

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Božidar R. Čobeljić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
KOMPLEKSA Zn(II), Cu(I), Cu(II) I Ni(II) SA
DERIVATIMA 3-ACETILPIRIDINA I
2-HINOLINKARBOKSALDEHIDA**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Božidar R. Čobeljić

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF Zn(II), Cu(I), Cu(II) AND Ni(II)
COMPLEXES WITH DERIVATIVES OF
3-ACETILPYRIDINE AND
2-QUINOLINECARBOXALDEHYDE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentor

Redovni profesor dr Katarina Anđelković,
Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Članovi komisije

Redovni profesor dr Dušan Sladić,
Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Vanredni profesor dr Maja Gruden-Pavlović,
Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Redovni profesor dr Iztok Turel,
Univerzitet u Ljubljani Fakultet za hemiju i hemijsku tehnologiju

Docent dr Andrej Pevec,
Univerzitet u Ljubljani Fakultet za hemiju i hemijsku tehnologiju

Datum odbrane _____ 2015.

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija urađena je na Katedri za opštu i neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, pod nazivom „Interakcije prirodnih proizvoda, njihovih derivata i kompleksnih jedinjenja sa proteinima i nukleinskim kiselinama”. Deo istraživanja urađen je na Fakultetu za hemiju i hemijsku tehnologiju Univerziteta u Ljubljani, Institutu za nuklearne nauke „Vinča” u Beogradu, Farmaceutskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, Institutu za medicinsku i kliničku biohemiju i Hemijskom fakultetu Univerziteta Adam Mickiewicz u Poznanju.

Ovom prilikom želim da se zahvalim svom mentoru, prof. dr Katarini Anđelković na ukazanom poverenju, prenetom znanju, savetima i podršci tokom izrade doktorske disertacije. Njena posvećenost nauci i neizmerni entuzijizam učinili su da ovo nezaboravno putovanje zvano doktorat prođe lakše i lepše. Spremnost da uvek ukaže na moje loše i dobre strane, da kritikuje kada pogrešim i pohvali kada nešto dobro uradim, omogućili su mi da sazrim kao hemičar i kao osoba. Njena vera u mene terala me je da uvek budem bolji, pružim još više i da se ne zadovoljim osrednjošću. Bez njene konstantne brige, pažnje i zaštite pitanje je da li bih do danas dovede stigao.

Veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Dušanu Sladiću, na pomoći, savetima, sugestijama tokom izrade i pisanja doktorske disertacije. Naše duge diskusije oko hemijske problematike, bioloških aspekata, kulture, kinematografije, meteorologije, lingvistike svih ovih godina dale su specifičan koloritet ovoj tezi i ulepšale vreme provedeno na fakultetu.

Zahvaljujem se i dr Maji Gruden-Pavlović na ukazanoj pomoći prilikom izrade i pisanja teze. Nadam se da će se barem deo njene neiscrpane energije osetiti u disertaciji.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Iztoku Turelu i dr Andreju Pevecu, zbog pomoći kroz istraživanja rađena u Ljubljani, a bez kojih ova disertacija ne bi bila moguća.

Vašom posvećenošću i pozitivnošću svi koraci u mom svetu nauke, iako još mali, prošli su lakše.

Veliku pomoć pri izradi teze su mi pružili: dr Miloš Milčić, vanredni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, dr Dušanka Radanović, naučni savetnik IHTM-a, dr Miroslava Vujčić, viši naučni saradnik IHTM-a, zbog čega im se izuzetno zahvaljujem.

Zahvalnost dugujem dr Tiboru Sabu, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, dr Bogdanu Šolaji, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, dr Sanji Grgurić-Šipki, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, dr Tamari Todorović, docentu Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Dejanu Opsenici, višem naučnom saradniku IHTM-a, zbog velikog uticaja na moj razvoj tokom studija i trud da se izdignem iznad „paceraja”.

Zahvaljujem se dr Radomiru Saičiću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, čiji visoki standardi su bili nešto čemu sam stremio i na šta sam se ugledao.

Zahvaljujem se i dr Snežani Trifunović i dr Dejanu Vučetiću koji su uvek bili spremni da izađu u susret kada mi je hitno (što je bilo skoro uvek) trebala neka analiza ili spektar.

Koristim priliku da se zahvalim i Marini JP i Marku bez kojih ne bih bio „povezan” sa svetom i ne bih imao nijednu kopiju spremnu na vreme.

Ogromno hvala i „profesoru” Radetu koji je kada (često) nešto zabrljam, uvek bio spreman da objasni mojoj mentorki kako sam to uspeo da izvedem, i da je odobrovolji i nasmeje.

Veliko hvala i drugarima iz „velike laboratorije”: Ireni, Jovani, Tufiju i Marku na korisnim hemijskim i životnim savetima (HŽS; kada sam smislio skraćenicu slušao sam Vivaldija). Vi ste glavni razlog mojih čestih poseta prvom spratu.

Zahvaljujem se svojim „starijim” (Maji, Jeri i Gagi), kao i „mlađim” prijateljima (Gabrijeli, Tetki i Milku) na nesebičnoj pomoći oko pisanja, nepisanja, popravljanja, prepravljanja; raznim interesantnim idejama, razgovorima, raspravama, nadvikivanjima... Da nije njih, teže bi ustajao kada padnem.

Zahvaljujem se i dragim prijateljima: Cici, Milenici, Tići, Bilji, Mladenu, Srđanu, Ivanu i Marku, čija mi podrška znači sve.

Neizmernu zahvalnost dugujem mojoj prijateljici, kolegici i blizancu sa fakulteta, sa kojom ako me niste videli zajedno na hodniku niste bili na Hemijskom fakultetu, Милицы Р. Миленковић. Teško je naći i jedan deo ove disertacije u koji nije bila spremna da se uključi i da mi olakša posao, čak i kada nisam tražio pomoć. Veliko hvala mom „katalizatoru” i Kaćinom „biću” koji me je ubrzao.

Hvala mojoj mami i sestri i malom Raci koje su najviše zaslužne, jer su mi bezgraničnom ljubavlju omogućile da postignem ovo što jesam, prvenstveno kao čovek.

Ovu disertaciju posvećujem tati koji nije uspeo da bude na njenom kraju.

Sinteza i karakterizacija kompleksa Zn(II), Cu(I), Cu(II) i Ni(II) sa derivatima 3-acetilpiridina i 2-hinolinkarboksaldehida

REZIME

U ovom radu opisana je sinteza, strukturna karakterizacija, teorijski proračuni, magnetna merenja i biološka aktivnost kompleksa Ni(II) sa kondenzacionim derivatom 2-hinolinkarboksaldehida i dihidrida malonske kiseline, kompleksa Zn(II) sa semikarbazonom 3-acetilpiridina i kompleksa Cu(I) i Cu(II) sa 3-acetilpiridinom i tiocijanatom.

Rendgenska strukturna analiza pokazala je da su u neutralnom dinuklearnom oktaedarskom kompleksu nikla(II) dva dvostruko deprotonovana molekula liganda koordinovana preko karbonilnog kiseonika, piridinskog i azometinskog azota za svaki od Ni(II) jona. Višestruke slabe intramolekulske $\text{CH}\cdots\pi$ interakcije stabilizuju geometriju kompleksa Ni(II). Podaci dobijeni magnetnim merenjem ukazuju na slabe intradimerne antiferomagnetne interakcije koje su posledica velikog rastojanja između Ni(II) jona.

Tetraedarski kompleks Zn(II) sa Schiff-ovom bazom 3-acetilpiridina i semikarbazida okarakterisan je u rastvoru NMR spektroskopijom i rendgenskom strukturnom analizom u čvrstom stanju. Pored većeg broja potencijalnih donorskih atoma ligand se za Zn(II) jon koordinovao monodentatno. Teorijski proračuni su pokazali da je struktura Zn(II) kompleksa kod koje su dva molekula liganda monodentatno koordinovana preko piridinskog azota stabilnija od hipotetičke, u kojoj bi jedan ligand bio bidentatno koordinovan preko azometinskog azota i karbonilnog kiseonika. Kompleks poseduje umerenu antibakterijsku, antifungalnu i citotoksičnu aktivnost, dok je nekoordinovan ligand

u većini slučajeva neaktivan. Kompleks indukuje kod ćelija tumora formiranje reaktivnih kiseoničnih vrsta. Takođe, utiče na progresiju ćelijskog ciklusa u tumorskim ćelijskim linijama i indukuje autofagiju. Poslednji efekat je, bar delimično, zaštitni.

3-Acetilpiridin-tiosemikarbazon hidrohlorid sintetisan je i strukturno okarakterisan rendgenskom strukturnom analizom. Kompleksi Cu(II) nisu mogli biti izolovani u direktnoj reakciji ovog liganda sa bakrom(II). Templatnom sintezom iz 3-acetilpiridina, semikarbazida i $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dobijen je i strukturno okarakterisan polimerni kompleks Cu(I). Geometrija oko Cu(I) jona je tetraedarska.

Reakcijom između $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3-acetilpiridina i amonijum-tiocijanata pokušana je sinteza polimernog Cu(I) kompleksa, međutim u ovoj reakciji dobijen je dinuklearni kompleks Cu(II) sa dva SCN^- jona u mostu. Za dinuklearni kompleks Cu(II) urađena su magnetna merenja, dok su DFT proračuni dali odgovor zbog čega nije bilo moguće dobiti mononuklearni Cu(II) kompleks.

Ključne reči: kompleksi metala d-bloka, kristalna struktura, magnetne osobine, teorijski proračuni, biološka aktivnost

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Neorganska hemija

UDK broj: 546

Synthesis and characterization of Zn(II), Cu(I), Cu(II) and Ni(II) complexes with derivatives of 3-acetylpyridine and 2-quinolinecarboxaldehyde

SUMMARY

In this work the synthesis, structural characterization, theoretical calculations, magnetic measurements and biological activity of the Ni(II) complex with condensation derivative of 2-quinolinecarboxaldehyde and malonic acid dihydrazide, Zn(II) complex with 3-acetylpyridine semicarbazone and Cu(I) and Cu(II) complexes with 3-acetylpyridine and thiocyanate are described.

X-ray analysis showed that neutral binuclear octahedral Ni(II) complex is coordinated with two di-deprotonated molecules of the ligand through carbonyl oxygen, pyridine and azomethine nitrogen. Multiple weak intramolecular CH $\cdots\pi$ (chelate ring) interactions support the molecular geometry of the Ni(II) complex. Due to long Ni(II) – Ni(II) distance weak intradimer antiferromagnetic interactions were observed by magnetic measurements.

A Schiff base of 3-acetylpyridine with semicarbazide as well as the corresponding tetrahedral Zn(II) complex were characterized in solution by NMR spectroscopy and in solid state by the X-ray structure analysis. It is interesting to note that the ligand was coordinated as a monodentate although there are several donor atoms in it. Computational studies showed that such structure with two molecules of ligand coordinated as monodentate through pyridine nitrogen is more stable than the hypothetical structure with one ligand bound as a bidentate through azomethine nitrogen and carbonyl oxygen. The complex exhibited moderate antibacterial, antifungal and cytotoxic activities while the

ligand was mostly inactive. The complex strongly induced formation of reactive oxygen species in tumor cell lines. It also influenced cell cycle progression in tumor cell lines, and induced autophagy. The latter effect is, at least in part, a protective one.

3-Acetylpyridine thiosemicarbazone hydrochloride was synthesized and structurally characterized by X-ray structure analysis. Complexes of Cu(II) with this ligand could not be obtained by direct synthesis. By synthesis *in situ* mixing 3-acetylpyridine, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and semicarbazide, a Cu(I) polymer was obtained and structurally characterized. Geometry surrounding Cu(I) ion is tetrahedral. Reaction of $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3-acetylpyridine and ammonium thiocyanate afforded a dinuclear Cu(II) complex with two thiocyanate ions in bridges, which was structurally characterized. Magnetic measurements were performed for the dinuclear Cu(II) complex, while DFT calculations provided explanation for inability to obtain a mononuclear complex.

Keywords: d-metal complexes, crystal structure, magnetic properties, theoretical calculations, biological activity

Area of science: Chemistry

Sub-area of science: Inorganic chemistry

UDC number: 546

Lista skraćenica

H₂L – *N,N*²-bis[(1*E*)-1-(2-hinolil)metilen]propan dihidrazid

HL1 – (2*E*)-2-[1-(3-piridinil)etiliden]hidrazinkarboksamid hidrohlorid dihidrat

HL2 – 2'-[1-(3-piridinil)etiliden]oksamohidrazid

HL3 – (2*E*)-2-[1-(3-piridinil)etiliden]hidrazincarboksilat hidrohlorid hidrat

HL4 – (2*E*)-2-[1-(3-piridinil)etiliden]hidrazinkarbotioamid hidrohlorid

3-ap – 3-acetilpiridin

IC – infracrveno

DMSO – dimetil-sulfoksid

DMF – dimetil-formamid

NMR – Nuklearna magnetna rezonancija

Me₄Si – tetrametil-silan (TMS)

CSD – *Cambridge Structural Database*

DFT – *Density functional theory*

ADF – *Amsterdam Density Functional*

MIK – minimalna inhibitorna koncentracija

LC₅₀ – koncentracija supstance koja prouzrokuje smrt 50% račića

IC₅₀ – koncentracija jedinjenja koja dovodi do 50% inhibicije ćelijskog preživljavanja

FBS – serum fetusa govečeta

PI – propidijum-jodid

ROS – reaktivne kiseonične vrste

AF – antiferomagnet

EtOH – etanol

DHE – dihidroetidijum

NAC – *N*-acetilcistein

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opšti deo.....	3
3. Eksperimentalni deo	16
3.1. Sinteza <i>N',N'</i> -bis[(1 <i>E</i>)-1-(2-hinolil)metilen]propan-dihidrazida (H₂L)	16
3.2. Sinteza kompleksa [Ni₂L₂]· 3C₂H₅OH · 2H₂O	16
3.3. Sinteza (2 <i>E</i>)-2-[1-(3-piridinil)etiliden]hidrazinkarboksamid-hidrohlorida dihidrata (HL1).....	17
3.4. Sinteza 2'-[1-(3-piridinil)etiliden]oksamohidrazida (HL2).....	17
3.5. Sinteza (2 <i>E</i>)-2-[1-(3-piridinil)etiliden]hidrazinkarboksilat-hidrohlorida hidrata (HL3).....	18
3.6. Sinteza kompleksa [ZnCl₂(HL1)₂]	19
3.7. Sinteza (2 <i>E</i>)-2-[1-(3-piridinil)etiliden]hidrazinkarbotioamid-hidrohlorida (HL4)...	19
3.8. Sinteza kompleksa {[Cu(SCN)(3-ap)₂]} _n	20
3.9. Sinteza kompleksa [Cu₂(SCN)₄(3-ap)₄]	20
3.10 Merenja.....	21
3.11. Rendgenska strukturna analiza kompleksa [Ni₂L₂]· 3C₂H₅OH · 2H₂O	21
3.11.1. CSD pretraga	26
3.12. Rendgenska strukturna analiza jedinjenja HL1 , HL3 i [ZnCl₂(HL1)₂].....	28
3.13. Rendgenska strukturna analiza jedinjenja HL4 , {[Cu(SCN)(3-ap)₂]} _n i [Cu₂(SCN)₄(3-ap)₄]	30
3.14. Teorijski proračuni za kompleks [ZnCl₂(HL1)₂].....	33
3.15. Teorijski proračuni za kompleks [Cu₂(SCN)₄(3-ap)₄].....	33
3.15.1. Geometrija	33
3.15.2. Slobodna energija gasne faze	34
3.15.3. Izračunavanje slobodne energije solvatacije	34
3.16. Biološka aktivnost jedinjenja HL1 , HL2 , HL3 i [ZnCl₂(HL1)₂]	35
3.16.1. Antimikrobna aktivnost	35
3.16.2. Test na račiće <i>Artemia salina</i>	35
3.16.3. Čelijske kulture.....	36

3.16.4. Citotoksična aktivnost	36
3.16.5. Analiza apoptotičkih parametara protočnom citometrijom, produkcija reaktivnih kiseoničnih vrsta i detekcija kiselih vezikula	37
4. Rezultati i diskusija	38
4.1. Sinteza	38
4.2 Opis kristalne strukture kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}_2] \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	41
4.3. Opis kristalnih struktura liganada HL1 i HL3 i kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$	44
4.4. Opis kristalne strukture HL4 , $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$	50
4.5. NMR spektri liganada HL1 i kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$	55
4.6. Spektralna karakterizacija liganada HL4 i kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$	56
4.7. Magnetna merenja za kompleks $[\text{Ni}_2\text{L}_2] \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	57
4.8. Magnetna merenja za kompleks $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$	58
4.9. Teorijski proračuni za kompleks $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$	60
4.10. Teorijski proračuni za kompleks $[\text{Cu}_2(\text{NCS})_4(\mathbf{3-ap})_4]$	64
4.10.1. Proračuni slobodne energije reakcije dimerizacije u gasnoj fazi i etanolnom rastvoru	66
4.11. Antimikrobna aktivnost jedinjenja HL1 , HL2 , HL3 i $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$	67
4.12. Test na račiće <i>Artemia salina</i>	68
4.13. Antitumorska aktivnost liganada HL1 i kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$	69
5. Zaključak	73
Reference	75
Prilog	82
BIOGRAFIJA.....	127

1. Uvod

Kompleksi *d*-metala sa kondenzacionim proizvodima aldehida i ketona koji sadrže piridinski prsten sa hidrazidima, dihidrazidima i (tio i seleno)semikarbazidima predmet su proučavanja naše istraživačke grupe poslednjih godina [1–16]. Veliki broj potencijalnih donorskih atoma ovim ligandima omogućava različite načine koordinacije za *d*-metale. Geometrija kompleksa je određena tipom liganda, odabirom centralnog metalnog jona (variranjem molskog odnosa u kome reaguju ligand i metalni jon) i kontra-jona, kao i rastvaračem. *N*-Heteroaromatični hidrazonski, dihidrazonski i (tio i seleno)semikarbazonski ligandi i njihovi kompleksi poseduju antibakterijsku, antiviralnu, antifungalnu i antitumorsku aktivnost [17, 18] te interesantne magnetne osobine [12]. Koordinacija liganada za jon *d*-metala najčešće dovodi do povećanja njihove biološke aktivnosti. *N*-Heteroaromatični tiosemikarbazoni, a naročito selenosemikarbazoni su pokazali bolju biološku aktivnost u odnosu na kiseonične analoge.

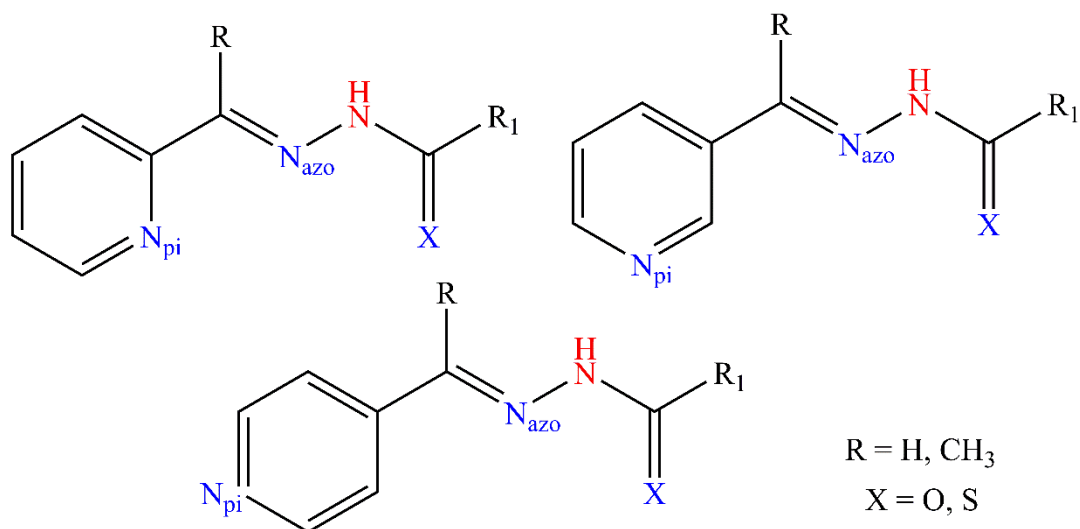
Dinuklearni kompleksi Co(III), Ni(II), Zn(II) i Cd(II) su dobijeni sa kondenzacionim proizvodom 2-acetilpiridina i dihidrazida malonske kiseline. Geometrija oko metalnih centara je oktaedarska, osim u slučaju Cd(II) koji je heptakoordinovan [1, 5, 13].

Kao nastavak istraživanja u okviru ove doktorske disertacije planirana je sinteza dinuklearnog kompleksa Ni(II) sa kondenzacionim derivatom 2-hinolinkarboksaldehida i dihidrazida malonske kiseline. Pretpostavili smo da će prisustvo hinolinskog prstena u Ni(II) kompleksu imati uticaja prevashodno na pakovanje molekula u kristalu i magnetne osobine kompleksa.

Kondenzacioni derivati 2-acetilpiridina i različitih hidrazida, kao i njihovi kompleksi, do sada su detaljno proučavani. Za razliku od njih u literaturi je poznat mali broj radova u kojima su opisani kompleksi koji kao ligande sadrže kondenzacione proizvode različitih monosupstituisanih acilpiridina (3- i 4-formilpiridin, odnosno 3- i 4-acetilpiridin) i hidrazida, kao i (tio i seleno)semikarbazida. Stoga je cilj ove doktorske disertacije bio i sinteza sa potpunom strukturnom karakterizacijom kompleksa Zn(II) i Cu(II) sa kondenzacionim proizvodom 3-acetilpiridina i semikarbazida, odnosno tiosemikarbazida.

2. Opšti deo

Kondenzacionim reakcijama semikarbazida, hidrazida i dihidrazida, kao i njihovih sumpornih analoga, sa piridinskim aldehidima i ketonima dobijeni su proizvodi (ligandi) prikazani u tabelama 1–4. Slobodni, nekoordinovani ligandi (shema 1) u čvrstom stanju imaju u većini slučajeva potpuno planarnu geometriju, sa X (O, S) atomom *cis* u odnosu na azometinski azot. Navedeni ligandi mogu postojati u neutralnoj i anjonskoj formi (poseduju kiselu hidrazinsku –NH grupu, obojena crveno, shema 1). Navedeni potencijalni ligandi imaju veći broj donorskih atoma (obojeni plavo, shema 1) koji se mogu koordinovati za prelazne metale i formirati različite komplekse. Priroda liganda, centralnog metalnog jona i rastvarača određuje način koordinacije. Proučavanje koordinativnih osobina [17], analitičke primene [19] i biološke aktivnosti [20] ovih kompleksa predmeti su sve većeg broja studija poslednjih decenija.

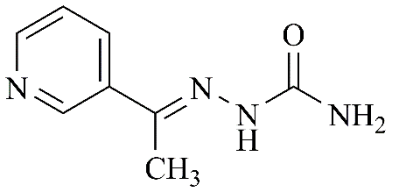
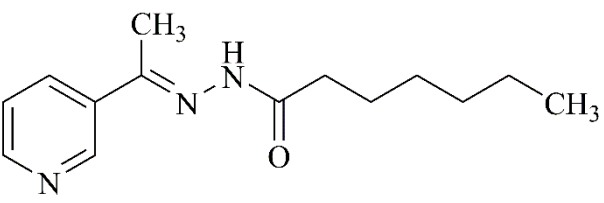
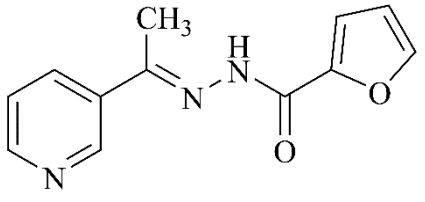


Shema 1. Opšta formula aril(tio)hidrazona

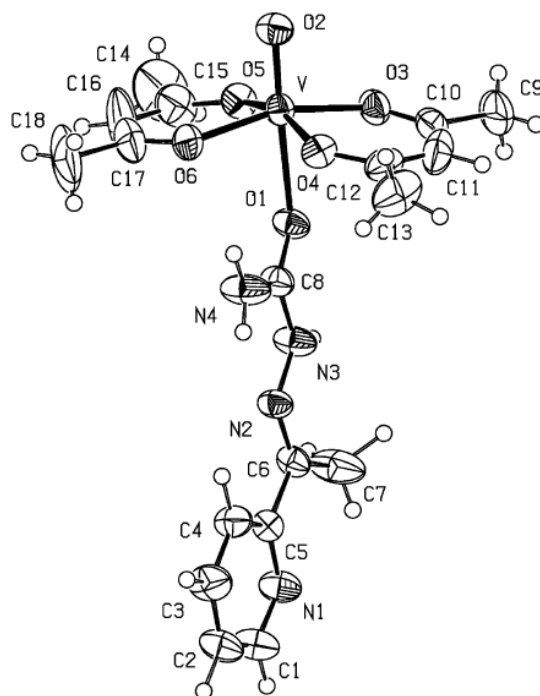
(N_{pi} – piridinski azot, N_{azo} – azometinski azot)

U tabeli 1 dati su 3-acetilpiridinhidrazoni i njihovi kompleksi poznati u literaturi. Kod svih ovih kompleksa ligand je koordinovan u neutralnom obliku. U većini slučajeva ligand se vezuje za metal bidentatno preko azometinskog azota i karbonilnog kiseonika. Izuzetak su kompleksi [VO(HL¹)(acac)₂] [21], [(η⁶-*p*-cimen)RuCl₂(HL²)] [24] i [Hg(HL¹)_xCl₂] [23] kod kojih je ligand monodentatno koordinovan. U slučaju VO(IV) i Hg(II) kompleksa koordinacija je išla preko karbonilnog kiseonika, dok se u slučaju Ru(II) kompleksa koordinovao piridinski azot.

Tabela 1. Kondenzacioni derivati 3-acetilpiridina i hidrazida odnosno semikarbazida

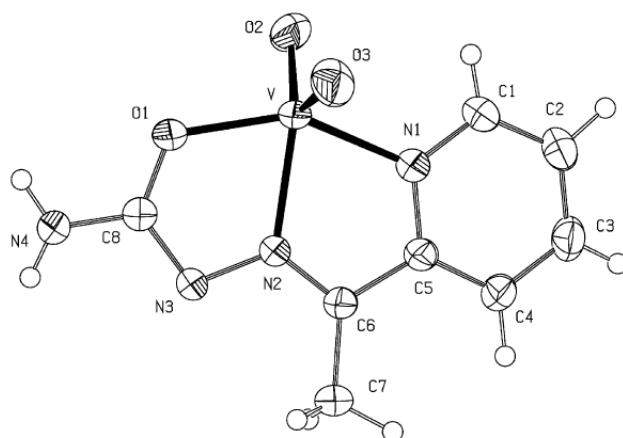
Ligand	Oznaka	Kompleksi	Ref.
	HL ¹	<p>[VO(HL¹)(acac)₂] [21]</p> <p>[SnCl₂(HL¹)] [22]</p> <p>[Co(HL¹)Cl₂] [23]</p> <p>[Ni(HL¹)Cl₂] [23]</p> <p>[Cu(HL¹)₂Cl₂] [23]</p> <p>[Zn(HL¹)₂Cl₂] [23]</p> <p>[Cd(HL¹)₂Cl₂] [23]</p> <p>[Hg(HL¹)_xCl₂] [23]</p>	
	HL ²	[(η ⁶ - <i>p</i> -cimen)RuCl ₂ (HL ²)] [24]	
	HL ³	[Nd(HL ³) ₂ Cl ₂]Cl [25]	

U tabeli 2 dat je pregled različitih kondenzacionih derivata 2- i 4-acetilpiridina i odgovarajućih hidrazida. Rendgenskom strukturnom analizom potvrđena je struktura VO(IV) kompleksa kod koje se ligand HL⁴ koordinovao monodentatno preko karbonilnog kiseonika (slika 1) [21].



Slika 1. Elipsoidini prikaz kompleksa [VO(HL¹)(acac)₂] [21]

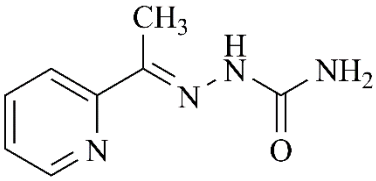
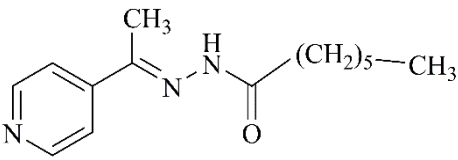
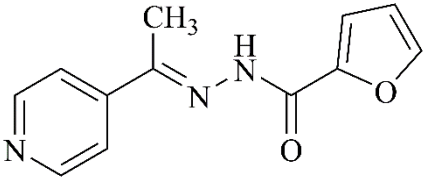
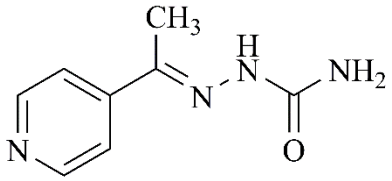
Za razliku od kompleksa 3-acetilpiridinhidrazona kod kojih je ligand koordinovan u neutralnom obliku ovde se javljaju slučajevi deprotonacije liganda i njegovog koordinovanja kao anjonske vrste. Takođe, značajno je napomenuti i da se kod liganada HL⁴ i HL⁶ javljaju kompleksi kod kojih u koordinaciji sa centralnim metalnim jonom učestvuju svi potencijalni donorski atomi prisutni kod liganada (shema 1). Primer takvog kompleksa je [VO₂L⁴] [21] gde imamo jedan deprotonovan ligand tridentatno koordinovan preko karbonilnog kiseonika, azometinskog i piridinskog azota, dok druga dva mesta zauzimaju okso kiseonici. Kvadratno-piramidalno okruženje oko VO(V) potvrđeno je rendgenskom strukturnom analizom (slika 2).



Slika 2. Elipsoidni prikaz kompleksa $[VO_2L^4]$ [21]

Koordinacija tipa NNO nije neuobičajena za kondenzacione derivate 2-acetilpiridina, koji za razliku od 3- i 4-acetilpiridina imaju piridinski azot u povoljnom položaju i koji stoga može učestvovati u građenju koordinativne veze. Međutim u slučaju liganda HL^6 [25] javlja se NNO tip koordinacije koji nije karakterističan za komplekse sa 4-acetilpiridinhidrazonskim ligandima. Razlog je udaljenost i orijentacija piridinskog azota u odnosu na karbonilni kiseonik i azometinski azot. Odgovor zbog čega dolazi do NNO koordinacije leži u odabiru centralnih metalnih jona. Korišćeni su lantanidi (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb i Dy [25]) koji imaju veće jonske poluprečnike od *d*-metala („daleki” piridinski azot može učestvovati u koordinaciji).

Tabela 2. Kondenzacioni derivati 2- i 4-acetilpiridina i hidrazida odnosno semikarbazida

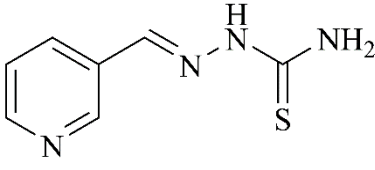
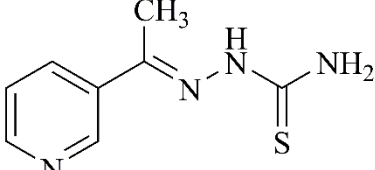
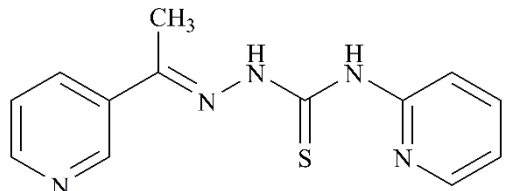
Ligand	Oznaka	Kompleksi	Ref.
	HL ⁴	<p>[VO(HL⁴)(acac)₂] [21]</p> <p>[VO₂(L⁴)] [21]</p> <p>[SnCl₂(HL⁴)] [22]</p>	
	HL ⁵	[(η ⁶ - <i>p</i> -cimen)RuCl ₂ (HL ⁵)] [24]	
	HL ⁶	<p>[La(HL⁶)₂Cl₂]Cl</p> <p>[Pr(HL⁶)₂Cl₂]Cl</p> <p>[Nd(HL⁶)₂Cl₂]Cl</p> <p>[Sm(HL⁶)₂Cl₂]Cl [25]</p> <p>[Eu(HL⁶)₂Cl₂]Cl</p> <p>[Gd(HL⁶)₂Cl₂]Cl</p> <p>[Tb(HL⁶)₂Cl₂]Cl</p> <p>[Dy(HL⁶)₂Cl₂]Cl</p>	
	HL ⁷	[VO(L ⁷)(acac)(H ₂ O)] · 1/2H ₂ O [21]	

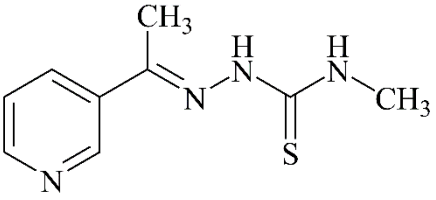
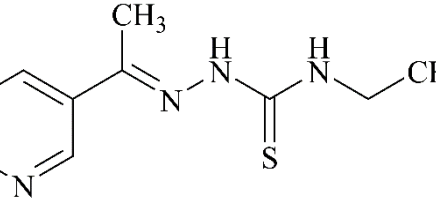
Pregled kondenzacionih derivata 3-acetilpiridina i 3-formilpiridina sa različitim tiosemikarbazidima, kao i njihovih kompleksa, dati su u tabeli 3. Ligand se u kompleksima sa prelaznim metalima koordinovao kako u neutralnom tako i u anjonskom obliku. U slučaju liganda HL⁸ [26], koji je kondenzacioni proizvod 3-formilpiridina, u reakciji sa Cu(ClO₄)₂ (molski odnos 2:1) dobijen je kompleks [Cu(L⁸)₂]. U Cu(II) kompleksu HL⁸ ligand se nalazi u deprotonovanom obliku i koordinuje se preko tioamidnog sumpora i azometinskog azota. Reakcija 3-acetilpiridin-tiosemikarbazona (HL⁹) sa Cu(ClO₄)₂ izvedena pod istim uslovima kao rezultat ima redukciju bakra(II) do bakra(I) i formiranje [Cu(HL⁹)(H₂O)₂]ClO₄ kompleksa kod kojeg je neutralni ligand bidentatno koordinovan [26].

Poznati su i mešoviti kompleksi [Ni(HL⁸)(L⁸)]ClO₄ i [Ni(HL⁹)₂(L⁹)]ClO₄ kod kojih je ligand koordinovan za centralni metalni jon kako u neutralnom tako i u anjonskom obliku [26]. U ovim kompleksima neutralni i anjonski ligand se koordinuje preko tioamidnog sumpora i azometinskog azota. Magnetnim merenjem je utvrđeno da je geometrija oko Ni(II) jona u kompleksu [Ni(HL⁸)(L⁸)]ClO₄ tetraedarska. U kompleksu [Ni(HL¹⁰)Cl₂]·2H₂O tetraedarsko okruženje oko Ni(II) jona formirano je bidentatnom koordinacijom liganda (HL¹⁰), dok preostala dva mesta zauzimaju monodentatni hlorido ligandi [28]. U literaturi su poznati i kvadratno-planarni kompleksi Ni(II), [Ni(HL¹¹)₂](ClO₄)₂·2H₂O i [Ni(HL¹²)₂](ClO₄)₂·3H₂O, sa ligandima HL¹¹ i HL¹² kod kojih su neutralni ligandi koordinovani preko tioamidnog sumpora i azometinskog azota [29].

Osim bidentatnog N_{azo}S tipa koordinacije poznati su i kompleksi kod kojih je ligand koordinovan monodentatno. Primeri su kompleksi platine(II), [Pt(HL⁸)₂Cl₂] i [Pt(HL⁹)₂Cl₂] [27], i rutenijuma(II), [(η⁶-*p*-cimen)RuCl₂(HL⁹)]·2H₂O [24], kod kojih se neutralni ligand koordinovao za jone metala preko piridinskog azota i kompleks Hg(II), [Hg(HL⁹)_xCl₂], gde imamo monodentatno koordinovan ligand preko tioamidnog sumpora [23].

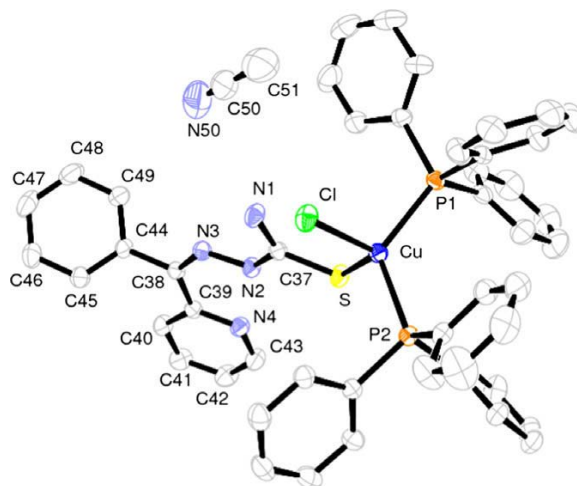
Tabela 3. Kondenzacioni proizvodi 3-formilpiridina i 3-acetilpiridina sa tiosemikarbazidima

Ligand	Oznaka	Kompleksi	Ref.
	HL⁸	<p>[Ni(HL⁸)(L⁸)]ClO₄ [26]</p> <p>[Cu(L⁸)₂] [26]</p> <p>[Pt(HL⁸)₂Cl₂] [27]</p>	
	HL⁹	<p>[(η⁶-p-cimen)RuCl₂(HL⁹)]·2H₂O [24]</p> <p>[Pt(HL⁹)₂Cl₂] [27]</p> <p>[Ni(HL⁹)₂(L⁹)]ClO₄ [26]</p> <p>[Cu(HL⁹)(H₂O)₂]ClO₄ [26]</p> <p>[SnCl₂(HL⁹)] [22]</p> <p>[Co(HL⁹)₂Cl₂] [23]</p> <p>[Ni(HL⁹)₂Cl₂] [23]</p> <p>[Cu(HL⁹)₂Cl₂] [23]</p> <p>[Zn(HL⁹)₂Cl₂] [23]</p> <p>[Cd(HL⁹)₂Cl₂]·H₂O [23]</p> <p>[Hg(HL⁹)_xCl₂] [23]</p>	
	HL¹⁰	<p>[Cu(HL¹⁰)₂Cl₂]·H₂O</p> <p>[Hg(HL¹⁰)₂Cl₂]</p> <p>[Ni(HL¹⁰)Cl₂]·2H₂O</p> <p>[UO₂(L¹⁰)₂]·2H₂O</p> <p>[VO(HL¹⁰)₂]SO₄·H₂O</p> <p>[Zn(HL¹⁰)₂Cl₂]</p>	[28]

	HL ¹¹	$[\text{Ni}(\text{HL}^{11})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Co}(\text{HL}^{11})_2\text{Cl}_2]$	[29]
	HL ¹²	$[\text{Ni}(\text{HL}^{12})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Co}(\text{HL}^{12})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	[29]

U tabeli 4 prikazani su kondenzacioni derivati 2- i 4-formilpiridina, kao i 2- i 4-acetilpiridina sa tiosemikarbazidima i tiokarbazidima. Slično kao i kod 2-acetilpiridinhidrazonskih liganada (tabela 2) zbog povoljne orijentacije i udaljenosti piridinskog azota moguća je tridentatna koordinacija liganda za centralni metalni jon. Reakcije odgovarajućih platina(II) kompleksa sa 2-formilpiridin-tiosemikarbazonom (HL¹⁵) i 2-acetilpiridin-tiosemikarbazonom (HL¹⁶) rezultovale su formiranjem kompleksa [Pt(L¹⁵)Cl] i [Pt(L¹⁶)Cl] [27]. Ligandi su u Pt(II) kompleksima deprotonovani, u anjonskom obliku i tridentatno koordinovani preko piridinskog i azometinskog azota i tioamidnog sumpora (NNS tip koordinacije) dok četvrto koordinaciono mesto zauzima hloridni ligand.

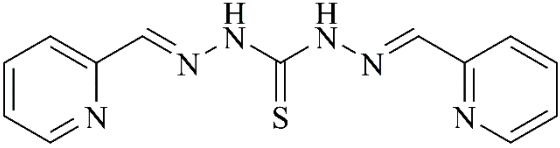
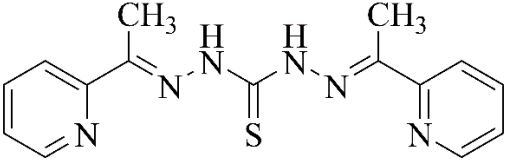
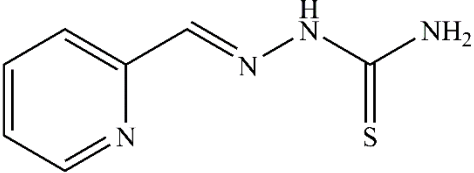
Kod kompleksa bakra(I) opšte formule [Cu(HL¹⁷)X(Ph₃P)₂]·CH₃CN, gde je X hlorido ili bromido ligand, okarakterisanih rendgenskom strukturnom analizom, ligand HL¹⁷ je koordinovan za Cu(I) jon monodentatno u neutralnom obliku preko tioamidnog atoma sumpora, slika 3 [31]. Ovakav vid koordinacije postoji još samo kod kompleksa [Hg(HL¹⁸)_xCl₂] [23].

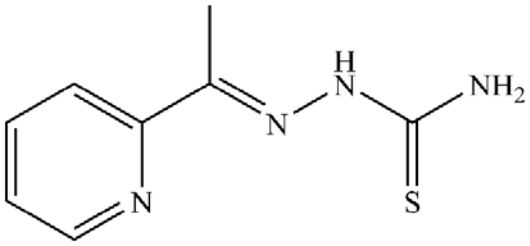
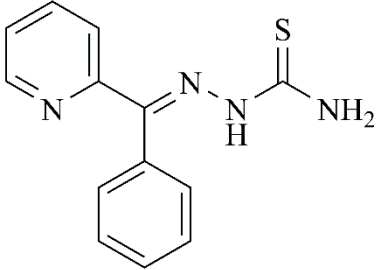
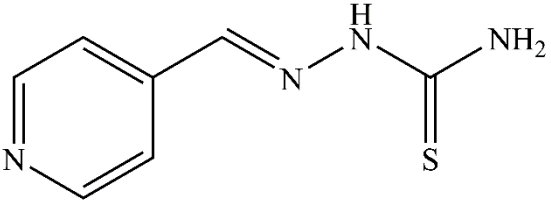


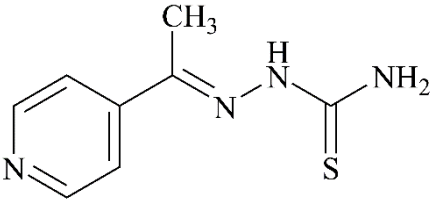
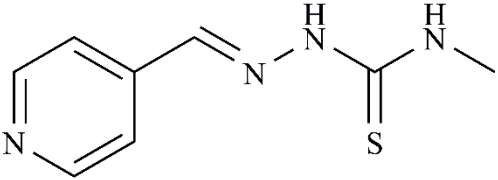
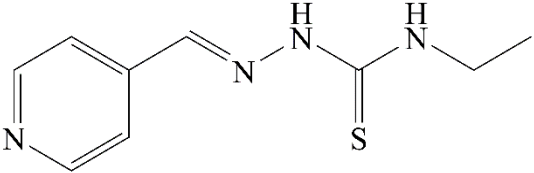
Slika 3. Struktura kompleksa $[\text{Cu}(\text{HL}^{17})\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (atomi vodonika su izostavljeni zbog preglednosti) [31]

Treba pomenuti i tetraedarske komplekse kobalta(II), $[\text{Co}(\text{L}^{20})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ i $[\text{Co}(\text{HL}^{21})\text{Cl}_2]$ kod kojih su ligandi koordinovani bidentatno preko azometinskog atoma azota i tioamidnog sumpora. U kompleksu $[\text{Co}(\text{L}^{20})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ ligand se nalazi u anjonskom obliku, preostala dva mesta za koordinaciju zauzimaju voda i hlorido ligand, dok u kompleksu $[\text{Co}(\text{HL}^{21})\text{Cl}_2]$ imamo neutralni ligand, a preostala dva mesta zauzimaju hlorido ligandi [29].

Tabela 4. Kondenzacioni proizvodi 2- formilpiridina, 4-formilpiridina, 2- acetilpiridina i 4-acetilpiridina sa tiosemikarbazidima i tiokarbazidima

Ligand	Oznaka	Kompleksi	Reference
	HL ¹³	[Zn(L ¹³)Cl ₂] [Cd(L ¹³)Cl ₂]	[30]
	HL ¹⁴	[Zn(HL ¹⁴)Cl ₂] [Cd(HL ¹⁴)Cl ₂]·5H ₂ O	[30]
	HL ¹⁵	[Pt(L ¹⁵)Cl] [Pt(HL ¹⁵) ₂ Cl ₂]·H ₂ O	[27]

	HL ¹⁶	[Pt(L ¹⁶)Cl]	[27]
	HL ¹⁷	[Cu(HL ¹⁷)Br(Ph ₃ P) ₂]·CH ₃ CN [Cu(HL ¹⁷)Cl(Ph ₃ P) ₂]·CH ₃ CN	[31]
	HL ¹⁸	[Ni(HL ¹⁸)(L ¹⁸)]ClO ₄ [Cu(L ¹⁸) ₂] [Pt(HL ¹⁸) ₂ Cl ₂] [Zn(HL ¹⁸)Cl ₂]·H ₂ O [Cd(HL ¹⁸)Cl ₂]·H ₂ O [Hg(HL ¹⁸) _x Cl ₂]	[26] [26] [27] [23] [23] [23]

	<p>HL¹⁹</p>	<p>[(η^6-<i>p</i>-cimen)RuCl₂(L¹⁹)]·2H₂O [24] [Ni(HL¹⁹)₂(L¹⁹)]ClO₄ [26] [Cu(HL¹⁹)(H₂O)_n](ClO₄)·(6-n)H₂O [26] [Pt(HL¹⁹)₂]Cl₂ [27]</p>	
	<p>HL²⁰</p>	<p>[Ni(HL²⁰)₂H₂O](ClO₄)₂·3H₂O [29] [Co(L²⁰)(H₂O)Cl]</p>	
	<p>HL²¹</p>	<p>[Ni(HL²¹)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂·3H₂O [29] [Co(HL²¹)Cl₂]</p>	

3. Eksperimentalni deo

3.1. Sinteza N',N'' -bis[(1E)-1-(2-hinolil)metilen]propan-dihidrazida (H_2L)

Dihidrazid malonske kiseline (0,13 g, 1 mmol) dodat je rastvoru 2-hinolinkarboksaldehida (0,31 g, 2 mmol) u vodi (25 mL) i smeša je refluktovana 3 sata. Beli talog je proceden i ispran hladnom vodom. Elementalna analiza izračunata za $C_{23}H_{24}N_6O_5$ (%): C 59,48; H 5,21; N 18,09, pronađeno: C 59,74; H 5,27; N 17,98. Tačka topljenja 210 °C. Prinos 80%. IC (cm^{-1}): 3429, 2987, 2929, 1710, 1670, 1598, 1577, 1532, 1500, 1395, 1322, 1305, 1227, 1154, 942, 754, 623, 521, 437, 402.

1H NMR (500 MHz; DMSO- d_6 ; Me $_4$ Si): δ 4,14 (s, 1H, C11), 7,61 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, C6), 7,79 (t, $J = 8,5$ Hz, 1H, C7), 7,94 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H, C5), 8,03 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, C8), 8,04 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, C3), 8,22 (s, 1H, C9), 8,26 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, C4), 11,94 (s, 1H, N3).

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 ; Me $_4$ Si): δ 153,5 (C2 i C14), 117,1 (C3 i C15), 136,5 (C4 i C16), 128,8 (C4a i C16a), 128,0 (C5 i C17), 127,2 (C6 i C18), 130,1 (C7 i C19), 127,7 (C8 i C20), 147,3 (C8a i C20a), 143,5 (C9 i C13), 169,6 (C10 i C12), 41,2 (C11) (oznake atoma u NMR spektrima prikazane su na shemi 2, str 37).

3.2. Sinteza kompleksa $[Ni_2L_2] \cdot 3C_2H_5OH \cdot 2H_2O$

Ligand H_2L (0,46 g, 1 mmol) je rastvoren u smeši EtOH/DMSO = 10 : 1 nakon čega je dodat Ni(OAc) $_2 \cdot 4H_2O$ (0,24 g, 1 mmol). Reakciona smeša je zagrevana 1 h na 65 °C uz mešanje. Nakon hlađenja smeše do sobne temperature, nastali braon talog je proceden i ispran hladnim etanolom. Monokristali kompleksa $[Ni_2L_2] \cdot 3C_2H_5OH \cdot 2H_2O$

dobijeni su prekrizacijom pomoću metode difuzije etanolnih para u DMSO rastvoru sirovog produkta. Elementalna analiza izračunata za $C_{52}H_{54}N_{12}Ni_2O_9$ (%): C 55,35; H 4,91; N 15,16; pronađeno: C 55,25; H 5,15; N 15,20. Tačka topljenja 255 °C. Prinos 75%. IC (cm^{-1}): 3411, 2156, 1642, 1590, 1552, 1488, 1450, 1432, 1302, 1237, 1085, 1008, 973, 951, 929, 759, 655, 628, 487, 466. A_M ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, DMSO): $0,3 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$, μ_{eff} (299 K) = $1,13 \mu_B$.

3.3. Sinteza (2E)-2-[1-(3-piridinil)etiliden]hidrazinkarboksamid-hidrohlorida dihidrata (**HL1**)

Vodenom rastvoru (25 mL) semikarbazid-hidrohlorida (111 mg, 1 mmol) dodato je 0,11 ml 3-acetilpiridina (1 mmol) i smeša je refluktovana 3 sata. Nakon sedam dana dobijeni su bezbojni kristali (180 mg, 72%). Elementalna analiza izračunata za $C_8H_{15}ClN_4O_3$ (%): C 38,33; H 6,03; N 22,35; pronađeno: C 38,53; H 6,08; N 22,49. Tačka topljenja 214–230 °C. IC (cm^{-1}): 3424, 3289, 2358, 2167, 1691, 1573, 1533, 1455, 1411, 1313, 1247, 1157, 1088, 892, 668.

¹H NMR (500 MHz; DMSO-*d*₆; Me₄Si): δ 9,84 (s, 1 H, N3), 9,39 (d, 1 H, ⁴J = 1,7 Hz, C1), 8,96 (m, 1 H, ³J = 8,9 Hz, ⁴J = 1,8 Hz, C5), 8,81 (dd, 1 H, ³J = 6,3 Hz, ⁴J = 0,8 Hz, C3), 8,02 (dd, 1 H, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 2,8 Hz, C4), 6,75 (s, 2 H, N4), 2,26 (s, 3 H, C7) ppm;

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆; Me₄Si): δ 156,9 (C8), 141,7 (C5), 140,3 (C1), 139,4 (C6), 138,7 (C3), 137,3 (C2), 126,6 (C4), 12,9 (C7) ppm (oznake atoma u NMR spektrima prikazane su na shemi 3, str 38).

3.4. Sinteza 2'-[1-(3-piridinil)etiliden]oksamohidrazida (**HL2**)

Rastvoru semioksamazida (103 mg, 1 mmol) u vodi (25 mL) dodat je 3-acetilpiridin (0,11 mL, 1 mmol) i smeša je refluktovana 3 h. Posle 4–5 dana dobijeni

su bezbojni kristali (130 mg, 65%), Tačka topljenja 240 °C. Elementalna analiza izračunata za C₉H₁₀N₄O₂: C, 52,42; H, 4,89; N, 27,17; pronadeno: C, 52,17; H, 4,86; N, 26,92%. IC (cm⁻¹): 3392, 3268, 3059, 2931, 2651, 2118, 1725, 1692, 1605, 1511, 1366, 1175, 974, 816, 646.

¹H NMR (500 MHz; DMSO-*d*₆; Me₄Si): δ 10,88 (s, 1H, N3), 9,00 (d, 1 H, ⁴J = 2,0 Hz, C1), 8,65 (m, 1 H, ³J = 6,0 Hz, ⁴J = 1,5 Hz, C5), 8,35 (s, 1 H, N4), 8,22 (dd, 1 H, ³J = 7,5 Hz, ⁴J = 1,5 Hz, C3), 8,05 (s, 1 H, N4), 7,50 (dd, 1 H, ³J = 5,5 Hz, ⁵J = 3,0 Hz, C4), 2,36 (s, 3 H, C7) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆; Me₄Si): δ 161,9 (C9), 156,7 (C8), 155,5 (C6), 150,2 (C5), 147,3 (C1), 134,4 (C3), 133,3 (C2), 123,7 (C4), 14,0 (C7) ppm (oznake atoma u NMR spektrima prikazane su na shemi 3, str 38).

3.5. Sinteza (2E)-2-[1-(3-piridinil)etiliden]hidrazinkarboksilat-hidrohlorida hidrata (HL3)

Vodenom rastvoru (25 mL) etil-karbazata (104 mg, 1 mmol) dodato je 0,11 mL 3-acetilpiridina (1 mmol), par kapi koncentrovane HCl i refluktovano 3 sata. Nakon deset dana dobijeni su bezbojni kristali (200 mg, 77 %). Elementalna analiza izračunata za C₁₀H₁₆ClN₃O₃ (%): C 45,89; H 6,16; N 16,06; pronadeno: C 45,73; H 6,16; N 15,87. Tačka topljenja 215 °C. IC (cm⁻¹): 3407, 3361, 2997, 2361, 2026, 1738, 1644, 1550, 1530, 1462, 1395, 1229, 1041, 890, 727.

¹H NMR (500 MHz; DMSO-*d*₆; Me₄Si): δ 10,59 (s, 1 H, N3), 9,05 (d, 1 H, ⁴J = 2,0 Hz, C1), 8,87 (dd, 1 H, ³J = 5,6 Hz, ⁴J = 1,0 Hz, C5), 8,77 (m, 1 H, ³J = 8,5 Hz, ⁴J = 1,5 Hz, C3), 8,04 (dd, 1 H, ³J = 6,0 Hz, ⁵J = 2,0 Hz, C4), 4,18 (q, 2 H, ³J = 7,0 Hz C9), 2,30 (s, 3 H, C7), 1,24 (s, 3 H, C10) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆; Me₄Si): δ 154,0 (C8), 143,7 (C6), 141,5 (C5), 141,4 (C1), 139,4 (C3), 137,2 (C2), 126,8 (C4), 61,0 (C9), 14,6 (C7), 13,6 (C10) ppm (oznake atoma u NMR spektrima prikazane su na shemi 3, str 38).

3.6. Sinteza kompleksa $[ZnCl_2(HL1)_2]$

U rastvor (2E)-2-[1-(piridin-3-il)etiliden]hidrazinkarboksamid-hidrohlorida (**HL1**) (25 mg, 0,1 mmol) u metanolu (15 mL) dodat je $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (21 mg, 0,1 mmol) rastvoren u metanolu (5 mL). Smeša je refluktovana 4 h pri čemu se rastvor obezbojio. Posle deset dana dobijeni su beli kristali pogodni za rendgenskustrukturnu analizu (18 mg, 73 %), Tačka topljenja 240 °C. Elementalna analiza izračunata za $C_{16}H_{20}Cl_2N_8O_2Zn$: C, 39,01; H, 4,09; N, 22,74, pronađeno: C, 38,91; H, 4,15; N, 22,44%. IC (cm^{-1}): 3430, 3196, 1697, 1630, 1466, 1314, 1098, 1058, 824, 768, 695, 537.

1H NMR (500 MHz; DMSO- d_6 ; Me $_4$ Si): δ 9,17 (s, 2 H, N3), 8,96 (s, 2 H, C1), 8,55 (d, 2 H, $^3J = 7,5$ Hz, C5), 8,08 (d, 2 H, $^3J = 7,8$ Hz, C3), 7,36 (dd, 2 H, $^1J = 7,8$ Hz, $^3J = 5,0$ Hz, C4), 6,25 (s, 4 H, N4), 2,27 (s, 6 H, C7) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 ; Me $_4$ Si): δ 157,3 (C8), 148,8 (C5), 146,9 (C1), 141,6 (C6), 134,1 (C3), 133,7 (C2), 123,7 (C4), 13,1 (C7) ppm (oznake atoma u NMR spektrima prikazane su na shemi 4, str 38).

3.7. Sinteza (2E)-2-[1-(3-piridinil)etiliden]hidrazinkarbotioamid-hidrohlorida (**HL4**)

3-Acetilpiridin (0,11 mL, 1 mmol) je dodat u rastvor tiosemikarbazid hidrohlorida (91 mg, 1 mmol) u vodi (25 mL), a potom je dodato nekoliko kapi koncentrovane HCl i smeša je refluktovana 3 h. Nakon 5 dana dobijeni su žuti kristali (170 mg, 74%), Tačka topljenja 220 °C. Elementalna analiza izračunata za $C_8H_{11}ClN_4S$: C, 49,46; H, 5,19; N, 28,84; S, 16,51. pronađeno: C, 49,35; H, 5,12; N, 28,74; S, 16,45%. IC (cm^{-1}): 3263, 2360, 1636, 1504, 1476, 1314, 1267, 1092, 1022, 852, 702, 622.

^1H NMR (500 MHz; DMSO- d_6 ; Me $_4$ Si) δ : 10,33 (s, 1 H, N3), 9,10 (d, 1 H, $^4J = 2,0$ Hz, C1), 8,56 (dd, 1 H, $^3J = 4,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz, C5), 8,32 (s, 1 H, N4), 8,08 (s, 1 H, N4), 8,31 (dd, 1 H, $^3J = 6,5$ Hz, $^4J = 1,5$ Hz, C3), 7,38 (dd, 1 H, $^3J = 8,0$ Hz, $^3J = 4,5$ Hz, C4), 2,32 (s, 3 H, C7).

^{13}C NMR (500 MHz, DMSO- d_6 ; Me $_4$ Si) δ : 179,1 (C8), 149,8 (C5), 147,8 (C1), 145,6 (C6), 133,9 (C3), 133,2 (C2), 123,2 (C4), 13,8 (C7) (oznake atoma u NMR spektrima prikazane su na shemi 5, str 39).

3.8. Sinteza kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(3\text{-ap})_2]\}_n$

U rastvor tiosemikarbazid-hidrohlorida (91 mg, 1 mmol) u etanolu (40 mL) dodat je 3-acetilpiridin (0,11 mL, 1 mmol) i Cu(BF $_4$) $_2$ ·6H $_2$ O (172,5 mg, 0,5 mmol) rastvoren u 10 mL etanola. Smeša je refluktovana 5 h pri čemu je rastvor dobio žutozelenu boju. Nakon 7 dana formirali su se tamnožuti kristali, pogodni za rendgensku strukturnu analizu. (73 mg, 20%), Tačka topljenja 260 °C. Elementalna analiza izračunata za C $_{15}$ H $_{14}$ CuN $_3$ O $_2$ S: C, 49,58; H, 3,86; N, 11,57; S, 8,81, pronađeno: C, 49,42; H, 4,02; N, 11,80; S, 9,01%. IC (cm $^{-1}$): 3359, 3053, 2871, 2088, 1690, 1594, 1424, 1278, 1197, 1035, 998, 805, 700, 640, 602. UV–Vis, λ_{max} (nm) (ϵ_{max} , (dm 3 mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)) (DMSO): 316 (1025).

3.9. Sinteza kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(3\text{-ap})_4]$

U rastvor NH $_4$ SCN (76 mg, 1 mmol) i 3-acetilpiridina (0,11 mL, 1 mmol) u etanolu (40 mL) dodat je Cu(BF $_4$) $_2$ ·6H $_2$ O (172,5 mg, 0,5 mmol) rastvoren u 10 mL etanola. Smeša je refluktovana 5 h pri čemu je boja rastvora postala zelena. Nakon 3 dana formirali su se tamno zeleni kristali (200 mg, 24%). Tačka topljenja 198 °C. Elementalna analiza izračunata za C $_{32}$ H $_{28}$ Cu $_2$ N $_8$ O $_4$ S $_4$: C, 45,54; H, 3,34; N, 13,28; S, 15,20, pronađeno: C, 45,90; H, 3,42; N, 13,29; S, 15,05%. IC (cm $^{-1}$): 3100, 3049,

2914, 2107, 2074, 1693, 1599, 1475, 1428, 1360, 1326, 1272, 1197, 1053, 962, 820, 694, 592. UV–Vis, λ_{max} (nm) (ϵ_{max} , (dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)) (DMSO): 823 (1145).

3.10 Merenja

IC spektri sintetisanih jedinjenja snimljeni su na Perkin-Elmer FT-IR 1725X spektrometru ATR tehnikom u opsegu 4000–400 cm⁻¹. Elementalna analiza (C, H, N i S) je urađena standardnom mikrometodom na ELEMENTARVario ELIII C.H.N.S.O analizatoru. ¹H NMR (500 MHz), ¹³C NMR (125 MHz) i 2D NMR (COSY, HSQC) spektri liganada **H₂L**, **HL1**, **HL2**, **HL3** i **HL4** i kompleksa [**ZnCl₂(HL1)₂**] su snimljeni na Bruker Avance 500 spektrometru u DMSO-*d*₆ uz upotrebu TMS kao internog standarda za ¹H i ¹³C. Hemijska pomeranja su izražena u ppm (δ) vrednostima, a konstante kuplovanja (*J*) u Hz. Magnetna merenja kompleksa [**Ni₂L₂**]·**3C₂H₅OH**·**2H₂O** i [**Cu₂(SCN)₄(3-ap)₄**] izvedena su pomoću Quantum Design MPMS XL-5 SQUID magnetomera. DC merenja magnetizacije su sprovedena u funkciji temperature (*T* = 2–300 K) u magnetnom polju od 5000 Oe (1 Oe = 1000/4 π A/m) za [**Ni₂L₂**]·**3C₂H₅OH**·**2H₂O** i 100 Oe za [**Cu₂(SCN)₄(3-ap)₄**]. Merenje magnetizacije u zavisnosti od jačine magnetnog polja je izvedeno na 2 K i pri polju do 50 kOe. Dobijeni podaci su korigovani za doprinos držača uzorka kao i za dijamagnetizam uzorka procenjen na osnovu Pascal-ovih konstanti.

3.11. Rendgenska strukturna analiza kompleksa **[Ni₂L₂]·3C₂H₅OH·2H₂O**

Kristali dobijeni metodom difuzije etanolnih para u DMSO rastvor sirovog produkta bili su nestabilni na vazduhu. Kristali [**Ni₂L₂**]·**3C₂H₅OH**·**2H₂O** su snimljeni pomoću Xcalibur kappa-geometry difraktometra sa grafitnim monohromatskim MoK α zračenjem (λ = 0,71073 Å) na 130(1) K [32]. Podaci su korigovani za LP efekat („Little–Parks effect”) i apsorpciju [32]. Struktura je rešena direktnom metodom

pomoću SHELXS-97 [33] i utačnjena metodom najmanjih kvadrata, SHELXL-97 [34]. Nevodonikovi atomi kompleksa su modelirani parametrima za uklanjanje anizotropije. U finalnoj fazi obrade podataka postalo je jasno da kristalna struktura sadrži dva molekula vode i tri molekula etanola u nezavisnim delovima jedinične ćelije i da molekuli rastvarača izazivaju izrazitu neuređenost u kristalu. Neuređenost dva od tri molekula etanola je bila tolika da je na dva mesta zastupljenost ugljenikovih atoma bila 55% i 45%, dok je za atome kiseonika iznosila 80% i 20%. Preostali molekul etanola je bio veoma neuređen, tako da je predloženi model imao sve atome raspodeljene preko dva mesta sa zastupljenošću od 65% i 35%. Na početku, ovi molekuli etanola su utačnjeni pozicionim ograničenjima, parametrima za uklanjanje anizotropije (za atome koji su gradili najveći deo komponente neuređenosti) i izotropijom (za atome koji su sačinjavali manji deo). I pored svega toga predloženi model nije bio zadovoljavajući. Zbog toga su iz modela uklonjeni svi neuređeni molekuli rastvarača i upotrebljen je SQUEEZE [35] program za izračunavanje njihovog prisustva. Program je ukazao na prisustvo šupljine oko koordinate 000 zapremine oko 1303 \AA^3 sa 292 elektrona koja je posledica uklanjanja jednog molekula vode i tri molekula etanola. Stoga data lista atoma ne sadrži ove neuređene molekule rastvarača. Atomi vodonika vezani za atome ugljenika su proračunati i uključeni u utačnjavanje strukture jašućim modelom („riding” model) (dužina veze C(aromatično)–H iznosila je $0,95 \text{ \AA}$, dok je kod metilenske grupe dužina C–H veze je bila $0,99 \text{ \AA}$, a dužine obe veze su definisane odnosom $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$). Atomi vodonika koji su poticali od uređene vode i koji su pronađeni u Fourier-ovim diferencijalnim mapama i utačnjeni „riding” modelom i definisani odnosom $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(O)$. Molekulski nacrt je dobijen programima XP [36] i Mercury [37]. Kristalni podaci su dati u tabeli 5, a dužine i uglovi između veza u tabeli 6.

Tabela 5. Kristalografski podaci za $[\text{Ni}_2\text{L}_2] \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Empirijska formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_4 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Molarna masa (g mol^{-1})	1108,49
Veličina kristala (mm)	$0,50 \times 0,10 \times 0,05$

Boja kristala	braon
Kristalni sistem	monoklinični
Prostorna grupa	$P2_1/n$
a (Å)	14,8617(8)
b (Å)	20,0099(11)
c (Å)	17,4533(10)
α (°)	90
β (°)	92,918(5)
γ (°)	90
V (Å ³)	5183,6(5)
Z	4
Broj prikupljenih refleksija	31605
Broj nezavisnih refleksija	9138
R_{int}	0,081
Broj korišćenih utačnjavanja	4928
Broj parametara	586
$R[I > 2\sigma(I)]^a$	0,045
wR_2 (svi podaci) ^b	0,098

Faktor primerenosti, S^c	0,81
maksimum/minimum preostale elektronske gustine ($e \text{ \AA}^{-3}$)	+0,55/−0,40

$${}^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}, \quad {}^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}.$$

$${}^c S = \left\{ \frac{\sum [(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n/p)} \right\}^{1/2} \text{ gde je } n \text{ broj refleksija, a } p \text{ ukupan broj utajenih parametara.}$$

Tabela 6. Odabrane dužine veza (\AA) i uglovi ($^\circ$) u kompleksu $[\text{Ni}_2\text{L}_2] \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ni1–N1	2,157(3)	Ni2–N3	2,145(3)
N1–C1	1,328(4)	N3–C31	1,329(4)
C1–C10	1,471(5)	C31–C30	1,465(5)
N11–C10	1,277(4)	N31–C30	1,286(4)
Ni1–N11	1,979(3)	Ni2–N31	1,989(3)
Ni1–N2	2,163(3)	Ni2–N4	2,136(3)
N2–C21	1,343(4)	N4–C41	1,332(4)
C20–C21	1,457(5)	C41–C40	1,459(5)
N21–C20	1,279(4)	N41–C40	1,276(4)
Ni1–N21	1,983(3)	Ni2–N41	1,989(3)
Ni1–O1	2,081(2)	Ni2–O3	2,061(2)
O1–C11	1,263(4)	O3–C16	1,263(4)
N12–C11	1,347(4)	N32–C16	1,334(4)

N11–N12	1,381(4)	N31–N32	1,364(4)
N11–Ni1	1,979(3)	N31–Ni2	1,989(3)
Ni1–O2	2,084(2)	Ni2–O4	2,102(2)
O2–C14	1,265(4)	O4–C13	1,261(4)
N22–C14	1,340(4)	N42–C13	1,340(4)
N21–N22	1,378(4)	N41–N42	1,376(4)
N21–Ni1	1,983(3)	N41–Ni2	1,989(3)
N11–Ni1–N1	78,56(12)	N31–Ni2–N3	78,48(12)
C1–N1–Ni1	109,7(2)	C31–N3–Ni2	110,3(2)
N1–C1–C10	117,3(3)	N3–C31–C30	116,2(3)
N11–C10–C1	115,1(3)	N31–C30–C31	116,1(3)
C10–N11–Ni1	118,9(3)	C30–N31–Ni2	117,2(3)
N21–Ni1–N2	78,41(11)	N41–Ni2–N4	78,09(11)
C21–N2–Ni1	109,8(2)	C41–N4–Ni2	110,8(2)
N2–C21–C20	116,8(3)	N4–C41–C40	116,4(3)
C21–C20–N21	116,1(3)	N41–C40–C41	115,5(3)
C20–N21–Ni1	118,8(2)	C40–N41–Ni2	118,4(2)
N11–Ni1–O1	76,32(11)	N31–Ni2–O3	76,68(11)
C11–O1–Ni1	111,0(2)	C16–O3–Ni2	110,0(2)
O1–C11–N12	125,3(3)	O3–C16–N32	126,9(3)

C11–N12–N11	107,5(3)	C16–N32–N31	107,2(3)
N12–N11–Ni1	119,4(2)	N32–N31–Ni2	118,8(2)
N21–Ni1–O2	76,97(10)	N41–Ni2–O4	76,37(10)
C14–O2–Ni1	109,8(2)	C13–O4–Ni2	110,1(2)
O2–C14–N22	125,7(3)	O4–C13–N42	125,7(3)
C14–N22–N21	108,5(3)	C13–N42–N41	108,5(3)
N22–N21–Ni1	118,1(2)	N42–N41–Ni2	118,7(2)

3.11.1. CSD pretraga

Pretraga Cambridge Structural Database (CSD) [38] (verzija 5.32, Novembar 2010 + 1) je urađena pomoću ConQuest programa [39] pri čemu su pretražene sve strukture koje imaju bilo koji metal koordinovan za hinolin i etan-1,2-diimin i koje imaju parametre za CH \cdots π interakcije, H \cdots C_g (C_g = težište) rastojanje manje od 3,0 Å i C–H \cdots C_g ugao ne manji od 100°. Nađeno je 10 takvih struktura koje su prikazane u tabeli 7. Za dalju interpretaciju kristalografskih rezultata, korišćeni su cif fajlovi za svih 10 struktura i program PLATON [35] za proračune.

Tabela 7. Parametri intramolekulske interakcije $C_{8\text{hinolin}}-H\cdots\pi$ (helatni prsten: $M-N_{\text{hinolin}}-C-C-N_{\text{imin}}$) kompleksa $[Ni_2L_2]$ i odgovarajući kompleksi pronađeni pretragom CSD [38]. C_g je težište, a γ ugao između prave povučene duž $H\cdots C_g$ veze i normale na helatni prsten

	$H\cdots C_g$ ($^{\circ}$)	$H\cdots$ (ravan prstena) ($^{\circ}$)	$C-H \cdots C_g$ ($^{\circ}$)	γ ($^{\circ}$)	Reference
DIRYAF ^{a,b} Ni(II)					[40]
	2,55	2,52	144	9	
KIHSEA ^{a,b} Ni(II)					[12]
	2,46	2,40	145	12	
	2,66	2,51	137	20	
METLUT ^{a,b} Ni(II)					[41]
	2,66	2,56	144	16	
	2,68	2,47	140	22	
XULQUR ^{a,b} Co(III)					[7]
	2,66	2,48	141	21	
	2,54	2,37	134	21	
[Ni₂L₂]\cdot3C₂H₅OH\cdot2H₂O ^{b,c} CH-(helatni prsten)					Naš rad
	2,56	2,39	132	21	
C8H8A-(Ni1N2C21C20N21)	2,51	2,47	144	11	
C28H28A-(Ni1N1C1C10N11)	2,60	2,54	143	12	
C38H38A-(Ni2N4C41C40N41)	2,52	2,51	146	5	
C48H48A-(Ni2N3C31C30N31)	2,61	2,57	144	10	
KEMZEI ^{b,c} Zn(II)					[42]
	2,67	2,65	147	6	
KAGSUH ^{c,d} Cu(I)					[43]
	2,90	2,67	146	23	
	2,95	2,72	145	23	
	3,01	2,76	144	23	
MIVXUL ^{b,e} Zn(II)					[44]
	2,90	2,67	146	23	
	2,53	2,51	149	7	
	2,74	2,64	143	15	
	2,65	2,60	146	11	
MIVYAS ^{b,e} Co(II)					[44]

	2,77	2,69	146	14	
	2,64	2,59	142	12	
	2,50	2,47	144	8	
	2,56	2,54	144	5	
RINXIW ^{b,f} Mn(II)					[45]
	2,73	2,68	144	11	
	2,66	2,59	150	13	
	2,68	2,64	150	9	
	2,63	2,62	151	6	
BOYJUV ^{b,g} Mn(II)					[46]
	2,69	2,60	151	15	
	2,80	2,55	146	24	

^a mononuklearni kompleks, ^b oktaedarski kompleks, ^c dinuklearni kompleks, ^d tetraedarski kompleks, ^e heksanuklearni kompleks, ^f nonanuklearni kompleks, ^g heksadekanuklearni kompleks

3.12. Rendgenska strukturna analiza jedinjenja **HL1**, **HL3** i **[ZnCl₂(HL1)₂]**

Kristalografski podaci i parametri utajavanja za jedinjenja **HL1**, **HL3** i **[ZnCl₂(HL1)₂]** prikazani su u tabeli 8. Difrakcioni maksimumi su prikupljeni na sobnoj temperaturi na Nonius Kappa CCD difraktometru sa grafitnim monohromatskim MoK α zračenjem ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) za **HL1** i **[ZnCl₂(HL1)₂]** i Agilent SuperNova dvostrukim izvorom sa Atlas detektorom i sa ogledalskim monohromatskim MoK α zračenjem ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Podaci su obrađivani pomoću DENZO [47] ili CrysAlis PRO [48]. Strukture su rešene direktnom metodom (SHELXS-97 [34] za **HL1** i **[ZnCl₂(HL1)₂]** a SIR-92 [49] za **HL3**) i utajene metodom najmanjih kvadrata baziranoj na F^2 pomoću SHELXL-97 [34]. Svi nevodonikovi atomi su utajeni anizotropno. Svi vodonikovi atomi vezani za ugljenik su uključeni u model na osnovu geometrijski izračunatih pozicija i utajeni pomoću „riding” modela. Vodonikovi atomi vezani za azot su nađeni u Fourier-ovim diferentnim mapama i utajeni upotrebom instrukcije (DFIX) a dužina veze N–H = $0,86 \text{ \AA}$ definisana je odnosom $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{N})$. Vodonikovi atomi iz vode u **HL1** i **HL3** su takođe nađeni u diferentnim mapama i utajeni

upotrebom instrukcije (DFIX), a dužina veze O–H = 0,96 Å definisana je odnosom $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{O})$.

Tabela 8. Kristalografski podaci i parametri utačnavanja za jedinjenja **HL1**, **HL3** i **[ZnCl₂(HL1)₂]**

	HL1	HL3	[ZnCl₂(HL1)₂]
Empirijska formula	C ₈ H ₁₅ ClN ₄ O ₃	C ₁₀ H ₁₆ ClN ₃ O ₃	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₂ N ₈ O ₂ Zn
Molarna masa (g mol ⁻¹)	250,69	261,71	492,67
Veličina kristala (mm)	0,20 × 0,05 × 0,05	0,50 × 0,10 × 0,10	0,20 × 0,13 × 0,10
Boja kristala	bezbojna	bezbojna	bezbojna
Kristalni sistem	triklinični	monoklinični	ortorombični
Prostorna grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> (Å)	6,6772(3)	4,7804(2)	7,43810(10)
<i>b</i> (Å)	8,9768(3)	9,9478(3)	11,6257(2)
<i>c</i> (Å)	11,0700(5)	26,2508(10)	23,9731(5)
<i>α</i> (°)	113,504(2)	90	90
<i>β</i> (°)	94,574(3)	93,338(3)	90
<i>γ</i> (°)	100,428(3)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	589,88(4)	1246,22(8)	2073,03(6)
<i>Z</i>	2	4	4
Izračunata gustina (g cm ⁻³)	1,411	1,395	1,579

$F(000)$	264	552	1008
Broj prikupljenih refleksija	4387	11595	4402
Broj nezavisnih refleksija	2638	2853	2378
R_{int}	0,0179	0,0294	0,0178
Broj korišćenih utačnjavanja	2190	2237	1827
Broj parametara	170	168	142
$R[I > 2\sigma(I)]^a$	0,0571	0,0381	0,0315
wR_2 (svi podaci) ^b	0,1594	0,1092	0,0840
Faktor primerenosti, S^c	1,178	1,045	1,053
maksimum/minimum preostale elektronske gustine ($e \text{ \AA}^{-3}$)	+0,57/−0,33	+0,23/−0,20	+0,38/−0,32

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o, \quad ^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

^c $S = \{ \sum [(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n/p) \}^{1/2}$ gde je n broj refleksija, a p ukupan broj utaćnjenih parametara.

3.13. Rendgenska strukturna analiza jedinjenja **HL4**, **{[Cu(SCN)(3-ap)₂]}_n** i **[Cu₂(SCN)₄(3-ap)₄]**

Kristalografski podaci i parametri utaćnjavanja za jedinjenja **HL4**, **{[Cu(SCN)(3-ap)₂]}_n** i **[Cu₂(SCN)₄(3-ap)₄]** dati su u tabeli 9. Rendgenski strukturni podaci sakupljeni su na sobnoj temperaturi pomoću Nonius Kappa CCD difraktometra sa grafitnim monohromatskim MoK α zračenjem ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) za **HL4** i **[Cu₂(SCN)₄(3-ap)₄]**, dok je za jedinjenje **{[Cu(SCN)(3-ap)₂]}_n** korišćen Agilent

SuperNova sa dvostrukim izvorom i sa Atlas detektorom i sa ogledalskim monohromatskim MoK α zračenjem ($\lambda = 0,71073$ Å). Podaci su obrađivani pomoću DENZO [47] ili CRYSLIS PRO [48]. Strukture su rešene direktnom metodom (SHELXS-97 [34]) i utačnjene metodom potpune matrice najmanjih kvadrata baziranom na F^2 pomoću SHELXL-97 [34]. Svi atomi, osim vodonikovih, utačnjeni su anizotropno. Vodonikovi atomi vezani za ugljenik su uključeni u model na osnovu geometrijski proračunatih pozicija i utačnjeni korišćenjem „riding” modela. Vodonikovi atomi vezani za azotove atome kod jedinjenja **HL4** pronađeni su u Fourier-ovim diferentnim mapama i utačnjeni upotrebom instrukcije za dozvoljena rastojanja (DFIX), dužina veze N–H = 0,86 Å definisana je odnosom $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(N)$. Jedinjenje $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$ kristališe u necentrosimetričnoj tačkovnoj grupi. Vrednost Flack-ovog parametra 0,40(5) ukazuje na mogućnost postojanja racemata.

Tabela 9. Kristalografski podaci i parametri utačnjavanja za jedinjenja **HL4**, $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$

	HL4	$\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$	$[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$
Empirijska formula	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{S}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CuN}_3\text{O}_2\text{S}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4^a$
Molarna masa (g mol^{-1})	230,72	363,89	843,94
Veličina kristala (mm)	$0,30 \times 0,10 \times 0,08$	$0,60 \times 0,50 \times 0,40$	$0,25 \times 0,20 \times 0,03$
Boja kristala	bezbojna	žuta	zelena
Kristalni sistem	monoklinični	ortorombični	monoklinični
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$Pna2_1$	$C2/m$
a (Å)	7,8709(3)	9,6331(2)	16,0762(4)
b (Å)	8,3008(5)	8,0242(2)	16,4573(3)
c (Å)	16,8142(8)	20,2321(5)	15,0945(4)
α (°)	90	90	90

β (°)	101,994(3)	90	116,2060(10)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	1074,57(9)	1563,90(6)	3583,07(15)
Z	4	4	4
Izračunata gustina (g cm ⁻³)	1,426	1,546	1,564
$F(000)$	480	744	1720
Broj prikupljenih refleksija	3967	13782	8055
Broj nezavisnih refleksija	2412	3556	4197
R_{int}	0,0186	0,0323	0,0228
Broj korišćenih utačnjavanja	1948	2964	2719
Broj parametara	140	201	249
$R[I > 2\sigma(I)]^b$	0,0382	0,0347	0,0398
wR_2 (svi podaci) ^c	0,0979	0,0969	0,1199
<i>Faktor primerenosti, S^d</i>	1,043	1,033	1,042
maksimum/minimum preostale elektronske gustine (e Å ⁻³)	+0,21/-0,24	+0,28/-0,46	+0,61/-0,66

^a molekulska formula. ^b $R = \sum||F_o| - |F_c||/\sum F_o$. ^c $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

^d $S = \{\sum[(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n/p)\}^{1/2}$ gde je n broj refleksija, a p ukupan broj utaćanih parametara.

3.14. Teorijski proračuni za kompleks $[ZnCl_2(HL1)_2]$

DFT proračuni su izvedeni pomoću Amsterdam Density Functional (ADF, verzija 2012.01) [50, 51] programa. Korišćeni su kompletan osnovni set Slaterovih orbitala (STO) sa trostrukom ζ vrednošću pozitivne polarizacione funkcije (TZP, korišćen pristup „frozen core” [51]) i osnovni set nepobuđenih („even-tempered”) četverostrukih ζ vrednosti (ET-pVQZ) [52]. Geometrije su dobijene na PBE-D/TZP [53, 54] nivou teorije, a energije i NMR hemijska pomeranja su dobijeni pomoću SSB-D/ET-pVQZ funkcionala [55]. Oba funkcionala uključuju korekciju za Grimme-u disperziju (D_2) [54]. Svi proračuni rađeni su po modelu dielektrične kontinualne solvatacije (COSMO [56–58]), sa parametrima odgovarajućim za vodu (geometrije) ili DMSO (NMR). Optimizacije geometrije su izvedene pomoću QUILD programa [59] koji koristi superiorni optimizacioni put koji se zasniva na adaptiranim delokalizovanim koordinatama [60]. NMR hemijska pomeranja su određena u odnosu na tetrametilsilan (TMS). SSB-D funkcional je nedavno otkriven kao jedan od funkcionala izbora za izračunavanja NMR hemijskih pomeranja [61].

3.15. Teorijski proračuni za kompleks $[Cu_2(SCN)_4(3-ap)_4]$

3.15.1. Geometrija

Svi kvantno hemijski proračuni kompleksa $[Cu_2(SCN)_4(3-ap)_4]$ urađeni su u GAUSSIAN 09 [62] programskom paketu. Geometrije Cu(I) i Cu(II) kompleksa su potpuno optimizovane korišćenjem teorije funkcionala gustine (Density Functional Theory (DFT)), tačnije pomoću Bekeovog (Becke) triparameterizovanog hibridnog funkcionala izmene i Li-Jang-Parovog (Lee-Yang-Parr) korelacionog funkcionala (B3LYP metoda). Za valentne elektrone atoma bakra korišćen je LANL2DZ bazis set, dok su unutrašnji elektroni bakra predstavljeni LANL2 pseudopotencijalom. Stanadardni 6-31G(d,p) bazis set je korišćen za sve ostale atome (C, N, H, O, S). Da bi se potvrdilo da dobijene geometrije predstavljaju globalne minimume, urađeni su i

proračuni frekvencija harmonijskih vibracija istom metodom. Za sve optimizovane komplekse nije pronađena nijedna imaginarna frekvencija.

3.15.2. Slobodna energija gasne faze

Elektronska energija reaktanata i proizvoda reakcije dimerizacije, E_{elec} , je izračunata, na optimizovanim geometrijama kompleksa, B3LYP metodom korišćenjem LANL2DZ (sa pseudopotencijalom za unutrašnje elektrone) bazis seta za atom bakra i 6-311++G(2d,2p) bazis seta za ostale atome. Ove energije su korigovane za doprinos termalne energije (uključujući i korekciju za energiju osnovnog stanja na 0 K („zero-point energy”, ZPE), E_T i rada (PV). Na istom nivou teorije određeni su i doprinosi translacionih, rotacionih i vibracionih entropija (S) upotrebom standardnih formula statističke mehanike [63]. Slobodna energija svakog reaktanta i proizvoda reakcije na temperatur od 298,15 K je određena kao razlika korigovane elektronske energije i entropijskog doprinosa.

$$G^{\varepsilon=1} = (E_{elec.} + E_T + PV) - T\Delta S$$

Slobodna energija reakcije u gasnoj fazi određena je kao razlika između izračunatih slobodnih energija proizvoda reakcije i reaktanata, prema izrazu:

$$\Delta G^{\varepsilon=1} = \sum G^{\varepsilon=1}_{(proizvodi)} - \sum G^{\varepsilon=1}_{(reaktanti)}$$

3.15.3. Izračunavanje slobodne energije solvatacije

Slobodna energija reakcije u rastvoru etanola, $\Delta G^{\varepsilon=24,852}$, izračunata je pomoću izraza:

$$\Delta G^{\varepsilon=24,852} = \Delta G^{\varepsilon=1} + \Delta G_{solvatacije}^{\varepsilon=24,852} (proizvodi) - \Delta G_{solvatacije}^{\varepsilon=24,852} (reaktanti)$$

gde $\Delta G^{\varepsilon=1}$ predstavlja slobodnu energiju reakcije u gasnoj fazi, $\Delta G_{solvatacije}^{\varepsilon=24,852}$ (proizvodi) slobodnu energiju solvatacije proizvoda reakcije a $\Delta G_{solvatacije}^{\varepsilon=24,852}$ (reaktanti) slobodnu energiju solvatacije reaktanata. Slobodne energije solvatacije

izračunate su kontinualnim modelom solvatacije koji se zasniva na kvantno mehaničkoj gustini naelektrisanja rastvorka koji kontinualno interaguje sa rastvaračem (SMD metoda) [64].

3.16. Biološka aktivnost jedinjenja *HL1*, *HL2*, *HL3* i $[ZnCl_2(HL1)_2]$

3.16.1. Antimikrobna aktivnost

Antimikrobna aktivnost je ispitivana na sedam sojeva bakterija i to Gram-pozitivnim: *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 12228), *Kocuria rhizophila* (ATCC 9341), *Bacillus subtilis* (ATCC 6633) i Gram-negativnim: *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 13883), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), i na dva soja gljiva *Candida albicans* (ATCC 10259 i ATCC 10231). Za svaki soj su pripremljene prekonoćne kulture, i finalna koncentracija je podešena na 2×10^6 CFU/mL za bakterije i na 2×10^5 CFU/mL za gljive. Ispitivana jedinjenja su rastvorena u 1% dimetil-sulfoksidu (DMSO) i razblažena do najviše koncentracije. Dve serije koncentracija jedinjenja su pripremljene u mikrotitar ploči sa 96-bunarčića u opsegu koncentracija 31,25 – 500 μ g/mL. Rast mikroba je određen nakon 24 h inkubacije na 37 °C za bakterije i 48 h inkubacije na 26 °C za gljive. MIK je definisan kao najmanja koncentracija jedinjenja pri kojoj se ne uočava vidljiv rast mikroorganizama.

3.16.2. Test na račiće *Artemia salina*

Kašičica liofilizovanih jaja račića *Artemia salina* je dodata u 1 L veštačke morske vode koja sadrži nekoliko kapi suspenzije kvasca (3 mg suvog kvasca u 5 mL destilovane vode). Smeša je aerisana i osvetljavana na temperaturi od 28 °C u toku 24 h. Ispitivane supstance su rastvorene u DMSO. U epruveti je u 1 mL veštačke morske vode dodato 1–2 kapi ekstrakta kvasca (3 mg u 5 mL destilovane vode) i 10–20 larvi račića, kao i rastvor ispitivanog jedinjenja do odgovarajuće koncentracije. Za svaku

koncentraciju izvedena su po dva određivanja. Epruvete su ostavljene 24 h na 28 °C, nakon čega su prebrojani živi i mrtvi račići. LC₅₀ je definisana kao koncentracija jedinjenja koja dovodi do smrti 50% račića. DMSO je neaktivan pri primenjenim uslovima.

3.16.3. Čelijske kulture

Humane promijelocitne ćelije leukemije (HL-60), humane ćelije glioma (U251), ćelije glioma pacova (C6), ćelije fibrosarkoma miša (L929) i ćelije mišijeg melanoma (B16) su nabavljene od European Collection of Animal Cell Cultures (Salisbury, Velika Britanija). Čelije su uzgajane na 37 °C u vlažnoj atmosferi u prisustvu 5% CO₂, u HEPES-om (20 mM) puferisanoj RPMI 1640 podlozi sa 2 mM L-glutaminom, smešom antibiotika/antimikotika (1%) i 5% seruma fetusa govečeta (FBS) (PAA, Pasching, Austrija). Prilikom određivanja citotoksičnosti, ćelije su inkubirane na ploči sa 96 bunarčića sa ravnim dnom (2×10⁴ ćelija/bunarčić). Za analizu protočnom citometrijom, ćelije su inkubirane na ploči sa 24 bunarčića (2×10⁵ ćelija/bunarčić). Čelije su nakon 24 h tretirane sa kompleksom, odgovarajućim ligandom ili cisplatinom. Osnovni rastvori liganda i kompleksa su pripremljeni u vodi, dok je rastvor cisplatina napravljen u DMSO. U eksperimentima sa cisplatinom, ispitivane su netretirane kontrolne ćelije i dodatna kontrolna ćelijska linija kojoj je dodata odgovarajuća količina DMSO (manja od 0,5%) pri čemu nije uočena značajna razlika.

3.16.4. Citotoksična aktivnost

Citotoksična aktivnost određivana je na osnovu aktivnosti kisele fosfataze [65]. Ovaj test se zasniva na hidrolizi *p*-nitrofenil-fosfata intracelularnom kiselom fosfatazom u živim ćelijama pri čemu nastaje *p*-nitrofenol. Ukratko, rastvor *p*-nitrofenil-fosfata (10 mM *p*-nitrofenil-fosfata u 0,1 M acetatnom puferu, pH 5,5, sa 0,1% Triton X-100) je dodat u svaki bunarčić i uzorci su inkubirani 2 h. Reakcija je zaustavljena dodatkom NaOH (1 M) i apsorbancija, koja je direktno proporcionalna broju živih ćelija, je merena na 405 nm (Sunrise, TECAN, Velika Britanija). Rezultati su prikazani kao % apsorbancije u odnosu na netretiranu kontrolnu kulturu. Koncentracija IC₅₀ (μM) je

definisana kao koncentracija jedinjenja koja dovodi do 50% inhibicije ćelijskog preživljavanja i ona je određena sa dijagrama ćelijskog preživljavanja. IC₅₀ vrednost je izračunata pomoću GraphPad Prism softvera (GraphPad Prism Software Inc.).

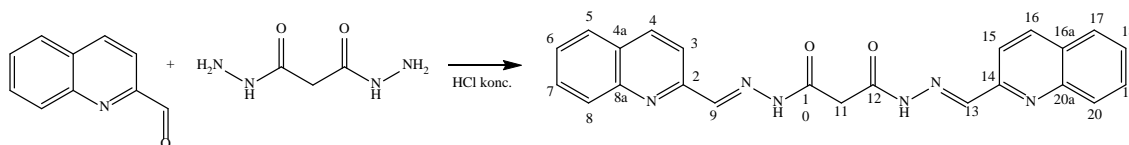
3.16.5. Analiza apoptotičkih parametara protočnom citometrijom, produkcija reaktivnih kiseoničnih vrsta i detekcija kiselih vezikula

Analiza protočnom citometrijom je izvedena na FACSCalibur protočnom citometru (BD Biosciences, Heidelberg, Nemačka), pomoću CellQuestPro softvera za prikupljanje i analizu podataka. Ćelijski ciklus je praćen protočnom citometrijskom analizom ćelija fiksiranih u etanolu koje su obojene propidijum-jodidom (PI) [65]. Rezultati su prikazani kao procenat ćelija u različitim fazama ćelijskog ciklusa (G₀/G₁, S, G₂/M) i u sub-G₀ fazi (hipodiploidne ćelije) koja je apoptotička frakcija ćelija. Intracelularna produkcija reaktivnih kiseoničnih vrsta (ROS) je određena merenjem intenziteta zelene fluorescencije (FL1) koju emituje redoks osetljiva boja dihidrorodamin 123 (DHR; Sigma–Aldrich, St., Louis, Misuri), koja je dodata ćelijskoj kulturi (1 μM) na početku tretmana. Sadržaj kiselih vezikula (lizoza, autolizoza) kvantifikovan je protočnom citometrijom. Posle inkubacije, ćelije su isprane sa PBS i bojene pomoću akridin-oranža (1 μM; Sigma, St. Louis, Misuri) 15 min na 37 °C. Akumulacija kiselih vezikula je kvantifikovana na osnovu odnosa crvene i zelene fluorescencije (FL3/FL1). Rezultati su prikazani kao reprezentativni histogrami sa standardnim devijacijama dobijenim na osnovu tri nezavisna eksperimenta.

4. Rezultati i diskusija

4.1. Sinteza

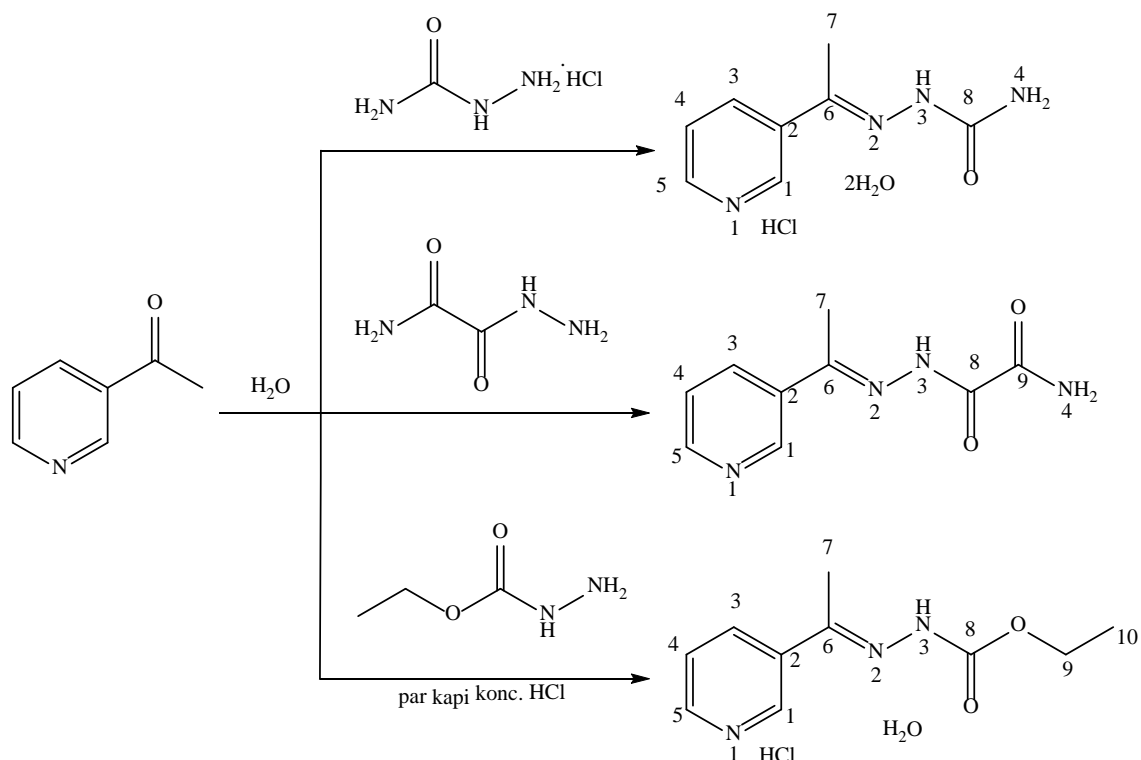
N',N'' -bis[(1*E*)-1-(2-hinolil)metilen]propandihidrazid (**H₂L**) (shema 2) je dobijen u reakciji 2-hinolinkarboksaldehida i dihidrida malonske kiseline u molskom odnosu 2 : 1 u vodi (pH ~ 4,5). Struktura liganda je određena na osnovu rezultata elementalne analize, IC i NMR spektroskopije. U reakciji liganda **H₂L** sa Ni(OAc)₂ u EtOH/DMSO rastvoru (10 : 1) dobijen je kompleks [Ni₂L₂]·3C₂H₅OH·2H₂O. Na osnovu rezultata elementalne analize i merenja molarne provodljivosti zaključeno je da je dobijen neutralan dinuklearni kompleks. Ligand (**H₂L**) je rastvoran u DMSO, DMF i vrelom EtOH dok je [Ni₂L₂]·3C₂H₅OH·2H₂O nerastvoran u ovim rastvaračima. IC spektralni podaci ukazuju na to da su oba hidrazida u molekulu liganda deprotonovana što za rezultat ima odsustvo amidne trake I [$\nu(\text{C}=\text{O})$] na 1670 cm⁻¹, koja se jasno uočava u IC spektru liganda. [Ni₂L₂]·3C₂H₅OH·2H₂O je paramagnetičan sa mogućim antiferomagnetnim (AF) osobinama što je primećeno merenjem magnetne susceptibilnosti na sobnoj temperaturi (vrednost magnetnog momenta po metalnom centru je $\mu = 0,798 \mu_B$) [66].



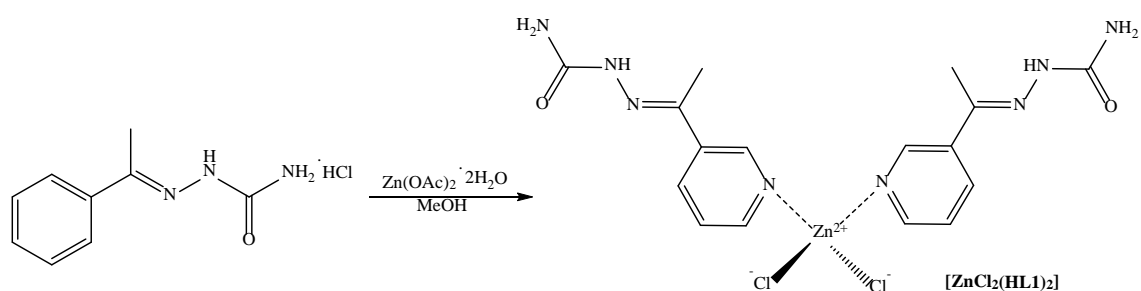
Shema 2. Sinteza liganada N',N'' -bis[(1*E*)-1-(2-hinolil)metilen]propandihidrida (**H₂L**)

Kondenzaciona reakcija 3-acetilpiridina sa semikarbazidom, semioksamazidom i etil-karbazatom u vodi izvedena je na način sličan kao u propisu autora Wyrzykiewicz i Blaszczyk [67], pri čemu su dobijena tri liganda: **HL1**, **HL2** i **HL3** (shema 3). U reakciji ovih liganada sa Zn(OAc)₂·2H₂O u molskom odnosu 2:1 u metanolu samo je

u slučaju **HL1** izolovan proizvod definisanog sastava. U Zn(II) kompleksu čija je formula $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$ dva molekula liganda **HL1** su monodentatno koordinovana za jon metala preko piridinskog azota (shema 4).



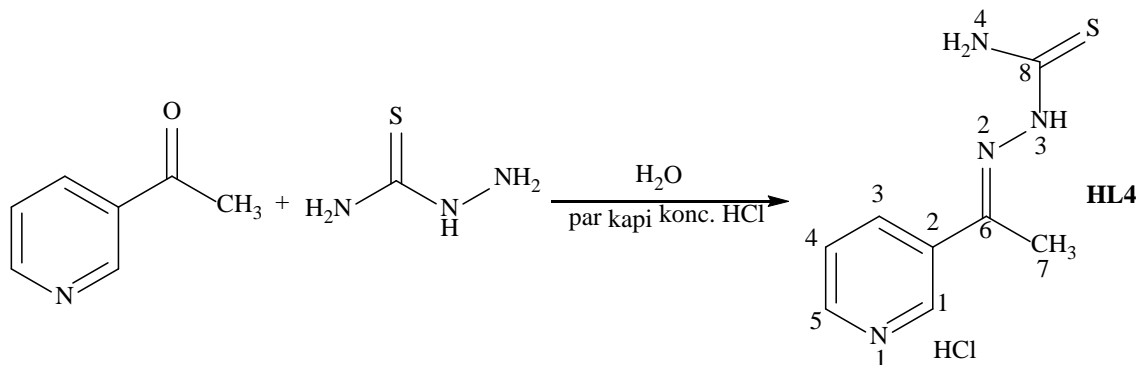
Shema 3. Sinteza liganada **HL1**, **HL2** i **HL3**



Shema 4. Sinteza kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

U reakciji 3-acetilpiridina i tiosemikarbazida u molaskom odnosu 1:1 u vodi kao rastvaraču dobijen je ligand **HL4** čija je struktura određena na osnovu rezultata

rendgenske strukturne analize, mikroanalize, kao i IC i NMR spektroskopije (shema 5). Elementalna analiza je pokazala da nastali potencijalni ligand **HL4** ima sastav molekulske formule $C_8H_{11}ClN_4S$.



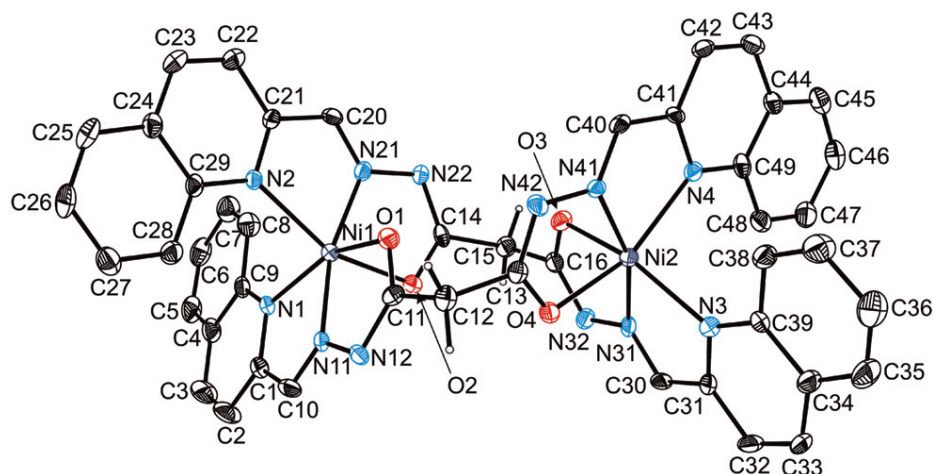
Shema 5. Kondenzacioni proizvod 3-acetilpiridina i tiosemikarbazida (**HL4**)

Pokušan je niz reakcija između soli Cu(II) i liganda **HL4** uključujući i reakciju u prisustvu baze (acetatni anjon) koja za rezultat nije imala formiranje kompleksa. Kako bi se prevazišao ovaj problem koji je posledica neadekvatne konformacije bočnog lanca, pokušana je *in situ* sinteza sa 3-acetilpiridinom, tiosemikarbazidom i $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ u molaskom odnosu 2 : 2 : 1, redom, u etanolnom rastvoru. Iznenadujuće, dobijen je polimerni kompleks Cu(I) sa tiocijanatom kao mostom između dva Cu(I) jona i dva molekula 3-acetilpiridina koordinovana preko piridinskog azota za Cu(I) centar $\cdots SCN-Cu(I)-SCN \cdots$. Stoga, u reakciji Cu(II) jona sa 3-acetilpiridinom i tiosemikarbazidom, Cu(II) se redukuje do Cu(I) dok se tiosemikarbazid oksiduje do tiocijanata.

Kako bi se ispitalo da li se mogu dobiti analozi polimerne strukture Cu(I) polazeći od komponenti koje učestvuju u izgradnji prethodno opisanog polimera urađena je sinteza $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ sa NH_4SCN i 3-acetilpiridinom (molaski odnos 1 : 2 : 2) u etanolnom rastvoru. Za dobijeni kompleks potom je urađena elementalna analiza i utvrđeno je da molaski odnos Cu(II) jona, 3-acetilpiridina i tiocijanata iznosi 1 : 2 : 2.

4.2 Opis kristalne strukture kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}_2]\cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ORTEP dijagram dinuklearnog Ni(II) kompleksa sa oznakama atoma je prikazan na slici 4. Izabrane dužine veza i valencioni uglovi su prikazani u tabeli 6. U ispitivanom dinuklearnom kompleksu svaki Ni(II) jon je koordinovan sa dva seta NNO donora iz dva deprotonovana molekula liganda (**L**) pri čemu se formiraju iskrivljeni oktaedri. Jedno od merila oktaedarskog napona je prosečna vrednost ΔO_h , definisana kao glavna devijacija 12 oktaedarskih uglova od idealnih 90° . Iskrivljeni oktaedri formirani oko Ni(1) i Ni(2) imaju prosečne ΔO_h vrednosti od $9,2^\circ$ i $9,4^\circ$, redom. Sličan stepen oktaedarske distorzije je uočen ranije [13] u dinuklearnim kompleksnim katjonima $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}'')_2]^{4+}$ i $[\text{Ni}_2(\text{HL}'')(\text{H}_2\text{L}'')]^{3+}$, za koje su zabeležene prosečne ΔO_h vrednosti bile od $8,9^\circ$ do $9,6^\circ$. Svaki **L** se koordinuje za dva Ni(II) centra bis-tridentatno, formirajući četiri petočlana helatna prstena. Ravni formirane od pet atoma koji čine dva O,N,N-helata koordinovana za jedan metalni centar su međusobno normalne sa diedarskim uglovima od $86,2^\circ$ i $87,9^\circ$. Dvanaestočlani makrociklični prsten $(\text{Ni}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O})_2$ sa intramolekulskim Ni \cdots Ni rastojanjem $6,0165(7)\text{Å}$ čini jezgro $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$ kompleksa. Geometrija ovog kompleksa je uporediva sa onom uočenom kod strukturno bliskih dinuklearnih kompleksa $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}'')_2](\text{ClO}_4)_4$ [13], $[\text{Ni}_2(\text{HL}'')(\text{H}_2\text{L}'')](\text{ClO}_4)_3$ [13], $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}'')_2](\text{BF}_4)_4$ [13], i $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L}'')_2](\text{ClO}_4)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5].

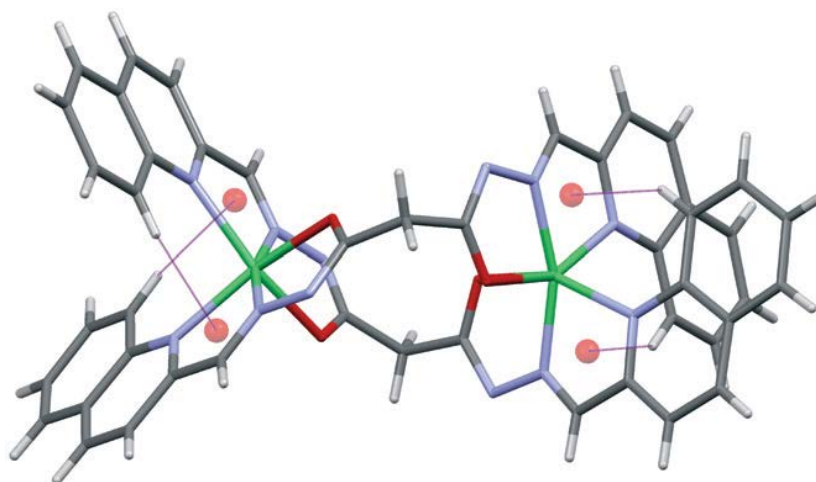


Slika 4. ORTEP dijagram $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$. Termalni elipsoidi nevodonikovih atoma prikazani su sa verovatnoćom od 40%. Sfere vodonika su date na proizvoljnoj skali. Atomi vodonika vezani za C_{sp^2} ugljenike nisu prikazani.

U svim ovim kompleksima uočena je ista bis-tridentatna koordinacija liganda derivata dihidrazida malonske kiseline $\text{H}_2\text{L}''$ i formiranje dvanaestočlanog makrocikličnog prstena $(\text{M}(\text{II})-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-)_2$ ($\text{M}(\text{II}) = \text{Ni}, \text{Zn}$ i Cd). U oktaedarskim dinuklearnim $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksima dva NNO helatna sistema su međusobno normalna, što se vidi iz vrednosti diedarskih uglova $83,6^\circ$ i $82,5^\circ$ u $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}'')_2](\text{ClO}_4)_4$, i $83,7^\circ$ i $85,6^\circ$ u $[\text{Ni}_2(\text{HL}'')(\text{H}_2\text{L}'')](\text{ClO}_4)_3$ [13] dok kod kompleksa $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{L}'')_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ čiji je koordinacioni broj sedam ovi uglovi iznose samo 70° i 75° [5]. Vrednosti četiri ugla oko deprotonovanih hidrazonskih atoma azota (N12, N22, N32 i N42) u $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$ su $107,9(6)^\circ$, što ukazuje na potpunu deprotonaciju liganda. Poređenja radi, vrednosti uglova oko protonovanih atoma azota u $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}'')_2](\text{ClO}_4)_4$ i $[\text{Ni}_2(\text{HL}'')(\text{H}_2\text{L}'')](\text{ClO}_4)_3$ su mnogo veći, u opsegu od $112,7(5)^\circ$ do $116,0(5)^\circ$ [13]. Značajna razlika između $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$ kompleksa i ranije opisanih $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}'')_2](\text{ClO}_4)_4$ i $[\text{Ni}_2(\text{HL}'')(\text{H}_2\text{L}'')](\text{ClO}_4)_3$ je obrnuti odnos dužina $\text{Ni}-\text{N}_{\text{aril}}$ i $\text{Ni}-\text{O}_{\text{amid}}$ veza, koje su međusobno *trans*. U $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$ $\text{Ni}-\text{N}_{\text{hinolin}}$ veza [$2,15(1)$ Å] je duža od $\text{Ni}-\text{O}$ veze [$2,08(2)$ Å], dok $\text{Ni}-\text{N}$ piridin i $\text{Ni}-\text{O}$ veza u $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}'')_2](\text{ClO}_4)_4$ i $[\text{Ni}_2(\text{HL}'')(\text{H}_2\text{L}'')](\text{ClO}_4)_3$ imaju dužinu $2,08(1)$ Å i $2,10(1)$ Å, redom. Istovremeno $\text{Ni}-\text{N}_{\text{imin}}$ dužine veza su nepromenjene sa prosečnom vrednošću od $1,985(5)$ Å. Uočeno skraćenje $\text{Ni}-\text{O}$ veze u $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$ kompleksu praćeno je izduživanjem proksimalne $\text{C}-\text{O}$ veze ($1,264(3)$ Å), tako da ove promene ukazuju na delikatni odnos između

enolnog i keto karaktera ove veze u potpuno i delimično deprotonovanim ligandima. U potpuno deprotonovanom ligandu C–O veza je više enolna, dok u monodeprotonovanom ligandu ona ima više keto karakter, odgovarajuće srednje vrednosti za dužine ovih veza su 1,270 (4) i 1,240 (8). Zajedno sa promenama dužine C–O i Ni–O veze dolazi do istovremene promene dužine Ni–N_{aromat} veze koja je *trans* u odnosu na Ni–O vezu. Da bi se utvrdilo da naizmenično skraćenje i produženje C–O, Ni–O i Ni–N_{aromat} veza nije slučajno, analizirali smo par semikarbazonskih kompleksa Ni(II) koji se razlikuju u stepenu deprotonacije liganada [68, 69]. U Ni(II) kompleksu sa potpuno deprotonovanim ligandom prosečne vrednosti Ni–N, Ni–O i C–O rastojanja su 2,115(10), 2,093(3) i 1,266(1) Å, dok u Ni(II) kompleksu sa istim monodeprotonovanim ligandom, ove vrednosti iznose 2,098(8), 2,137(6) i 1,244(4) Å, redom. Ovi primeri potvrđuju da zaista postoji veza između tautomera hidrazonskog liganda i dužine Ni–N_{aromat} veze. Bliži uvid u strukturu [Ni₂L₂] otkriva gotovo ortogonalna (T-oblik) orijentacija hinolinskog šestočlanog ugljeničnog prstena jednog liganda u odnosu na helatni hinoliniminski prsten sa metalom drugog liganda. Ovakva orijentacija ukazuje na prisustvo intramolekulskih CH···π interakcija. Uočene intramolekulske CH···π helatni prsten interakcije između aril C8–H veza i Ni(II)–N_{hinolin}–C–C–N_{imin} helatnih prstenova su prikazane na slici 5. Kao što se može videti sa ove slike, postoji četiri para ovih interakcija u jednom molekulu kompleksa, tako da one mogu imati suštinski efekat na geometriju kompleksa. Geometrijski parametri koji opisuju ove interakcije su prikazani u tabeli 7 zajedno sa odgovarajućim podacima za druge metalne komplekse [7, 12, 40–46] koji su dobijeni pretragom CSD [38]. Iz tabele se vidi da su intramolekulske CH···π interakcije Ni(II) etan-1,2-diiminskog helatnog prstena zajedničke kod kompleksa koji sadrže M–N_{hinolin}–C–C–N_{iminske} fragmente. Prisustvo ovih interakcija obično promiče pažnji istraživača, uprkos povećanom broju radova koji ukazuju na značaj CH···π vodoničnih veza u kristalnoj strukturi kompleksa [70 i reference u tom radu]. Mogućnost postojanja CH···π interakcija između helata i aril prstenova u kristalnim strukturama kvadratno-planarnih kompleksa prelaznih metala nedavno su proučavali Zarić i saradnici [71], i postojanje ovog tipa interakcija je utvrđeno u bis(piridin-2,6-diimin) Ru(II) kompleksima [72]. Poređenje geometrije kompleksa sa podacima datim u tabeli 7 nije pokazalo jasnu vezu sa CH···π interakcijama. Izgleda da prisustvo ovakvih interakcija uglavnom potiče od hinolinskog

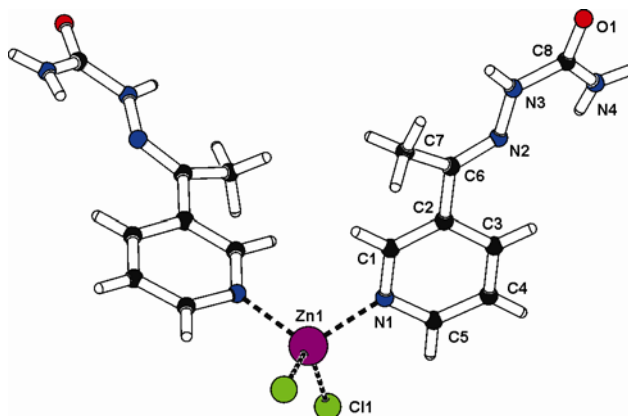
prstena koji je deo relativno rigidnog kompleksa. Hinolinski prsten je mnogo veća aromatična komponenta u odnosu na piridinski, koji je obično prisutan u ligandima ovog tipa, što vodi ka pretpostavci da se ligandi približavaju jedan drugom u tipično meridijalnom rasporedu tako da su C–H_{hinolin} interakcije sa π -elektronima helatnog prstena etan-1,2-diimin niki moguće. Intermolekulske vodonične veze uključuju molekule rastvarača (etanol i voda) kao donore vodonika u vodoničnoj vezi međusobno ili sa deprotonovanim amidnim atomima azota (N12, N22 i N24). Slabije C–H \cdots N32 vodonične veze dopunjuju interakcije vodoničnog vezivanja sa deprotonovanim amidnim atomima azota. Značajnije objašnjenje vodoničnog vezivanja se ne može dati zbog neuređenosti molekula rastvarača koji se eventualno mogu ukloniti pomoću SQUEEZE procedure uključene u PLATON [35].



Slika 5. CH \cdots π intramolekulske interakcije (tanke linije) u kojima učestvuju C8–H_{hinolin} i M–N_{hinolin}–C–C–N_{imin} helatni prsten. Sfere predstavljaju težišta helatnih prstenova

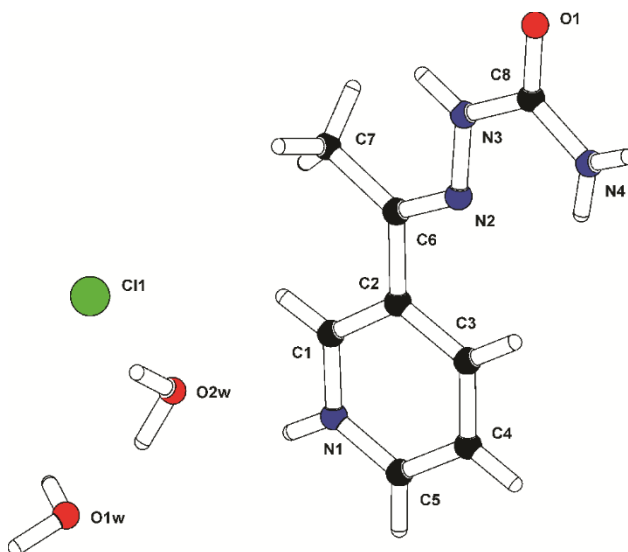
4.3. Opis kristalnih struktura liganada **HL1** i **HL3** i kompleksa **[ZnCl₂(HL1)₂]**

U cilju određivanja koordinacije **HL1** liganda za Zn(II) kristali kompleksa **[ZnCl₂(HL1)₂]** su analizirani rendgenskom strukturnom analizom. Molekulska struktura kompleksa Zn(II) je prikazana na slici 6.

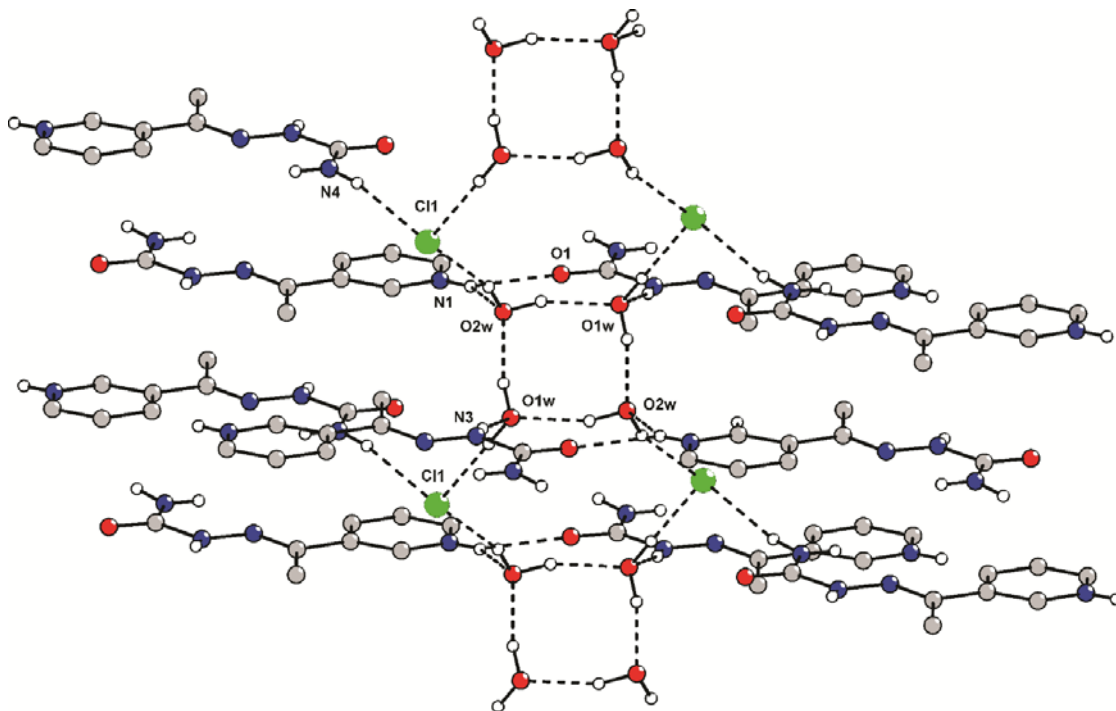


Slika 6. Molekulska struktura kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

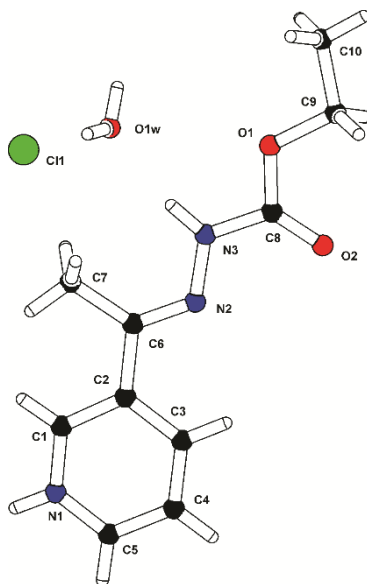
Kristalne strukture i prikaz vodoničnog vezivanja jedinjenja **HL1** i **HL3** su date na slikama 7–10. Kristalografski podaci, podaci o utajnjavanju strukture i odabrane dužine veza i uglovi veza za **HL1**, **HL3** i $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$ su prikazani u tabelama 8 i 10. Geometrija vodoničnog vezivanja **HL1**, **HL3** i $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$ je data u tabeli 11.



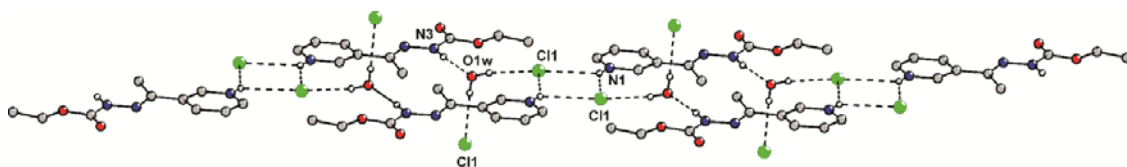
Slika 7. Prikaz kristalne strukture jedinjenja **HL1**



Slika 8. Mreža vodoničnih veza jedinjenja **HL1**



Slika 9. Prikaz kristalne strukture jedinjenja **HL3**



Slika 10. Mreža vodoničnih veza jedinjenja **HL3**

Tabela 10. Dužine veza (Å) i uglovi (°) jedinjenja **HL1**, **HL3** i **[ZnCl₂(HL1)₂]**

HL1			
N1–C1	1,344(3)	C1–N1–C5	123,3(2)
N1–C5	1,328(4)	C2–C6–N2	113,8(2)
N2–N3	1,363(3)	C6–N2–N3	119,1(2)
C8–O1	1,233(3)	N2–N3–C8	119,0(2)
N4–C8	1,337(4)	N3–C8–O1	119,1(2)
HL3			
N1–C1	1,335(2)	C1–N1–C5	123,44(15)
N1–C5	1,327(2)	C2–C6–N2	114,94(13)
N2–N3	1,3670(19)	C6–N2–N3	117,70(13)
C8–O1	1,3395(19)	N2–N3–C8	117,93(13)
C8–O2	1,200(2)	N3–C8–O1	108,01(13)
C9–O1	1,450(2)	C8–O1–C9	116,48(13)
[ZnCl₂(HL1)₂]			
Zn1–N1	2,0552(16)	N1–Zn1–Cl1	105,09(5)
Zn1–Cl1	2,2298(6)	N1–Zn1–N1 ⁱ	112,55(9)

N1–C1	1,353(2)	N1–Zn1–Cl1 ⁱ	109,14(5)
N1–C5	1,334(3)	Cl1–Zn1–Cl1 ⁱ	116,02(4)
C6–N2	1,280(3)	C1–N1–C5	117,96(18)
N2–N3	1,367(2)	C2–C6–N2	112,99(17)
C8–N3	1,374(3)	C6–N2–N3	121,19(17)
C8–O1	1,237(2)	N2–N3–C8	116,83(17)
N4–C8	1,325(3)	N3–C8–O1	119,95(19)

Simetrijske transformacije korišćene za generisanje ekvivalentnih atoma: (i) $-x, y, -z+0,5$.

Tabela 11. Geometrija vodoničnih veza jedinjenja **HL1**, **HL3** i **[ZnCl₂(HL1)₂]**

D – H ... A	$d(D - H)/\text{Å}$	$d(H \cdots A)/\text{Å}$	$d(D \cdots A)/\text{Å}$	$\angle(DHA)/^\circ$	Simetrijske transformacije akceptora
HL1					
N1–H1N...O1	0,85(4)	2,33(3)	2,930(3)	127(3)	$x, y, z-1$
N1–H1N...O2w	0,85(4)	2,08(4)	2,814(4)	144(3)	
O1w–H1w...Cl1	0,93(3)	2,20(3)	3,131(3)	178(5)	$-x, -y+2, -z+1$
N3–H2N...O1w	0,87(3)	2,11(3)	2,966(3)	170(3)	$x, y, z+1$
O1w–H2w...O2w	0,94(4)	1,87(3)	2,800(4)	169(3)	$-x+1, -y+2, -z+1$
N4–H3N...Cl1	0,86(2)	2,80(2)	3,523(2)	143(3)	$x, y-1, z$
O2w–H3w...Cl1	0,93(3)	2,21(3)	3,109(3)	161(3)	
N4–H4N...Cl1	0,86(4)	2,48(4)	3,333(3)	169(3)	$-x, -y+1, -z+2$

O2w–H4w···O1w	0,94(3)	1,92(3)	2,815(3)	159(4)	
---------------	---------	---------	----------	--------	--

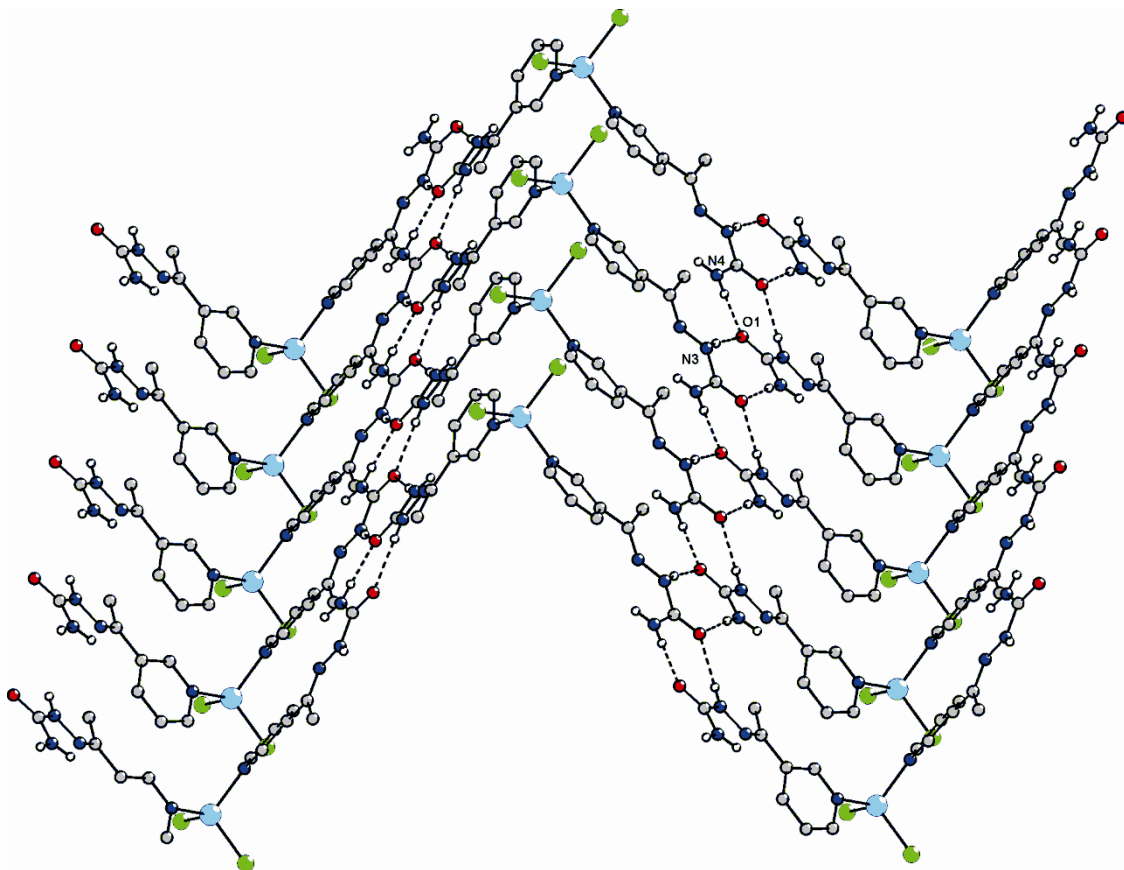
HL3

N1–H1N···Cl1	0,858(17)	2,801(19)	3,3868(15)	127,0(14)	$x-1, y-1, z$
N1–H1N···Cl1	0,858(17)	2,441(16)	3,1651(14)	142,6(16)	$-x, -y+1, -z$
O1w–H1w···Cl1	0,90(2)	2,30(2)	3,1823(16)	167(2)	$x+1, y, z$
O1w–H2w···Cl1	0,90(2)	2,24(2)	3,1393(16)	178,8(18)	
N3–H2N···O1w	0,872(16)	2,050(17)	2,909(2)	168,1(15)	

[ZnCl₂(HL1)₂]

N4–H2N···O1	0,85(2)	2,04(2)	2,883(3)	175(2)	$x+0,5, -y-0,5, -z$
N3–H1N···O1	0,870(17)	2,266(18)	3,133(2)	175(2)	$x-0,5, -y-0,5, -z$

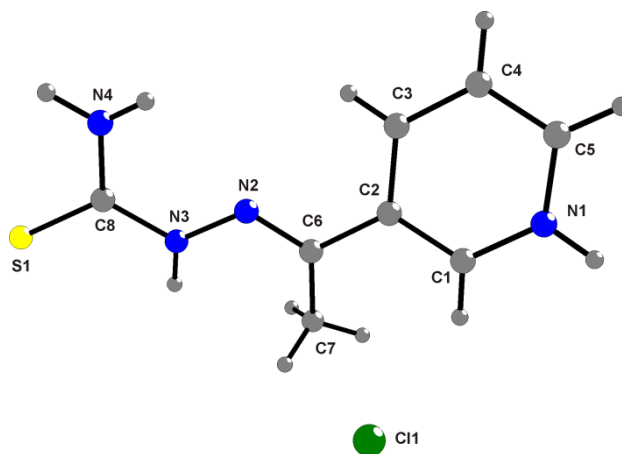
Jedinjenje **[ZnCl₂(HL1)₂]** kristališe u ortorombičnom kristalnom sistemu (prostorna grupa *Pbcn*) gde Zn(II) joni leže na osi simetrije drugog reda. Geometrija oko metalnog centra je tetraedarska. Dva liganda **HL1** su monodentatno koordinovana preko piridinskog azota N1, pri čemu Zn–N1 rastojanje iznosi 2,055(2) Å. Rastojanje veze Zn–Cl u kompleksu **[ZnCl₂(HL1)₂]** je 2,2298(6) Å. Prosečna vrednost uglova veza oko Zn(II) je 110,7° i ova vrednost je veoma bliska vrednostima uglova veza u tetraedru. U jedinjenju **[ZnCl₂(HL1)₂]** postoje dve N–H···O interakcije vodoničnog vezivanja između hidrazinskog N3 i amidnog N4 atoma kao donora i karbonilnog kiseonika O1 kao akceptora. Ove interakcije dovode do formiranja 2D nabranog sloja u kristalnoj strukturi (slika 11).



Slika 11. Mreža vodoničnih veza kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

4.4. Opis kristalne strukture HL4 , $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$

Kristali jedinjenja HL4 , $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$ pogodni za rendgensku strukturnu analizu pripremljeni su sporim uparavanjem rastvarača na sobnoj temperaturi kao što je opisano u poglavljima 3.7, 3.8 i 3.9. Karakteristične dužine veza i uglovi dati su u tabeli 12. Struktura jedinjenja HL4 prikazana je na slici 12. Svi protonovani atomi azota u jedinjenju HL4 učestvuju u $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ i $\text{N-H}\cdots\text{S}$ vodoničnim vezama kristalne strukture.



Slika 12. DIAMOND [73] nacrt asimetrične jedinice liganda **HL4** sa numerisanim atomima

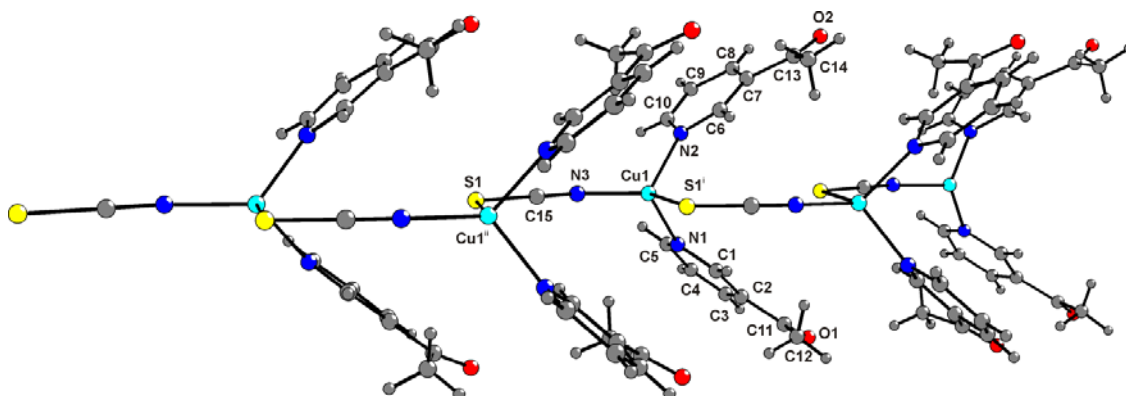
Tabela 12. Odabrane dužine veza (Å) i uglovi (°) jedinjenja **HL4**, $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$

HL4			
N2–N3	1,378(2)	N2–N3–C8	118,49(16)
N2–C6	1,287(2)	N2–C6–C2	113,99(16)
N3–C8	1,365(2)	N3–C8–N4	116,89(18)
N4–C8	1,328(3)	N3–N2–C6	118,61(16)
C2–C6	1,491(3)	S1–C8–N3	119,47(15)
S1–C8	1,686(2)	S1–C8–N4	123,64(15)
$\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$			
Cu1–N1	2,072(5)	N1–Cu1–N2	97,91(7)
Cu1–N2	2,073(5)	N1–Cu1–N3	122,3(3)

Cu1–N3	1,9224(19)	N1–Cu1–S1 ⁱ	108,01(16)
Cu1–S1 ⁱ	2,4798(7)	N2–Cu1–N3	121,5(3)
N3–C15	1,154(3)	N3–Cu1–S1 ⁱ	97,93(6)
S1–C15	1,644(2)	C15–N3–Cu1	163,96(19)
		C15–S1–Cu1 ⁱⁱ	105,84(7)
[Cu₂(SCN)₄(3-ap)₄]			
Cu1–N1	2,048(2)	N1–Cu1–N1 ⁱⁱⁱ	170,14(12)
Cu1–N3	1,930(3)	N1–Cu1–N4	88,27(6)
Cu1–N4	1,930(3)	N1–Cu1–N3	91,52(6)
Cu1–S2	2,863(1)	N2–Cu2–N2 ⁱⁱⁱ	166,90(13)
Cu2–N2	2,035(2)	N2–Cu2–N6	89,40(6)
Cu2–N5	1,940(3)	N2–Cu2–N5	90,73(6)
Cu2–N6	1,940(4)	Cu1–S2–C17	99,36(13)
Cu2–S1	2,942(1)	Cu2–S1–C15	98,25(12)

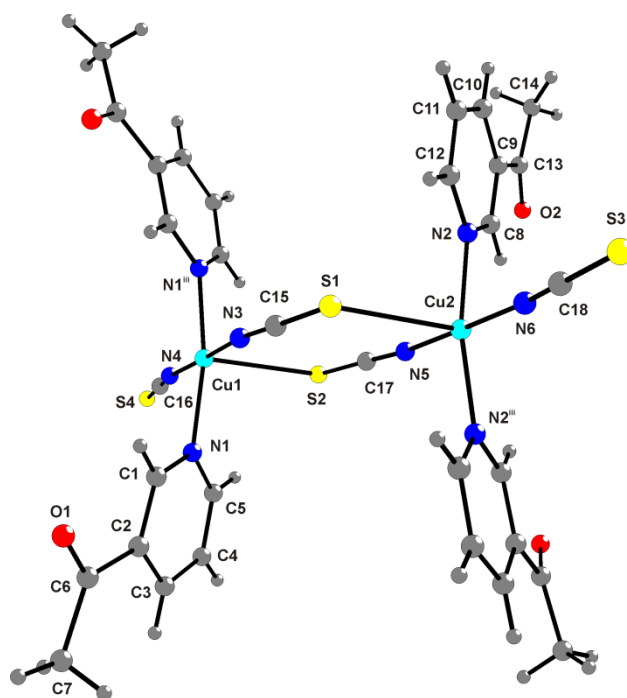
Simetrijske transformacije korišćene za generisanje ekvivalentnih atoma: (i) $x+1/2, -y+1/2, z$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, z$; (iii) $x, -y, z$.

Struktura jedinjenja $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{3-ap})_2]\}_n$ se sastoji iz lanca kod kojeg tiocijanatni jon bidentatno povezuje Cu(I) jone dok preostala dva mesta u tetraedarskoj geometriji oko svakog Cu centra dopunjuju dva molekula 3-acetilpiridina (slika 13). U kristalu Cu(I) polimera nisu pronađene nekovalentne interakcije.



Slika 13. DIAMOND [73] nacrt polimernog lanca jedinjenja $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$ sa numerisanim atomima

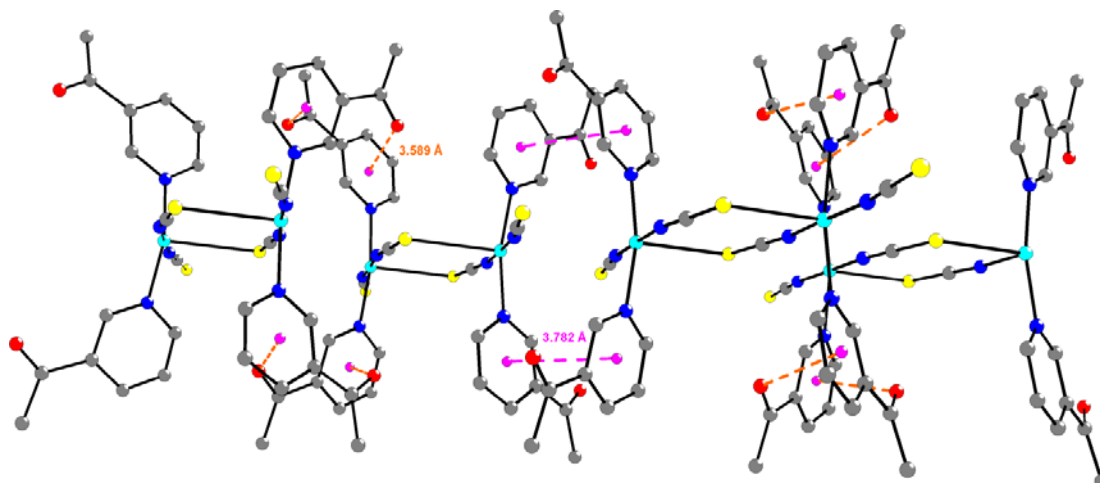
Kristalna struktura jedinjenja $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$ sastoji se iz izolovanog dinuklearnog kompleksa kod kojeg su dva Cu(II) centra povezana mostovima koje čine dva liganda SCN^- (slika 14). Asimetrična jedinična ćelija Cu(II) kompleksa se sastoji iz kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$ kod kojeg dva atoma Cu i četiri SCN^- liganda leže u kristalografskoj ravni. Dužine Cu–S veza iznose 2,941 i 2,863 Å, redom, i u saglasnosti su sa odgovarajućim vrednostima uočenim kod drugih jedinjenja sa sličnim strukturnim fragmentima koji su do sada opisani u literaturi [74].



Slika 14. DIAMOND [73] nacrt kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$ sa numerisanim atomima

Analogni dimerni kompleks pronađen je u literaturi sa Cu(II) i koordinovanim 3-acetilpiridinskim molekulima kod kojih azido ligand N_3^- ima funkciju $\mu(1,1)$ mosta [75, 76]. Cu····Cu rastojanja kod ovakvih kompleksa u okviru ciklične jedinice Cu_2N_2 iznose 3,282 i 3,336 Å, redom i ona su mnogo kraća nego Cu····Cu rastojanje od 5,722 Å pronađeno kod kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$. Nijedan molekularni Cu(II) kompleks koji sadrži 3-acetilpiridin i mosni SCN^- ligand nije pronađen u literaturi [CSD baza podataka (verzija 5,34) pretražena je pomoću softvera CONQUEST novembra 2012, a potom ažurirana u maju 2013 godine]. Poliedarska koordinacija oko svakog Cu atoma u strukturi $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$ je iskrivljena trigonalna bipiramida kod koje je svaki Cu atom koordinovan za tri liganda SCN^- i dva molekula 3-acetilpiridina. Dva od tri liganda SCN^- su mosni dok je treći terminalan. Jedan mosni ligand SCN^- i terminalni ligandi SCN^- su koordinovani preko atoma azota. Dužina Cu–N veze kod terminalnog i mosnog SCN^- liganda se ne razlikuje.

U strukturi $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$ su primećeni i kratki intermolekulski kontakti. 1D lanac naizmeničnih $\text{C}-\text{O}\cdots\pi$ (3,589 Å) i $\pi\cdots\pi$ (3,782 Å) interakcija formiranih duž kristalografske c ose prikazan je na slici 15. Za dobijeni dimerni Cu(II) kompleks urađena su magnetna merenja.



Slika 15. Pakovanje kristalne strukture kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$ sa naizmeničnim $\text{C}-\text{O}\cdots\pi$ i $\pi\cdots\pi$ interakcijama između molekula. Atomi vodonika su izostavljeni zbog preglednosti

4.5. NMR spektri liganda **HL1** i kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\mathbf{HL1})_2]$

Poređenje ^1H NMR spektra Zn(II) kompleksa sa spektrom liganda **HL1** dalo je dodatnu potvrdu strukture. Svi vodonikovi atomi nekoordinovanog liganda su uočeni i u ^1H NMR spektru kompleksa što ukazuje na to da ne dolazi do deprotonovanja liganda. U spektru Zn(II) kompleksa uočeno je izrazito pomeranje signala vodonikovih atoma sa piridinskog prstena ka višem polju, što ukazuje na koordinaciju liganda preko piridinskog azota. Dalja potvrda strukture je dobijena poređenjem ^{13}C NMR spektra liganda sa spektrom Zn(II) kompleksa, gde se vidi da je ligand koordinovan monodentatno, jer se uočavaju velike promene u hemijskim pomeranjima ugljenikovih atoma piridinskog prstena, i male promene hemijskih pomeranja ugljenikovih atoma iz bočnog lanca. Kompleksi sa ligandima **HL2** i **HL3** nisu izolovani. Snimljeni su i NMR spektri u $\text{DMSO}-d_6$ rastvoru koji sadrže smeše $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i **HL1**, **HL2** ili

HL3 (molski odnos metal : ligand = 1 : 2). Ligandi su pokazali različita svojstva. U slučaju **HL1** uočeni su samo oštri signali kompleksa. U slučaju **HL3** uočena su dva seta signala za sve piridinske atome, sa približnim odnosom slobodni ligand : vezani ligand = 3 : 2. U slučaju **HL2** signali liganda su pomereni i široki, što ukazuje na ravnotežu između slobodnog liganda i kompleksa. Nema promene u položaju signala atoma iz bočnog lanca, tako da se samo piridinski azot koordinovao.

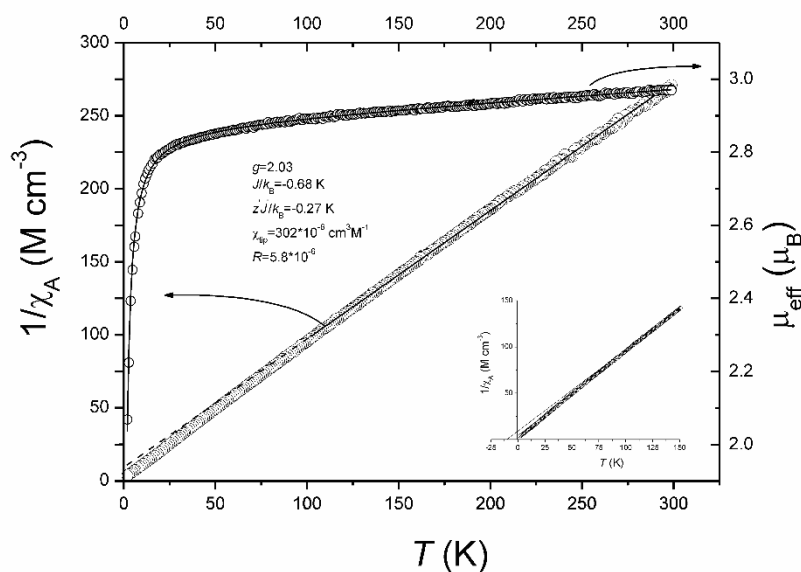
4.6. Spektralna karakterizacija liganda **HL4** i kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$

Iz IC spektara mogu se izvući značajni podaci. Prvo, kako u dimernom ($[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$) tako i u polimernom ($\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$) kompleksu bakra izostaje C=N traka na 1636 cm^{-1} i umesto nje imamo C=O traku na 1690 cm^{-1} što ukazuje na prisustvo 3-acetilpiridina kao liganda, a ne odgovarajućeg 3-acetilpiridin-tiosemikarbazona (**HL4**). Druga značajna informacija koja se može izvući iz IR spektra je prisustvo $\nu(\text{CN})$ traka koordinovanog tiocijanatnog anjona. Kod dimera imamo dve jake trake, jednu na 2071 cm^{-1} a drugu na 2127 cm^{-1} . Prva traka odgovara tiocijanatu monodentatno koordinovanom preko atoma azota [77], a druga mosnom ligandu. Sa druge strane, kod polimernog kompleksa, vidi se samo jedna traka tiocijanata na 2088 cm^{-1} koja odgovara mosnom tiocijanatu.

U UV-Vis spektru Cu(II) kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$ prisutna je široka traka na 823 nm koja odgovara prelazu sa orbitala e tipa na a_1 orbitale. Usled nestabilnosti polimernog kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$ u DMSO rastvoru, UV-Vis i NMR spektri nisu mogli biti snimljeni. Konačnu potvrdu struktura dobijenih jedinjenja dala je rendgenska strukturalna analiza.

4.7. Magnetna merenja za kompleks $[Ni_2L_2] \cdot 3C_2H_5OH \cdot 2H_2O$

Rezultati su prikazani na slici 16, kao zavisnost inverzne magnetne susceptibilnosti ($1/\chi_A$) po molu Ni^{2+} i efektivnog magnetnog momenta (μ_{eff}) po molekulu Ni^{2+} od temperature (K). Inverzna magnetna susceptibilnost je linearno zavisna od temperature. Na $T > 100$ K podešavanje krive prema Curie–Weiss-ovom zakonu $\chi_A = C(T-\theta)^{-1}$, daje $\theta = -8$ K i $C = 1,14$ cm³ mol⁻¹ K⁻¹. Negativna vrednost Weiss-ove konstante ukazuje na prisustvo slabe antiferomagnetne interakcije između dva Ni^{2+} jona (intradimer). Ove interakcije, zajedno sa interdimerkim interakcijama i/ili efektom cepanja nultog polja, prouzrokuju odstupanje od linearnog ponašanja na niskim temperaturama (slika 16). Efektivni magnetni moment $\mu_{eff} = 3,0$ μ_B , dobijen iz Curie-eve konstante C , malo je veći od vrednosti koja zavisi samo od spinskog doprinosa za Ni^{2+} ($\mu_{eff} = 2,83$ μ_B).



Slika 16. Temperaturna zavisnost inverzne magnetne susceptibilnosti (krugovi) i Curie–Weiss-ova kriva (pune i isprekidane linije).

Umetak: odstupanje od Curie–Weiss-ovog zakona na niskim temperaturama.

Kao što je prikazano na istoj slici, hlađenjem se magnetni moment polako smanjuje sa $\mu_{eff} = 2,98 \mu_B$ pri 300 K na $\mu_{eff} = 2,80 \mu_B$ na 19 K zbog slabih antiferomagnetnih interakcija i ovo smanjenje je izraženije na nižim temperaturama kada interdimerne interakcije takođe daju svoj doprinos. Temperaturna zavisnost efektivnog magnetnog momenta $\mu_{eff}(T)$ je analizirana Ginsberg-ovim modelom [78], koji se zasniva na Heisenberg-ovom hamiltonijanu koji u aproksimaciji molekuskog polja uključuje izmene između spinova, efekat spoljašnjeg polja kao i interdimerne interakcije. Efekat cepanja nultog polja nije eksplicitno uzet u razmatranje pošto je dobro poznato da ovi efekti mogu maskirati interdimerne interakcije i mnogo su značajniji za feromagnetna kuplovanja [79]. Jednačina se može napisati u sledećem obliku:

$$\mu_{eff} = \sqrt{[3g^2 F(J, T)] / [1 - 4z'J F(J, T) / k_B T] + 8\chi_{TIP} \cdot T},$$

$$F(J, T) = [1 + 5e^{4J/k_B T}] / [3 + 5e^{4J/k_B T}] + e^{-2J/k_B T}. \quad (1)$$

U ovoj jednačini g i k_B imaju svoje uobičajeno značenje, J je integral izmene za intradimerku interakciju između niklovi jona, TIP je paramagnetizam koji ne zavisi od temperature i $z'J'$ je integral interdimerne izmene u aproksimaciji molekuskog polja. Vrednosti koje se najbolje uklapaju su $g = 2,03$, $J/k_B = -0,68$ K, $z'J'/k_B = -0,27$ K, i $\chi_{TIP} = 302 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ sa $R = 5,8 \times 10^{-6}$ [$R = \sum(\mu_{eff}^{obs} - \mu_{eff}^{calc})^2 / (\sum \mu_{eff}^{obs})^2$]; $\mu_{eff}(T)$ kriva pokazuje odlično slaganje u temperaturnom opsegu u kome su urađena merenja. Za visoke vrednosti temperature jednačina (1) prelazi u $\mu_{eff}(T \rightarrow \infty) = \sqrt{g}$ [78] koja je u saglasnosti sa dobijenom vrednošću $\mu_{eff}(T = 300 \text{ K}) = 2,98 \mu_B$. Negativna vrednost J , koja je mala i bliska $z'J'$, zbog relativno velikog rastojanja između Ni^{2+} jona koji pripadaju istom dimeru, ukazuje na umereni antiferomagnetizam.

4.8. Magnetna merenja za kompleks $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(3\text{-ap})_4]$

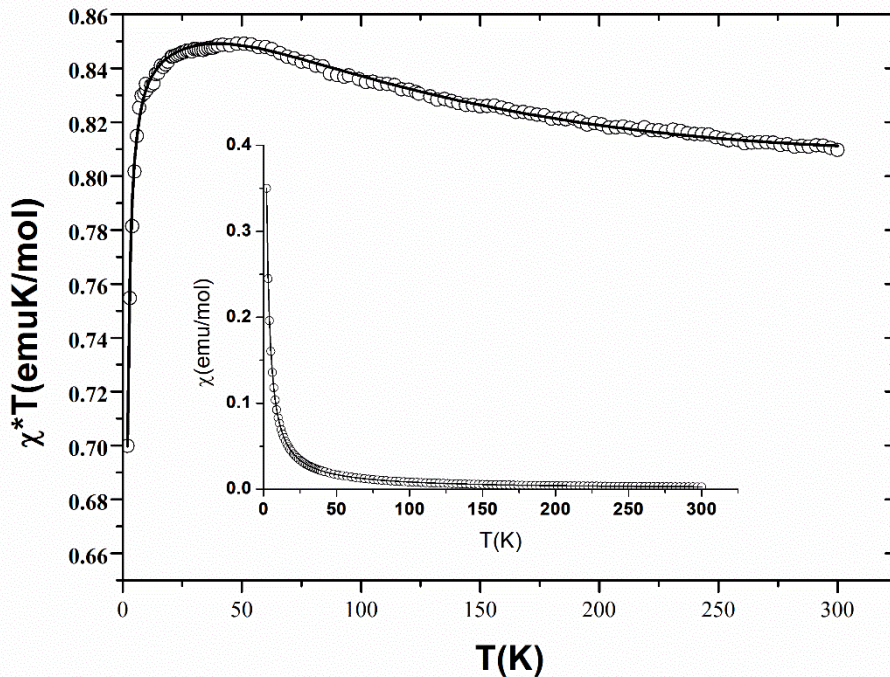
Rezultati magnetnih merenja prikazani su na slici 17, gde je data zavisnost χT i magnetne susceptibilnosti, χ , od temperature po molu Cu(II) dimera. Na slici se vidi da na sobnoj temperaturi χT Cu(II) dimera iznosi 0,80 emu K/mol. Ova vrednost je za

0,75 emu K/mol veća od očekivane vrednosti za Cu(II) jone ($S = 1/2$; $g = 2$) koji ne interaguju i ukazuje na to da je g faktor veći od 2. Hlađenjem vrednost χT raste i dostiže maksimum oko 50 K (0,85 emu K/mol) sugerišući na prisustvo jakih feromagnetnih interakcija. Daljim hlađenjem do 2 K vrednost χT oštro opada na 0,69 emu K/mol. Ovaj nagli pad može biti posledica intermolekulske antiferomagnetne izmene i/ili cepanja pri „nultom polju” $S = 1$ osnovnog stanja. Za određivanje konstante kuplovanja korišćena je jednačina (2) [80]:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \left(\frac{2 \exp(D/k_B T)}{1 + 2 \exp(D/k_B T) + \exp(-2J/k_B T)} \right) + N\alpha. \quad (2)$$

U ovoj jednačini J i D su magnetne interakcije između dva spina $S = 1/2$ i aksijalnog parametra cepanja pri „nultom polju” za stanje $S = 1$. U cilju određivanja intermolekulskih interakcija (zJ') izračunata je korekcija za srednju vrednost polja, jednačina (3):

$$\chi = \frac{\chi_M}{1 - (2zJ'/Ng^2\mu_B^2)\chi_M} \quad (3)$$

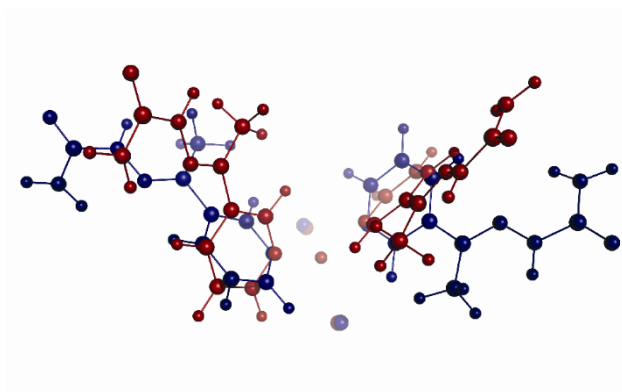


Slika 17. Temperaturna zavisnost χT i $\chi(T)$

Primenom metode najmanjih kvadrata na eksperimentalne podatke dobijaju se sledeći parametri: $J = +56(2) \text{ cm}^{-1}$, $D = 1,55(5) \text{ cm}^{-1}$, $J' = -1,03(5) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,18(5)$ i $N\alpha = 135 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$. Vrednost R određena je jednačinom $R = \Sigma[\chi_{\text{obs}} - \chi_{\text{calc}}]^2 / \Sigma[\chi_{\text{obs}}]^2$ i iznosi $4,7 \times 10^{-6}$. Pozitivna vrednost za parametar J potvrđuje značajno intradimerno feromagnetno kuplovanje. Slično magnetno ponašanje, sa jakim feromagnetnim interakcijama ($J = 50,02 \text{ cm}^{-1}$), primećeno je i kod Cu(II) dimera koji je imao dve tiocijanatne grupe u mostu [81], kao i kod Cu(II) kompleksa sa različitim ligandima [82–84]. U svim ovim slučajevima glavnu ulogu igra NCS most koji uređuje dva Cu(II) jona tako da leže u ekvatorijalnoj ravni, i to na takav način da favorizuje intramolekulske feromagnetne interakcije [82]. Negativna vrednost za zJ' ukazuje na interdimerne antiferomagnetne interakcije koje zajedno sa cepanjem „nultog polja” D dovode do oštrog pada vrednosti χT na temperaturama ispod 20 K.

4.9. Teorijski proračuni za kompleks $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Teorijski proračuni su urađeni kako bismo objasnili zašto se formira dimerna, a ne monomerna struktura u sistemu koji sadrži $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4SCN i 3-acetilpiridin. Struktura $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$ je optimizovana na PBE-D/TZP nivou teorije [53, 54] sa uključenim efektom rastvarača preko modela dielektričnog kontinuuma (COSMO) [56–58]. Dobijene su dve strukture čije se energije razlikuju za (na SSB-D [55]/ET-pVQZ [52]) $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Jedina razlika između njih je rotacija liganda **HL1** prikazana na slici 18. Kao što se vidi sa ove slike, ova rotacija ima značajan uticaj na rastojanja Zn–ligand. Izračunata rastojanja su veoma bliska vrednostima dobijenim iz rendgenske strukturne analize (Zn–N $2,07 \text{ \AA}$, Zn–Cl $2,27 \text{ \AA}$).



Slika 18. Dve konformacije kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$, prikazane jedna u odnosu na drugu rotacijom oko **HL1**. Crveno jedinjenje je skoro identično strukturi određenoj rendgenskom strukturnom analizom (slika 6)

NMR podaci su računati i na SSB-D/ET-pVQZ nivou teorije, za koji se zna da je jedan od najboljih funkcionala za predviđanje [61] ^1H i ^{13}C hemijskih pomeranja. Izračunata pomeranja se slažu sa eksperimentalno dobijenim spektrima (tabela 13), i sa nastankom Zn(II) kompleksa. Formiranje kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$ sa dva monodentatno koordinovana **HL1** liganda i izostanak bidentatne koordinacije **HL1** liganda su potvrđeni na osnovu izračunatih energija reakcije (na SSB-D/ET-pVQZ):



Takođe, energije vezivanja potrebne za formiranje Zn(II) kompleksa sa ligandom **HL2** ($-40,2 \text{ kcal/mol}$) i ligandom **HL3** ($-40,9 \text{ kcal/mol}$) utvrđene na istom nivou teorije, ukazuju da Zn(II) kompleksi sa ligandima **HL2** i **HL3** treba da imaju sličnu strukturu kao kompleks $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$ ali njih nismo uspjeli da izolujemo

Tabela 13. NMR predviđanje i asignacija (COSMO-SSB-D/ET-pVQZ, u ppm) kompleksa [ZnCl₂(HL1)₂]

Atomi	Konformer A (plav na slici 2)	Atomi	Konformer B (crven na slici 2) ^a	Eksp. podatak
	¹ H			
H(C1)	8,91; 8,89	H(C5)	8,86; 8,86	8,96
H(C5)	8,65; 8,64	H(C3)	8,76; 8,76	8,55
H(C3)	8,54; 8,54	H(N3)	8,17; 8,17	8,08
H(N3)	8,23; 8,21	H(C1)	7,94; 7,94	9,17
H(C4)	7,54; 7,54	H(C4)	7,66; 7,66	7,36
H(N4)	6,42; 6,37; 4,84; 4,77	H(N4)	6,46; 6,46; 4,89; 4,89	6,25
H(C7)	srednja vrednost 2,11 (2,44; 2,41; 1,95; 1,95; 1,95; 1,93)	H(C7)	srednja vrednost 1,75 (2,09; 2,09; 1,75; 1,75; 1,40; 1,40)	2,27

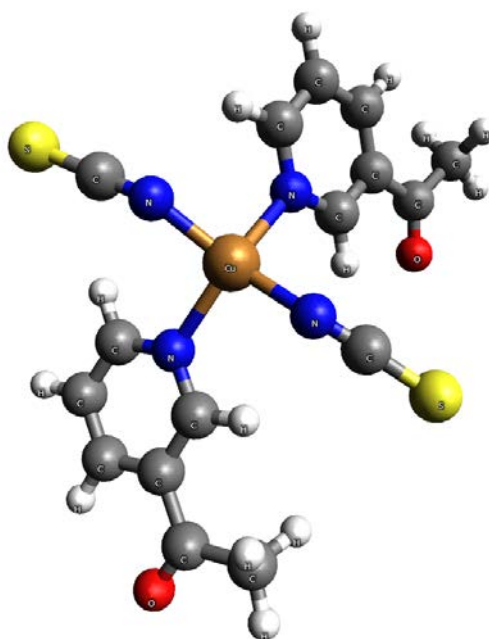
^{13}C

C8	148,29; 147,62	C8	147,19; 147,19	157,3
C5	144,82; 144,77	C5	147,10; 147,10	148,8
C1	143,48; 143,46	C1	141,14; 141,14	146,9
C6	140,10; 140,06	C6	138,31; 138,31	141,6
C3	137,02; 136,73	C3	137,75; 137,75	134,1
C2	132,44; 132,42	C2	132,12; 132,12	133,7
C4	125,52; 125,35	C4	126,52; 126,52	123,7
C7	10,86; 10,86	C7	9,03; 9,03	13,1

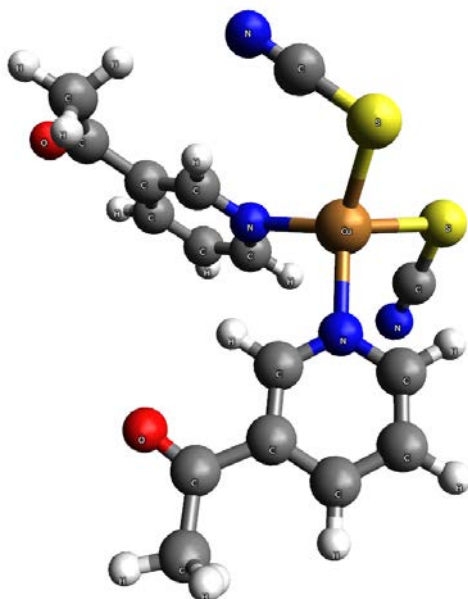
^a identično zbog C₂ simetrije konformera

4.10. Teorijski proračuni za kompleks $[\text{Cu}_2(\text{NCS})_4(\text{3-ap})_4]$

Kako je ligand SCN^- ambidentatni (može se koordinovati preko atoma azota ili sumpora) urađena je potpuna optimizacija geometrije oba moguća izomera kompleksa ($[\text{Cu}(\text{-NCS-})_2(\text{3-ap})_2]$). Na slici 19 prikazana je optimizovana geometrija kompleksa $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{3-ap})_2]$ a na slici 20 kompleksa $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{3-ap})_2]$.



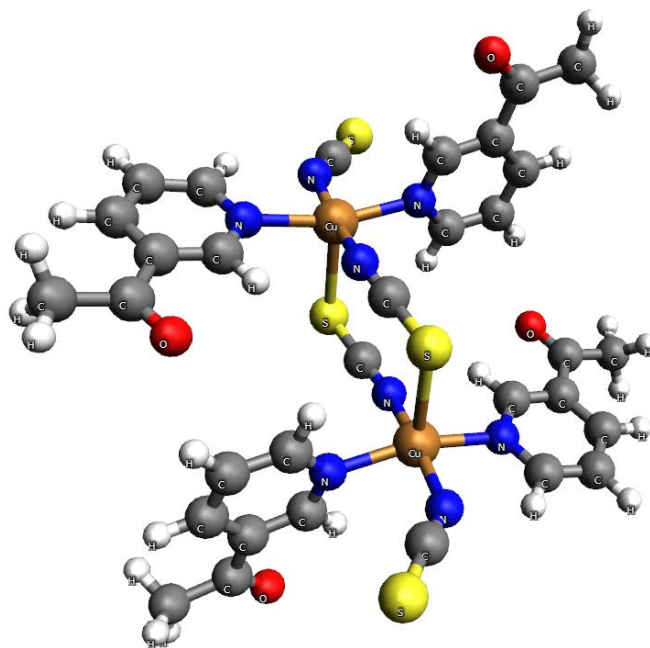
Slika 19. Optimizovana geometrija kompleksa $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{3-ap})_2]$



Slika 20. Optimizovana geometrija kompleksa $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(3\text{-ap})_2]$

Geometrija oko atoma bakra kod molekula $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(3\text{-ap})_2]$ je između tetraedarske i kvadratno-planarne (slika 19), a kod molekula $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(3\text{-ap})_2]$ iskrivljena tetraedarska (slika 20). Kvantno hemijski proračuni energije u gasnoj fazi pokazali su da je kompleksni molekul sa ligandom SCN^- koordinovanim preko atoma azota stabilniji. Izračunata razlika u energiji između dva izomera iznosi 15,95 kcal/mol.

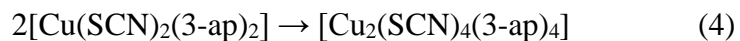
Polazeći od koordinata dobijenih iz rezultata rendgenske strukturne analize urađena je i optimizacija geometrije dimernog molekula. Optimizovana geometrija malo odstupa od polazne geometrije i to u orijentaciji 3-acetilpiridinskog liganda i terminalnog liganda SCN^- (slika 21). Koordinacija oko oba atoma bakra je ista kao u kristalnoj strukturi, trigonalno-bipirimidalna geometrija sa atomima sumpora iz mosnog liganda SCN^- u apikalnim položajima.



Slika 21. Optimizovana geometrija molekula dimera $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{3-ap})_4]$

4.10.1. Proračuni slobodne energije reakcije dimerizacije u gasnoj fazi i etanolnom rastvoru

Slobodna energija reakcije dimerizacije (jednačina 4) izračunata je u gasnoj fazi i u etanolnom rastvoru.



Izračunata $\Delta G^{\varepsilon=1}$ vrednost za reakciju iznosi $-6,93$ kcal/mol a $\Delta G^{\varepsilon=24,852}$ vrednost $-4,53$ kcal/mol.

Teorijski proračuni pokazuju da je stabilnost monomerne Cu(II) strukture manja od dimerne strukture i objašnjava zašto se $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{3-ap})_2]$ ne dobija.

4.11. Antimikrobna aktivnost jedinjenja **HL1**, **HL2**, **HL3** i $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Kompleks $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$ pokazuje umerenu antimikrobnu aktivnost. Svi testirani sojevi mikroorganizama su bili osetljivi na njega. Najbolja inhibitorna aktivnost je uočena na *S. epidermidis*, *K. rhizophila*, *B. subtilis* i *P. aeruginosa* (MIK vrednosti 62,5 $\mu\text{g/mL}$). Inhibitorna aktivnost na ostale ispitivane sojeve bakterija je bila značajno manja (MIK vrednosti $>100 \mu\text{g/mL}$). Interesantno je da je jedan soj gljiva *C. albicans* (ATCC 10259), osetljiviji od drugog (tabela 14). Ligand **HL1** kao i jedinjenja **HL2**, **HL3** i cink-acetat su neaktivna.

Tabela 14. Antimikrobna aktivnost (MIK vrednosti su date u $\mu\text{g/mL}$)

Mikroorganizmi	HL1	HL2	HL3	$[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$	$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	>500	>500	250,0	125,0	>500
<i>Staphylococcus epidermidis</i> ATCC 12228	>500	>500	500,0	62,5	500
<i>Kocuria rhizophila</i> ATCC 9341	>500	>500	500,0	62,5	250
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	>500	>500	500,0	62,5	500
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	>500	>500	>500	125,0	>500
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883	>500	>500	>500	125,0	>500

<i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i> ATCC 27853	>500	>500	>500	62,5	>500
<i>Candida albicans</i> ATCC 10259	>500	>500	500	62,5	500
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	>500	>500	500	125,0	500

4.12. Test na račiče *Artemia salina*

Test na račiče *Artemia salina* je u korelaciji sa citotoksičnom i antitumorskom aktivnošću jedinjenja [85, 86]. Jedinjenje [**ZnCl₂(HL1)₂**] pokazuje umerenu aktivnost (tabela 15), dok je ligand manje aktivan. U ovom testu jedinjenja **HL2** i **HL3** su pokazala slabu do umerene aktivnosti.

Tabela 15. Toksični efekat ispitivanih jedinjenja na račiče *Artemia salina* (LC₅₀ vrednosti su date u μM)

Jedinjenja	LC ₅₀ (μM)
HL1	0,395
HL2	0,371
HL3	0,684
[ZnCl₂(HL1)₂]	0,205
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	0,674

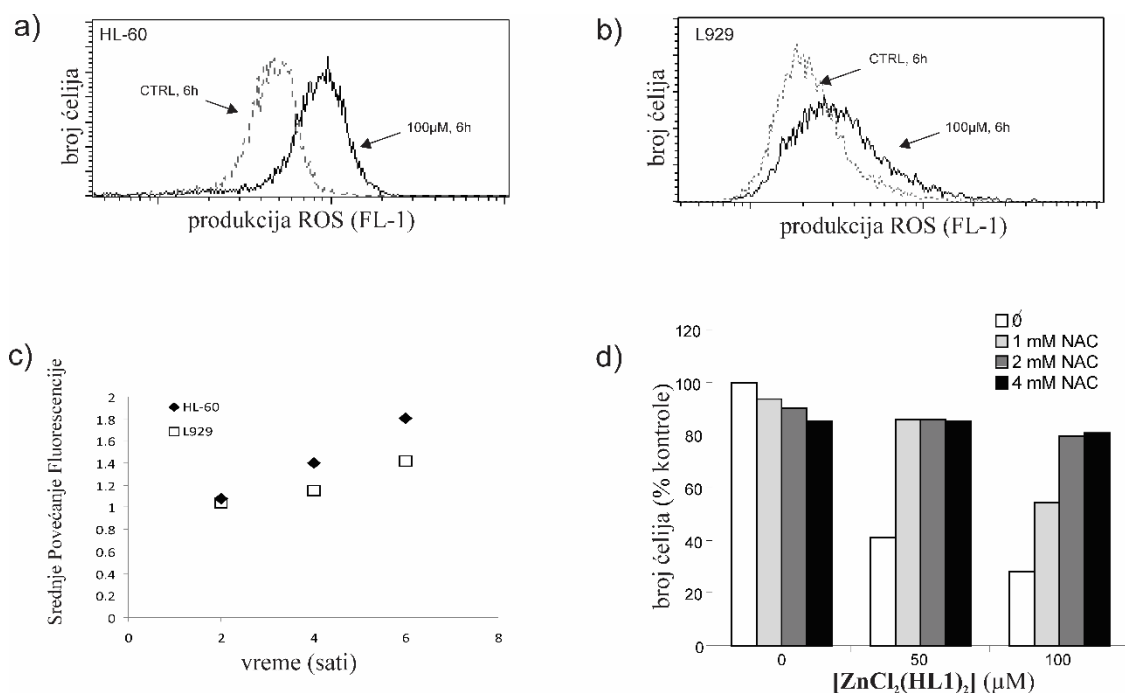
4.13. Antitumorska aktivnost liganda **HL1** i kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Na osnovu rezultata enzimske aktivnosti kisele fosfataze uočeno je da ispitivani kompleksi smanjuju broj ćelija u kulturama pet ispitivanih tumorskih ćelijskih linija pri čemu toksični efekat zavisi od koncentracije, dok je ligand neaktivan (tabela 16).

Tabela 16. Citotoksična aktivnost liganda i kompleksa na različite tumorske ćelije u poređenju sa cisplatinom

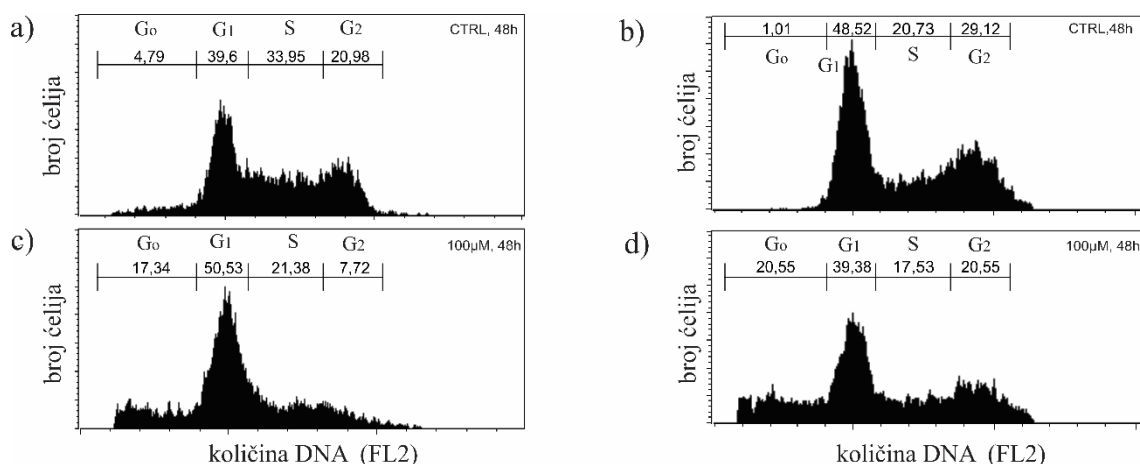
Jedinjenja	IC ₅₀ (μM)				
	B16	C6	L929	HL-60	U251
cisplatin	42,15 ± 1,52	12,9 ± 4,8	11,2 ± 3,4	1,50 ± 0,09	14,5 ± 3,3
HL1	>100	>100	>100	>100	>100
$[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$	91,01 ± 3,58	92,96 ± 5,21	41,70 ± 3,62	63,54 ± 5,14	80,91 ± 4,72

Ispitivana je i produkcija reaktivnih kiseoničnih vrsta (ROS) koja može biti uzrok uočene citotoksičnosti jedinjenja $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$. Kompleks cinka(II) izaziva formiranje ROS kod HL-60 i L929 ćelijskih linija, dostižući maksimum nakon 6 h inkubacije, što je utvrđeno na osnovu izmerene DHR fluorescencije (slika 22 a–c). Ovo nije praćeno povećanjem produkcije superoksida (O_2^-) jer nakon istog inkubacionog vremena, nije uočeno povećanje fluorescencije dihidroetidijuma (DHE). Pretpostavljeno je da se uočeno povećanje produkcije ROS ne može pripisati prekomernoj produkciji superoksida koju indukuje Zn(II) kompleks, već smanjenju antioksidativnog kapaciteta ćelija. Za razliku od kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$, ligand **HL1** nije pokazao aktivnost. Uloga ROS u citotoksičnom efektu Zn(II) kompleksa je potvrđena u prisustvu hvatača ROS, *N*-acetilcisteina (NAC), čije prisustvo delimično eliminiše toksični efekat Zn(II) kompleksa (slika 22 d). Ovi rezultati ukazuju na to da citotoksičnost kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$ delom zavisi od ROS.



Slika 22. Indukcija oksidativnog stresa kompleksom $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$. (a) HL-60 i (b) L929 ćelije su inkubirane 1 h Zn(II) kompleksom, obojene dihidrorodaminom 123 i analizirane protočnom citometrijom, (c) vremenska zavisnost porasta produkcije ROS vrsta, (d) preživljavanje L929 ćelija, tretiranih 1 h hvatačem ROS *N*-acetilcisteinom (NAC) i podvrgnutih tretmanu Zn(II) kompleksom ($100 \mu\text{M}$) u trajanju od 48 h, određeno enzimskom aktivnošću kisele fosfataze. Histogrami protočne citometrije urađeni na osnovu izmerene DHR fluorescencije u tri zasebna eksperimenta. (* $p < 0.05$)

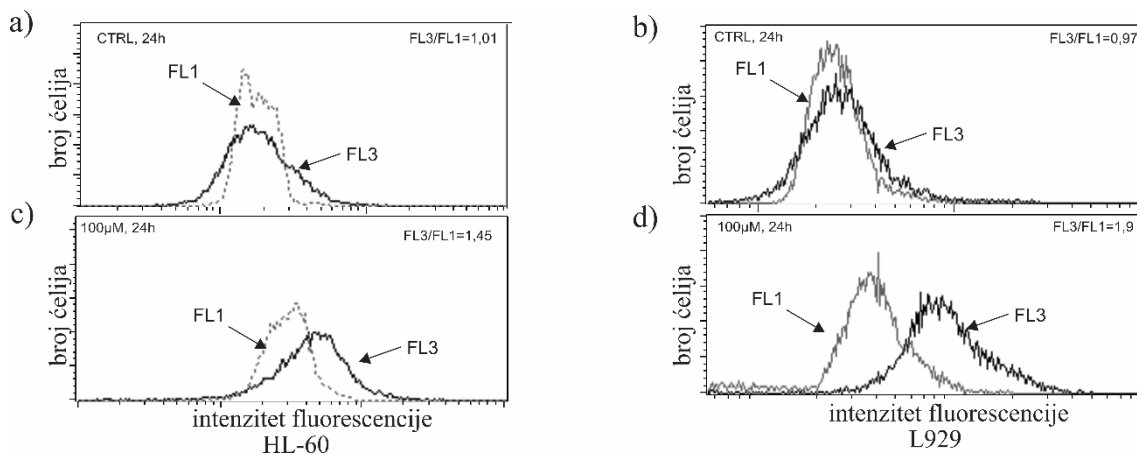
U cilju daljeg ispitivanja citotoksične aktivnosti kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$, ispitan je i njegov uticaj na progresiju ćelijskog ciklusa. Analiza sadržaja DNA bojenjem sa propidijum-jodidom HL-60 ćelija leukemije (slika 23 a i c) i L929 ćelija fibrosarkoma (slika 23 b i d) pokazala je da Zn(II) kompleks pri koncentraciji $100 \mu\text{M}$ (48 h) dovodi do fragmentacije DNA kod obe ćelijske linije (17,34%, odnosno 20,55% ćelija u fazi G_0), kao i do smanjenja brzine proliferacije, što se uočava kao manji procenat ćelija u fazama S i G_2/M . Usporavanje replikacije DNA je naročito izraženo kod ćelijske linije HL-60, kod koje je procenat ćelija u S fazi smanjen sa 33,95% (slika 23a) na 21,38% (slika 23c).



Slika 23. Uticaj Zn(II) kompleksa na ćelijski ciklus i apoptozu ćelija tumora. L929 i HL-60 ćelije su gajene u odsustvu i prisustvu 100 μM [ZnCl₂(HL1)₂], obojene propidium jodidom (PI) i fiksirane etanolom. Sadržaj DNA/ćelijski ciklus je određen protočnom citometrijom kako kontrole (HL-60, a; L929, b) tako i tretiranih ćelija (HL-60, c; L929, d)

Uočeno je da visok nivo ROS može izazvati autofagiju, katabolički proces u kome ćelija razgrađuje sopstvene delove i oštećene molekule u autolizozomima [87]. Sposobnost kompleksa da indukuje autofagiju kod ćelija leukemije HL-60 (slika 24 a i c) i mišijeg fibrosarkoma L929 (slika 24 b i d) detaljnije je ispitivana. Analiza protočnom citometrijom ćelija obojenih akridin-oranžom pokazala je da dolazi do povećanja odnosa crvene/zelene (FL3/FL1) fluorescencije na ćelijama HL-60 (slika 24c) i L929 (slika 24 d) koje su bile izložene kompleksu [ZnCl₂(HL1)₂] (100 μM, 24 h), u odnosu na netretirane, kontrolne ćelije (slika 24 a i b). Ovo ukazuje da tretman sa Zn(II) kompleksom dovodi do intracelularnog nagomilavanja akridinskih organela (lizozoma/autolizozoma), što je u saglasnosti sa indukovanjem autofagije. U cilju određivanja uloge autofagije na uočeni citotoksični efekat Zn(II) kompleksa, tj. da li indukcija autofagije doprinosi smrti ćelija ili ima zaštitnu ulogu, preživljavanje ćelija L929 je mereno u prisustvu moćnog inhibitora protonske pumpe bafilomicina A1, koji onemogućava povećanje kiselosti lizozoma. Tretman bafilomicinom, u koncentraciji koja ne utiče na preživljavanje ćelija (100 nM) dovodi do dodatnog smanjenja sposobnosti ćelija da prežive (od 42,9% do 30,2%), što ukazuje na to da indukcija

autofagije može, makar i delimično, doprineti smanjenju citotoksičnog efekta Zn(II) kompleksa na ćelijsku liniju L929.



Slika 24. Indukcija autofagije Zn(II) kompleksom. Ćelije L929 i HL-60 su gajene 24 h u odsustvu i prisustvu 100 μM $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$, obojene akridin-oranžom i indukovana autofagija je praćena protočnom citometrijom. Tretman je doveo do povećanja odnosa crvene/zelene (FL3/FL1) fluorescencije obe izložene ćelijske linije (c) HL-60 i (d) L929 u odnosu na kontrolu (a i b)

5. Zaključak

U ovom radu je opisana sinteza, potpuna strukturna karakterizacija, DFT proračuni, magnetne osobine i biološka aktivnost kompleksa Ni(II) sa kondenzacionim proizvodom 2-hinolinkarboksaldehida i dihidrazida malonske kiseline, kompleksa Zn(II) sa kondenzacionim proizvodom 3-acetilpiridina i semikarbazida i kompleksa Cu(I) i Cu(II) sa 3-acetilpiridinom i tiocijanatom. Podaci dobijeni elementalnom analizom i merenjem molarne provodljivosti ukazuju na to da je kompleks Ni(II) sa dihidrazonom malonske kiseline 2-hinolinkarboksaldehida $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$ neutralan i dinuklearan. Rendgenska strukturna analiza pokazala je da su u dinuklearnom kompleksu $[\text{Ni}_2\text{L}_2] \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dva dvostruko deprotonovana molekula liganda koordinovana preko karbonilnog kiseonika, piridinskog i azometinskog azota za svaki od Ni(II) jona. Geometrija Ni(II) kompleksa je iskrivljeno oktaedarska. Za razliku od prethodno opisanih kompleksa *d*-metala sa piridin-dihidrazonskim tipom liganada, njihovi hinolinski analozi pokazuju izrazitu tendenciju za formiranje $\text{CH} \cdots \pi$ (helatni prsten metala) interakcija koje su omogućene prisustvom hinolinskog ostatka. Uticaj višestrukih $\text{CH} \cdots \pi$ interakcija ne može se zanemariti prilikom interpretacije eksperimentalnih podataka iako su veoma slabe. Podaci dobijeni magnetnim merenjem analizirani su Heisenberg-ovim hamiltonijanom koji uključuje intra i interdimerne interakcije kao i efekte spolješnjeg magnetnog polja. Kao posledica velikog rastojanja između Ni(II) jona postoji veoma slab intradimerni AF integral izmene ($J/k_B = -0,86$ K) koji je uporediv sa efektivnim interdimernim interakcijama.

Kao nastavak izučavanja koordinacionih svojstava hidrazonskog tipa liganda sa azometinskom grupom u položaju tri, prvi u seriji je urađen kompleks Zn(II) sa kondenzacionim derivatom 3-acetilpiridina i semikarbazida. U tetraedarskom Zn(II) kompleksu sa 3-acetilpiridinsemikarbazonom, dva liganda su monodentatno koordinovana. Nabrana 2D struktura posledica je intermolekulskih vodoničnih veza između vodonikovog atoma hidrazida i karbonilnog kiseonika.

Proračuni na SSB-D/ET-pVQZ su pokazali da je struktura sa dva monodentatno koordinovana liganda stabilnija od hipotetičke strukture u kojoj je jedan ligand

bidentatno koordinovan. Kompleks $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$ pokazuje umerenu antibakterijsku, antifungalnu i citotoksičnu aktivnost. Biološka aktivnost je verovatno posledica prekomerne produkcije ROS. Kompleks $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$ indukuje autofagiju u tumorskim ćelijama, koja predstavlja zaštitni efekat od citotoksičnog dejstva.

Za razliku od Zn(II) kompleksa sa 3-acetilpiridin-semikarbazonom kompleks bakra(II) sa tiosemikarbazonom 3-acetilpiridina nije moguće dobiti direktnom sintezom čak ni u baznoj sredini, usled neadekvatne konformacije bočnog lanca liganda. Tokom *in situ* sinteze polazeći od $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3-acetilpiridina i tiosemikarbazida, dolazi do redoks reakcije, pri čemu nastaju bakar(I) i tiocijanat, i formira se polimerni kompleks $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{3-ap})_2]_n\}$. Polimerni kompleks bakra(I) se sastoji iz Cu(I) jona međusobno povezanih preko SCN^- jona pri čemu se formira lančana struktura. Geometrija oko svakog Cu(I) jona je tetraedarska, a čine je po dva molekula 3-acetilpiridina koordinovana preko piridinskog azota i po dva molekula tiocijanatnog jona koordinovana preko atoma sumpora i azota.

Nakon što je određena struktura polimernog Cu(I) kompleksa rendgenskom strukturnom analizom pokušana je sinteza Cu(I) kompleksa polazeći od sastavnih komponenata polimera. Međutim, u reakciji $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sa NH_4SCN i 3-acetilpiridinom umesto željenog Cu(I) polimera dobijen je dinuklearni kompleks kod kojeg su dva Cu(II) centra povezana sa dva SCN^- mostna liganda. Oko svakog Cu(II) jona formira se trigonalno-bipiramidalno okruženje koje čine tri SCN^- liganda i dva 3-acetilpiridina koordinovana preko piridinskog azota. Teorijski proračuni su pokazali da je hipotetički mononuklearni kompleks manje stabilan u odnosu na dobijeni dinuklearni kompleks $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{3-ap})_4]$.

Podaci dobijeni magnetnim merenjima za dinuklearni kompleks $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{3-ap})_4]$ ukazuju na veoma intenzivna intradimerna feromagnetna kuplovanja između dva tiocijanatna mosta i Cu(II) jona, kao i interdimerne antiferomagnetne interakcije.

Reference

1. R. Eshkourfu, B. Čobeljić, M. Vujčić, I. Turel, A. Pevec, K. Sepčić, M. Zec, S. Radulović, T. Srdić-Radić, D. Mitić, K. Anđelković, D. Sladić, *J. Inorg. Biochem.* **105** (2011) 1196.
2. N. Gligorijević, T. Todorović, S. Radulović, D. Sladić, N. Filipović, D. Gođevac, D. Jeremić, K. Anđelković, *Eur. J. Med. Chem.* **44** (2009) 1623.
3. T. Srdić-Rajić, M. Zec, T. Todorović, K. Anđelković, S. Radulović, *Eur. J. Med. Chem.* **46** (2011) 3734.
4. T.R. Todorović, A. Bacchi, G. Pelizzi, N.O. Juranić, D.M. Sladić, I.D. Brčeski, K.K. Anđelković, *Inorg. Chem. Commun.* **9** (2006) 862.
5. N.R. Filipović, A. Bacchi, M. Lazić, G. Pelizzi, S. Radulović, D.M. Sladić, T.R. Todorović, K.K. Anđelković, *Inorg. Chem. Commun.* **11** (2008) 47.
6. N. Filipović, H. Borrmann, T. Todorović, M. Borna, V. Spasojević, D. Sladić, I. Novaković, K. Anđelković, *Inorg. Chim. Acta.* **362** (2009) 1996.
7. T.R. Todorović, A. Bacchi, D.M. Sladić, N.M. Todorović, T.T. Božić, D.D. Radanović, N.R. Filipović, G. Pelizzi, K.K. Anđelković, *Inorg. Chim. Acta.* **362** (2009) 3813.
8. K. Anđelković, G. Jakovljević, M. Zlatović, Ž. Tešić, D. Sladić, J. Howing, R. Tellgren, *J. Serb. Chem. Soc.* **69** (2004) 651.
9. B. Dražić, G. Popović, R. Jelić, D. Sladić, D. Mitić, K. Anđelković, Ž. Tešić, *J. Serb. Chem. Soc.* **74** (2009) 269.
10. N.R. Filipović, A. Bacchi, G. Pelizzi, R. Marković, D. Mitić, K.K. Anđelković, *J. Coord. Chem.* **58** (2005) 1541.

11. S. Bjelogrić, T. Todorović, A. Bacchi, M. Zec, D. Sladić, T. Srdić-Rajić, D. Radanović, S. Radulović, G. Pelizzi, K. Anđelković, *J. Inorg. Biochem.* **104** (2010) 673.
12. T.R. Todorović, A. Bacchi, N.O. Juranić, D.M. Sladić, G. Pelizzi, T.T. Božić, N.R. Filipović, K.K. Anđelković, *Polyhedron* **26** (2007) 3428.
13. T.R. Todorović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, D.D. Radanović, N.R. Filipović, I.A. Pajić, D.M. Sladić, K.K. Anđelković, *Polyhedron* **28** (2009) 2397.
14. N. Filipović, T. Todorović, D. Radanović, V. Divjaković, R. Marković, I. Pajić, K. Anđelković, *Polyhedron* **31** (2012) 19.
15. N. Filipović, T. Todorović, R. Marković, A. Marinković, S. Tufegdžić, D. Gođevac, K. Anđelković, *Transition. Met. Chem.* **35** (2010) 765.
16. K. Anđelković, D. Sladić, *Transition. Met. Chem.* **30** (2005) 243.
17. D.X. West, S.B. Padhye, P.B. Sonawane, *Struct. Bond.* **76** (1991) 1.
18. D.X. West, A.E. Liberta, S.B. Padhye, R.C. Chikate, P.B. Sonawane, A.S. Kumbhar, R.G. Yerande, *Coord. Chem. Rev.* **123** (1993) 49.
19. R.B. Singh, H. Ishii, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **22** (1991) 381.
20. S.N. Padeya, J.R. Dimmock, *Pharmazie* **48** (1993) 659.
21. A.M.B. Bastos, J.G. da Silva, P.I.S. Maia, V.M. Deflon, A.A. Batista, A.V.M. Ferreira, L.M. Botion, E. Niquet, H. Beraldo, *Polyhedron* **27** (2008) 1787.
22. H.L. Singh, M. Sharma, A. K. Varshney, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **29** (1999) 817.
23. P. Souza, J.M. Merino, V. Fernandez, *Transition Met. Chem.* **17** (1992) 338.
24. I. Ivanović, N. Gligorijević, S. Arandelović, S. Radulović, A. Roller, B.K. Keppler, Ž.Lj. Tešić, S. Grgurić-Šipka, *Polyhedron* **61** (2013) 112.

25. B. Singh, P. Sahai, P.K. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **28** (1998) 685.
26. R.L. de Lima, L.R.S. Teixeira, T.M.G. Carneiro, H. Beraldo, *J. Braz. Chem. Soc.* **10** (1999) 184.
27. I.C. Mendes, L.R. Teixeira, R. Lima, T.G. Carneiro, H. Beraldo, *Transition Met. Chem.* **24** (1999) 655.
28. U. El-Ayaan, *J. Coord. Chem.* **65** (2012) 629.
29. H. Beraldo, W.F. Nacif, L.R. Teixeira, J.S. Reboucas, *Transition Met. Chem.* **27** (2002) 85.
30. J.M. Perez, V. Cerrillo, A.I. Matesanz, J.M. Millan, P. Navarro, C. Alonso, P. Souza, *ChemBioChem* **2** (2002) 119.
31. T.S. Lobana, S. Khanna, G. Hundal, R.J. Butcher, A. Castineiras, *Polyhedron* **28** (2009) 3899.
32. CrysAlis CCD and CrysAlis RED software (Version 1.171), Oxford Diffraction, Oxfordshire, England (2000).
33. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **46** (1990) 467.
34. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **64** (2008) 112.
35. A.L. Spek. PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands (2010).
36. XP, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA (1990).
37. I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **58** (2002) 389.
38. F.H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **58** (2002) 380.

39. F.H. Allen, J.E. Davies, J.J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C.F. Macrae, E.M. Mitchell, G.F. Mitchell, J.M. Smith, D.G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **31** (1991) 187.
40. E. Manoj, M.R.P. Kurup, *Polyhedron* **27** (2008) 275.
41. M.A. Ali, A.H. Mirza, F.H. Bujang, M.H.S.A. Hamid, P.V. Bernhardt, *Polyhedron* **25** (2006) 3245.
42. D.Y. Wu, L.X. Xie, C.L. Zhang, C.Y. Duan, Y.G. Zhao, Z.J. Guo, *Dalton Trans.* (2006) 3528.
43. G.K. Patra, I. Goldberg, *New J. Chem.* **27** (2003) 1124.
44. C. He, Z. Lin, Z. He, C. Duan, C. Xu, Z. Wang, C. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 877.
45. S.K. Dey, T.S.M. Abedin, L.N. Dawe, S.S. Tandon, J.L. Collins, L.K. Thompson, A.V. Postnikov, M.S. Alam, P. Muller, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 7767.
46. L.N. Dawe, K.V. Shuvaev, L.K. Thompson, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 3323.
47. Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **276** (1970) 307.
48. Oxford Diffraction, CrysAlis PRO, Oxford Diffraction Ltd., Yarnton, England, 2009.
49. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **26** (1993) 343.
50. Baerends, ADF 2012.01.
51. G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **22** (2001) 931.
52. D.P. Chong, E. van Lenthe, S. van Gisbergen, E.J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **25** (2004) 1030.

53. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
54. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27** (2006) 1787.
55. M. Swart, M. Sola, F.M. Bickelhaupt, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 094103-1.
56. A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **2** (1993) 799.
57. C.C. Pye, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc.* **101** (1999) 396.
58. M. Swart, E. Rosler, F.M. Bickelhaupt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007** (2007) 3646.
59. M. Swart, F.M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **29** (2008) 724.
60. M. Swart, F.M. Bickelhaupt, *Int. J. Quantum Chem.* **106** (2006) 2536.
61. L. Armangué, M. Sola, M. Swart, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 1250.
62. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, GAUSSIAN 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, (2009).
63. D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York, (1976).
64. A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 6378.

65. T.T. Yang, P. Sinai, S.R. Kain, *Anal. Biochem.* **241** (1996) 103.
66. S.Y. Zhang, Y. Li, W. Li, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 2247.
67. E. Wyrzykiewicz, A. Blaszczyk, *J. Heterocycl. Chem.* **37** (2000) 975.
68. J. Zhou, Z.F. Chen, X.W. Wang, Y.S. Tan, H. Liang, Y. Zhang, *Acta Crystallogr. Sect. E* **60** (2004) m568.
69. E.R. Garbelini, M. Hörner, V.F. Giglio, A.H. da Silva, A. Barison, F.S. Nunes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635** (2009) 1236.
70. O. Takahashi, Y. Kohno, M. Nishio, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6049.
71. D. Sredojević, G.A. Bogdanović, Z.D. Tomić, S.D. Zarić, *CrystEngComm* **9** (2007) 793.
72. Y. Jiang, C. Xi, Y. Liu, J. Niclos-Gutierrez, D. Choquesillo-Lazarte, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 1585.
73. K. Brandenburg, DIAMOND, Crystal and Molecular Structure Visualization Version 3.2, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
74. M.B. Cingi, A.M.M. Lanfredi, A. Tiripicchio, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **72** (1983) 81.
75. M.A.S. Goher, F.A. Mautner, *J. Coord. Chem.* **34** (1995) 221.
76. M.A.S. Goher, F.A. Mautner, *Polyhedron* **14** (1995) 1751.
77. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fifth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997).
78. A.P. Ginsberg, R.L. Martin, R.W. Brookes, R.C. Sherwood, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2884.

79. E. Berti, A. Caneschi, C. Daiguebonne, P. Dapporto, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, A. Guerri, M. Micheloni, P. Paoli, R. Pontellini, P. Rossi, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 348.
80. Y. Ma, D.Z. Gao, W. Zhang, K. Yoshimura, D.Z. Liao, Z.H. Jiang, S.P. Yan, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 4655.
81. Y.-H. Chi, L. Yu, J.-M. Shi, Y.-Q. Zhang, T.-Q. Hu, G.-Q. Zhang, W. Shi, P. Cheng, *Dalton Trans.* **40** (2011) 1453.
82. S. Paul, P.K. Nanda, C. Mathoniere, N.G.R. Hearn, R. Clerac, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta* **370** (2011) 108.
83. M. Fondo, A.M. Garcia-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartin, M.R. Bermejo, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 5011.
84. M. Fondo, N. Ocampo, A.M. Garcia-Deibe, M. Corbella, M.R. Bermejo, J. Sanmartin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2005) 3785.
85. B.N. Meyer, N.R. Ferrigni, J.E. Putnam, L.B. Jacobsen, D.E. Nichols, J.L. McLaughlin, *Planta Med.* **45** (1982) 31.
86. J.E. Anderson, C.M. Goetz, J.L. McLaughlin, M. Suffness, *Phytochem. Anal.* **2** (1991) 107.
87. Lj. Harhaji, A. Isakovic, N. Raicevic, Z. Markovic, B. Todorovic-Markovic, N. Nikolic, S. Vranjes-Djuric, I. Markovic, V. Trajkovic, *Eur. J. Pharmacol.* **568** (2007) 89.

Prilog

Slika P1. IC spektar liganda **H₂L**

Slika P2. ¹H NMR spektar liganda **H₂L**

Slika P3. ¹³C NMR spektar liganda **H₂L**

Slika P4. DEPT spektar liganda **H₂L**

Slika P5. IC spektar liganda **HL1**

Slika P6. ¹H NMR spektar liganda **HL1**

Slika P7. ¹³C NMR spektar liganda **HL1**

Slika P8. COSY spektar liganda **HL1**

Slika P9. NOESY spektar liganda **HL1**

Slika P10. DEPT spektar liganda **HL1**

Slika P11. IC spektar liganda **HL2**

Slika P12. ¹H NMR spektar liganda **HL2**

Slika P13. ¹³C NMR spektar liganda **HL2**

Slika P14. NOESY spektar liganda **HL2**

Slika P15. DEPT spektar liganda **HL2**

Slika P16. IC spektar liganda **HL3**

Slika P17. ¹H NMR spektar liganda **HL3**

Slika P18. ¹³C NMR spektar liganda **HL3**

Slika P19. NOESY spektar liganda **HL3**

Slika P20. DEPT spektar liganda **HL3**

Slika P21. IC spektar liganda **HL4**

Slika P22. ¹H NMR spektar liganda **HL4**

Slika P23. ^{13}C NMR spektar liganda **HL4**

Slika P24. COSY spektar liganda **HL4**

Slika P25. NOESY spektar liganda **HL4**

Slika P26. DEPT spektar liganda **HL4**

Slika P27. IC spektar kompleksa $[\text{Ni}_2\text{L}_2] \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Slika P28. IC spektar kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Slika P29. ^1H NMR (1–4 ppm) spektar kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Slika P30. ^1H NMR (1–9 ppm) spektar kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Slika P31. ^1H NMR (6–10 ppm) spektar kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Slika P32. ^{13}C NMR spektar kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Slika P33. NOESY spektar kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Slika P34. DEPT spektar kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Slika P35. IC spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$

Slika P36. ^1H NMR spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$

Slika P37. ^{13}C NMR spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$

Slika P38. DEPT spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$

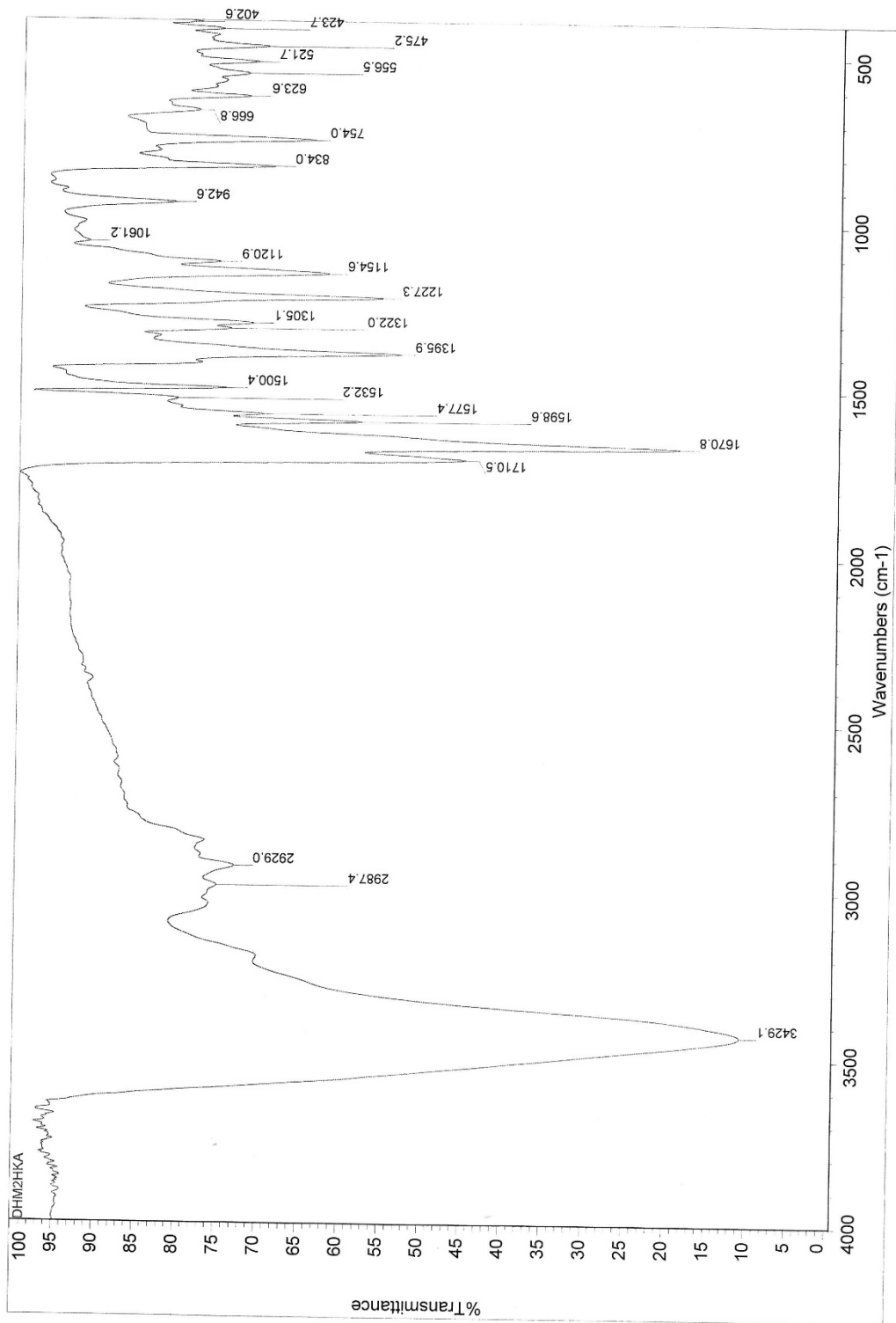
Slika P39. HSQC spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$

Slika P40. HMBC spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$

Slika P41. UV/Vis spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\mathbf{3-ap})_2]\}_n$

Slika P42. IC spektar kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$

Slika P43. UV/Vis spektar kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\mathbf{3-ap})_4]$

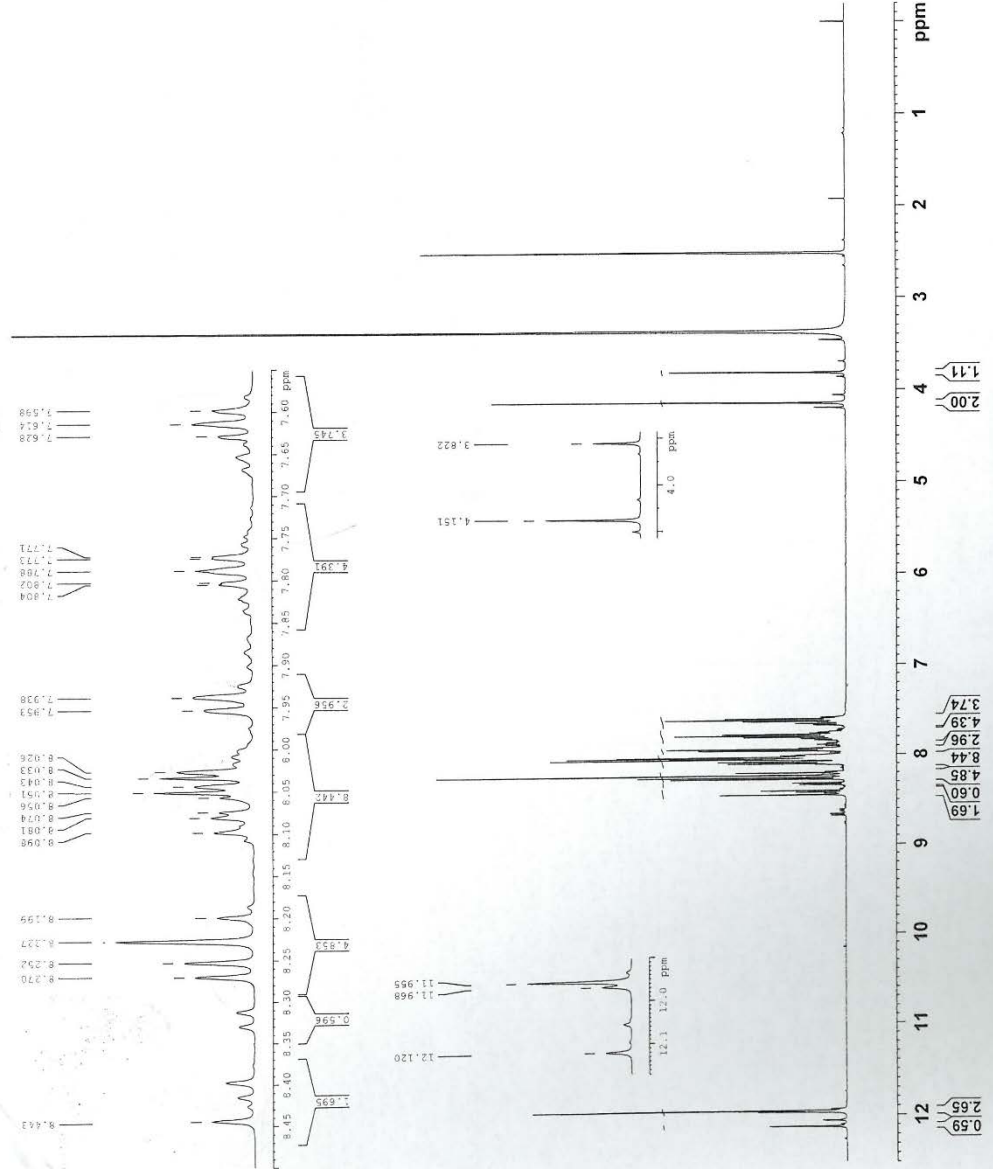


Slika P1. IC spektar liganda H₂L

```

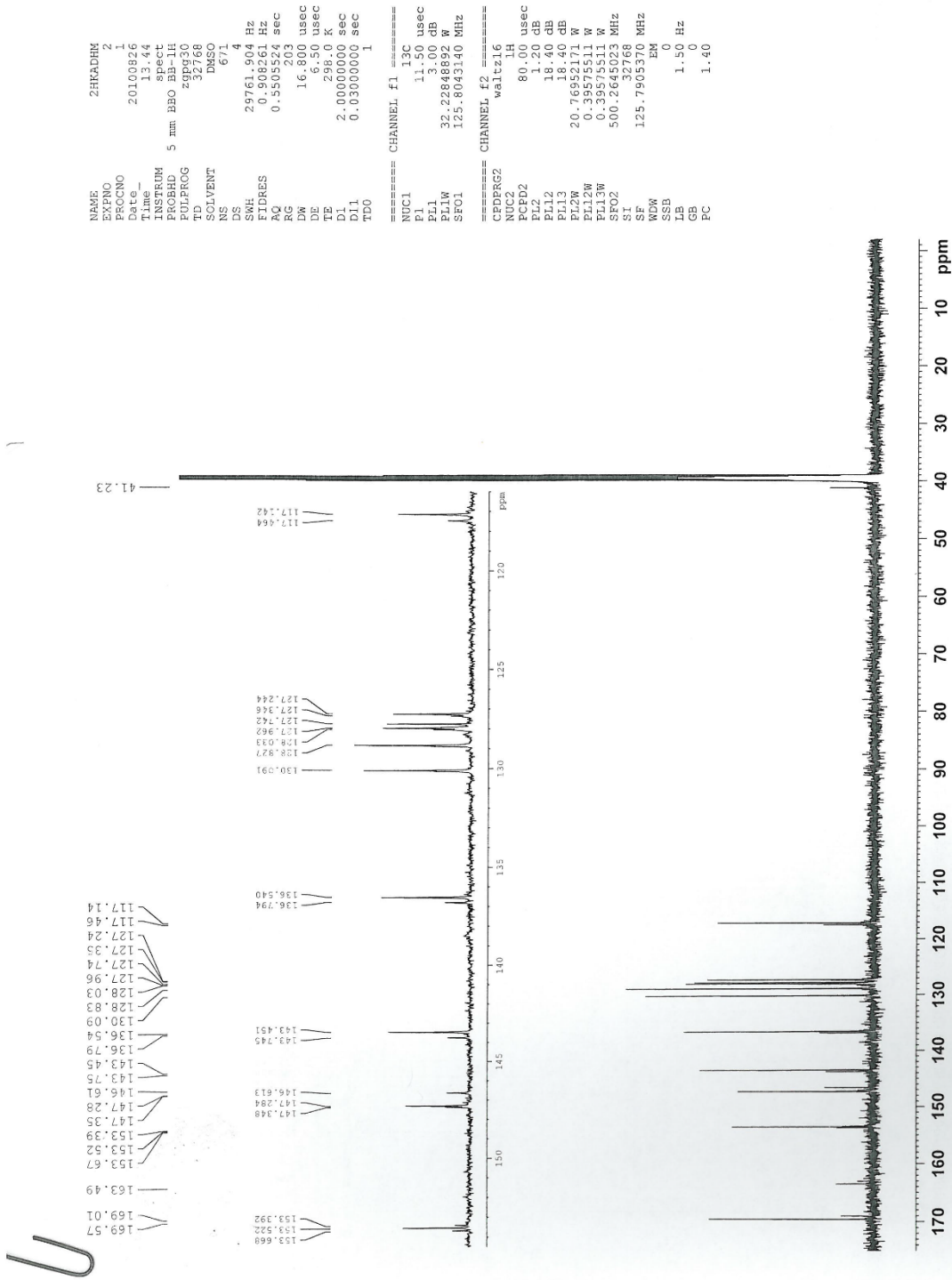
NAME          ZHKADHH
EXPNO         1
PROCNO        1
PROCNO        1
DDETC         20100626
DDETC         10.52
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm BBO BB-1H
PULPROG       zg30
TD            32768
SOLVENT       DMSO
NS            16
SFO          10000.000 Hz
SFH           0.305176 Hz
FIDRES        1.6384500 sec
AQ            114
RG            50.000 usec
DE            6.50 usec
TE            299.0 K
TD0           2.00000000 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            9.35 usec
PL1           0.00 dB
PL12          27.3795 MHz
PL13          62538 MHz
SFO1          500.261253 MHz
SFO2          32768
SF           500.2559969 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.20 Hz
GB            0
PC            1.00

```



Slika P2. ¹H NMR spektar liganda H₂L

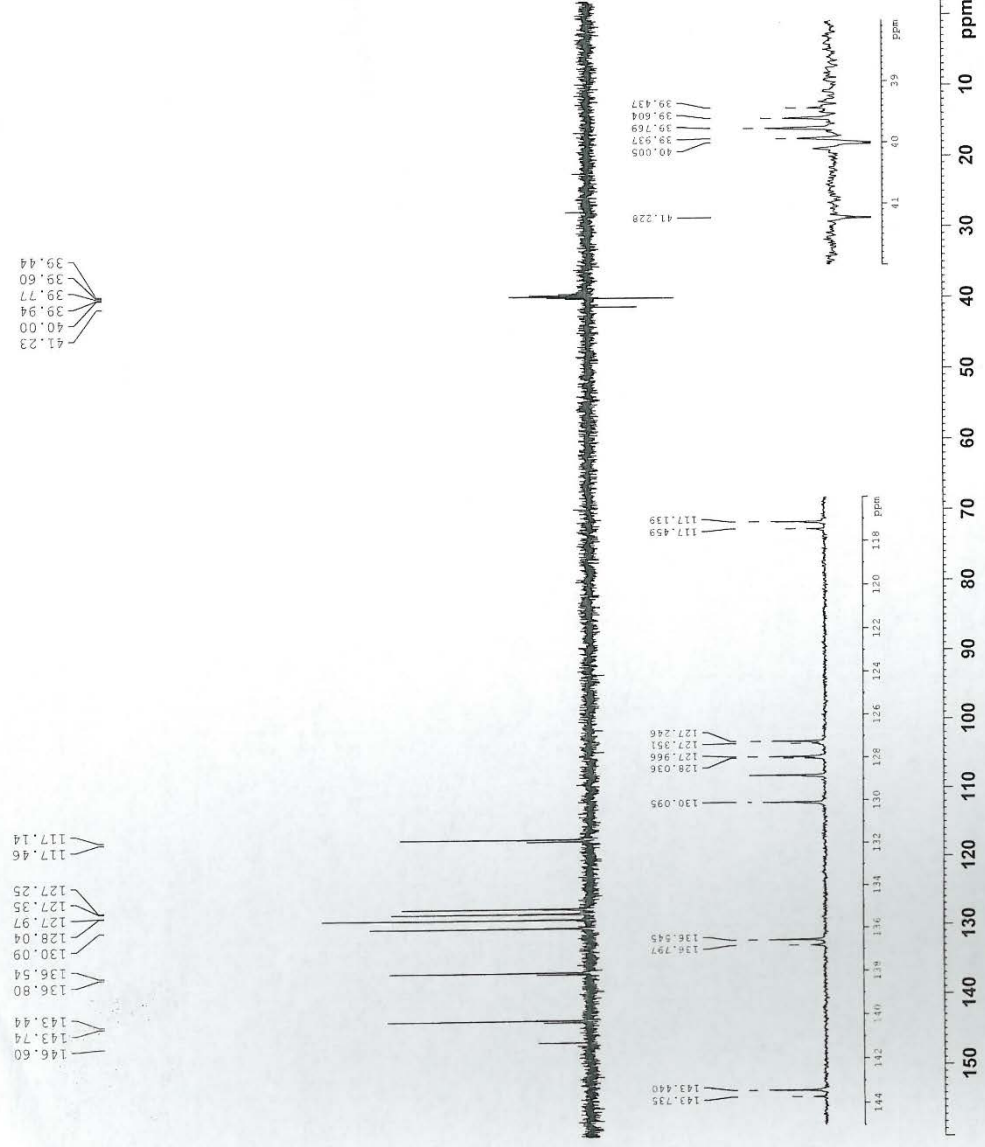
Slika P3. ^{13}C NMR spektar liganda H_2L



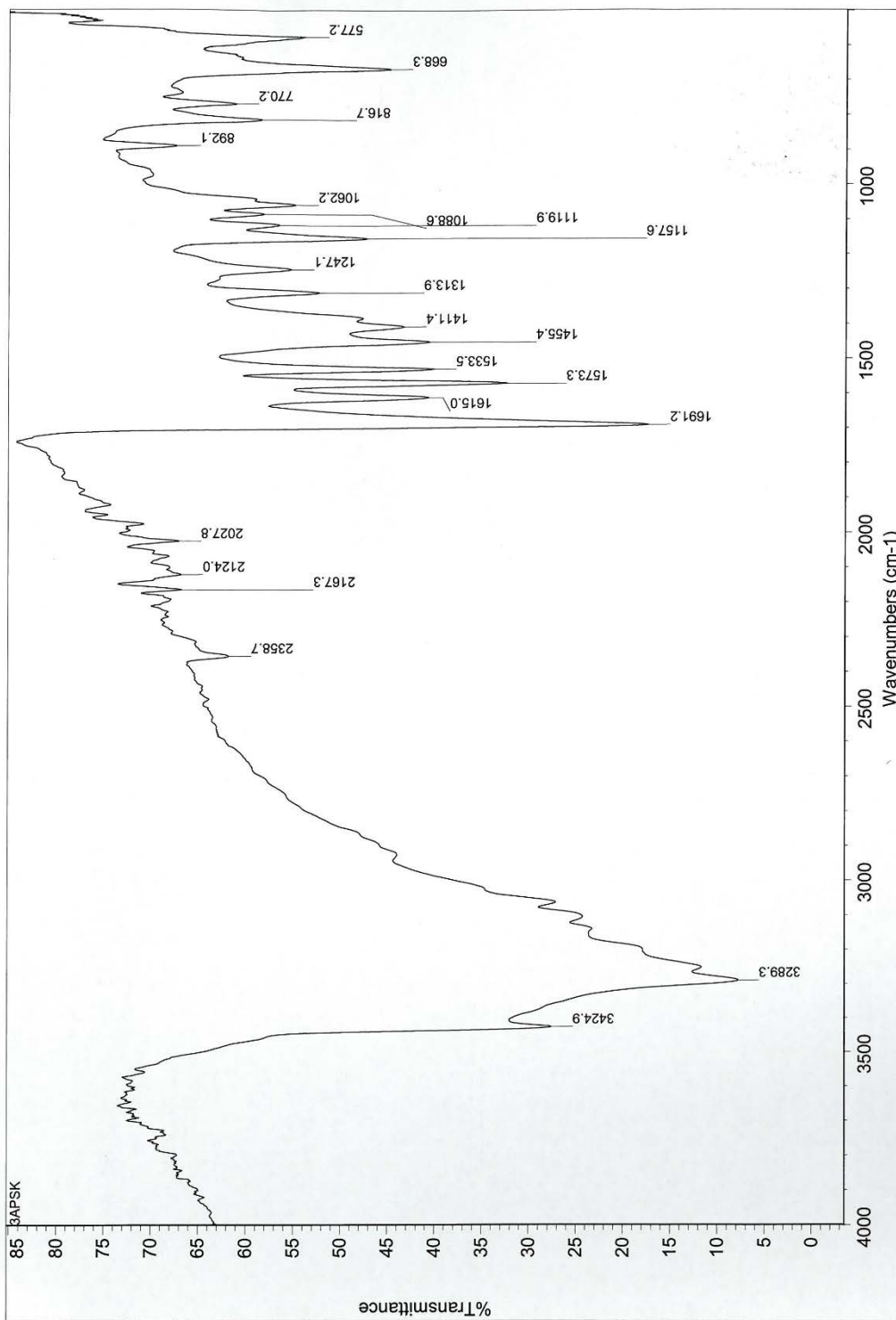
```

NAME      2HKADHW-a
EXPNO     3
PROCNO    1
Date_     20100922
Time      24.09
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm BBO BB-5H
PULPROG   zgpg30
TD         32768
SOLVENT   DMSO
NS         514
DS         8
SWH        25252.525 Hz
FIDRES     0.770646 Hz
AQ         0.6488564 sec
RG         32800
DW         19.600 usec
DE         296.50 usec
TE         296.2 K
CNST2     145.0000000
D1         2.00000000 sec
D2         0.00344828 sec
D12        0.00002000 sec
TD0        1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1       13C
P1         11.50 usec
P2         23.00 usec
PL1        32.22848600 dB
PL12       125.6017981 MHz
SFO1
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2   waltz16
NUC2       1H
P3         11.00 usec
P4         22.00 usec
PCPD2     80.00 usec
PL2        1.20 dB
PL12       18.40 dB
PL2W      20.76952171 W
SFO2       500.2632768 MHz
SF         125.7905376 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.50 Hz
GB         0
PC         1.40

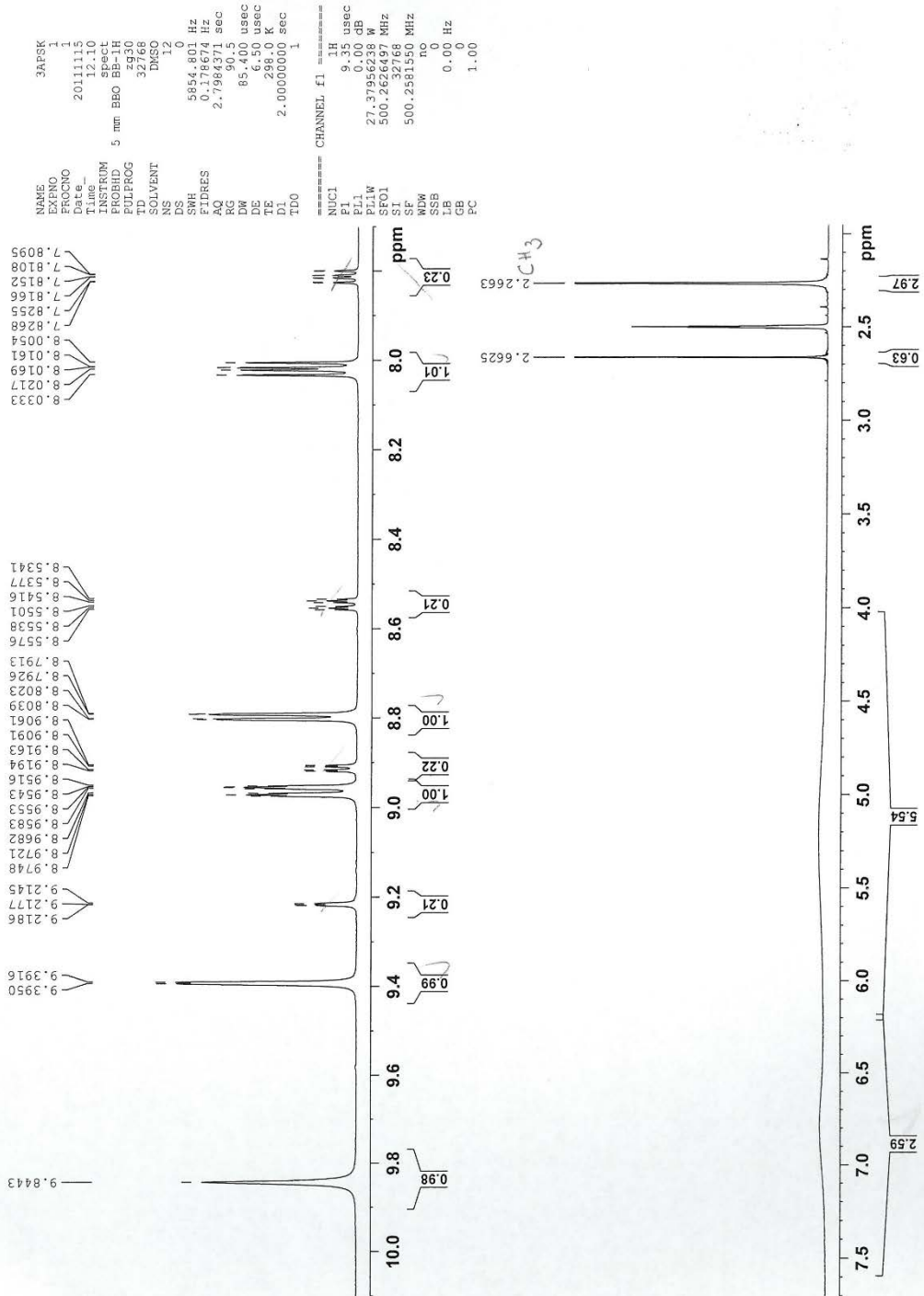
```



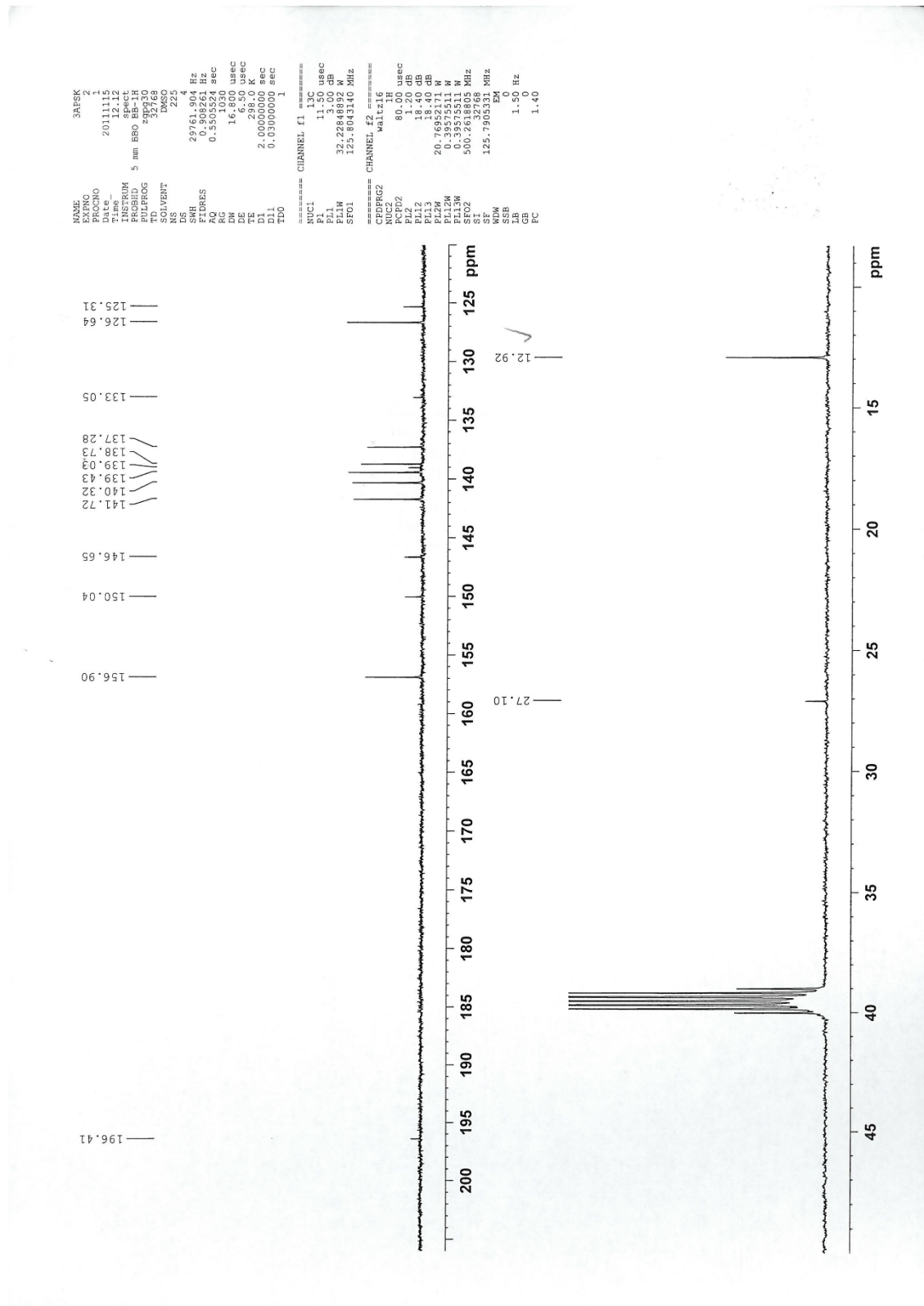
Slika P4. DEPT spektar liganda H₂L



Slika P5. IC spektar liganda HL1

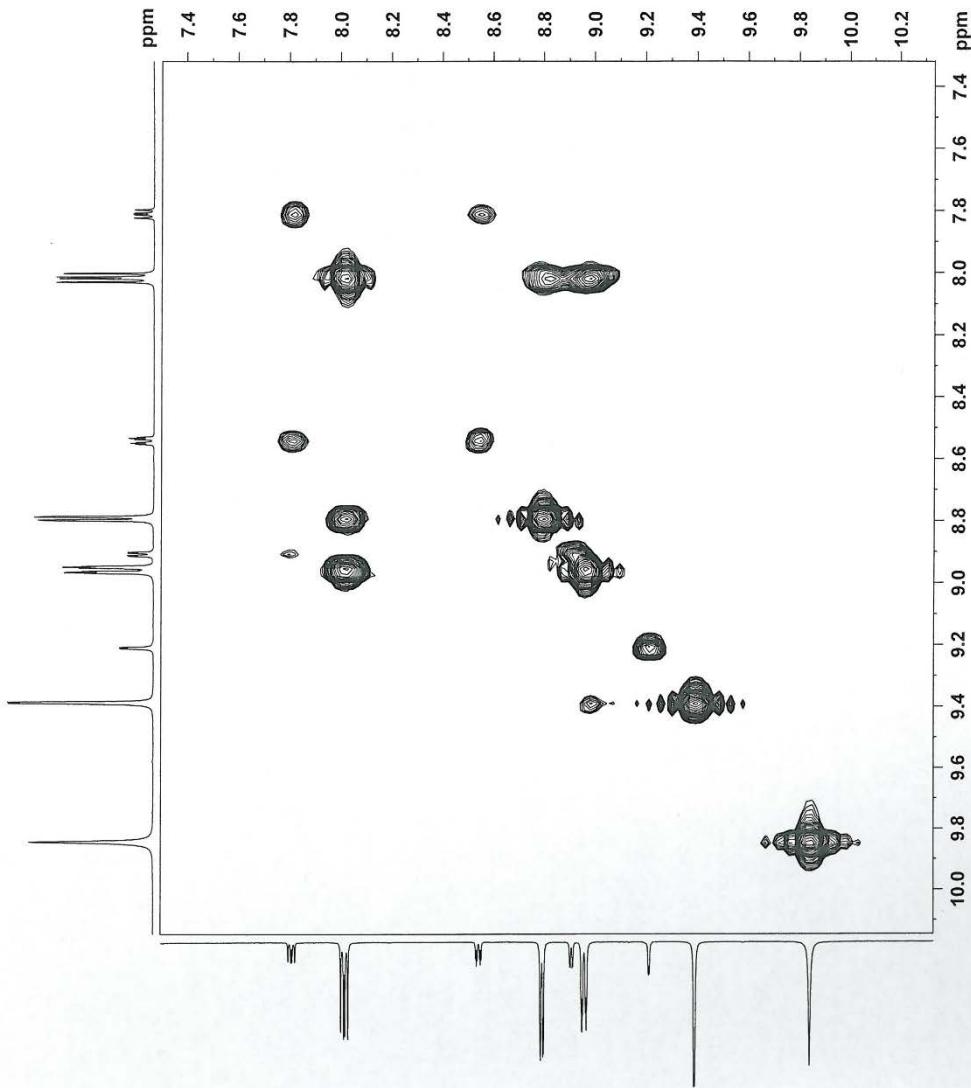


Slika P6. ¹H NMR spektar liganda HL1



Slika P7. ¹³C NMR spektar liganda HL1

NAME 3AFSK
 EXPNO 3
 PROCNO 3
 Date 20111115
 Time 12.21
 INSTRUM Spect
 F1PRG1 5 mm BBO
 PULPROG cosyzgpg1
 TD 2048
 SOLVENT DMSO
 DS 12
 NS 5854.801 Hz
 SRH 2.858769 Hz
 FIDRES 0.1749452 sec
 AQ 85.400 usec
 SFO1 500.260000 MHz
 DE 6.50 usec
 TE 297.7 K
 DO 0.0000300 sec
 D1 1.0000000 sec
 D13 0.0000000 sec
 D16 0.0002000 sec
 INO 0.0001080 sec
 CHANNEL f1
 NUC1 1H
 P0 9.35 usec
 P1 9.35 usec
 P11 0.00 dB
 P12 27.3765 MHz
 SFO1 500.2626495 MHz
 GRADIENT CHANNEL
 GPRM1 SINE.100 &
 P11 1000.00 usec
 P12 1000.00 usec
 NDO 1
 TD 128
 SFO1 500.2626495 MHz
 FIDRES 0.1749452 sec
 SW 11.704 ppm
 FMODE QF
 SI 512
 SF 500.2600000 MHz
 SSB SSB
 LB 0
 GB 0
 ST 1.0
 SI 512
 MC2 QF
 SF 500.2600000 MHz
 SSB SINE
 LB 0
 GB 0



Slika P8. COSY spektar liganda HL1

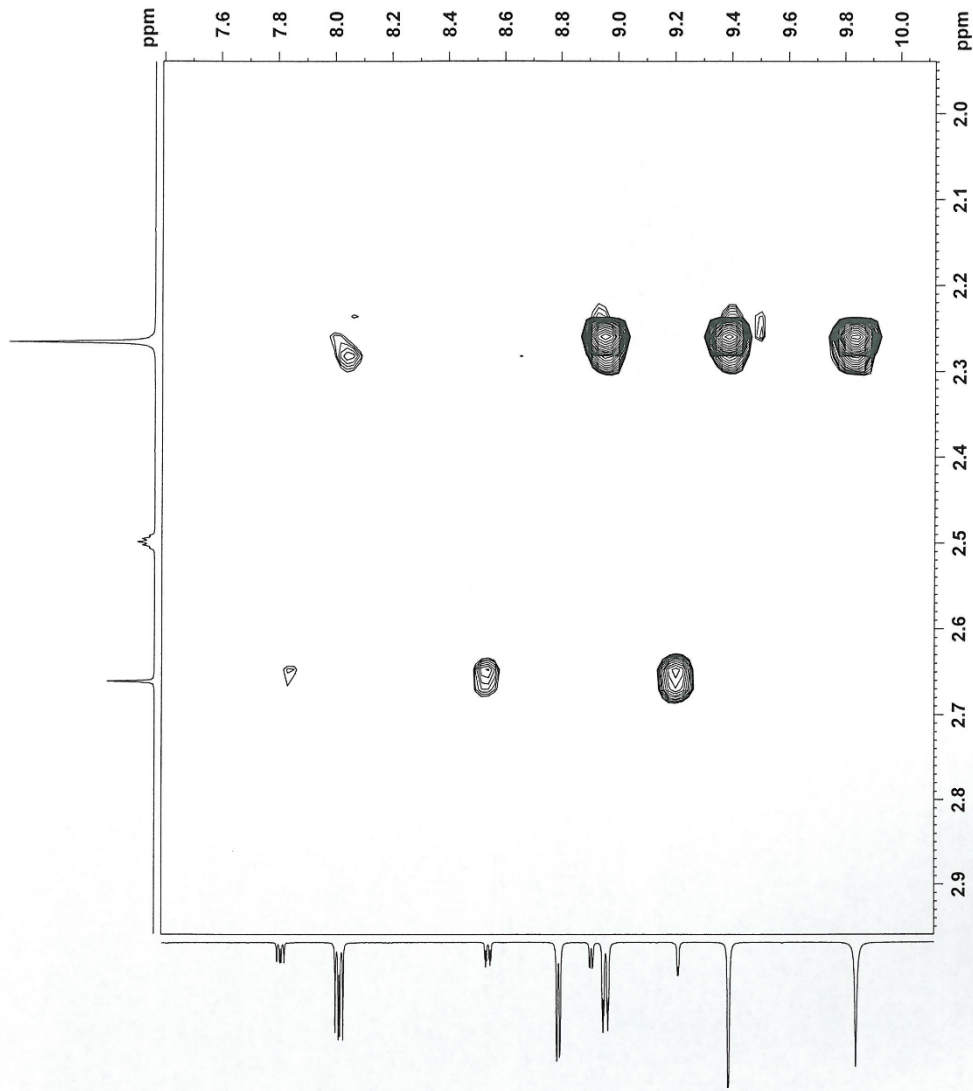
```

NAME          3RESK
PROCNO       0
Date         20111115
Time        12.27
PULPROG     zgpg30
PCPRG1      5 mm BBO
PCPRG2      noesygpph
TD          1024
SOLVENT      DMSO
DS          16
NS          16
SWH         5854.801 Hz
AQ         0.097496 sec
RG         400
WDW         EM
DE         6.50 usec
TE         298.0 K
D0         0.0007345 sec
D1         0.0001000 sec
D8         0.8000001 sec
D16        0.0002000 sec
IN0         0.00017080 sec

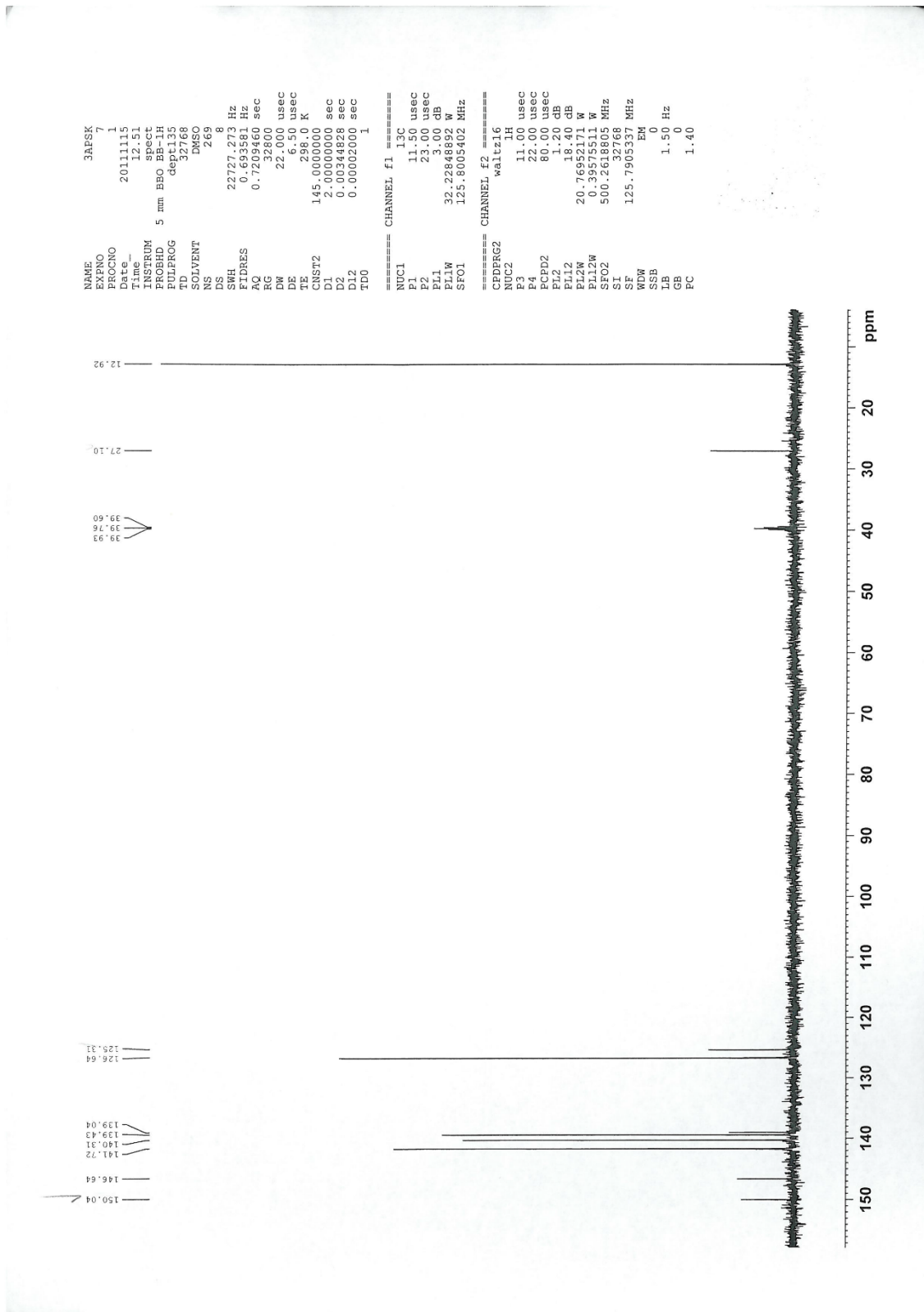
===== CHANNEL f1 =====
NUC1        1H
P1          9.35 usec
P2         18.70 usec
PL1         0.00 dB
PL2         0.00 dB
SFO1        500.2626495 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
GPM1        SINE.100
GPI1        4.00
GPI2        1000.00 usec
ND0         1
TD          128
SF          500.2626495 MHz
FIDRES     45.740610 Hz
SW         11.704 ppm
F0MODE     States-TPPI
SI         512
SFO2        500.2600000 MHz
KICK       CSINE
SSB        2
LB         0.00 Hz
GB         1.00
SI         512
MC2        States-TPPI
SF         500.2600048 MHz
ADW        CSINE
SSB        2
LB         0.00 Hz
GB         0.00

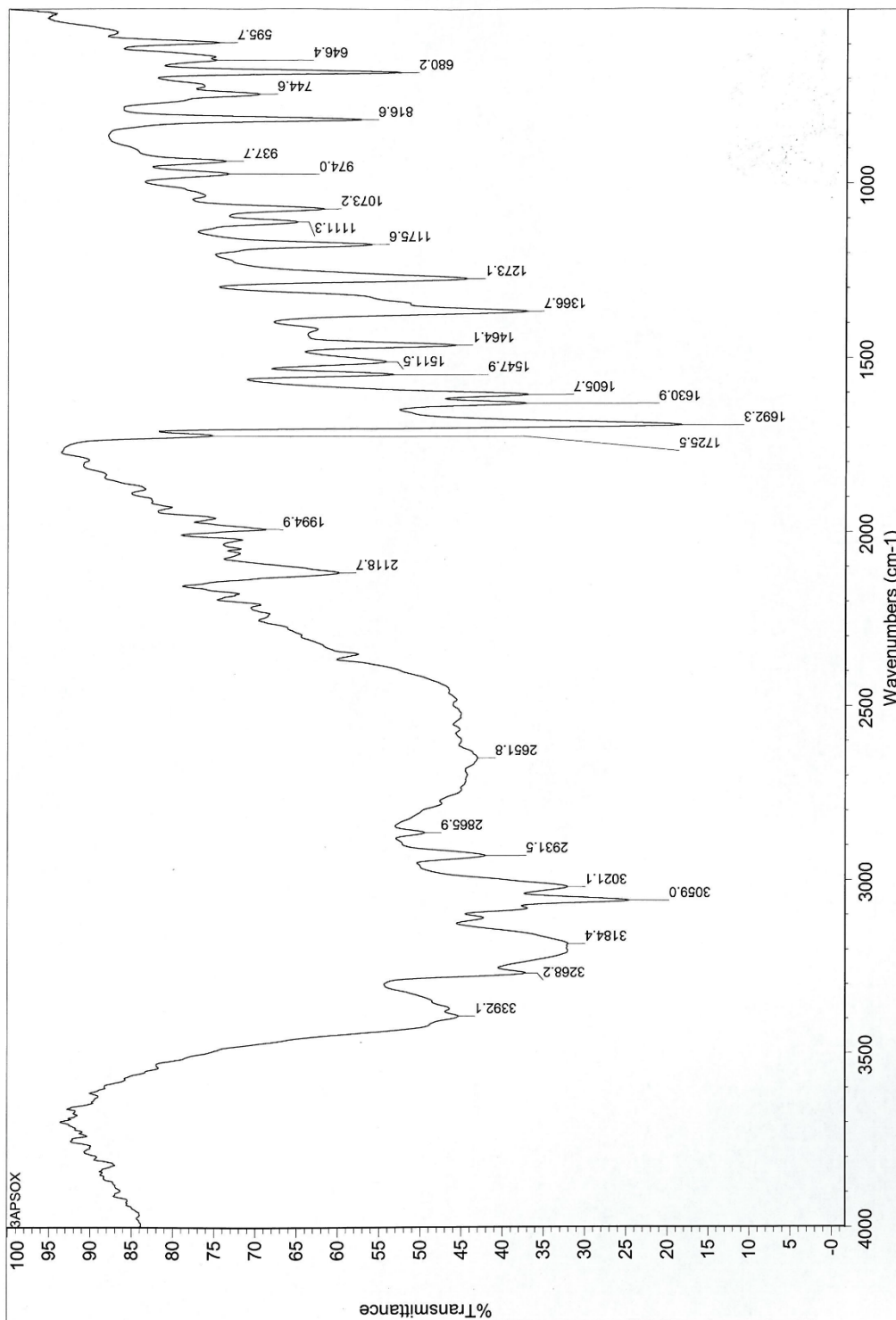
```



Slika P9. NOESY spektar liganda HL1

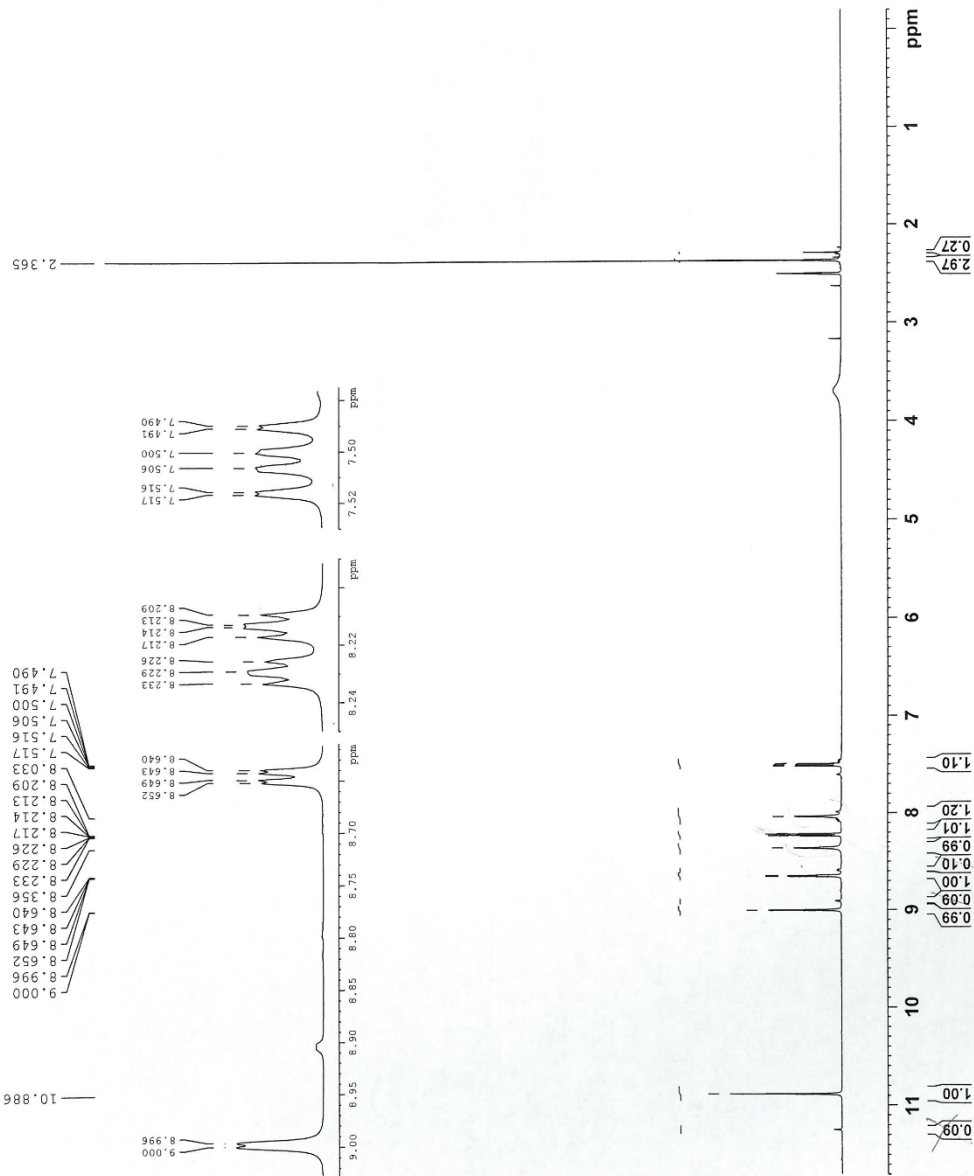


Slika P10. DEPT spektar liganda HL1



Slika P11. IC spektar liganda HL2

NAME 3AFSOX
EXPNO 1
PROCNO 2011101
Time 12.06
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm BBO BB-1H
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 1
SWH 6377.551 Hz
FIDRES 0.194627 Hz
AQ 2.5690613 sec
RG 128
DW 78.400 usec
DE 6.50 usec
DI 2.0000000 sec
TDO 1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 9.35 usec
PL1 0.00 dB
PL2 0.00 dB
PL12 27.37952500 dB
SFO1 500.2628451 MHz
SI 16384
SF 500.2600062 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



Slika P12. ¹H NMR spektar liganda HL2

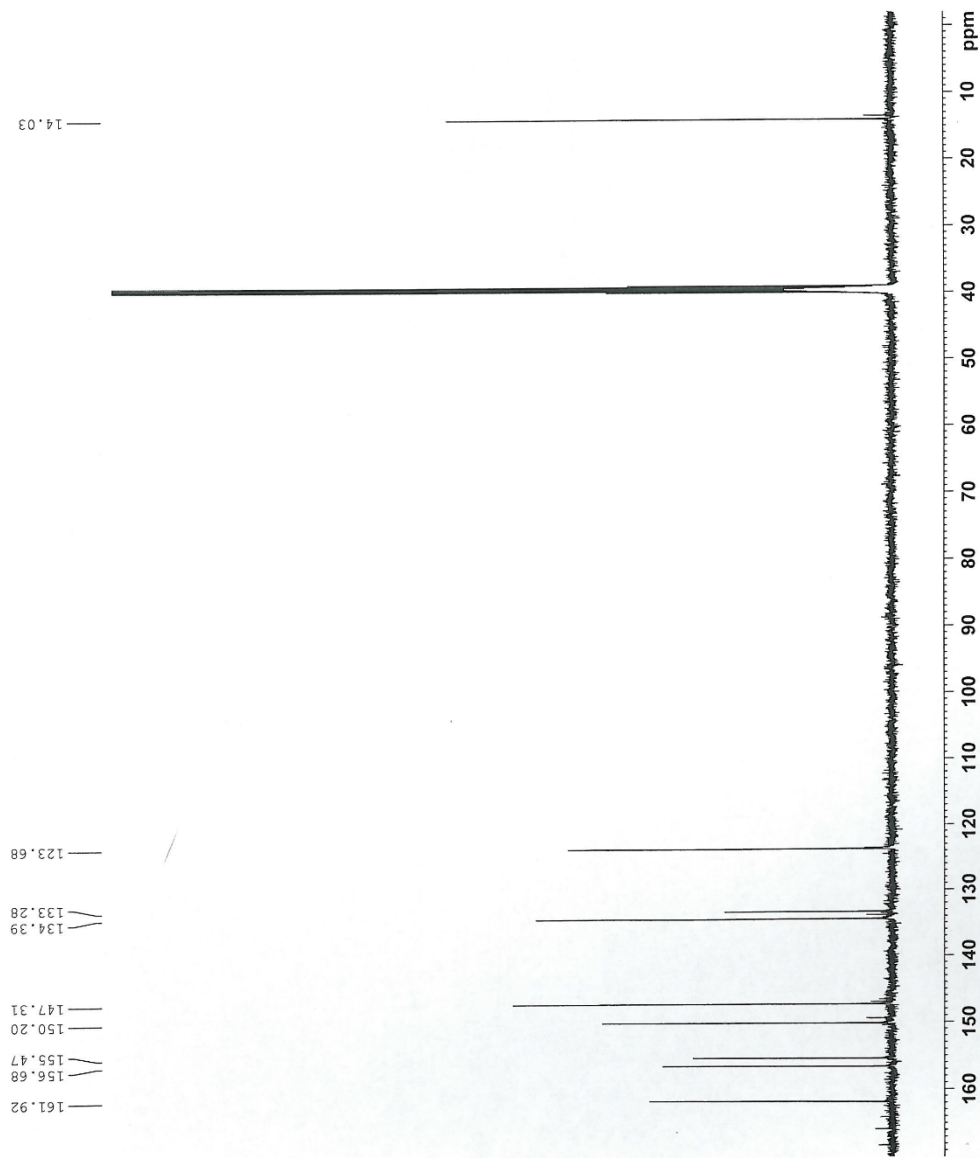

```

NAME          3APSOX
EXPNO         2
PROCNO        1
Date_         2011018
Time_         12.16
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm BBO BB-1H
PULPROG       zgpg30
SFO1          125.768
SFO2          500.2629450 MHz
SI            32768
SF            125.7905361 MHz
EM
WDW           EM
SSB           0
LB            1.50 Hz
GB
FC            1.40

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            11.50 usec
PL1           3.00 dB
PL1W         32.22848892 W
SFO1         125.8043140 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2       waltz16
NUC2          1H
P2            80.00 usec
PL2           1.20 dB
PL2W         18.40 dB
PL3           18.40 dB
PL3W         18.40 dB
PL12W        20.76952171 W
PL13W        0.39575511 W
PL14W        0.39575511 W
SFO2         500.2629450 MHz
SI            32768
SF            125.7905361 MHz
EM
WDW           EM
SSB           0
LB            1.50 Hz
GB
FC            1.40

```

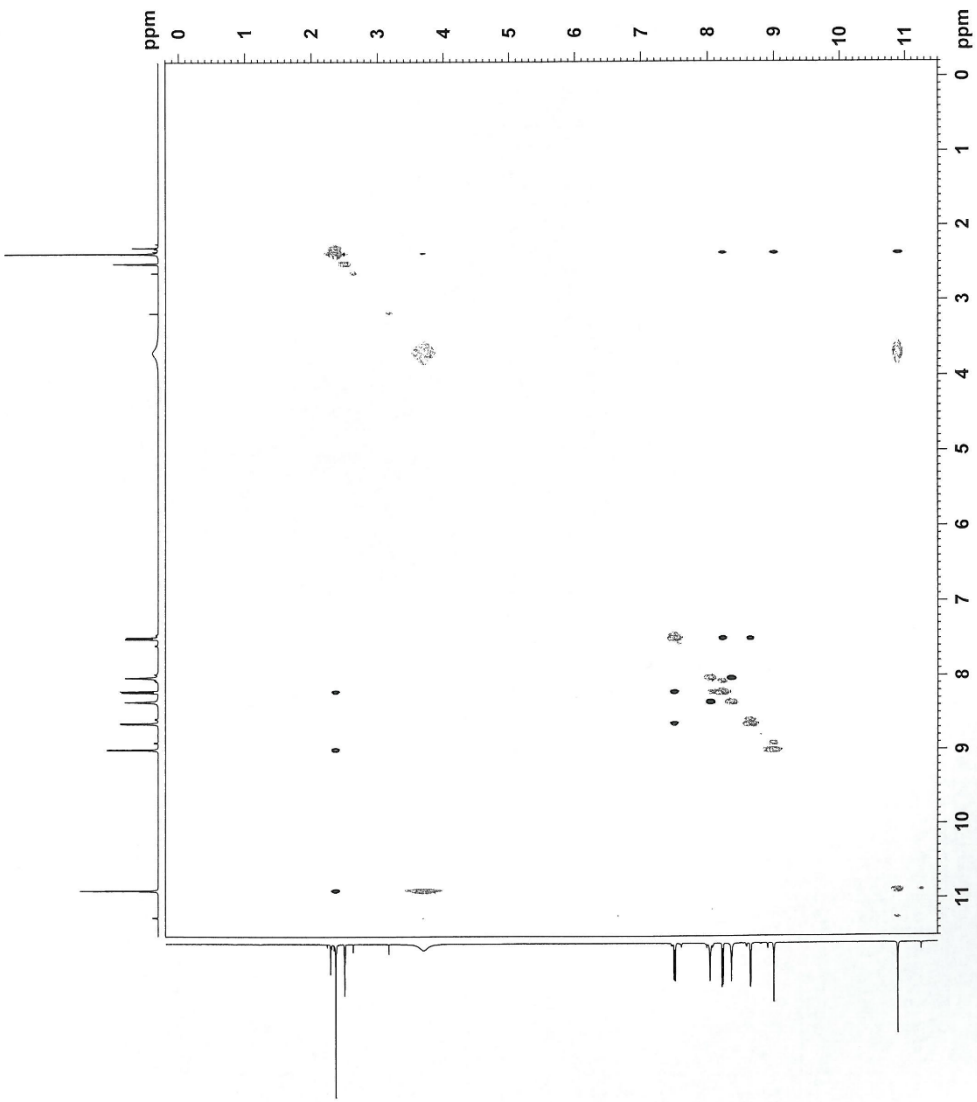


Slika P13. ¹³C NMR spektar liganda HL2

```

NAME          3AFCOX
EXPNO         5
PROCNO        1
Date_         20111018
Time         12.56
PROBHD        5 mm BBO BB-1H
PULPROG       noesypph
TD            1024
SOLVENT       DMSO
NS            16
DS            16
SWH           6377.551 Hz
FIDRES       0.228077 Hz
AQ           0.0803316 sec
RG           64
AQ           78.40 usec
DE           6.50 usec
TE           298.0 K
D0           0.00006650 sec
D1           2.00000000 sec
D8           1.00000000 sec
INO           0.00015680 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1           9.35 usec
PL1          0 dB
PC1          0.00 usec
SFO1         500.2629150 MHz
TD           128
SF01         500.2629 MHz
FIDRES       0.228077 Hz
SW           49.32748 Ppm
FMODE        States-TPPI
SI           512
SFO2         500.2599996 MHz
AQ           0.00 usec
PC2          0.00 usec
SFO3         0.00 Hz
GB           0
FC           1.00
SI           512
SFO4         500.2599996 MHz
WDW          COSINE
SSB          2
LB           0.00 Hz
GB           0

```



Slika P14. NOESY spektar liganda HL2

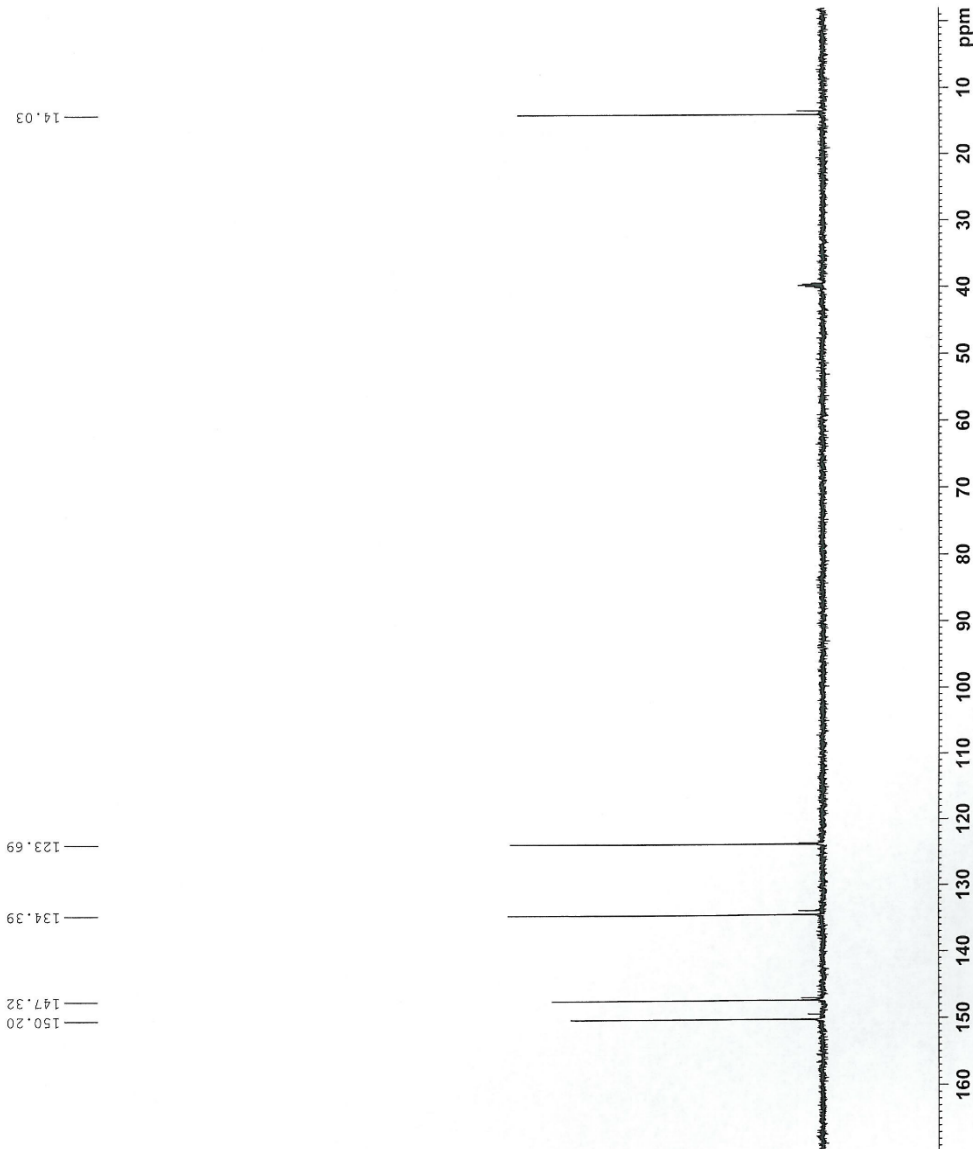
```

NAME          3AFSOX
EXPNO         1
PROCNO        1
Date_         20111018
Time_         12.34
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm BBO BB-1H
PULPROG       dept135
TD            32768
SOLVENT       DMSO
NS            261
DS            2
SWH           23600.50 Hz
FIDRES       0.725608 Hz
AQ           0.6681780 sec
RG           32800
DW           21.000 usec
DE           6.50 usec
TE           298.0 K
CNST2        145.0000000
D1           2.0000000 sec
D2           0.0034828 sec
D12          0.0000200 sec
TD0          1

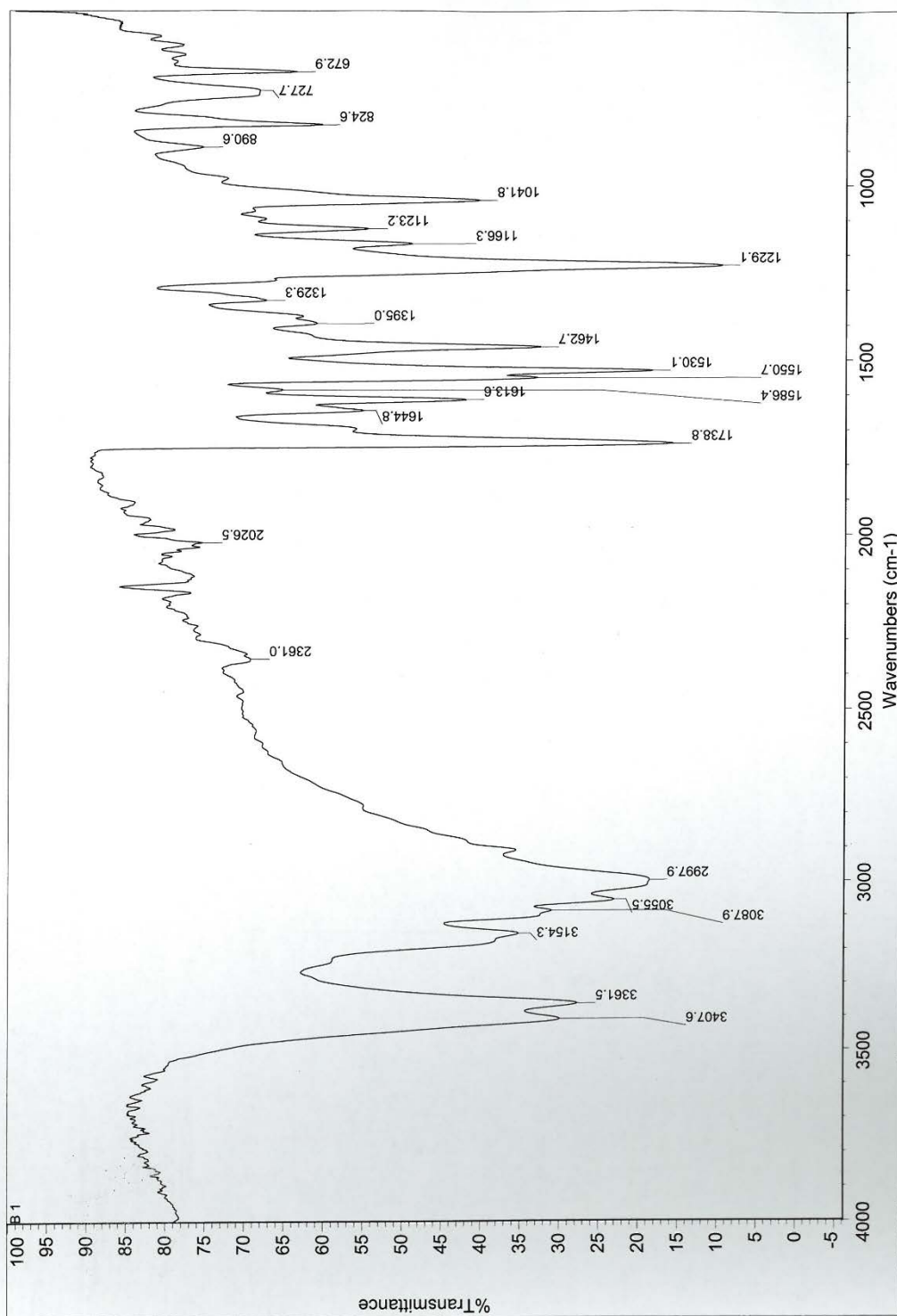
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1           11.50 usec
P2           23.00 usec
PL1          3.00 dB
PL1W         32.22848892 W
SF01         125.8011692 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2       waltz16
NUC2          1H
P3           11.00 usec
P4           22.00 usec
PCPD2        80.00 usec
PL2          18.40 dB
PL2W         20.76952171 W
PL12W        0.39575511 W
SF02         500.2629450 MHz
SI           32768
SF           125.7805358 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           1.50 Hz
GB           0
PC           1.40

```



Slika P15. DEPT spektrar liganda HL2



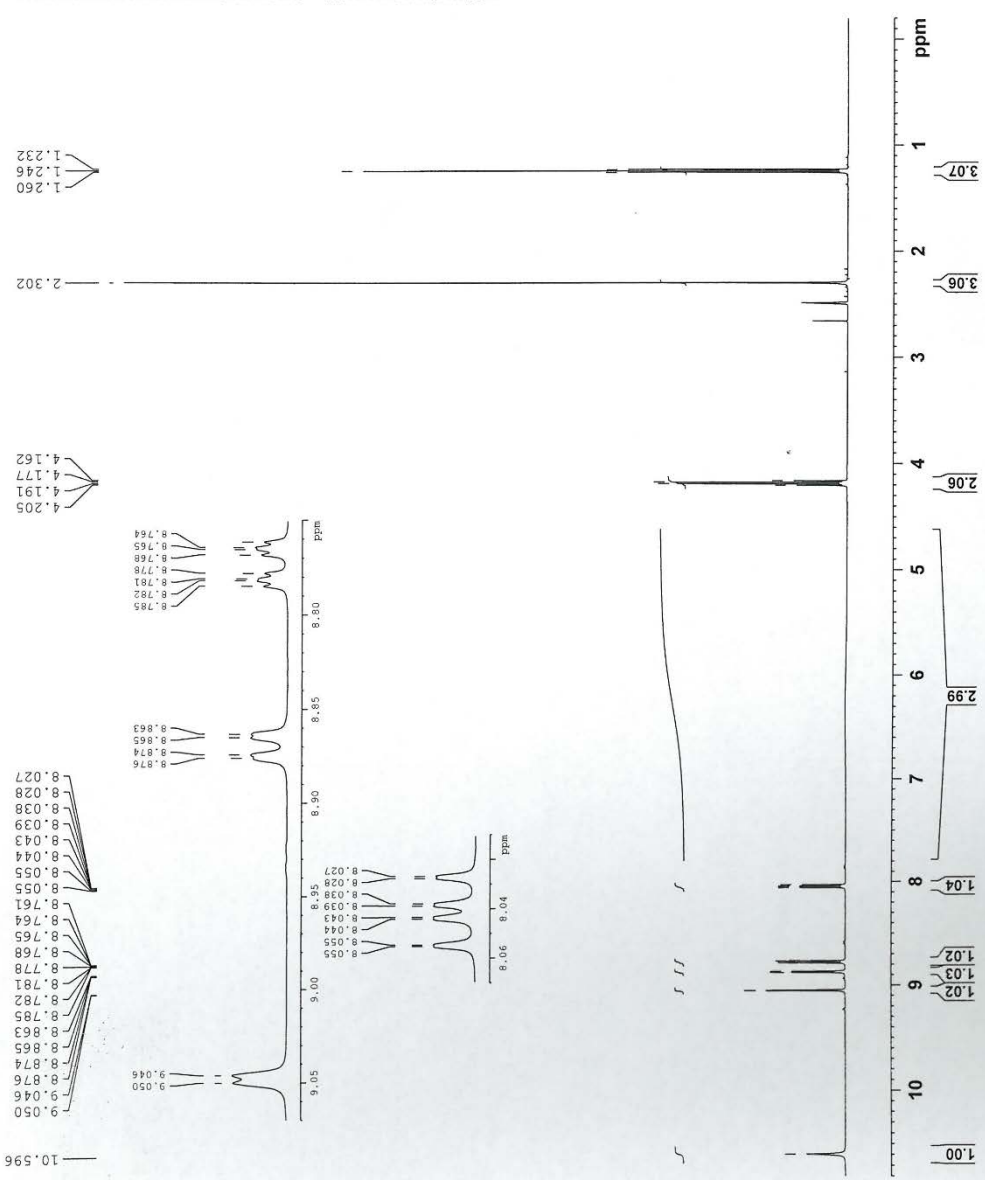
Slika P16. IC spektar liganda HL3

```

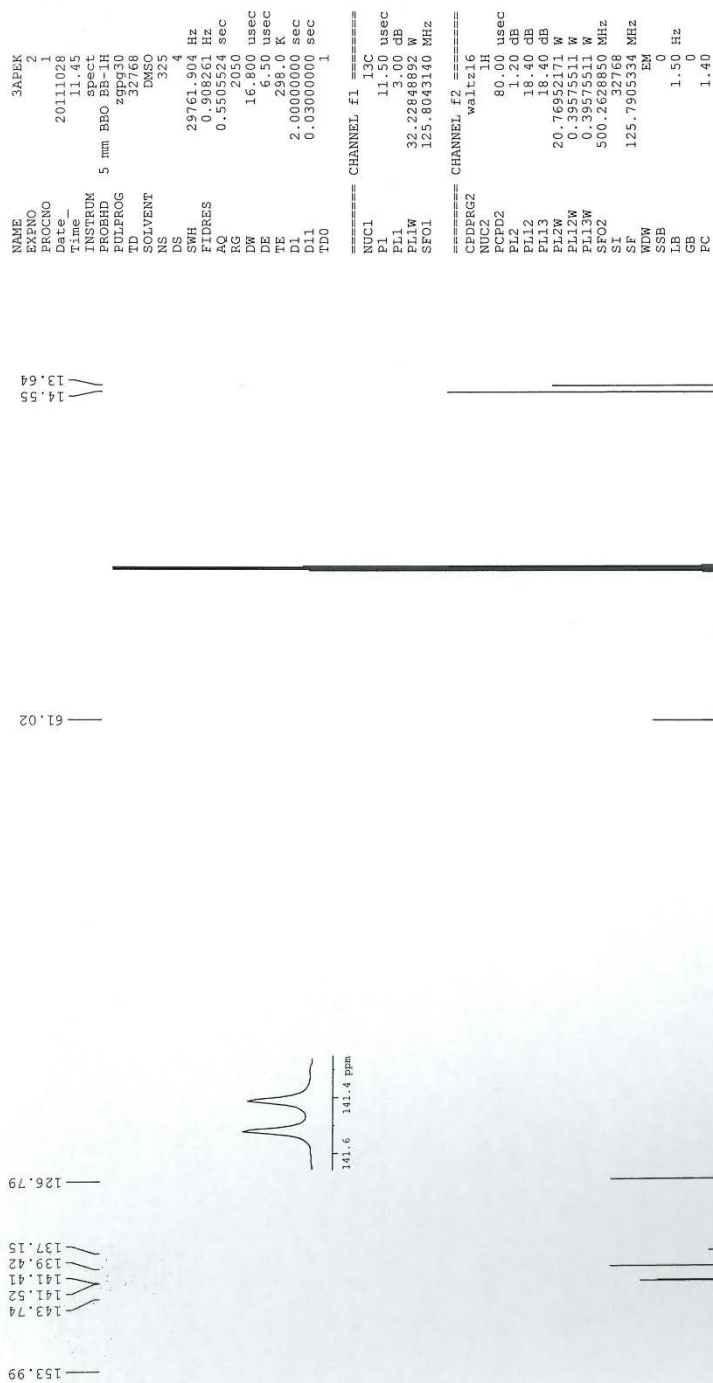
NAME          3APEK
EXPNO         1
PROCNO        1
Date_         2011103
Time          11:36
File_         11036
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm BBO BB-1H
PULPROG       zg30
TD            32768
SOLVENT       DMSO
NS            4
DS            4
SWH           6250.000 Hz
FIDRES        0.190735 Hz
AQ            2.6214900 sec
RG            57
DW            80.000 usec
DE            6.50 usec
TE            296.0 K
D1            2.0000000 sec
TD0           1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            9.35 usec
PL1           0.00 dB
PL2           0.00 dB
PL3           0.00 dB
PL4           0.00 dB
PL5           0.00 dB
PL6           0.00 dB
PL7           0.00 dB
PL8           0.00 dB
PL9           0.00 dB
PL10          0.00 dB
PL11          0.00 dB
PL12          0.00 dB
PL13          0.00 dB
PL14          0.00 dB
PL15          0.00 dB
PL16          0.00 dB
PL17          0.00 dB
PL18          0.00 dB
PL19          0.00 dB
PL20          0.00 dB
PL21          0.00 dB
PL22          0.00 dB
PL23          0.00 dB
PL24          0.00 dB
PL25          0.00 dB
PL26          0.00 dB
PL27          0.00 dB
PL28          0.00 dB
PL29          0.00 dB
PL30          0.00 dB
PL31          0.00 dB
PL32          0.00 dB
PL33          0.00 dB
PL34          0.00 dB
PL35          0.00 dB
PL36          0.00 dB
PL37          0.00 dB
PL38          0.00 dB
PL39          0.00 dB
PL40          0.00 dB
PL41          0.00 dB
PL42          0.00 dB
PL43          0.00 dB
PL44          0.00 dB
PL45          0.00 dB
PL46          0.00 dB
PL47          0.00 dB
PL48          0.00 dB
PL49          0.00 dB
PL50          0.00 dB
PL51          0.00 dB
PL52          0.00 dB
PL53          0.00 dB
PL54          0.00 dB
PL55          0.00 dB
PL56          0.00 dB
PL57          0.00 dB
PL58          0.00 dB
PL59          0.00 dB
PL60          0.00 dB
PL61          0.00 dB
PL62          0.00 dB
PL63          0.00 dB
PL64          0.00 dB
PL65          0.00 dB
PL66          0.00 dB
PL67          0.00 dB
PL68          0.00 dB
PL69          0.00 dB
PL70          0.00 dB
PL71          0.00 dB
PL72          0.00 dB
PL73          0.00 dB
PL74          0.00 dB
PL75          0.00 dB
PL76          0.00 dB
PL77          0.00 dB
PL78          0.00 dB
PL79          0.00 dB
PL80          0.00 dB
PL81          0.00 dB
PL82          0.00 dB
PL83          0.00 dB
PL84          0.00 dB
PL85          0.00 dB
PL86          0.00 dB
PL87          0.00 dB
PL88          0.00 dB
PL89          0.00 dB
PL90          0.00 dB
PL91          0.00 dB
PL92          0.00 dB
PL93          0.00 dB
PL94          0.00 dB
PL95          0.00 dB
PL96          0.00 dB
PL97          0.00 dB
PL98          0.00 dB
PL99          0.00 dB
PL100         0.00 dB
SFO1          500.2600000 MHz
SF            500.2600000 MHz
SF2           500.2600000 MHz
SF3           500.2600000 MHz
SF4           500.2600000 MHz
SF5           500.2600000 MHz
SF6           500.2600000 MHz
SF7           500.2600000 MHz
SF8           500.2600000 MHz
SF9           500.2600000 MHz
SF10          500.2600000 MHz
SF11          500.2600000 MHz
SF12          500.2600000 MHz
SF13          500.2600000 MHz
SF14          500.2600000 MHz
SF15          500.2600000 MHz
SF16          500.2600000 MHz
SF17          500.2600000 MHz
SF18          500.2600000 MHz
SF19          500.2600000 MHz
SF20          500.2600000 MHz
SF21          500.2600000 MHz
SF22          500.2600000 MHz
SF23          500.2600000 MHz
SF24          500.2600000 MHz
SF25          500.2600000 MHz
SF26          500.2600000 MHz
SF27          500.2600000 MHz
SF28          500.2600000 MHz
SF29          500.2600000 MHz
SF30          500.2600000 MHz
SF31          500.2600000 MHz
SF32          500.2600000 MHz
SF33          500.2600000 MHz
SF34          500.2600000 MHz
SF35          500.2600000 MHz
SF36          500.2600000 MHz
SF37          500.2600000 MHz
SF38          500.2600000 MHz
SF39          500.2600000 MHz
SF40          500.2600000 MHz
SF41          500.2600000 MHz
SF42          500.2600000 MHz
SF43          500.2600000 MHz
SF44          500.2600000 MHz
SF45          500.2600000 MHz
SF46          500.2600000 MHz
SF47          500.2600000 MHz
SF48          500.2600000 MHz
SF49          500.2600000 MHz
SF50          500.2600000 MHz
SF51          500.2600000 MHz
SF52          500.2600000 MHz
SF53          500.2600000 MHz
SF54          500.2600000 MHz
SF55          500.2600000 MHz
SF56          500.2600000 MHz
SF57          500.2600000 MHz
SF58          500.2600000 MHz
SF59          500.2600000 MHz
SF60          500.2600000 MHz
SF61          500.2600000 MHz
SF62          500.2600000 MHz
SF63          500.2600000 MHz
SF64          500.2600000 MHz
SF65          500.2600000 MHz
SF66          500.2600000 MHz
SF67          500.2600000 MHz
SF68          500.2600000 MHz
SF69          500.2600000 MHz
SF70          500.2600000 MHz
SF71          500.2600000 MHz
SF72          500.2600000 MHz
SF73          500.2600000 MHz
SF74          500.2600000 MHz
SF75          500.2600000 MHz
SF76          500.2600000 MHz
SF77          500.2600000 MHz
SF78          500.2600000 MHz
SF79          500.2600000 MHz
SF80          500.2600000 MHz
SF81          500.2600000 MHz
SF82          500.2600000 MHz
SF83          500.2600000 MHz
SF84          500.2600000 MHz
SF85          500.2600000 MHz
SF86          500.2600000 MHz
SF87          500.2600000 MHz
SF88          500.2600000 MHz
SF89          500.2600000 MHz
SF90          500.2600000 MHz
SF91          500.2600000 MHz
SF92          500.2600000 MHz
SF93          500.2600000 MHz
SF94          500.2600000 MHz
SF95          500.2600000 MHz
SF96          500.2600000 MHz
SF97          500.2600000 MHz
SF98          500.2600000 MHz
SF99          500.2600000 MHz
SF100         500.2600000 MHz
EM            0
SSB           0
GB            0
LB            0
PC            1.00

```

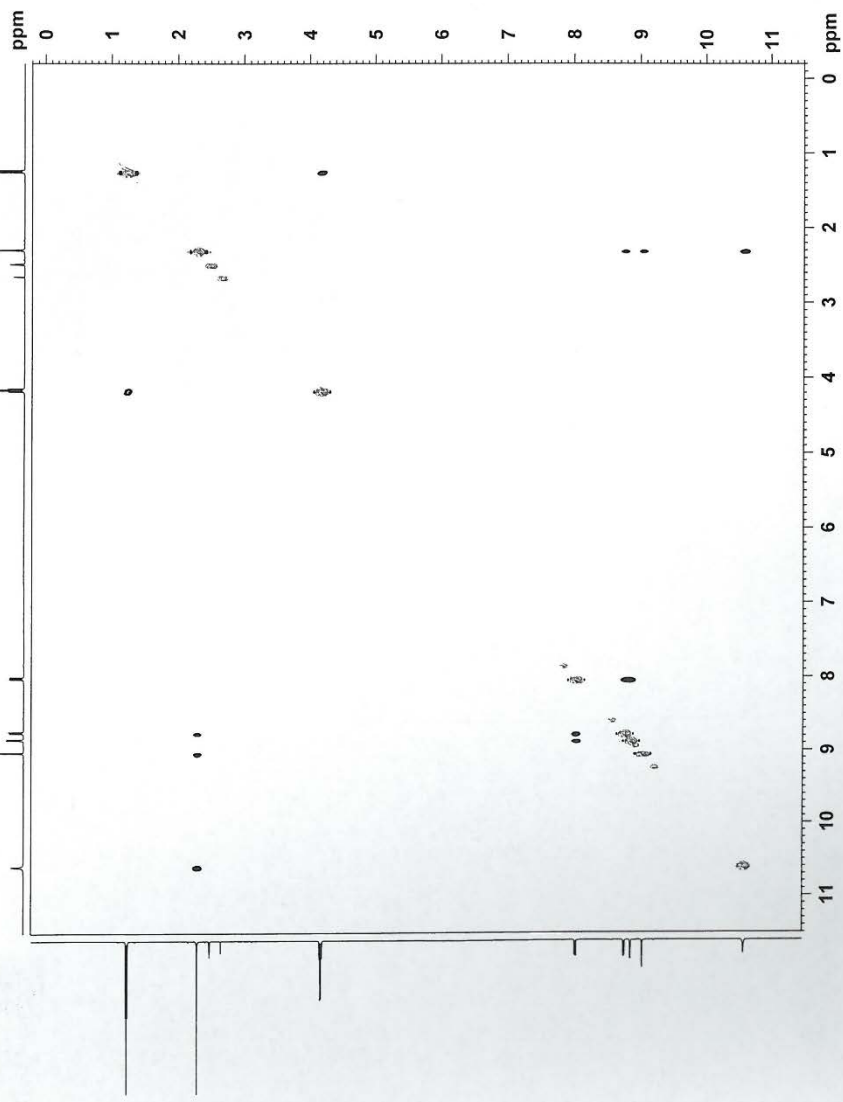


Slika P17. ¹H NMR spektar liganda HL3

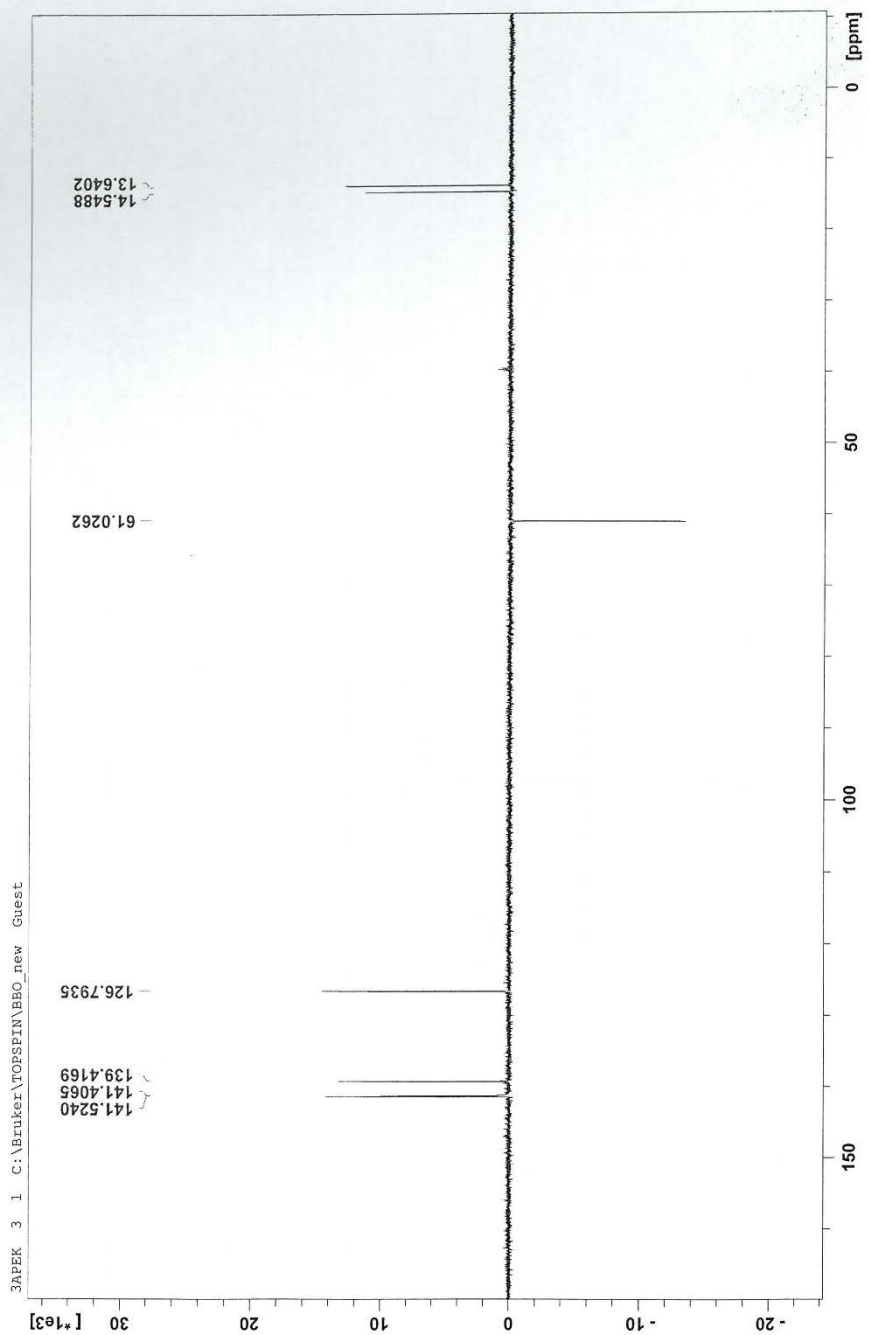


Slika P18. ¹³C NMR spektar liganda HL3

NAME 3APEK
 PROCNO 1
 Date 20111028
 Time 12.10
 INSTRUM Spect
 PULPROG zgpg30
 TD 1024
 SOLVENT DMSO
 NS 8
 DS 1
 SWH 6250.000 Hz
 FIDRES 6.103516 Hz
 AQ 0.0819700 sec
 RG 50.8
 DW 80.000 usec
 DE 1.000 usec
 TE 29.0 K
 D0 0.00006910 sec
 D1 2.00000000 sec
 D8 1.00000000 sec
 INO 0.00016000 sec
 ===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 9.35 usec
 PL1 0.00 dB
 FWH 27.3796 MHz
 SFO1 500.259986 MHz
 TD 128
 SFO1 500.2629 MHz
 FIDRES 48.828003 Hz
 PC 1.00
 FMODE States-TPI
 SI 512
 SF 500.259986 MHz
 WDM QSIINE
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00
 SI 512
 States-TPI
 MC2 500.2629 MHz
 RDM QSIINE
 SSB 2
 LB 0.00 Hz
 GB 0

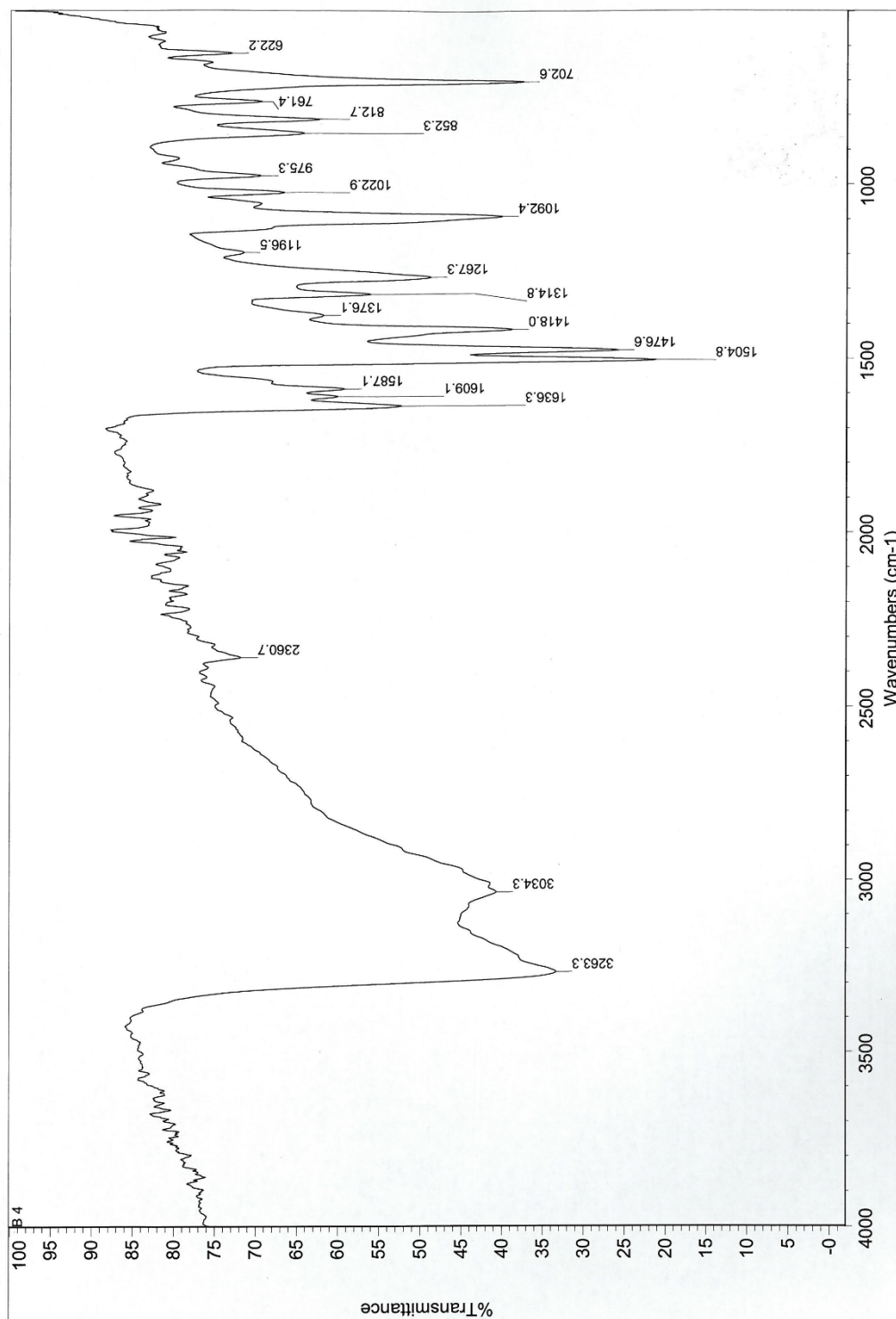


Slika P19. NOESY spektar liganda HL3



Slika P20. DEPT spektar liganda HL3

3APTSK

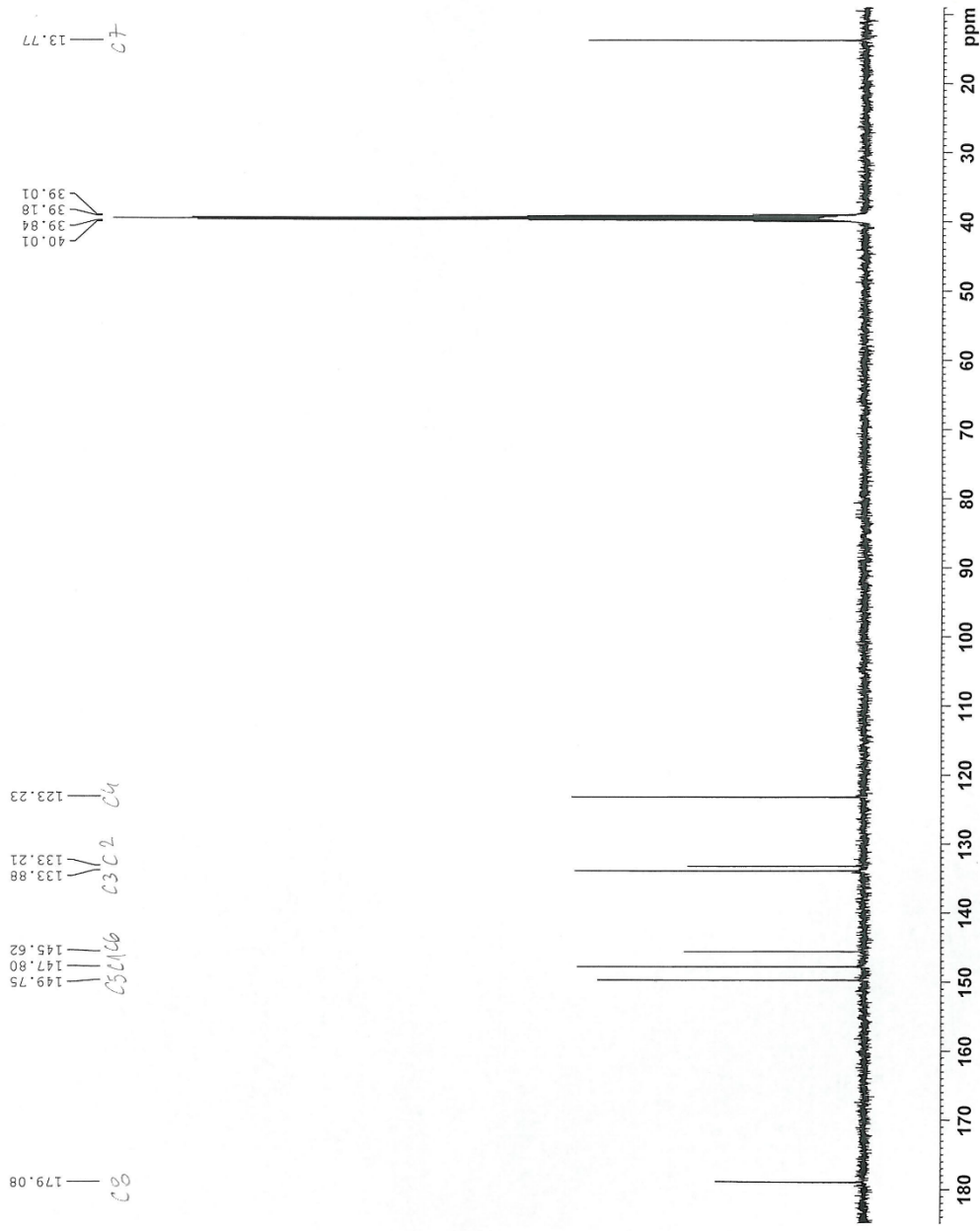


Slika P21. IC spektar liganda HL4

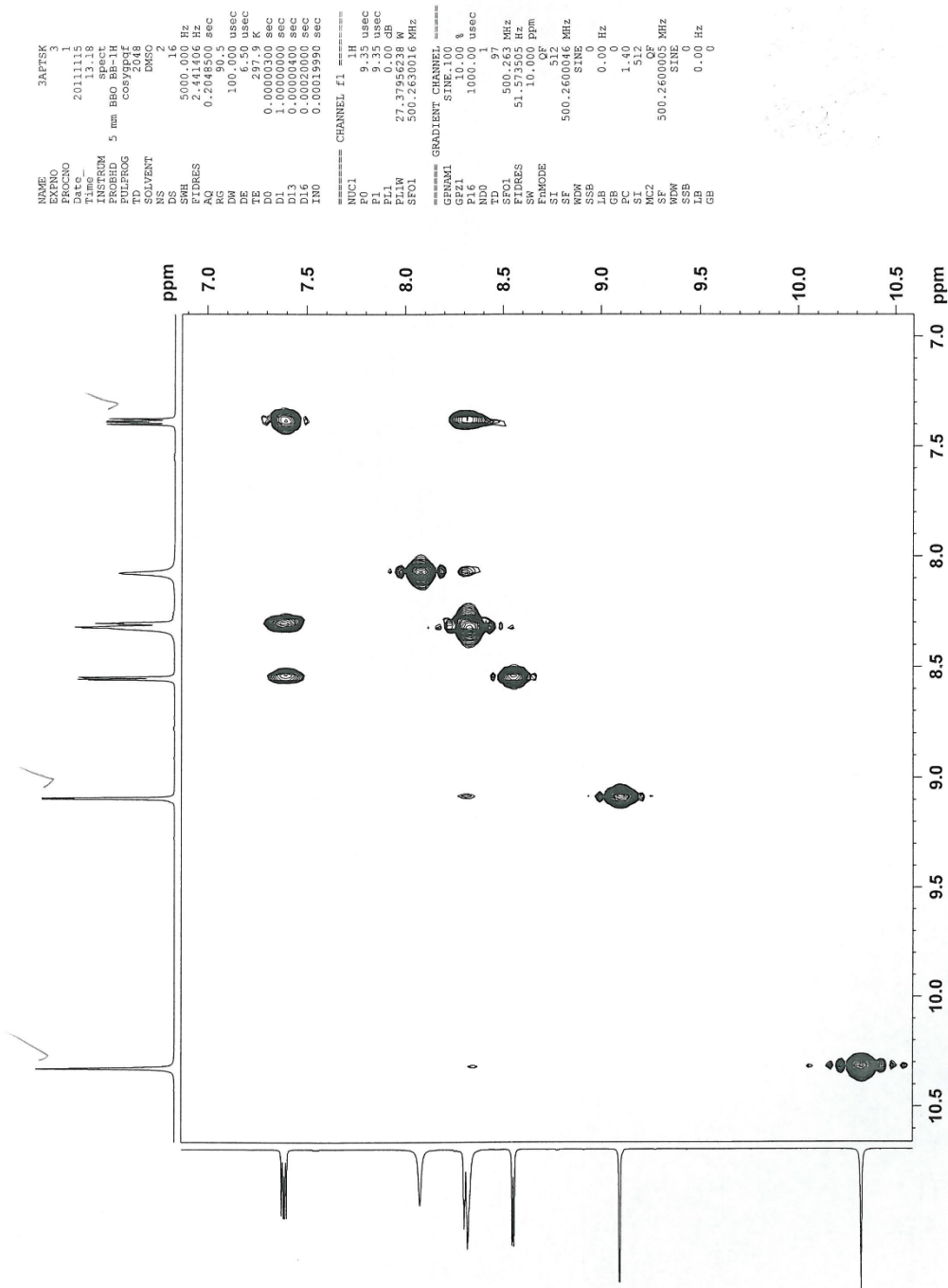

```

NAME          3PTPSK
EXRNO        2
PROCNO       201111
Time         13.12
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm BBO BB-LH
TD          32768
SOLVENT      DMSO
NS           49
SWH          29761.906 Hz
FIDRES       0.908261 Hz
AQ           0.550524 sec
RG           327.68
DM           16.800 usec
DE           6.50 usec
TE           298.0 K
D1           2.000000 sec
D11          0.0300000 sec
TD0          1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1         13C
P1           11.50 usec
PL1          3.00 dB
SFO1         125.8033140 MHz
===== CHANNEL f2 =====
NUC2         waitz 16
P2           80.00 usec
PL2          1.20 dB
SFO2         500.136297688 MHz
=====
PCPD2       80.00 usec
PL2         1.20 dB
PL13        18.40 dB
PL14        18.40 dB
PL2M        20.76952171 W
PL2W        0.38975511 W
SFO2M       500.136297688 MHz
SI          125.7905366 MHz
SSB         0
GB          0
PC          1.40

```



Slika P23. ¹³C NMR spektar liganda HL4

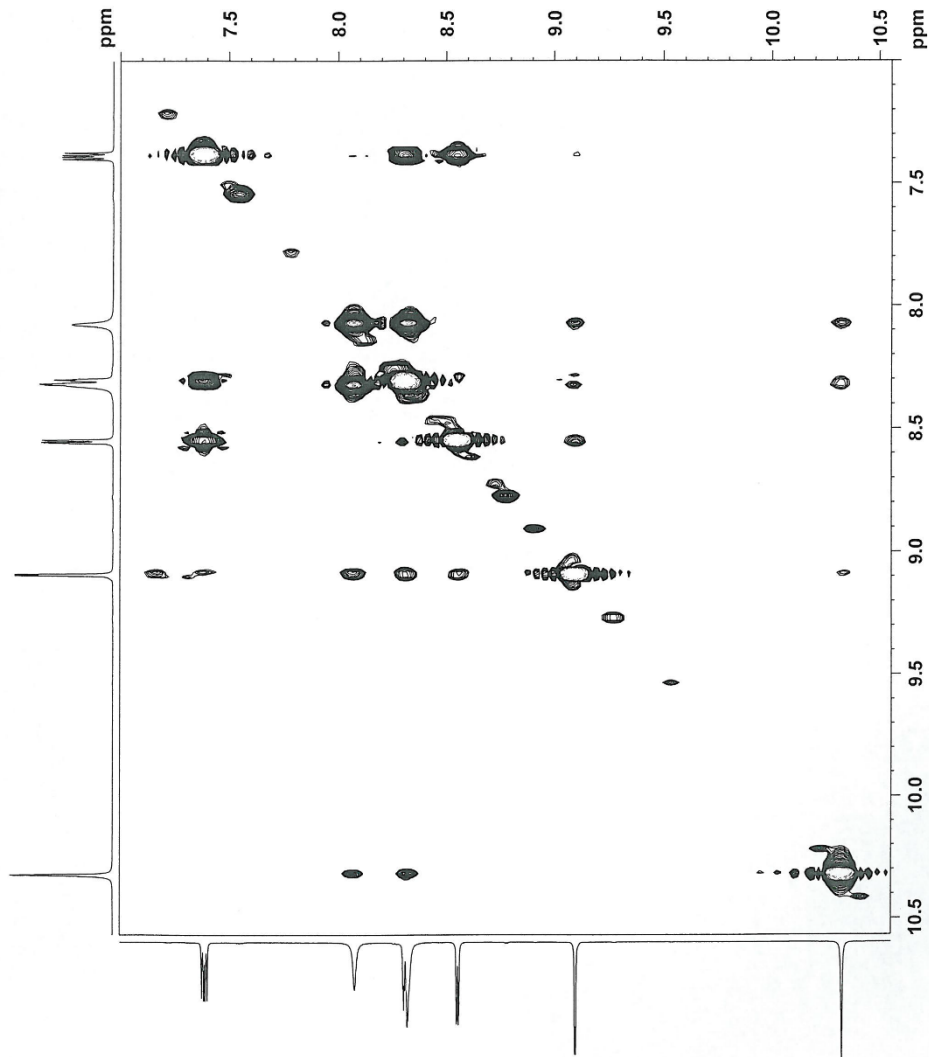


Slika P24. COSY spektar liganda HL4

NAME: 3APT5K
 PROCNO: 6
 Date: 20111115
 Time: 13.23
 INSTRUM: spect
 PULPROG: zgpg30
 F2: 500.131 MHz
 F1: 500.131 MHz
 TD: 1024
 SOLVENT: DMSO
 NS: 12
 DS: 4
 SWH: 5000.000 Hz
 FIDRES: 4.882813 Hz
 AQ: 0.1024500 sec
 SFO1: 500.131 MHz
 DQ: 100.000 usec
 DE: 6.50 usec
 TE: 298.0 K
 DO: 0.0008804 sec
 D1: 0.0000000 sec
 D8: 0.8000000 sec
 DL6: 0.0002000 sec
 IN0: 0.0001990 sec

CHANNEL f1: ¹H
 NUC1: ¹H
 P1: 9.35 usec
 P2: 18.70 usec
 PL1: 0.00 dB
 PL2: 0.00 dB
 SFO1: 500.2630016 MHz

GRADIENT CHANNEL: ³¹P
 GENP1: SINE.100
 P1: 1000.00 usec
 NDO: 1
 SFO1: 500.128 MHz
 FIDRES: 39.037642 Hz
 SW: 10.000 ppm
 F1: States-TPPI
 S1: 512
 SSB: 500.2600016 MHz
 CSINE: 2
 LB: 0.00 Hz
 GB: 1.00
 SI: 512
 MC2: States-TPPI
 SF: 500.2600048 MHz
 MDW: CSINE
 LB: 0.00 Hz
 GB: 0



Slika P25. NOESY spektar liganda HL4

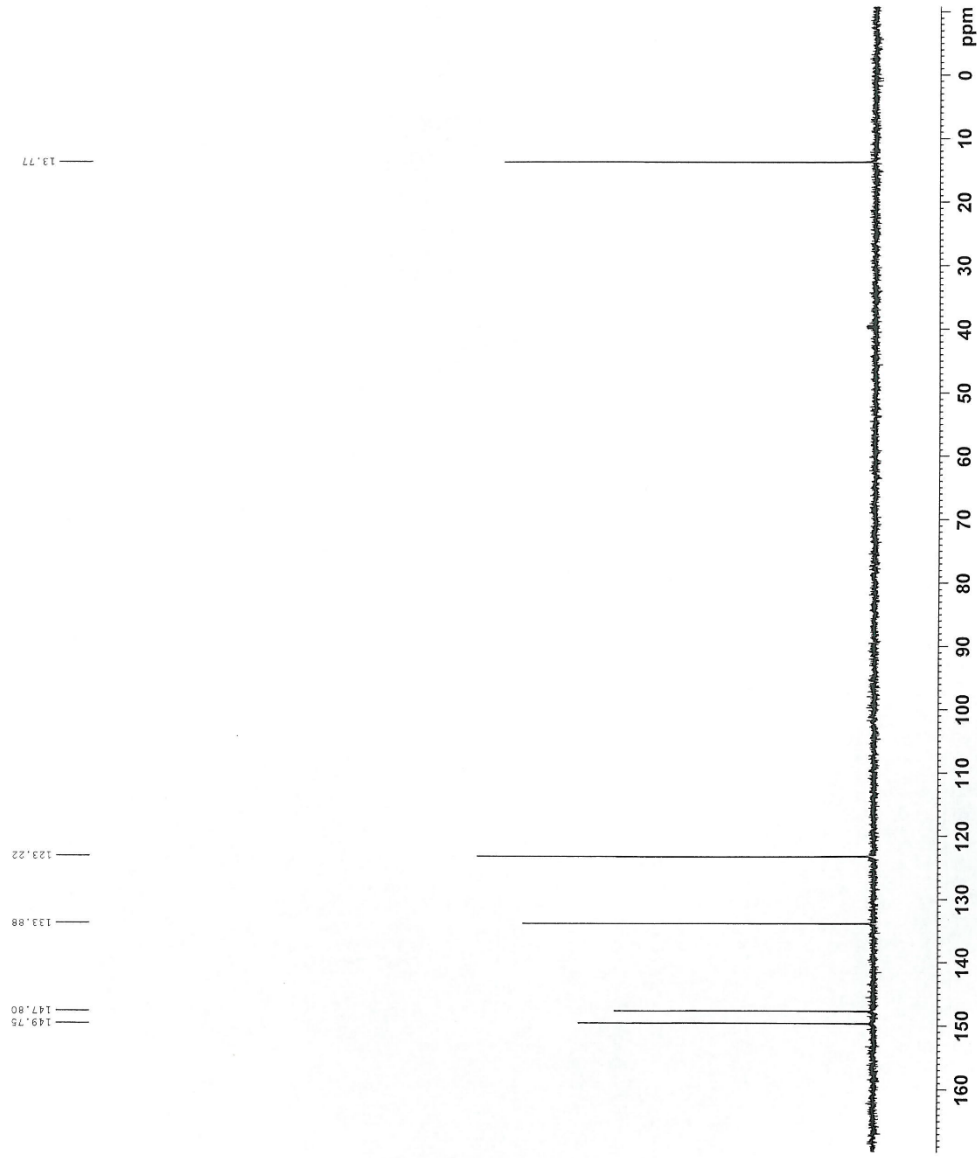
```

NAME          3AFTSK
EXPNO         1
PROCNO        1
Date_         20111115
Time_         13.17
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm BBO BB-1H
PULPROG       dept135
TD            32768
SOLVENT       DMSO
NS            88
DS            4
SWH           22727.273 Hz
FIDRES        0.603581 Hz
AQ            0.7209460 sec
RG            32800
DW            22.000 usec
DE            6.50 usec
TE            298.0 K
CNST2         145.0000000
D1            2.0000000 sec
D2            0.00344828 sec
D12           0.00002000 sec
TDO           1

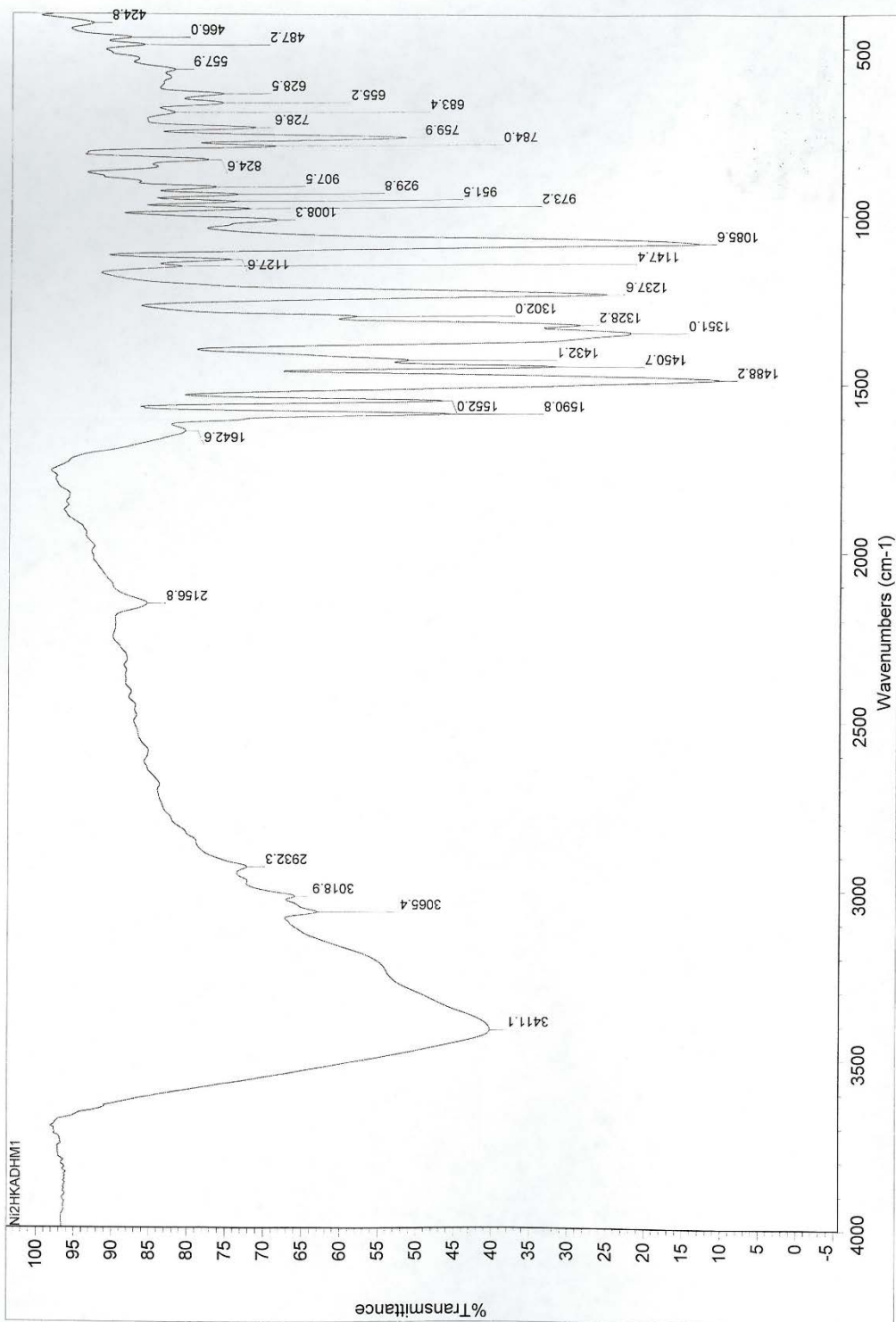
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            11.50 usec
P2            23.00 usec
PL1           3.00 dB
PL1W          32.22848892 W
SF01          125.8005402 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2       waltz16
NUC2          1H
P3            11.00 usec
P4            22.00 usec
PCPD2         81.20 dB
PL2           1.20 dB
PL12          18.40 dB
PL2W          20.76952171 W
PL12W         0.39575511 W
SF02          500.2618805 MHz
SI            32768
SF            125.7905369 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            1.50 Hz
GB            0
PC            1.40

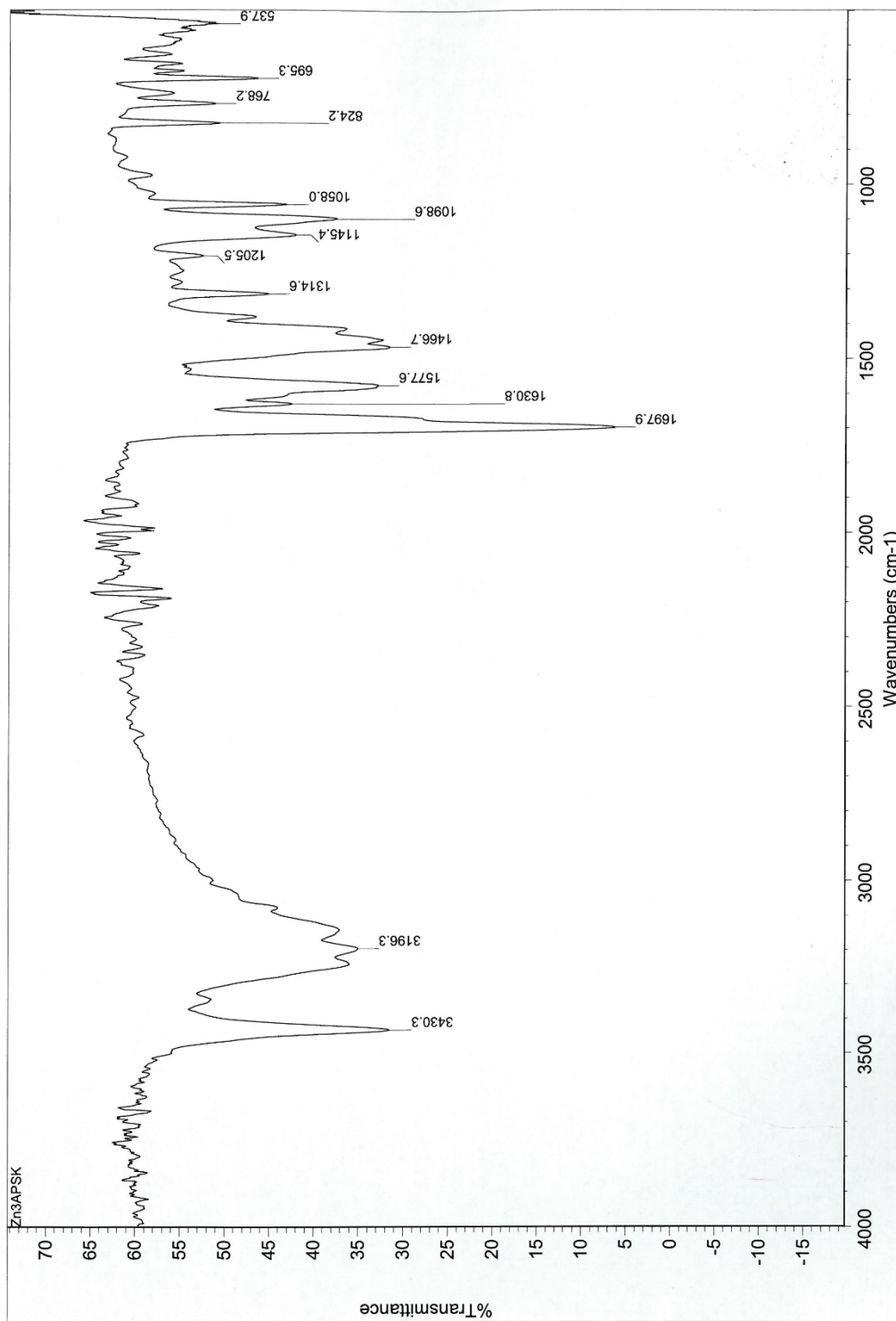
```



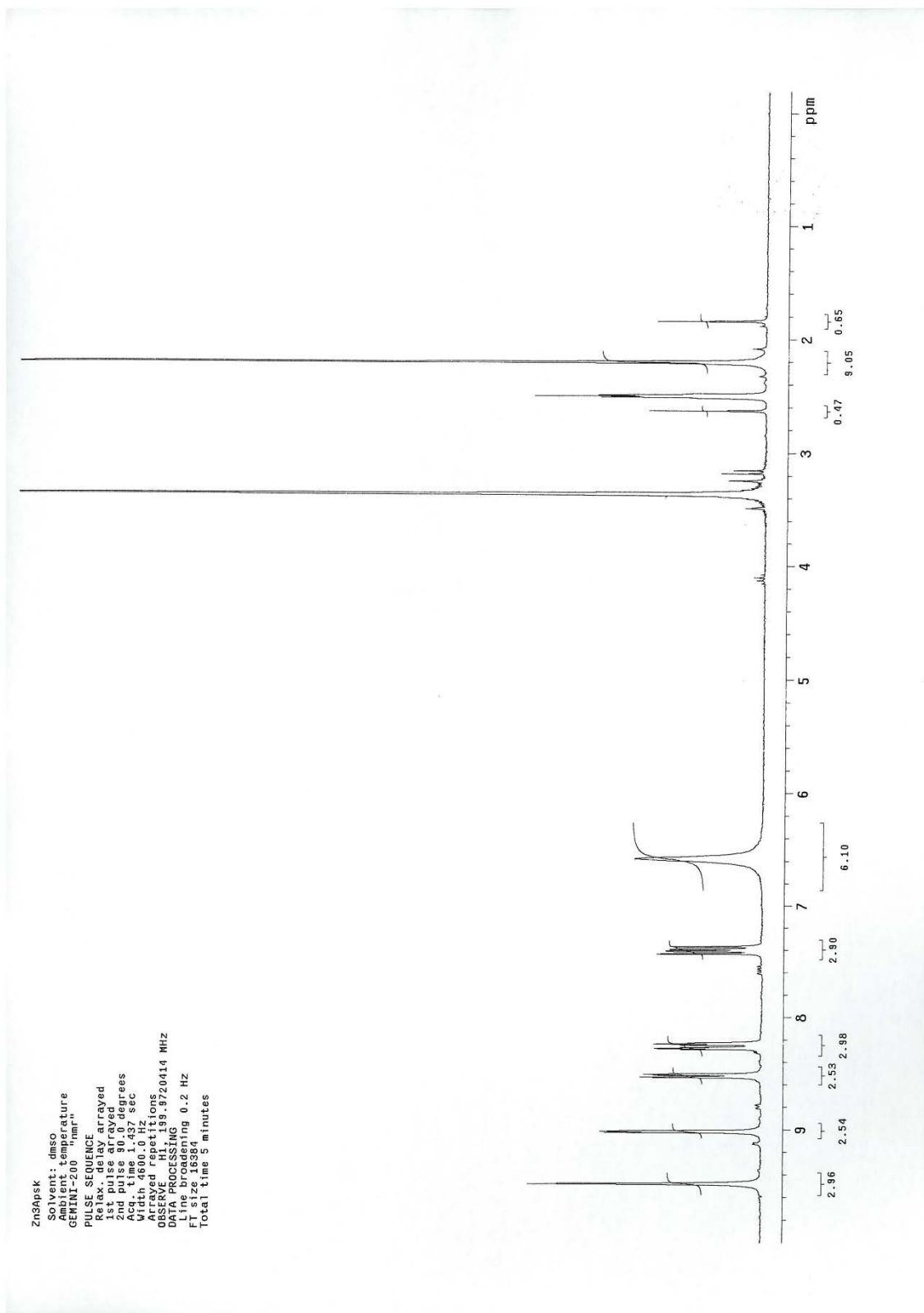
Slika P26. DEPT spektar liganda HL4



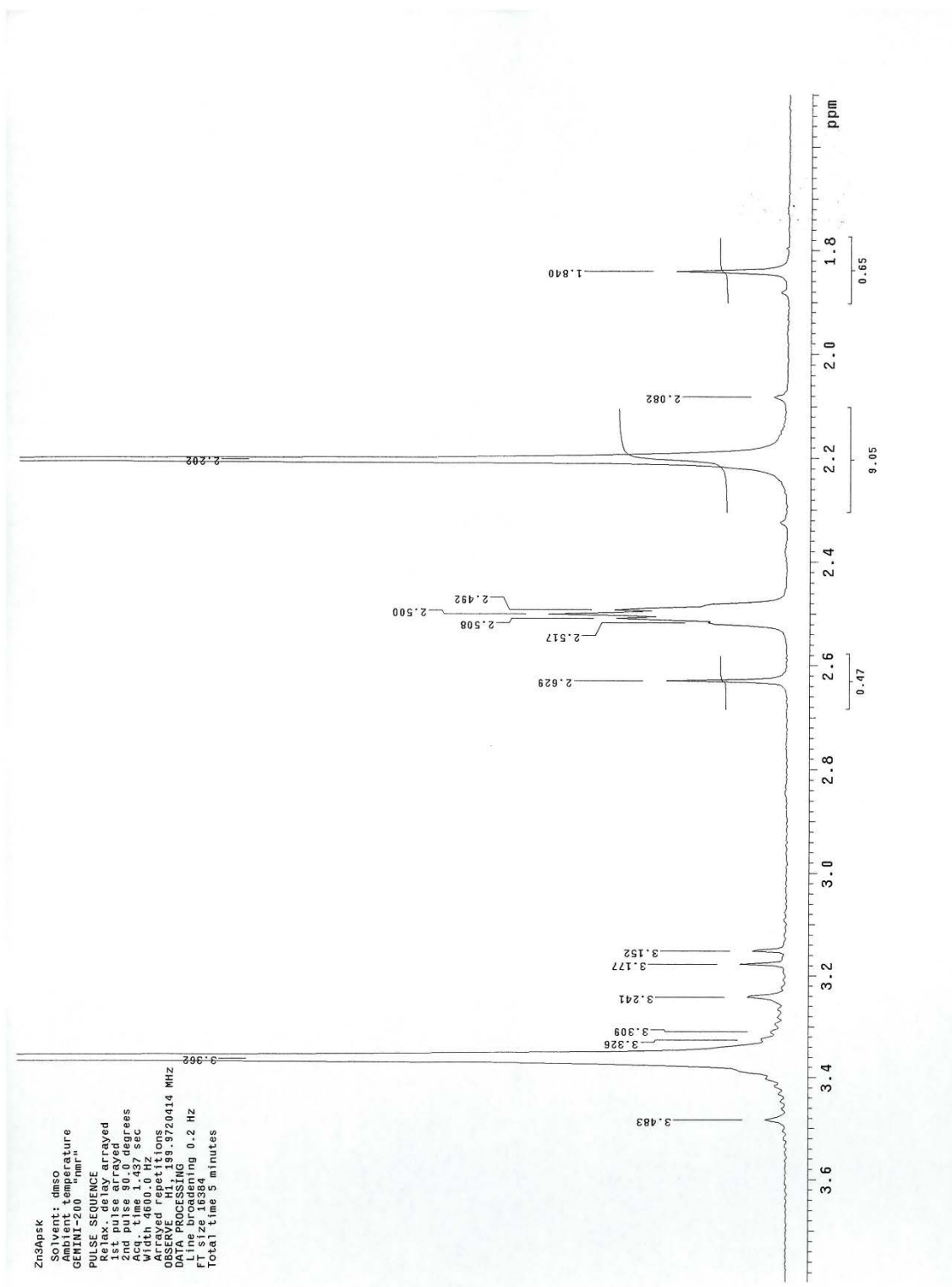
Slika P27. IC spektar kompleksa $[Ni_2L_2] \cdot 3C_2H_5OH \cdot 2H_2O$



Slika P28. IC spektar kompleksa $[ZnCl_2(HL1)_2]$

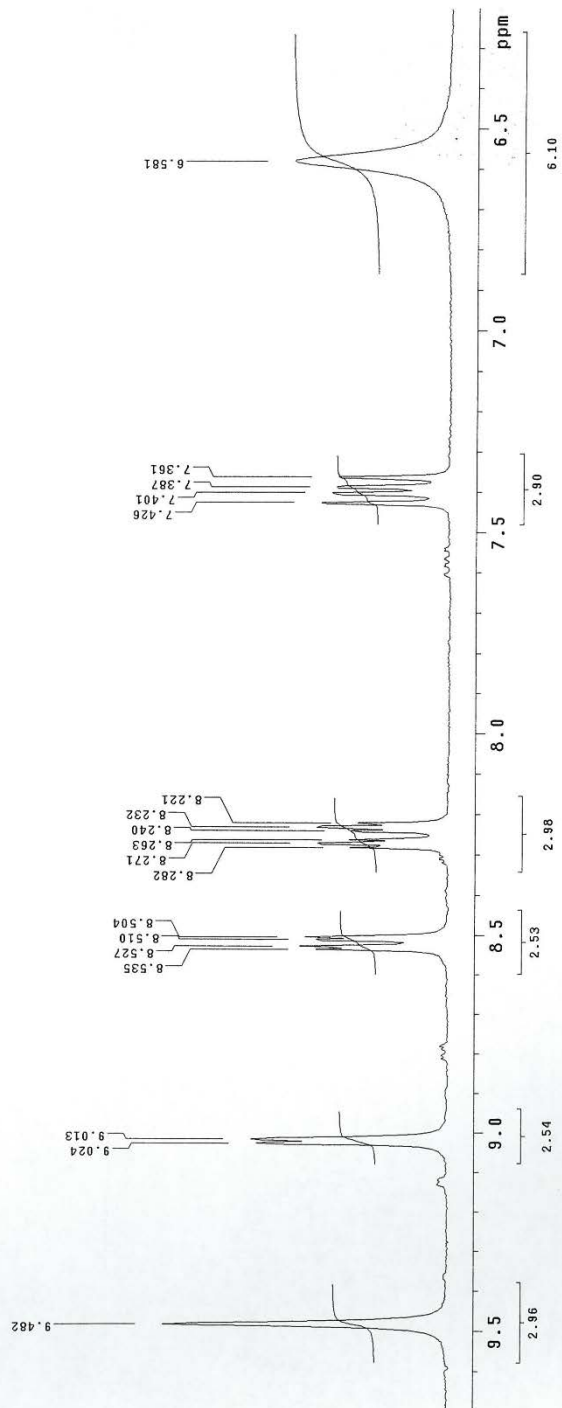


Slika P29. ¹H NMR (1–9 ppm) spektar kompleksa [ZnCl₂(HL1)₂]



Slika P30. ^1H NMR (1–4 ppm) spektar kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

Zn3Apsk
 Solvent: dmso
 Sample temperature
 GEMIL-200 mm³
 PULSE SEQUENCE
 Relaxation delay
 1st pulse arrayed
 2nd pulse 90.0 degrees
 Acq. time 1.437 sec
 Width 4000.0 Hz
 Frequency 400.143 MHz
 OBSERVE F1 139.8720414 MHZ
 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.2 Hz
 FI size 16364
 Total time 3 minutes



Slika P31. ¹H NMR (6–10 ppm) spektar kompleksa [ZnCl₂(HL1)₂]

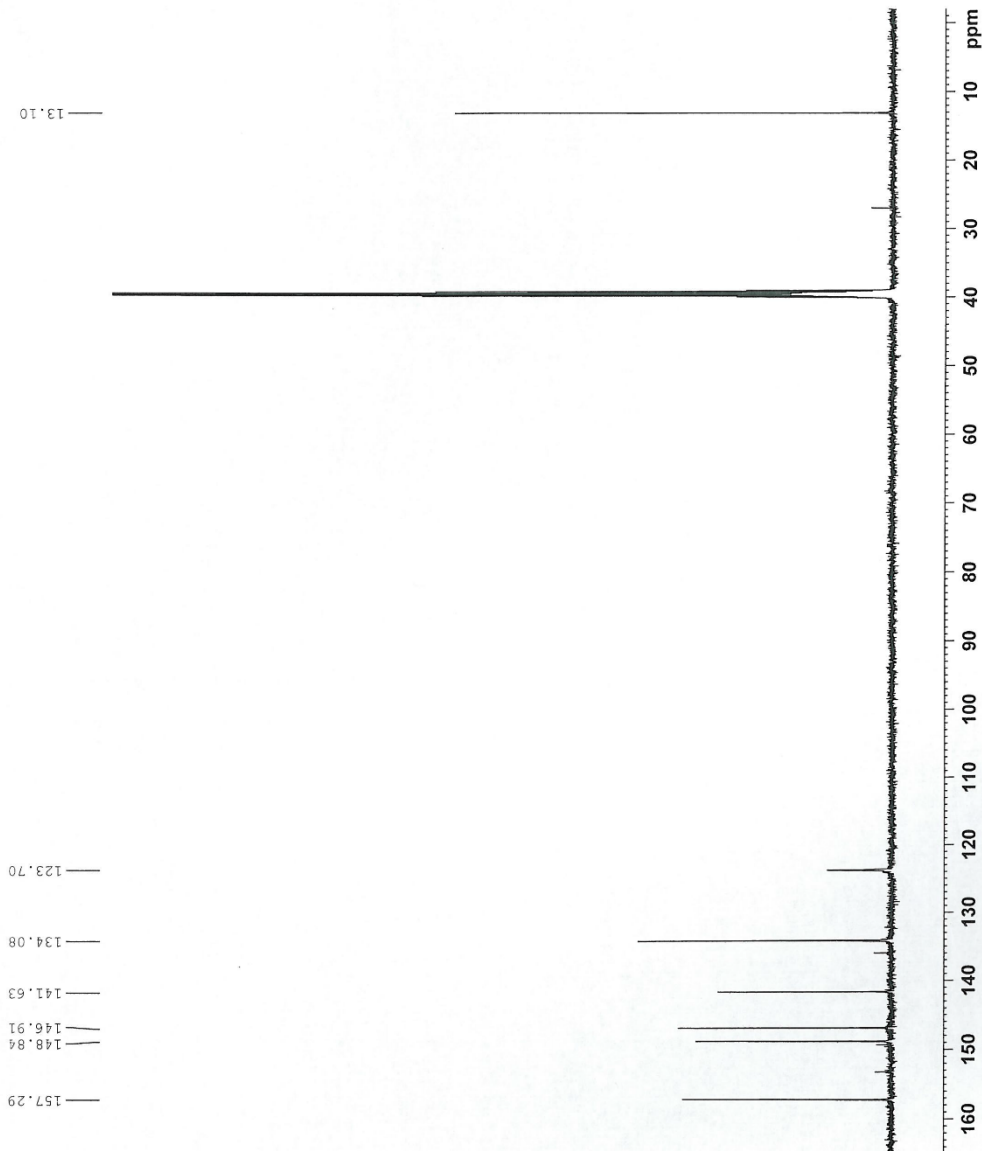
```

NAME          Zn3APSK
EXPNO         2
PROCNO        1
Date_         20120223
Time_         13.32
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm BBO BB-1H
PULPROG       zgpg30
TD            32768
SOLVENT       DMSO
NS            264
DS            4
SWH           29761.904 Hz
FIDRES        0.908261 Hz
AQ            0.5505524 sec
RG            2050
DW            16.800 usec
DE            6.50 usec
TE            298.0 K
D1            2.0000000 sec
d11           0.0300000 sec
TD0           1

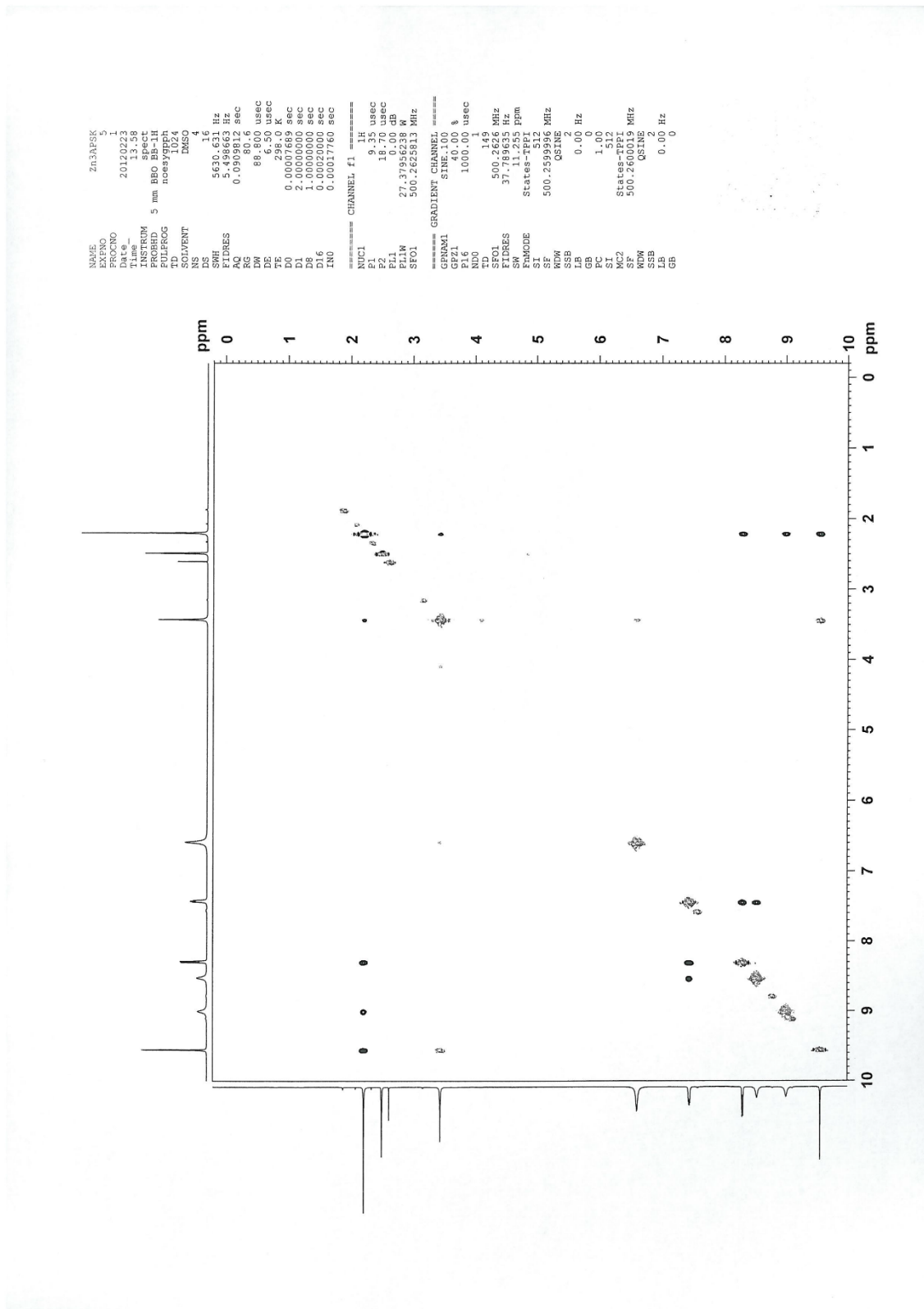
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            11.50 usec
PL1           3.00 dB
PL1W         32.22848892 W
SF01         125.8043140 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CFDPFG2       waltz16
NUC2          1H
P2            80.00 usec
PL2           1.20 dB
PL2W         18.40 GB
PL3           20.768571 GB
PL3W         0.39575511 W
PL4           0.39575511 W
PL5           0.39575511 W
SF02         500.2625813 MHz
SI            32768
WDW           EM
SSB           0
LB            1.50 Hz
GB            0
PC            1.40

```

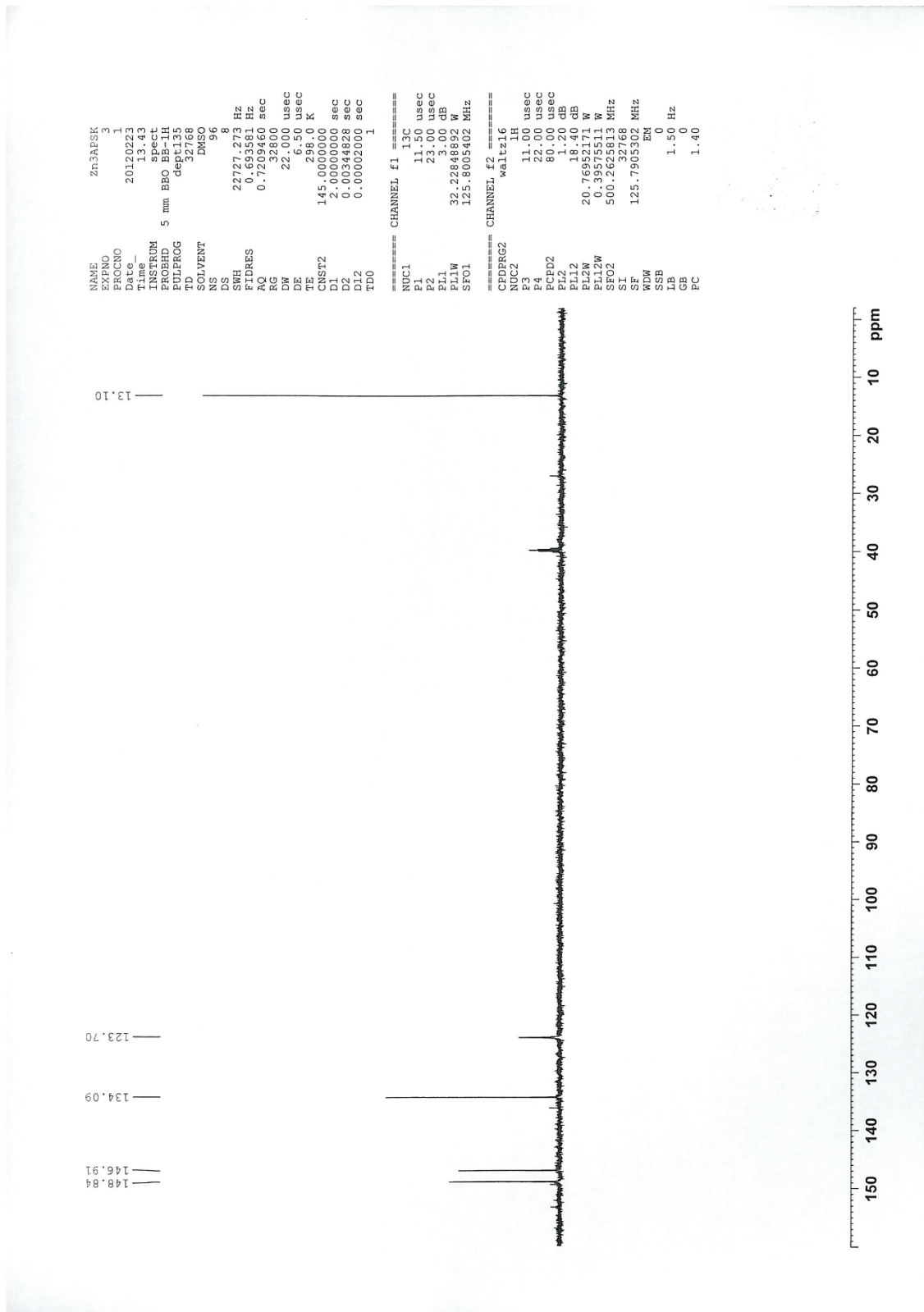


Slika P32. ^{13}C NMR spektar kompleksa $[\text{ZnCl}_2(\text{HL1})_2]$

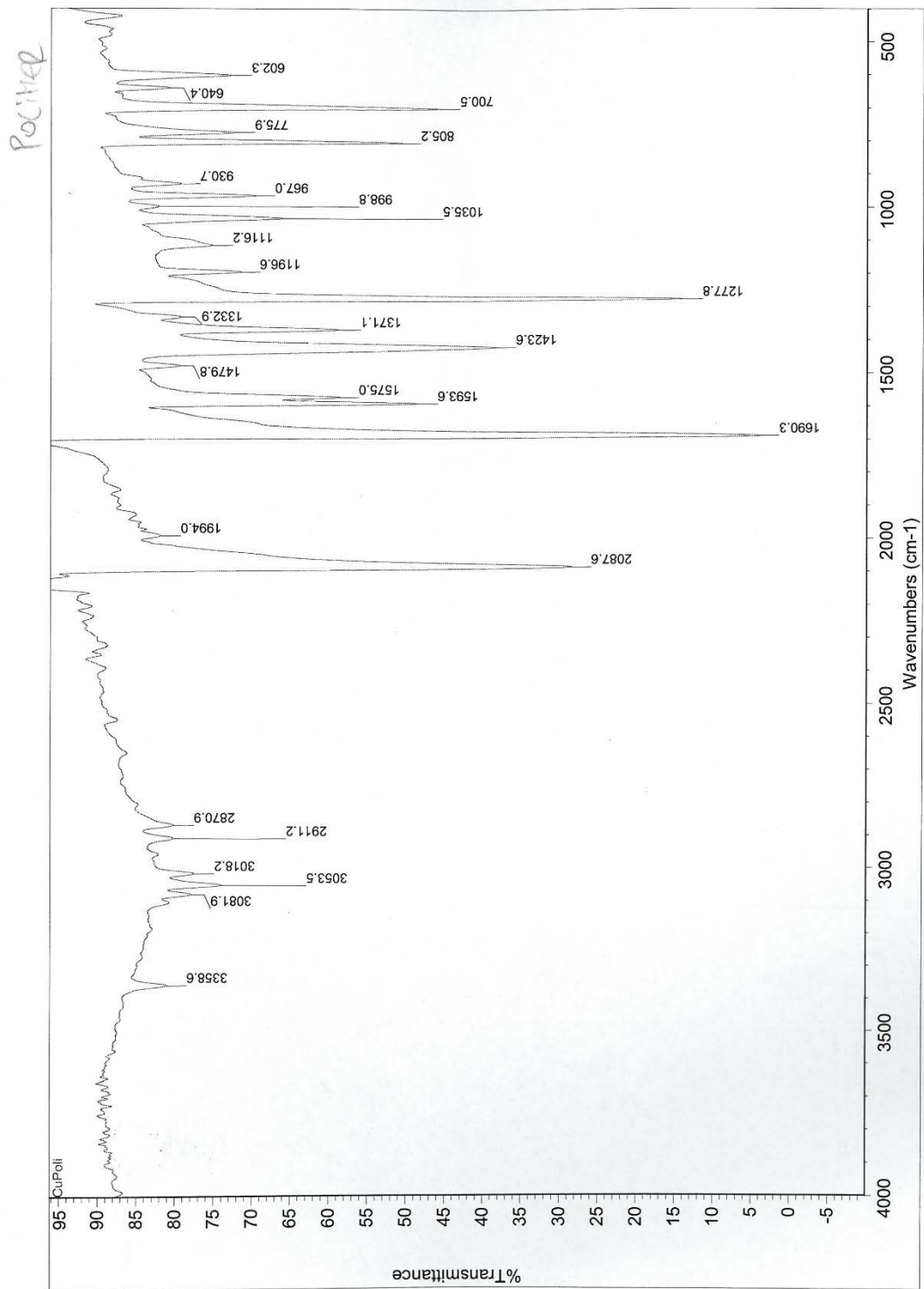


NAME Zn3A2SK
 EXPNO 1
 PROCNO 1
 Date 20120223
 Time 13.58
 INSTRUM spect
 PULPROG zgpg30
 TD 1024
 SOLVENT DMSO
 DS 4
 SWH 5630.631 Hz
 FIDRES 5.498662 Hz
 AQ 0.0909812 sec
 RG 655
 DW 88.800 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.0 K
 D0 0.0007685 sec
 D1 0.0000000 sec
 D8 1.0000000 sec
 D16 0.00020000 sec
 INO 0.00017760 sec
 CHANNEL f1 1H
 E1 9.35 usec
 F2 18.70 usec
 FL1 0.00 dB
 FWHM 57.379570 MHz
 SFO1 500.2625813 MHz
 GRADIENT CHANNEL
 GENM1 SINE.100 &
 P1 0.00 usec
 P16 1000.00 usec
 NDO 1
 TD 1
 ID 500.149 MHz
 FIDRES 37.765255 Hz
 SW 11.255 ppm
 FMODE States-TPPI
 SI 500.2560512 MHz
 KTM QSINE
 SSB 2
 LB 0.00 Hz
 GB 1.00
 ST 512
 MC2 States-TPPI
 SF 500.2600015 MHz
 WDW QSINE
 LB 0.00 Hz
 GB 0

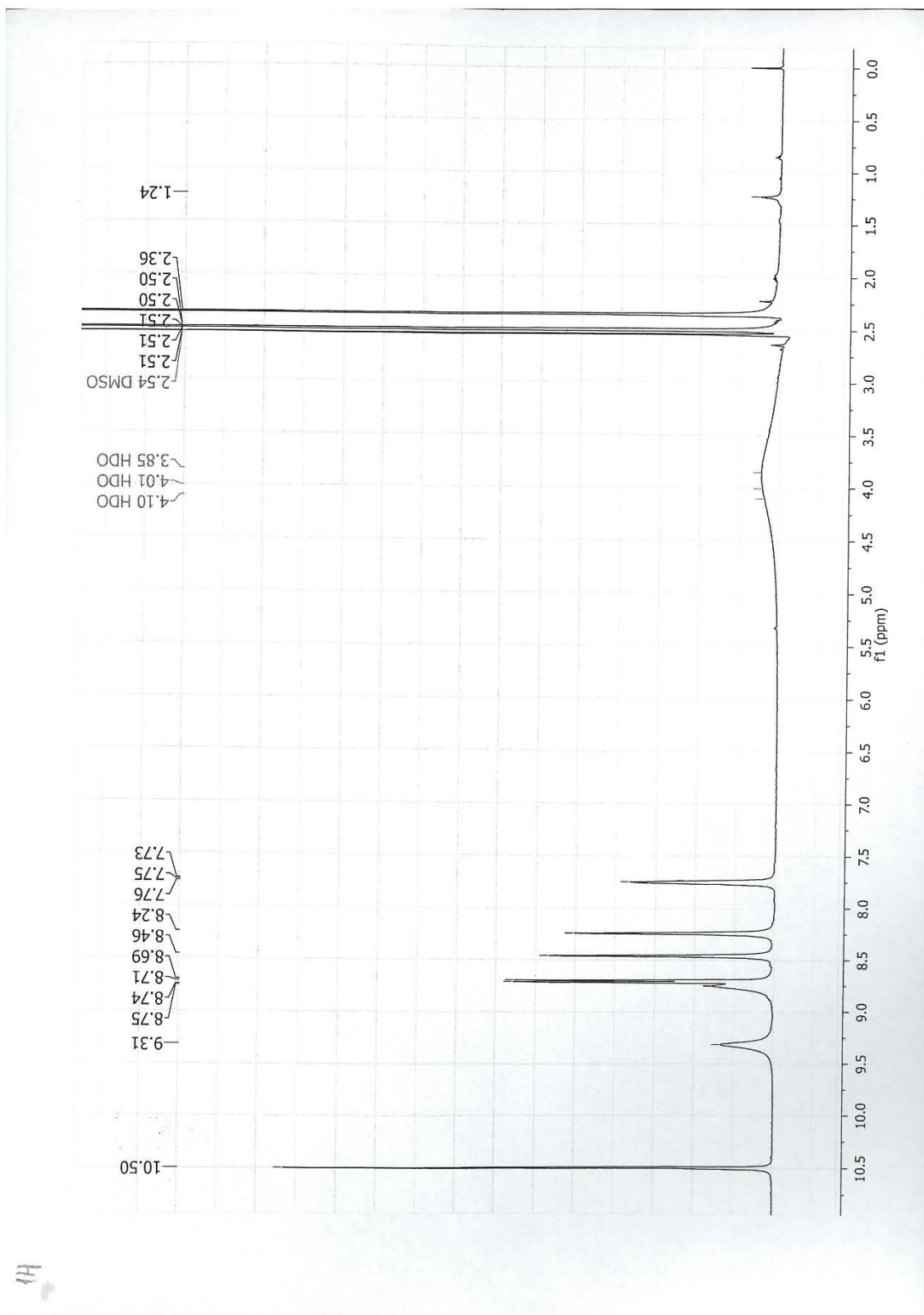
Slika P33. NOESY spektar kompleksa $[ZnCl_2(HL1)_2]$



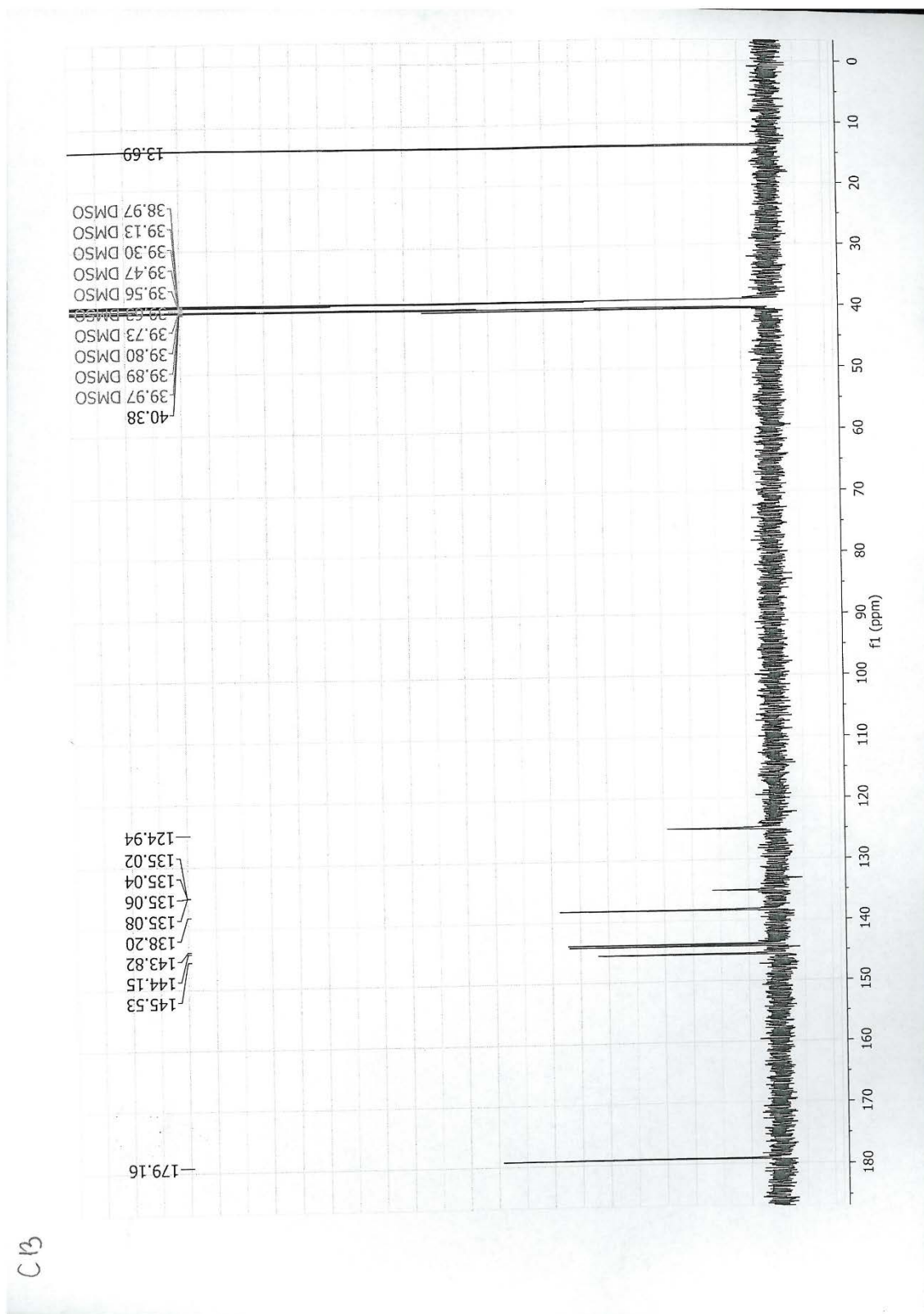
Slika P34. DEPT spektar kompleksa $[ZnCl_2(HL1)_2]$



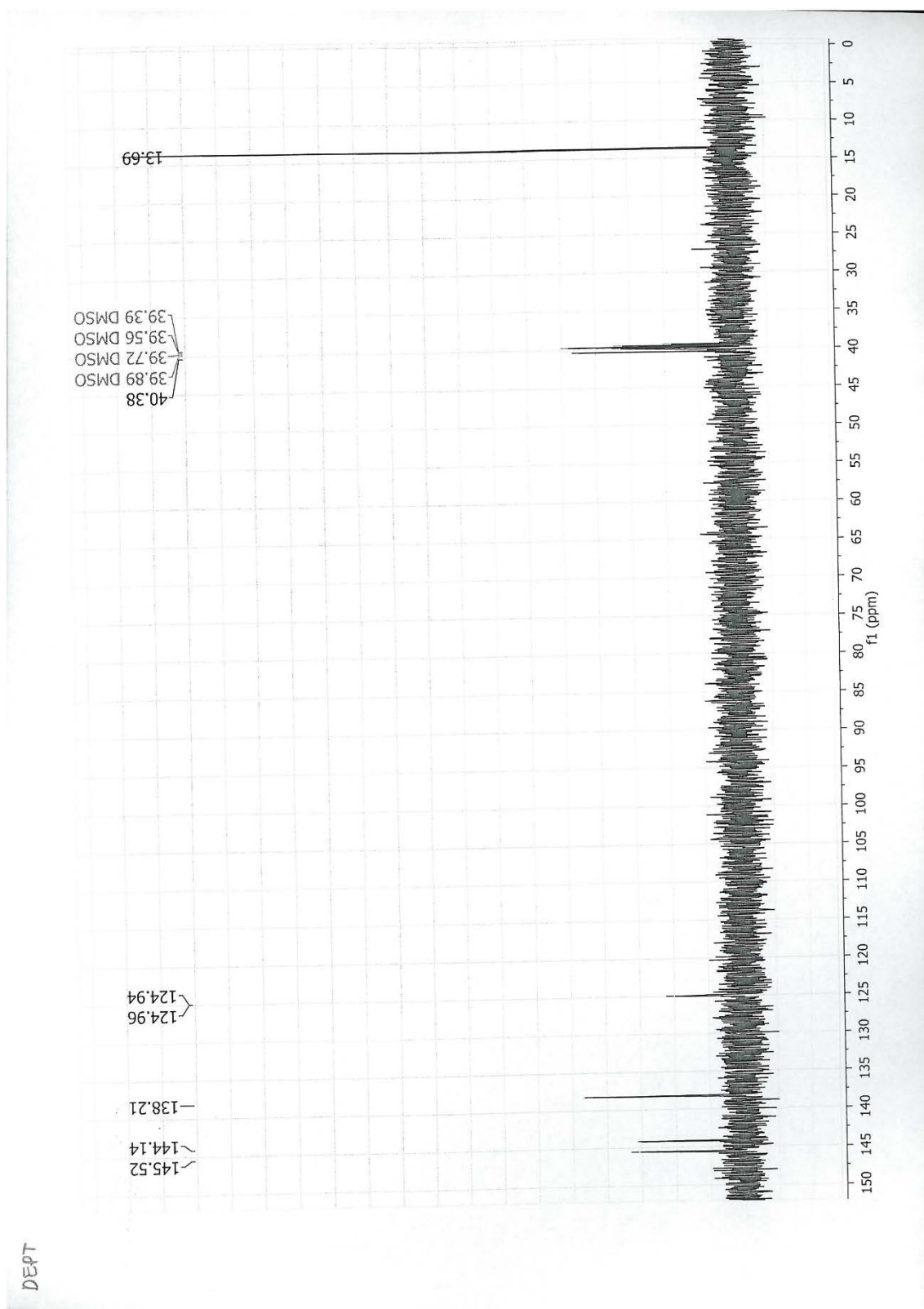
Slika P35. IC spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{3-ap})_2]\}_n$



Slika P36. ^1H NMR spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{3-ap})_2]\}_n$

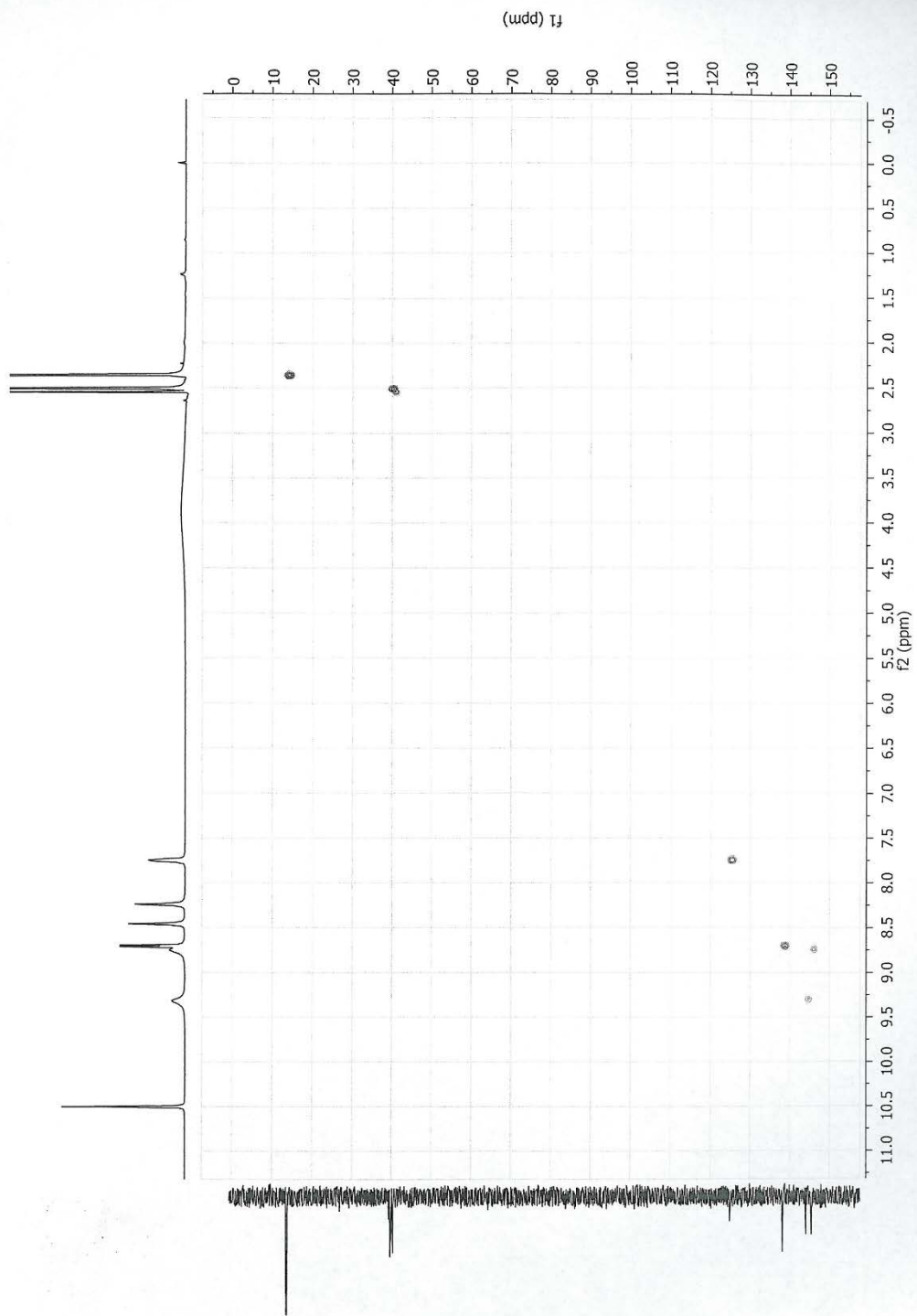


Slika P37. ^{13}C NMR spektar kompleksa $\{[Cu(SCN)(3-ap)_2]\}_n$

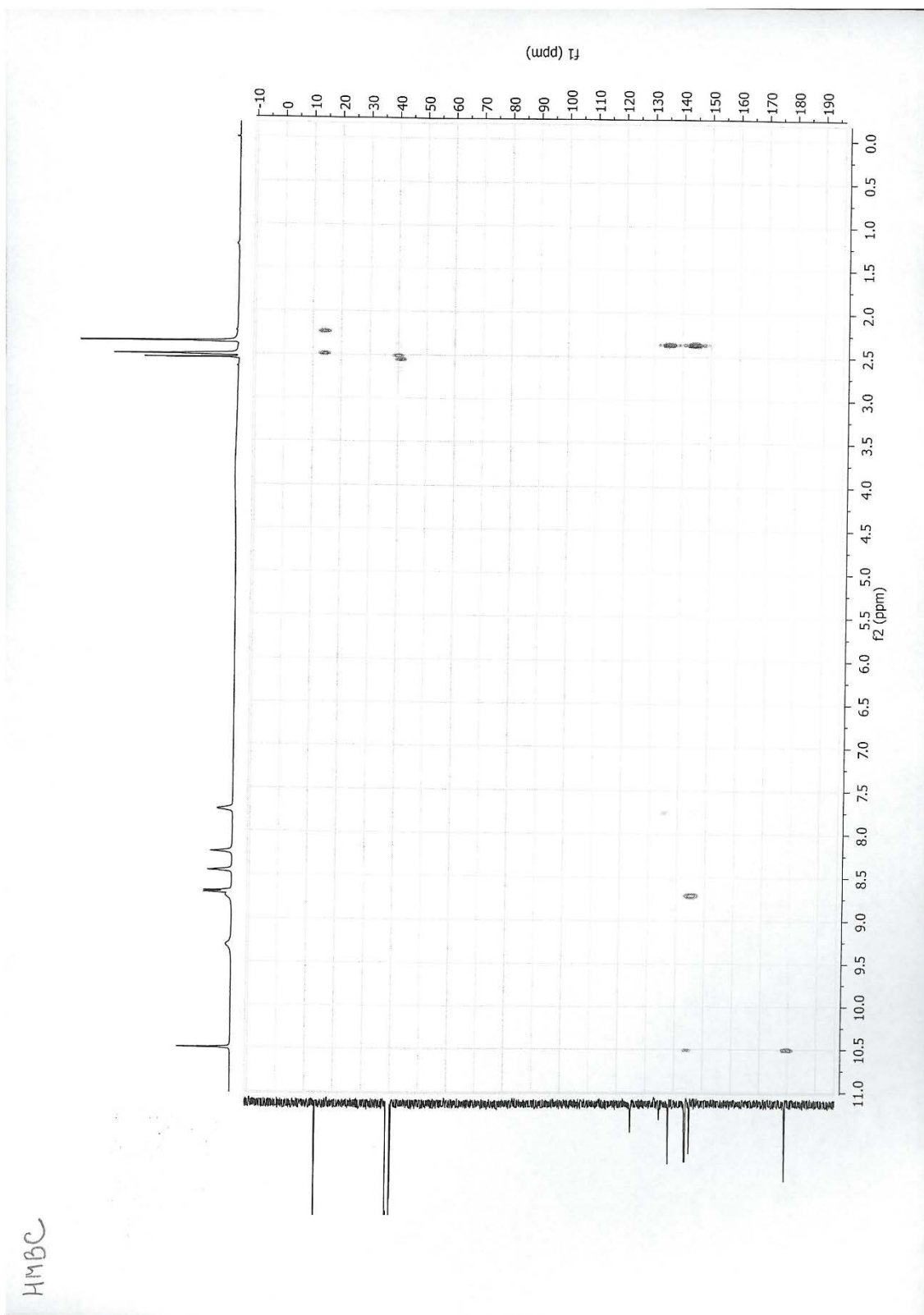


Slika P38. DEPT spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{3-ap})_2]\}_n$

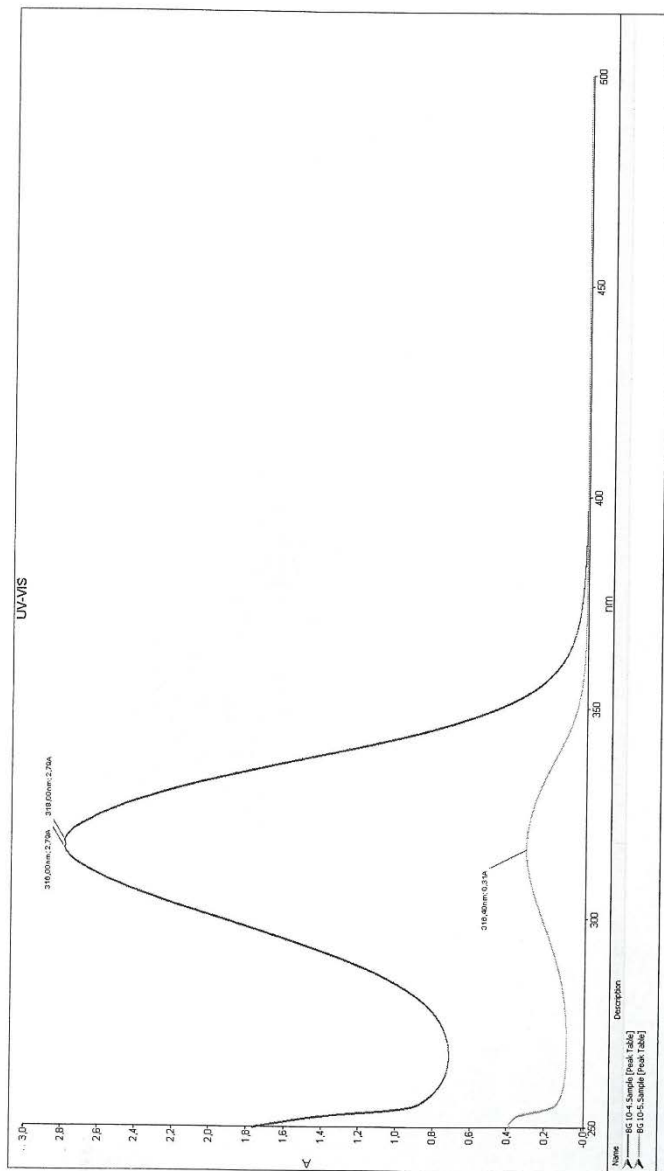
HSQC



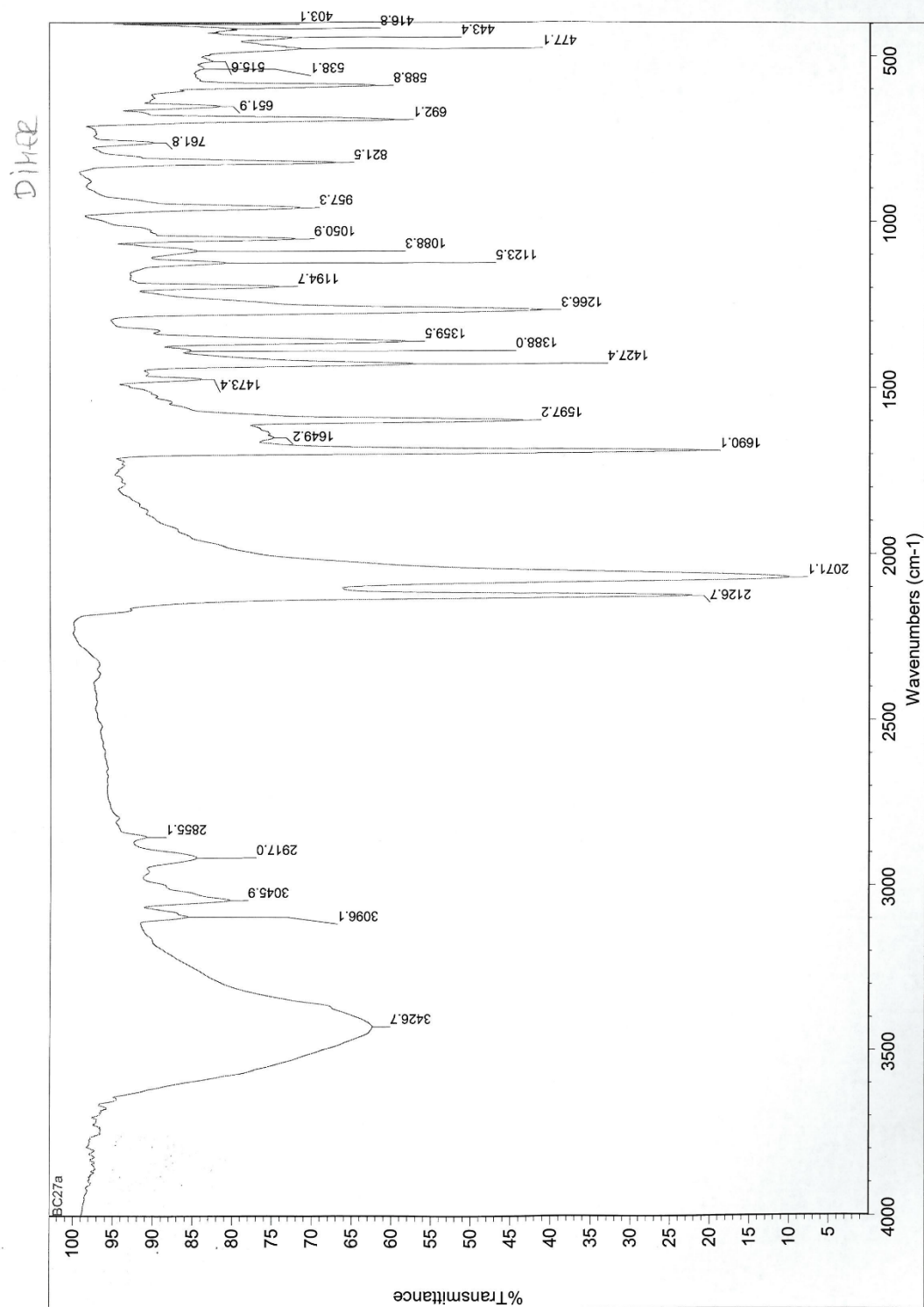
Slika P39. HSQC spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(3\text{-ap})_2]\}_n$



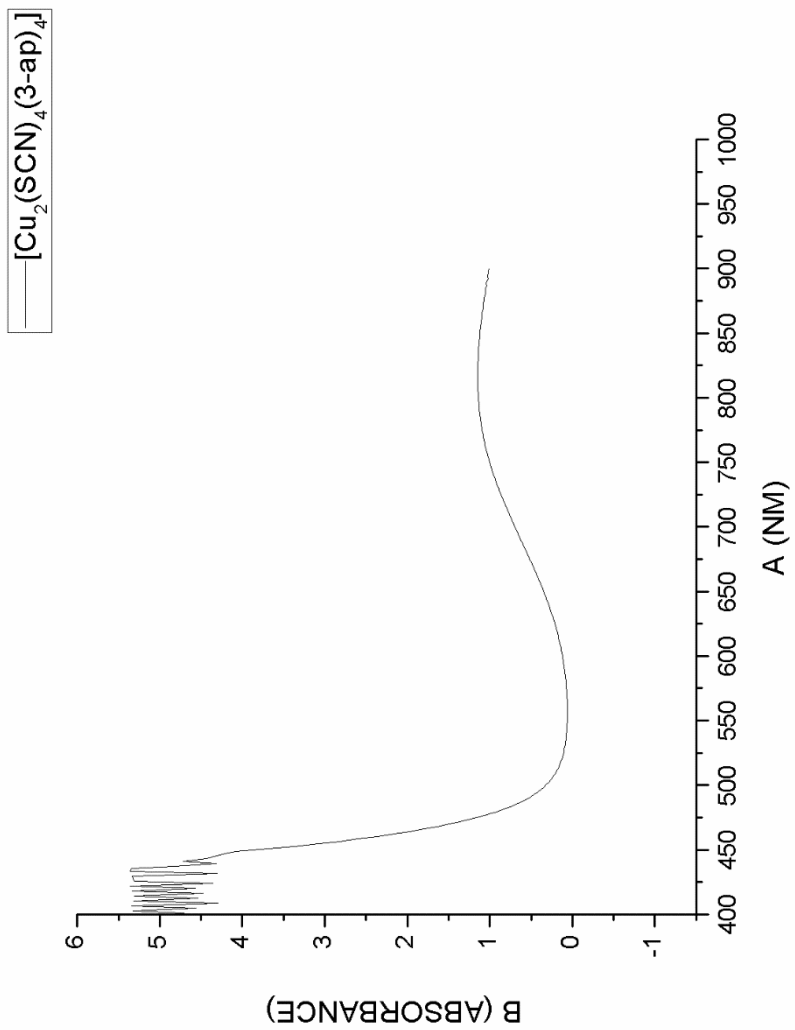
Slika P40. HMBC spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{3-ap})_2]_n\}$



Slika P41. UV/Vis spektar kompleksa $\{[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{3-ap})_2]\}_n$



Slika P42. IC spektar kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{3-ap})_4]$



Slika P43. UV/Vis spektar kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{3-ap})_4]$

Biografija

Božidar Čobeljić je rođen 10. 02. 1983. godine, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisao je 2002. godine. Diplomirao je 2008. godine sa prosečnom ocenom 8,27 i ocenom 10 na diplomskom ispitu:

„Derivati usninske kiseline i njihovi kompleksi sa bakrom i niklom”

Master studije pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisao je 2008. godine. Ispite sa master studija položio je sa prosečnom ocenom 10,00. Master tezu pod naslovom:

„Sinteza i karakterizacija dinuklearnog kompleksa kobalta(III) sa N',N^2 -bis[(1*E*)-1-(2-piridil)etiliden]propandihidrazidom”

odbranio je 04. 11. 2009. godine i tako stekao zvanje mastera hemije.

Doktorske studije na Katedri za opštu i neorgansku hemiju, Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisao je 2009. godine kod mentora dr Katarine Anđelković, redovnog profesora. Nakon završenih master studija radio je kao istraživač-saradnik u Inovacionom centru Hemijskog fakulteta. Od 1.12.2013. godine zaposlen je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu kao asistent.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Божидар Р. Чобелџић

број индекса ДХ27/2009

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација комплекса Zn(II), Cu(I), Cu(II) и Ni(II) са дериватима 3-ацетилпиридина и 2-хинолинкарбоксалдехида

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 20.05.2015.

Божидар Чобелџић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Божидар Р. Чобелјић

Број индекса ДХ27/2009

Студијски програм доктор хемијских наука

Наслов рада Синтеза и карактеризација комплекса Zn(II), Cu(I), Cu(II) и Ni(II) са дериватима 3-ацетилпиридина и 2-хинолинкарбоксалдехида

Ментор др Катарина Анђелковић, редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду

Потписани/а Божидар Р. Чобелјић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 20. 05. 2015.

Божидар Чобелјић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација комплекса Zn(II), Cu(I), Cu(II) и Ni(II) са дериватима 3-ацетилпиридина и 2-хинолинкарбоксалдехида

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 20.05.2015.

Ђура Ђоковић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.