogvanidinskog ostatka dovodi do skraćenja C1–N1 i produženja C1–N2 i C1–N4 veza za oko 0,02 Å. Osim toga, koordinacija liganda uzrokuje promene vrednosti uglova u aminogvanidinskom fragmentu, tj. smanjenje vrednosti N3–N2–C1 i N2–C1–N1 ugla, odnosno povećanje vrednosti N1–C1–N4 ugla (tabela 5.29). Ovakvo ponašanje nakon deprotonacije i koordinacije uočeno je i kod kompleksa sa Šifovom bazom SALAG [35].

Kompleks [Cu(2-ACPYAG)Cl<sub>2</sub>] izolovan je u vidu dva polimorfa (**A** i **B**), koji kristališu u monoklinskom sistemu, u *P*2<sub>1</sub>/*c* prostornoj grupi. Ipak njihove kristalne strukture se značajno razlikuju, o čemu najbolje svedoče rezultati statističkih proračuna, koji su opisani u radu [41].

Treba napomenuti da asimetrična jedinica kompleksa [Cu(2-ACPYAG)(Cl)MeOH]NO<sub>3</sub> sadrži dva hemijski identična, ali kristalografski nezavisna kompleksna katjona (**A** i **B**) i dva NO<sub>3</sub><sup>-</sup> jona (tabela 5.29). Ovi joni su uređeni na specifičan način čineći [Cu(2-ACPYAG)(Cl)MeOH]NO<sub>3</sub> podjedinice pseudosimetrično povezanim preko nekristalografske ose rotacije drugog reda.



Tabela 5.28. Kristalogrfski podaci kompleksa [Cu(2-ACPYAG)Cl<sub>2</sub>] (**a**, **polimorfi A i B**), [Cu(2-ACPYAG)(Cl)MeOH]NO<sub>3</sub> (**b**), [Cu(2-ACPYAG)(NCS)Cl] (**c**), [Cu(2-ACPYAG)(NCS)(SCN)] (**d**) [41]

Parametar	<b>a</b> (polimorf A)	<b>a</b> (polimorf B)	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
Bruto formula	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> ClCuN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClCuN <sub>6</sub> S	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> CuN <sub>7</sub> S <sub>2</sub>
M <sub>r</sub>	311,66	311,66	370,26	334,29	356,92
Temperatura, K	294	294	297	294	294
Kristalni sistem	monokliniski	monokliniski	monokliniski	monokliniski	monokliniski
Prostorna grupa	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> , Å	9,4721(8)	10,4309(3)	16,9088(4)	10,9851(2)	13,8349 (3)
<i>b</i> , Å	8,4649(7)	11,4503(3)	13,2215(4)	14,2932(3)	7,40993 (14)
<i>c</i> , Å	14,5936(10)	10,0136(3)	13,1619(3)	8,52994(17)	15,1739 (3)
<i>β</i> , °	98,039(7)	99,068(3)	90,023(2)	103,072(2)	114,143 (3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1158,62(16)	1181,05(5)	2942,47(13)	1304,60(5)	1419,49 (6)
<i>Z</i>	4	4	8	4	4
<i>D<sub>c</sub></i> , g cm <sup>-3</sup>	1,753	1,787	1,672	1,702	1,67
<i>R<sub>I</sub></i>	0,027	0,028	0,031	0,033	0,037

Tabela 5.29. Odabrane dužine veza i uglovi u kompleksima [Cu(2-ACPYAG)Cl<sub>2</sub>] (**a**, polimorfi A i B), [Cu(2-ACPYAG)(Cl)MeOH]NO<sub>3</sub> (**b**, dva kristalografski nezavisna katjona u jediničnoj ćeliji), [Cu(2-ACPYAG)(NCS)Cl] (**c**), [Cu(2-ACPYAG)(NCS)(SCN)] (**d**) [41]

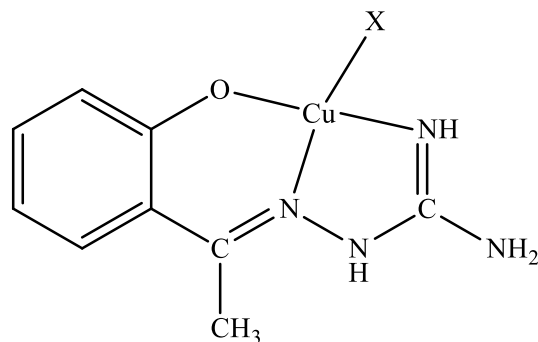
	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
	(polimorf A)	(polimorf B)	(molekul A)	(molekul B)		
<b>Veza</b>	<b>Dužina, Å</b>					
Cu1–N1	1,946(2)	1,9605(17)	1,939(3)	1,932(3)	1,9452(18)	1,965(2)
Cu1–N3	1,9918(16)	1,9670(14)	1,983(3)	1,968(3)	1,9671(17)	1,9565(18)
Cu1–N5	2,0418(17)	2,0358(16)	1,999(3)	2,015(3)	2,0077(18)	2,0120(19)
Cu1–Cl1	2,2624(5)	2,2496(5)	2,2101(11)	2,2016(10)	2,7016(7)	–
Cu1–Cl2	2,5633(6)	2,5911(6)	–	–	–	–
Cu1–S1	–	–	–	–	–	3,0154(8)
Cu1–N6	–	–	–	–	1,9382(19)	1,912(2)
Cu1–O4	–	–	2,469(2)	2,505(2)	–	–
C1–N1	1,290(3)	1,290(2)	1,295(5)	1,289(5)	1,292(3)	1,291(3)
C1–N2	1,386(2)	1,369(2)	1,380(4)	1,374(4)	1,370(3)	1,380(3)
C1–N4	1,330(3)	1,336(3)	1,329(5)	1,338(5)	1,342(3)	1,328(3)
N2–N3	1,352(3)	1,350(2)	1,352(4)	1,355(4)	1,358(2)	1,352(3)
C2–N3	1,288(2)	1,279(2)	1,277(4)	1,287(4)	1,276(3)	1,287(3)
<b>Ugao, °</b>						
N3–N2–C1	113,53(17)	113,66(14)	113,2(3)	113,2(3)	113,32(17)	113,36(18)
N1–C1–N4	127,7(2)	127,15(17)	125,7(3)	126,4(3)	125,7(2)	127,7(2)
N2–C1–N1	117,0(2)	117,69(17)	117,7(3)	116,9(3)	117,54(19)	117,4(2)

Pored opisanih kompleksa bakra(II) sa ovim ligandom poznat je i jedan kompleks kobalta(II) koji je dobijen u reakciji EtOH rastvora  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  i 2-ACPYAG $\cdot$ 2HCl uz refluks. Kako je nastao proizvod u obliku zelenih mikrokristala sastav je pretpostavljen na osnovu podataka elementalne analize i odgovara sledećoj formuli:  $\text{Co}(2\text{-ACPYAG})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Na osnovu ranije opisanih kompleksa i u ovom slučaju sa sigurnošću možemo reći da je prisutna tridentatna *NNN* koordinacija helatnog liganda [46].

#### 5.1.4. Kompleksi metala sa ostalim tridentatnim Šifovim bazama

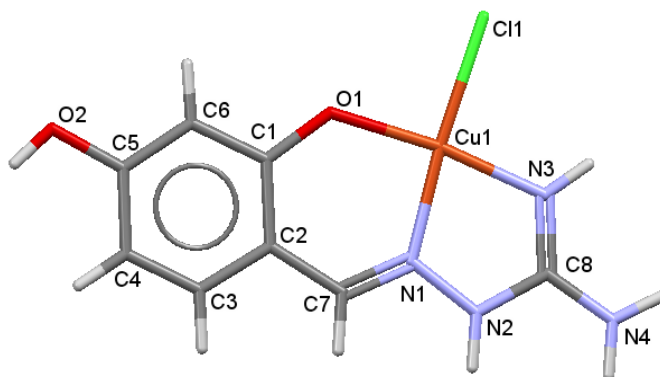
U ovom delu opisaćemo i druge poznate komplekse sa tridentatnim Šifovim bazama aminogvanidina.

Spomenuli smo jedan od prvih kompleksa bakra(II) sa saliciliden-aminogvanidinom koji je sintetisan 1980. godine [33]. U istom radu opisani su i kompleksi Cu(II) sa srodnom tridentatnom *ONN* Šifovom bazom o-hidroksacetofenon aminogvanidinom, L, opšte formule  $\text{Cu}(\text{L-H})\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Sastav kompleksa određen je na osnovu podataka elementalne analize, a kvadratno-planarna geometrija (slika 5.40) im je pripisana na osnovu paramagnetizma i podataka UV spektroskopije.



Slika 5.40. Strukturna formula Cu(L-H)X [33]

Bakar(II) sa Šifovom bazom 2,4-dihidroksibenziliden aminogvanidina, L, daje takođe kvadratno-planarni kompleks formule [Cu(L-H)Cl]·4H<sub>2</sub>O (slika 5.41). Sastav i geometrija kompleksa utvrđeni su na osnovu podataka rendgenske strukturne analize (tabele 5.30 i 5.31). U ovom kompleksu helatni ligand je koordinovan na očekivan ONN tridentatni način u monoanjonskoj formi [47].



Slika 5.41. Struktura kompleksa [Cu(L-H)Cl]·4H<sub>2</sub>O\* [47]

\* Na slici su izostavljeni molekuli vode.

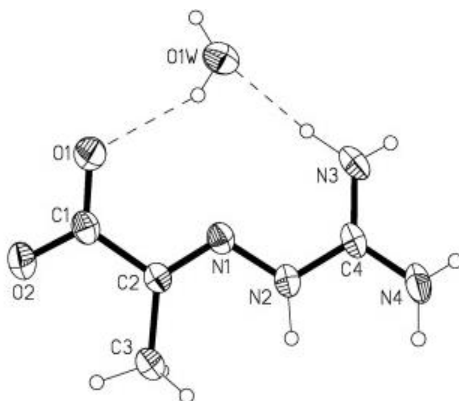
Tabela 5.30. Kristalografski podaci kompleksa  $[\text{Cu}(\text{L-H})\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [47]

Parametar	$[\text{Cu}(\text{L-H})\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Bruto formula	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_6\text{ClCu}$
$M_r$	364,2
Temperatura, K	295
Kristalni sistem	ortorombični
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>
$a$ , Å	11,674(1)
$b$ , Å	6,7198(7)
$c$ , Å	17,836(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1399,2(3)
$Z$	4
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,729
$R_I$	0,029

Tabela 5.31. Odabrani geometrijski parametri u kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L-H})\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [47]

Veza	Dužina, Å	Veza	Dužina, Å
Cu–O1	1,930(2)	C5–O2	1,363(4)
Cu–N1	1,942(2)	C7–N1	1,280(4)
Cu–N3	1,934(3)	C8–N3	1,299(4)
Cu–Cl1	2,260(1)	C8–N4	1,339(4)
C1–O1	1,331(4)	C8–N2	1,355(4)
	Ugao, °		Ugao, °
N1–Cu–Cl1	175,4(1)	N3–C8–N2	116,5(3)
O1–Cu–N3	172,9(1)	N3–C8–N4	126,1(3)

Interesantna Šifova baza, aminogvanidin pirogroždane kiseline,  $H_2L$  (slika 5.42), nastaje reakcijom vodenih rastvora natrijum-piruvata i aminogvanidin-nitrata. Kako autori navode [48] ovaj ligand je dobijen u neutralnoj formi, iako je sinteza izvođena bez prisustva baze. Strukturna analiza je pokazala da se planarni molekul tridentatnog *ONN* liganda nalazi u obliku zwitter-jona u kojem je karboksilna grupa deprotonovana, a terminalna imino-grupa protonovana. Kao što se sa slike 5.42 vidi kristalna struktura je stabilizovana vodoničnim vezama koje ovaj molekul gradi sa jednim molekulom kristalne vode. U tabelama 5.32 i 5.33 prikazani su osnovni kristalografski podaci i odabrane dužine veza i uglovi za ovo jedinjenje.



Slika 5.42. Molekulska struktura aminogvanidina pirogroždane kiseline [48]

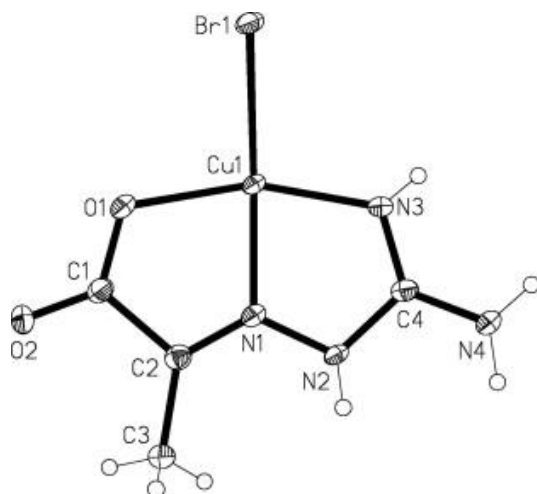
Tabela 5.32. Kristalografski podaci liganda i kompleksa [48]

Parametar	H <sub>2</sub> L·2,5H <sub>2</sub> O	[CuBr(HL)]	[Cu <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )·DMSO
Bruto formula	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> BrCuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> BrCuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
M <sub>r</sub>	162,16	286,59	623,57
Temperatura, K	153	153	153
Kristalni sistem	ortorombični	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>Pca</i> 2(1)	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	12,704(7)	3,8138(2)	8,5348(4)
<i>b</i> , Å	7,458(4)	15,4987(8)	15,3438(7)
<i>c</i> , Å	7,591(4)	13,6183(7)	16,3963(8)
$\beta$ , °	90	90,491(1)	94,697(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	719,1(7)	804,93(7)	2139,99(17)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D</i> <sub>c</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1,498	2,365	1,935
<i>R</i> <sub>I</sub>	0,039	0,0302	0,0287

Tabela 5.33. Odabrani geometrijski parametri aminogvanidina pirogroždane kiseline [48]

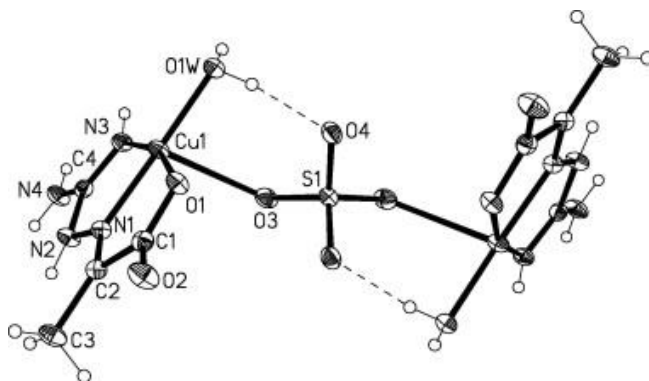
Veza	Dužina, Å	Ugao, °	
O1–C1	1,253(4)	C4–N2–N1	116,7(3)
O2–C1	1,265(4)	O1–C1–O2	122,1(3)
N1–C2	1,282(4)	O1–C1–C2	120,5(3)
N1–N2	1,380(4)	O2–C1–C2	117,3(3)
N2–C4	1,350(5)	N1–C2–C3	126,3(3)
N3–C4	1,317(5)	N1–C2–C1	113,9(3)
N4–C4	1,328(5)	N4–C4–N2	116,2(4)
C1–C2	1,503(5)	N3–C4–N4	122,5(4)
C2–C3	1,492(5)	N3–C4–N2	121,3(3)

Sa ovim ligandom dobijeno je devet kompleksa bakra(II) opštih formula  $\text{CuX(HL)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $1/2\text{SO}_4^{2-}$ ,  $n = 0, 1, 1,5, 2$ ),  $\text{Cu(HL)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu(HL)Br}$  i  $\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4) \cdot \text{DMSO}$  [48]. Dva, od pomenutih devet kompleksa okarakterisana su rendgenskom strukturnom analizom i to kvadratno-piramidalni kompleks  $[\text{CuBr(HL)}]$  i kvadratno-bipiramidalni kompleks  $\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4) \cdot \text{DMSO}$ . Na slikama 5.43 i 5.44 prikazane su molekulske strukture, a u tabelama 5.34 i 5.35 prikazane su odabrane dužine veza i uglovi za ova dva kompleksna jedinjenja.



Slika 5.43. Molekulska struktura kompleksa  $[\text{CuBr(HL)}]$  [48]





Slika 5.44. Struktura dimernog kompleksa  
 $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{DMSO}$  [48]

Tabela 5.34. Odabrani geometrijski parametri u kompleksu  
 $[\text{CuBr}(\text{L}-\text{H})]$  [48]

Veza	Dužina, Å	Veza	Dužina, Å
Cu1–O1	1,982(2)	O2–C1	1,223(4)
Cu1–N1	1,967(2)	N1–C2	1,282(4)
Cu1–N3	1,929(3)	N2–C4	1,401(4)
Cu1–Br1	2,3936(4)	N3–C4	1,302(4)
Cu1–Br1 <sup>i</sup>	2,7925(4)	N4–C4	1,325(4)
O1–C1	1,289(4)	C1–C2	1,524(4)
Ugao, °		Ugao, °	
N3–Cu1–N1	79,83(11)	O1–Cu1–Br1	96,86(6)
N3–Cu1–O1	158,08(10)	O2–C1–O1	125,6(3)
N1–Cu1–O1	79,70(9)	O2–C1–C2	118,7(3)
N1–Cu1–Br1	163,69(7)	O1–C1–C2	115,7(3)

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

Tabela 5.35. Odabrani geometrijski parametri u kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{DMSO}$  [48]

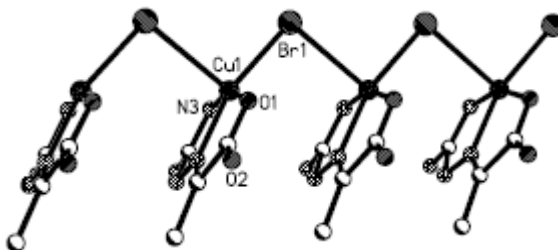
<b>Veza</b>	<b>Dužina, Å</b>	<b>Veza</b>	<b>Dužina, Å</b>
Cu1–O1	1,972(2)	O1–C1	1,280(3)
Cu1–N1	1,943(2)	O2–C1	1,235(3)
Cu1–N3	1,947(2)	N1–C2	1,273(3)
Cu1–O1W	1,947(2)	N2–C4	1,387(3)
Cu1–O3	2,563(2)	N3–C4	1,303(3)
Cu1–O2 <sup>i</sup>	2,896(2)	N4–C4	1,329(3)
	<b>Ugao, °</b>		<b>Ugao, °</b>
N3–Cu1–O1	161,54(7)	N1–C2–C3	127,9(2)
N1–Cu1–O1W	171,55(8)	N1–C2–C1	110,8(2)
S1–O3–Cu1	116,96(9)	C3–C2–C1	121,32(19)
O2–C1–O1	125,3(2)	N3–C4–N4	126,7(2)
O1–C1–C2	116,0(2)	N3–C4–N2	117,5(2)
O2–C1–C2	118,7(2)	N4–C4–N2	115,8(2)

Simetrijska operacija: (i)  $x + 1/2, y + 1/2, z + 1$ .

U ovim kompleksima planarni ligand je koordinovan kao *ONN* tridentat u monoanjonskoj formi.

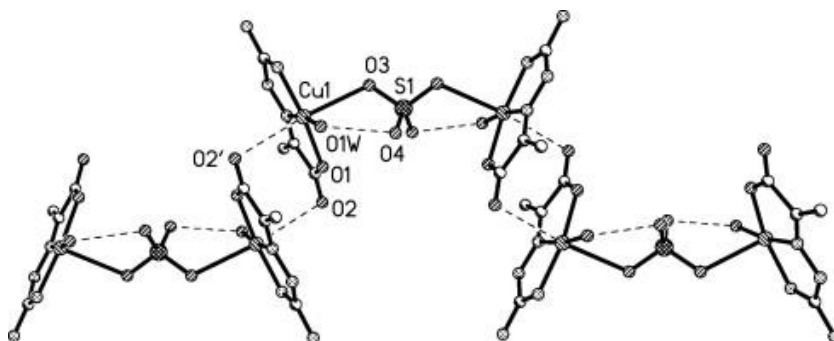
U strukturi kompleksa  $[\text{CuBr}(\text{HL})]$  bakar(II) jon nalazi se u kvadratno-planarnom okruženju tridentatnog helatnog liganda i jednog bromidnog jona u bazalnoj ravni. Atomi ligatori su koplanarni, dok je centralni jon izdignut iz koordinacione ravni prema bromido-ligandu susednog kompleksnog molekula za 0,245 Å. Zbog ovakvog položaja pomenutog bromido-liganda (Cu(1)–Br(1)) = 2,7925(4) Å), ova struktura se može smatrati kvadratno-

piramidalnom (4+1). Na ovaj način formira se koordinacioni polimer opisanog kompleksa u kojem bromidni jon ima ulogu mosta (slika 5.45). Kako autori navode, ovo je prvi primer polimernog lanca sa paralelno uređenim kvadratno-planarnim podjedinicama.



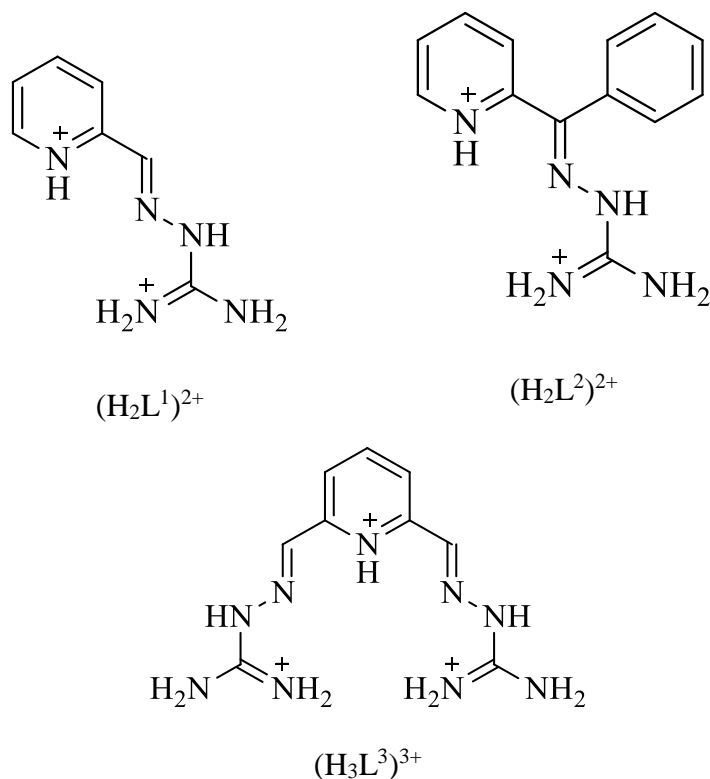
Slika 5.45. Polimerni lanac kompleksa [CuBr(HL)] [48]

U strukturi kompleksa [Cu<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]·DMSO (slika 5.46) bazalnu ravan čine donorski atomi helatnog liganda i molekula vode, dok je u apikalnom položaju sulfatni jon, koji premošćuje podjedinice dimera. Na ovaj način nastaje neutralni dinuklearni dimer, čija je konformacija stabilizovana intramolekulskom O1W–H···O4 vezom. Mostovni način koordinacije sulfato-liganda nađen je i u dimernom kompleksu sa srodnim tiosemikarbazonom pirogroždane kiseline [49], s tom razlikom što u ovom kompleksu donorski atomi kiseonika sulfatnog jona zauzimaju ekvatorijalne, dok je molekul vode koordinovan u apikalnom položaju. U strukturi ovog kompleksa dimeri su povezani u polimerne lance dodatnom apikalnom koordinacijom karboksilne grupe susednog {Cu(HL)H<sub>2</sub>O} fragmenta te se može zaključiti da Cu(II) smešten u kvadratno-bipiramidalnom (4+1+1) okruženju.

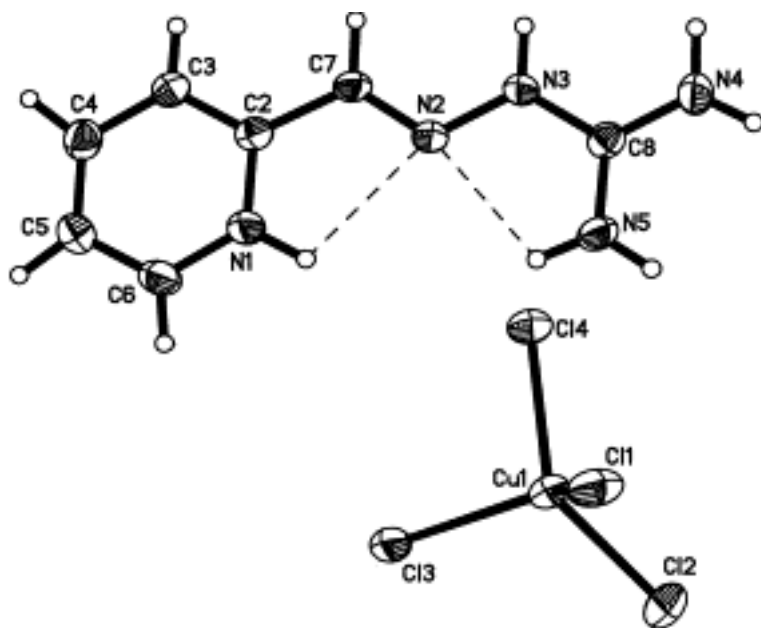


Slika 5.46. Polimerni lanac u strukturi  
 $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{DMSO}$  [48]

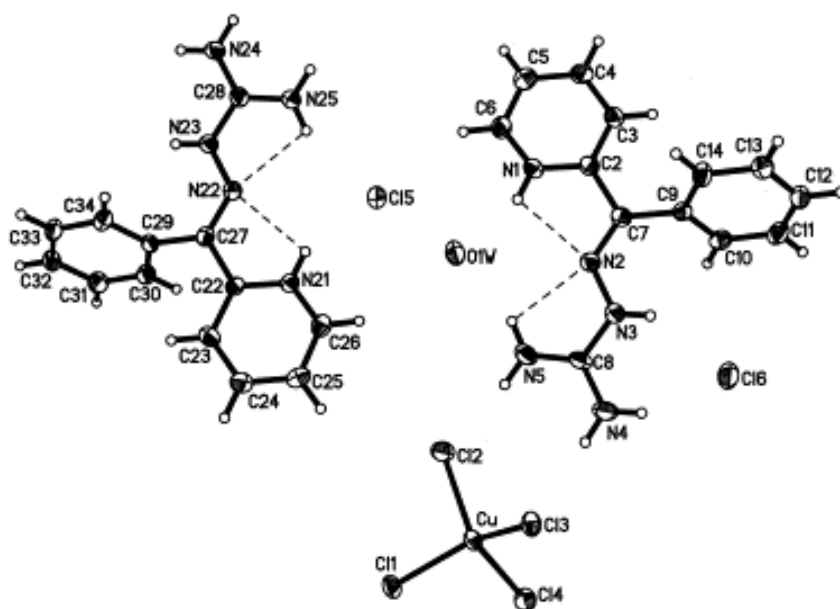
Dva, potencionalno tridentatna *NNN* i jedan potencijalno pentadentani *N<sub>5</sub>* ligand, i to protonovane Šifove baze aminogvanidina i 2-formilpiridina ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ), 2-benzoilpiridina  $\text{H}_2\text{L}^2$ ), odnosno 2,6-diacetilpiridina ( $\text{H}_3\text{L}^3$ ) nastaju reakcijom ekvimolarnih količina aminogvanidin-hidrogenkarbonata i pomenutih karbonilnih jednjena. Ove Šifove baze u prisustvu bakar(II)-hlorida u smeši EtOH-HCl daju jedinjenja sledećih koordinacionih 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  $[\text{H}_2\text{L}^3][\text{CuCl}_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [50]. Kao što se iz prikazanih formula vidi u ovim jedinjenjima izostaje koordinacija sa centralnim jonom metala. Na slici 5.47 prikazane su formule protonovanih katjona, a na slikama 5.48, 5.49 i 5.50 molekulske strukture dobijenih jedinjenja.



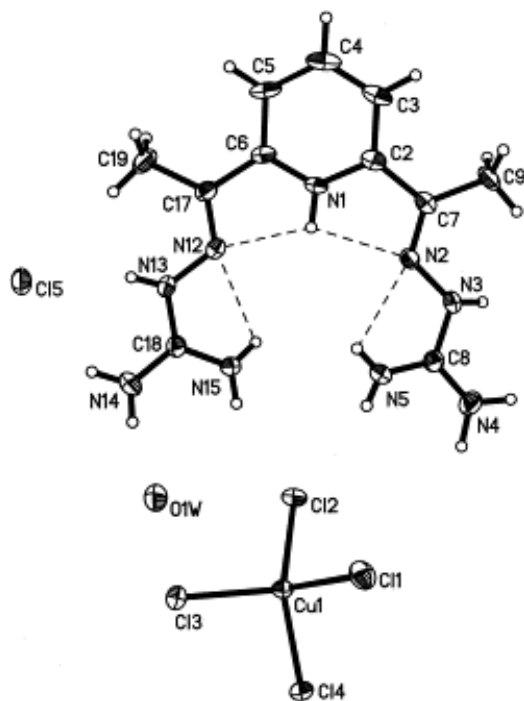
Slika 5.47. Strukturne formule protonovanih formi Šifovih baza aminogvanidina i 2-formilpiridina (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)<sup>2+</sup>, 2-benzoilpiridina (H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>)<sup>2+</sup> i 2,6-diacetilpiridina (H<sub>3</sub>L<sup>3</sup>)<sup>3+</sup> [50]



Slika 5.48. Molekulska struktura  $[H_2L^1][CuCl_4]$  [50]



Slika 5.49. Molekulska struktura  $[H_2L^2]_2[CuCl_4]Cl_2 \cdot H_2O$  [50]



Slika 5.50. Molekulska struktura  $[\text{H}_2\text{L}^3][\text{CuCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [50]

Podaci osnovnih kristalografskih parametara za ova tri jedinjenja dati su u tabeli 5.36, a u tabeli 5.37 odabrane dužine veza i uglovi.

Tabela 5.36. Kristalografski podaci jedinjenja:  $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{CuCl}_4]$  (a),  $[\text{H}_2\text{L}^2]_2[\text{CuCl}_4]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (b) i  $[\text{H}_2\text{L}^3][\text{CuCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (c) [50]

Parametar	a	b	c
Bruto formula	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{CuN}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Cl}_6\text{CuN}_{10}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_5\text{CuN}_9$
$M_r$	370,52	776,87	537,19
Kristalni sistem	monoklinski	monoklinski	ortorombični
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$Pna2_1$
Temperatura, K	293(2)	293(2)	293(2)
$a$ , Å	8,101(1)	17,293(2)	13,790(1)
$b$ , Å	25,801(2)	8,521(1)	12,550(1)
$c$ , Å	7,210(1)	23,325(2)	12,488(1)
$\beta$ , °	108,18(1)	91,08(9)	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	1431,8(3)	3436,4(6)	2161,2(3)
$Z$	4	4	4
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,719	1,502	1,651
$R_I$	0,0481	0,1513	0,0552

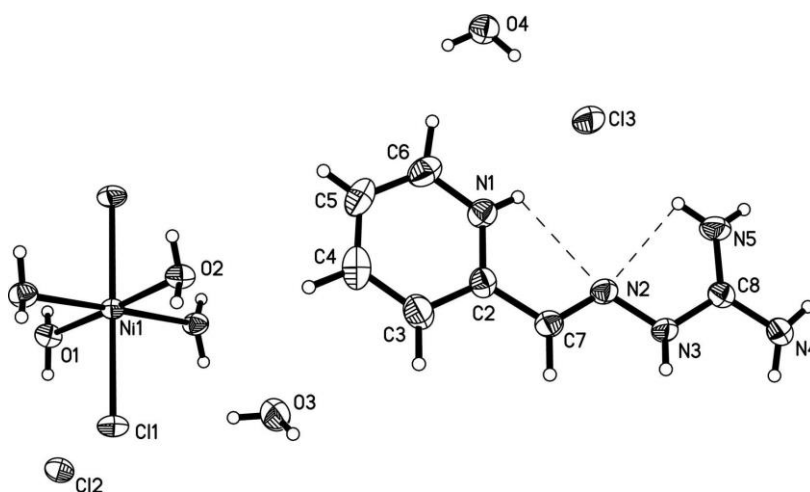
 Tabela 5.37. Odabrani geometrijski parametri jedinjenja  $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{CuCl}_4]$  (a),  $[\text{H}_2\text{L}^2]_2[\text{CuCl}_4]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (b) i  $[\text{H}_2\text{L}^3][\text{CuCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (c) [50]

Veza	Dužina, Å		
	a	b	c
N2-C7	1,280(4)	1,288(7)	1,280(8)
		1,291(7)	1,281(8)
N3-C8	1,352(4)	1,355(7)	1,362(7)
		1,365(7)	1,341(8)
N4-C8	1,310(5)	1,307(8)	1,327(8)
		1,313(8)	1,311(8)
N5-C8	1,318(4)	1,322(8)	1,305(8)
		1,305(7)	1,316(9)
<b>Ugao, °</b>			
N4-C8-N3	117,8(3)	117,0(6)	117,4(6)



		118,1(5)	119,1(6)
N5-C8-N3	119,5(3)	119,9(6)	119,4(6)
		119,8(6)	119,9(6)
C8-N3-N2	118,7(3)	117,4(5)	116,9(5)
		117,7(5)	118,4(5)
C6-N1-C2	123,0(3)	124,2(5)	125,5(6)
		123,7(5)	

Izostanak koordinacije pomenutog liganda  $L^1$  nađen je i u jedinjenju  $(H_2L^1)_2[Ni(H_2O)_4Cl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$  (slika 5.51) koje su autori [51] dobili prilikom pokušaja sinteze kompleksa Ni(II) sa 2-formilpiridin aminogvanidinom.



Slika 5.51. Molekulska struktura  $(H_2L^1)_2[Ni(H_2O)_4Cl_2]Cl_4 \cdot 4H_2O^*$

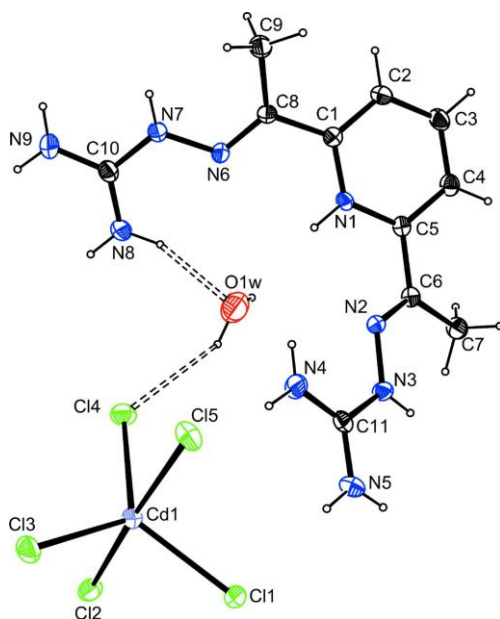
[51]

Treba naglasiti da je u pomenutom radu pogrešno napisana molekulska formula, tj. umesto četiri nekoordinovana hloridna jona, napisana su samo dva. Kako je prikazana struktura u saglasnosti sa

\* Radi preglednosti izostavljeni su jedan katjon Šifove baze, dva hloridna jona i dva molekula vode.

već opisanom strukturom kompleksa  $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{CuCl}_4]$  [50], ovde neće biti prikazani detalji rendgenske strukturne analize.

Odsustvo koordinacije potencijalno pentadentatne Šifove baze aminogvanidina i 2,6-diacetilpiridina ( $\text{L}^3$ ) nađeno je u jedinjenju  $(\text{H}_3\text{L}^3)[\text{CdCl}_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  u kojem ovaj ligand u trostruko protonovanoj formi takođe ima ulogu kontra jona (slika 5.52) [52].



Slika 5.52. Molekulska struktura  $(\text{H}_3\text{L}^3)[\text{CdCl}_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [52]

U tabelama 5.38 i 5.39 dati su osnovni kristalografski podaci i odabrane dužine veza i uglovi za  $(\text{H}_3\text{L}^3)[\text{CdCl}_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Tabela 5.38. Kristalografski podaci jedinjenja  $(\text{H}_3\text{L}^3)[\text{CdCl}_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [52]

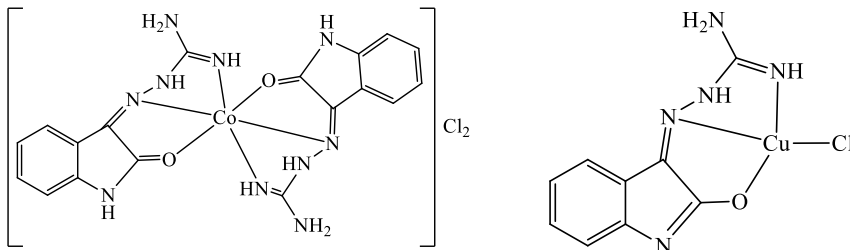
Parametar	$(\text{H}_3\text{L}^3)[\text{CdCl}_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$
Bruto formula	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_9\text{OCl}_5\text{Cd}$
$M_r$	586,03
Temperatura, K	298
Kristalni sistem	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$
$a$ , Å	10,638 (2)
$b$ , Å	13,700 (3)
$c$ , Å	14,839 (3)
$\beta$ , °	90,90 (3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2162,3 (8)
$Z$	4
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,800
$R_I$	0,034

Tabela 5.39. Odabrani geometrijski parametri u  $(\text{H}_3\text{L}^3)[\text{CdCl}_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [52]

Veza	Dužina, Å	Veza	Dužina, Å
C10–N7	1,356 (3)	C11–N3	1,350 (3)
C10–N8	1,301 (4)	C11–N4	1,309 (4)
C10–N9	1,313 (4)	C11–N5	1,317 (3)
C8–N6	1,280 (3)	C6–N2	1,273 (3)
	<b>Ugao, °</b>		<b>Ugao, °</b>
C5–N1–C1	123,8 (2)	N5–C11–N4	122,5 (3)
N8–C10–N9	123,1 (3)	N3–C11–N4	119,3 (2)
N8–C10–N7	120,1 (3)		

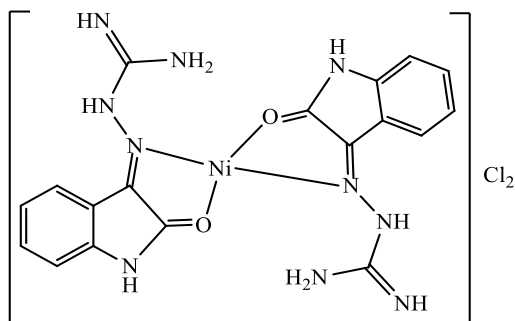
Veoma interesantna Šifova baza aminogvanidina i izatina različitu dentatnost ispoljava u zavisnosti od centralnog atoma. Tako, očekivani *ONN* tridentatni karakter nađen je u slučaju bis(ligand)

kompleksa kobalta(II) i mono(ligand) kompleksa bakra(II) (slika 5.53) [53].



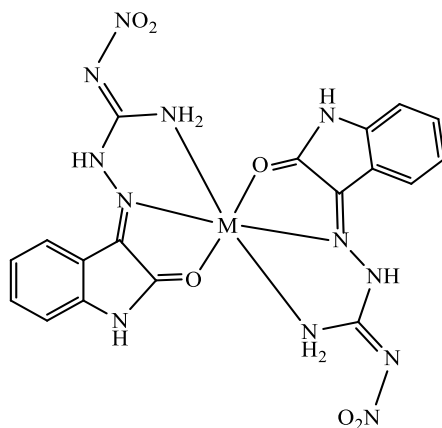
Slika 5.53. Strukturne formule kompleksa Co(II) i Cu(II) sa Šifovom bazom AG i izatina [53]

Međutim, isti ligand u reakciji sa Ni(II) daje kompleks u kojem se ligand ponaša kao *ON* bidentat (slika 5.54) [53]. Sastav ovog kompleksa autori su pretpostavili na osnovu podataka elementalne analize.



Slika 5.54. Strukturna formula kompleksa Ni(II) sa Šifovom bazom aminogvanidina i izatina [53]

Uvođenjem nitro-grupe u molekul ovog liganda nastali ligand se koordinuje tridentatno, pri čemu u koordinaciji učestvuje amino-grupa gvanidinskog fragmenta što je neuobičajeno za derivate aminogvanidina (slika 5.55) [53].

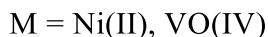
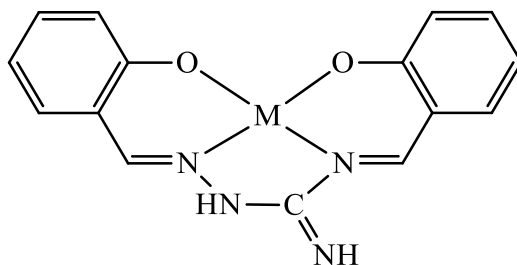


Slika 5.55. Strukturna formula kompleksa sa Šifovom bazom nitroaminogvanidina i izatina (M = Co(II), Cu(II), Ni(II)) [53]

## 5.2. Kompleksi sa tetradentatnim Šifovim bazama aminogvanidina

Broj tetradentatnih Šifovih baza aminogvanidina je veoma mali i u ovom delu ćemo predstaviti pet kompleksnih jedinjenja koja pripadaju ovoj grupi.

Prva tetradentatna Šifova baza aminogvanidina nastala je templatnom reakcijom. Naime, saliciliden-aminogvanidin i salicilaldehid u baznoj sredini u prisustvu jona Ni(II) i VO(IV) kao templatata grade komplekse opšte formule  $[M(\text{SAL}_2\text{AG}-2\text{H})]$ , gde je  $\text{SAL}_2\text{AG}$  = tetradentatni *ONNO* bis(saliciliden) aminogvanidin (slika 5.56) [54].



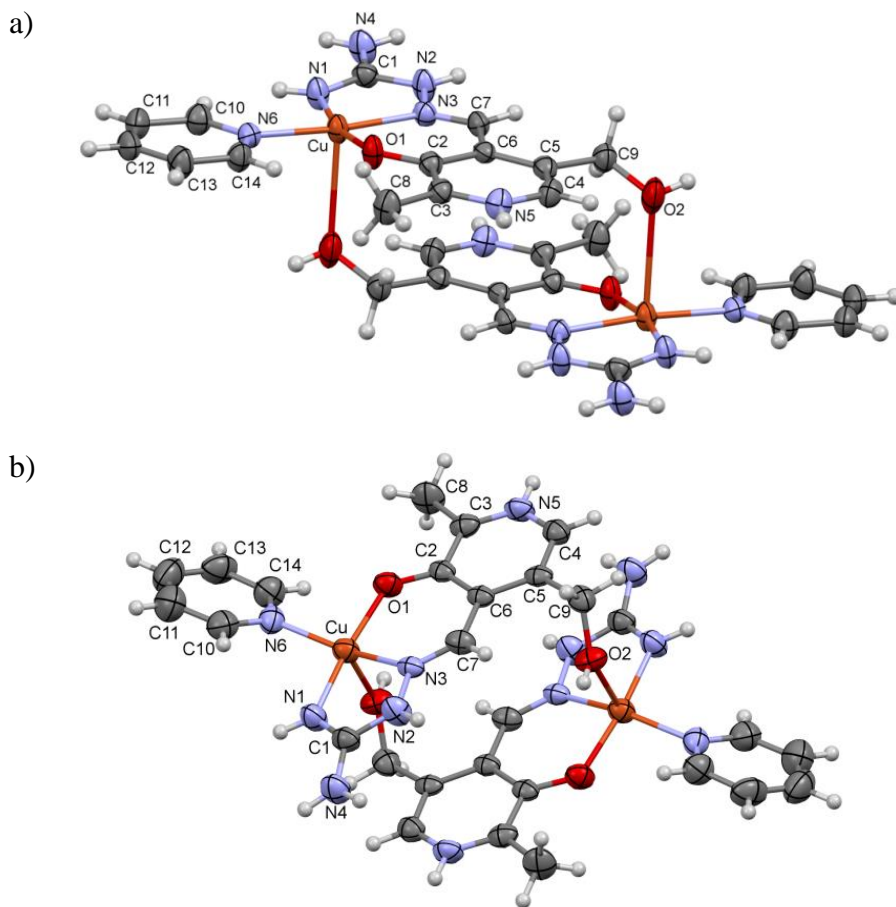
Slika 5.56. Strukturna formula kompleksa  $[M(\text{SAL}_2\text{AG}-2\text{H})]$  [54]

U poglavlju ove monografije “Kompleksi sa piridoksiliden-aminogvanidom” opisan je kompleks  $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{py}(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$  [20] koji, kako je rečeno, nastaje u reakciji  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{PLAG}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HNO}_3$  u prisustvu piridina. Prekristalizacijom ovog kompleksa iz toplog MeOH nastaju zeleni monokristali dimernog kompleksa

$[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4$  [20]. Interesantno je napomenuti da prilikom ove prekrizalizacije prvo nastaje monokristalni intermedijer čiji je sastav takođe potvrđen rendgenskom strukturnom analizom  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{MeOH}$  (*vide infra*) [21]. Naime, ovaj kompleks predstavlja solvatomorf kompleksa  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4$ , koji je inače i glavni proizvod prekrizalizacije, s obzirom na to da je eksperiment pokazao da stajanjem kristala solfatomorfa u matičnom rastvoru dolazi do njihove transformacije u glavni proizvod.

Molarna provodljivost glavnog proizvoda ove prekrizalizacije je manja od očekivane vrednosti i odgovara elektrolitima tipa 3:1 ( $\lambda_{\text{M}}(\text{DMF}) = 195 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ ) [22] što se može objasniti prisustvom voliminoznog katjona, kao i odgovarajućim solvatacionim efektima.

Kao što je već rečeno, ova dva dimerna kompleksa bakra(II) okarakterisana su i rendgenskom strukturnom analizom. Tako, na slici 5.57 prikazane su molekulske strukture katjona  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2]^{4+}$  za ova dva kompleksa, a u tabelama 5.40 i 5.41 dati su osnovni kristalografski podaci, kao i odabrane dužine veza i uglovi.



Slika 5.57. Molekulska struktura  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2]^{4+}$  katjona u kompleksima  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4$  (a) [20] i  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{MeOH}$  (b) [21]



Tabela 5.40. Kristalografski podaci kompleksa  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4$  (**a**) [20] i  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{MeOH}$  (**b**) [21]

Parametar	<b>a</b>	<b>b</b>
Bruto formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{Cu}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_{16}\text{O}_{18}\text{Cu}_2$
Mr	979,83	1043,91
Temperatura, K	298(2)	298(2)
Kristalni sistem	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
$a$ , Å	9,593(5)	7,1890(11)
$b$ , Å	9,921(5)	12,585(2)
$c$ , Å	19,681(5)	12,6038(19)
$\alpha$ , °	90	109,588(15)
$\beta$ , °	91,952(5)	94,243(13)
$\gamma$ , °	90	98,399(13)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1872,0(14)	1053,5(3)
$Z$	2	1
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,738	1,645
$R_I$	0,031	0,081

Tabela 5.41. Odabrani geometrijski parametri u  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4$  (**a**) [20] i  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{MeOH}$  (**b**) [21]

Veza	Dužina, Å	
	a	b
Cu–O1	1,902(2)	1,904(4)
Cu–N1	1,922(2)	1,924(5)
Cu–N3	1,999(2)	1,984(5)
Cu–N6	2,021(2)	2,004(5)
Cu–O2	2,655(2)	2,304(4)
C2–O1	1,295(3)	1,294(7)
C1–N1	1,296(3)	1,289(8)
C1–N2	1,362(3)	1,358(8)
C1–N4	1,326(3)	1,339(7)
C7–N3	1,280(3)	1,275(7)
Ugao, °		
O1–Cu–N1	167,46(7)	170,3(2)
N3–Cu–N6	174,50(7)	162,13(19)
O1–Cu–N3	88,53(7)	89,79(18)
N1–Cu–N3	80,77(8)	80,7(2)
C4–N5–C3	124,3(2)	125,2(5)

Kako se sa slike 5.57 vidi u ovim kompleksima je zastupljena tetradentatna koordinacija PLAG, u kojima se osim uobičajenog *ONN* seta donorskih atoma kao četvrti donorski atom javlja atom kiseonika hidroksimetil-grupe, u ulozi dvostrukog mosta između podjedinica ovog dimera. Ovakav, inače vrlo redak način koordinacije piridoksalnog ostatka ranije je nađen i u dimernim kompleksima Ni(II) i Cu(II) sa semikarbazonom piridoksala [55] i N4-etiltiosemikarbazonom piridoksala [56], respektivno.

Ekvatorijalnu ravan blago deformisanih kvadratnih piramida ( $\tau = 0,12$  i  $0,14$  za komplekse **a** i **b**, respektivno) čine *ONN* ligatori helatnog liganda i atom azota molekula piridina, dok se u apikalnom položaju nalazi atom kiseonika hidroksimetil-grupe susednog molekula PLAG.

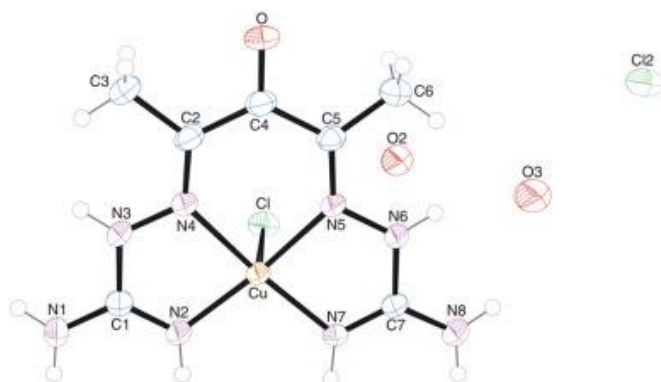
U ovim kompleksima PLAG je koordinovan u zwitter-jonskoj formi, koja nastaje migracijom atoma vodonika sa fenolne OH-grupe na piridinski atom azota PL-ostatka. O tome govori vrednosti ugla C3–N5–C4 koje iznose  $124,3$ , odnosno  $125,2^\circ$  (tabela 6.2). Vrednost ugla O1–Cu–N3 u ovim kompleksima bliska je vrednosti pravog ugla, dok je vrednost ugla N1–Cu–N3 značajno umanjena, što je u skladu sa literaturnim podacima [26]. Dužine metal–ligator PLAG veze su slične ranije diskutovanom kompleksu Cu(II) sa PLAG.

U kompleksu  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4$  veza Cu–mostovni atom kiseonika (O2) ( $2,655(2)$  Å) je znatno duža od iste veze u solvato kompleksu  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-PLAG})\text{py}\}_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{MeOH}$  ( $2,304(5)$  Å), što se može objasniti učešćem mostovnog atoma kiseonika u građenju dve vodonične veze (O2–H2...O3 i O2–H2...O5).

Kao cilj svog najnovijeg rada Andrade i sar. [57] su naveli sintezu novog mononuklearnog kompleksa bakra(II) sa tetradentatnim ligandom derivatom aminogvanidina. Tako su reakcijom vodenog rastvora acetilacetona i aminogvanidin hidrohlorida u prisustvu male količine HCl izolovali helatni ligand derivat aminogvanidina. Na osnovu podataka elementarne analize pretpostavljeno je da ligand kristališe kao hidrohloridna so ( $L \cdot 2\text{HCl}$ ), a kako je u IR spektru istog nađena  $\nu(\text{C}=\text{O})$  traka potvrđeno je da je prilikom ove kondenzacije došlo do poznate organske reakcije

oksidacije metilenske grupe acetilacetona u karbonilnu grupu, što je potvrđeno rentgensko-strukturnom analizom kompleksa bakra(II) sa ovim ligandom (*vide infra*).

Ova Šifova baza, L·2HCl, sa CuCl<sub>2</sub> u metanolnom rastvoru daje amorfni proizvod mrke boje čijom prekrizacijom iz izopropanola nastaju monokristali kompleksa [Cu(L)Cl]Cl·2H<sub>2</sub>O (slika 5.58).



Slika 5.58. Molekulska struktura kompleksa [Cu(L)Cl]Cl·2H<sub>2</sub>O [57]

Kao što se sa slike 5.58 vidi bakar(II) se nalazi u blago deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju koje se realizuje tetradentatnom koordinacijom četiri atoma azota helatnog liganda, u osnovi piramide, i jednim atomom hlora u apikalnom položaju. *NNNN* tetradentatni karakter ligand ostvaruje preko dva azometinska (N(7), N(2)) i dva atoma azota imino-grupe (N(5) i N(4)).

Rendgenska strukturna analiza je pokazala da ovo kompleksno jedinjenje kristališe u monoklinskom kristalnom sistemu, pri čemu svaka ćelija sadrži četiri simetrijski nezavisne jedinice (tabela 5.42) [57]. Rastojanja između atoma bakra i atoma ligatora azota odnosno

hlora u saglasnosti je sa sličnim već opisanim kompleksima (tabela 5.43) [19, 20, 35].

Tabela 5.42. Kristalografski podaci kompleksa  $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [57]

Parametar	$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bruto formula	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_3\text{Cu}$
$M_r$	396,73
Temperatura, K	293(2)
Kristalni sistem	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$
$a$ , Å	6,9412(2)
$b$ , Å	12,9031(5)
$c$ , Å	17,2051(6)
$\beta$ , °	90,572(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1540,86(9)
$Z$	4
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1,710
$R_I$	0,0676

Tabela 5.43. Odabrani geometrijski parametri u  $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [57]

Veza	Dužina, Å	Veza	Dužina, Å
Cu–N2	1,918 (3)	Cu–N5	1,987 (3)
Cu–N4	1,989 (3)	Cu–N7	1,928 (3)
Cu–Cl	2,7280(11)		
Ugao, °		Ugao, °	
N2–Cu–N7	104,07 (13)	N4–Cu–N5	90,77 (12)
N2–Cu–N5	169,56 (13)	N2–Cu–Cl	99,77 (10)
N7–Cu–N5	82,10 (13)	N7–Cu–Cl	96,61(11)
N2–Cu–N4	81,73(13)	N5–Cu–Cl	87,71(9)
N7–Cu–N4	168,39(13)	N4–Cu–Cl	92,22(9)

## Literatura

1. V. M. Leovac, V. S. Jevtović, Lj. S. Jovanović, G. A. Bogdanović, *J. Serb. Chem. Soc.* **70** (2005) 393.
2. M. Belicchi-Ferrari, F. Bisceglie, C. Casoli, S. Durot, I. Morgenstern-Badarau, G. Pelosi, E. Pilotti, S. Pinelli, P. Tarasconi, *J. Med. Chem.* **48** (2005) 1671.
3. M. R. Maurya, A. Kumar, M. Abid, A. Azam, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 2439.
4. V. Vrdoljak, J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 4059.
5. 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.
6. V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić, S. A. Ivković, M. V. Rodić, Lj. S. Jovanović, B. Holló, K. Mészáros Szécsényi, *J. Serb. Chem. Soc.* **79** (2014) 291.
7. S. Ivković, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, M. V. Rodić, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, *Struct. Chem.* **26** (2015) 269.
8. Lj. S. Vojinović-Ješić, Lj. S. Jovanović, V. M. Leovac, M. M. Radanović, M. V. Rodić, B. Barta Holló, K. Mészáros Szécsényi, S. A. Ivković, *Polyhedron* **101** (2015) 196.
9. Lj. S. Vojinović-Ješić, M. V. Rodić, B. Barta Holló, S. A. Ivković, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, *J. Therm. Anal. Cal.* **123** (2016) 2069.

10. Lj. S. Vojinović, V. M. Leovac, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, J. J. Csanádi, V. I. Češljević, *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2004) 1264.
11. Lj. S. Vojinović, *Kompleksi nekih prelaznih metala sa šifovim bazama derivatima Žirar-T reagensa*, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2005.
12. V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, S. Markov, T. Wadsten, *J. Therm. Anal. Cal.* **86** (2006) 379.
13. Lj. S. Vojinović-Ješić, G. A. Bogdanović, V. M. Leovac, V. I. Češljević, Lj. S. Jovanović, *Struct. Chem.* **19** (2008) 807.
14. R. A. John, *Biochim. Biophys. Acta* **1248** (1995) 81.
15. 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.
16. J. T. Wroblewski, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2752.
17. T. Taguchi, M. Sugiura, Y. Hamada, I. Miwa, *Biochem. Pharmacol.* **55** (1998) 1667.
18. M. M. Lalović, Lj. S. Jovanović, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, V. I. Češljević, M. V. Rodić, V. Divjaković, *J. Coord. Chem.* **65** (2012) 4217.
19. V. M. Leovac, M. D. Joksović, V. Divjaković, Lj. S. Jovanović, Ž. Šaranović, A. Pevec, *J. Inorg. Biochem.* **101** (2007) 1094.
20. M. M. Lalović, Lj. S. Vojinović-Ješić, Lj. S. Jovanović, V. M. Leovac, V. I. Češljević, V. Divjaković, *Inorg. Chim. Acta* **388** (2012) 157.

21. M. M. Radanović, *Kompleksi nekih prelaznih metala sa Šifovim bazama aminogvanidina*, Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad, 2015.
22. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7** (1971) 81.
23. M. M. Lalović, V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić, M. V. Rodić, Lj. S. Jovanović, V. I. Češljević, *J. Serb. Chem. Soc.* **78** (2013) 1161.
24. 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).
25. M. M. Radanović, M. V. Rodić, S. Armaković, S. J. Armaković, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, Nepublikovani rezultati
26. V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, *Acta Crystallogr.* **C65** (2009) 337.
27. 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, *Opt. Mater.* **35** (2013) 2728.
28. 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. B. Baloš, *Mat. Res. Bull.* **70** (2015) 951.
29. T. Ghosh, S. Bhattacharya, A. Das, G. Mukherjee, M. G. B. Drew, *Inorg. Chim. Acta* **358** (2005) 989.



30. P. Kalaivani, R. Prabhakaran, E. Ramachandran, F. Dallemer, G. Paramaguru, R. Renganathan, P. Poornima, V. V. Padma, K. Natarajan, *Dalton Trans.* **41** (2012) 2486.
31. M. Jelić, D. G. Georgiadou, M. M. Radanović, N. Ž. Romčević, K. P. Giannakopoulos, V. M. Leovac, L. F. Nađ, Lj. S. Vojinović-Ješić, *Opt. Quant. Electron* **48** (2016) 276.
32. V. Hovorna, V. Zatna, *Chem. Listy* **51** (1957) 899.
33. Y. Thakur, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 1065.
34. Yu. M. Chumakov, V. I. Tsapkov, G. Bocelli, B. Ya. Antosyak, S. G. Shova, A. P. Gulea, *Crystallogr. Rep.* **51** (2006) 60.
35. Lj. S. Vojinović-Ješić, M. M. Radanović, M. V. Rodić, Lj. S. Jovanović, V. I. Češljević, M. D. Joksović, *Polyhedron* **80** (2014) 90.
36. E. A. Buvaylo, V. N. Kokozay, O. Yu. Vassilyeva, B. W. Skelton, *Acta Crystallogr.* **E69** (2013) m165.
37. N. Arunadevi, S. Devipriya, S. Vairam, *Acta Crystallogr.* **C68** (2012) o61.
38. A. Lemmerer, *Acta Crystallogr.* **C67** (2011) o92.
39. E. B. Shamuratov, Kh. T. Sharipov, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchov, A. V. Khudoyarov, F. F. Mirdzhalalov, *Koord. Khim.* **19** (1993) 155.
40. Z. Györgydeák, W. Holzer, K. Mereiter, *Monatsh. Chem.* **130** (1999) 899.
41. Lj. S. Vojinović-Ješić, M. M. Radanović, M. V. Rodić, V. Živković-Radovanović, Lj. S. Jovanović, V. M. Leovac, *Polyhedron* **117** (2016) 526.

42. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2009.
43. M. Belicchi-Ferrari, G.F. Gasparri, E. Leporati, C. Pelizzi, P. Tarasconi, G. Tosi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 2455.
44. V. M. Leovac, M. V. Rodić, Lj. S. Jovanović, M. D. Joksović, T. Stanojković, M. Vujčić, D. Sladić, V. Marković, Lj. S. Vojinović-Ješić, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2015) 882.
45. M. V. Rodić, V. M. Leovac, Lj. S. Jovanović, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. Divjaković, V. I. Češljević, *Polyhedron* **46** (2012) 124.
46. Lj. S. Vojinović-Ješić, M. M. Radanović, V. M. Leovac, Nepublikovani rezultati.
47. K. D. Onuska, N. J. Taylor, J. Carsky, *J. Chem. Crystallogr.* **26** (1996) 841.
48. C. I. Turta, L. F. Chapurina, I. G. Donica, V. Voronkova, E. R. Healey, V. Ch. Kravtsov, *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 309.
49. M. B. Ferrari, G. G. Fava, C. Pelizzi, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta* **269** (1998) 297.
50. 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.
51. J. Valdés-Martínez, J. H. Alstrum-Acevedo, R. A. Toscano, G. Espinosa-Pérez, B. A. Helfrich, D. X. West, *Acta Crystallogr.* **E57** (2001) m137.
52. R. Xu, *Acta Crystallogr.* **E65** (2009) m951.

53. I. L. Dorokhteĭ, I. I. Seifullina, S. V. Zubkov, *Russ. J. Coord. Chem.* **29** (2003) 714.
54. M. D. Revenco, N. V. aGerbeleu, A. V. Volkova, *Zhur. Neorg. Khim.* **20** (1975) 1.
55. V. M. Leovac, S. Marković, V. Divjaković, K. Mészáros Szécsényi, M. D. Joksović, I. Leban, *Acta Chim. Slov.* **55** (2008) 850.
56. 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.
57. G. R. Andrade, J. Kunsminkas, L. Pizzuti, A. dos Anjos, S. D. Inglez, B. Tirloni, P. H. Suegama, *Inorg. Chem. Commun.* **61** (2015) 210.

## **6. Zaključak**

Ovako izložen materijal omogućava bolje upoznavanje sa koordinacionom hemijom aminogvanidina i njegovih Šifovih baza, čije se poznavanje, s obzirom na biološku važnost ovih jedinjenja, može pokazati veoma korisnim.

Pretragom Kembričke baze kristalografskih podataka ustanovljeno je da je do danas strukturno okarakterisano samo devet kompleksa sa aminogvanidinom kao ligandom. Nasuprot tome, poznata je struktura čak 73 Šifove baze aminogvanidina, sa kojima je sintetisano preko 40 kompleksa, od kojih je čak 35 strukturno okarakterisano.

Osim toga što su opisane fizičko-hemijske osobine sintetisanih Šifovih baza i njihovih kompleksa sa metalima, izvršena je i komparativna analiza njihovih struktura. Kao najviše ispitivani ligandi izdvajaju se Šifove baze piridoksiliden-, saliciliden- i 2-acetilpiridin-aminogvanidin sa kojima su sintetisani kompleksi kobalta, gvožđa, bakra i vanadijuma.

U pogledu načina koordinacije zajedničko za ovu klasu liganada je da se kao elektron-donorski atomi javljaju azometinski i atom azota imino-grupe aminogvanidinskog fragmenta, a ulogu trećeg donorskog atoma ima najčešće atom kiseonika ili azota iz odgovarajućeg karbonilnog ligand prekursora. Osim opisanog tridentatnog načina koordinacije, strukturno je okarakterisano i pet kompleksa u kojima je nađena tetradentatna koordinacija Šifove baze.

U kompleksima Šifove baze aminogvanidina se uglavnom koordinuju u neutralnom ili monoanjonskom obliku, dok je kod piridoksiliden-aminogvanidina nađena i koordinacija u dianjonskoj formi.

Interesantno je pomenuti da je sintetisano čak osam kompleksa u kojima izostaje koordinacija Šifovih baza aminogvanidina, te one imaju ulogu kontra jona. Ovo i nije iznenađujuće s obzirom na izrazito bazni karakter aminogvanidinskog ostatka, koji teži da nagradi aminogvanidinijum jon, zbog čega je njegova koordinacija otežana.

S obzirom na to da su neki prelazni metali, kao što su Cr, Mn, Ni, Zn itd. veoma malo zastupljeni kao centralni atomi ovih jedinjenja, od interesa je iznaći uslove njihovog dobijanja u formi monokristala, da bi se nakon urađene strukturne karakterizacije upotpunila slika o koordinacionoj hemiji gvanilhidrazona.

Za razliku od biološke aktivnosti samih liganada, koja je podrobno ispitivana, urađene su samo neke osnovne mikrobiološke analize kompleksa sa ovim jedinjenjima. Kako je vrlo često da kompleksiranje, tj. prisustvo centralnog metalnog jona, doprinosi jačanju biološke aktivnosti, nema sumnje da bi detaljnija biološka ispitivanja kompleksa sa Šifovim bazama aminogvanidina trebalo da predstavljaju jedan od primarnih zadataka za buduća istraživanja u ovoj oblasti.

S obzirom na to da su prilikom ispitivanja fotoluminescentnih osobina nekih od opisanih kompleksa dobijeni veoma interesantni rezultati bilo bi od interesa nastaviti i sa ispitivanjima optičkih karakteristika ove grupe jedinjenja.

## 7. Summary

The material presented in this book ensures better knowledge on the coordination chemistry of aminoguanidine and its Schiff bases, which could be very useful having in mind the biological importance of these compounds.

A survey of Cambridge Structural Database revealed that only nine complexes of aminoguanidine have been structurally characterized. On the contrary, structures of 73 aminoguanidine Schiff bases are known. More than 40 complexes with these ligands are synthesized and among those 35 have resolved structures.

Beside the synthetic procedures and physico-chemical properties of the obtained Schiff bases and their complexes, X-ray analysis for the majority of these compounds has been made, thus the comparison of their structures is presented. The most examined Schiff bases are pyridoxilidene-, salicylidene- and 2-acetylpyridine-aminoguanidine, and their complexes with cobalt, iron, copper and vanadium are obtained.

Concerning the coordination mode, the mutual characteristic for this class of ligands is that electron donors are azomethine and imino nitrogen of the aminoguanidine moiety, while the third ligand is usually oxygen or nitrogen atom of the carbonyl ligand precursor. Except as *ONN* tridentates these ligand can behave also as tetradentates, with the additional oxygen/nitrogen atom ligand.

In described complexes Schiff bases are coordinated in neutral or monoanionic form, with the exception of pyridoxilidene-

aminoguanidine, for which the coordination in dianionic form was also proven.

The interesting fact is that there are eight complexes with aminoguanidine Schiff bases in which the potentially chelate ligand is not coordinated, thus has the role of contraion. The reason for this could be the pronounced alkalinity of the aminoguanidine residue, which tends to form aminoguanidinium ion that decreases the possibility of coordination.

Concerning the fact that there are few complexes of some transition metals such as Cr, Mn, Ni, Zn etc. with these ligands it is important to modify the syntheses and obtain the single crystals of the complexes. This would be significant for the complete understanding of the coordination chemistry of guanylhydrazones.

Unlike the biological activity of the ligands, which is thoroughly examined, only some basic antimicrobial studies of the complexes have been made so far. Since the coordination, *i.e.* the presence of central metal ion, often has a positive effect on biological properties, it should be mandatory to conduct a more detailed examination in this field.

Very intriguing results are obtained during the investigation on photoluminescence of some of described complexes, thus one of the priorities should be to continue the examination of optical characteristics of both Schiff bases and their metal complexes.

### **Biografije autora**

Dr Ljiljana Vojinović Ješić je rođena 1973. godine u Kikindi. Godine 1992. upisala je studije hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, gde je 1996. godine diplomirala, potom magistrirala (2000) i doktorirala (2005). Na istom fakultetu je izabrana u zvanje asistenta (1997), docenta (2008) i vanrednog profesora (2012) za užu naučnu oblast Neorganska hemija.

U naučno-istraživačkom radu bavi se sintezom i fizičko-hemijskom karakterizacijom kompleksa prelaznih metala sa različitim klasama potencijalno bioaktivnih helatnih liganada (derivati tiosemikarbazida, Žirar T-reagensa, aminogvanidina i dr.) Koautor je 35 naučnih radova. Učestvovala je u realizaciji više naučno-istraživačkih projekata i bila je mentor više diplomskih i završnih radova, kao i tri doktorske disertacije. Koautor je dva univerzitetska pomoćna udžbenika i jedne zbirke zadataka. Član je Srpskog hemijskog društva i Srpskog kristalografskog društva.

Dr Mirjana Radanović (rođ. Lalović) rođena je na Cetinju 1986. godine. Diplomirala je 2009, master studije završila je godinu dana kasnije, dok je doktorsku disertaciju odbranila 2015. Na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu izabrana je u zvanje istraživača-pripravnika 2010, istraživača-saradnika 2013, a krajem iste godine u zvanje asistenta za užu naučnu oblast Neorganska hemija.

U naučno-istraživačkom radu bavi se sintezom, fizičko-hemijskom i strukturnom karakterizacijom kompleksa prelaznih



metala sa biološki aktivnim Šifovim bazama. Koautor je 12 naučnih radova. Pored angažovanja u nastavi i naučno-istraživačkog rada, kao član Marketing tima Departmana učestvovala je na gotovo svim manifestacijama promocije Departmana i Fakulteta. Jedan je od autora Monografije „Od Zavoda do Departmana“ izdate povodom 50-ogodišnjice postojanja Departmana. Član je Srpskog hemijskog društva, Srpskog kristalografskog društva i Kluba mladih hemičara Srbije.