

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Lidija D. Radovanović

KOMPLEKSI ELEMENATA d-BLOKA SA
AROMATIČNIM O,O- I N,N-DONORSKIM
LIGANDIMA: SINTEZA, STRUKTURA, SVOJSTVA I
PRIMENA

Doktorska disertacija

Beograd, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Lidija D. Radovanović

COMPLEXES OF d-BLOCK ELEMENTS WITH
AROMATIC O,O- AND N,N-DONOR LIGANDS:
SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES AND
APPLICATIONS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Mentor

Dr Jelena Rogan, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije

Dr Aleksandra Dapčević, docent
Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Tamara Todorović, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu,
Hemijski fakultet

Datum odbrane _____

Želim da se zahvalim svima koji su pomogli da ova doktorska disertacija postane moje veliko delo.

*Svojoj mentorki, prof. dr **Jeleni Rogan**, na ukazanom poverenju, prenetom znanju, korisnim sugestijama i savetima tokom eksperimentalnog rada i pisanja doktorske disertacije.*

*Pokojnom prof. dr **Dejanu Poletiju** na komentarima, diskusijama i strpljenju.*

*Prof. dr **Aleksandri Dapčević** za izuzetnu posvećenost tokom čitanja teksta i stručnim komentarima.*

*Prof. dr **Tamari Todorović** sa Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, na korisnim savetima i korekcijama doktorske disertacije.*

*Prof. dr **Suzani Dimitrijević-Branković**, dr **Milici Milutinović** i dr **Katarini Mihajlovski** na velikom trudu tokom ispitivanja antimikrobne aktivnosti uzoraka.*

*Prof. dr **Zvonku Jagličiću** sa Fakulteta za građevinu i geodeziju i Instituta za matematiku, fiziku i mehaniku, Univerziteta u Ljubljani, na posvećenom vremenu i angažovanju prilikom merenja magnetne susceptibilnosti uzoraka.*

*Dr **Nebojši Begoviću** sa Instituta za opštu i fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, za urađene kvantno-hemijske proračune.*

*Dr **Marku Rodiću** sa Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, za nesebičnu pomoć tokom snimanja kristala na difraktometru.*

*Dr **Ivani Zeković** sa Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu, na saradnji i merenjima fotoluminescencije uzoraka.*

*Dr **Jeleni Zdravković**, **Bojani Simović**, dr **Jeleni Dikić** i dr **Željku Radovanoviću** na pomoći tokom eksperimentalnog rada.*

*Prof. dr **Predragu Vuliću** sa Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, na diskusiji, komentarima i savetima.*

*Doktorsku disertaciju posvećujem roditeljima, **Milanki** i **Dragomiru**, sestri **Maji**, suprugu **Željku** i sinovima, **Rastku** i **Tadeju**, jer su mi bili neizmerna podrška i inspiracija.*

Izvod

Reakcijom izmene liganada različitim metodama sinteze dobijeno je 22 ternarna kompleksa elemenata d-bloka [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II)] sa anjonima aromatičnih polikarboksilnih kiselina (ftalne, izoftalne, tereftalne i piromelitne) kao O,O-donorskim ligandima i aromatičnim N,N-donorskim ligandima kao što su 2,2'-dipiridilamin i 2,2'-bipirimidin. Trinaest kompleksa sintetisano je u monokristalnom obliku, dok su ostala jedinjenja mikrokristalna. Prema vrsti centralnog atoma, u obliku monokristala dobijeno je pet Mn(II)-, dva Co(II)-, jedan Ni(II)-, dva Cu(II)-, dva Zn(II)-kompleksa, kao i bimetalni Mn(II)-Cu(II)-kompleks. Kristalne strukture ovih jedinjenja određene su rendgenskom strukturnom analizom. Strukturne karakteristike kompleksa detaljno su opisane i strukture kompleksa su međusobno upoređene. Sintetisani kompleksi ispitani su infracrvenom spektroskopijom (IC), a neki su dodatno podvrgnuti kvantno-hemijskim proračunima, simultanoj termogravimetrijskoj, diferencijalnoj termijskoj i diferencijalnoj skenirajućoj kalorimetrijskoj analizi (TG/DTA/DSC), elementarnoj analizi, magnetnim merenjima na sobnoj i niskim temperaturama, energetske disperzivnoj i atomskoj apsorpcionoj spektroskopiji (EDS i AAS) i merenju fotoluminescencije. Za pojedine komplekse ispitana je i antimikrobna aktivnost. Na osnovu rezultata IC-, ED- i AA-spektroskopije, elementarne i TG/DSC-analize, magnetnih merenja i boje određene su formule mikrokristalnih kompleksa i pretpostavljena je njihova struktura.

Kod kompleksa dobijenih u obliku monokristala razmatrani su parametri koji dovode do strukturnih različitosti, kao što su dužine veza i uglovi, koordinacioni broj jona metala, način koordinacije O,O- i N,N-donorskih liganada i uticaj nekovalentnih interakcija na geometriju i pakovanje molekula. Koordinacioni brojevi d-elemenata su različiti i nalaze se u opsegu od 5 do 7. Kod većine kompleksa O,O-donorski ligandi imaju mostovnu ulogu sa različitim načinima koordinacije COO-grupa, u rasponu od bis-monodentatnog do heksadentatnog vezivanja. Kod tri jedinjenja ovi ligandi nisu koordinirani za jone metala, već učestvuju u građenju vodoničnih veza. Dobijeni kompleksi su mononuklearni, binuklearni i polimerni, a supramolekulsko 3D umrežavanje postiže se

vodoničnim vezama i slabijim nekovalentnim interakcijama (C–H \cdots π , π - π , C–H \cdots N i C–H \cdots O) između 1D lanaca ili 2D slojeva.

Pretragom Kembričke kristalografske baze podataka utvrđene su orijentacije COO--grupa kod benzen-dikarboksilat kompleksa. Energije tri poziciona izomera benzen-dikarboksilat-jona izračunate su pomoću Møller-Plesset perturbacione teorije drugog reda i tri hibridne HF/DFT metode sa 6-311G** baznim setom. Rezultati analiza dekompozicije lokalnih molekulskih orbitala i prirodnih vezujućih orbitala pokazali su odlično slaganje eksperimentalne i izračunate geometrije, čime je dokazano da je planarna konformacija energetski najpovoljnija kod anjona tereftalne i izoftalne kiseline, dok su kod anjona ftalne kiseline COO--grupe zarotirane i formiraju komplementarne uglove u odnosu na benzenski prsten u najstabilnijoj konformaciji.

Termička stabilnost, magnetna, fotoluminescentna svojstva i antimikrobna aktivnost pojedinih kompleksa detaljno su analizirani i povezani sa njihovim strukturnim karakteristikama. Merenja magnetne susceptibilnosti pokazala su da većina ispitanih kompleksa ima paramagnetna svojstva, sa izuzetkom jednog Co(II)-kompleksa kod kojeg su nađene feromagnetne interakcije, što je dovedeno u vezu sa formiranjem lanaca između molekula u kristalnom pakovanju. Ispitivanja fotoluminescencije Zn(II)-kompleksa pokazala su da su ovi kompleksi optički aktivni, s tim da je najjači intenzitet fotoluminescencije utvrđen za kompleks kod kojeg postoji veći broj nekovalentnih interakcija u strukturi. Antimikrobna svojstva Zn(II)-kompleksa ispitana su *in vitro* na Gram-pozitivne bakterije (*Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis*, *Listeria monocytogenes* i *Staphylococcus aureus*), Gram-negativne bakterije (*Esherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* i *Salmonella enteritidis*) i gljivicu *Candida albicans* i pokazano je da Zn(II)-kompleks sa izoftalat-jonom ima najbolju aktivnost na bakterije *Listeria monocytogenes* i *Esherichia coli*. Diskutovana je veza između antimikrobne aktivnosti kompleksa i njihovih kristalnih struktura.

Termičkom razgradnjom Zn(II)-kompleksa kao prekursora u oksidacionoj atmosferi dobijeni su cink-oksidi sa kristalitima nanometarskih dimenzija, što je dokazano rendgenskom difrakcijom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Pokazano je da su dobijeni oksidni nanomaterijali međusobno slične

morfolologije sa kristalitima veličine 39–44 nm. Širina zabranjene zone ovih poluprovodnika određena je ultraljubičastom-vidljivom spektroskopijom (UV–Vis), a specifična površina BET-metodom. Ispitana su i njihova fotokatalitička, fotoluminescentna i antimikrobna svojstva. Najbolju fotokatalitičku aktivnost pri razgradnji boje RO16 pokazao je cink-oksidi čiji kristaliti formiraju najmanje aglomerate. Svi dobijeni oksidi ispoljili su odlično inhibitorsko dejstvo na bakterije *Staphylococcus aureus* i *Esherichia coli*.

Ključne reči: kompleksi elemenata d-bloka, kristalne strukture, O,O-donorski ligandi, N,N-donorski ligandi, magnetizam, fotoluminescencija, antimikrobna aktivnost, nanomaterijali.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj:

Abstract

A series of 22 d-block element complexes [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)] containing anions of aromatic polycarboxylate acids (phthalic, isophthalic, terephthalic and pyromellitic) as O,O-donor ligands and aromatic N,N-donor ligands such as 2,2'-dipyridylamine and 2,2'-bipyrimidine, has been obtained by ligand exchange reaction using different synthetic methods. Thirteen complexes were obtained as single crystals, while the others were microcrystalline powders. According to the type of central atom, five Mn(II), two Co(II), one Ni(II), two Cu(II), two Zn(II) complexes, and bimetallic Mn(II)-Cu(II) complex were synthesized in form of single crystals. The structures of these compounds were determined by single-crystal X-ray analysis. Structural properties of complexes were discussed in detail and compared. All complexes were characterized by infrared (IR) spectroscopy, while some of them were also subjected to the quantum-chemical calculations, simultaneous thermogravimetry, differential thermal analysis and differential scanning calorimetry (TG/DTA/DSC analysis), elemental analysis, magnetic measurements at room and low temperatures, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), atomic absorption spectroscopy (AAS) and photoluminescence measurements. Antimicrobial activity was also investigated for some complexes. Based on the results of IR, EDS and AAS spectroscopy, elemental and TG/DSC analyses, magnetic measurements and color, the formulae of microcrystalline complexes were determined and the structures were assumed.

The parameters that affect structural diversities, such as bond lengths and angles, the coordination number of metal ions, the coordination mode of O,O- and N,N-donor ligands and the influence of non-covalent interactions on geometry and crystal packing were considered for the complexes in form of single crystals. The coordination numbers of d-elements are different and range from 5 to 7. In most of compounds, O,O-donor ligands have the bridging role with different coordination modes of COO⁻ groups, i.e. from bis monodentate to hexadentate. These ligands are counter ions only in three compounds and are involved in the hydrogen bonds. The complexes are mononuclear, binuclear and polymeric, and supramolecular 3D

networking is achieved by hydrogen bonds and weak non-covalent interactions (C–H \cdots π , π - π , C–H \cdots N i C–H \cdots O) between 1D chains or 2D layers.

On the basis of search of the Cambridge Structural Database, the orientations of COO⁻ groups in benzenedicarboxylate complexes were determined. The energies of three positional isomers of benzenedicarboxylate ions were calculated using the second-order Møller-Plesset perturbation theory and three hybrid HF/DFT methods with 6-311G** basis set. Results of Localized Molecular Orbital Energy Decomposition and Natural Bond Orbital analyses have shown that experimental and calculated geometries are in agreement, indicating that the terephthalate and isophthalate anions prefer the planar conformation, while COO groups are inclined and make complementary angles relative to the aromatic rings in the phthalate anions.

Thermal stability, magnetic, photoluminescent and antimicrobial properties of some complexes have been analyzed in detail and correlated with their structural features. Magnetic susceptibility measurements have shown that the most of complexes exhibit paramagnetic behavior, with the exception of one ferromagnetic Co(II) complex, which is related to the formation of chains between molecules in the crystal packing. The photoluminescence investigation has shown the optical activity of Zn(II) complexes with the strongest intensity of photoluminescence for the complex with the increased number of noncovalent interactions in structure. The antimicrobial behaviour of Zn(II) complexes were tested *in vitro* against Gram-positive bacteria (*Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis*, *Listeria monocytogenes* and *Staphylococcus aureus*), Gram-negative bacteria (*Esherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Salmonella enteritidis*) and yeast *Candida albicans* and it has been shown that Zn(II) complex with isophthalate ion exhibited the best activity against *Listeria monocytogenes* and *Esherichia coli*. The relationship between the antimicrobial behavior of complexes and their crystal structures is discussed.

By thermal decomposition of Zn(II) complexes as precursors in the oxidative atmosphere, nanosized zinc oxide powders have been prepared as proven by X-ray powder diffraction and scanning electron microscope (SEM). The morphology of the obtained oxide nanomaterials is mutually similar with crystallites 39–44 nm. The band gap and the specific surface area of these semiconductors were

determined using ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and BET method, respectively. Their photocatalytic, photoluminescent and antimicrobial properties were also examined. The best photocatalytic activity for degradation of RO16 dye had shown zinc oxide whose crystallites formed the smallest agglomerates. All of the obtained oxides exhibited excellent inhibitory effect against bacteriae *Staphylococcus aureus* and *Esherichia coli*.

Keywords: complexes of d-block elements, crystal structures, O,O-donor ligands, N,N-donor ligands, magnetism, photoluminescence, antimicrobial activity, nanomaterials.

Area of science: Technological Engineering

Sub-area of science: Materials Engineering

UDK number:

SADRŽAJ

SPISAK SKRAĆENICA.....	v
SPISAK SLIKA.....	vi
SPISAK SHEMA.....	x
SPISAK TABELA.....	xi
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	3
2.1. Kompleksna jedinjenja elemenata d-bloka sa organskim ligandima.....	3
2.1.1. O,O-donorski ligandi.....	4
2.1.2. N,N-donorski ligandi.....	15
2.1.3. Sinteze kompleksa elemenata d-bloka.....	17
2.1.4. Pregled poznatih kompleksa sa benzenpolikarboksilatnim-jonima..	20
2.1.4.1. Kompleksi sa benzendikarboksilatnim-jonima.....	21
2.1.4.2. Kompleksi sa piromelitat-jonom.....	27
2.2. Ternarni kompleksi elemenata d-bloka kao prekursori za dobijanje oksida.....	30
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	34
3.1. Opšte napomene.....	34
3.2. Sinteza monokristalnih kompleksa hidrotermalnom metodom.....	35
3.2.1. Sinteza kompleksa $[Mn(dipya)(pht)(H_2O)]_2$, 1	35
3.2.2. Sinteze kompleksa $[Mn(dipya)(ipht)]_n$, 2 i $[Mn(dipya)_2(tpht)]_n$, 3	36
3.2.3. Sinteza kompleksa $[Mn(dipya)(H_2O)_4](tpht)$, 4	36
3.2.4. Sinteza kompleksa $[Co(dipya)_2(H_2O)_2](tpht) \cdot 2H_2O$, 6	36
3.2.5. Sinteza kompleksa $\{[Co(dipya)(tpht)] \cdot H_2O\}_n$, 7	37
3.2.6. Sinteza kompleksa $\{[Zn(dipya)(tpht)] \cdot H_2O\}_n$, 13	37
3.2.7. Sinteza kompleksa $[Cu_2Mn(dipya)_2(tpht)_3]_n$, 15	37
3.3. Sinteza monokristalnih kompleksa metodom sporog uparavanja matičnog luga.....	38

3.3.1. Sinteze kompleksa $[\text{Mn}_2(\text{tpht})_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, 5 i $\{[\text{Cu}_3(\text{tpht})_2(\text{OH})_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, 10	38
3.3.2. Sinteze kompleksa $[\text{Ni}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 8 i $[\text{Cu}_2(\text{dipya})_4(\text{tpht})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 9	38
3.3.3. Sinteza kompleksa $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, 12	39
3.4. Sinteza mikrokristalnih kompleksa taloženjem.....	40
3.4.1. Sinteze kompleksa $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{pht})]_n$, 11 , $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, 12 , $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, 13 i $[\text{Zn}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})]_n$, 14	40
3.4.2. Sinteze kompleksa $[\text{MnZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 16 , $[\text{CoZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 17 , $[\text{NiZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 18 , $[\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{dipya})_4(\text{tpht})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 19 , $[\text{CoNi}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20 , $[\text{CoCu}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 21 i $[\text{NiCu}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 22	40
3.5. Sinteza ZnO postupkom termolize kompleksa.....	41
3.6. Metode karakterizacije.....	41
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	50
4.1. Konformaciona analiza benzendikarboksilat-jona.....	50
4.1.1. Kvantno-hemijski proračuni.....	54
4.2. Kompleksna jedinjenja mangana(II).....	62
4.2.1. Kristalna struktura $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{pht})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, 1	62
4.2.2. Kristalna struktura $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, 2	64
4.2.3. Kristalna struktura $[\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})]_n$, 3	66
4.2.4. Kristalna struktura $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$, 4	67
4.2.5. Kristalna struktura $[\text{Mn}_2(\text{tpht})_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, 5	69
4.2.6. Spektroskopska analiza kompleksa 1–5	72
4.2.7. Termičko ponašanje kompleksa 1–5	74
4.3. Kompleksna jedinjenja kobalta(II).....	76
4.3.1. Kristalna struktura $[\text{Co}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6	76
4.3.1.1. Termička svojstva kompleksa 6	80
4.3.1.2. Magnetna svojstva kompleksa 6	80
4.3.2. Kristalna struktura $\{[\text{Co}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, 7	82
4.3.2.1. Magnetna svojstva kompleksa 7	84

4.4. Kompleksna jedinjenja nikla(II).....	86
4.4.1. Kristalna struktura $[\text{Ni}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 8	86
4.4.2. Termička svojstva kompleksa 8	89
4.4.3. Magnetna svojstva kompleksa 8	91
4.5. Kompleksna jedinjenja bakra(II).....	92
4.5.1. Kristalna struktura $[\text{Cu}_2(\text{dipya})_4(\text{tpht})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 9	92
4.5.1.1. Magnetna svojstva kompleksa 9	94
4.5.2. Kristalna struktura $\{[\text{Cu}_3(\text{bipym})(\text{tpht})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, 10 ..	95
4.6. Kompleksna jedinjenja cinka.....	98
4.6.1. Kristalna struktura $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, 12	99
4.6.2. Kristalna struktura $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, 13	100
4.6.3. Spektralna analiza kompleksa 11–14	102
4.6.4. Termička svojstva kompleksa 11–14	105
4.6.4.1. Termička svojstva 11–14 u inertnoj atmosferi.....	105
4.6.4.2. Termička svojstva 11–14 u oksidacionoj atmosferi.....	106
4.6.5. Antimikrobna aktivnost kompleksa 11–14	108
4.6.6. Fotoluminescentna svojstva kompleksa 11–14	112
4.7. Bimetalna kompleksna jedinjenja.....	113
4.7.1. Kristalna struktura $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_3]_n$, 15	113
4.7.1.1. Spektroskopska analiza kompleksa 15	117
4.7.1.2. Termička svojstva kompleksa 15	118
4.7.1.3. Magnetna svojstva kompleksa 15	119
4.7.2. Mikrokrystalni bimetalni kompleksi.....	120
4.7.2.1. IC-spektroskopija kompleksa 16–22	124
4.7.2.2. Termička svojstva kompleksa 16–22	126
4.8. Poređenje strukturnih karakteristika monokrystalnih kompleksa.....	129
4.9. Kompleksna jedinjenja cinka kao prekursori za dobijanje ZnO.....	133
4.9.1. Fotokatalitička svojstva oksida ZnO_1–ZnO_4	136
4.9.2. Fotoluminescentna svojstva ZnO_1–ZnO_4	138
4.9.3. Biološka aktivnost oksida ZnO_1–ZnO_4	140
5. ZAKLJUČAK.....	142

Literatura.....	146
Biografija.....	183
Prilog 1.....	185
Prilog 2.....	186
Prilog 3.....	187

SPISAK SKRAĆENICA

1,4-bib	1,4-bis(1H-imidazol-4-il)benzen
1D	jednodimenzionalno
1-Melm	1-metilimidazol
2D	dvodimenzionalno
3-bpdb	1,4-bis(3-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadien
3D	trodimenzionalno
A	akceptor
AAS	atomska apsorpciona spektroskopija
atibdc	5-amino-2,4,6-trijodobenzen-1,3-dikarboksilat
B3LYP	Beke (Becke) 3-parametarska hibridna funkcija
BDC	benzendikarboksilat (engl. – benzenedicarboxylate)
bipy	2,2'-bipiridin
bipym	2,2'-bipirimidin
bmpa	bis[(piridin-2-il)metil]amin
BPC	benzenpolikarboksilat (engl. – benzenepolicarboxylate)
bpp	1,3-bis(4-piridil)propan
BTC	benzentetrakarboksilati (engl. – benzenetetracarboxylate)
<i>B. subtilis</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
<i>C. albicans</i>	<i>Candida albicans</i>
CFU	broj kolonija mikroorganizama (engl. – colony forming unit)
Cg	centroid
CP	koordinacioni polimer
CSD	Kembrička kristalografska baza podataka (engl. – The Cambridge Structural Database)
D	donor
Dabco	1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan
dipya	2,2'-dipiridilamin
DMF	dimetilformamid
DMSO	dimetilsulfoksid
dmtrz	dimetiltriazolat
DNK	dezoksiribonukleinska kiselina (engl. deoxyribonucleic acid)
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EDS	energetska disperzivna spektroskopija
<i>E. faecalis</i>	<i>Enterococcus faecalis</i>
H₂L₇^{α-Me}	N,N'-bis(α-metilsaliciliden)-1,3-propandiamin
H₂lac	S-laktonska kiselina
H₂L₅	2,3-diokso-5,6,14,15-dibenzo-1,4,8,12-tetraazaciklo-pentadeka-7,13-dien
H₂L₆	N,N'-bis(saliciliden)-1,3-propandiamin
H₂pyen	5-metil-4-okso-1,4-dihidro-piridin-3-karbaldehid
H₃tri	1,3,5-benzentrikarboksilna (trimezična) kiselina
H₄hpz	homopiperazonijum
HF-DFT	engl. Hartree Fock-Density functional theory
HL₄	2,3-diokso-5,6:13,14-dibenzo-7,10,12-trimetil-1,4,8,11-tetraazaciklo-tetradeka-7,12-dien
HL₃	3-(2-piridil)pirazol
IC	infra-crvena
im	imidazol
ipht	anjon 1,3-benzendikarboksilatne (izoftalne) kiseline
JCPDS	engl. Joint Committee on Powder Diffraction Standards
L	ligand
LMOEDA	analiza energija dekompozicije lokalnih molekulskih orbitala
<i>L. monocytogenes</i>	<i>Listeria monocytogenes</i>

Me₃tsc	MeNHC(S)NHNMe ₂
MOF	metal–organska umrežena struktura (engl. – metal organic framework)
MP2	Moler – Pleset (Møller – Plesset) perturbaciona teorija drugog reda
MPW1K	modifikovani Perdew-Wang 1-parametarski metod za kinetiku
NBO	analiza prirodnih vezujućih orbitala (engl. Natural bond orbitals)
ndc	2,6-naftalen-dikarboksilat
OAc⁻	acetat-jon
<i>P. aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
phen	1,10-fenantrolin
pheno	fenantren-9,10-dion
pht	anjon 1,2-benzendikarboksilatne (ftalne) kiseline
py	piridin
pyr	anjon 1,2,4,5-benzentetrakarboksilne (piromelitne) kiseline
quin	2,2'-dikvinolil
RO16	boja reaktiv-oranž 16 (engl. – Reactive Orange 16)
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
<i>S. enteritidis</i>	<i>Salmonella enteritidis</i>
S-L superpozicija	spin orbitalna superpozicija
SSA	specifična površina
TEM	transmisiona elektronska mikroskopija
TG	termogravimetrija
TM	prelazni metali (engl. – Transition metal)
tpa	tris(2-piridilmetil)amin
tpht	anjon 1,4-benzendikarboksilatne (tereftalne) kiseline
UV	ultra-ljubičasta
Vis	vidljiva
XRD	rendgenska difrakcija

SPISAK SLIKA

Slika 1.	Koordinacione geometrije d-elemenata [2].....	5
Slika 2.	Geometrije koje odgovaraju koordinacionim brojevima 7 (a) i 8 (b, c) [18].....	5
Slika 3.	Rezonantni oblici COO--grupe [22].....	6
Slika 4.	Najčešći načini koordinacije COO--grupa (a) i različiti načini mostovnog vezivanja COO--grupa (b) [23].....	7
Slika 5.	Asimetrična koordinacija COO--grupe [23].....	7
Slika 6.	Topologije koordinacionih jedinjenja [25].....	8
Slika 7.	Tipovi 2D koordinacionih polimera: sa diskretnim prostorom u rešetkama u sloju (a) i sa prostorom između dva sloja (b) [2].....	9
Slika 8.	Reprezentativni 2D motivi [2].....	9
Slika 9.	Reprezentativni 3D motivi: kavez (a) i slojevi sa stubovima (b) [2].....	10
Slika 10.	(a) Karbonil-grupa kao akceptor i amino-grupa kao donor vodonične veze; (b) standardan način obeležavanja donorskog (D) i akceptorskog atoma (A).....	11
Slika 11.	Tipovi geometrije vodoničnih veza: (a) linearna; (b) savijena; (c) donorsko račvasta; (d) akceptorsko račvasta; (e) trostruko račvasta i (f) tri-centrirana račvasta.....	12
Slika 12.	(a) Privlačne sile između susednih grupa u DDD i AAA nizovima i (b) Odbojne sile između mešovitih donorsko-akceptorskih nizova (ADA i DAD).....	12
Slika 13.	Cik-cak lanci ftalne (a) i izoftalne (b) kiseline [34, 35].....	14
Slika 14.	Lanci tereftalne kiseline (a) i 3D mreža piromelitne kiseline (b).....	14
Slika 15.	a) Tipovi π - π interakcija: „lice u lice” i „ivicom u lice”. b) Odbijanje između negativno naelektrisanih π -elektronskih oblaka facijalno orijentisanih aromatičnih prstenova [39].....	15

Slika 16.	Dužina paralelnog pomeranja aromatičnih prstenova, kao i međuravansko i centroid-centroid rastojanje i njihov ugao pronađeni u najvećem broju analiziranih kompleksa sa N-donorskim ligandima [36].....	15
Slika 17.	Strukturne formule dipya i bipym.....	16
Slika 18.	(a) Ipht-jon kao jon suprotnog naelektrisanja u strukturi kompleksa [Ni(bipy)(H ₂ O) ₄](ipht) [84]; (b) Monodentatna koordinacija pht-jona u strukturi kompleksa [Zn(pht)(phen)(H ₂ O) ₃]·H ₂ O [94].....	22
Slika 19.	(a) Bidentatna koordinacija pht-jona (jedna COO-grupa je nekoordinirana) u strukturi kompleksa [Mn(pht)(phen)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O (simetrijski ekvivalentan položaj: (i): x - 1, y, z) [95]; (b) Helatna koordinacija pht-jona (jedna COO-grupa slobodna) u strukturi kompleksa [Ni(Me ₃ tsc) ₂ (pht)]·2H ₂ O, Me ₃ tsc = MeNHC(S)NHNMe ₂ [103].....	23
Slika 20.	Bis-monodentatna koordinacija tpht-jona u strukturi kompleksa [Co ₂ (phen) ₂ (tpht)Cl ₂] (simetrijski ekvivalentan položaj: (i): -x, -y, -z + 2) [100].....	23
Slika 21.	(a) Monodentatna i bidentatno-mostovna koordinacija ipht-jona u strukturi kompleksa [Zn(ipht)(phen)] (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x, -y, -z, (ii): -x, y, -z + 1/2) [99]; (b) Monodentatna i helatna koordinacija ipht-jona u strukturi kompleksa [Co(phen)(ipht)(H ₂ O)] (simetrijski ekvivalentan položaj: (i): x + 1, y - 1, z) [110].....	23
Slika 22.	(a) Bis-helatna koordinacija ipht-jona u strukturi kompleksa [Cu(ipht)(bipy)]·2H ₂ O (simetrijski ekvivalentan položaj: (i): -x + 1, y + 1/2, -z + 1/2) [112]; (b) Bis-bidentatna mostovna koordinacija tpht-jona u strukturi kompleksa [Zn(py)(tpht)] _n , py = piridin (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x + 1, -y + 1, -z, (ii): x + 1, -y + 3/2, z + 1/2, (iii): -x + 2, y + 1/2, -z + 1/2) [114].....	24
Slika 23.	(a) Helatna i bidentatno-mostovna koordinacija ipht-jona u strukturi kompleksa [Mn(ipht)(phen)] _n (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x, y, -z + 3/2, (ii): x, -y, z + 1/2) [116]; (b) Pentadentatna koordinacija pht-jona u strukturi kompleksa [Zn ₂ (L ₃) ₂ (pht)(H ₂ O)] _n , HL ₃ = 3-(2-piridil)pirazol (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x + 1, -y, -z, (ii): x + 1, y, z) [81].....	24
Slika 24.	(a) Heksadentatna koordinacija pht-jona u strukturi kompleksa [Mn(pht)] _n (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x, y, -z + 1/2, (ii): x - 1, y, z - 1, (iii): x, y, z - 1, (iv): x + 1, y, z, (v): -x, -y + 1, -z + 1) [118]; (b) Heptadentatna koordinacija ipht-jona u strukturi kompleksa [CdBa ₂ (ipht) ₂ (DMF) ₄ (NO ₃) ₂] _n , DMF = dimetilformamid (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x + 1/2, y - 1/2, z + 1/4, (ii): x + 1/2, -y - 1/2, z - 1/4, (iii): -x - 1/2, y + 1/2, -z + 7/4) [120].....	25
Slika 25.	(a) Pyr-jon kao jon suprotnog naelektrisanja [Co(phen) ₂] ₂ (pyr) (simetrijski ekvivalentan položaj: (i): -x, -y + 1, -z) [144]; (b) Bis-monodentatna koordinacija pyr-jona u strukturi kompleksa [Co ₂ (H ₂ O) ₆ (pyr)(bipym)] _n ·4H ₂ O (simetrijski ekvivalentan položaj: (i): -x + 1, -y + 2, -z + 2) [149].....	28
Slika 26.	(a) Tetra-monodentatna koordinacija pyr-jona u strukturi kompleksa [Zn ₂ (bipy) ₂ (pyr)] _n (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x, -y, -z, (ii): x + 1, y, z, (iii): -x + 1, -y, -z) [153]; (b) Bis-helatna koordinacija pyr-jona u strukturi kompleksa [Co ₂ (phen) ₂ (pyr)(H ₂ O) ₄] (simetrijski ekvivalentan položaj: (i): -x + 2, -y + 1, -z + 2) [155].....	28
Slika 27.	(a) Bis-bidentatna koordinacija pyr-jona u strukturi kompleksa [Co ₂ (4,4'bipy) ₂ (pyr)(H ₂ O) ₂] _n (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x, -y, -z + 1, (ii): -x, -y + 1, -z + 2, (iii): x, y + 1, z + 1) [157]; (b) Pyr-jon kao bis-monomostovni ligand u strukturi kompleksa [Cu ₂ (pyr)(H ₂ O) ₆]·2H ₂ O (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x + 1, -y + 2, -z + 2, (ii): -x + 1, -y + 2, -z + 3, (iii): x, y, z + 1) [158].....	29
Slika 28.	Polidentatna koordinacija pyr-jona u strukturi kompleksa [Fe ₂ (pyr)] _n (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): x + 1/2, -y + 1/2, z + 1, (ii): x + 1/2, -y + 1/2, z, (iii): x, y, -z + 1, (iv): x - 1/2, -y + 1/2, z, (v): x - 1/2, -y + 1/2, z - 1, (vi): x - 1/2, y + 1/2, z - 1, (vii): x - 1/2, y + 1/2, z, (viii): -x, -y + 1, -z + 1, (ix): x, -y + 1, z, (x): x + 1/2, y + 1/2, z, (xi): x + 1/2, y + 1/2, z + 1) [131].....	29
Slika 29.	Deo strukturnog fragmenta kompleksa (H ₄ hpz)[Co(pyr)(H ₂ O) ₃]·3H ₂ O, H ₄ hpz = homopiperazonijum, sa bis-monodentatno i tetramonodentatno koordiniranim pyr-jonom (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): x, y - 1, z + 1, (ii): x, y - 1, z, (iii): -x + 1, -y + 2, -z - 1, (iv): x, y + 1, z) [152].....	30

Slika 30.	Deo strukturnog fragmenta kompleksa [Ni ₂ (pyr)(bpma) ₂ (H ₂ O) ₂][Ni(bpma)(H ₂ O) ₃] ₂ (pyr)·6H ₂ O, bpma = bis[(piridin-2- -il)metil]amin sa pyr-jonom kao jonom suprotnog naelektrisanja i kao bis-helatnim ligandom (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x + 1, -y + 2, -z + 1, (ii): -x + 1, -y + 2, -z) [163].....	30
Slika 31.	SE (a) i TE (b) mikrografije Mn ₂ O ₃ [208].....	31
Slika 32.	SE mikrografije Co ₃ O ₄ : aglomerati (a) i primarne čestice (b) [209].....	32
Slika 33.	SE mikrografije prekursora [Ni ₃ (tri) ₂ ·12H ₂ O] _n (a) i NiO (b) [210].....	32
Slika 34.	SEM slike nanočestičnog oksida CuO (primarne čestice (a) i aglomerati (b)) dobijenog kalcinacijom MOF-199 [211].....	33
Slika 35.	SE mikrograf ZnO dobijenog kalcinacijom kompleksa {[Zn(4,4'-bipy)(3-bpdb)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ ·4,4'-bipy·3-bpdb·H ₂ O} [212].....	33
Slika 36.	Oznake atoma i definicija torzionih uglova za BDC-jone (a). Tačkaste krive prikazuju raspodelu torzionih uglova kod tpht- (b), ipht- (c) i pht-jedinjenja (d). (Linije na slici pod (d) prikazane su samo za lakše vizuelno praćenje.).....	53
Slika 37.	a) Poređenje energetske barijere za individualnu rotaciju oko C-C jednostruke veze u vodenom rastvoru BDC-jona u odnosu na energiju približno planarnih konformacija za tpht- (1), ipht- (2) i pht-jone (3). Kriva 4 pokazuje energetske barijere za najstabilniji konformer pht-jona dat u tabeli 4. Poređenje energetske barijere za simultanu rotaciju oko C-C jednostrukih veza u BDC-jonima: (b) tpht, (c) ipht i (d) pht. (Položaji maksimuma: tpht na 90,90° = 47,78 kJ mol ⁻¹ , ipht na 90,90° = 48,85 kJ mol ⁻¹ , pht na 0,6° = 49,28 kJ mol ⁻¹).....	57
Slika 38.	Prirodna naelektrisanja odabranih C-atoma (oznake atoma odgovaraju onima sa slike 36) u a) tpht-, b) ipht- i c) pht-jonima.....	61
Slika 39.	Poređenje C-C jednostruke veze u a) tpht-, b) ipht- i c) pht-jonima (oznake odgovaraju onima sa slike 36).....	61
Slika 40.	Binuklearna jedinka kompleksa 1 sa oznakama atoma (H-atomi nisu predstavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x + 2, -y, -z.....	63
Slika 41.	Pakovanje 1 u ac-ravni. Vodonične veze i π-π interakcije između piridinskih prstenova prikazane su isprekidanim i tačkastim linijama, redom.....	64
Slika 42.	Asimetrična jedinicu kompleksa 2 sa oznakama atoma (H-atomi nisu predstavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x + 1, y, -z - 1/2, (ii): -x + 1, -y + 1, -z.....	65
Slika 43.	Dvostruki lanci kompleksa 2 duž c-ose, sa 8- i 16-članim prstenovima, koji su redom prikazani narandžastom i plavom bojom. Vodonične veze, π-π i C-H···π interakcije prikazane su isprekidanim, tačkastim i crta-tačka linijama, redom.....	65
Slika 44.	Strukturni fragment 3 sa oznakama atoma (atomi H nisu predstavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x + 2, -y, -z + 1; (ii): -x + 2, y, -z + 3/2.....	67
Slika 45.	Pakovanje 3 u bc-ravni. Vodonične veze i π-π interakcije između piridinskih prstenova prikazane su isprekidanim i tačkastim linijama, redom.....	67
Slika 46.	Asimetrična jedinicu kompleksa 4 sa oznakama atoma (atomi H nisu prikazani zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 30%.....	68
Slika 47.	Pakovanje 4 u ab-ravni. Vodonične veze i π-π interakcije između piridinskih prstenova prikazane su isprekidanim i tačkastim linijama, redom.....	69
Slika 48.	Binulearna jedinka kompleksa 5 , sa oznakama atoma. Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 50%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): -x + 2, y, -z; (ii): x, -y, z; (iii): -x + 2, -y + 1, -z; (iv): x, -y + 1, z; (v): -x + 2, -y, -z.....	69
Slika 49.	a) Projekcija strukture 5 na ab-ravan, sa vodoničnim vezama prikazanim tačkastim linijama. b) Projekcija strukture 5 na ac-ravan, sa prikazanim π-π interakcijama (tačkaste linije) i Cg-Cg rastojanjima (u Å). Cg1 odgovara centroidima pirimidinskih prstenova, a Cg2 centroidima aromatičnih prstenova tpht-liganada.....	70
Slika 50.	IC-spektre kompleksa 1-5	73
Slika 51.	TG- (a) i DSC-krive (b) za 1-5 dobijene pri brzini zagrevanja od 20 °C min ⁻¹ u atmosferi N ₂ (egzotermni pik prikazan na gore).....	74

Slika 52.	Strukturni fragment kompleksa 6 sa oznakama atoma (H-atomi su izostavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 1, y, -z + 1/2$, (ii): $-x + 1, -y + 2, -z$	77
Slika 53.	Mreža vodoničnih veza (prikazane isprekidanim linijama) kompleksa 6 . Atomi H su izostavljeni zbog jasnoće slike.....	77
Slika 54.	Projekcija kristalnog pakovanja 6 na približno ac -ravan. π - π interakcije između strukturnih fragmenata prikazane su ljubičastim linijama.....	79
Slika 55.	TG- i DSC-krive kompleksa 6 snimljene pri brzini $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u N_2 (egzotermni pik prikazan na gore).....	81
Slika 56.	Difraktogram praha Co dobijenog posle termičke dekompozicije kompleksa 6 u atmosferi N_2	81
Slika 57.	(a) Temperaturna promena molarne magnetne susceptibilnosti i proizvoda χT (umetak) kompleksa 6 merenog na $H = 1000\text{ Oe}$. Zelena linija predstavlja utaćnjavanje u skladu sa Kiri-Vajsovom funkcijom. (b) Izotermska magnetizacija na 5 K i Briluenova funkcija (zelena linija) kompleksa 6 za spin $J = 3/2$	82
Slika 58.	Strukturni fragment kompleksa 7 sa oznakama atoma. H-atomi su izostavljeni zbog jasnoće slike. Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 2, -y + 1, -z + 1$, (ii): $-x + 2, -y, -z + 2$	83
Slika 59.	Sindiotaktički cikcak lanci kompleksa 7 duž pravca $[011]$	84
Slika 60.	Strukturni fragment kompleksa 7 sa vodoničnim vezama i C-H $\cdots\pi$ interakcijama prikazanim isprekidanim i tačkastim linijama, redom.....	85
Slika 61.	a) Zavisnost molarne magnetne susceptibilnosti i efektivnog magnetnog momenta (umetak) od temperature; b) Krive zavisnosti magnetizacije od jačine primenjenog magnetnog polja na 50 i 5 K	86
Slika 62.	Strukturni fragment kompleksa 8 sa oznakama atoma (H-atomi su izostavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 1, y, -z + 1/2$, (ii): $-x + 1, -y + 2, -z$	87
Slika 63.	Mreža vodoničnih veza (prikazane isprekidanim linijama) kompleksa 8 . Atomi H su izostavljeni zbog jasnoće slike.....	89
Slika 64.	Projekcija kristalnog pakovanja 8 na približno ac -ravan. π - π interakcije između strukturnih fragmenata prikazane su ljubičastim linijama.....	89
Slika 65.	TG- i DSC-krive kompleksa 8 snimljene pri brzini od $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u N_2 (egzotermni pik prikazan na gore).....	90
Slika 66.	Difraktogram praha Ni dobijenog posle termičke dekompozicije kompleksa 8 u atmosferi N_2	90
Slika 67.	Temperaturna promena molarne magnetne susceptibilnosti i proizvoda χT kompleksa 8 merena u magnetnom polju jačine $H = 1000\text{ Oe}$. Zelena linija predstavlja utaćnjavanje u skladu sa funkcijom (3) (a). Izotermska magnetizacija na 5 K i Briluenova funkcija (zelena linija) za spin $J = 1$ (b).....	92
Slika 68.	Strukturni fragment kompleksa 9 sa oznakama atoma (H-atomi su izostavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaj: (i): $-x + 1, -y, -z$	93
Slika 69.	Mreža vodoničnih veza oko strukturnog fragmenta 9 (a) i C-H $\cdots\pi$ interakcije (b) predstavljene tačkastim i isprekidanim linijama, redom.....	94
Slika 70.	(a) Temperaturna promena molarne magnetne susceptibilnosti i proizvoda χT kompleksa 9 merena u magnetnom polju jačine $H = 1000\text{ Oe}$. Zelena linija predstavlja utaćnjavanje u skladu sa funkcijom (3) (videti poglavlje 4.4.3.). (b) Izotermska magnetizacija na 5 K i Briluenova funkcija (zelena linija) za spin $J = 1/2$	95
Slika 71.	Trinuklearna kompleksna jedinka kompleksa 10 sa oznakama atoma. Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 50%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x, -y, -z + 1$; (ii): $-x, -y + 1, -z + 1$; (iii): $x, y + 1, z$	96
Slika 72.	Projekcija strukture kompleksa 10 na bc -ravan, sa vodoničnim vezama prikazanim tačkastim linijama.....	98
Slika 73.	Deformisani oktaedri tri susedna Cu(II)-atoma kompleksa 10 sa zajedničkim ivicama. Zbog jasnoće slike, označeni su samo atomi Cu(II). Simetrijski ekvivalentni položaj: (i): $-x, -y, -z + 1$	98

Slika 74.	Asimetrična jedinica kompleksa 12 sa oznakama atoma. Atomi H su izostavljeni zbog jasnoće slike. Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaj: (i): $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$	100
Slika 75.	Izotaktički cik-cak lanci kompleksa 12 duž pravca [103]. Vodonične veze su predstavljene isprekidanim linijama.....	100
Slika 76.	Strukturni fragment 13 sa oznakama atoma. Atomi H su izostavljeni zbog jasnoće slike. Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 1, -y + 1, -z + 2$, (ii): $-x + 1, -y, -z + 1$	101
Slika 77.	Sindiotaktički cik-cak lanac kompleksa 13 duž pravca [011].....	101
Slika 78.	Strukturni fragment kompleksa 13 sa vodoničnim vezama i C-H... π interakcijama prikazanim isprekidanim i tačkastim linijama, redom.....	102
Slika 79.	IC-spektri kompleksa 11-14	104
Slika 80.	TG- (a) i DSC-krive (b) kompleksa 11-14 u atmosferi N ₂ (egzotermni pik prikazan na gore).....	106
Slika 81.	TG- (a) i DSC-krive (b) kompleksa 11-14 u atmosferi vazduha (egzotermni pik prikazan na gore).....	107
Slika 82.	Dostupnost (prikazana sferom proizvoljnog poluprečnika) atoma metala u 12 i 13 za interakciju sa mikroorganizmima.....	111
Slika 83.	Emisioni spektri 11-14 i dipya.....	113
Slika 84.	Strukturni fragment kompleksa 15 sa oznakama atoma. H-atomi su izostavljeni zbog jasnoće slike. Elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 1, -y, -z + 1$; (ii) $-x, -y, -z + 1$; (iii): $x + 1/2, -y - 1/2, -z + 1$; (iv): $-x - 1/2, y + 1/2, z$; (v): $x + 1, y, z$; (vi): $x - 1/2, -y - 1/2, -z + 1$; (vii): $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; (viii): $-x - 1/2, y - 1/2, z$	115
Slika 85.	Koordinacioni oktaedri oko atoma Cu(II) i Mn(II) sa zajedničkim O1-O5 ivicama. Simetrijski ekvivalentni položaji: (ii): $-x, -y, -z + 1$; (iii): $x + 1/2, -y - 1/2, -z + 1$; (iv): $-x - 1/2, y + 1/2, z$	116
Slika 86.	a) Polimerni slojevi kompleksa 15 u <i>ac</i> -ravni. Paralelni slojevi su prikazani različitim bojama (tamno i svetlosiva); b) Kristalno pakovanje 15 u <i>bc</i> -ravni. Vodonične veze i C-H... π interakcije prikazane su tačkastim i isprekidanim linijama, redom.....	117
Slika 87.	IC-spektar kompleksa 15	118
Slika 88.	TG- i DTA-krive kompleksa 15	119
Slika 89.	(a) Temperaturna zavisnost molarne magnetne susceptibilnosti u obliku $\chi-T$ i $\chi T-T$ (umetak) kompleksa 15 . (b) Izotermna magnetizacija $M(H)$ kompleksa 15 na 5 K. Puna linija predstavlja zbir dve Brillouinove funkcije kako je opisano u tekstu.....	120
Slika 90.	IC-spektri kompleksa 16-22	125
Slika 91.	TG- (a) i DSC-krive (b) kompleksa 16-22 u inertnoj atmosferi do 1100 °C pri brzini zagrevanja od 20 °C min ⁻¹ (egzotermni pik prikazan na gore).....	127
Slika 92.	Difraktogrami uzoraka ZnO_1-ZnO_4	134
Slika 93.	SE mikrografije nanočestičnih oksida ZnO_1 (a), ZnO_2 (b), ZnO_3 (c) i ZnO_4 (d) dobijenih kalcinacijom kompleksa 11-14 na temperaturi 450 °C.....	135
Slika 94.	Određivanje širine zabranjene zone za ZnO_1-ZnO_4 [339].....	136
Slika 95.	Brzina fotodegradacije boje RO16 u vodenim suspenzijama ZnO_1-ZnO_4 i komercijalnog ZnO.....	137
Slika 96.	SE mikrografije aglomerata ZnO_1 (a), ZnO_2 (b), ZnO_3 (c), ZnO_4 (d) i komercijalnog ZnO (e) na uveličanju 5000 puta.....	138
Slika 97.	Emisioni spektri ZnO_1-ZnO_4 i komercijalnog ZnO u UV- i vidljivoj (umetak) oblasti spektra.....	139

SPISAK SHEMA

Shema 1.	Pretpostavljene strukturne formule za 11 i 14	108
Shema 2.	Strukturna formula boje RO16.....	137

SPISAK TABELA

Tabela 1.	Tipovi nekovalentnih interakcija [7].....	10
Tabela 2.	Vodonične veze i svojstva (A – akceptor; D – donor) [7].....	13
Tabela 3.	Kristalografski podaci i parametri utajavanja kompleksa 1–10, 12, 13 i 15	51
Tabela 4.	Energetska barijera (kJ mol ⁻¹) za rotaciju oko jednostruke C–C veze počev od najstabilnije konformacije (videti kasnije tabelu 6) izračunata primenom različitih metoda.....	48
Tabela 5.	Optimizovane dužine veza (Å) u BDC-jonima.....	55
Tabela 6.	Termodinamički parametri ispitanih BDC-jona, individualne energetske barijere za rotaciju oko C–C jednostruke veze i torzioni uglovi u optimizovanim strukturama (ΔE, ΔH i ΔG dati su u odnosu na tpht-jon).....	55
Tabela 7.	LMOEDA analiza (kJ mol ⁻¹) BDC-jona.....	59
Tabela 8.	Odabrani geometrijski parametri za komplekse 1–5	71
Tabela 9.	Geometrija vodoničnih veza za komplekse 1–5	72
Tabela 10.	Spektroskopski podaci i početna temperatura degradacije 1–5	74
Tabela 11.	Podaci TG/DSC-analize kompleksa 1–5	78
Tabela 12.	Odabrane dužine veza i uglovi kompleksa 6	78
Tabela 13.	Geometrija vodoničnih veza kompleksa 6	79
Tabela 14.	Geometrija nekovalentnih interakcija kompleksa 6	79
Tabela 15.	Odabrane dužine veza i uglovi za kompleks 7	84
Tabela 16.	Geometrija vodoničnih veza kompleksa 7	84
Tabela 17.	Odabrane dužine veza i uglovi kompleksa 8	88
Tabela 18.	Geometrija vodoničnih veza kompleksa 8	88
Tabela 19.	Geometrija nekovalentnih interakcija kompleksa 8	89
Tabela 20.	Odabrane dužine veza i uglovi kompleksa 9	94
Tabela 21.	Geometrija vodoničnih veza kompleksa 9	94
Tabela 22.	Odabrani geometrijski parametri kompleksa 10	97
Tabela 23.	Geometrija vodoničnih veza kompleksa 10	97
Tabela 24.	Rezultati elementarne analize i empirijske formule kompleksa 11–14	99
Tabela 25.	Odabrane dužine veza i uglovi za komplekse 12 i 13	103
Tabela 26.	Geometrija vodoničnih veza za komplekse 12 i 13	103
Tabela 27.	Spektroskopski podaci kompleksa 11–14 , početna temperatura dekompozicije i molarna entalpija dehidratacije.....	104
Tabela 28.	Mehanizam razlaganja kompleksa 11–14 u atmosferi vazduha.....	107
Tabela 29.	Rezultati ispitivanja antimikrobne aktivnosti kompleksa 11–14	111
Tabela 30.	Odabrane dužine veza i uglovi za kompleks 15	115
Tabela 31.	Geometrija vodonične veze za kompleks 15	117
Tabela 32.	Rezultati EDS- i AAS-analize i formule kompleksa 16–22	122
Tabela 33.	Boja, prinos i rezultati elementarne analize kompleksa 16–22	122
Tabela 34.	Podaci analize magnetnog ponašanja kompleksa 16–22	124
Tabela 35.	Položaji asimetričnih (ν _{as}) i simetričnih (ν _s) COO–vibracija u IC-spektrima kompleksa 16–22 i njihovo razdvajanje(Δν).....	125
Tabela 36.	Rezultati TG- i DSC-analize kompleksa 16–22	128
Tabela 37.	Uglovi između ravni COO–grupa i ravni benzenskog prstena u kompleksima 1–10, 12, 13 i 15	130
Tabela 38.	Poređenje geometrije dipya u 1–4, 6–9, 12, 13, 15 i sličnim kompleksima.....	132
Tabela 39.	Parametri i zapremina jedinične ćelije, prosečna veličina kristalita <D> i specifična površina (SSA) ZnO_1–ZnO_4	134
Tabela 40.	Rezultati ispitivanja antimikrobne aktivnosti oksida ZnO_1–ZnO_4 i komercijalnog ZnO.....	140

1. UVOD

Ternarni kompleksi elemenata d-bloka koji sadrže aromatične O,O- i N,N-donorske ligande se intenzivno proučavaju u kristalnom inženjerstvu materijala zbog veoma različitih strukturnih oblika, kao i potencijalne primene u katalizi, molekulskom magnetizmu, nelinearnoj optici, farmaciji i biohemiji, i kao mikroporozni materijali. Takođe, danas je velika pažnja usmerena na proučavanje kristalnih struktura kompleksa prelaznih metala sa anjonima aromatičnih polikarboksilnih kiselina (O,O-donorski ligandi), kod kojih se javlja kombinacija primarnih veza (kovalentne i koordinativne veze) i sekundarnih nekovalentnih interakcija (vodonične veze i π - π interakcije), jer predstavljaju veoma korisne funkcionalne materijale.

Kao odlični kandidati za nastanak umreženih mešovito-ligandnih kompleksa ističu se anjoni sledećih aromatičnih polikarboksilnih kiselina: ftalne (1,2-benzendikarboksilne), izoftalne (1,3-benzendikarboksilne), tereftalne (1,4-benzendikarboksilne), i piromelitne (1,2,4,5-benzentetrakarboksilne). Prisustvo od dve COO⁻-grupe kod anjona ftalne, izoftalne i tereftalne kiseline do četiri COO⁻-grupe kod anjona piromelitne kiseline dovodi do postojanja četiri odnosno osam potencijalnih O-donorskih mesta. Neki od ovih atoma kiseonika grade koordinativne veze, dok ostali atomi kiseonika po pravilu učestvuju u stvaranju vodoničnih veza. Osim toga, prisustvo aromatičnih prstenova omogućava nastanak π - π interakcija. Koordinacijom liganada ovog tipa može nastati čitav niz interesantnih kompleksa fascinantne umrežene građe. Dosadašnja istraživanja ovakvih i sličnih sistema pokazuju da se COO⁻-grupe koordiniraju na raznovrsne načine, pri čemu nastali kompleksi mogu biti mononuklearni, binuklearni ili polimerni. Benzenpolikarboksilat-joni najčešće imaju ulogu mostovnih liganada, što pruža mogućnost za nastanak fero- i antiferomagnetnih interakcija između centralnih jona. Druga komponenta ternarnih kompleksa jesu aromatični N,N-donorski ligandi tipa π -kiselina koji se koordiniraju za atome metala kao helatni ligandi. S obzirom na prisustvo individualnih aromatičnih prstenova i njihovu planarnost, pri nastanku koordinacionih jedinjenja ovi ligandi takođe mogu biti uključeni u π - π interakcije, a neki od njih i u vodonične veze.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije jeste sinteza i karakterizacija kompleksa nekih elemenata d-bloka (Mn, Co, Ni, Cu i Zn) sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima. Velika pažnja je posvećena određivanju kristalne strukture nastalih metal-organskih funkcionalnih materijala i njihovim svojstvima. Ispitana su spektroskopska, termička, magnetna, antimikrobna i fotoluminescentna svojstva dobijenih materijala. Sintetisani kompleksi cinka u mikrokristalnom obliku korišćeni su kao prekursori za dobijanje ZnO sa nanometarskom veličinom čestica. Poznato je da oksidi metala d-bloka predstavljaju jedne od najinteresantnijih materijala u hemiji čvrstog stanja i nauči o materijalima, zbog raznovrsnih optičkih, magnetnih, električnih i mehaničkih svojstava. Jedna od najznačajnijih primena nanočestičnih oksidnih materijala jeste u svojstvu fotokatalizatora, jer je upotreba ovih materijala, na primer cink-oksida, ekonomski isplativa. Osim toga, oksidi prelaznih metala primenjuju se u medicinske i terapijske svrhe, a stalna potreba za razvojem novih antibiotika i citostatika predstavlja moguću oblast primene ovih materijala u medicini i farmaciji.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Kompleksna jedinjenja elemenata d-bloka sa organskim ligandima

Proteklih decenija koordinaciona jedinjenja elemenata d-bloka sa organskim ligandima bila su predmet intenzivnih proučavanja. Sa razvojem kristalnog inženjerstva i supramolekulske hemije, proučavanje ovih jedinjenja i njihovih funkcionalnih svojstava znatno je ubrzano, pre svega zbog određivanja njihovih kristalnih struktura. Veliki broj istraživanja bavio se materijalima dobijenim u kontrolisanim reakcionim uslovima, sa korisnim fizičko-hemijskim svojstvima [1, 2] i potencijalno širokom oblasti primene [3]. Ovakvi materijali izgrađeni su od:

- a. diskretnih kompleksnih jedinki,
- b. koordinacionih polimera i
- c. metal-organskih umreženih struktura.

Diskretna koordinaciona jedinjenja podrazumevaju komplekse u čijoj kristalnoj stukturi ne postoje lanci, slojevi ili mreže koji su posledica obrazovanja kovalentne veze između monomera, već se struktura sastoji iz „izolovanih“ molekula, jona, grupe molekula ili grupe jona, a koji ne moraju nužno biti mononuklearni [4, 5]. Termin „koordinacioni polimer“ (engl. coordination polymer, CP) prvi je definisao Bailar (Bailar) 1964. godine, poredeći organske polimere sa neorganskim jedinjenjima, koja su se mogla posmatrati kao polimerne vrste [6]. CP se definišu kao beskonačni niz jona metala povezanih mostovnim ligandima [7]. Termin „metal-organske umrežene strukture“ (engl. metal organic frameworks, MOFs) prvi put se pojavio u literaturi pre više od dvadeset godina [8], a potom su Li (Li) i saradnici objavili su rad u kojem su opisali strukturu prvog stabilnog jedinjenja, MOF-5 [9]. MOF predstavlja beskonačnu trodimenzionalnu metal-ligand mrežu sa jonima metala kao centrima i mostovnim organskim ligandima [7]. Takva struktura omogućava da su MOF-ovi često porozni, sa porama različitih dimenzija i velikom specifičnom površinom. Materijali ovakvih svojstava poslednjih godina privlače sve više pažnje zbog njihove primene za:

- a. izmenu jona, adsorpciju i skladištenje gasova [10, 11],

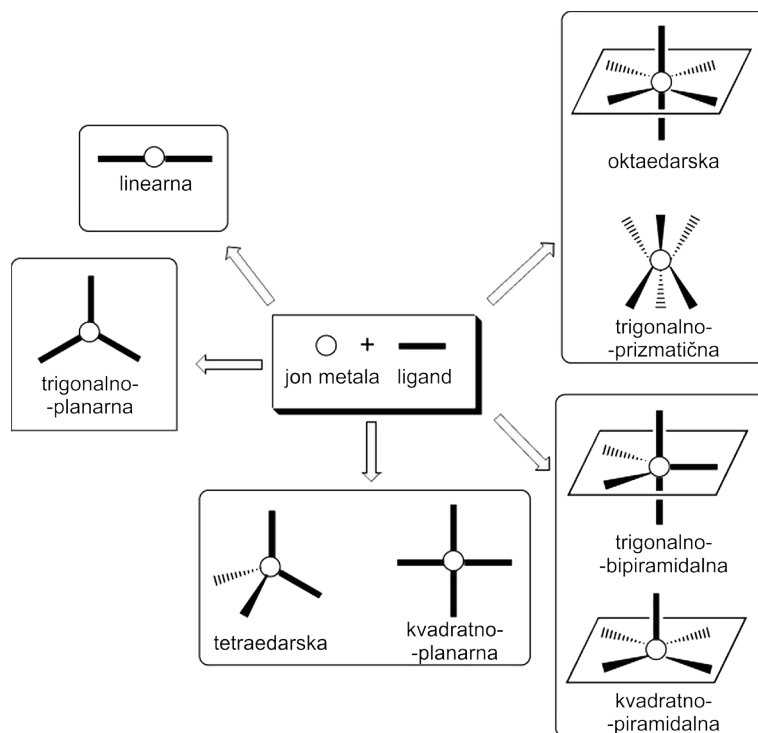
- b. kontrolisano otpuštanje lekova [12],
- c. heterogenu katalizu [13],
- d. luminescenciju [14],
- e. magnetizam [15, 16].

Prema broju jona metala, koordinaciona jedinjenja se dele na mono- di-, i polinuklearna, dok se prema broju liganada mogu podeliti na binarne, ternarne i mešovite. Mononuklearni kompleksi sadrže jedan jon metala, dok su polinuklearni kompleksi izgrađeni od više jona metala; binarni kompleksi imaju samo jednu vrstu liganada, u sastavu ternarnih su dva različita liganada, dok mešoviti kompleksi sadrže više vrsta liganada.

Metali prvog prelaznog niza i cink se često koriste kao graditelji kako diskretnih tako i umreženih kompleksa, zbog mogućnosti da grade raznovrsne geometrije i relativno jake koordinativne veze. Najčešće se njihov koordinacioni broj nalazi u opsegu od 2 do 6 u zavisnosti od oksidacionog stanja, što za posledicu ima postojanje različitih geometrija, kao što su: linearna, trigonalno-planarna, tetraedarska, kvadratno-planarna, kvadratno-piramidalna, trigonalno-bipiramidalna, trigonalno-prizmatična, oktaedarska i njihovi deformisani oblici (slika 1) [2, 17]. Geometrije koje odgovaraju koordinacionim brojevima 7 i 8 (slika 2) [18] nisu uobičajene za metale ove grupe, najčešće zbog sternih smetnji liganada oko jona metala i češće se javljaju kod lantanoida čiji su katjoni većeg radijusa.

2.1.1. O,O-donorski ligandi

Postoji veliki broj O-donorskih liganada, od jednostavnog liganada kao što je molekul vode, do složenijih molekula kakvi su benzenpolikarboksilati (BPC). BPC pripadaju krutim ligandima i grade jake veze sa metalnim centrima, čime se omogućava nastanak relativno čvrstih struktura. Takođe, mogu da obezbede i balans naelektrisanja u kompleksnim jedinjenjima [19, 20].



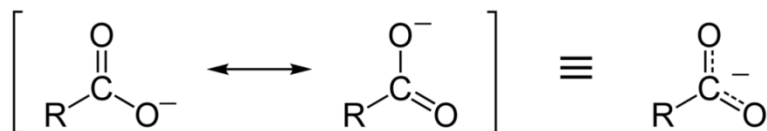
Slika 1. Koordinacione geometrije elemenata d-bloka [2].



Slika 2. Geometrije koje odgovaraju koordinacionim brojevima 7 (a) i 8 (b, c) [18].

Vrlo često se koriste dianjoni tri poziciona izomera benzendikarboksilnih (BDC) kiselina: ftalne (H_2pht), izoftalne (H_2ipht) i tereftalne (H_2tpht), kao i tetraanjoni benzentetrakarboksilne (BTC) kiseline [piromelitne (H_4pyr)]. Ova grupa liganada smatra se veoma korisnom u izgradnji koordinacionih jedinjenja zbog krute strukture benzenskog prstena i fleksibilnosti u orijentaciji karboksilat-grupa u odnosu na benzenovo jezgro. Karboksilne kiseline lako jonizuju do negativno naelektrisanog karboksilat-jona i pozitivno naelektrisanog H_3O^+ -jona. Negativno naelektrisanje karboksilne grupe delokalizovano je između dva elektronegativna O-atoma u rezonantnoj strukturi (slika 3) [21]. Ova delokalizacija elektronskog

oblaka znači da oba O-atoma imaju manju količinu negativnog naelektrisanja zbog čega je privlačenje COO⁻- i H₃O⁺-jona slabije, pa je karboksilat-jon stabilniji.



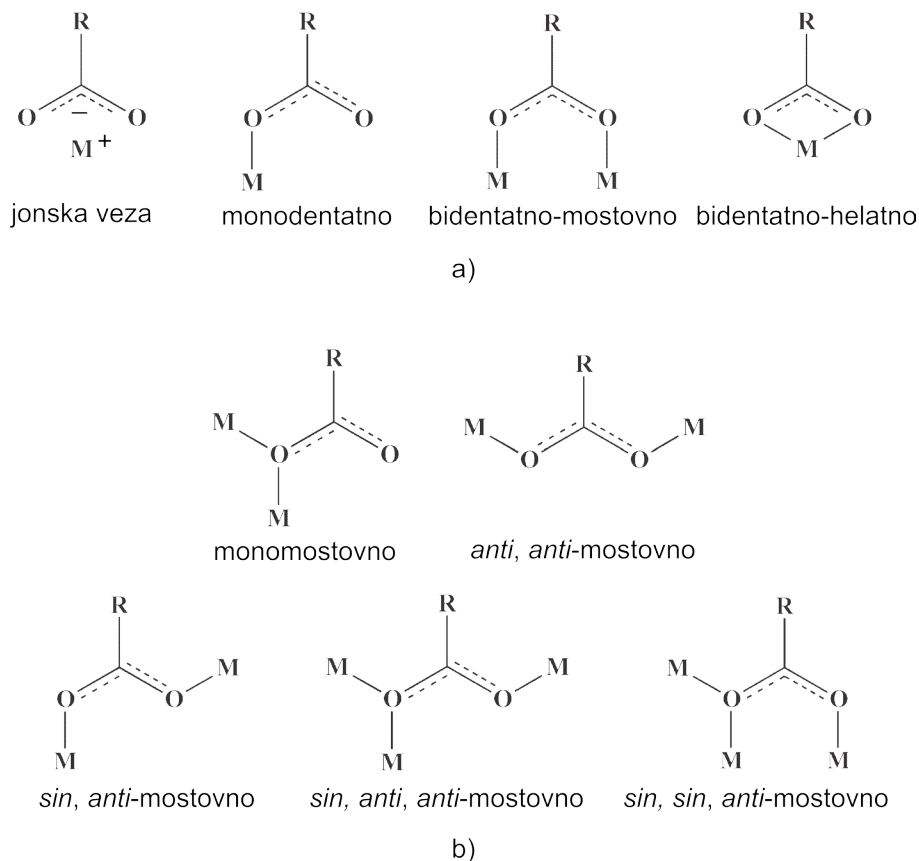
Slika 3. Rezonantni oblici COO⁻-grupe [22].

BPC kiseline, zbog velike kiselosti ($pK_a < 4$), mogu lako biti deprotonovane dajući kao rezultat potencijalne multidentatne ligande, koji sa metalnim centrima grade jake koordinativne M–O veze. COO⁻-grupa može da se ponaša kao most između najmanje dva metalna centra. Prisustvo dve ili više COO⁻-grupa omogućava da se ovi ligandi ponašaju kao mostovi u više od jedne dimenzije, što je od velikog značaja za dobijanje dvo- i trodimenzionalnih struktura. Poznato je nekoliko načina koordinacije COO⁻-grupa [23] koji su prikazani na slici 4. Sa elementima I i II grupe periodnog sistema elemenata COO⁻-grupe obrazuju jonsku vezu, dok sa metalima ostalih grupa najčešće dolazi do uspostavljanja koordinativne veze, pri čemu COO⁻-grupa može biti koordinirana monodentatno, mostovno ili helatno (slika 4a).

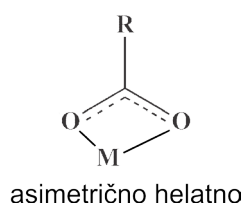
U zavisnosti od orijentacije metalnog centra, moguć je nastanak različitih tipova mostova: *sin, sin*- (odgovara prikazanoj bidentatno-mostovnoj koordinaciji na slici 4a), monomostovni, *sin, anti*-, *anti, anti*-, kao i kombinacije ovih načina koordinacije (slika 4b). Kada se COO⁻-grupa koordinira bidentatno-helatno za jon metala, formira se četvoročlani MOCO prsten. Usled mogućih sternih smetnji između većeg broja liganada oko katjona metala, može doći i do asimetrično-helatnog vezivanja COO⁻-grupe [23], kako je prikazano na slici 5.

Geometrija BPC-jona je naročito pogodna za dobijanje kompleksa u kojima ovi ligandi imaju ulogu mosta između dva ili više jona metala. Veliki broj sintetisanih polinuklearnih BPC-kompleksa dokaz je velike tendencije COO⁻-grupa da se koordiniraju mostovno [24]. Ta sposobnost COO⁻-grupa, njihov broj kao i oblik i veličina liganda dovode do velikog broja varijacija u topologijama struktura, pa

mogu nastati linearni lanci, merdevine, spiralni ili cik-cak lanci, trake, slojevi ili trodimenzionalna mreža (slika 6).



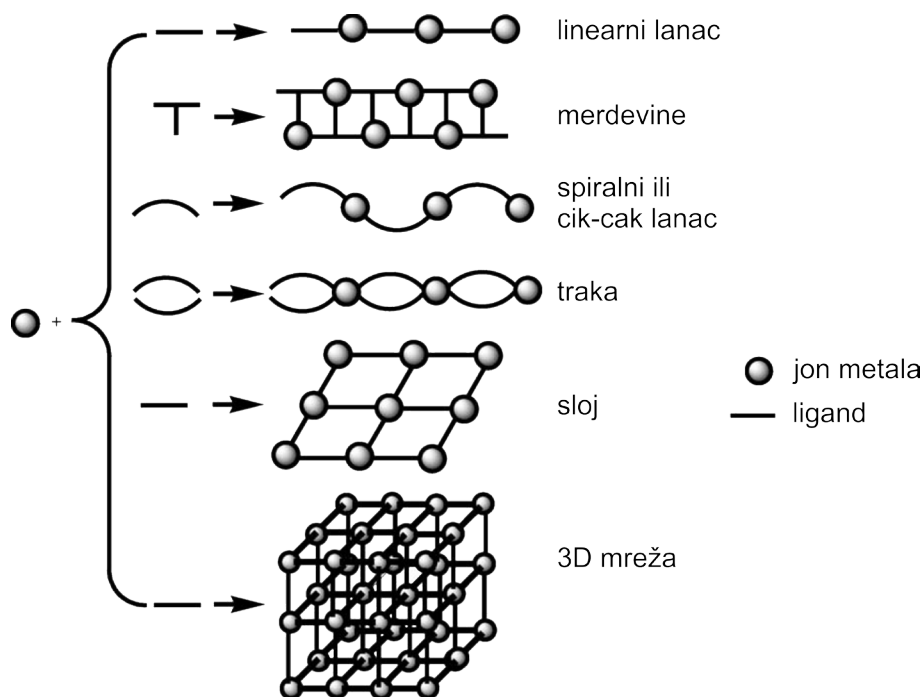
Slika 4. Najčešći načini koordinacije COO--grupa (a) i različiti načini mostovnog vezivanja COO--grupa (b) [23].



Slika 5. Asimetrična koordinacija COO--grupe [23].

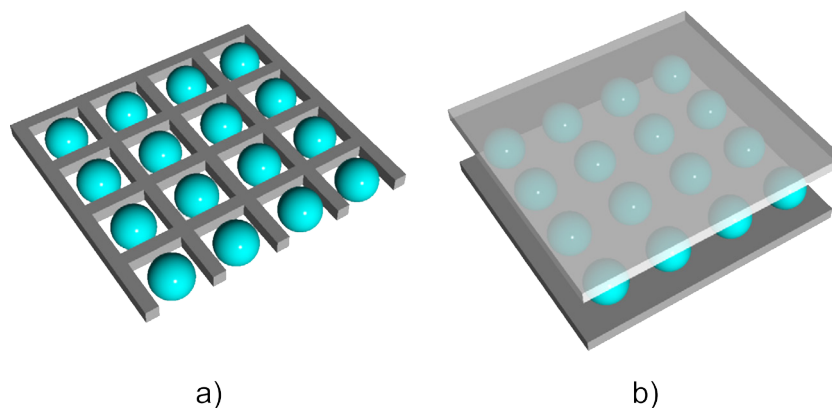
Povezivanjem jednodimenzionalnih (1D) koordinacionih polimera dobija se dinamična struktura zato što se koordinativne veze šire samo duž jednog pravca u polimeru, dok ostale slabije interakcije, kao što su vodonične veze, π - π i van der Valsove (van der Waals) interakcije doprinose njihovom daljem umrežavanju i

postizanju trodimenzionalne strukture. Reprezentativni 1D motivi: lanci, merdevine, spirale, cik-cak lanci i trake, prikazani su na slici 7.

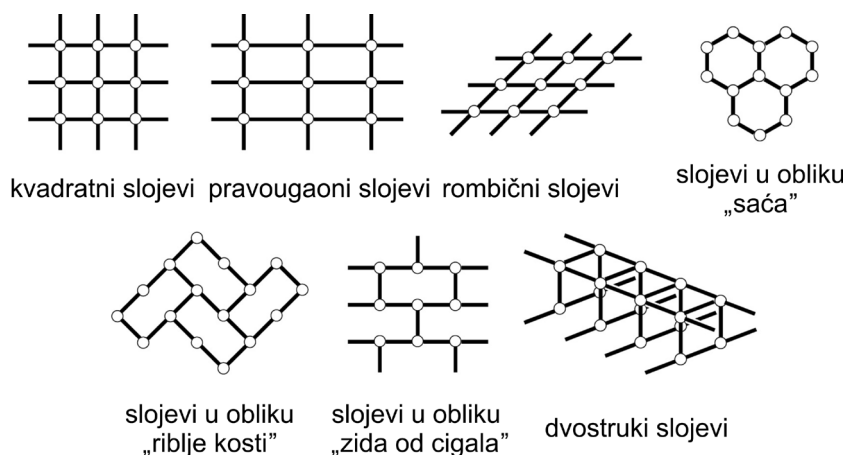


Slika 6. Topologije koordinacionih jedinjenja [25].

Postoje dve vrste dvodimenzionalnih (2D) koordinacionih polimera [2]. Kod prve vrste polimera formira se diskretan prostor unutar rešetke (slika 7a). Kada se takvi slojevi nalaze direktno jedan naspram drugog dolazi do uspostavljanja međumolekulskih interakcija usled čega se formiraju kanali. Kod druge vrste 2D polimera formira se prostor između dva sloja (slika 7b). Koji tip 2D polimera će nastati zavisi od upotrebljenih gradivnih jedinki (joni metala, mostovni ligandi, joni suprotnog naelektrisanja i molekuli kristalne rešetke). Struktura 2D polimera je fleksibilna jer se svaki sloj formira uz podršku slabijih nekovalentnih interakcija. Ova fleksibilnost omogućava promenu oblika i veličine prostora između slojeva uklanjanjem, na primer, molekula rastvarača ili adsorpcijom gasova [26]. Reprezentativni 2D motivi prikazani su na slici 8.



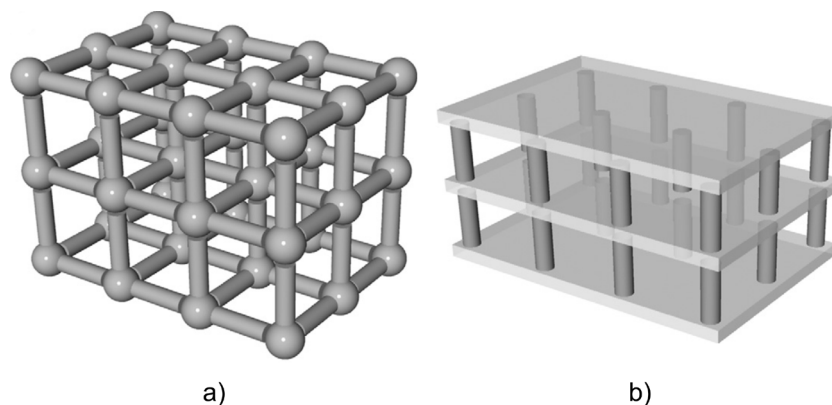
Slika 7. Tipovi 2D koordinacionih polimera: sa diskretnim prostorom u rešetkama u sloju (a) i sa prostorom između dva sloja (b) [2].



Slika 8. Reprezentativni 2D motivi [2].

Trodimenzionalni (3D) koordinacioni polimeri pružaju mogućnost za nastanak „otvorenih” umreženih struktura sa kontrolisanom veličinom pora i kanala, tj. poroznih jedinjenja koja mogu da adsorbuju različite anjone ili organske molekule [25]. Uspešna strategija za dobijanje visoko poroznih 3D koordinacionih polimera jeste korišćenje dva tipa mostovnih liganada, anjonskih i neutralnih [2]. Povećanje broja mostovnih liganada olakšava nastanak visoko umreženih struktura. Dodatno, anjonski mostovni ligandi formiraju zidove pora i tako sprečavaju popunjavanje pora drugim anjonima koji bi smanjili poroznost strukture. Neutralni ligandi, od kojih se najčešće koriste N-donorski ligandi, zbog slabijih M–N koordinativnih veza omogućavaju formiranje fleksibilne 3D strukture. Dva reprezentativna 3D motiva prikazana su na slici 9. Kod motiva u obliku kaveza prikazanog na slici 9a postoji

poroznost u svim pravcima, dok se kod motiva na slici 9b dostupna zapremina nalazi između krutih 2D slojeva.



Slika 9. Reprezentativni 3D motivi: kavez (a) i slojevi sa stubovima (b) [2].

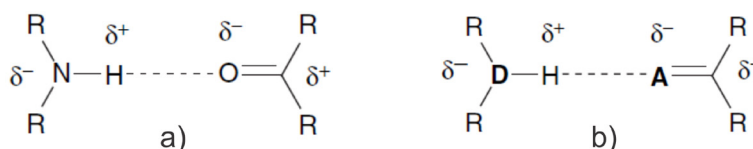
BPC-ligandi su od velikog značaja u supramolekularnoj hemiji, što se može potvrditi i na osnovu velikog broja objavljenih struktura u Kembričkoj kristalografskoj bazi podataka (engl. The Cambridge Structural Database, CSD) [27]. Iako su koordinativne veze između metala i BPC-jona prisutne kod većine poznatih struktura iz CSD, one se uvek pojavljuju zajedno sa velikim brojem slabih nekovalentnih interakcija (tabela 1) koje utiču na kristalno pakovanje [7]. Nekovalentne interakcije se obično formiraju između makromolekula i ne uključuju deljenje elektronskog para, već različite oblike elektromagnetnih interakcija. Njihova jačina je u opsegu od 0 do 120 kJ mol⁻¹ i iako su pojedinačno po prirodi slabe veze, zajedno imaju vrlo značajan efekat.

Tabela 1. Tipovi nekovalentnih interakcija [7].

Interakcija	Jačina, kJ mol ⁻¹
Vodonična veza	4–120
Katjon- π	5–80
π - π	0–50
van der Valsove	< 5
Hidrofobne	U odnosu na energiju vezivanja rastvarač–rastvarač

Kombinacije različitih interakcija u okviru jedne strukture bile su predmet mnogih proučavanja u oblasti kristalnog inženjerstva, naročito kombinacija metal–ligand koordinativne veze, vodonične veze i π -interakcija [28, 29].

Vodonična veza je dokazano najznačajnija nekovalentna interakcija u dizajnu umreženih koordinacionih jedinjenja, tzv. supramolekulskih struktura, zbog svoje jačine i stepena umreženosti. Vodonična veza predstavlja specijalnu vrstu dipol-dipol interakcija između donora (D) i akceptora (A). Kod umreženih koordinacionih jedinjenja i drugih jedinjenja (npr. amino kiselina, ugljenih hidrata) postoji više „gradivnih blokova”, koji su bogat izvor donora i akceptora vodonične veze. Donori vodonične veze su grupe sa atomom vodonika vezanim za elektronegativni atom (fluor, azot ili kiseonik), pa otuda nastaje dipol sa atomom vodonika koji ima delimično pozitivno naelektrisanje. Akceptori vodonične veze su elektronegativni atomi sa kojim se delimično pozitivno naelektrisani atomi vodonika mogu vezati, slika 10 [7].

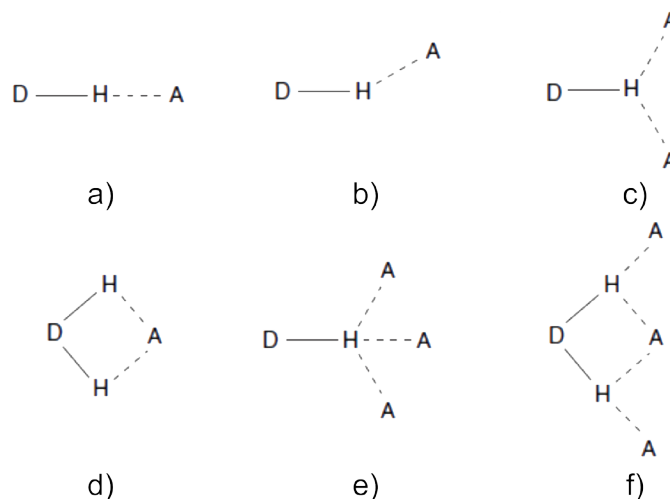


Slika 10. (a) Karbonil-grupa kao akceptor i amino-grupa kao donor vodonične veze; (b) standardan način obeležavanja donorskog (D) i akceptorskog atoma (A).

Jačina vodoničnih veza može biti različita, što zavisi od vrste elektronegativnog atoma sa kojim je vodonik povezan i geometrije vodonične veze. Jačina vodonične veze iznosi od 4 do 120 kJ mol⁻¹, a uglavnom je manja od 60 kJ mol⁻¹. Tipovi geometrija vodoničnih veza kod umreženih kompleksa (slika 11 [7]) javljaju se kod *primarnih vodoničnih veza*, kod kojih postoji direktna interakcija između grupe donora i grupe akceptora.

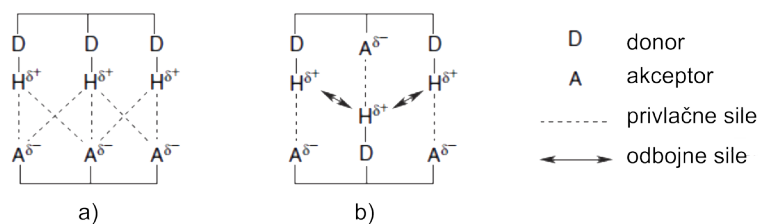
Takođe, postoje i *sekundarne vodonične veze* između susednih grupa. Parcijalna naelektrisanja na susednim atomima mogu ojačati vezu usled privlačenja suprotnih naelektrisanja ili je oslabiti zbog odbijanja istih naelektrisanja. Na slici 12 [7] prikazana su dva primera sekundarnih vodoničnih veza u kojima su nizovi atoma donora i akceptora veoma blizu. Između niza od tri donora (DDD) i niza od tri akceptora (AAA) (slika 12a) postoje samo privlačne interakcije između susednih grupa, pa je u takvoj situaciji veza jača. Mešani

donorsko–akceptorski nizovi (ADA, DAD) trpe odbijanja parcijalnih naelektrisanja istog znaka koji su u neposrednoj blizini primarnih interakcija (slika 12b).



Slika 11. Tipovi geometrije vodoničnih veza: (a) linearna; (b) savijena; (c) donorsko račvasta; (d) akceptorsko račvasta; (e) trostruko račvasta i (f) tri-centrirana račvasta.

Geometrija vodonične veze i tip donorskih i akceptorskih grupa određuje jačinu, dužinu i prirodu veze. Prema jačini, vodonične veze se mogu podeliti u tri kategorije, što je prikazano u tabeli 2 [7]. Kod jake vodonične veze jačina interakcija je donekle sličnog karaktera sa kovalentnom vezom, pri čemu je atom vodonika na približno polovini rastojanja između donora i akceptora. Umereno jake vodonične veze formiraju se između grupa neutralnog donora i neutralnog akceptora preko slobodnih elektronskih parova. Ovakve vodonične veze nemaju linearnu geometriju već su neznatno savijene i njihova ugaona raspodela uslovljena je statističkim faktorima. U analizi ugaone raspodele vodonične veze za statističke efekte se često primenjuje „konusna korekcija”.



Slika 12. (a) Privlačne sile između susjednih grupa u DDD i AAA nizovima i (b) Odbojne sile između mešovitih donorsko-akceptorskih nizova (ADA i DAD).

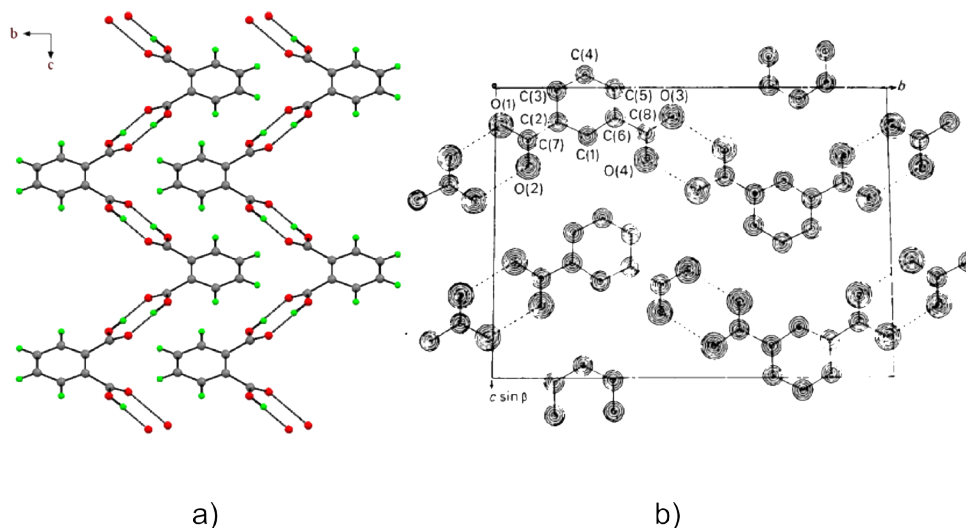
Naime, linearna vodonična veza zahteva fiksiranu poziciju atoma vodonika u odnosu na akceptor, dok kod nelinearne vodonične veze atom vodonika ima mnoge moguće pozicije koje daju konusni oblik oko linearne pozicije. Veći uglovi veze rezultuju većim konusom, pa otud postoji veliki broj pravaca po kojima se veza može ostvariti. Slabe vodonične veze odstupaju od linearnosti i u nekim slučajevima mogu izazvati formiranje npr. C–H... π interakcije između benzenovih prstenova, gde su C–H veze usmerene direktno ka π -elektronskim oblacima.

Tabela 2. Vodonične veze i svojstva (A – akceptor; D – donor)[7].

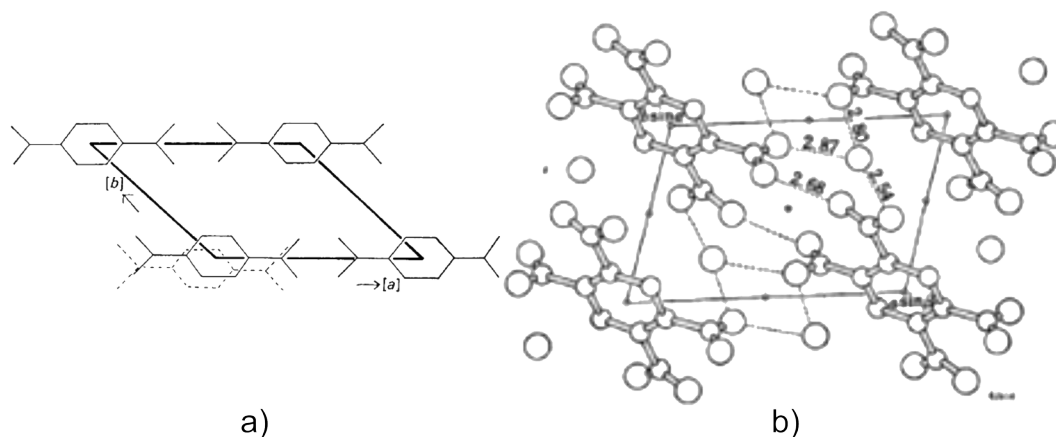
Interakcija/Svojstvo	Jaka	Umerena	Slaba
D–H...A	Uglavnom kovalentna	Uglavnom elektrostatička	Elektrostatička
Energija veze, kJ mol ⁻¹	60–120	16–60	< 12
H...A, Å	1,2–1,5	1,5–2,2	2,2–3,2
D...A, Å	2,2–2,5	2,5–3,2	3,2–4,0
Ugao veze, °	175–180	130–180	90–150
Primer	H ₅ O ₂ ⁺	Kiseline, alkoholi, DNK, RNK	C–H...A, D–H... π

Dokazano je da je visoko usmerena priroda vodoničnih veza, zajedno sa specifičnim rasporedom donora i akceptora, vrlo važan činilac za nastanak i dizajn umreženih koordinacionih jedinjenja. Mnoge BPC kiseline postoje kao dimeri ili lanci koji se drže zajedno pomoću vodoničnih veza [30–33]. Tako dimeri ftalne i izoftalne kiseline formiraju cik-cak lance (slika 13) [34, 35], dimeri tereftalne kiseline daju pravilne lance (slika 14a) [30, 31], dok se kod piromelitne kiseline zbog rotiranja COO-grupa formira 3D struktura sistemom vodoničnih veza (slika 14b) [32, 33]. Dužine vodoničnih veza u ovim kiselinama su u opsegu od 2,58 do 2,72 Å, što ih svrstava u slabe vodonične veze.

Pored vodoničnih veza, značajnu ulogu u kristalnom pakovanju kompleksnih jedinjenja imaju i π - π interakcije. Postoje dva tipa π - π interakcija: „licem u lice” (engl. „face-to-face”, gde su paralelni aromatični prstenovi udaljeni između 3,3–3,8 Å, slika 15a) i „ivicom u lice” (engl. „edge-to-face”, gde se atom vodonika sa jednog aromatičnog prstena vezuje normalno na ravan drugog prstena, slika 15a).



Slika 13. Cik-cak lanci ftalne (a) i izoftalne (b) kiseline[34, 35].

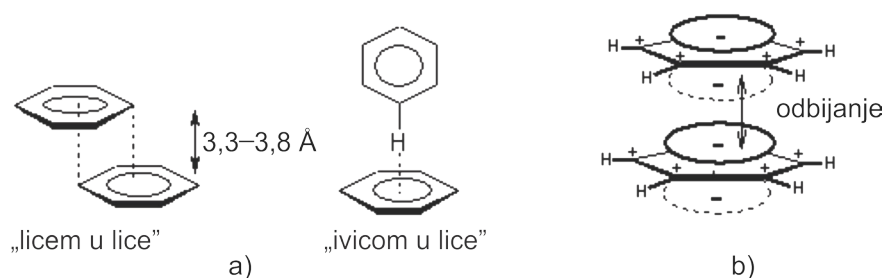


Slika 14. Lanci tereftalne kiseline (a) i 3D mreža piromelitne kiseline (b).

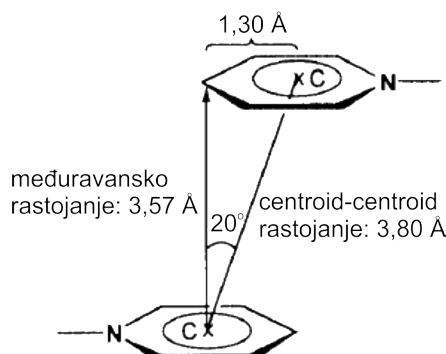
Interakcije kod kojih su aromatični prstenovi idealno paralelni jedan iznad drugog veoma su retke zbog postojanja elektrostatičkih odbojnih sila između negativno naelektrisanih π -elektronskih oblaka aromatičnih prstenova [36] (slika 15b). U kompleksima se najčešće uspostavljaju interakcije kod kojih su aromatični prstenovi paralelno pomereni jedan u odnosu na drugi ili interakcije „ivicom u lice”. Ove interakcije nastaju između negativno naelektrisanog π -elektronskog oblaka jednog konjugovanog sistema i pozitivno naelektrisanog σ -skeleta susednog molekula. Interakcije tipa „ivicom u lice” mnogo su stabilnije od interakcija „licem u lice” [36]. Analizom kompleksa sa aromatičnim N-donorskim ligandima utvrđeno je da se interakcije „licem u lice” najčešće uspostavljaju na

centroid–centroid rastojanju od 3,8 Å pri čemu normala na ravan jednog od aromatičnih prstenova i vektor između centroida prstenova formiraju ugao od oko 20° (slika 16) [36].

Mnogi 1D koordinacioni polimeri formiraju 2D slojeve pomoću vodoničnih veza između mostovnih liganada i molekula rastvarača koji se nalaze u kristalnoj rešetki. Takvi slojevi su dodatno povezani π –interakcijama između piridinskih i aromatičnih prstenova gradeći gusto pakovane mreže [37, 38].



Slika 15. a) Tipovi π – π interakcija: „licem u lice” i „ivicom u lice”. b) Odbijanje između negativno naelektrisanih π –elektronskih oblaka facijalno orijentisanih aromatičnih prstenova [39].



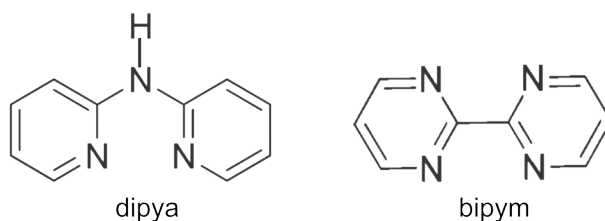
Slika 16. Dužina paralelnog pomeranja aromatičnih prstenova, kao i međuravansko i centroid–centroid rastojanje i njihov ugao pronađeni u najvećem broju analiziranih kompleksa sa N-donorskim ligandima [36].

2.1.2. N,N-donorski ligandi

N,N-donorski ligandi su veoma često drugi izbor liganada pri sintezi mešovitih kompleksa. Slabija σ -donorska sposobnost N-atoma ovih liganada kompenzovana je njihovom sposobnošću da se ponašaju kao dobri π -akceptori što ih čini

pogodnim ligandima za helatno koordiniranje elemenata d-bloka [40–42] preko N-atoma. Od N,N-donorskih liganada, u ovoj disertaciji korišćeni su 2,2'-dipiridilamin (dipya) i 2,2'-bipirimidin (bipym), čije su strukturne formule prikazane na slici 17.

Dipya je važan terminalni, helatni ligand [43, 44]. Dva N-atoma iz piridinskih prstenova u većini kompleksa se ponašaju kao donori elektronskog para, mada postoje primeri u kojima iaminski N-atom ima donorska svojstva [45].



Slika 17. Strukturne formule dipya i bipym.

Prednost ovog liganda u odnosu na srodne N,N-donorske ligande, kakvi su 2,2'-bipiridin (bipy) i 1,10-fenantrolin (phen), je u tome da zbog prisutneaminske grupe može da gradi supramolekulske strukture [46] formiranjem mreže vodoničnih veza, a ispoljava i dobra luminescentna svojstva zbog π - π^* prelaza [47].

Prisustvoaminske grupe između piridinskih prstenova dovodi do značajnih razlika u svojstvima kompleksa koji sadrže dipya i, na primer, bipy. Za razliku od bipy, dipya pri koordinaciji za jon metala formira neplanarni šestočlani prsten [46]. Zbog mogućnosti rotiranja piridinskih prstenova oko C(benzenski prsten)-NH proste veze, dipya je često neplanaran, što može imati za posledicu smanjenu reaktivnost kompleksa [48]. Prelaz elektrona sa popunjenih d-orbitala graditelja kompleksa u prazne antivezujuće orbitale planarnih liganada kakvi su bipy i phen favorizuje nastanak koordinativne veze i povećava sposobnost metala da stabilizuje intermedijare sa višim koordinacionim brojevima. Deprotonovani dipya-ligand je planarniji i bolji π -akceptor od svog protonovanog analoga [49]. Takođe, zbog rotacije piridinskih prstenova okoaminske grupe javlja se i bolje preklapanje orbitala jona metala i dipya-liganda, što može da omogući vezivanje većeg broja liganada u mešovitim kompleksima [50]. Dipya može interagovati sa DNK uspostavljenjem vodonične veze prekoaminskog

H-atoma, gradeći stabilan metal–DNK kompleks pa zato ima i dobra citotoksična svojstva [51]. Pretragom CSD baze [27] pronađeno je 580 dipya-kompleksa u kojima su graditelji kompleksa katjoni metala korišćeni u ovoj disertaciji.

Bipym ima mogućnost da se koordinira i kao terminalni i kao mostovni ligand, omogućavajući formiranje polimernih lanaca [52, 53]. Do sada je poznato 266 M(II)–bipym kompleksa (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) [27], od kojih je u 84 bipym koordiniran kao terminalni ligand, u 167 kao mostovni ligand, dok je kod 15 prisutna i terminalna i mostovna koordinacija bipym-liganda. Bipym, zbog postojanja tri π -antivezujuća nivoa niske energije, daje intenzivan emisijski spektar pri merenju luminescencije na sobnoj temperaturi [54]. Takođe, zbog mogućnosti da se koordinira mostovno, bipym posreduje u prenosu magnetnih interakcija između paramagnetnih centara [55–57].

2.1.3. Sinteze kompleksa elemenata d-bloka

Proučavanje stabilnosti ternarnih kompleksa u velikoj meri je pomoglo razumevanju uslova pri kojima je dolazilo do nastanka ovih jedinjenja, naročito u biološkim sistemima. Važnost nastanka mešovityh kompleksa u prirodi je očigledna, jer se veliki broj biohemijskih reakcija dešava na ovaj način, tj. u koordinacionoj sferi jona metala [58]. Zigel (Sigel) i koautori [59] proučavali su stabilnost kompleksa metala prvog prelaznog niza i cinka sa bipy-ligandom i O-donorskim ligandima i zaključili da su, zbog postojanja π -elektronskog oblaka bipy-liganda, ternarni kompleksi koji sadrže i bipy- i O-donorski ligand stabilniji od binarnih kompleksa formiranih samo sa O-donorskim ligandom.

Na osnovu velikog broja studija o stabilnosti kompleksa prelaznih metala (engl. Transition metal, TM) [60 i odgovarajuće reference u knjizi], može se zaključiti da na stabilnost kompleksa utiču sledeći faktori:

a. vrsta jona metala i njegovo naelektrisanje; metali u višim oksidacionim stanjima grade stabilnije komplekse. Ako se uporede stabilnosti kompleksa metala prvog prelaznog niza i cinka sa oksidacionim brojem II, njihova stabilnost se menja

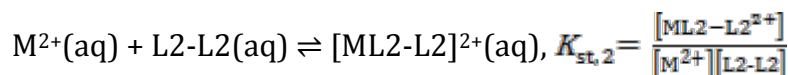
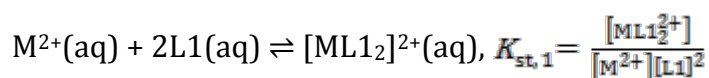
prema Irving-Vilijamsovom (Irving, Williams) nizu na sledeći način: $Mn^{2+} < Fe^{2+} \ll Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$, nezavisno od vrste liganada [61].

b. veza između metala i donora; neki joni metala, na primer Na^+ , K^+ , Sn^{2+} , Al^{3+} (poznati kao akceptori a-klase ili kao „tvrde” kiseline) formiraju najstabilnije komplekse sa ligandima koji sadrže N-, O- ili F-donorske atome. Joni metala, na primer Ag^+ , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} (poznati kao akceptori b-klase ili kao „meke” kiseline) formiraju najstabilnije komplekse sa ligandima čiji su donorski atomi teži od N, O ili F.

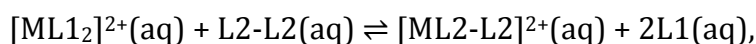
Ova razlika se može objasniti time da akceptore a-klase čine elektropozitivniji metali koji formiraju komplekse favorizujući elektrostatičko vezivanje, pa stabilnost njihovih kompleksa sa, na primer halogenid-jonima opada u sledećem nizu: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

Akceptori b-klase su manje elektropozitivni zbog popunjenih d-orbitala i najstabilnije komplekse formiraju sa ligandima koji, pored toga što imaju slobodan elektronski par, imaju i prazne π -orbitale koje mogu da prihvate elektrone sa popunjenih d-orbitala metala. Stabilnost kompleksa ove grupe akceptora sa takođe halogenid-jonima kao ligandima raste u sledećem nizu: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

c. vrsta liganda; kada se uporede konstante stabilnosti kompleksa sa različitim ligandima (L), jedan od bitnih faktora stabilnosti jeste mogućnost formiranja helatnog prstena [60]. Ovo se najjednostavnije može prikazati poređenjem dve ravnotežne reakcije, u kojima je L1 monodentatni, a L2-L2 bidentatni, helatni ligand,:



ili reakcijom izmene liganada



$$K = \frac{[ML2-L2^{2+}][L1]^2}{[ML1_2^{2+}][L2-L2]} = \frac{K_{st,2}}{K_{st,1}} > 1$$

Zamena monodentatnog liganda helatnim ne dovodi do naprezanja u koordinacionoj sferi jona metala, što ima za posledicu favorizovanje direktne reakcije. Ova stabilizacija usled helatne koordinacije naziva se *helatni efekat* [62] i

od velikog je značaja u biološkim sistemima, kao i u analitičkoj hemiji. Vrednost konstante K u ovom slučaju je veća od 1, a vrednost ΔG^\ominus je, u skladu sa izrazom $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$, manja od 0, čime se dokazuje spontanost reakcije izmene liganada.

Prema istraživanjima Irvinga i Viliijamsa [61], stabilnost kompleksa sa N-donorskim helatnim ligandima raste sa povećanjem broja N-atoma koordiniranih za jon metala, dok će stabilnost opadati sa povećanjem veličine helatnog prstena nastalog pri koordinaciji za jon metala. U skladu sa navedenim, može se očekivati da će stabilnost bipym-kompleksa biti veća od stabilnosti kompleksa sa dipya.

Cilj svake od metoda za sintezu kompleksa elemenata d-bloka jeste dobijanje monokristala visokog kvaliteta koji bi bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Zato je neophodna stroga kontrola reakcionih uslova kao što su pH-vrednost, izbor polazne soli metala (acetati ili nitrati, jer je mala verovatnoća da će se ovi anjoni ugraditi u strukturu kompleksa), stehiometrija reakcije, tip rastvarača kao i temperatura. Takođe, sinteze mešovito-ligandnih kompleksa je teže kontrolisati od onih koji sadrže samo jedan ligand, iz razloga međusobnog „takmičenja” liganada pri koordinaciji za katjon metala. Pretragom literature, pronađeno je da se za dobijanje kompleksa d-elemenata primenjuje nekoliko metoda sinteza [2]:

- a. reakcija izmene liganada i uparavanje matičnog luga,
- b. hidro(solvo)termalna metoda,
- c. jonotermalna metoda,
- d. difuziona metoda,
- e. mikrotalasna i ultrasonična metoda,
- f. metoda bez rastvarača i
- g. metoda dodavanja organskih polimera.

Za sintezu kompleksa koji su predmet ove disertacije od navedenih metoda korišćene su reakcija izmene liganada sa uparavanjem matičnog luga i hidrotermalna sinteza i one će biti detaljnije objašnjene.

Reakcijom izmene liganada sintetisan je veliki broj do sada poznatih BPC-kompleksa, pa ova metoda predstavlja osnovni način sinteze kompleksnih jedinjenja. BPC-kompleksi sintetisani su hidrotermalnom metodom prvi put 2000. godine i od tada se uočava nagli porast broja jedinjenja dobijenih na ovaj način.

Pretpostavlja se da je trenutno broj kompleksa sintetisanih hidrotermalnom metodom znatno veći od broja kompleksa dobijenih reakcijom izmene liganada [63].

U reakciji izmene liganada, najčešće su korišćeni vodeno-etanolni rastvori jona metala, dipya- i bipym-liganda i BPC-anjona. Kod većine sinteza, matični lug uparava na sobnoj temperaturi, mada su dobijeni i monokristali nastali sporim hlađenjem do sobne temperature prethodno zagrejanog matičnog luga na temperaturi 30–40 °C ili hlađenjem matičnog luga u frižideru ili ledu [63].

Hidrotermalna sinteza odigrava se na povišenoj temperaturi u čeličnim autoklavima sa sudovima od teflona. Opseg temperatura na kojima su se odvijale sinteze poznatih BPC-kompleksa iznosi od 130 do 210 °C. Reakciona smeša ostavlja se u autoklavu 2–30 dana na konstantnoj temperaturi, nakon čega se hlađenje do sobne temperature može odigrati ili spontano ili kontrolisanim režimom hlađenja [63].

2.1.4. Pregled poznatih kompleksnih jedinjenja sa benzenpolikarboksilatnim-jonima

Prvi Fe³⁺-, Cr³⁺- i Al³⁺-kompleksi sa pht-anjonom sintetisani su početkom 50-tih godina prošlog veka [64]. Kompleksi sa ipht-anjonima prvi put su opisani 2000. godine i od tada je njihov broj znatno premašio broj pht-kompleksa [65]. Od 1985. godine, otkrićem jakih antiferomagnetnih interakcija između dva Cu²⁺-jona povezana mostovnim tpht-ligandima [66], sve veća pažnja posvećuje se proučavanju tpht-kompleksa, koji danas pripadaju jednim od najbrojnijih BPC-kompleksa i koordinacionih jedinjenja uopšte. Prvi radovi sa opisom mešovitih pyr-kompleksa pojavili su se početkom 80-tih godina XX veka [67]. U ovom delu disertacije biće dat pregled mešovitih pht-, ipht-, tpht- i pyr-kompleksa d-elemenata sa različitim N,N-donorskim ligandima. Takođe, biće prikazani i načini koordinacije navedenih anjona i ilustrovani neki od karakterističnih primera.

2.1.4.1. Kompleksi sa benzendikarboksilatnim jonima

BDC-joni sa različitim položajem COO⁻-grupa česti su kandidati pri sintezama koordinacionih jedinjenja [68–70]. Ovi anjoni omogućavaju nastanak umreženih struktura kako direktnim koordinativnim vezama (između donorskih O-atoma i katjona metala), tako i nekovalentnim interakcijama kakve su vodonične veze ili π -interakcije. Različiti položaji COO⁻-grupa mogu dovesti do formiranja velikog broja struktura sa multidentatnim načinima koordinacije BDC-jona. Takođe, deprotonovane karboksilne grupe učestvuju u balansu naelektrisanja [71].

Strukture kiselina H₂pht, H₂ipht i H₂tpht prvi put su objavljene 1957. [72], 1972. [35], i 1967. [31] godine, redom. H₂pht i H₂ipht pripadaju monokliničnom kristalnom sistemu, ali različitim prostornim grupama: *C2/c* (H₂pht) i *P2₁/c* (H₂ipht), dok tereftalna kiselina pripada trikliničnoj *P1* prostornoj grupi.

Pretraga CSD baze [65] dala je kao rezultat oko 3700 struktura (od kojih su neke duplirane) sa prelaznim i unutrašnje prelaznim metalima i BDC-jonima. Ako se zanemare neuređene strukture i strukture bez utaćnjenih atoma vodonika, pretragom su dobijena tri seta podataka sa: 727, 845 i 1675 pht-, ipht- i tpht-jedinjenja, redom. Međutim, pronađeno je da do sada postoji svega osam BDC-kompleksa sa istim N,N-donorskim ligandima kao što su korišćeni u ovoj disertaciji: [CoNi(dipya)₂(pht)₂]_n [73], [Ni(pht)(dipya)(H₂O)₃·2H₂O] [74], {[Cu(ipht)(dipya)]·H₂O}_n [75], [Cu(dipya)(tpht)]_n [76], [Cu(tpht)(dipya)]·H₂O [77], [Co(tpht)(dipya)(H₂O)₂·3H₂O] [78], [Ni(tpht)(dipya)(H₂O)₂·3H₂O] [78] i [Cu(dipya)(tpht)]_n [79].

Godine 2012, Baka (Baca) i koautori [69] prikazali su više od 50 načina koordinacije pht-anjona u pht-kompleksima različitih metala sa različitim ligandima. Takođe su u velikom broju radova prikazane sheme nađenih koordinacija ipht- i tpht-jona [70, 25, 80–82].

Načini koordinacije BDC-liganada veoma su raznovrsni. Tako, BDC-ligandi mogu biti:

- a. joni suprotnog naelektrisanja [83–90],
- b. monodentatni [91–94],
- c. bidentatni

- bidentatni (jedna COO--gupa koordinirana bidentatno, a druga je nekoordinirana) [95],

- bis-monodentatni [89, 92, 96–102],

- helatni (jedna COO--gupa koordinirana helatno, a druga je nekoordinirana) [103],

d. tridentatni

- monodentatni i bidentatni-mostovni [89, 95, 99, 104, 105],

- monodentatni i helatni [75, 102, 106–110],

e. tetradentatni

- bis-helatni [73, 76, 77, 102, 111, 112],

- bis-bidentatni-mostovni [113–115],

- helatni i bidentatni-mostovni [102, 116],

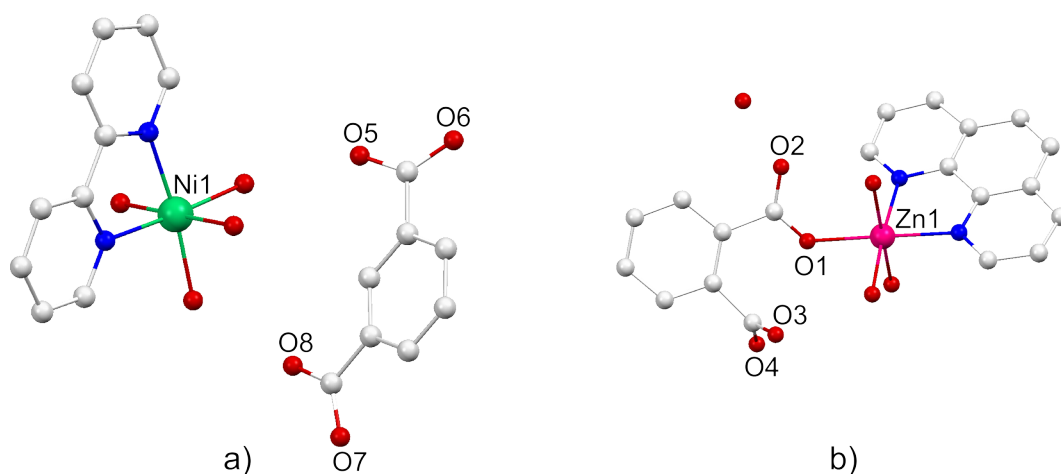
f. pentadentatni [81, 117],

g. heksadentatni [81, 115, 118],

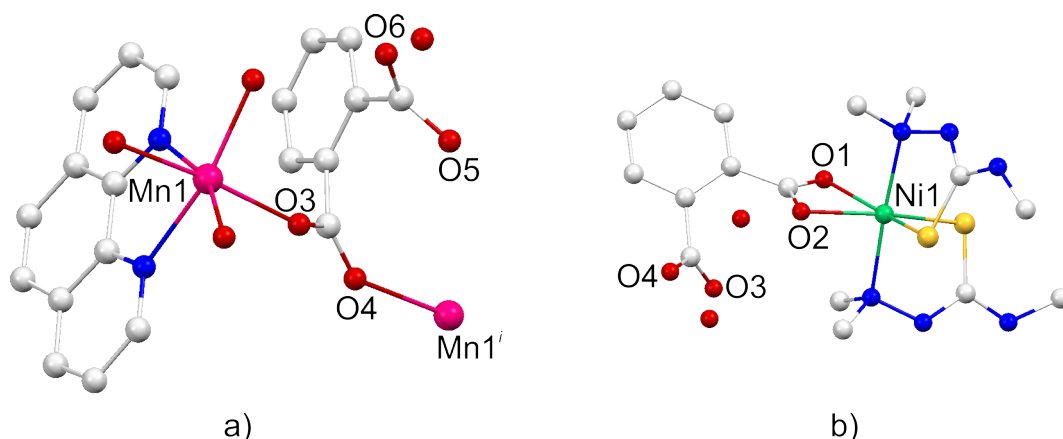
h. heptadentatni [119, 120] i

i. oktadentatni [121].

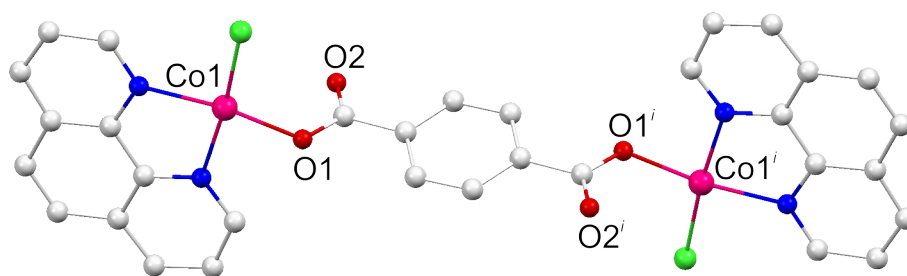
Interesantni predstavnici grupe BDC-kompleksa sa nekim od navedenih načina koordinacije, prikazani su na slikama 18–24.



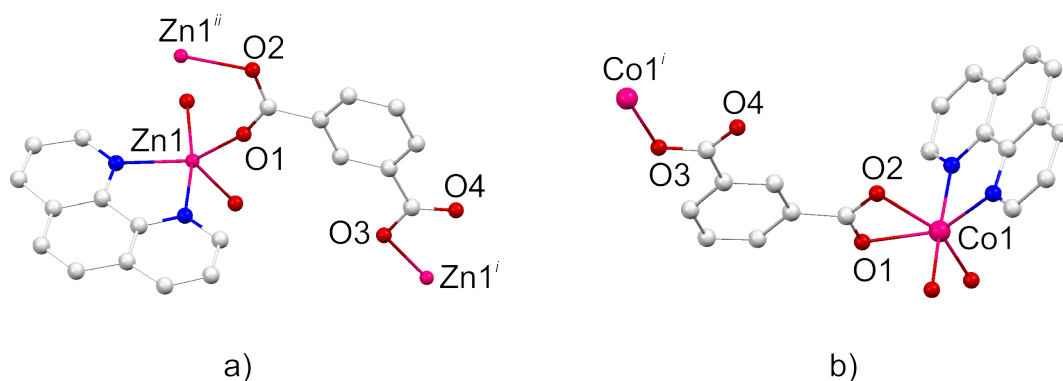
Slika 18. (a) Ipht-jon kao jon suprotnog naelektrisanja u strukturi kompleksa $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ipht})$ [84]; (b) Monodentatna koordinacija pht-jona u strukturi kompleksa $[\text{Zn}(\text{pht})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [94].



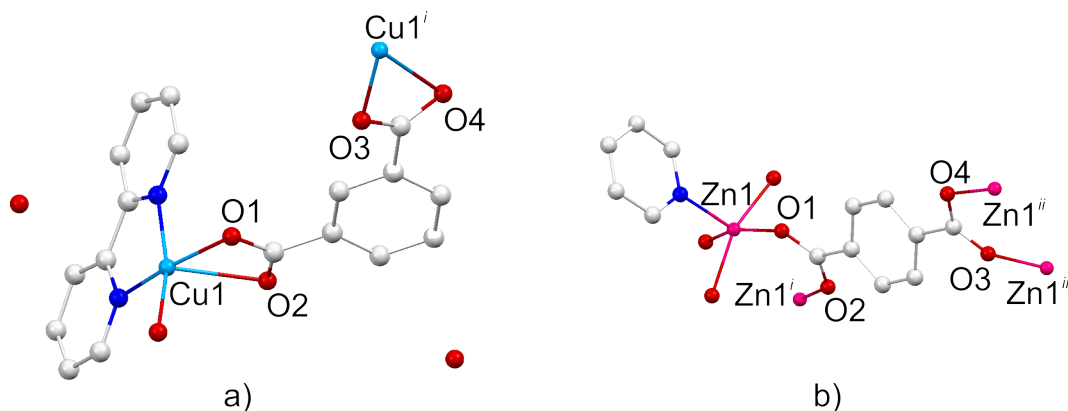
Slika 19. (a) Bidentatna koordinacija pht-jona (jedna COO-grupa je nekoordinirana) u strukturi kompleksa $[\text{Mn}(\text{pht})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (simetrijski ekvivalentan položaj: $(i): x - 1, y, z$) [95]; (b) Helatna koordinacija pht-jona (jedna COO-grupa slobodna) u strukturi kompleksa $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{tsc})_2(\text{pht})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_3\text{tsc} = \text{MeNHC}(\text{S})\text{NHNMe}_2$ [103].



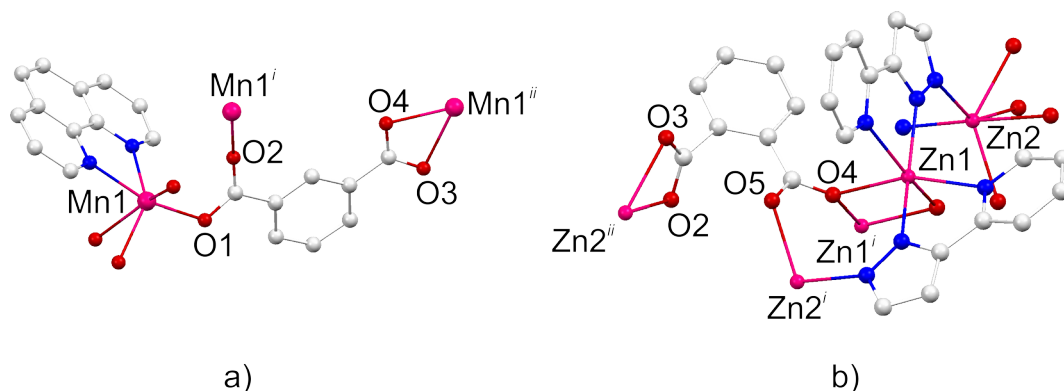
Slika 20. Bis-monodentatna koordinacija tpht-jona u strukturi kompleksa $[\text{Co}_2(\text{phen})_2(\text{tpht})\text{Cl}_2]$ (simetrijski ekvivalentan položaj: $(i): -x, -y, -z + 2$) [100].



Slika 21. (a) Monodentatna i bidentatno-mostovna koordinacija ipht-jona u strukturi kompleksa $[\text{Zn}(\text{ipht})(\text{phen})]$ (simetrijski ekvivalentni položaji: $(i): -x, -y, -z$, $(ii): -x, y, -z + 1/2$) [99]; (b) Monodentatna i helatna koordinacija ipht-jona u strukturi kompleksa $[\text{Co}(\text{phen})(\text{ipht})(\text{H}_2\text{O})]$ (simetrijski ekvivalentan položaj: $(i): x + 1, y - 1, z$) [110].



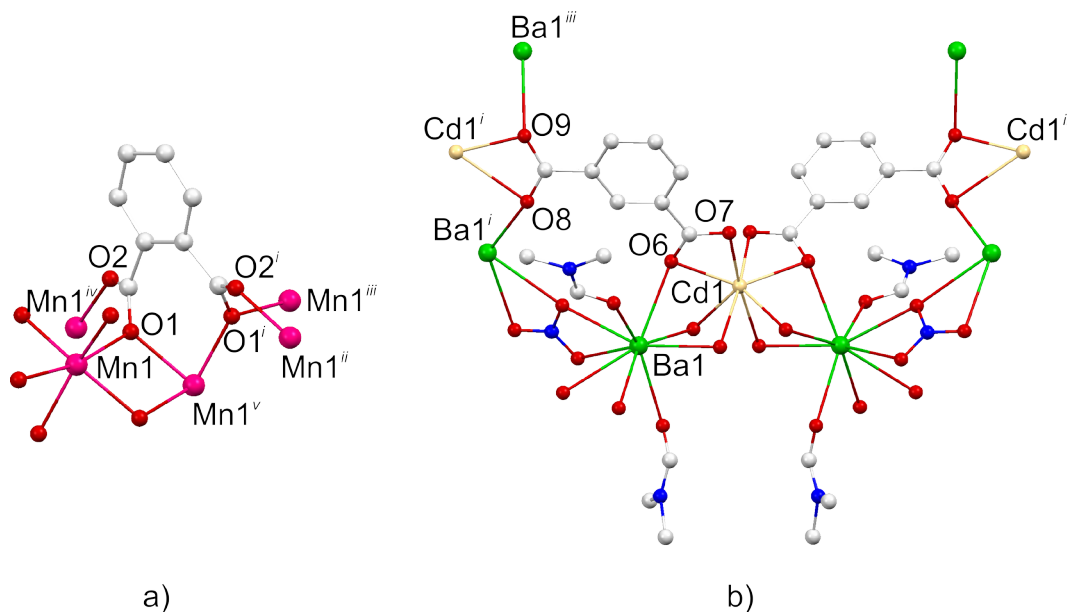
Slika 22. (a) Bis-helatna koordinacija ipht-jona u strukturi kompleksa $[\text{Cu}(\text{ipht})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (simetrijski ekvivalentan položaj: $(i): -x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$ [112]; (b) Bis-bidentatna mostovna koordinacija tpht-jona u strukturi kompleksa $[\text{Zn}(\text{py})(\text{tpht})]_n$, py = piridin (simetrijski ekvivalentni položaji: $(i): -x + 1, -y + 1, -z$, $(ii): x + 1, -y + 3/2, z + 1/2$, $(iii): -x + 2, y + 1/2, -z + 1/2$ [114]).



Slika 23. (a) Helatna i bidentatno-mostovna koordinacija ipht-jona u strukturi kompleksa $[\text{Mn}(\text{ipht})(\text{phen})]_n$ (simetrijski ekvivalentni položaji: $(i): -x, y, -z + 3/2$, $(ii): x, -y, z + 1/2$ [116]; (b) Pentadentatna koordinacija pht-jona u strukturi kompleksa $[\text{Zn}_2(\text{L}_3)_2(\text{pht})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\text{HL}_3 = 3\text{-(2-piridil)pirazol}$ (simetrijski ekvivalentni položaji: $(i): -x + 1, -y, -z$, $(ii): x + 1, y, z$ [81]).

Nije neuobičajeno da u strukturi isti BDC-ligand bude koordiniran na dva ili više načina. Tako se u jednoj strukturi mogu naći neke od sledećih kombinacija BDC-liganada:

- bis-monodentatni i monodentatni i helatni [122],
- monodentatni i bidentatno-mostovni i helatni i bidentatno-mostovni [123],
- bis-monodentatni i bis-bidentatni-mostovni [124],
- bis-monodentatni i bis-helatni [125],
- bidentatni-mostovni i helatni i bis-helatni [84].



Slika 24. (a) Heksadentatna koordinacija pht-jona u strukturi kompleksa $[\text{Mn}(\text{pht})]_n$ (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x, y, -z + 1/2$, (ii): $x - 1, y, z - 1$, (iii): $x, y, z - 1$, (iv): $x + 1, y, z$, (v): $-x, -y + 1, -z + 1$) [118]; (b) Heptadentatna koordinacija ipht-jona u strukturi kompleksa $[\text{CdBa}_2(\text{ipht})_2(\text{DMF})_4(\text{NO}_3)_2]_n$, DMF = dimetilformamid (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 1/2, y - 1/2, z + 1/4$, (ii): $x + 1/2, -y - 1/2, z - 1/4$, (iii): $-x - 1/2, y + 1/2, -z + 7/4$) [120].

Najbrojniji su oni kompleksi u kojima BDC-joni imaju mostovnu ulogu i koordinirani na bis-monodentatni način, povezujući dva metalna centra. Zbog toga je, počevši od sredine 80-ih godina prošlog veka [66], veliki deo istraživanja bio usmeren na ispitivanja magnetnih interakcija između metalnih centara povezanih ovim ligandima.

Termin „molekulski magneti“ prvi put je definisao Kan (Kahn) [126] kako bi opisao molekulske magnetne materijale izgrađene kako od diskretnih, tako i od višedimenzionalnih jedinki. U primenjenom magnetnom polju, kompleksna jedinjenja pokazuju određenu vrstu magnetnog ponašanja, na osnovu čega se može zaključiti da su dijamagnetična ili paramagnetična. Dijamagnetična jedinjenja imaju sparene sve elektrone i odbijaju magnetno polje. Nasuprot tome, paramagnetična jedinjenja imaju nesporene elektrone i privlače linije magnetnog polja i mogu se klasifikovati kao jednostavna paramagnetična, feromagnetična, ferimagnetična ili antiferomagnetična. Kod jednostavnih paramagnetičnih jedinjenja nema interakcija između spinova paramagnetičnih centara i kada se nađu u magnetnom polju, spinovi se orijentišu u pravcu polja. Sa povećanjem

temperature, takvo uređenje prestaje i spinovi se orijentišu nasumično, dok se pri hlađenju ponovo orijentišu u pravcu polja, što za posledicu ima povećanje magnetne susceptibilnosti, χ . Kod feromagnetičnih jedinjenja, ponašanje uzorka u magnetnom polju na temperaturama većim od Kirijeve temperature, T_C , analogno je ponašanju jednostavnih paramagnetičnih jedinjenja, dok se ispod T_C uočava povećanje vrednosti χ . Za ferimagnetična jedinjenja je karakteristična antiparalelna orijentacija spinova elektrona, pri čemu se broj elektrona u pojedinačnim orijentacijama razlikuje, s tim da su vrednosti susceptibilnosti i permeabilnosti slične vrednostima za feromagnetična jedinjenja. Kod antiferomagnetičnih jedinjenja, nasumično orijentisanje spinova dešava se na temperaturama većim od Nilove, T_N , dok hlađenjem ispod T_N dolazi do antiparalelnog poravnanja spinova. Da li je došlo do paralelnog ili antiparalelnog orijentisanja spinova može se utvrditi iz vrednosti izotropnog parametra interakcija, J . Za vrednosti $J > 0$, spinovi su orijentisani paralelno i jedinjenje ispoljava feromagnetična svojstva, a kada je $J < 0$, spinovi su antiparalelni i postoji antiferomagnetizam.

Za BDC-komplekse karakteristične su antiferomagnetne i feromagnetne interakcije, s tim da broj kompleksa sa antiferomagnetnim interakcijama premašuje broj kompleksa u kojima su pronađene feromagnetne interakcije. U sintezi magnetnih materijala najčešće je korišćen tpht-ligand s obzirom na to da su u tpht-kompleksima prvi put primećene slabe antiferomagnetne interakcije između paramagnetnih centara povezanih mostovnim tpht-ligandima na rastojanju od oko 11 Å [66]. Antiferomagnetne interakcije potvrđene su i kod pht-kompleksa, kao što je $[A\text{Co}(\text{pht})(\text{OH})]_n$ ($A = \text{K}, \text{Cs}$) [127], kao i u slučaju ipht-kompleksa, na primer $[\text{Cu}(\text{ipht})]$ [128]. Feromagnetne interakcije izmerene su, na primer, u kompleksima $[\text{Ni}(\text{pht})(1\text{-MeIm})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (1-MeIm = 1-metilimidazol) [91] i $[\text{Cu}_2(\text{tpa})_2(\text{ipht})](\text{ClO}_4)_2$ (tpa = tris(2-piridilmetil)amin) [129] i $[\text{Cu}(\text{tpht})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [130].

2.1.4.2. Kompleksi sa piromelitat-jonom

Piromelitna kiselina, H_4pyr , je jedna od 12 BPC-kiselina i koristi se u proizvodnji poliestara i poliamida. Anjoni ove kiseline, naročito pyr^{4-} od velikog su značaja u koordinacionoj hemiji zbog prisustva osam O-atoma kao potencijalnih donorskih mesta koji se mogu koordinirati za čak 12 metalnih centara (videti sliku 28) [131]. Kristalna struktura H_4pyr određena je 1971. godine [132], a pyr -kompleksi sa $Cu(II)$ -jonom opisani su ubrzo posle toga [133, 134]. Prvi strukturno okarakterisani kompleksi objavljeni su početkom devedesetih godina XX veka [67, 135]. Tetraanjon pyr najčešće je centrosimetričan mostovni ligand i može da učestvuje u formiranju diskretnih [136], lančastih [137, 138], slojevitih [139] i umreženih struktura [140].

Godine 2003. Haen (Zhang) i koautori [28] objavili su rad o mešovitim pyr -kompleksima u kojem je dat pregled načina koordinacije pyr -jona:

a. jon suprotnog naelektrisanja (slika 25a) [141–144],

b. bidentatni

- bis-monodentatni [145–149],

- monomost (O-atom jedne COO^- -grupe koordiniran je za dva metalna centra,

dok su ostale tri COO^- -grupe nekoordinirane) [150]

c. tetradentatni

- tetra-monodentatni [151–153],

- bis-helatni [154, 155],

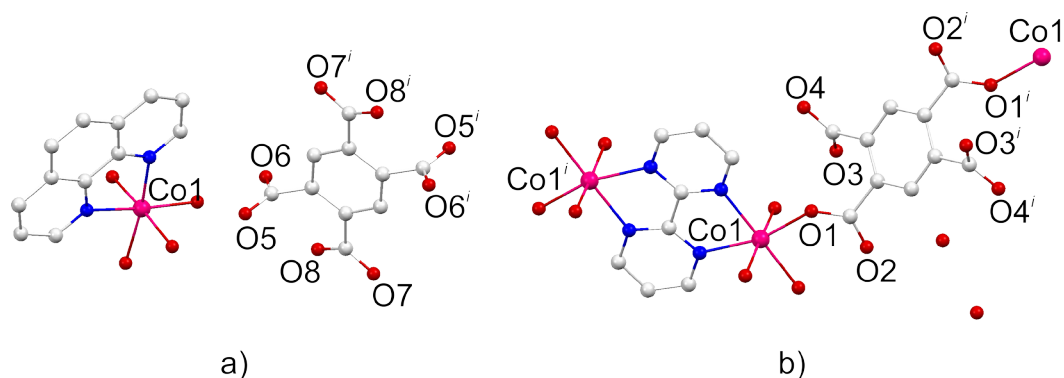
- bis-bidentatni [156, 157],

- bis-monomostovni [158] i

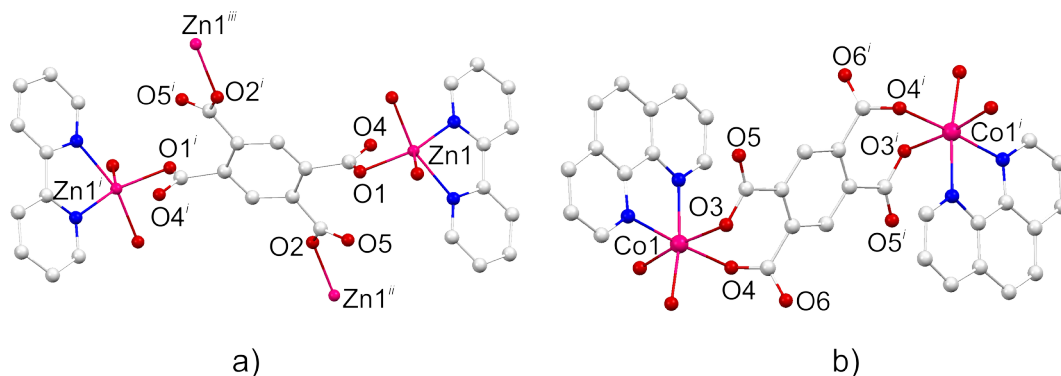
d. polidentatni (više različito koordiniranih COO^- -grupa) [131, 159–162].

Koordinaciono jedinjenje $[Co_2(H_2O)_6(pyr)(bipym)]_n \cdot 4H_2O$ [144] (slika 25b) predstavnik je pyr -kompleksa sa bidentatnim načinom koordinacije. Na slikama 26–27 prikazani su pyr -kompleksi sa tetradentatnim načinima koordinacije, dok je reprezentativni primer polidentatne koordinacije pyr -jona sa 12 koordinativnih veza predstavljen na slici 28. Takođe, u literaturi su pronađene strukture u kojima postoje dva različito koordinirana pyr -jona (slike 29 i 30) [152, 163].

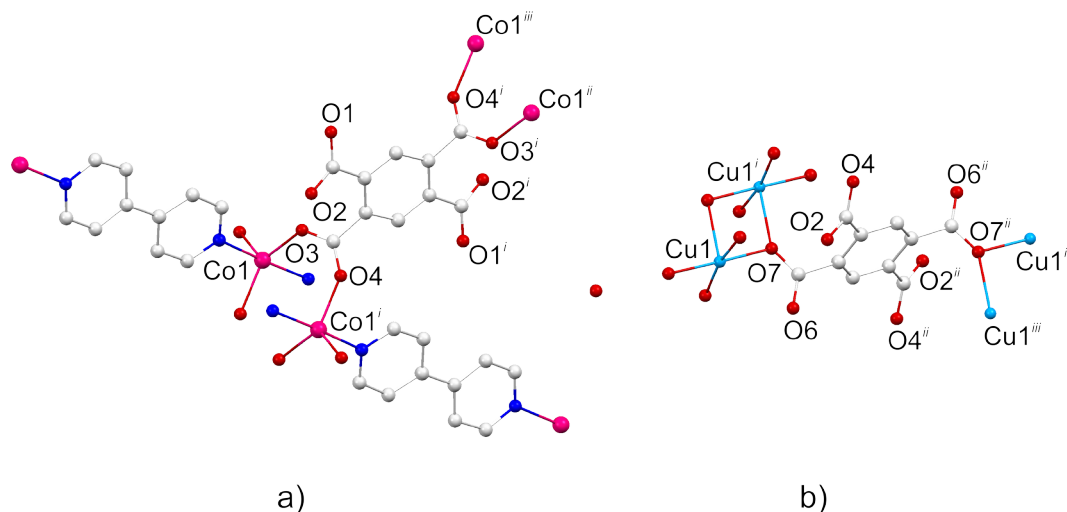
Kao i u BDC-kompleksima, i u kompleksima sa pyr-jonom dokazano je prisustvo magnetnih interakcija. U najvećem broju ovih jedinjenja dominantne su antiferomagnetne interakcije, dok feromagnetnih ima znatno manje. Tako, na primer, $[\text{Co}_2(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [164] i $[\text{Ni}_2(\text{pyr})(1,4\text{-bib})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1,4-bib = 1,4-bis(1H-imidazol-4-il)benzen) [165] pokazuju antiferomagnetizam, dok je kompleks $[\text{Co}_2(\text{pyr})]_n$ [166] jedan od primera kod koga su primećene feromagnetne interakcije.



Slika 25. (a) Pyr-jon kao jon suprotnog naelektrisanja $[\text{Co}(\text{phen})_2]_2(\text{pyr})$ (simetrijski ekvivalentan položaj: $(i): -x, -y + 1, -z$) [144]; (b) Bis-monodentatna koordinacija pyr-jona u strukturi kompleksa $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})(\text{bipym})]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (simetrijski ekvivalentan položaj: $(i): -x + 1, -y + 2, -z + 2$) [149].

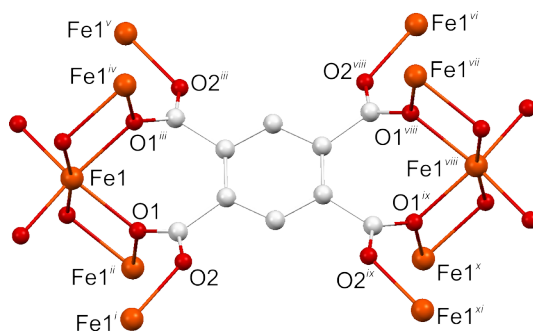


Slika 26. (a) Tetra-monodentatna koordinacija pyr-jona u strukturi kompleksa $[\text{Zn}_2(\text{bipy})_2(\text{pyr})]_n$ (simetrijski ekvivalentni položaji: $(i): -x, -y, -z$, $(ii): x + 1, y, z$, $(iii): -x + 1, -y, -z$) [153]; (b) Bis-helatna koordinacija pyr-jona u strukturi kompleksa $[\text{Co}_2(\text{phen})_2(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (simetrijski ekvivalentan položaj: $(i): -x + 2, -y + 1, -z + 2$) [155].

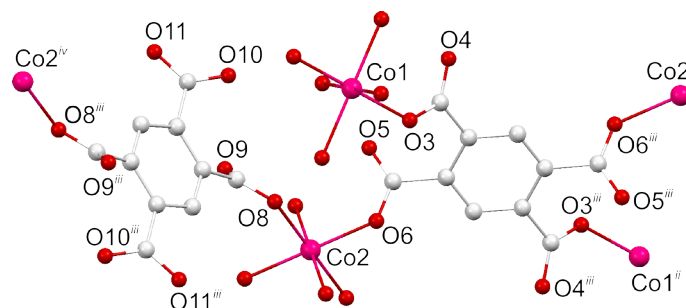


Slika 27. (a) Bis-bidentatna koordinacija pyr-jona u strukturi kompleksa $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bipy})_2(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x, -y, -z + 1$, (ii): $-x, -y + 1, -z + 2$, (iii): $x, y + 1, z + 1$) [157]; (b) Pyr-jon kao bis-monostovni ligand u strukturi kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 1, -y + 2, -z + 2$, (ii): $-x + 1, -y + 2, -z + 3$, (iii): $x, y, z + 1$) [158].

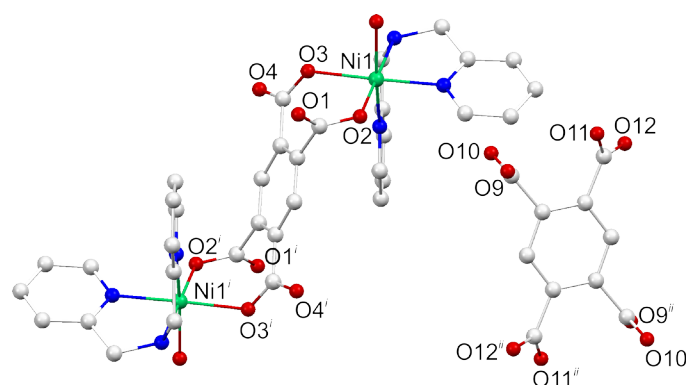
Pregledom do sada objavljenih struktura [27] pronađeno je da postoje tri pyr-kompleksa sa bipym-ligandom: $[\text{Co}_2(\text{bipym})(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_6]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2(\text{bipym})(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Co}_2(\text{bipym})(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [157] i dve pyr-strukture sa dipya: $[\text{Ni}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$, DMSO = dimetilsulfoksid [167] i $[\text{Ni}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [168].



Slika 28. Polidentatna koordinacija pyr-jona u strukturi kompleksa $[\text{Fe}_2(\text{pyr})]_n$ (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1$, (ii): $x + 1/2, -y + 1/2, z$, (iii): $x, y, -z + 1$, (iv): $x - 1/2, -y + 1/2, z$, (v): $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1$, (vi): $x - 1/2, y + 1/2, z - 1$, (vii): $x - 1/2, y + 1/2, z$, (viii): $-x, -y + 1, -z + 1$, (ix): $x, -y + 1, z$, (x): $x + 1/2, y + 1/2, z$, (xi): $x + 1/2, y + 1/2, z + 1$) [131].



Slika 29. Deo strukturnog fragmenta kompleksa $(\text{H}_4\text{hpz})[\text{Co}(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, H_4hpz = homopiperazonijum, sa bis-monodentatno i tetramonodentatno koordiniranim pyr-jonom (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $x, y - 1, z + 1$, (ii): $x, y - 1, z$, (iii): $-x + 1, -y + 2, -z - 1$, (iv): $x, y + 1, z$) [152].



Slika 30. Deo strukturnog fragmenta kompleksa $[\text{Ni}_2(\text{pyr})(\text{bpma})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{bpma})(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{pyr}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bpma = bis[(piridin-2-il)metil]amin sa pyr-jonom kao jonom suprotnog naelektrisanja i kao bis-helatnim ligandom (simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 1, -y + 2, -z + 1$, (ii): $-x + 1, -y + 2, -z$) [163].

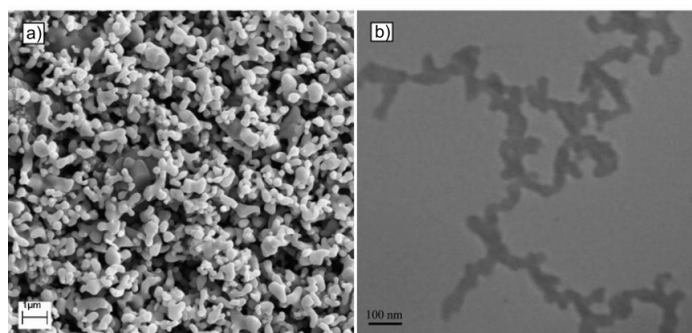
2.2. Ternarni kompleksi elemenata d-bloka kao prekursori za dobijanje oksida

Proteklih decenija pokazano je da se koordinaciona jedinjenja mogu koristiti za sintezu čvrstih funkcionalnih materijala, naročito oksida d-elemenata, kako zbog niže cene samog postupka, tako i zbog visoke homogenosti i čistoće proizvoda [169]. Veliku pažnju privlače bimetalni kompleksi, koji se mogu upotrebiti kao prekursori za dobijanje oksida tipa spinela, čija je primena u elektronici i elektrohemiji veoma rasprostranjena [170]. Struktura polaznih prekursora, tj. njihova fizička i hemijska svojstva veoma utiču na sastav, strukturu, veličinu i

raspodelu čestica dobijenih oksida. Na ovaj način moguće je kontrolisano dobiti čestice oksida nanometarskih dimenzija što je od velikog značaja u oblasti nanotehnologije jer omogućava proizvodnju materijala korisnih osobina [171–183]. Oksidi elemenata d-bloka koriste se u: katalizi [184], magnetizmu [185], optici [186–188], senzorima [189, 190], biosenzorima [191, 192], medicinskoj dijagnostici [193, 194], skladištenju energije i baterijama [195, 196], skladištenju podataka [197, 198].

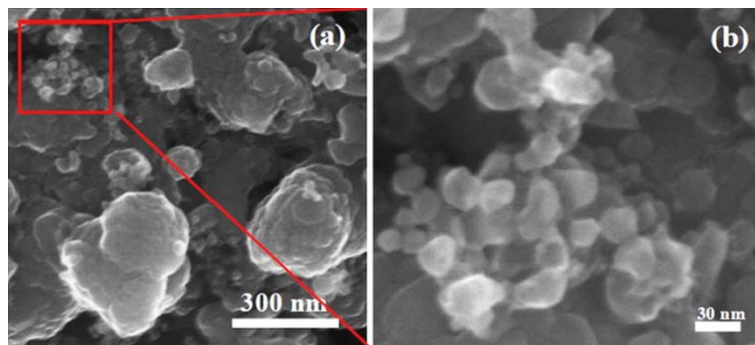
Nanočestični oksidi d-elemenata mogu se sintetisati različitim metodama, a najčešće se koriste: hidro- i solvotermalna sinteza [199, 200], mikrotalasna sinteza [201], sol-gel sinteza [202, 203], taloženje [204], elektroliza soli metala [205] i mehanohemijaska sinteza [206]. Kontrolisana termoliza ili termička dekompozicija koordinacionih jedinjenja poslednjih godina predstavlja jednu od obećavajućih metoda za dobijanje oksidnih nanomaterijala [207] i u literaturi su pronađeni podaci o dobijanju oksida svih elemenata prvog prelaznog niza i cinka ovom metodom, a neki od primera biće predstavljeni dalje u tekstu. Iako je termoliza još nedovoljno primenjen postupak sinteze nanostrukturnih oksidnih materijala, ona predstavlja novu mogućnost za dizajn velikog broja materijala sa korisnim svojstvima za različite primene.

Nanočestični Mn_2O_3 [208] dobijen je termičkom degradacijom polimernog kompleksa $[Mn(pht)(H_2O)]_n$ u prisustvu oleinske kiseline i trifenil-fosfina. Rendgenska difrakcija praha, skenirajuća elektronska (SEM) i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) (slika 31) pokazali su da Mn_2O_3 kristališe u kubnoj $Ia\bar{3}$ prostornoj grupi i da se njegova struktura sastoji od lanaca. Izračunata veličina kristalita iznosi 40 nm.



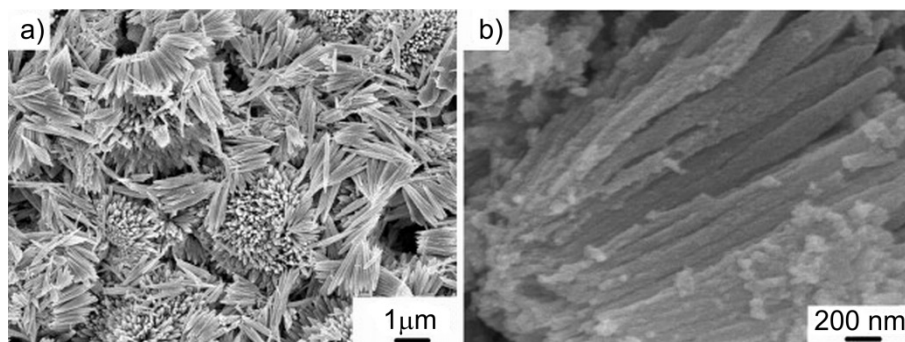
Slika 31. SE (a) i TE (b) mikrografije Mn_2O_3 [208].

Termičkom degradacijom kompleksa $[\text{Co}_3(\text{ndc})_3(\text{DMF})_4]$ (ndc = 2,6-naftalen-dikarboksilat) u atmosferi vazduha, dobijen je oksid Co_3O_4 sa strukturom spinela [209]. Aglomerati veličine 250 nm obrazovani su od primarnih Co_3O_4 čestica veličine oko 25 nm (slika 32).



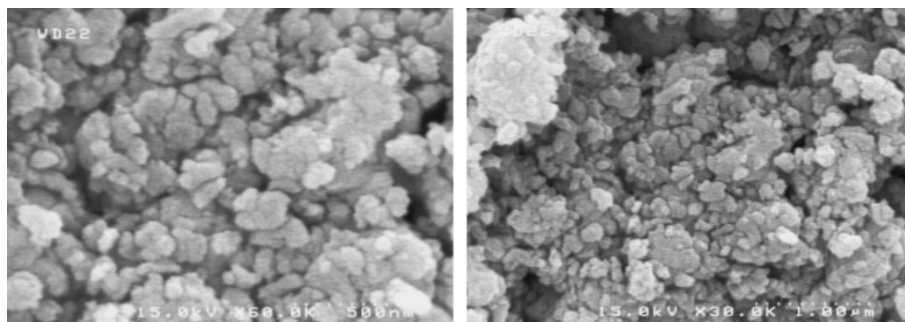
Slika 32. SE mikrografije Co_3O_4 : aglomerati (a) i primarne čestice (b) [209].

Nanostrukturni mezoporozni NiO dobijen je kalcinacijom $[\text{Ni}_3(\text{tri})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ (H_3tri = 1,3,5-benzentrikarboksilna kiselina) [210], pri čemu je dobijeni oksid zadržao morfologiju prekursora (slika 33), dok je TEM-analizom određena veličina pora u opsegu od 2,6 do 30,3 nm.



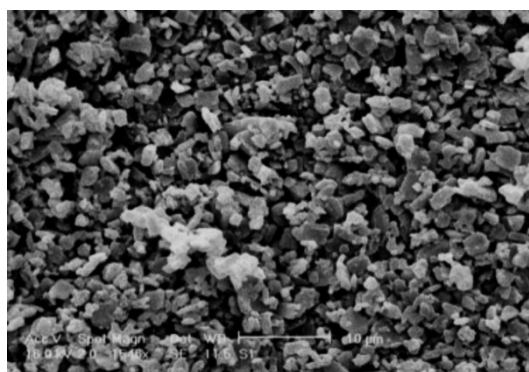
Slika 33. SE mikrografije prekursora $[\text{Ni}_3(\text{tri})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ (a) i NiO (b) [210].

Oksid CuO dobijen je termičkom degradacijom kompleksa $[\text{Cu}_3(\text{tri})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, literarnog naziva MOF-199 [211]. Veličina dobijene nanočestice CuO iznosila je oko 50 nm (slika 34).



Slika 34. SEM slike nanočestičnog oksida CuO (primarne čestice (a) i aglomerati (b)) dobijenog kalcinacijom MOF-199 [211].

2D koordinacioni polimer $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})(3\text{-bpdb})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4,4'\text{-bipy} \cdot 3\text{-bpdb} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (3-bpdb = 1,4-bis(3-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadien) korišćen je kao prekursor za dobijanje ZnO kalcinacijom u atmosferi vazduha [212]. Dobijen je ZnO veličine kristalita oko 70 nm (slika 35).



Slika 35. SE mikrograf ZnO dobijenog kalcinacijom kompleksa $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})(3\text{-bpdb})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4,4'\text{-bipy} \cdot 3\text{-bpdb} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [212].

ZnO ima široku primenu zahvaljujući jedinstvenoj kombinaciji korisnih svojstava, kao što su netoksičnost, dobra električna, optička i piezoelektrična svojstva, stabilnost u atmosferi plazme vodonika i niska cena [213]. Ovaj oksid je poznati poluprovodnik sa širokom zabranjenom zonom (3,37 eV) i velikom početnom energijom ekscitacije elektrona od 60 meV na sobnoj temperaturi [214, 215], pa se stoga koristi u solarnim ćelijama, luminescenciji, električnim i akustičnim uređajima, gasnim i hemijskim sensorima, kao katalizator, mikro-laser, i u biomedicinske svrhe [216, 217].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Opšte napomene

Za sintezu kompleksa upotrebljene su sledeće hemikalije: mangan(II)-nitrat-heksahidrat, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, p. a. (Carlo Erba); mangan(II)-acetat-tetrahidrat, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, p. a. (Acros Organics); kobalt(II)-nitrat-heksahidrat, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, p. a. (Merck); nikal(II)-nitrat-heksahidrat, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, p. a. (Merck); bakar(II)-nitrat-trihidrat, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, p. a. (Fluka); cink-nitrat-heksahidrat, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, p. a. (Kemika Zagreb); cink-acetat-dihidrat, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, p. a. (Lafoma Skopje); 2,2'-dipiridilamin, $C_{10}H_9N_3$, (Fluka, Sigma Aldrich); 2,2'-bipirimidin, $C_8H_6N_4$, (Sigma Aldrich); ftalna kiselina, $C_8H_6O_4$, (Sigma Aldrich); izoftalna kiselina, $C_8H_6O_4$, (Alfa Aesar); tereftalna kiselina, $C_8H_6O_4$, (Alfa Aesar); piromelitna kiselina, $C_{10}H_6O_8$, (Sigma Aldrich), natrijum-hidroksid, NaOH, (Alkaloid Skopje), azotna kiselina, HNO_3 (Zorka Pharma-Hemija d. o. o.) i ZnO (mkNano, Mississauga, ON).

Svi reagensi korišćeni su bez dodatnog prečišćavanja.

U sintezama su korišćeni i sledeći organski rastvarači: etanol (EtOH, Sigma Aldrich), etar (Et_2O , Lach-Ner s. r. r.) i dimetilsulfoksid (DMSO, Fluka) i svi su bili p. a. čistoće.

Osnovni vodeni rastvori mangan(II)-, kobalt(II)-, nikal(II)-, bakar(II)- i cink(II)-nitrata pripremani su u koncentracijama 1 M. Pre svake sinteze, zapremina ovih rastvora je razblaživana do odgovarajuće koncentracije.

Rastvori dipya i bipym pripremani su rastvaranjem u EtOH.

Rastvori Na_2pht , Na_2ipht , Na_2tpht i Na_4pyr pripremani su neutralizacijom odgovarajućih kiselina pomoću NaOH. Stehiometrijska količina kiselina suspendovana je u vodenom rastvoru NaOH, suspezije su mešane i zagrevane na 60 °C do potpune neutralizacije. Potrebne zapremine ovako pripremljenih rastvora, koncentracije 0,2 M razblaživane su pre svake sinteze do odgovarajućih koncentracija.

Cilj svake od sinteza bio je dobijanje kompleksa i u mono- i u mikrokristalnom obliku. Za sintezu kompleksa u obliku monokristala korišćene su dve metode: sporo uparavanje matičnog luga i hidrotermalna metoda, dok su mikrokristalni kompleksi dobijeni taloženjem.

U ovoj disertaciji dobijeno je 22 kompleksa i to: $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{pht})(\text{H}_2\text{O})]_2$; **1**, $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$; **2**, $[\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})]_n$; **3**, $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$; **4**, $[\text{Mn}_2(\text{bipym})(\text{tpht})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$; **5**, $[\text{Co}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **6**, $\{[\text{Co}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; **7**, $[\text{Ni}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **8**, $[\text{Cu}_2(\text{dipya})_4(\text{tpht})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **9**, $\{[\text{Cu}_3(\text{bipym})(\text{OH})_2(\text{tpht})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$; **10**, $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{pht})]_n$; **11**, $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$; **12**, $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; **13**, $[\text{Zn}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})]_n$; **14**, $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_3]_n$; **15**, $[\text{MnZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; **16**, $[\text{CoZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; **17**, $[\text{NiZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; **18**, $[\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{dipya})_4(\text{tpht})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **19**, $[\text{CoNi}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; **20**, $[\text{CoCu}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **21** i $[\text{NiCu}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; **22**.

Dalje u tekstu će kompleksi biti označavani odgovarajućim brojevima.

Hidrotermalnom metodom dobijeni su kompleksi **1–4**, **6**, **7**, **13** i **15** u obliku monokristala. Sporim uparavanjem matičnog luga sintetisani su monokristali kompleksa **5**, **8**, **9**, **10** i **12**, dok su taloženjem dobijeni mikrokristalni kompleksi **11–14** i **16–22**.

Nanočestični ZnO dobijen je kalcinacijom mikrokristalnih kompleksa cinka, **11–14**

3.3. Sinteza monokristalnih kompleksa hidrotermalnom metodom

3.3.1. Sinteza kompleksa $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{pht})(\text{H}_2\text{O})]_2$, **1**

Smeša $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0245 g, 0,1 mmol), dipya (0,0342 g, 0,2 mmol), H_2pht (0,0166 g, 0,1 mmol), NaOH (0,008 g, 0,2 mmol) i H_2O (3 cm³) stavljena je u teflonski sud, a zatim u autoklav od čelika, zagrevana 5 dana na 140 °C i ohlađena

za 24 h do sobne temperature. Dobijeni monokristali svetlosmeđe boje su nerastvorni u vodi, EtOH i DMSO.

3.3.2. Sinteze kompleksa $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, **2** i $[\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})]_n$, **3**

Smeše 1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 cm³, 0,1 mmol), dipya (0,0171 g, 0,1 mmol) i 0,2 M Na_2ipht (0,5 cm³, 0,1 mmol) za sintezu kompleksa **2** ili 0,2 M Na_2tpht (0,5 cm³, 0,1 mmol) za sintezu kompleksa **3**, zajedno sa 3 cm³ H₂O stavljene su u teflonske sudove, a zatim u čelične autoklave i zagrevane 5 dana na 160 °C i ohlađene za 8 h do sobne temperature. Žuti monokristali kompleksa **2** dobijeni su odmah nakon tretmana, dok su svetložuti monokristali kompleksa **3** dobijeni posle 18 dana sporim uparavanjem matičnog luga koji je ostao posle hidrotermalne sinteze. Oba kompleksa su nerastvorna u vodi, EtOH i DMSO.

3.3.3. Sinteza kompleksa $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$, **4**

Ova sinteza je bila pokušaj da se dobije bimetalni Mn–Ni kompleks sa tpht- i dipya-ligandima. Reakciona smeša 1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 cm³, 0,1 mmol), 1 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 cm³, 0,1 mmol), dipya (0,0342 g, 0,2 mmol), 0,2 M Na_2tpht (1,0 cm³, 0,1 mmol) i H₂O (3 cm³) stavljena je u teflonski sud, a zatim u čelični autoklav i zagrevana 4 dana na 160 °C i ohlađena za 8 h do sobne temperature. Svetložuti monokristali nerastvorni u vodi, EtOH i DMSO dobijeni su posle 6 meseci sporim uparavanjem matičnog luga koji je ostao posle hidrotermalne sinteze. Rendgenska strukturalna analiza potvrdila je da je atom Mn(II) jedini graditelj kompleksa u **4**.

3.3.4. Sinteza kompleksa $[\text{Co}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **6**

Sintaza kompleksa **6** bila je pokušaj da se dobije bimetalni Mn–Co kompleks sa tpht- i dipya-ligandima. Reakciona smeša 1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 cm³, 0,1 mmol), 1 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 cm³, 0,1 mmol), dipya (0,0342 g, 0,2 mmol), 0,2 M Na_2tpht

(1,0 cm³, 0,2 mmol) i H₂O (3 cm³) stavljena je u teflonski sud, a zatim u čelični autoklav, zagrevana 4 dana na 160 °C i ohlađena za 8 h do sobne temperature. Dobijeni su narandžasti monokristali nerastvorni u vodi, EtOH i DMSO. Rendgenska strukturna analiza potvrdila je da je atom Co(II) jedini graditelj kompleksa u **6**.

3.3.5. Sinteza kompleksa {[Co(dipya)(tpht)]·H₂O}_n, **7**

Sinteza kompleksa **7** bila je pokušaj da se dobije bimetalni Zn–Co kompleks sa tpht- i dipya-ligandima. Reakciona smeša 1 M Zn(NO₃)₂ (0,1 cm³, 0,1 mmol), 1 M Co(NO₃)₂ (0,1 cm³, 0,1 mmol), dipya (0,0342 g, 0,2 mmol), 0,2 M Na₂tpht (1,0 cm³, 0,2 mmol) i H₂O (2 cm³) stavljena je u teflonski sud, a zatim u čelični autoklav, zagrevana 4 dana na 160 °C i ohlađena za 8 h do sobne temperature. Dobijeni su ružičasti monokristali nerastvorni u vodi, EtOH i DMSO. Rendgenska strukturna analiza potvrdila je da je Co(II) atom jedini metalni centar u kompleksu **7**.

3.3.6. Sinteza kompleksa {[Zn(dipya)(tpht)]·H₂O}_n, **13**

Smeša Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,0298 g, 0,1 mmol), dipya (0,0171 g, 0,1 mmol), H₂tpht (0,0166 g, 0,1 mmol), NaOH (0,008 g, 0,2 mmol) i H₂O (3 cm³) stavljena je u teflonski sud, a zatim u čelični autoklav, zagrevana 5 dana na 140 °C i ohlađena za 24 h do sobne temperature. Dobijeni su bezbojni monokristali, nerastvorni u vodi, EtOH i DMSO.

3.3.7. Sinteza kompleksa [Cu₂Mn(dipya)₂(tpht)₃]_n, **15**

Reakciona smeša 1 M Mn(NO₃)₂ (0,1 cm³, 0,1 mmol), 1 M Cu(NO₃)₂ (0,1 cm³, 0,1 mmol), dipya (0,0342 g, 0,2 mmol), 0,2 M Na₂tpht (1,0 cm³, 0,2 mmol) i H₂O (3 cm³) stavljena je u teflonski sud, a zatim u čelični autoklav, grejana 4 dana na

160 °C i ohlađena za 8 h do sobne temperature. Dobijeni su zeleni monokristali nerastvorni u vodi, EtOH i DMSO.

3.2. Sinteza monokristalnih kompleksa metodom sporog uparavanja matičnog luga

3.2.1. Sinteze kompleksa $[\text{Mn}_2(\text{tpht})_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, **5** i $\{[\text{Cu}_3(\text{tpht})_2(\text{OH})_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, **10**

U 100 cm³ vodenog rastvora $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0245 g, 0,1 mmol) dodato je 5 cm³ etanolskog rastvora bpym (0,0157 g, 0,1 mmol) i dobijeni rastvor žute boje (pH ≈ 7,0) mešan je 10 min. Dobijenoj smeši je zatim sporo u kapima dodato 50 cm³ vodenog rastvora Na_2tpht (0,0210 g, 0,1 mmol) uz stalno mešanje. Tako dobijeni rastvor je profiltriran, prebačen u kristalizirku i ostavljen da sporo uparava na sobnoj temperaturi. Žuti monokristali kompleksa **5** odgovarajućih dimenzija dobijeni su posle pet meseci.

Kompleks **10** je sintetisan na sličan način polazeći od vodenog rastvora $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,0188 g, 0,1 mmol). Smeša dobijena dodavanjem etanolskog rastvora dipya bila je svetloplave boje pri pH ≈ 5. Prvi monokristali zelene boje, ali veoma malih dimenzija dobijeni su posle samo 4 dana, dok je za nastanak kristala odgovarajućih dimenzija bilo potrebno još tri meseca. U oba slučaja, prinos je bio veoma mali i dobijeno je svega nekoliko monokristala. Oba kompleksa su nerastvorna u vodi, EtOH i DMSO.

3.2.2. Sinteze kompleksa $[\text{Ni}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **8** i $[\text{Cu}_2(\text{dipya})_4(\text{tpht})](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **9**

Sinteze kompleksa **8** i **9** bile su pokušaji da se dobiju Ni(II)- i Cu(II)- tpht kompleksi sa dva različita N,N-donorska liganda, dipya i phen , u istom jedinjenju. U

100 cm³ vodenog rastvora Ni(NO₃)₂·6H₂O (0,291 g, 1 mmol) dodato je 15 cm³ etanolske smeše dipya (0,171 g, 1 mmol) i phen (0,198 g, 1 mmol). Zatim je sporim ukapavanjem dodato 50 cm³ vodenog rastvora Na₂tpht (0,208 g, 1 mmol) na sobnoj temperaturi uz konstantno mešanje. Dobijeni rastvor prebačen je u sud za kristalizaciju i ostavljen da sporo uparava na sobnoj temperaturi. Ljubičasti monokristali **8** dobijeni su posle 15 dana.

Sinteza kompleksa **9** urađena je po sličnoj proceduri polazeći od vodenog rastvora Cu(NO₃)₂·3H₂O. Pri sintezi kompleksa **9** došlo je do formiranja taloga koji je odbačen, a matični lug je prebačen u kristalizirku i ostavljen da uparava na sobnoj temperaturi. Zeleni monokristali **9** zadovoljavajućih dimenzija dobijeni su posle 15 dana. Oba kompleksa su nerastvorna u vodi, EtOH i DMSO. Rendgenska strukturna analiza je pokazala da je dipya jedini N,N-donorski ligand u kompleksima **8** i **9**.

3.2.3. Sinteza kompleksa [Zn(dipya)(ipht)]_n, **12**

U 100 cm³ vodenog rastvora Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,74 g, 2,5 mmol) dodato je 5 cm³ 1,0 M HNO₃ pri čemu je dobijen rastvor čija je vrednost pH ≈ 1. Zatim je dodato 7,5 cm³ etanolskog rastvora dipya (0,43 g, 2,5 mmol). Dobijenoj smeši u kapima je dodato 50 cm³ vodenog rastvora Na₂ipht (0,52 g, 2,5 mmol) na sobnoj temperaturi i pri konstantnom mešanju. Došlo je do taloženja belog taloga koji je filtracijom odvojen od matičnog luga i odbačen. Bezbojni monokristali **12** zadovoljavajućih dimenzija, nerastvorni u vodi, EtOH i DMSO dobijeni su sporim uparavanjem matičnog luga na sobnoj temperaturi posle 25 dana.

3.4. Sinteza mikrokristalnih kompleksa taloženjem

3.4.1. Sinteze kompleksa $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{pht})]_n$, **11**, $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, **12**, $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, **13** i $[\text{Zn}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})]_n$, **14**

U rastvor dobijen rastvaranjem $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,55 g, 2,5 mmol) u 50 cm^3 vode dodato je 5 cm^3 1,0 M HNO_3 . Vrednost pH ovog rastvora bila je oko 3. Zatim je dodato $7,5 \text{ cm}^3$ etanolskog rastvora dipya (0,43 g, 2,5 mmol). Zapremina od 50 cm^3 vodenog rastvora Na_2BDC ($\text{BDC} = \text{pht}^{2-}$, ipht^{2-} , tpht^{2-} ; 0,52 g, 2,5 mmol) ili Na_4pyr (0,35 g, 1,25 mmol) dodata je u kapima na sobnoj temperaturi uz konstantno mešanje. Dobijeni beli mikrokristalni proizvodi su posle 24 h odvojeni filtracijom od matičnog luga i isprani malim količinama vode, EtOH i Et_2O i osušeni na sobnoj temperaturi.

3.4.2. Sinteze kompleksa $[\text{MnZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **16**, $[\text{CoZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, **17**, $[\text{NiZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, **18**, $[\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{dipya})_4(\text{tpht})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **19**, $[\text{CoNi}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, **20**, $[\text{CoCu}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **21** i $[\text{NiCu}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, **22**

Postupak sinteza kompleksa **16–22** je veoma sličan, stoga će u biti opisana samo sinteza kompleksa **16**. U rastvor dobijen rastvaranjem smeše 1 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ($1,0 \text{ cm}^3$, 1,0 mmol) i 1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($1,0 \text{ cm}^3$, 1,0 mmol) u 50 cm^3 vode dodato je $7,5 \text{ cm}^3$ etanolskog rastvora dipya (0,34 g, 2,0 mmol). Novoj smeši dodato je 25 cm^3 vodenog rastvora Na_2tpht (10 cm^3 , 2,0 mmol) na sobnoj temperaturi uz konstantno mešanje. Dobijeni mikrokristalni proizvod je posle 24 h odvojen filtracijom od matičnog luga i ispran malim količinama vode, EtOH i Et_2O i osušen na sobnoj temperaturi.

3.5. Sinteza ZnO postupkom termolize kompleksa

Mikrokristalni uzorci oksida **ZnO₁–ZnO₄** dobijeni su postupkom termolize polazeći od Zn-kompleksa **11–14** kao prekursora, redom. Masa 2,0 g svakog kompleksa **11–14** stavljena je u platinsku ladicu i zagrevana konstantnom brzinom od 15 °C min⁻¹ do 450 °C, zatim je prah žaren izotermiski na 450 °C u trajanju od 1 h i nakon toga ostavljen u peći da se spontano ohladi do sobne temperature. Mase dobijenih oksidnih prahova iznosile su 0,27 g za **ZnO₁**, 0,40 g za **ZnO₂**, 0,33 g za **ZnO₃** i 0,38 g za **ZnO₄**.

3.6. Metode karakterizacije

Kompleksi dobijeni u obliku monokristala okarakterisani su rendgenskom strukturnom analizom i IC-spektroskopijom. Termička analiza urađena je za **1–6, 8** i **15**. Kompleksi **1–4** podvrgnuti su kvantno-hemijskim ispitivanjima dok je kompleksima **6–9** i **15** izmerena magnetna susceptibilnost na SQUID magnetometru.

Mikrokristalni kompleksi okarakterisani su elementarnom analizom, IC-spektroskopijom i termičkom analizom. Kompleksima **11–14** ispitana su antimikrobna i fotoluminescentna svojstva, a kompleksi **16–22** analizirani su atomskom apsorpcionom (AAS) i energetsom disperzivnom spektroskopijom (EDS) i dodatno su urađena merenja magnetne susceptibilnosti na Gujevoj vagi.

Nanočestični prahovi **ZnO₁–ZnO₄** okarakterisani su rendgenskom difrakcijom praha i SE mikroskopijom, određena je širina zabranjene zone i specifična površina i ispitana su njihova antimikrobna, fotoluminescentna i fotokatalitička svojstva.

Elementarna analiza

Elementarna analiza je realizovana pomoću standardnih analitičkih mikro metoda.

Infracrvena spektroskopija

IC-spektri snimljeni su na Bomem MB-100, Hartmann Braun FTIR spektrofotometru (u oblasti talasnih brojeva 4000–400 cm^{-1}) korišćenjem KBr tableta.

Termička analiza

Termička analiza kompleksa urađena je na SDT Q600 TGA/DSC instrumentu (TA Instruments) u inertnoj (N_2) i oksidacionoj (vazduh) atmosferi. Temperature analize u inertnoj atmosferi bile su u opsegu od sobne do 750 (**1–5**), 1100 (**6 i 8**), 700 (**11–14**), 850 (**15**) i 1030 $^{\circ}\text{C}$ (**16–22**), a u oksidacionoj atmosferi od sobne temperature do 1030 $^{\circ}\text{C}$ (**11–14**). Osim kod kompleksa **6 i 8**, kod kojih je brzina zagrevanja iznosila 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, u svim ostalim slučajevima brzina zagrevanja iznosila je 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Masa uzoraka bila je manja od 10 mg, dok je protok nosećih gasova u peći iznosio 100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

Antimikrobna aktivnost

Kvantitativni test antimikrobne aktivnosti kompleksa **11–14** urađen je na četiri Gram-pozitivne (G^+) bakterije (*B. subtilis* (ATCC 3366), *E. faecalis* (ATCC 29812), *L. monocytogenes* (IM 2000) i *S. aureus* (ATCC 25923)), tri Gram-negativne (G^-) bakterije (*E. coli* (ATCC 25922), *P. aeruginosa* (ATCC 27833) i *S. enteritidis* (ATCC 13076)) i gljivicu *C. albicans* (ATCC 10259). Isti test urađen je i za nanočestične prahove **ZnO_1–ZnO_4** na *S. aureus* (ATCC 25923), *E. coli* (ATCC 25922) i *C. albicans* (ATCC 10259). Sve analize urađene su ispitivanjem metodom u tečnom medijumu (engl. liquid challenge), tj. u fiziološkom rastvoru. Masa 0,02 g kompleksa **11–14** ili 0,01 g praha **ZnO_1–ZnO_4** suspendovana je u 0,9 cm^3 fiziološkog rastvora u epruveti. Zatim je dodato 0,1 cm^3 suspenzije mikroorganizama u slučaju kompleksa **11–14**, odnosno 0,9 cm^3 suspenzije mikroorganizama kod uzoraka **ZnO_1–ZnO_4** kako bi se postigla koncentracija

$5 \cdot 10^5$ CFU cm^{-1} (engl. colony forming unit, CFU) (11–14), odnosno reda veličine 10^5 cfu cm^{-1} (ZnO_1–ZnO_4). Epruvete su inkubirane na 37 °C tokom 1 h. Posle inkubacije u svaku epruvetu je dodato po 9 cm^3 fiziološkog rastvora. Alikvoti od 1 cm^3 su izdvojeni kao uzorci za ispitivanje ćelija. Za razblaživanje rastvora kolonija upotrebljen je fiziološki rastvor i 0,1 cm^3 svakog od ovako razblaženih rastvora prebačeno je u Petri sudove i prekriveno sa TSAY (Trypton soy agar sa 0,6% ekstraktom gljivica). Petri sudovi su potom inkubirani na 37 °C tokom 24 h. Kao kontrolni uzorak upotrebljen je fiziološki rastvor bez uzorka. Stepenn redukovanja, R (%), izračunat je prema jednačini:

$$R (\%) = \frac{CFU_{\text{cont}} - CFU_M}{CFU_{\text{cont}}} \cdot 100 \quad (1)$$

gde je CFU_{cont} broj kolonija mikroorganizama u kontrolnoj epriveti, a CFU_M je broj kolonija mikroorganizama u epruvetama sa uzorcima. Analize antimikrobne aktivnosti urađene su u triplikatu i izračunate su srednje vrednosti i standardne devijacije.

Magnetna merenja

Merenje magnetne susceptibilnosti na sobnoj temperaturi urađeno je na MSB-MK1 magnetnoj vagi (Sherwood Scientific Ltd., Cambridge, UK). Podaci su korigovani za doprinos dijamagnetne susceptibilnosti.

Merenje magnetne susceptibilnosti na nižim temperaturama urađeno je na Quantum Design MPMS XL--5 SQUID magnetometru sa 5 T magnetom. Magnetna svojstva ispitana su na temperaturama od 2 do 300 K u magnetnom polju $H = 1000$ Oe i na konstantnoj temperaturi od 5 K između –50 i 50 kOe. Izmereni podaci korigovani su za doprinos držača uzorka i za temperaturno nezavisnu Larmorovu (Larmor) dijamagnetnu susceptibilnost prema Paskalovim (Pascal) tabelama [218].

Fotoluminescentna merenja

Fotoluminescentna merenja urađena su na sobnoj temperaturi na Fluorolog-3 Model FL3-221 spektrofotometru (Horiba Jobin-Yvon) korišćenjem ksenonske lampe snage 450 W kao izvora ekscitacije za merenje emisije i ksenon-živa pulsirajuće lampe za merenje dužine trajanja emisije. Emisioni spektri za komplekse **11-14** i dipya u čvrstom stanju mereni su u opsegu talasnih dužina od 310 do 500 nm pri ekscitaciji na talasnoj dužini 280 nm. Fotoluminescentna svojstva **ZnO_1-ZnO_4** i komercijalnog ZnO merena su u opsegu talasnih dužina od 350 do 600 nm odnosno 480 do 650 nm pri ekscitaciji na talasnim dužinama 320 i 350 nm, redom. TBX-04-D PMT detektor korišćen je i za merenje dužine trajanja emisije i stabilnog stanja akvizicije. Intenziteti i pozicije snimljenih spektara kalibrisani su standardnom živa-argon lampom. Fotoluminescentna merenja urađena su na tabletama pripremljenim pod opterećenjem 5 t i bez aditiva.

Fotokatalitička svojstva

Za ispitivanje fotokatalitičkih svojstava uzoraka **ZnO_1-ZnO_4** korišćen je rastvor narandžaste boje RO16 (Reactive Orange 16, $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$). Fotodegradacija boje RO16 ispitivana je tako što je 50 cm³ vodenog rastvora boje (50 mg dm⁻³) pomešano sa po 100 mg uzorka ZnO. Uzorci **ZnO_1-ZnO_4** stavljeni su u otvoreni reaktor (zapremine 100 cm³) u mračnu komoru opremljenu Osram Ultra-Vitalux lampom snage 300 W, koja u skladu sa specifikacijama proizvodi zračenje slično zračenju Sunca. Intenzitet svetlosti lampe koji je izmeren pomoću Voltcraft PL-110SM Solar Radiation mernog instrumenta iznosio je 300 W m⁻². Lampa je postavljena na rastojanju 35 cm od površine ispitivanih suspenzija. Tokom eksperimenta suspenzija je konstantno mešana i održavana na temperaturi 20 °C. Homogenizovana suspenzija ostavljena je 30 min u mračnoj komori do postizanja apsorpcione ravnoteže. Suspenzija je zatim ozračena i uzimano je po 3 cm³ uzorka na svakih 15 min zračenja. Koncentracija ostatka boje određivana je

UV-Vis (engl. Ultraviolet-visible) spektrofotometrom (Shimadzu 2600) nakon odvajanja rastvora pomoću Whatman 0,45 μm membranskog filtera. Apsorpcioni spektar i brzina fotodegradacije posmatrani su u odnosu na promenu maksimuma apsorbanse boje ($\lambda_{\text{max}} = 492,5 \text{ nm}$) za komercijalni ZnO [219].

Skenirajuća elektronska mikroskopija

Morfologija prahova **ZnO_1–ZnO_4** proučavana je SE mikroskopijom na uređaju TESCAN Mira3 XMU pri naponu 20 kV. Priprema za SEM-analizu obuhvatala je nanošenje prahova u tankom sloju na nosače preko dvostruko lepljive provodne trake. Zbog dobre provodnosti prahova, uzorke nije bilo potrebno naparavati.

Energetska disperzivna spektroskopija

Semikvantitativni hemijski sastav sintetisanih bimetalnih mikrokristalnih kompleksa **16–22** ispitan je ED spektroskopijom. Instrument za EDS-analizu obuhvata SiLi detektor karakterističnih rendgenskih zraka i Isis 3,2 softverski paket (Oxford Instruments, UK) koji je povezan na više-kanalni analizator i skenirajući elektronski mikroskop JEOL JSM 5800.

Atomska apsorpciona spektroskopija

Koncentracije Mn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} - i Zn^{2+} -jona u bimetalnim mikrokristalnim kompleksima **16–22** određene su pomoću atomskog apsorpcionog spektrofotometra (AAS, Varian Spectra 55B). Tačnost merenja iznosila je $\pm 2\%$.

Rendgenska difrakcija praha

Rendgenska difrakcija praha korišćena je za identifikaciju kristalnih faza i izračunavanje veličine kristalita i mikro naprezanja prahova **ZnO_1–ZnO_4**, kao i za identifikaciju dobijenih metala nakon termičke degradacije kompleksa **6** i **8**. Podaci su sakupljeni u opsegu $20^\circ < 2\theta < 75^\circ$ za uzorke **ZnO_1–ZnO_4**, odnosno u opsegu $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ za Co i Ni na Ital Structures APD2000 X-ray difraktometru korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sa korakom $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja 1 s za **ZnO_1–ZnO_4**, odnosno sa korakom $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja 0,5 s za Co i Ni. Za identifikaciju mikrokristalnih uzoraka korišćeni su podaci iz JCPDS (engl. Joint Committee on Powder Diffraction Standards) baze podataka i to: JCPDS 80-0074 za ZnO, JCPDS 15-0806 za Co i JCPDS 04-0850 za Ni.

Određivanje širine zabranjene zone

Merenja apsorbanse prahova **ZnO_1–ZnO_4** na UV–Vis spektrofotometru Shimadzu UV-1800 u opsegu talasnih duža od 300–500 nm urađena su kako bi se odredila širina zabranjene zone uzoraka.

Određivanje specifične površine

Specifična površina **ZnO_1–ZnO_4** i komercijalno dostupnog ZnO izračunata je prema metodi Brunauer, Emmett i Teller (BET) iz linearnog dela izoterme adsorpcije azota na 77 K [220] na instrumentu Micrometrics ASAP 2020. Pre merenja, iz uzoraka su uklonjene nečistoće od gasova na 150°C u trajanju 10 h pod vakuumom.

Rendgenska strukturna analiza

Podaci za rendgensku strukturnu analizu monokristalnih kompleksa **1–10**, **12**, **13** i **15** prikupljeni su na sobnoj temperaturi na Oxford Gemini S difraktometru sa CCD detektorom upotrebom $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) i $\text{MoK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Intenziteti refleksija su korigovani na apsorpciju multiskenirajućom metodom. Zbog dimenzija kristala **8** (tabela 4), primenjena je dodatna Gausova (Gauss) korekcija na apsorpciju. Strukture su rešene direktnom metodom pomoću SIR92 [221] (**1–4**, **12**, **13**), SIR2011 [222] (**5** i **10**) i SIR2014 [223] (**6–9** i **15**) i utačnjene na F^2 metodom najmanjih kvadrata korišćenjem programa SHELXL-97 [224] (**1–4**, **12**, **13**), SHELXL2013 [225] (**5** i **10**), SHELXL-2014/7 [226] (**6–9** i **15**) implementiranim u programski paket WinGX [227]. Svi H-atomi utačnjeni su izotropno. Pozicije H-atoma vezanih za C-atome izračunate su na osnovu geometrijskog kriterijuma i utačnjene korišćenjem modela „jašućeg atoma” sa $U_{\text{iso}} = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Položaji H-atoma vezanih za N-atome u strukturama **1–5**, **10**, **12**, **13** i **15** nađeni su iz ΔF -mape, dok su kod struktura **6–9** izračunati na osnovu geometrijskog kriterijuma i utačnjeni korišćenjem modela „jašućeg atoma” sa $U_{\text{iso}} = 1,2U_{\text{eq}}(\text{N})$. U strukturama **6** i **8** molekuli vode su neuređeni sa atomima O8A i O8B koji zauzimaju 60 i 40% položaja, redom, dok se u strukturi **9** neuređenost javlja kod NO_3^- -jona, gde atomi O3A i O3B zauzimaju 35, odnosno 65% položaja. Položaji H-atoma vezanih za O5 (**1**), O5–O8 (**4**), O3 (**5**), O1 i O2 (**6** i **8**), O5 (**7** i **13**) i O5–O7 (**10**) nađeni su iz ΔF -mape. Položaji H-atoma vezanih za O8A i O8B (**6** i **8**) i O8 (**10**) nađeni su takođe iz ΔF -mape i utačnjeni sa O–H rastojanjima fiksiranim na 0,85 Å. Položaji H-atoma vezanih za O7 (**6** i **8**) i O6 i O7 (**9**) izračunati su pomoću programa HYDROGEN [227] i dodati su strukturnom modelu pre poslednjeg ciklusa utačnjavanja sa fiksiranim koordinatama i sa $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{O})$. Određivanje položaja H-atoma vezanih za O9 u strukturi **10** bilo je teže jer se, prema programu PLATON [228] molekul vode H15O9H16 nalazi u šupljini zapremine 56 Å³, jer zapremina koju zauzima molekul vode koji učestvuje u formiranju vodonične veze najčešće iznosi 40 Å³. Tako je u strukturi **10** jedan H-atom pronađen iz ΔF -mape, dok je položaj drugog atoma izračunat korišćenjem programa HYDROGEN. Oba H-atoma su zatim dodata strukturnom

modelu sa fiksiranim koordinatama i sa $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{O})$. Izabrani kristalografski podaci i rezultati utajavanja za komplekse **1–10**, **12**, **13** i **15** prikazani su u tabeli 3 (videti u delu Rezultati i diskusija).

Kvantno-hemijski proračuni

Kvantno-hemijski proračuni (optimizacija struktura i skeniranje potencijalne energije pri relaksaciji) izvedeni su simuliranjem vodenog rastvora sa konstantnim dielektričnim modelom pomoću programskog paketa Gaussian 09 [229]. Strukture su optimizovane korišćenjem SMD solvacionog modela sa početnim setom od 2821 podataka [230] pomoću Gaussian 09 programskog paketa, koji obuhvata Moler–Pleset (Møller–Plesset) perturbacionu teoriju drugog reda, MP2 [231] i tri hibridne HF-DFT (engl. Hartree Fock-Density functional theory) metode: Beke (Becke) 3-parametarsku hibridnu funkciju, B3LYP [232], M06-2X funkcijski [233, 234] i modifikovani Perdew-Wang 1-parametarski metod za kinetiku, MPW1K, [235] pomoću 6-311G** baznog seta. Strukture **1–4** su kompletno optimizovane, a zatim je urađeno skeniranje potencijalne energije pri relaksaciji. Prvo su skenirani torzioni uglovi oko jedne C–C veze (C–C–O uglovi), kako bi se odredile krive potencijalne energije. Za određivanje profila energetske površine, dozvoljena je simultana rotacija oko obe C–C jednostruke veze. U tabeli 4 prikazane vrednosti energetskih barijera dobijeni različitim metodama, ali će u nastavku biti korišćene vrednosti dobijene primenom MP2 metode jer su rezultati dobijeni ostalim metodama (B3LYP, M06-2X i MPW1K) veoma slični.

Tabela 4. Energetska barijera (kJ mol^{-1}) za rotaciju oko jednostruke C–C veze počev od najstabilnije konformacije (videti kasnije tabelu 6) izračunata primenom različitih metoda.

BDC-jon	Metoda				Srednja vrednost*
	MP2	B3LYP	M06-2X	MPW1K	
pht	6,62	2,39	3,62	2,20	3,7±1,0
ipht	19,47	23,47	26,40	24,43	23,4±1,5
tpht	20,81	22,25	25,35	22,99	22,8±0,9

*Sa standardnom greškom srednje vrednosti

Radi daljeg proučavanja ponašanja BDC-jona urađena je analiza energija dekompozicije lokalnih molekulskih orbitala (LMOEDA) [236], koja je deo kvantno-hemijskog programskog paketa GAMESS [237, 238]. Za potrebe analize, BDC-joni podeljeni su na tri fragmenta: benzenski diradikal $\bullet\bullet\text{C}_6\text{H}_4$ sa dva β -elektrona i dva $\bullet\text{COO}$ -radikala sa po jednim α -elektronom. Zatim je minimum energije konformacije upoređen sa energijom konformacije koja je označena kao „T-oblik”, u kojoj je jedna COO-grupa koplarna sa aromatičnim jezgrom, a druga zarotirana za 90° . Ova analiza je kombinovana sa analizom prirodnih vezujućih orbitala (NBO), kojom je praćena promena naelektrisanja pojedinih atoma u sistemu pri rotaciji COO-grupa [239].

4. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom poglavlju prikazana je detaljna kvantno-hemijska studija konformacije BDC-jona, dati su opisi struktura monokristalnih kompleksa koje su određene rendgenskom strukturnom analizom i prikazane su pretpostavljene formule mikrokristalnih uzoraka mono- i bimetalnih kompleksa na osnovu urađenih elementarne, EDS- i AAS-analize. Poglavlje je podeljeno na devet tematskih celina. Diskutovani su načini koordinacije BDC-liganada, kao i spektroskopska, termička, magnetna, antimikrobna i fotoluminescentna svojstva nekih jedinjenja. U poslednjem delu opisana su antibakterijska, fotoluminescentna i fotokatalitička svojstva oksida dobijenih termičkom degradacijom prekursora.

U tabeli 3 prikazani su osnovni kristalografski podaci monokristalnih kompleksa i rezultati utučnjavanja.

4.1. Konformaciona analiza benzendikarboksilat-jona

Velika koordinaciona sposobnost BDC-jona je dobro poznata i veoma korišćena u dizajniranju koordinacionih jedinjenja [68, 69, 70], što je dalo kao rezultat više od 3500 poznatih struktura BDC-jedinjenja u CSD bazi [65]. Pregled CSD baze omogućio je analizu uglova između aromatičnih prstenova i COO⁻-grupa (slika 36) u strukturno okarakterisanim BDC-kompleksima i može se zaključiti da je u svim slučajevima raspodela torzionih uglova centrosimetrična oko tačke 0,0° [89]. Krive za ipht- i tpht-jone su vrlo slične, sa neznatno pravilnijom raspodelom kod ipht-jona. Pojedinačni torzioni uglovi obično ne odstupaju za više od ±30° od tačke 0,0°, ili različitih kombinacija vrednosti 0 i ±180°. Oblasti duž linija -180,180 i 180,-180° (slika 36b) posledica su preklapanja centroida aromatičnog prstena i kristalografskih centara simetrije, što je uobičajena pojava kod tpht-jedinjenja. Ovi rezultati jasno pokazuju težnju ipht- i tpht-jona ka planarnoj konformaciji, i u skladu je sa rezultatima koje su objavili Kaduk i Golab (Kaduk, Golab) [240, 241]. Oni su utvrdili da minimum energije tpht-jona i dimetil-2,6-naftalendikarboksilata odgovara upravo planarnoj konformaciji.

Tabela 3. Kristalografski podaci i parametri utičnjavanja kompleksa 1–10, 12, 13 i 15.

Kompleks	1	2	3	4	5	6	7
Bruto formula	C ₃₆ H ₃₀ Mn ₂ N ₆ O ₁₀	C ₁₈ H ₁₃ MnN ₃ O ₄	C ₂₈ H ₂₂ MnN ₆ O ₄	C ₁₈ H ₂₁ MnN ₃ O ₈	C ₂₄ H ₂₂ Mn ₂ N ₄ O ₁₂	C ₂₈ H ₃₀ N ₆ O ₈ Co	C ₁₈ H ₁₅ CoN ₃ O ₅
<i>M_r</i> , g mol ⁻¹	816,54	390,25	561,46	462,32	668,34	637,51	412,26
Dimenzije kristala, mm	0,34 × 0,17 × 0,05	0,40 × 0,10 × 0,08	0,40 × 0,32 × 0,27	0,58 × 0,28 × 0,20	0,44 × 0,32 × 0,12	0,24 × 0,24 × 0,12	0,51 × 0,28 × 0,095
Kristalni sistem, prostorna grupa	Trikliničan P1	Monokliničan C2/c	Monokliničan C2/c	Monokliničan P2₁/c	Monokliničan C2/m	Monokliničan P2/c	Monokliničan P2₁/n
<i>a</i> , Å	8,361(2)	14,8320(6)	8,180(2)	7,617(2)	14,4270(3)	9,746(2)	9,837(2)
<i>b</i> , Å	9,126(2)	21,9325(6)	16,750(3)	23,827(5)	15,6350(3)	9,797(2)	14,348(3)
<i>c</i> , Å	11,855(2)	11,9995(5)	18,944(4)	11,087(2)	6,4420(1)	30,287(6)	12,300(3)
<i>α</i> , °	69,31(3)	90	90	90	90	90	90
<i>β</i> , °	77,47(3)	122,916(6)	98,77(3)	102,31(3)	115,789(2)	97,40(3)	96,35(3)
<i>γ</i> , °	79,89(3)	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	821,2(3)	3276,8(2)	2565,3(9)	1965,9(7)	1308,37(5)	2867,9(10)	1725,4(6)
<i>Z</i>	1	8	4	4	2	4	4
<i>F</i> (000)	418	1592	1156	956	680	1324	844
<i>μ</i> , mm ⁻¹	0,842	0,836	0,562	0,724	1,04	0,659	1,031
<i>ρ_s</i> , g cm ⁻³	1,651	1,582	1,454	1,562	1,696	1,477	1,587
<i>T</i> , K	293	293	293	293	294	298	298
Interval za prikupljene refleksije, <i>θ</i> , °	2,86–26,02	3,31–26,02	3,77–26,02	3,09–26,02	4,1–28,7	2,91–26,02	2,521–26,011
Opseg <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> vrednosti	-10→10 -7→11 -14→14	-10→18 -27→21 -14→11	-10→9 -20→17 -23→14	-9→9 -29→29 -13→13	-17→17 -19→19 -7→7	-12→12 -12→12 -37→36	-12→11 -17→17 -15→15
Broj izmerenih refleksija	5649	6895	4799	19702	12759	29474	10540
Broj nezavisnih refleksija	3237	3229	2530	3869	1333	5630	3398
<i>R_{int}</i>	0,0297	0,0182	0,0189	0,0222	0,022	0,0234	0,0255
Broj primećenih refleksija [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2589	2556	2029	3433	1284	5260	2984
Broj utičnjavanih parametara	256	239	181	307	107	420	252
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> = 0,0458 <i>R_w</i> = 0,0760 ^a	<i>R</i> = 0,0278 <i>R_w</i> = 0,0675 ^b	<i>R</i> = 0,0326 <i>R_w</i> = 0,0789 ^c	<i>R</i> = 0,028 <i>R_w</i> = 0,069 ^d	<i>R</i> = 0,0235 <i>R_w</i> = 0,0647 ^e	<i>R</i> = 0,0354 <i>R_w</i> = 0,0833 ^f	<i>R</i> = 0,0296 <i>R_w</i> = 0,0657 ^g
<i>R</i> (svi podaci)	<i>R</i> = 0,0646 <i>R_w</i> = 0,0818	<i>R</i> = 0,0385 <i>R_w</i> = 0,0692	<i>R</i> = 0,0456 <i>R_w</i> = 0,0819	<i>R</i> = 0,0339 <i>R_w</i> = 0,0722	<i>R</i> = 0,0246 <i>R_w</i> = 0,0655	<i>R</i> = 0,0388 <i>R_w</i> = 0,0851	<i>R</i> = 0,0374 <i>R_w</i> = 0,0688
Faktor slaganja, <i>S</i>	1,085	1,020	1,028	1,047	1,04	1,152	1,043
<i>Δρ_{max}</i> , <i>Δρ_{min}</i> , e Å ⁻³	0,260, -0,363	0,211, -0,258	0,172, -0,253	0,251, -0,234	0,30, -0,23	0,318, -0,391	0,189, -0,205

^a*w* = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0215*P*)² + 0,2545*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3; ^b*w* = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0378*P*)² + 0,215*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3; ^c*w* = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0455*P*)² + 0,0000*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3; ^d*w* = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0323*P*)² + 0,8453*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3; ^e*w* = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0385*P*)² + 0,9699*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3; ^f*w* = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0337*P*)² + 1,6366*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3; ^g*w* = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0299*P*)² + 0,4765*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3.

Nastavak tabele 3.

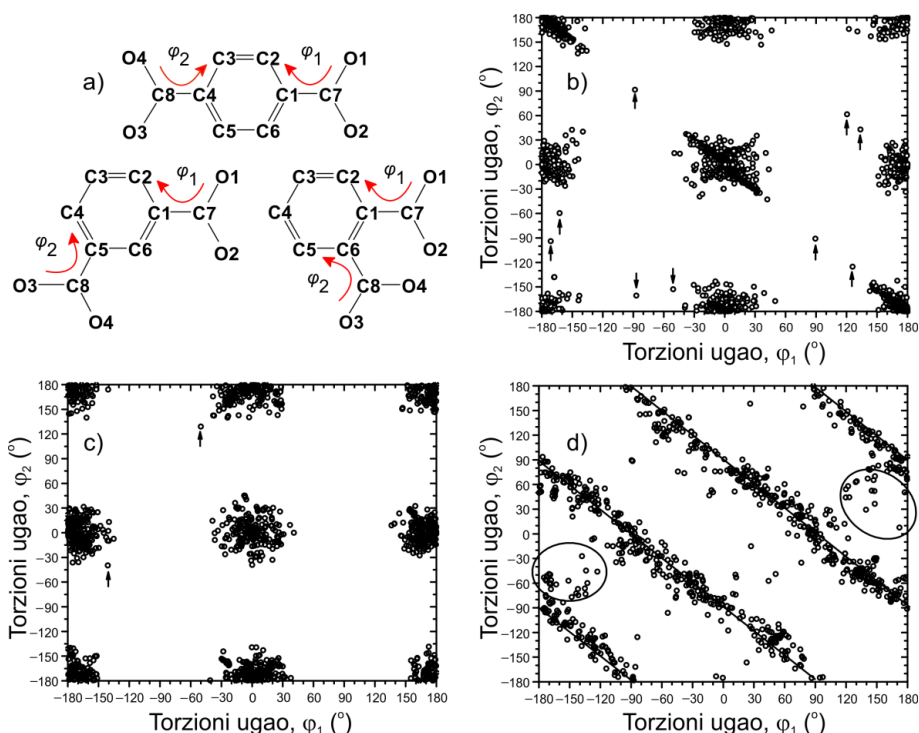
Kompleks	8	9	10	12	13	15
Bruto formula	C ₂₈ H ₃₀ N ₆ O ₈ Ni	C ₄₈ H ₄₈ Cu ₂ N ₁₄ O ₁₄	C ₂₄ Cu ₃ H ₃₂ N ₄ O ₁₈	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ O ₄ Zn	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₄ Zn	C ₄₄ H ₃₀ Cu ₂ Mn ₆ O ₁₂
<i>M_r</i> , g mol ⁻¹	637,29	1172,10	855,15	400,68	418,70	1016,78
Dimenzije kristala, mm	0,62 × 0,44 × 0,40	0,85 × 0,48 × 0,20	0,63 × 0,23 × 0,12	0,30 × 0,50 × 0,74	0,14 × 0,45 × 0,57	0,41 × 0,21 × 0,15
Kristalni sistem, prostorna grupa	Monokliničan <i>P2₁/c</i>	Monokliničan <i>P2₁/c</i>	Trikliničan <i>P1</i>	Monokliničan <i>P2₁/n</i>	Monokliničan <i>P2₁/n</i>	Rombičan <i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	9,705(2)	13,241(3)	6,7148(2)	11,322(2)	9,875(2)	10,901(2)
<i>b</i> , Å	9,795(2)	13,657(3)	10,7900(3)	8,851(2)	14,371(3)	16,032(3)
<i>c</i> , Å	30,303(6)	15,122(3)	11,7620(5)	17,675(4)	12,264(3)	23,843(5)
α , °	90	90	69,565(3)	90	90	90
β , °	97,43(3)	110,68(3)	75,167(3)	102,32(3)	95,87(3)	90
γ , °	90	90	81,404(3)	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2856,5(10)	2558,5(10)	770,25(5)	1730,4(6)	1731,6(6)	4166,9(14)
<i>Z</i>	4	4	1	4	4	4
<i>F</i> (000)	1328	1208	435	816	856	2060
μ , mm ⁻¹	0,741	0,912	3,21	1,448	1,455	1,383
ρ_x , g cm ⁻³	1,482	1,521	1,844	1,538	1,606	1,621
<i>T</i> , K	298	298	295			
Interval za prikupljene refleksije, θ , °	2,71–26,02	2,766–26,022	4,9–72,5	3,3–25,35	2,9–25,35	3,06–26,02
Opseg <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> vrednosti	-11→11 -12→12 -30→37	-16→16 -16→16 -18→18	-8→8 -13→9 -14→14	-12→13 -10→10 -21→21	-11→11 -17→11 -14→14	-13→13 -19→19 -29→29
Broj izmerenih refleksija	17377	26041	8206	7537	7338	31134
Broj nezavisnih refleksija	5603	5042	3036	3172	3151	4096
<i>R</i> _{int}	0,0268	0,0369	0,021	0,0300	0,0266	0,0253
Broj primećenih refleksija [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4892	4207	2885	2628	2604	3729
Broj utaćnjavanih parametara	420	368	249	239	256	299
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> = 0,0395 <i>R_w</i> = 0,0882 ^h	<i>R</i> = 0,0438 <i>R_w</i> = 0,1159 ⁱ	<i>R</i> = 0,0302 <i>R_w</i> = 0,0854 ^j	<i>R</i> = 0,0371 <i>R_w</i> = 0,0818 ^k	<i>R</i> = 0,0346 <i>R_w</i> = 0,0663 ^l	<i>R</i> = 0,0269 <i>R_w</i> = 0,0683 ^m
<i>R</i> (svi podaci)	<i>R</i> = 0,0478 <i>R_w</i> = 0,0920	<i>R</i> = 0,0552 <i>R_w</i> = 0,1229	<i>R</i> = 0,0314 <i>R_w</i> = 0,0864	<i>R</i> = 0,0499 <i>R_w</i> = 0,0871	<i>R</i> = 0,0478 <i>R_w</i> = 0,0703	<i>R</i> = 0,0305 <i>R_w</i> = 0,0702
Faktor slaganja, <i>S</i>	1,121	1,058	1,05	1,058	1,039	1,049
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$, e Å ⁻³	0,529, -0,382	0,392, -0,457	0,61, -0,36	0,331, -0,391	0,264, -0,277	0,355, -0,430

^hw = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0468*P*)² + 0,7262*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3; ⁱw = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0341*P*)² + 1,9123*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3;

^jw = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0602*P*)² + 2,0492*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3; ^kw = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0417*P*)² + 0,3449*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3; ^lw = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0271*P*)² + 0,6640*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3;

^mw = 1/[σ²·(*F_o*²) + (0,0306*P*)² + 3,9555*P*], gde je *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3;

Nekoliko struktura označenih strelicama na slikama 36b i c ne pripadaju ni jednoj oblasti i detaljno su analizirane. Nije pronađen nijedan poseban razlog za njihovo odstupanje od planarnosti, što znači da odstupanje ne zavisi ni od vrste graditelja kompleksa, niti od načina koordinacije tpht- i ipht-liganada, arhitekture kompleksa (diskretna, 1D, 2D ili 3D) ili kristalografske simetrije. Ponašanje pht-jona je očigledno drugačije (slika 36d). Torzioni uglovi kod jedinjenja sa ovim anjonom su uglavnom koncentrisani u četiri trake na jednakim rastojanjima paralelnim liniji koja povezuje tačke $-180,90$ i $90,-180^\circ$. Suprotno od tpht- i ipht-jona, za pht-jone planarnost nije karakteristična. Vredi napomenuti da je planarna konformacija tipična za Hpht-jone sa kratkim intramolekulskim vodoničnim vezama između COO^- i COOH -grupa [242]. Na prvi pogled odstupanje od planarnosti pht-jona moglo bi se objasniti odbojnim silama zbog kratkih kontakata između dva O-atoma sa susednih COO^- -grupa, koje iznosi $2,8 \text{ \AA}$ [kraće od zbira van der Valsovih radijusa kiseonika ($\approx 3,0 \text{ \AA}$)], a izračunato je na osnovu 19 planarnih konformacija [243].



Slika 36. Oznake atoma i definicija torzionih uglova za BDC-jone (a). Tačkaste krive prikazuju raspodelu torzionih uglova kod tpht- (b), ipht- (c) i pht-jedinjenja (d). (Linije na slici pod (d) prikazane su samo za lakše vizuelno praćenje.).

Ovo, ipak, ne može biti glavni razlog, jer $90,90^\circ$ konformacija sa najdužim O...O rastojanjem takođe ne postoji. Uopšte uzevši, negativan nagib krivih (slika 36d) ukazuje na suprotnu rotaciju oko C-C jednostruke veze, kada jedan ugao raste, drugi opada, što znači da rotacija nije nezavisna, već superponirana. Na ovaj način, uglovi između ravni C-COO⁻-grupa su uvek bliski komplementarnim. Nekoliko izuzetaka je pažljivo analizirano, a zaključci su slični kao i kod tpht- i ipht-jona. U dve oblasti označene elipsoidima na slici 36d, pht-joni se često ponašaju kao ukupni helati, a ta jedinjenja, po pravilu, sadrže veće katjone (lantanoide i prelazne metale drugog i trećeg niza) kao graditelje kompleksa. Inače, ovo je posebna grupa, gde jake metal-BDC interakcije i geometrija prevazilaze energetske barijere za rotaciju COO⁻-grupa.

4.1.1. Kvantno-hemijski proračuni

Kako bi se objasnile raspodela torzionih uglova O1C7C1C2 i O3C8C6C5 (slika 36a), BDC-joni su podvrgnuti kvantno-hemijskim proračunima na osnovu postojećih struktura [81]. Prvo je geometrija BDC-jona potpuno optimizovana na MP2 nivou korišćenjem 6-311G** baznog seta, a zatim je izračunata i određena ukupna stabilnost BDC-jona. Poređenje optimizovanih dužina veza (tabela 5) sa brojnim dostupnim eksperimentalnim podacima pokazalo je odlično slaganje, što znači da se ovaj model može primeniti u analizi ponašanja realnih sistema. Termodinamički podaci u tabeli 6 pokazali su da je tpht-jon najstabilniji, iako je razlika energrtskih barijera između tpht- i ipht-jona praktično zanemarljiva ($\pm 1,5$ kJ mol⁻¹). Na osnovu izmerenih odgovarajućih torzionih uglova, najniža energija konformacije odgovarala je planarnoj konformaciji za tpht i skoro planarnoj konformaciji za ipht. Sa druge strane, najstabilnija konformacija pht-jona je ona u kojoj su obe COO⁻-grupe zarotirane paralelno za oko 50° .

Na slici 37a prikazano je poređenje energetske barijere za individualnu rotaciju COO⁻-grupe oko C-C jednostruke veze, koje su izračunate nakon urađenog relaksiranog PES skeniranja.

Tabela 5. Optimizovane dužine veza (Å) u BDC-jonima.

BDC-jon					
pht		ipht		tpht	
C1-C7	1,520	C1-C7	1,529	C1-C7	1,526
C6-C8	1,520	C5-C8	1,529	C4-C8	1,526
C7-O1	1,263	C7-O1	1,262	C7-O1	1,262
C7-O2	1,261	C7-O2	1,261	C7-O2	1,262
C8-O3	1,263	C8-O3	1,262	C8-O3	1,262
C8-O4	1,261	C8-O4	1,261	C8-O4	1,262

Tabela 6. Termodinamički parametri ispitanih BDC-jona, individualne energetske barijere za rotaciju oko C-C jednostruke veze i torzioni uglovi u optimizovanim strukturama (ΔE , ΔH i ΔG dati su u odnosu na tpht-jon).

	BDC-jon		
	tpht	ipht	pht
E_h , a. j. ^a	-606,921526	-606,920744	-606,913545
ΔE , kJ mol ^{-1b}	0,00	2,05	20,95
ΔH , kJ mol ⁻¹	0,00	2,19	20,78
ΔG , kJ mol ⁻¹	0,00	-0,53	21,06
S , J mol ⁻¹ K ⁻¹	418,44	427,56	417,49
Energetska barijera, kJ mol ^{-1c}	20,81	19,47	6,62
Torzioni uglovi, °			
φ_1^d	-0,03	4,93	49,59
φ_2^d	-0,04	4,97	49,65

^aHartrijeva energija.^bElektronska i vibraciona energija nulte tačke na 0 K.^cIzračunato u odnosu na najstabilniju konformaciju opisanu pomoću torzionih uglova u donjem delu tabele.^dZa definiciju torzionih uglova videti sliku 36a.

Ponovo je uočena velika sličnost između tpht- i ipht-jona, sa maksimumima na 90°, poredivim energetske barijerama i neznatno široj krivoj za ipht-jone. To je u skladu sa skoro jednakom stabilnošću ova dva jona i lako objašnjava raspodelu torzionih uglova prikazanu na slikama 36b i c. Energetska barijera za tpht-jon veoma je slična vrednosti za dimetil 2,6-naftalendikarboksilat izračunatoj na AM1 nivou (21,38 kJ mol⁻¹), ali mnogo niža od vrednosti izračunate na HF i MP2 nivoima (114,75 i 92,11 kJ mol⁻¹, redom), predstavljene u radu Kaduka i Golaba [240]. Znatno drugačiji profil pronađen je za pht-jone, sa maksimumima za planarnu konformaciju, minimumom na oko 90° i skoro dva puta većom energetske barijerom u odnosu na tpht i ipht-jone. Inače, kriva 4 (slika 37a) daje realniji prikaz, jer pokazuje profil u odnosu na najstabilniji konformer.

To može da objasni „prazan prostor” na slici 36d i odsustvo 90,90° konformacije, ali ne i položaj i nagib posmatranih krivih. Simultana rotacija obe COO-grupe za korak od 10° omogućila je krajnji stupanj kvantnih proračuna (zbog

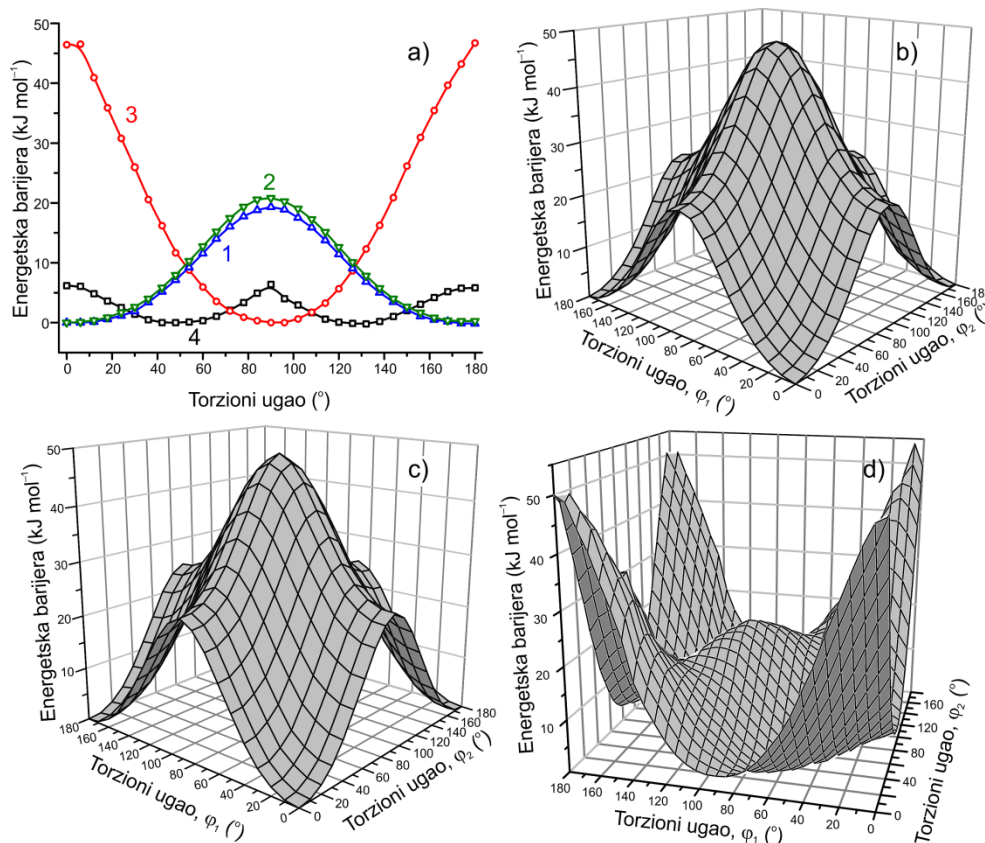
centrosimetrične raspodele torzionih uglova, koja je prikazana na slici 36, analiziran je samo kvadrant gde su oba torziona ugla pozitivna). Rezultati za tpht- i ipht-jone (slike 37b i c) u skladu su sa profilima prikazanim na slici 37a, i potpuno podržavaju eksperimentalnu raspodelu torzionih uglova sa maksimumima energetske barijere na $90,90^\circ$ i potvrđuju odsustvo takvih jona u realnim sistemima.

Najviše vrednosti su za oko 20% veće nego zbir dve individualne barijere (slika 37a), ukazujući da ista vrsta interakcija dugog dometa, koje dovode do kumulativnog efekta, postoji kada su COO-grupe u *para*- i *meta*-položaju. Tako su za postizanje konformacije $30,30$ i $40,40^\circ$, potrebne energije u opsegu 7–8 i 13–15 kJ mol⁻¹, redom. U slučaju hidratiranih jedinjenja ili u prisustvu dipya, ove energije se mogu lako kompenzovati obrazovanjem samo jedne vodonične veze, sa prosečnom jačinom od oko 16 kJ mol⁻¹ u istim BDC-kompleksima [84, 244]. Dodatni faktor koji bi povećao energiju mogao bi biti efikasnije kristalno pakovanje.

Rezultati za pht-jone su takođe u odličnom skladu sa eksperimentalnim činjenicama, predstavljenih trakama nađenim u analizi realnih jedinjenja (slika 36d), izuzimajući već spomenute oblasti sa malom grupom jedinjenja. Kao što je i očekivano, globalni maksimum karakterističan je za planarnu konformaciju, dok takođe postoji i lokalni maksimum (≈ 22 kJ mol⁻¹) koji se nalazi oko tačke $90,90^\circ$. Minimalne vrednosti skoncentrisane su u energetske „dolini” između $0,90$ i $90,0^\circ$ uglova. U okviru ove doline, energije ne variraju za više od oko 13 kJ mol⁻¹ i, kao što je već pomenuto i uglovi rotacije COO-grupa su komplementarni. Da bi se objasnilo različito ponašanje BDC-jona, urađena je i LMOEDA-analiza. Ovakva i slične kvantno-hemijske analize sistema koji imaju supstituisane benzenove prstenove su veoma retke u literaturi.

Postoji nekoliko studija o metil- i polimetilbenzenskim kiselinama i njihovim anjonima podvrgnutih konceptu sterne inhibicije rezonance i njegovom uticaju na planarnost molekula [245]. Posle detaljnog razmatranja sternih efekata i elektrostatičkih interakcija, u ovom radu zaključeno je da planarnost zavisi od broja i položaja metil-grupa. Podaci u tabeli 7 pokazuju da su sve energije, osim energije odbijanja, privlačne i predstavljaju energije stabilizacije sistema, kao što je

i očekivano [246, 247]. Istovremeno, energije odbijanja su veoma dominantne u svim slučajevima, kao i razlike energije T-konformacije i minimuma energije konformacije. Ovo je posledica velikog orbitalnog preklapanja C_6H_4^- i COO^- -fragenata.



Slika 37. (a) Poređenje energetske barijere za individualnu rotaciju oko C-C jednostruke veze u vodenom rastvoru BDC-jona u odnosu na energiju približno planarnih konformacija za tpht- (1), ipht- (2) i pht-jone (3). Kriva 4 pokazuje energetske barijere za najstabilniji konformer pht-jona dat u tabeli 4. Poređenje energetske barijere za simultanu rotaciju oko C-C jednostrukih veza u BDC-jonima: (b) tpht, (c) ipht i (d) pht. (Položaji maksimuma: tpht na $90,90^\circ = 47,78 \text{ kJ mol}^{-1}$, ipht na $90,90^\circ = 48,85 \text{ kJ mol}^{-1}$, pht na $0,6^\circ = 49,28 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Ponašanje pht-jona uvek je suprotno od ponašanja tpht- i ipht-jona. Tako, prelaz od minimuma energije do T-konformacije dovodi do značajne destabilizacije tpht- i ipht-jona, dok se odbijanje kod pht-jona smanjuje i ovaj jon je samo minimalno destabilizovan. Ukupne razlike energija, E_{tot} , u tabeli 7 su približne energetskim barijerama (energijama aktivacije) prikazanim u tabeli 6. Zajedno, svi

rezultati pokazuju da su jednostruke C–C veze najslabije kod pht-jona, kao i da su najčešće zarotirane kod pht-jona.

Takođe je ispitano i prirodno atomsko naelektrisanje (naelektrisanje jezgra umanjeno za doprinos ukupnog naelektrisanja nesparenih elektrona na orbitalama) i promene u dužinama C–C jednostrukih veza [248–250] pri rotaciji COO⁻-grupa. Prvo je razmatrana jačina elektrostatičke interakcije para C(benzenski prsten)–C(karboksilna grupa) pri rotaciji COO⁻-grupe (slika 38). Aromatični C-atomi BDC-jona nose parcijalno negativno, a C-atomi iz COO⁻-grupa parcijalno pozitivno naelektrisanje, zbog delokalizacije negativnog naelektrisanja na O-atomu. Promene naelektrisanja na C(karboksilna grupa)-atomu su minimalne, manje od 0,03 e, u svim slučajevima. Za tpht- i ipht-jone (slike 38a i b) naelektrisanje na C(benzenski prsten)-atomu i odgovarajuće naelektrisanje na C(karboksilna grupa)-atomu se menjaju u suprotnom smeru, sa vrednostima maksimuma i minimuma na oko 90°. C-atom sa benzenskog prstena postaje manje negativan pri rotaciji do 90°, što upućuje na to da deo naelektrisanja prelazi na susedne COO⁻-grupe. Ovo može biti u vezi sa smanjenjem vrednosti E_{ex} i E_{pol} u LMOEDA-analizi (tabela 7). Ovi prelazi naelektrisanja su kratkog dometa jer imaju neznatan uticaj na naelektrisanja na C-atomu iz COO⁻-grupe i za par C(benzenski prsten)–C(karboksilna grupa) koji je u *meta*- (ipht), odnosno *para*-položaju (tpht) u odnosu na zarotiranu COO⁻-grupu. Ponašanje pht-jona je i u ovom slučaju drugačije (slika 38c). Interakcije su jače, ali su krive prirodnih naelektrisanja pojedinačnih C–COO fragmenata paralelne, što znači da nema velikih promena u razlikama naelektrisanja za parove C(benzenski prsten)–C(karboksilna grupa). Preseci krivih na približno 50 i 130°, u skladu su sa jednakom raspodelom naelektrisanja između dva susedna C–COO fragmenta.

Tabela 7. LMOEDA analiza (kJ mol⁻¹) BDC-jona.

Energija ^a	Minimum energije konformacije (1)			Konformacija T-oblika (2)			Razlika (2 - 1)		
	tpht	ipht	pht	tpht	ipht	pht	tpht	ipht	pht
<i>E_{es}</i>	-1403,42	-1355,14	-1261,69	-1418,44	-1386,63	-1250,43	-15,03	-31,48	11,26
<i>E_{ex}</i>	-1980,23	-1968,09	-2096,54	-2030,10	-2028,09	-2088,04	-49,86	-60,00	8,50
<i>E_{rep}</i>	4212,42	4182,03	4412,30	4331,58	4326,09	4389,44	119,16	144,07	-22,86
<i>E_{pol}</i>	-1331,53	-1340,49	-1412,21	-1357,11	-1367,83	-1408,19	-25,58	-27,34	4,02
<i>E_{disp}</i>	-118,82	-118,49	-137,96	-121,58	-123,76	-137,08	-2,76	-5,27	0,88
<i>E_{tot}</i>	-621,57	-600,18	-496,05	-595,61	-580,21	-494,29	25,96	19,97	1,76

^a*E_{es}* – elektrostaticka energija.

E_{ex} – energija izmene.

E_{rep} – energija odbijanja.

E_{pol} – polarizaciona energija.

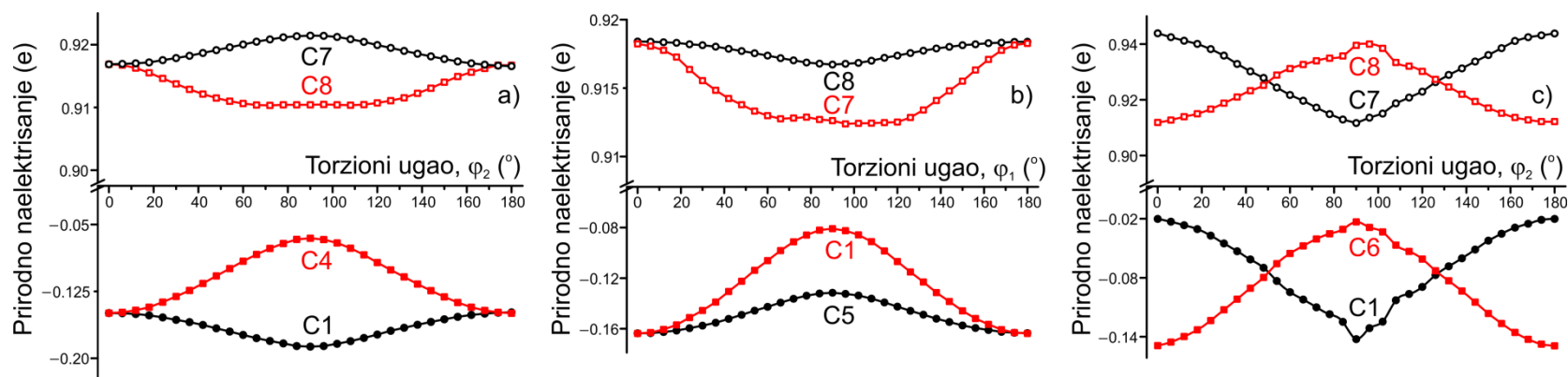
E_{disp} – disperziona energija.

E_{tot} – energija ukupne interakcije.

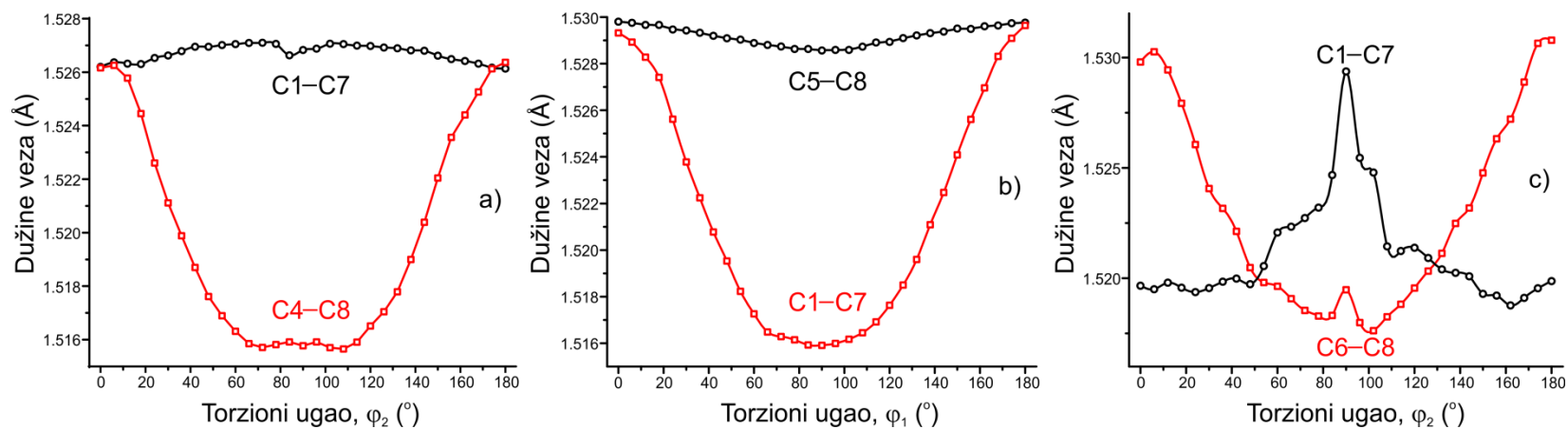
Proučavanje ponašanja dužine C–C jednostruke veze usled rotacije jedne COO-grupe dalo je rezultate sa sličnim zaključcima kao i kod LMOEDA-analize. Odstupanja za tpht- i ipht-jone su slična (slike 39a i b): dok se jedna C–C veza pri rotaciji do 90° skraćuje, dužina druge veze ostaje skoro konstantna. Ovo znači da rotacija jedne COO-grupe ne utiče na red veze druge grupe, što je u skladu sa raspodelom naelektrisanja.

Kod pht-jona, skraćenje zarotirane C–C veze praćeno je izduženjem susedne C–C jednostruke veze (slika 39c) sa presecima odgovarajućih krivih na uglovima 50 i 130°. U strukturno okarakterisanim BDC-jedinjenjima dužina veze C(benzenski prsten)–C(karboksilna grupa) varira u širokom opsegu od 1,49 do 1,53 Å i ne zavisi od konformacije BDC-jona. Očigledno neki drugi faktori (koordinacija, vodonične veze, efekti u čvrstom stanju, itd.) koji ovde nisu uzeti u obzir, imaju značajan uticaj na dužinu veze u realnim sistemima. Ako je delokalizacija elektrona od značaja kod BDC-jona, onda je moguće očekivati povećanje dužine C–C jednostruke veze pri rotaciji, što nije slučaj; umesto toga, ove veze se pri rotaciji skraćuju. Bom i Egzner (Böhm, Exner) [245] su ovu pojavu objasnili „efektom neposredne blizine”, što se najbolje može videti kod superponirane rotacije COO-grupa pht-jona kada najkraći kontakt između najbližih O-atoma iz dve COO-grupe ostaje približno konstantan i nalazi se u opsegu od 3,30 do 3,41 Å.

Iako su konformacije najnižih energija tpht-, ipht- i pht-jona potpuno različite, sve se mogu opisati kao ravnotežni konformereri kod kojih su prirodna naelektrisanja na odgovarajućim C(benzenov prsten)- i C(karboksilna grupa)-atomima podjednako raspoređena sa jednakim dužinama C–C jednostrukih veza.



Slika 38. Prirodna naelektrisanja odabranih C-atoma (oznake atoma odgovaraju onima sa slike 36) u a) tpht-, b) ipht- i c) pht-jonima.



Slika 39. Poređenje C-C jednostruke veze u a) tpht-, b) ipht- i c) pht-jonima (oznake odgovaraju onima sa slike 36).

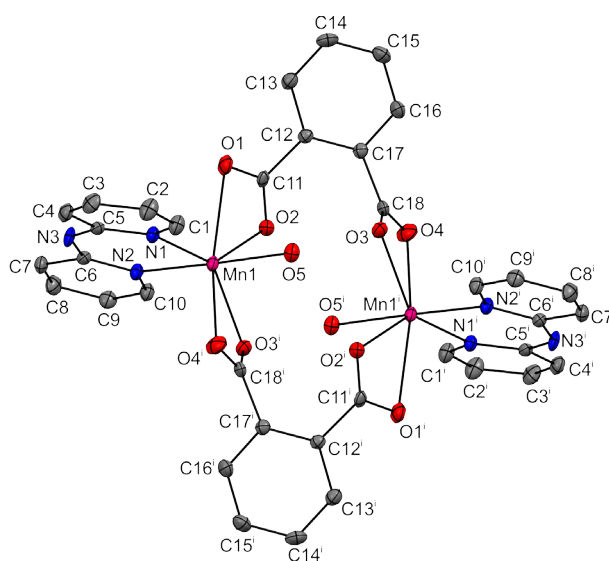
4.2. Kompleksna jedinjenja mangana(II)

4.2.1. Kristalna struktura [Mn(dipya)(pht)(H₂O)]₂, **1**

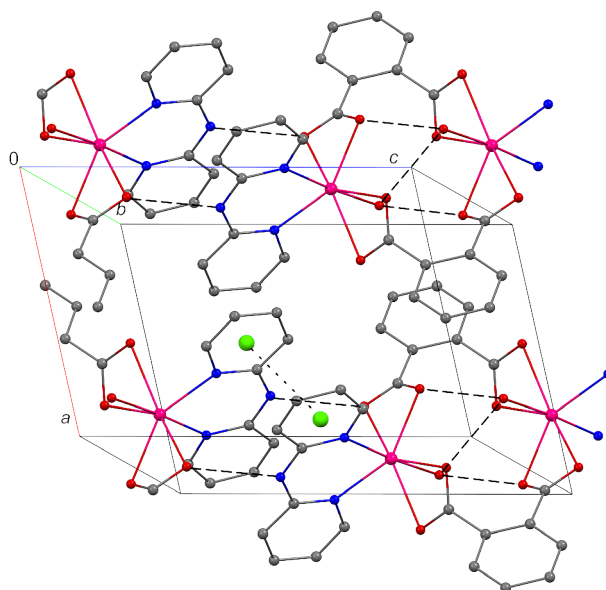
Tokom naših prethodnih istraživanja sintetisano je nekoliko TM-pht (TM = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) kompleksnih jedinjenja sa različitim N,N-donorskim ligandima [74, 77, 78, 84, 244, 251]. U skladu sa tim, sinteza kompleksa mangana(II) sa dipya-ligandom bio je naredni izazov. Prvo je pokušana sinteza Mn(II)-kompleksa sa pht-jonom taloženjem, sporim uparavanjem matičnog luga i hidrotermalnim postupkom, polazeći od ekvimolarne smeše reaktanata, ali to nije dalo željeni rezultat zbog oksidacije Mn²⁺-jona do MnO₂. Zatim su uslovi sinteza promenjeni (dodatkom HNO₃ smanjena je vrednost pH, čime je izbegnuta oksidacija Mn²⁺-jona, a dodatno je reakciona smeša zagrevana), ali i dalje nije dobijen očekivani kompleks. Kompleks **1** dobijen je hidrotermalnom metodom u kojoj je količina dipya u reakcionoj smeši povećana dva puta, iako je molski odnos Mn(II) i ligandata u dobijenom kompleksu iznosio 1:1:1.

Kristalna struktura kompleksa **1** [89] sastoji se od diskretnih binuklearnih [Mn(dipya)(pht)(H₂O)]₂ jedinki, u kojima su Mn(II)-joni na rastojanju 5,064(1) Å povezani sa dva mostovna, centrosimetrična, bis-helatna pht-liganda (slika 40). Na ovaj način formiran je 14-člani prsten koji obuhvata dva metalna centra. Slični prstenovi pronađeni su i kod drugih pht-kompleksa, kao što su [Co(pht)(bipy)(H₂O)]₂·2H₂O [83] i [Zn(pht)(im)(H₂O)]₂ (im = imidazol) [251]. Vrednosti uglova između ravni COO⁻-grupa (C11/O1/O2 i C18/O3/O4) i benzenskog prstena iznose redom 58,3(2) i 31,8(1)°. Ovi uglovi se razlikuju od uglova nađenih u sličnim pht-kompleksima [83, 252], što je posledica različitih načina koordinacije pht-jona. Poliedar oko Mn(II)-jona može se opisati kao deformisana pentagonalna bipiramida, čiju ekvatorijalu ravan čine četiri O-atoma iz dve COO⁻-grupe i atom N1 iz dipya, dok apikalne položaje zauzimaju atom O5 iz molekula H₂O i atom N2 iz dipya-liganda. Mešoviti kompleksi sa sedmokoordiniranim Mn(II)-jonima nisu uobičajeni kao što je navedeno u odeljku 2.1. i kompleks **1** je prvi takav primer među Mn(II)-pht-kompleksima. Ipak, isti

koordinacioni broj Mn(II) pronađen je kod nekih jedinjenja sa supstituisanim BDC-jonima, kao što su 5-metilzoftalat [253] i 5-hidroksiizoftalat [254]. Dužine veza i uglovi u koordinacionom poliedru kompleksa **1** (tabela 8) su u skladu sa očekivanjima i bliske sa vrednostima pronađenim u već spomenutim sedmokoordiniranim Mn(II)-kompleksima. Atom O5 iz koordiniranog molekula H₂O je dvostruki donor u vodoničnim vezama i gradi dve intramolekulske vodonične veze, O5–H20···O3 i O5–H21···O2, čije su geometrije prikazane u tabeli 9. Intermolekulskom vodoničnom vezom između atoma N3 iz dipya i O4-atoma iz COO-grupe, binuklearne jedinke povezane su u slojeve paralelne *ac*-ravni (slika 41). Među piridinskim prstenovima koji pripadaju susednim binuklearnim jedinkama postoje srednje jake π - π interakcije na C_g···C_g rastojanju 3,689 Å (slika 41). Ove nekovalentne interakcije između 2D supramolekulskih slojeva omogućavaju dalje umrežavanje strukture.



Slika 40. Binuklearna jedinica kompleksa **1** sa oznakama atoma (H-atomi nisu predstavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 30%. Simetrijski evivalentni položaj: (*i*): $-x+2, -y, -z$.

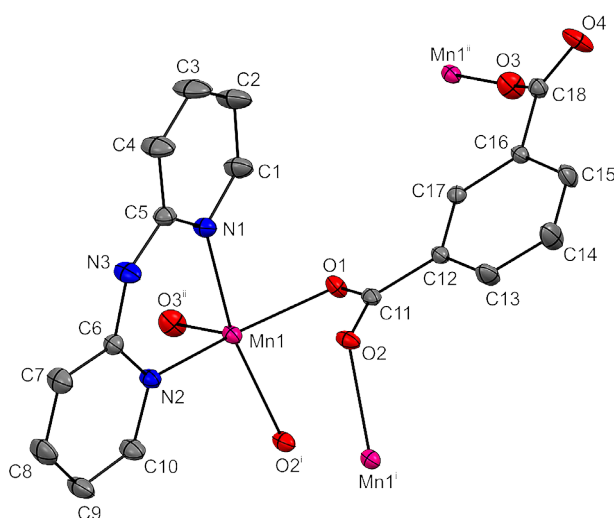


Slika 41. Pakovanje **1** u *ac*-ravni. Vodonične veze i π - π interakcije između piridinskih prstenova prikazane su isprekidanim i tačkastim linijama, redom.

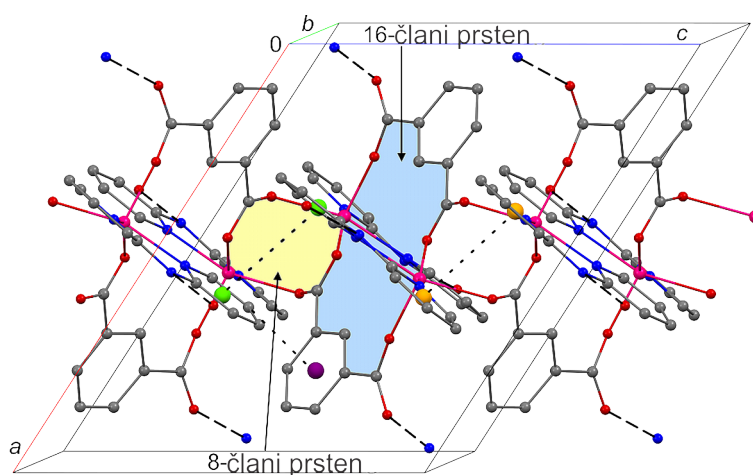
4.2.2. Kristalna struktura $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, **2**

U kristalnoj strukturi kompleksa **2**, ipht povezuje tri Mn(II)-centra preko jedne bidentatno-mostovne i jedne monodentatne COO-grupe, kao što je prikazano na slici 42, pri čemu se formiraju centrosimetrični dvostruki lanci duž *c*-ose (slika 43) [89]. Svaki jon Mn(II) koordiniran je sa tri O-atoma iz tri različita ipht-liganda i dva N-atoma iz helatnog dipya-liganda, obrazujući kvadratno-piramidalnu geometriju (tabela 8). Dvostruki lanci formiraju centrosimetrične 8- i 16-člane prstenove (slika 43) sa rastojanjima između dva jona metala 3,7562(5), odnosno 7,1074(4) Å. Slični prstenovi pronađeni su i kod, na primer, $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{ipht})] \cdot 0,5\text{EtOH}$ [255], ali su odgovarajuća Mn...Mn rastojanja duža. Prsten od 8 članova prsten čine dva atoma Mn(II) i dve bidentatne COO-grupe sa dva ipht-liganda, a ugao između ravni benzenovih prstenova iznosi 72,82°. Zbog mostovne uloge tridentatnog ipht-liganda, centrosimetrični 16-člani prsten povezuje dve asimetrične jedinice u dvostruki lanac (slika 43). Uglovi između benzenskog prstena i COO-grupa iznose 15,4(1) i 25,6(1)°, i slični su odgovarajućim uglovima nađenim u $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{ipht})] \cdot 0,5\text{EtOH}$ [255], iako su načini koordinacije COO-grupa različiti. Stabilizacija kristalne rešetke postignuta je nekovalentnim interakcijama i

vodoničnim vezama. Dvostruki lanci povezani su „licem u lice“ π - π interakcijama između piridinskih prstenova dipya-liganada na $Cg \cdots Cg$ rastojanjima 3,670 i 3,791 Å, i „ivicom u lice“ $C-H \cdots \pi$ interakcijama (rastojanje 2,758 Å) između atoma H2 iz dipya i benzenskog prstena ipht-liganda (slika 43). Nekoordinirani atom O4 iz monodentatne COO-grupe i aminiški H-atom iz dipya grade vodonične veze (tabela 9), koje povezuju susedne lance u 3D mrežu.



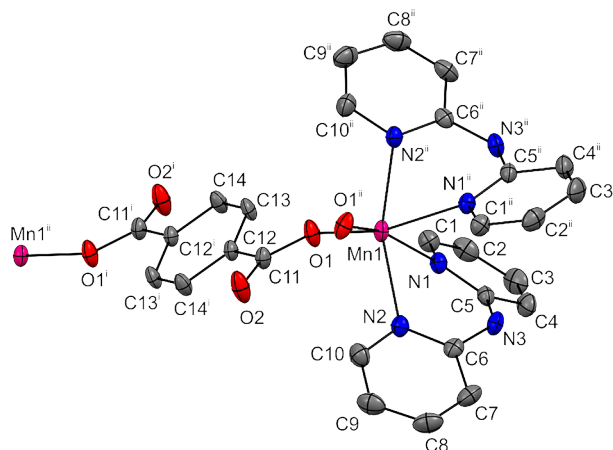
Slika 42. Asimetrična jedinica kompleksa **2** sa oznakama atoma (H-atomi nisu predstavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x+1, y, -z-1/2$, (ii): $-x+1, -y+1, -z$.



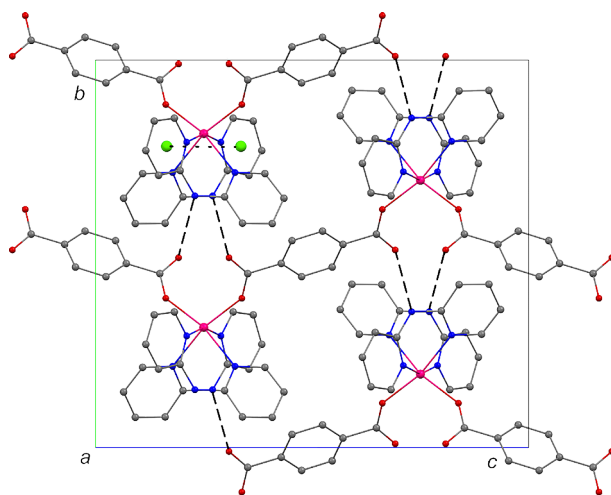
Slika 43. Dvostruki lanci kompleksa **2** duž c -ose, sa 8- i 16-članim prstenovima, koji su redom prikazani narandžastom i plavom bojom. Vodonične veze, π - π i $C-H \cdots \pi$ interakcije prikazane su isprekidanim, tačkastim i crta-tačka linijama, redom.

4.2.3. Kristalna struktura $[\text{Mn}(\text{dipy})_2(\text{tpht})]_n, 3$

Suprotno kompleksima **1**, **2** i **4**, iz formule kompleksa **3** se može uočiti da su dva dipya-liganda koordinirana za jedan atom Mn(II), iako je molski odnos reaktanata iznosio 1:1:1 [89]. Tpht-ligand koordiniran je na bis-monodentatni način, sa dva nekoordinirana O-atoma koji učestvuju u formiranju vodoničnih veza (slika 44 i tabela 9). Prema podacima iz CSD baze [65], mostovna koordinacija je karakteristična za tpht-jon sa centrom simetrije u centru benzenovog prstena, koji je često koordiniran u kompleksima kao bis-monodentatni ligand. Zbog mostovnog načina koordinacije tpht, kompleks **3** je polimeran i može se opisati kao cik-cak lanac sa parovima dipya-liganada u *trans*-položaju (slika 45). Slični cik-cak lanci pronađeni su kod $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{tpht})(\text{H}_2\text{O})]$ [256], s tim da ovaj kompleks ima samo jedan diaminski ligand u asimetričnoj jedinici, a tpht je koordiniran na drugačiji način. Ugao Mn1–Mn1ⁱⁱ–Mn1 [(ii): $-x + 2, y, -z + 3/2$] u lancu kompleksa **3** iznosi 112,29°, dok su benzenski prstenovi tpht-liganada skoro normalni jedan u odnosu na drugi, sa uglom 88,12°. Vrednost ugla između ravni COO--grupa i benzenskog prstena iznosi 13,2(1)°. Ova vrednost je vrlo slična vrednosti odgovarajućeg ugla kod $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{tpht})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$ [257], najverovatnije zbog bis-monodentatne koordinacije tpht-liganada u oba kompleksa. Rastojanje između dva atoma Mn(II) u lancu iznosi 11,4059(4) Å, dok je najkraće Mn...Mn rastojanje 8,1799(4) Å. Ove vrednosti slične su vrednostima nađenim kod nekih kompleksa prelaznih metala sa mostovnim tpht-ligandima [256–258], pa se stoga mogu očekivati i slabe intra- i interlančane magnetne interakcije. Koordinacioni poliedar Mn(II) može se opisati kao deformisani oktaedar. Atomi O1, O1ⁱⁱ, N1 i N1ⁱⁱ [(ii): $-x+2, y, -z+3/2$] nalaze se u ekvatorijalnoj ravni, dok atomi N2 i N2ⁱⁱ zauzimaju aksijalne položaje (slika 57). Dužine veza i uglovi (tabela 8) poređive su sa dužinama veza i uglova kod sličnih TM–tpht kompleksa [256–258], a atomi u ekvatorijalnoj ravni ne odstupaju značajno od planarnosti. Cik-cak lanci su povezani srednje jakim vodoničnim vezama između nekoordiniranih O-atoma iz COO--grupa i aaminskih H-atoma iz dipya (tabela 9). Struktura je dalje stabilizovana π - π interakcijama između piridinskih prstenova iz susednih lanaca na Cg...Cg rastojanju 3,678 Å (slika 45).



Slika 44. Strukturni fragment **3** sa oznakama atoma (atomi H nisu predstavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x+2, -y, -z+1$; (ii): $-x+2, y, -z+3/2$.

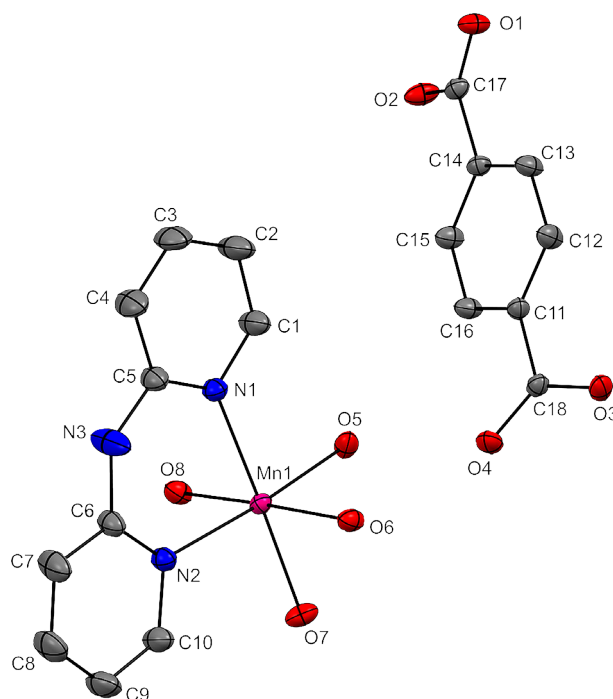


Slika 45. Pakovanje **3** u bc -ravni. Vodonične veze i π - π interakcije između piridinskih prstenova prikazane su isprekidanim i tačkastim linijama, redom.

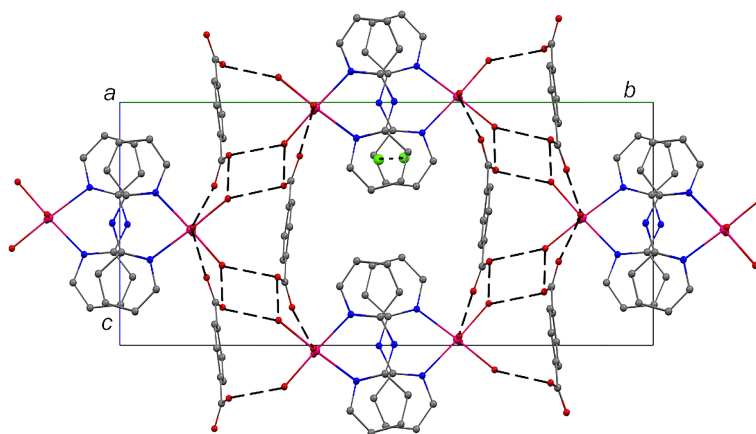
4.2.4. Kristalna struktura $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$,**4**

Struktura kompleksa **4** sastoji se od individualnih $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ katjona i tpht^{2-} -jona. Iako je tpht uobičajeno mostovni ligand, nisu retki BDC-kompleksi u kojima tpht nije koordiniran [89]. Tako tpht jeste jon suprotnog naelektrisanja u sličnim Zn- [87] i Ni(II)-kompleksima [259], ali sa bipy -ligandom umesto dipya -liganda. Atom Mn(II) je u neznatno deformisanom oktaedarskom okruženju (slika 46, tabela 8), koje čine atomi O6 i O8 u aksijalnim položajima, dok N-atomi iz

dipya i dva O-atoma (O5 i O7) grade ekvatorijalnu ravan. Dužine veza i uglovi u Mn(II) poliedru su sa sličnim vrednostima kao i kod srodnih TM-tpht kompleksa [87, 259], dok vrednosti uglova između COO⁻-grupa i benzenskog prstena iznose 11,4(1) i 24,4(1)°. Slične vrednosti nađene su kod kompleksa koji sadrže nekoordiniran tpht-jon [87, 259] i nalaze se u opsegu između 20 i 23°. Svi O-atomi iz koordiniranih molekula H₂O u **4** su dvostruki donori i formiraju osam vodoničnih veza (tabela 9), što daje kao rezultat veoma interesantno pakovanje sa slojevima katjona i anjona paralelnih *bc*-ravni (slika 47). Svaki sloj ima hidrofilni i hidrofobni deo sa vodoničnim vezama koje se nalaze u hidrofilnom delu, kao što je i očekivano. Hidrofobni deo sadrži naizmenično postavljene molekule dipya, između kojih su slabe π - π interakcije na C_g...C_g rastojanju 3,896 Å (slika 47). Ove nekovalentne interakcije, zajedno sa mrežom vodoničnih veza omogućavaju nastanak 3D strukture kompleksa **4**. Interesantno je daaminski N-atom ne učestvuje u formiranju vodonične veze, što je vrlo neuobičajeno za dipya-ligand i ima za posledicu veliku vrednost parametra pomeranja atoma N3 (slika 46).



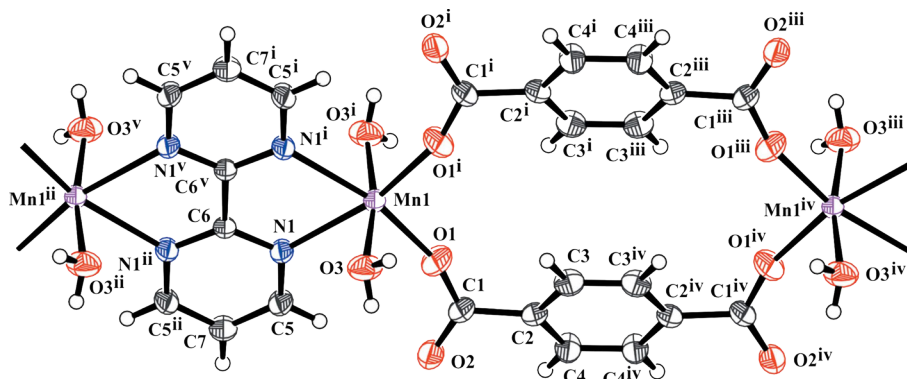
Slika 46. Asimetrična jedinica kompleksa **4** sa oznakama atoma (atomi H nisu prikazani zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 30%.



Slika 47. Pakovanje **4** u *ab*-ravni. Vodonične veze i π - π interakcije između piridinskih prstenova prikazane su isprekidanim i tačkastim linijama, redom.

4.2.5. Kristalna struktura kompleksa $[\text{Mn}_2(\text{tpht})_2(\text{bipym})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, **5**

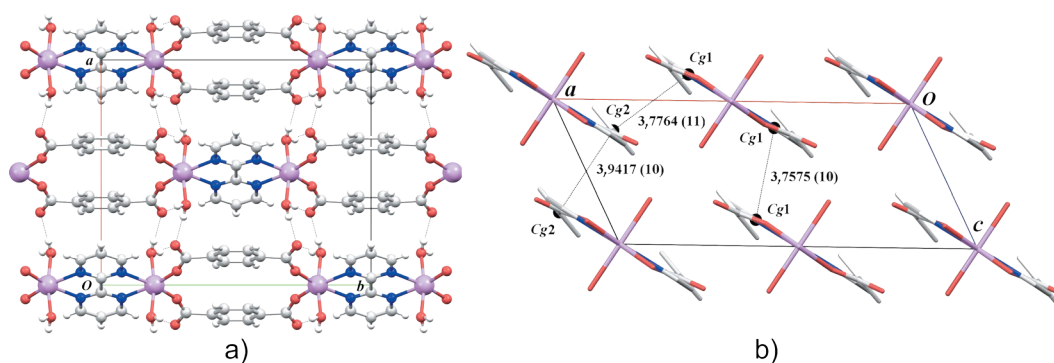
U strukturi kompleksa **5**, samo četvrtina bipym-liganda, polovina tpht-liganda, polovina atoma Mn(II) i jedan molekul H_2O pripadaju asimetričnoj jedinici [260]. Međutim, osnovna gradivna jedinica može se predstaviti kao binuklearni $[\text{Mn}_2(\text{tpht})_2(\text{bipym})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ kompleks (slika 48).



Slika 48. Binulearna jedinica kompleksa **5**, sa oznakama atoma. Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 50%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 2, y, -z$; (ii): $x, -y, z$; (iii): $-x + 2, -y + 1, -z$; (iv): $x, -y + 1, z$; (v): $-x + 2, -y, -z$.

Struktura **5** može se opisati na način kao da su $[\text{Mn}_2(\text{bipym})(\text{H}_2\text{O})_4]$ jedinice povezane mostovnim tpht-anjonima ili obrnuto, kao da su $[\text{Mn}_2(\text{tpht})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ jedinice povezane bis-helatnim bipym-ligandom, što uslovljava formiranje lanaca

duž pravca [010]. Mn...Mn rastojanja duž lanca naizmenično iznose 6,1705(10) i 9,4645(12) Å, dok su odgovarajuća rastojanja između lanaca 6,4420(10) i 7,3991(11) Å, što znači da se ne mogu očekivati direktne ili jake magnetne interakcije. Atom Mn(II) je u trigonalno deformisanoj oktaedarskoj geometriji, sa dugačkim Mn–N vezama i kratkim Mn–O(karboksilat) vezama (tabela 8) na suprotnoj strani ekvatorijalne ravni. *Trans* O3–Mn1–O3ⁱ [(i): –x + 2, y, –z] ugao koji uključuje molekule H₂O ima vrednost 170,32(7)° (tabela 8). Ugao N1–Mn1–N1ⁱ čija je vrednost 70,76(6)° odstupa značajno od 90° zbog formiranja petočlanog helatnog prstena i dugačkih Mn–N rastojanja (tabela 8). Dužine veza i uglovi su bliski vrednostima za slične TM–bipym–tpht sisteme. Aromatični prstenovi tpht- i bipym-liganada potpuno su planarni zbog simetrijskih ograničenja. Ugao između njihovih ravni je samo 17,84(7)°, dok su uglovi između benzenskog tpht prstena i COO-grupa 27,10(7)°. Prema tome, ceo lanac je prilično planaran, ne uzimajući u obzir molekule vode u apikalnim položajima. Takođe, dva benzenska prstena tpht-liganada koja paralelno premošćuju katjone Mn(II) su koplanarni. U kristalnoj strukturi **5** postoje dve vodonične veze između lanaca. One nastaju između koordiniranih molekula H₂O i nekoordiniranih karboksilatnih O-atoma (slika 49 i tabela 9) i formiraju centrosimetrične $R_2^2(8)$ prstenove [261]. Dodatne interakcije između lanaca jesu slabe „licem u lice” π – π interakcije, kao što je prikazano na slici 49.



Slika 49. a) Projekcija strukture **5** na *ab*-ravan, sa vodoničnim vezama prikazanim tačkastim linijama. b) Projekcija strukture **5** na *ac*-ravan, sa prikazanim π – π interakcijama (tačkaste linije) i Cg–Cg rastojanjima (u Å). Cg1 odgovara centroidima pirimidinskih prstenova, a Cg2 centroidima aromatičnih prstenova tpht-liganada.

Tabela 8. Odabrani geometrijski parametri za komplekse 1–5.

Kompleks	Dužine veza, Å		Uglovi, °	
1			N1–Mn1–N2	82,97(9)
			N1–Mn1–O1	82,59(8)
			N1–Mn1–O2	134,4(1)
			N1–Mn1–O5	99,68(9)
			N2–Mn1–O1	106,5(1)
			N2–Mn1–O2	91,68(8)
			N2–Mn1–O5	176,3(1)
			O1–Mn1–O2	55,59(7)
			O1–Mn1–O5	76,5(1)
		O2–Mn1–O5	88,30(8)	
2			N1–Mn1–N2	83,73(5)
			N1–Mn1–O1	86,37(5)
			N1–Mn1–O3 ⁱⁱ	99,15(7)
			N2–Mn1–O1	153,3(1)
			N2–Mn1–O3 ⁱⁱ	101,4(1)
			O1–Mn1–O3	104,7(1)
3			N1–Mn1–N2	75,58(5)
			N1–Mn1–O1	86,83(5)
			N2–Mn1–O1	105,1(1)
4			N1–Mn1–N2	82,78(5)
			N1–Mn1–O5	94,59(5)
			N1–Mn1–O6	92,60(6)
			N1–Mn1–O8	91,82(6)
			N2–Mn1–O6	92,04(6)
			N2–Mn1–O7	94,28(5)
			N2–Mn1–O8	91,10(6)
			O5–Mn1–O6	91,33(6)
			O5–Mn1–O7	88,43(5)
		O5–Mn1–O8	85,71(6)	
		O6–Mn1–O7	85,96(6)	
		O7–Mn1–O8	89,76(6)	
5			N1–Mn1–N1 ⁱ	70,76(6)
			O1–Mn1–O1 ⁱ	102,39(8)
			O1–Mn1–O3	93,90(6)
			O3–Mn1–O3 ⁱ	170,32(7)

Simetrijski ekvivalentni položaji: **1**, (i): $-x+2, -y, -z$; **2**, (i): $-x+1, y, -z-1/2$; (ii): $-x+1, -y+1, -z$; **5** (i) $-x+2, y, -z$.

Najzanimljivija karakteristika kompleksa **5** jeste postojanje dvostrukog tpht-mosta, koji zajedno sa koordiniranim atomima Mn(II) pravi 18-člani prsten (slika 48). Iako su tpht-anjoni tipični mostovni ligandi i njihova bis-monodentatna koordinacija je veoma uobičajena, paralelni dupli mostovi su vrlo retki; do sada je objavljen samo jedan sličan, dvodimenzionalni V(IV,V)-kompleks, $[V_4O_4(OH)_2(tpht)_4] \cdot DMF$, čija je struktura rešena *ab initio* metodom iz podataka dobijenih snimanjem na sinhrotrou [262]. Čak i u tom slučaju tpht-anjoni su tridentatni, jer je jedna od COO-grupa koordinirana mostovno. Zbog toga se kompleks **5** može smatrati jedinstvenim.

Tabela 9. Geometrija vodoničnih veza za komplekse 1–5.

Kompleks	D-H...A	d(D-H), Å	d(D...A), Å	d(H...A), Å	D-H...A, °
1	O5-H20...O3	0,75	2,888(3)	2,30	136
	O5-H21...O2 ⁱ	0,77	2,750(3)	1,99	170
	N3-H19...O4 ⁱⁱ	0,78	2,882(4)	2,11	167
2	N3-H18...O4 ⁱⁱⁱ	0,90	2,810(2)	1,91	173
3	N3-H15...O2 ⁱⁱⁱ	0,87	2,831(2)	1,97	169
4	O5-H18...O2 ⁱ	0,86	2,748(2)	1,93	159
	O5-H19...O3 ⁱⁱ	0,88	2,636(2)	1,77	170
	O6-H21...O1 ⁱⁱⁱ	0,87	2,711(2)	1,85	171
	O6-H20...O4	0,76	2,754(2)	2,03	161
	O7-H22...O2 ⁱⁱⁱ	0,87	2,617(2)	1,74	176
	O7-H23...O3 ^{iv}	0,86	2,706(2)	1,87	162
	O8-H24...O1 ^v	0,76	2,772(2)	2,05	158
5	O8-H25...O4 ⁱⁱ	0,88	2,694(2)	1,82	172
	O3-H3A...O2 ⁱⁱ	0,81(2)	1,91(2)	2,708(2)	168(2)
	O3-H3B...O2 ⁱⁱⁱ	0,81(2)	1,92(2)	2,719(2)	174(2)

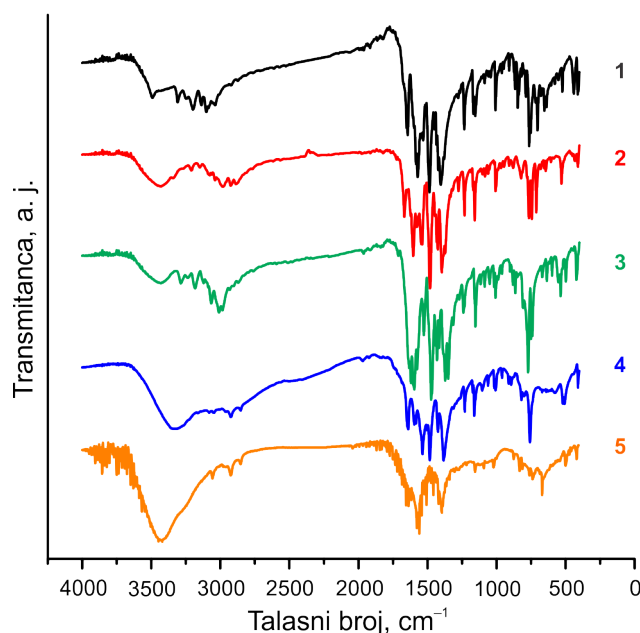
Simetrijski ekvivalentni položaji: **1**, (i): $-x+2, -y, -z$; (ii): $x, y, z+1$; **2**, (iii): $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; **3**, (iii): $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$; **4**, (i): $x, -y+1/2, z+1/2$; (ii): $x+1, y, z$; (iii): $x, y, z+1$; (iv): $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (v): $x+1, y, z+1$; **5**, (ii) $x, y, z-1$; (iii) $-x+3/2, -y+1/2, -z$.

4.2.6. Spektroskopska analiza kompleksa 1–5

IC-spektri kompleksa **1–5** prikazani su na slici 50. Prisustvo molekula H₂O, dipya-, bipym- i BDC-liganada u kompleksima dokazano je pojavom odgovarajućih vibracija u IC-spektrima Karakteristične valencione vibracije (ν , cm⁻¹) nađene u IC-spektrima kompleksa **1–5** su sledeće: **1**: 3493 (O-H), 3310 (N-H), 1643 (C=N), 1572 (COO⁻), 1485 (C-C), 1404 (COO⁻), 764 (N-H), 752 (N-H), 413 (Mn-O); **2**: 3435 (N-H), 1666 (C=N), 1545 (COO⁻), 1537 (COO⁻), 1481 (C-C), 1396 (COO⁻), 766 (N-H), 744 (N-H), 411 (Mn-O); **3**: 3433 (N-H), 3286 (N-H), 1634 (C=N), 1595 (COO⁻), 1474 (C-C), 1371 (COO⁻), 771 (N-H), 750 (N-H), 422 (Mn-O); **4**: 3340 (O-H i N-H), 1639 (C=N), 1535 (COO), 1483 (C-C), 1383 (COO), 758 (N-H), 411 (Mn-O) i **5**: 3448 (O-H), 1578 (C=N, COO⁻), 1560 (C=N), 1474 (C-C), 1396 (COO⁻), 669 (C-H), 420 (Mn-O).

Jake i široke O-H vibracije u oblasti 3493–3100 cm⁻¹ za **1**, **4** i **5** odgovaraju koordiniranim molekulima H₂O. Karakteristične vibracije aromatičnog prstena [ν (C=C), ν (C=N)] i ν (N-H), nađene u oblastima 1485–1474, 1666–1634, i 3435–3209 cm⁻¹, redom, potvrđuju koordinaciju dipya-liganda kod **1–4**. Mostovno koordiniran bipym-ligand uslovio je pojavu asimetričnog dubleta na 1578 i

1570 cm^{-1} u IC-spektru kompleksa **5**. Prisustvo koordiniranih BDC-jona dovodi do pojave vrlo intenzivnih asimetričnih (ν_{as}) i simetričnih (ν_{s}) COO-vibracija, sa talasnim brojevima prikazanim u tabeli 10. Poređenjem vrednosti razlika između ovih vibracija, $\Delta\nu$, sa razlikom za nekoordinirane jone, $\Delta\nu_i$, može se predvideti način koordinacije COO-grupa [263, 264]. U kompleksu **2**, značajno manja vrednost $\Delta\nu$ u odnosu na $\Delta\nu_i$ u skladu je sa kombinovanim bidentatnim i monodentatnim načinom koordinacije, dok u **3** veće $\Delta\nu$ nego $\Delta\nu_i$, koje poistovećujemo sa $\Delta\nu$ za **4**, dokazuje prisustvo monodentatnih COO-grupa. Manja vrednost $\Delta\nu$ u odnosu na $\Delta\nu_i$ kod kompleksa **5**, dokaz je mostovne koordinacije tpht-liganda. Iz table 11 jasno se vidi da je $\Delta\nu$ za **1** veće nego $\Delta\nu_i$. To nije u skladu sa prisustvom helatnih COO-grupa, ali može da objasni asimetriju C11/O1/O2 grupe, u kojoj je veza C11–O1 mnogo kraća [1,236(3) Å] od C11–O2 veze [1,275(4) Å]. U oblasti poznatoj kao „otisak prsta” za komplekse **1–4** postoje N–H i C–H vibracije uglavom karakteristične za dipya [265], dok se kod kompleksa **5** na 669 cm^{-1} javlja intenzivan pik koji odgovara C–H vibracijama i d-d prelazu [266]. Slabe vibracije koje se mogu pripisati Mn–O koordinativnim vezama [264] nađene su u oblasti 422–411 cm^{-1} .



Slika 50. IC-spektri kompleksa **1–5**.

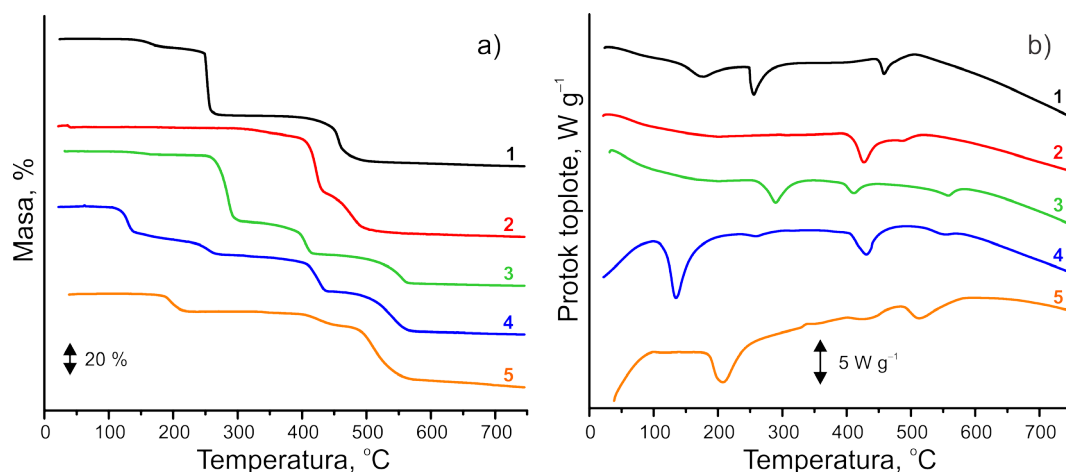
Tabela 10. Spektroskopski podaci i početna temperatura degradacije 1–5.

Kompleks	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, cm^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{i}}$, cm^{-1}	$T_{\text{dec, i}}$, $^{\circ}\text{C}$
1	1572	1404	168	146 ^a	190
2	1541	1396	145	184 ^b	310
3	1595	1371	224	200	250
4	1583	1383	200	200	150
5	1560	1387	173	200	240

^aVrednost za Nazpht (ovaj rad).^bVrednost za Kzipht [267].

4.2.7. Termičko ponašanje kompleksa 1–5

Kao što je i očekivano, dehidratacija **1**, **4** i **5** je endoterman proces (slika 51b) i odigrava se u jednom koraku do 190 $^{\circ}\text{C}$ za **1**, do 150 $^{\circ}\text{C}$ za **4** i do 240 $^{\circ}\text{C}$ za **5**. Izmerene i izračunate vrednosti gubitka mase koji odgovara sadržaju vode pokazuju dobro slaganje (nađeno 4,83, izračunato 4,41% za **1**, nađeno 16,18, izračunato 15,59% za **4** i nađeno 10,41, izračunato 10,78% za **5**, tabela 11). Izračunate molarne entalpije dehidratacije ($\Delta_{\text{deh}}H_{\text{m}}$) iznose 188 za **1**, 276 za **4** i 208 kJ mol^{-1} za **5**. Slične vrednosti $\Delta_{\text{deh}}H_{\text{m}}$ pronađene su kod ternarnih BDC-kompleksa sa Co^{2+} , Ni^{2+} - i Cu^{2+} -jonima [84, 244, 251].



Slika 51. TG- (a) i DSC-krive (b) za **1–5** dobijene pri brzini zagrevanja 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u atmosferi N_2 (egzotermni pik prikazan na gore).

Prethodno određena vrednost efektivne energije vodonične veze za seriju BDC-kompleksa iznosi oko 16 kJ mol^{-1} [244]. Uzimajući u obzir da postoje četiri vodonične veze u **1**, osam vodoničnih veza u **4** i dve vodonične veze u **5**, bilo je

moguće izračunati entalpiju po jednoj Mn–OH₂ koordinativnoj vezi, čija je vrednost iznosila oko 40 kJ mol⁻¹ za **4**, oko 60 kJ mol⁻¹ za **1** i 44 kJ mol⁻¹ za **5**. Ovi rezultati odgovaraju vrednostima entalpija po jednoj Mn–OH₂ koordinativnoj vezi nađenim u literaturi za slične TM–BDC komplekse [244]. Degradacija (anhidrovanih) kompleksa odigrava se u dva (**1**) ili tri (**2–5**) koraka, koji su dobro razdvojeni osim u sličaju kompleksa **1** i **5** (slika 51a). Defragmentacija svih jedinjenja (prikazana detaljno u tabeli 11) počinje dekarboksilacijom, pri čemu iz sistema odlaze molekuli CO (**1–5**) i CO₂ (**1–3**). Za komplekse **1–3** može se pretpostaviti da, po završenoj dekarboksilaciji i do temperature 580 °C, iz sistema odlaze dipya-ligand i ostatak tpht-liganda. Do iste temperature iz kompleksa **4** odlaze ostatak tpht- i fragment dipya-liganda, dok je za kompleks **5** pretpostavljen potpuni gubitak bipym-liganda. Po završenoj defragmentaciji kompleksa, očekivan je nastanak različitih oksida, kao što su MnO₂ i Mn₂O₃ ili karbonata MnCO₃ do 750 °C. Kako pokazuju DSC-krive na slici 51b, svi procesi degradacije u **1–5** su endotermni u atmosferi N₂. Na osnovu početne temperature razlaganja, $T_{dec,i}$ (tabela 10), određeno je da stabilnost kompleksa opada u sledećem nizu: **2** > **3** > **5** > **1** > **4**, što znači da su polimerni kompleksi mnogo stabilniji nego diskretni. Poređenjem vrednosti $T_{dec,i}$ sa vrednostima sličnih Cu(II)- i Co(II)-BDC kompleksa sa dipya [84, 244, 251], može se zaključiti da je, sa izuzetkom kompleksa **2**, stabilnost ovde opisanih Mn(II)-kompleksa najmanja. Ako se uporede kompleksi **1**, **4** i **5** koji imaju koordinirane molekule H₂O i dipya (**1** i **4**) ili bipym (**5**), može se zaključiti da je kompleks **5** znatno stabilniji, što je u skladu sa činjenicom da su strukture sa planarnim N,N-ligandima i više N-donorskih atoma stabilnije [268, 269].

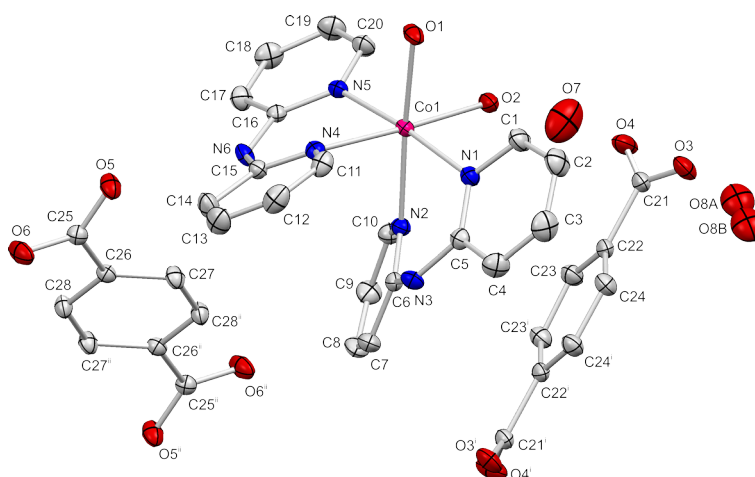
4.3. Koordinaciona jedinjenja kobalta(II)

4.3.1. Kristalna struktura $[\text{Co}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **6**

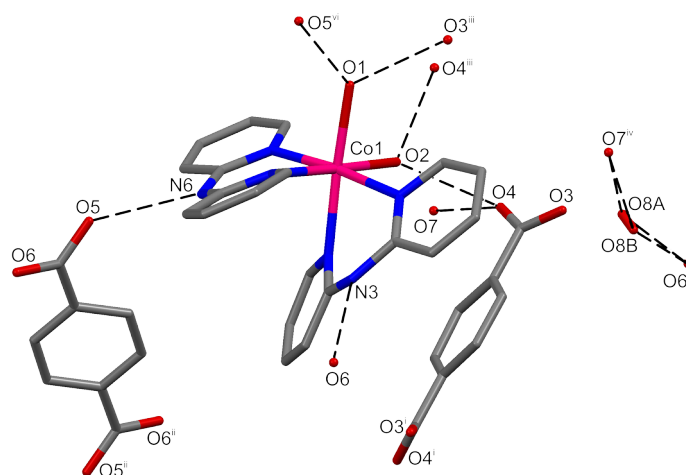
Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da kompleks **6** kristališe u monokličnoj prostornoj grupi, $P2/c$ [90]. Struktura u čvrstom stanju sastoji se od $[\text{Co}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -jona, dva tpht-liganda u vidu anjona i dva molekula vode (slika 52). Geometrija oko atoma Co(II) u **6** je u obliku deformisanog oktaedra koji čine tri N-atoma (N1, N2 i N5) iz dva dipya-liganda i atom O1 iz molekula H_2O u ekvatorijalnoj ravni, dok atom N4 iz dipya i atom O2 iz drugog molekula H_2O zauzimaju apikalne položaje. Dužine veza i uglovi (tabela 12) sličnih su vrednosti kao i za dipya–tpht TM-komplekse sa oktaedarskim okruženjem [76–78]. Odstupanje atoma Co(II) od planarnosti nije značajno [0,0011(6) Å], dok je najkraće Co(II)⋯Co(II) rastojanje 7,664(2) Å. Sličan $[\text{M}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ katjon nađen je i u kompleksu $[\text{Co}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Hdipya}][\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]$ [270], ali sa nešto većim odstupanjem Co(II) atoma od bazne ravni poliedra (0,009 Å).

Pošto se kristalografski centri inverzije poklapaju sa centrima oba aromatična prstena tpht-liganada, samo polovina svakog tpht²⁻-jona pripada asimetričnoj jedinici. U pakovanju, vrednost ugla između tpht aromatičnih prstenova iznosi 75,1(1)°. Tpht-ligandi odstupaju od planarnosti sa izmerenom vrednošću ugla između C26–C28 prstena i susedne COO⁻-grupe 26,0(2)°, dok je odgovarajući ugao za C22–C24 prsten 18,6(1)°. Kod TM–tpht kompleksa (koji sadrže najmanje jedan tpht-ligand kao jon suprotnog naelektrisanja) sa različitim N,N-donorskim ligandima [85, 87, 259, 271–273], nađeno je da se vrednost ovih uglova nalazi u opsegu između 17,4 i 29,0°. Dva dipya molekula su, kao i obično, helatni ligandi. Vrednosti uglova između C1–C5/N1 i C6–C10/N2 piridinskih prstenova jednog dipya-liganda i C11–C15/N4 i C16–C20/N5 prstena drugog dipya-liganda iznose 33,1(1) i 13,6(1)°, redom, što znači da je jedan dipya-ligand manje planaran u odnosu na drugi. U kompleksu $[\text{Co}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Hdipya}][\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]$ [270] odstupanje od planarnosti dva koordinirana dipya-liganda je skoro jednako, sa uglovima između piridinskih prstenova od 22,11 i 22,58°.

Stabilizacija kristalne rešetke kompleksa **6** postignuta je vodoničnim vezama i nekovalentnim interakcijama. U mreži vodoničnih veza (tabela 13) učestvuju svi molekuli H₂O, sve COO-grupe i oba dipya-liganda kao što je prikazano na slici 53. Sedam od 11 vodoničnih veza se formiraju između molekula H₂O i odgovarajućih O-atoma sa različitih COO-grupa.



Slika 52. Strukturni fragment kompleksa **6** sa oznakama atoma (H-atomi su izostavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 1, y, -z + 1/2$, (ii): $-x + 1, -y + 2, -z$.



Slika 53. Mreža vodoničnih veza (prikazane isprekidanim linijama) kompleksa **6**.
Atomi H su izostavljeni zbog jasnoće slike.

Osim toga, dve vodonične veze uključuju dva nekoordinirana molekula H₂O, dok se preostale dve vodonične veze uspostavljaju izmeđuaminskih atoma N3 i N6, odnosno karboksilnih atoma O6 i O5, međusobno.

Tabela 11. Podaci TG/DSC-analize kompleksa 1–5.

Kompleks	Sadržaj H ₂ O (mas. %), [nađeno(izr.)]	T _{deh,i} (°C)	T _{deh,f} (°C)	T _{max} (°C)	Masa ostatka(mas. %),[nađeno (izr.)]	Fragmentacija do 580°C
1	4,83 (4,41)	138	190	173	75,43 (76,98)	2H ₂ O + 2CO + 2CO ₂ + 2C ₂ H ₅ N ₂ + 2C ₆ H ₄ O + C ₅ H ₄ N
2	–	–	–	–	65,54 (65,91)	CO + CO ₂ + C ₅ H ₅ N ₂ + C ₆ H ₄ O + C ₅ H ₄ N
3	–	–	–	–	80,75 (76,31)	CO + CO ₂ + 2C ₅ H ₅ N ₂ + C ₆ H ₄ O + C ₅ H ₄ N
4	16,18 (15,59)	119	150	135	75,92 (71,23)	4H ₂ O + 2CO + C ₆ H ₄ O + C ₂ H ₅ N ₂
5	10,41 (10,78)	166	240	208	51,79 (51,22)	4H ₂ O + 4CO + C ₈ H ₆ N ₄

T_{deh, i} – početna temperatura dehidracije.

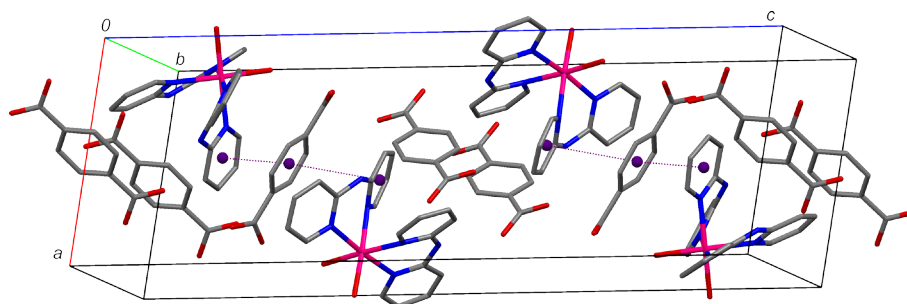
T_{deh, f} – završna temperatura dehidracije.

T_{max} – maksimum pika dehidracije na DSC-krivoj.

Tabela 12. Odabrane dužine veza i uglovi kompleksa 6.

Dužine veza, Å		Uglovi, °	
		N1–Co1–N2	82,47(6)
		N1–Co1–N4	94,58(6)
		N1–Co1–N5	174,1(1)
		N1–Co1–O1	93,48(7)
		N1–Co1–O2	89,51(6)
Co1–N1	2,131(2)	N2–Co1–N4	88,93(6)
Co1–N2	2,152(2)	N2–Co1–N5	91,64(6)
Co1–N4	2,142(2)	N2–Co1–O1	176,0(1)
Co1–N5	2,140(2)	N2–Co1–O2	91,41(6)
Co1–O1	2,091(2)	N4–Co1–N5	84,92(6)
Co1–O2	2,097(2)	N4–Co1–O1	91,44(7)
		N4–Co1–O2	175,9(1)
		N5–Co1–O1	92,41(6)
		N5–Co1–O2	90,98(6)
		O1–Co1–O2	88,50(7)

Mrežom vodoničnih veza formiraju se supramolekulski lanci duž pravaca [100], [010] i [001], dajući 3D strukturu. Rastojanje centroida između C6–C10/N2 piridinskog prstena dipya-liganda i C22–C24 aromatičnog prstena iznosi 3,899(1) Å. Ovo rastojanje ukazuje na slabe „licem u lice” π - π interakcije (slika 54). Pored toga, nekoliko C–H \cdots O i jedna C–H \cdots N interakcija, čije su geometrije prikazane u tabeli 14, formiraju klastere omogućavajući dodatno umrežavanje.



Slika 54. Projekcija kristalnog pakovanja **6** na približno *ac*-ravan. π - π interakcije između strukturnih fragmenata prikazane su ljubičastim linijama.

Tabela 13. Geometrija vodoničnih veza kompleksa **6**.

<i>D</i> -H \cdots <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> -H), Å	<i>d</i> (<i>D</i> \cdots <i>A</i>), Å	<i>d</i> (H \cdots <i>A</i>), Å	<i>D</i> -H \cdots <i>A</i> , °
O1-H30 \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,812(2)	2,717(3)	1,909(2)	174(3)
O1-H29 \cdots O5 ^{vi}	0,806(6)	2,824(2)	2,019(5)	176(3)
O2-H32 \cdots O4	0,734(1)	2,968(2)	2,305(2)	151(3)
O2-H31 \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,835(4)	2,610(2)	1,776(4)	175(3)
O7-H34 \cdots O4	0,828(1)	2,828(3)	2,034(1)	161(4)
O8A-H35 \cdots O6 ^v	0,814(6)	2,864(8)	2,137(7)	149(2)
O8B-H35 \cdots O6 ^v	0,853(1)	2,966(2)	2,137(7)	164(3)
O8A-H36 \cdots O7 ^{iv}	0,901(9)	2,875(9)	2,023(9)	157(3)
O8B-H36 \cdots O7 ^{iv}	0,804(2)	2,779(2)	2,023(9)	157(3)
N3-H3A \cdots O6 ^{vii}	0,86	2,884(2)	2,09	153
N6-H6 \cdots O5	0,86	2,810(2)	2,02	152

Simetrijski ekvivalentni položaji: **6**, (iii): $-x, y, -z + 1/2$; (iv): $x, y - 1, z$; (v): $x, -y + 1, z + 1/2$; (vi): $-x, -y + 1, -z$; (vii): $-x + 1, -y + 1, -z$.

Tabela 14. Geometrija nekovalentnih interakcija kompleksa **6**.

<i>D</i> -H \cdots <i>A</i>	<i>d</i> (<i>D</i> -H), Å	<i>d</i> (<i>D</i> \cdots <i>A</i>), Å	<i>d</i> (H \cdots <i>A</i>), Å	<i>D</i> -H \cdots <i>A</i> , °
C1-H1 \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,93	3,507(3)	2,59	171
C4-H4 \cdots O8A ⁱ	0,93	3,633(9)	2,80	149
C4-H4 \cdots O8B ⁱ	0,93	3,309(2)	2,45	154
C7-H7 \cdots O1 ^{viii}	0,93	3,727(3)	2,89	151
C19-H19 \cdots O8A ^{ix}	0,93	3,542(9)	2,62	172
C19-H19 \cdots O8B ^{ix}	0,93	3,546(3)	2,64	165
C20-H20 \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,93	3,856(3)	2,94	171
C24-H24 \cdots O8A	0,93	3,698(9)	2,84	154
C27-H27 \cdots N6	0,93	3,722(3)	2,86	155

Simetrijski ekvivalentni položaji: **6**, (i): $-x + 1, y, -z + 1/2$; (iii): $-x, y, -z + 1/2$; (viii): $x + 1, y, z$; (ix): $-x, y + 1, -z + 1/2$.

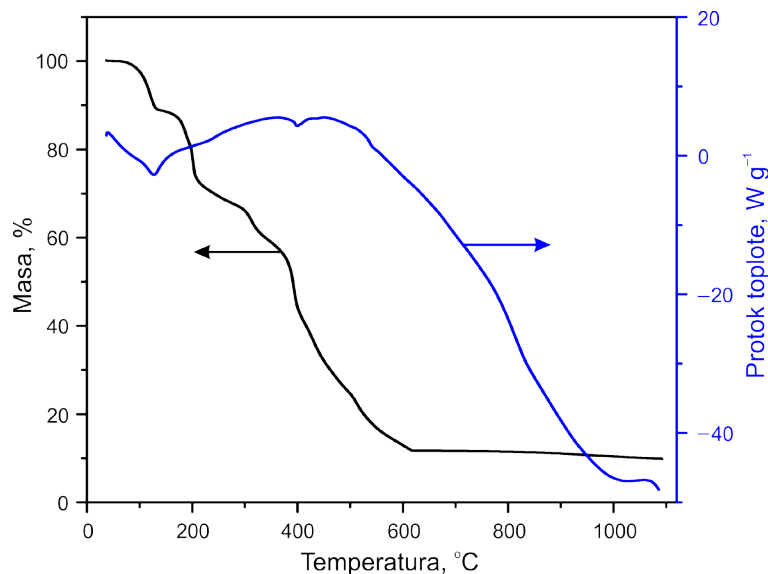
Karakteristične valencione vibracije (ν , cm^{-1}) nađene u IC-spektru (nije prikazan) kompleksa **6** su sledeće: 3416 (O–H i N–H), 1637 (C=N), 1560 (COO⁻), 1473 (C–C), 1369 (COO⁻), 770 (N–H).

4.3.1.1. Termička svojstva kompleksa **6**

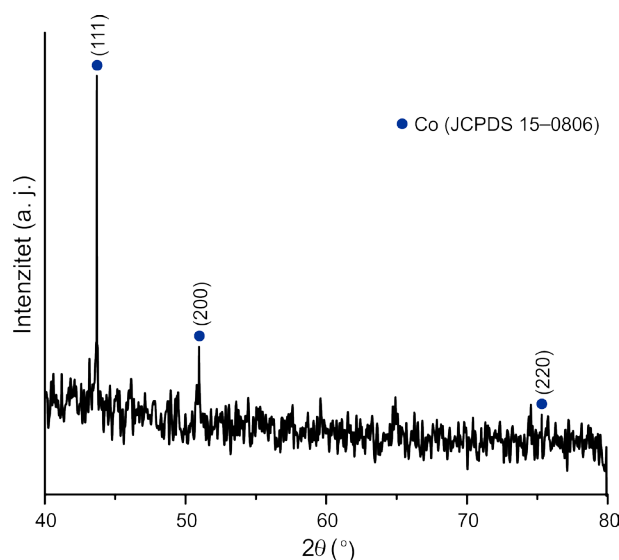
TG- i DSC-krive jedinjenja **6** prikazane su na slici 55. Dehidratacija **6** je endoterman proces i odigrava se u jednom koraku do 152 °C ($T_{\text{deh, max}} = 142$ °C) sa gubitkom četiri molekula vode (nađeno 10,1%, izračunato 11,3%). Izračunata vrednost $\Delta_{\text{deh}}H_m$ iznosi 218 kJ mol⁻¹, i u skladu je sa vrednostima koje su već objavljene za slične ternarne BDC-komplekse [84, 244]. U kompleksu **6**, četiri molekula H₂O učestvuje u formiranju čak devet vodoničnih veza, pa se može zaključiti da je entalpija po jednoj Co–OH₂ koordinativnoj vezi jednaka 37 kJ mol⁻¹. Dalja degradacija kompleksa odigrava se u dva temperaturna opsega, 152–300 °C i 300–1100 °C, sa potpunim gubitkom tpht²⁻-jona (nađeno 34,2%, izračunato 37,0%) i dva molekula dipya (nađeno 91,1%, izračunato 90,8%), redom. Slična termička degradacija i vrednost molarne entalpije po jednoj M–OH₂ koordinativnoj vezi nađeni su kod kompleksa **4**. Ostatak razgradnje na 1100 °C jedinjenja **6**, koji odgovara 9,88% (izračunato 9,22%) u dobroj je saglasnosti sa nastankom čistog Co, koji je identifikovan rendgenskom difrakcijom praha (slika 56). Dekompozicija TM-kompleksa do čistog metala u inertnoj atmosferi nije neuobičajena [274, 275].

4.3.1.2. Magnetna svojstva kompleksa **6**

Na slici 57a predstavljena je zavisnost molarne susceptibilnosti kompleksa **6** od temperature u temperaturnom intervalu od 2 do 300 K. Utačnjavanje u skladu sa Kiri-Vajsovom (Curie-Weiss) jednačinom, $\chi = C / (T - \theta)$, urađeno je za podatke na temperaturama višim od 100 K. Vrednost dobijene Kirijeve konstante $C = 4,6$ emu K mol⁻¹ nalazi se u opsegu vrednosti za Co²⁺-jone sa ukupnim spinskim ugaonim momentom $S = 3/2$, bez doprinosa orbitalnog ugaonog momenta, L [276].



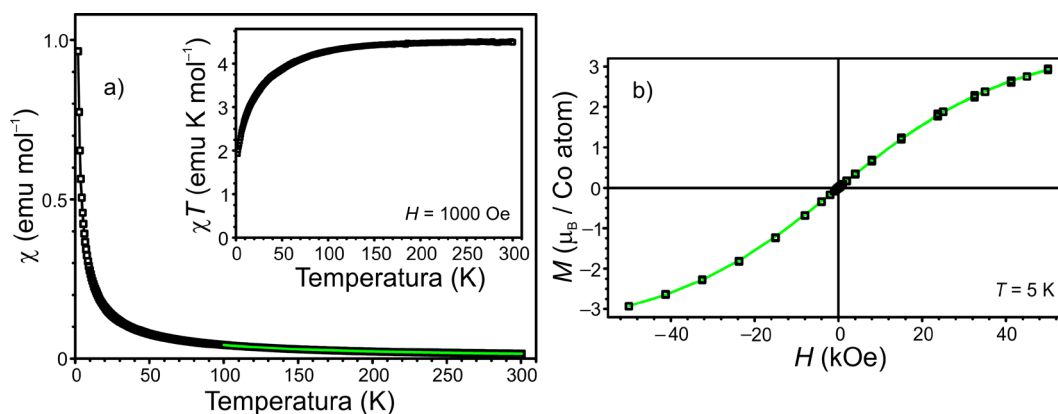
Slika 55. TG- i DSC-krive kompleksa **6** snimljene pri brzini od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u N_2 (egzotermni pik prikazan na gore).



Slika 56. Difraktogram praha Co dobijenog posle termičke dekompozicije kompleksa **6** u atmosferi N_2 .

Negativna vrednost Kiri-Vajsove temperature, $\theta = -7,9\text{ K}$, u saglasnosti je sa smanjenjem proizvoda χT (umetak na slici 57a) sa opadanjem temperature. Negativna vrednost θ može biti posledica slabih antiferomagnetnih interakcija ili rezultat spin-orbitalne (S-L) superpozicije Co^{2+} -jona [277] u deformisanom oktaedarskom okruženju. Pošto izotermska magnetizacija (slika 57b) savršeno prati Brillouinovu (Brillouin) funkciju za izolovani jon bez ukazivanja na

antiferomagnetne interakcije, negativna vredost θ i opadanje vrednosti proizvoda χT sa temperaturom pripisani su S-L superpoziciji jona između kojih nema interakcija.



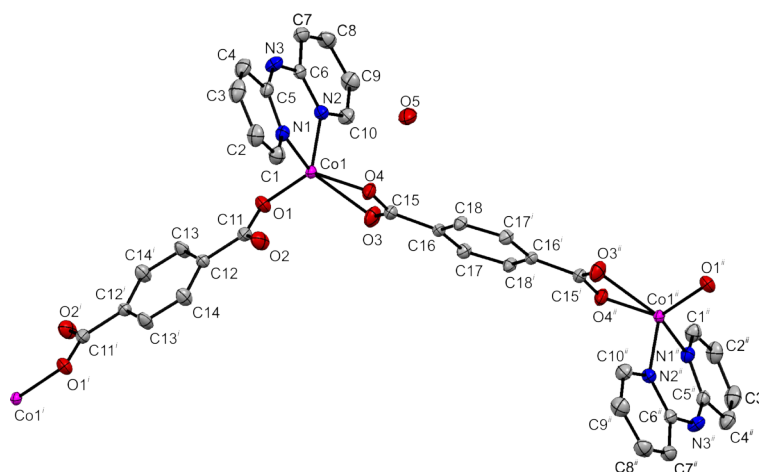
Slika 57. (a) Temperaturna promena molarne magnetne susceptibilnosti i proizvoda χT (umetak) kompleksa **6** merenog na $H = 1000$ Oe. Zelena linija predstavlja utajčnjavanje u skladu sa Kiri-Vajsovom funkcijom. (b) Izotermska magnetizacija na 5 K i Brillouenova funkcija (zelena linija) kompleksa **6** za spin $J = 3/2$.

4.3.2 Kristalna struktura $\{[\text{Co}(\text{dipya})(\text{tpht})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, **7**

Prema rezultatima rendgenske strukturne analize kompleks **7** pripada monoklinoj $P2_1/n$ prostornoj grupi. Atom Co je u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju, čiju bazu ravan formiraju N-atom iz dipya, dva O-atoma iz bis-helatnog tpht-liganda i O-atom iz bis-monodentatnog tpht-liganda, dok je atom N2 iz dipya smešten u apikalni položaj (slika 58). Odstupanje atoma Co od bazne ravni iznosi $0,0617(4)$ Å. Dužine veza i uglovi (tabela 15) su uobičajenih vrednosti kao kod TM-kompleksa čiji katjoni imaju kvadratno-piramidalnu geometriju [75, 278–280]. U kompleksu **7** postoje dva kristalografski različita tpht-liganda: jedan je koordiniran kao bis-helatni, a drugi kao bis-monodentatni ligand i kao rezultat daju cik-cak lance duž pravca $[011]$ (slika 59). Ugao koji formiraju benzenski prstenovi tpht-liganda u lancu iznosi $75,4(1)^\circ$. Vrlo slični lanci pronađeni su i kod drugih tpht-kompleksa, $[\text{Ni}(\text{phen})(\text{tpht})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [281], $\{[\text{Ni}(\text{phen})(\text{tpht})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0,5\text{H}_2\text{tpht}\}_n$ [281], $\{[\text{Zn}(\text{bipy})(\text{tpht})]\text{bipy}\}_n$ [282] i

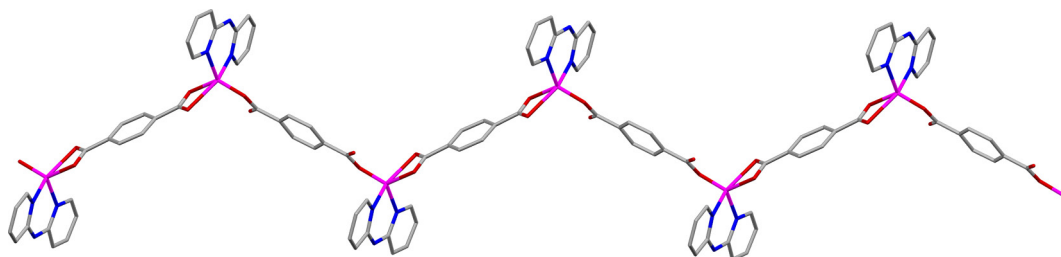
[Zn(tpht)(quin)]_n (quin = 2,2'-dikvinolil) [280]. Dipya-ligandi su duž lanca raspoređeni naizmenično i takvi lanci nazivaju se sindiotaktički (slika 59). Benzenski prsten bis-monodentatnog tpht-liganda je skoro normalan na ravan dipya i zaklapa ugao 86,2(1)°, dok je odgovarajući ugao između dipya i benzenskog prstena bis-helatnog tpht-liganda manji i iznosi 62,0(1)°. Ugao između monodentatne COO--grupe i benzenskog prstena bis-monodentatnog tpht-liganda je 7,44°, dok helatna COO--grupa i benzenski prsten bis-helatnog tpht-liganda formiraju ugao čija je vrednost 5,96°, što pokazuje da je tpht-anjon skoro planaran.

U kompleksu **7** postoje tri vodonične veze sa *D*⋯*A* dužinama veza u opsegu od 2,82–2,91 Å (tabela 16), a koje gradi molekul H₂O povezujući tri susedna lanca, pri čemu se formira 3D umrežena struktura (slika 60). Dodatna stabilnost rešetke postignuta je dvema nekovalentnim C–H⋯π interakcijama (slika 60): jedna je nađena između benzenskog prstena bis-helatnog tpht-liganda jednog lanca i H-atoma iz bis-monodentatnog tpht-liganda iz susednog lanca (H13⋯Cg rastojanje iznosi 2,870 Å), dok je druga formirana između piridinskog prstena dipya-liganda i H-atoma iz bis-helatnog tpht-liganda (H17⋯Cg rastojanje iznosi 2,810 Å).



Slika 58. Strukturni fragment kompleksa **7** sa oznakama atoma. H-atomi su izostavljeni zbog jasnoće slike. Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%.

Simetrijski ekvivalentni položaji: (*i*): $-x+2, -y+1, -z+1$, (*ii*): $-x+2, -y, -z+2$.



Slika 59. Sindiotaktički cik-cak lanci kompleksa **7** duž pravca [011].

Karakteristične valencione vibracije (ν , cm^{-1}) nađene u IC-spektru (nije prikazan) kompleksa **7** su sledeće: 3435 (N-H) 3416 (O-H), 1655 (C=N), 1599 (COO⁻), 1477 (C-C), 1385 (COO⁻), 748 (N-H).

Tabela 15. Odabrane dužine veza i uglovi za kompleks **7**.

Dužine veza, Å		Uglovi, °	
		N1-Co1-N2	90,86(7)
		N1-Co1-O1	100,76(6)
N1-Co1	2,0552(8)	N1-Co1-O3	96,37(6)
N2-Co1	2,0429(6)	N1-Co1-O4	112,94(6)
O1-Co1	1,9858(5)	N2-Co1-O1	112,23(6)
O3-Co1	2,3959(7)	N2-Co1-O3	153,28(6)
O4-Co1	2,0371(5)	N2-Co1-O4	95,24(6)
		O1-Co1-O3	91,69(6)
		O1-Co1-O4	136,01(6)
		O3-Co1-O4	58,27(5)

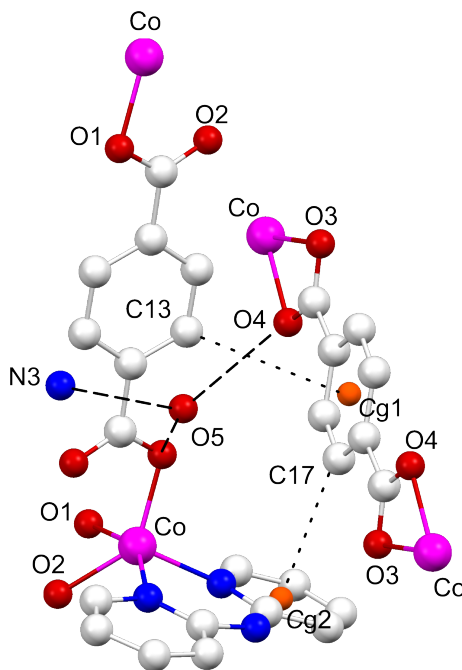
Tabela 16. Geometrija vodoničnih veza kompleksa **7**.

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$, Å	$d(D\cdots A)$, Å	$d(H\cdots A)$, Å	$D-H\cdots A$, °
O5-H20 \cdots O4	0,907(4)	2,825(2)	1,922(5)	173(3)
O5-H19 \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0,897(6)	2,901(3)	2,015(6)	169(3)
N3-H3A \cdots O5 ^{iv}	0,860	2,855(3)	2,009	167

Simetrijski ekvivalentni položaji: (iii): $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 3/2$; (iv): $-x + 1, -y, -z + 1$.

4.3.2.1. Magnetna svojstva kompleksa **7**

Molarna magnetna susceptibilnost kompleksa **7** u zavisnosti od temperature prikazana je na slici 61a. Magnetna susceptibilnost pokorava se Kirijevom $1/T$ zakonu na temperaturama iznad 60 K, gde vrednost efektivnog magnetnog momenta ima konstantnu vrednost i iznosi $2,0 \mu_B$ (umetak na slici 61a). Ova vrednost je značajno manja od očekivane vrednosti za visoko-spinske Co(II)-komplekse ($4,0-5,2 \mu_B$) [276], kada dolazi do S-L superpozicije.



Slika 60. Strukturni fragment kompleksa **7** sa vodoničnim vezama i C–H... π interakcijama prikazanim isprekidanim i tačkastim linijama, redom.

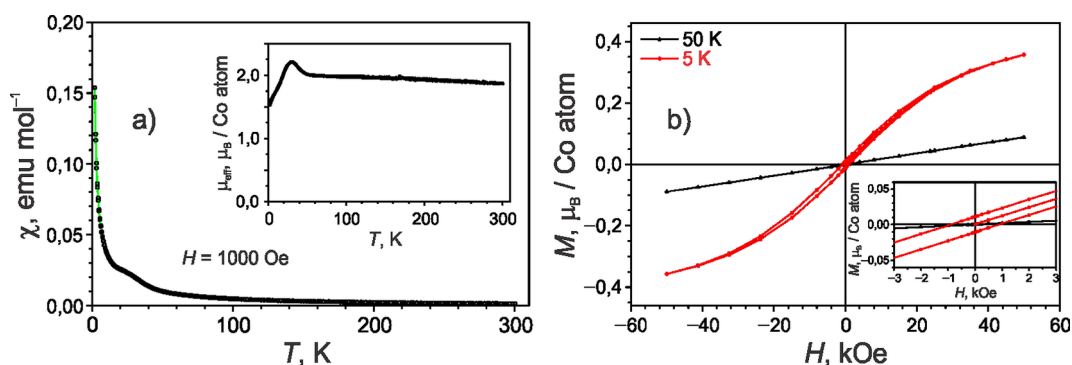
Ipak, navedena vrednost $2,0 \mu_B$ približna je očekivanoj vrednosti koja odgovara nisko-spinskim Co(II)-kompleksima i iznosi $1,8 \mu_B$ za $S = 1/2$. Na oko 40 K na osnovu malog ispupčenja na krivoj $\chi-T$ i porasta μ_{eff} na istoj temperaturi [126] uočene su slabe feromagnetne interakcije između jona Co^{2+} na rastojanjima $10,936(2)$ i $10,842(3)$ Å. Parametar interakcija, J , između Co^{2+} -jona unutar lanaca u polimernoj strukturi kompleksa **7** može se izračunati primenom jednačine za jednodimenzionalnu raspodelu jona sa vrednošću $S = 1/2$ koja važi za više temperature. Parametar interakcija, J , odgovara negativnim (antiferomagnetnim) i pozitivnim (feromagnetnim) interakcijama [126] i izračunava se na sledeći način:

$$J = \frac{N g^2 \mu_B^2}{4 k T (N/n)^{2/3}} \quad (2)$$

gde je $N = 1,0 + 5,7979916 (y + 16,902653 (y^2 + 29,376885(y^3 + 29,832959(y^4 + (14,036918(y^5, y^4))))))$ i $y = J / 2 kT$.

Najbolje slaganje funkcije (2) i eksperimentalnih rezultata iznad 100 K (zelena linija na slici 61a) postignuto je za $g = 2,3$ i pozitivnu vrednost parametra $J = 1,3 \text{ cm}^{-1}$, što je pripisano slabim feromagnetnim interakcijama.

Na slici 61b prikazane su krive izotermske magnetizacije **7** na dve temperature: 50 i 5 K. Zavisnost $M-H$ na 50 K je linearna, dok na temperaturi 5 K ima oblik „slova S” sa uskim histerezisom, što je u skladu sa pretpostavljenim slabim feromagnetnim interakcijama. Magnetizacija u najjačem primenjenom magnetnom polju 50 kOe na 5 K ima nisku vrednost od samo $0,4 \mu_B$, što znači da ne dolazi do zasićenja. Za vrednost spina $S = 1/2$ očekuje se zasićenje od $1 \mu_B$ po Co-atomu. Smanjenje magnetnog momenta može se objasniti prisustvom antiferomagnetnih interakcija između susednih lanaca. Zbog polimerne strukture kompleksa, opadanja efektivnog magnetnog momenta ispod 30 K i postojanja histerezisa na niskim temperaturama, za osnovno stanje sistema kompleksa **7** pretpostavljeno je prisustvo antiferomagnetnih interakcija između atoma Co.



Slika 61. a) Zavisnost molarne magnetne susceptibilnosti i efektivnog magnetnog momenta (umetak) od temperature; b) Krive zavisnosti magnetizacije od jačine primenjenog magnetnog polja na 50 i 5 K.

4.4. Koordinaciona jedinjenja nikla(II)

4.4.1. Kristalna struktura $[\text{Ni}(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **8**

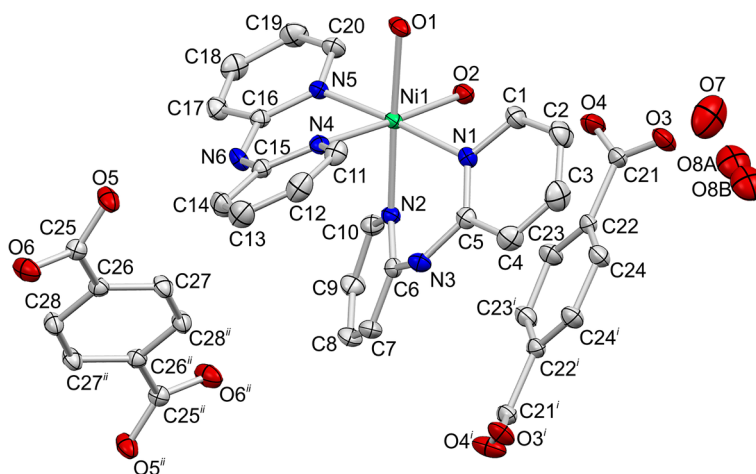
Kompleks **8** je izostrukturan sa kompleksom **6** (videti odeljak 4.3.1.) i ovde će biti istaknute samo osnovne strukturne karakteristike i razlike u odnosu na kompleks **6**.

Struktura kompleksa **8** sastoji se od $[\text{Ni}(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -jona, dva tpht-jona kao jona suprotnog naelektrisanja i dva molekula vode (slika 62) [90].

Koordinacioni poliedar oko atoma Ni(II) ima oblik deformisanog oktaedra i sačinjen je od tri N-atoma (N1, N2 i N5) iz dva dipya-liganda i atoma O1 iz molekula H₂O u ekvatorijalnoj ravni, a atom N4 iz dipya i atom O2 iz drugog molekula H₂O zauzimaju apikalne položaje. Dužine veza i uglovi prikazani su u tabeli 17. Odstupanje atoma Ni(II) od planarnosti iznosi 0,0024(6) Å, a najkraće Ni(II)⋯Ni(II) rastojanje je 7,660(2) Å.

Vrednost ugla između tpht aromatičnih prstenova je 74,3(1)°, što je neznatno manje nego kod kompleksa **6**. Vrednost ugla između C26–C28 prstena i susedne COO-grupe iznosi 25,6(2)°, dok je odgovarajući ugao za C22–C24 prsten sa istom vrednošću kao kod kompleksa **6**. U helatno koordiniranim dipya-ligandima vrednosti uglova između C1–C5/N1 i C6–C10/N2 i C11–C15/N4 i C16–C20/N5 parova piridinskih prstenova iznose 33,4(1) i 15,1(1)°.

Kristalna rešetka kompleksa **8** stabilizovana je vodoničnim vezama i nekovalentnim interakcijama. Geometrija vodoničnih veza prikazana je u tabeli 18 i na slici 63. Vodonične veze formiraju supramolekulske lance duž pravaca [100], [010] i [001], i daljim umrežavanjem 3D mrežu. Rastojanje centroida nađenih između C6–C10/N2 piridinskog prstena dipya-liganda i C22–C24 benzenskog prstena iznosi 3,904(2) Å, što ukazuje na slabe „licem u lice” π - π interakcije (slika 64). Slabe C–H⋯O i C–H⋯N interakcije, čije su geometrije prikazane u tabeli 19 omogućavaju dodatno umrežavanje strukture kompleksa **8**.



Slika 62. Strukturni fragment kompleksa **8** sa oznakama atoma (H-atomi su izostavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%.

Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x+1, y, -z+1/2$, (ii): $-x+1, -y+2, -z$.

Karakteristične valencione vibracije (ν , cm^{-1}) nađene u IC-spektru (nije prikazan) kompleksa **8** su sledeće: 3410 (O–H i N–H), 1639 (C=N), 1564 (COO⁻), 1487 (C–C), 1369 (COO⁻), 770 (N–H).

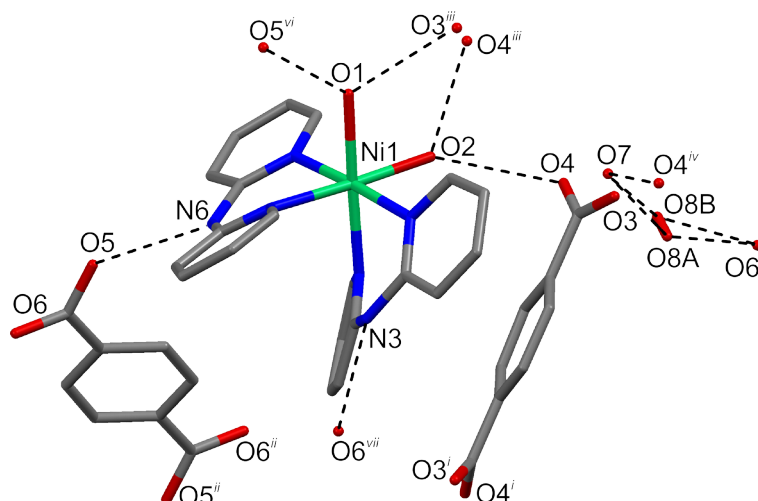
Tabela 17. Odabrane dužine veza i uglovi kompleksa **8**.

Dužine veza, Å		Uglovi, °	
		N1–Ni1–N2	84,42(8)
		N1–Ni1–N4	93,88(7)
		N1–Ni1–N5	176,1(1)
		N1–Ni1–O1	94,01(8)
		N1–Ni1–O2	89,17(8)
Ni1–N1	2,086(2)	N2–Ni1–N4	90,23(7)
Ni1–N2	2,098(2)	N2–Ni1–N5	91,66(7)
Ni1–N4	2,090(2)	N2–Ni1–O1	178,2(1)
Ni1–N5	2,097(2)	N2–Ni1–O2	90,68(8)
Ni1–O1	2,084(2)	N4–Ni1–N5	86,19(7)
Ni1–O2	2,070(2)	N4–Ni1–O1	90,78(8)
		N4–Ni1–O2	176,9(1)
		N5–Ni1–O1	89,90(7)
		N5–Ni1–O2	90,82(8)
		O1–Ni1–O2	88,39(8)

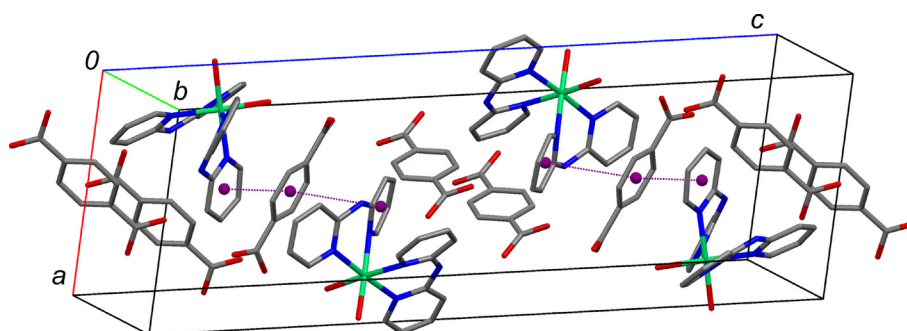
Tabela 18. Geometrija vodoničnih veza kompleksa **8**.

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$, Å	$d(D\cdots A)$, Å	$d(H\cdots A)$, Å	$D-H\cdots A$, °
O1–H30 \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,858(5)	2,729(3)	1,874(5)	174(3)
O1–H29 \cdots O5 ^{vi}	0,801(3)	2,848(3)	2,054(3)	171(3)
O2–H32 \cdots O4	0,739(7)	2,998(3)	2,361(9)	145(4)
O2–H31 \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,816(8)	2,617(3)	1,803(8)	176(4)
O7–H33 \cdots O4 ^{iv}	0,870(9)	2,830(4)	2,004(1)	158(5)
O8A–H36 \cdots O6 ^v	0,830(1)	2,870(1)	2,139(2)	147(3)
O8B–H36 \cdots O6 ^v	0,855(8)	2,978(7)	2,139(2)	167(3)
O8A–H35 \cdots O7	0,891(6)	2,887(2)	2,025(5)	162(3)
O8B–H35 \cdots O7	0,817(1)	2,775(6)	2,025(5)	153(4)
N3–H3A \cdots O6 ^{vii}	0,86	2,887(3)	2,09	154
N6–H6 \cdots O5	0,86	2,809(3)	2,04	149

Simetrijski ekvivalentni položaji: (iii): $-x, y, -z + 1/2$; (iv): $x, y - 1, z$; (v): $x, -y + 1, z + 1/2$; (vi): $-x, -y + 1, -z$; (vii): $-x + 1, -y + 1, -z$.



Slika 63. Mreža vodoničnih veza (prikazane isprekidanim linijama) kompleksa **8**. Atomi H su izostavljeni zbog jasnoće slike.



Slika 64. Projekcija kristalnog pakovanja **8** na približno *ac*-ravan. π - π interakcije između strukturalnih fragmenata prikazane su ljubičastim linijama.

Tabela 19. Geometrija nekovalentnih interakcija kompleksa **8**.

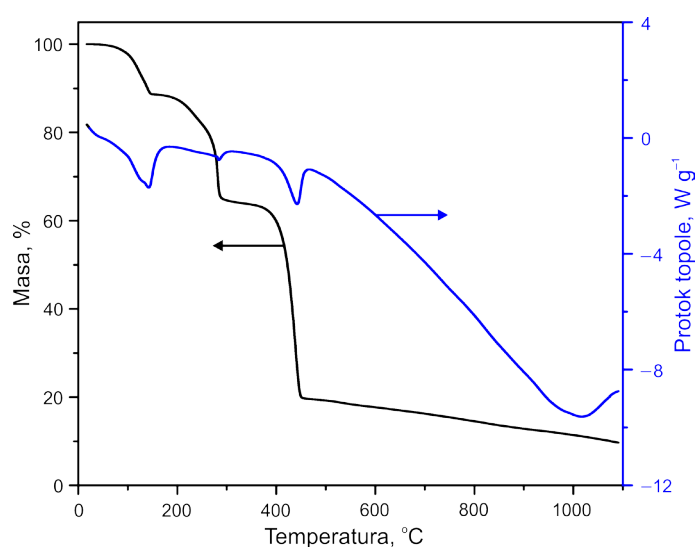
<i>D-H...A</i>	<i>d(D-H)</i> , Å	<i>d(D...A)</i> , Å	<i>d(H...A)</i> , Å	<i>D-H...A</i> , °
C1-H1...O3 ⁱⁱⁱ	0,93	3,451(3)	2,53	172
C4-H4...O8A ⁱ	0,93	3,634(3)	2,79	151
C4-H4...O8B ⁱ	0,93	3,333(7)	2,46	156
C7-H7...O1 ^{viii}	0,93	3,722(3)	2,88	151
C19-H19...O8A ^{ix}	0,93	3,550(3)	2,63	171
C19-H19...O8B ^{ix}	0,93	3,526(8)	2,61	167
C20-H20...O4 ⁱⁱⁱ	0,93	3,790(4)	2,87	171
C24-H24...O8A	0,93	3,696(2)	2,84	154
C27-H27...N6	0,93	3,723(3)	2,86	156

Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x+1, y, -z+1/2$; (iii): $-x, y, -z+1/2$; (viii): $x+1, y, z$; (ix): $-x, y+1, -z+1/2$.

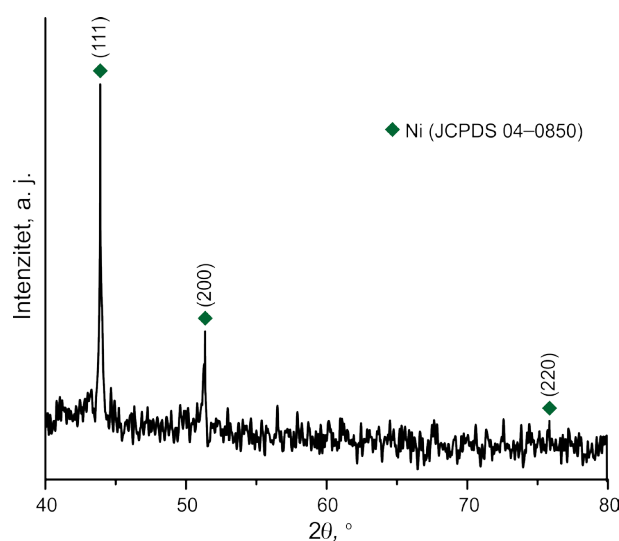
4.4.2. Termička svojstva kompleksa **8**

TG- i DSC-krive kompleksa **8** prikazane su na slici 65. Za razliku od kompleksa **6**, svi koraci na TG-krivoj su dobro razdvojeni. Dehidracija **8** se odigrava se u

jednom koraku do 153 °C ($T_{\text{deh, max}} = 142$ °C) sa gubitkom četiri molekula vode (nađeno 11,4%, izračunato 11,3%), a izračunata vrednost $\Delta_{\text{deh}}H_m$ iznosi 218 kJ mol⁻¹. Dalja degradacija kompleksa odigrava se u dva koraka, i to u opsegu temperatura 153–336 °C i 336–1100 °C. U prvom koraku sistem napušta tpht²⁻-jon (nađeno 36,1%, izračunato 37,1%), a u drugom stupnju odlaze dva molekula dipya (nađeno 90,3%, izračunato 90,8%). Ostatak razgradnje jedinjenja **8** koji odgovara 9,68% (izračunato 9,21%) u dobroj je saglasnosti sa nastankom čistog Ni, koji je identifikovan rendgenskom difrakcijom (slika 66).



Slika 65. TG- i DSC-krive kompleksa **8** snimljene pri brzini od 10 °C min⁻¹ u N₂ (egzotermni pik prikazan na gore).



Slika 66. Difraktogram praha Ni dobijenog posle termičke dekompozicije kompleksa **8** u atmosferi N₂.

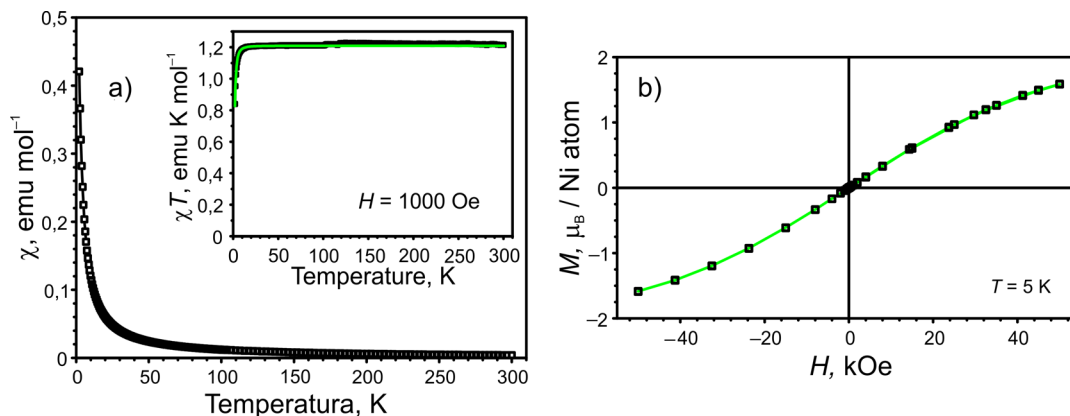
4.4.3. Magnetna svojstva kompleksa **8**

Temperaturna promena molarne susceptibilnosti kompleksa **8** prikazana je na slici 67a i sledi Kirijevu $1/T$ zavisnost. Neznatno odstupanje od idealnog paramagnetnog ponašanja može se uočiti kao malo smanjenje vrednosti proizvoda χT ispod 10 K, dok je do 300 K proizvod χT konstantan (umetak na slici 67a) i ima vrednost $1,2 \text{ emu K mol}^{-1}$, što je u očekivanom opsegu vrednosti za Ni^{2+} -jone koji nisu povezani mostovnim ligandima [276]. Kriva magnetizacije **8** na 5 K predstavljena je na slici 67b. Izmereni podaci su u skladu sa Brillouenovom funkcijom (puna zelena linija) za $S = 1$, kao što je i očekivano za Ni^{2+} -jon. Ako se uzme u obzir konstantna vrednost χT za $T > 10 \text{ K}$ i paramagnetno ponašanje tokom izotemske magnetizacije, mala temperaturna promena proizvoda χT ispod 10 K može se pripisati razdvajanju nultog polja Ni^{2+} -jona sa d^8 konfiguracijom u deformisanom oktaedarskom okruženju. Srednja vrednost susceptibilnosti za polikristalni uzorak $\chi = (\chi_z + 2\chi_x) / 3$ i $g_z = g_x = g$ može se napisati u obliku [126]:

$$\chi = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2 (2k_B T / D) [1 - \exp(D / k_B T)] + \exp(D / k_B T)}{3k_B T (1 + 2 \exp(-D / k_B T))} \quad (3)$$

gde je N_A Avogadrov (Avogadro) broj, μ_B je Borov (Bohr) magneton, a D je parametar razdvajanja nultog polja.

Rezultat utajnjavanja (puna linija u umetku na slici 67a) jesu parametri $g = 2,19$ i $D = 3,6 \text{ cm}^{-1}$ sa $\bar{R}^2 > 0,96$. Parametri g i D istog reda veličine uočeni su kod kompleksa $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{ipht}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ [84], gde su na sličnom rastojanju između atoma $\text{Ni}(\text{II})$ utvrđene slabe antiferomagnetne interakcije. Takođe, slične vrednosti g i D , pri čemu je parametar D suprotnog znaka, pronađene su i kod Ni -kompleksa sa mostovnim tpht -ligandima preko kojih su uspostavljene slabe antiferomagnetne interakcije, a u kojem su rastojanja između atoma $\text{Ni}(\text{II})$ duža nego u kompleksu **8** i iznose oko $10,7$, odnosno $10,8 \text{ \AA}$ [283].



Slika 67. Temperaturna promena molarne magnetne susceptibilnosti i proizvoda χT kompleksa **8** merena u magnetnom polju jačine $H = 1000$ Oe. Zelena linija predstavlja utajavanje u skladu sa funkcijom (3) (a). Izotermska magnetizacija na 5 K i Brillouenova funkcija (zelena linija) za spin $J = 1$ (b).

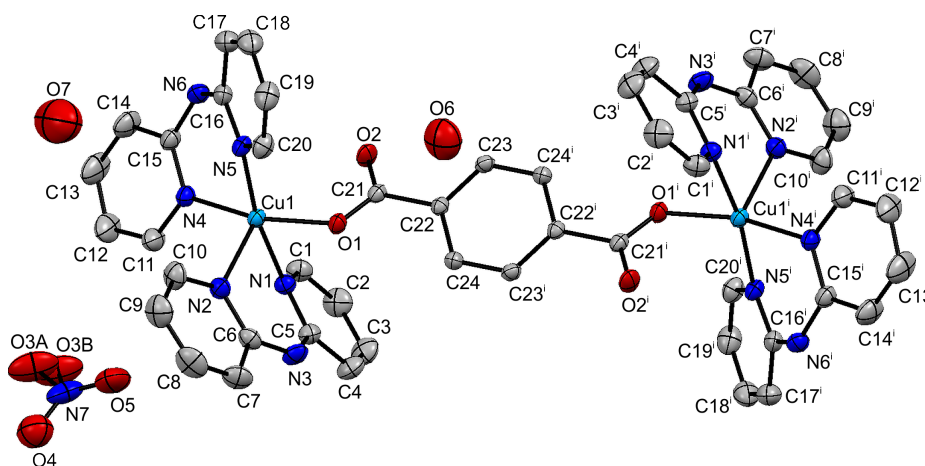
4.5. Koordinaciona jedinjenja bakra(II)

4.5.1. Kristalna struktura $[\text{Cu}_2(\text{dipy})_4(\text{tpht})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **9**

Struktura kompleksa **9** sastoji se od binuklearog katjona $[\text{Cu}_2(\text{dipy})_4(\text{tpht})]^{2+}$, dva NO_3^- -jona i dva molekula H_2O (slika 68). Kompleks **9** može se opisati kao katjonski kompleks, čije je naelektrisanje kompenzovano nitrat-jonima, i jedini je primer takve vrste kompleksnih jedinjenja sintetisan i okarakterisan u ovoj disertaciji. Geometrija svakog atoma Cu1 može se opisati kao kvadratna-piramida sa atomima N1, N5, N4 i O1 u baznoj ravni i N2-atomom u aksijalnom položaju. Atom Cu1 odstupa od bazne ravni za $0,0155(3)$ Å, a dužine veza i uglovi u poliedru (tabela 20) uobičajeni su za Cu-tpht komplekse sa koordinacionim brojem 5 [258, 284–288]. Sličan katjonski kompleks, ali sa dva koordinirana bipy-liganda umesto dipya ima formulu $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{tpht})](\text{NO}_3)_2$ [271]. Koordinacioni broj atoma Cu(II) u ovom kompleksu je takođe 5, ali se geometrija može opisati kao trigonalno-bipiramidalna, u kojoj je odstupanje centralnog atoma od ekvatorijalne ravni nešto veće nego kod **9** i iznosi $0,0196$ Å. Tpht je koordiniran kao bis-monodentatni most između dva Cu-atoma koji su na rastojanju $11,001(3)$ Å, dok najkraće Cu–Cu rastojanje iznosi $7,140(3)$ Å. Kod kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{tpht})](\text{NO}_3)_2$ [271],

rastojanja između metalnih centara unutar binuklearne jedinice i između dva najbliža atoma Cu jednaka su 11,027 i 6,883 Å, redom. Ugao između monodentatne COO-grupe i benzenskog prstena u kompleksu **9** iznosi 22,82(6)°, što znači da tpht-ligand odstupa od planarnosti. U kompleksu [Cu₂(bipy)₂(tpht)](NO₃)₂ [271] odgovarajući ugao je manji i iznosi 14,38°.

Dva dipya-liganda koordinirana su za atom Cu1 kao helatni ligandi. C1–C5/N1 i C6–C10/N2 piridinski prstenovi jednog dipya i C11–C15/N4 i C16–C20/N5 piridinski prstenovi drugog dipya-liganda formiraju uglove od 45,5(1) i 29,2(1)°, redom.



Slika 68. Strukturni fragment kompleksa **9** sa oznakama atoma (H-atomi su izostavljeni zbog jasnoće slike). Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaj: (*i*): $-x + 1, -y, -z$.

U kristalnom pakovanju kompleksa **9** postoje dve N–H...O i tri O–H...O vodonične veze (tabela 21, slika 69a), koje povezuju diskretne kompleksne katjone u lance duž pravaca [100], [010] i [001], dajući 3D strukturu. Dodatna stabilizacija strukture omogućena je slabim „ivicom u lice“ C–H... π interakcijama između atoma H8 jednog od piridinskih prstenova i aromatičnog jezgra najbližeg tpht-liganda na H8...Cg rastojanju 2,730 Å (slika 69b).

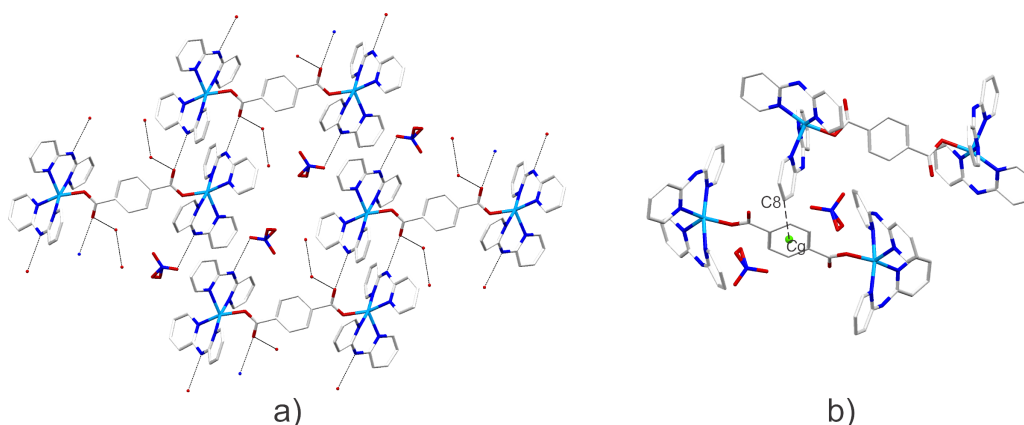
Tabela 20. Odabrane dužine veza i uglovi kompleksa 9.

Dužine veza, Å		Uglovi, °	
		N1-Cu1-N2	86,21(9)
		N1-Cu1-N4	95,85(1)
		N1-Cu1-N5	170,1(1)
N1-Cu1	2,0295(2)	N1-Cu1-O1	84,33(9)
N2-Cu1	2,1498(3)	N2-Cu1-N4	100,8(1)
N4-Cu1	1,9868(9)	N2-Cu1-N5	101,7(1)
N5-Cu1	1,9992(3)	N2-Cu1-O1	94,80(9)
O1-Cu1	1,9700(4)	N4-Cu1-N5	88,50(1)
		N4-Cu1-O1	164,4(1)
		N5-Cu1-O1	89,10(9)

Tabela 21. Geometrija vodoničnih veza kompleksa 9.

D-H...A	d(D-H), Å	d(D...A), Å	d(H...A), Å	D-H...A, °
O6-H25...O2	0,909(5)	2,931(6)	2,106(7)	150(6)
O6-H26...O3B ⁱⁱ	0,905(4)	3,158(6)	2,295(1)	159(6)
O7-H28...O6 ⁱⁱⁱ	0,909(4)	2,954(8)	2,337(6)	125(7)
N3-H3A...O5 ^{iv}	0,86	2,900(4)	2,073	161
N6-H6...O2 ⁱⁱⁱ	0,86	2,884(3)	2,144	144

Simetrijski ekvivalentni položaji: (ii): $x, -y - 1/2, z - 1/2$, (iii): $-x, -y, -z$, (iv): $-x + 1, -y, -z + 1$.



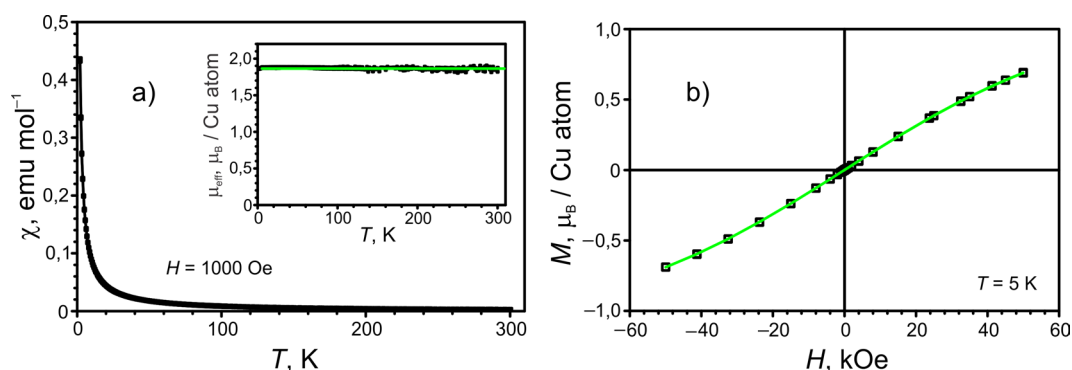
Slika 69. Mreža vodoničnih veza oko strukturnog fragmenta 9 (a) i C-H... π interakcije (b) predstavljene tačkastim i isprekidanim linijama, redom.

Karakteristične valencione vibracije (ν , cm^{-1}) nađene u IC-spektru (nije prikazan) kompleksa 9 su sledeće: 3435 (N-H), 3080-3300 (O-H), 1641 (C=N), 1580 (COO-), 1475 (C-C), 1385 (COO-), 771 (N-H).

4.5.1.1. Magnetna svojstva kompleksa 9

Temperaturna promena molarne magnetne susceptibilnosti prikazana je na slici 70a i sledi Kirijevu $1/T$ zavisnost gde je $C = 1,2 \text{ emu K mol}^{-1}$. Kompleks

pokazuje idealno paramagnetno ponašanje sa konstantnom vrednošću $\mu_{\text{eff}} = 1,87 \mu_{\text{B}}$ u celom temperaturnom opsegu (umetak na slici 70a), jer nema S-L superpozicije ($L = 0$). Ova vrednost je u dobroj saglasnosti sa uobičajeno merenom vrednošću za Cu^{2+} -jon od $1,9 \mu_{\text{B}}$ (teorijska vrednost $1,7 \mu_{\text{B}}$) [276]. Kriva magnetizacije kompleksa **9** na 5 K predstavljena je na slici 70b. Izmereni podaci se idealno poklapaju sa Brilluenovom funkcijom (puna zelena linija) za $S = J = 1/2$ i $g = 2$, kao što je i očekivano za Cu^{2+} -jon sa jednim nesparenim elektronom.

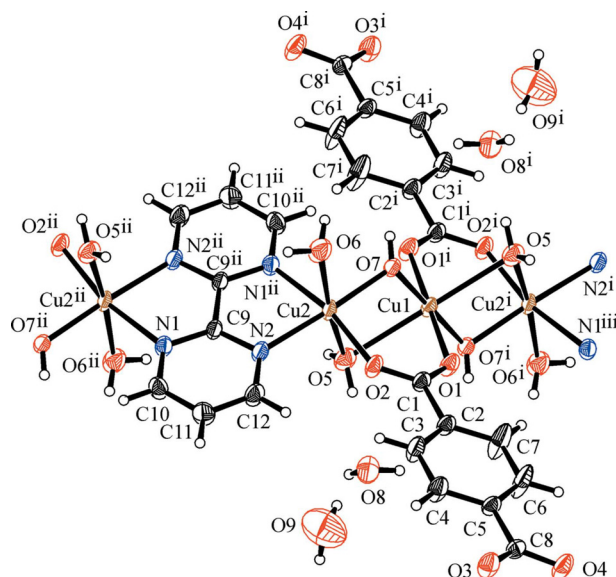


Slika 70. (a) Temperaturna promena molarne magnetne susceptibilnosti i proizvoda χT kompleksa **9** merena u magnetnom polju jačine $H = 1000 \text{ Oe}$. Zelena linija predstavlja utaćnjavanje u skladu sa funkcijom (3) (videti poglavlje 4.4.3.). (b) Izotermska magnetizacija na 5 K i Brilluenova funkcija (zelena linija) za spin $J = 1/2$.

4.5.2. Kristalna struktura $\{[\text{Cu}_3(\text{bipym})(\text{tpht})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, **10**

Kristalna struktura kompleksa **10** može se predstaviti kao trinuklearna jedinica sa tpht-ligandima koordiniranim samo preko jedne COO^- -grupe i to na bidentatno-mostovni način, dok druga COO^- -grupa učestvuje u vodoničnim vezama (slika 71, tabela 22). Jedinke su dalje preko mostovnog bipym-liganda povezane u lance paralelne b -osi. Lanci su međusobno povezani vodoničnim vezama koje grade svi molekuli H_2O , mostovne OH^- -grupe, kao i O-atomi nekoordiniranih COO^- -grupa, dajući 3D mrežu sa slabim do srednje jakim vodoničnim vezama (slika 72 i tabela 23). Između lanaca nisu uočene π - π ili $\text{C-H} \cdots \pi$ interakcije koje su karakteristične za TM-tpht komplekse sa N,N-donorskim ligandima. Interesantno je da atomi O8 i O9 koji pripadaju molekulima H_2O kristalne rešetke i njihovi

simetrijski ekvivalentni atomi formiraju četvoročlani klaster oko centra simetrije na $(1/2, 1/2, 0)$.



Slika 71. Trinuklearna kompleksna jedinica kompleksa **10** sa oznakama atoma. Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom 50%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x, -y, -z + 1$; (ii): $-x, -y + 1, -z + 1$; (iii): $x, y + 1, z$.

Centralni atom Cu1 nalazi se u specijalnom položaju (tačkasta grupa $\bar{1}$) i mostovnim O5- i O7-atomima povezan je sa dva atoma Cu2 na rastojanju $3,0434(3)$ Å (slika 73). Rastojanje između dva atoma Cu2 iz susednih lanaca povezanih preko bipym-liganda je duže [$5,5452(6)$ Å], dok vrednosti Cu...Cu rastojanja između dva lanca variraju u rasponu od $6,7148(5)$ do $7,5620(5)$ Å. Oba Cu²⁺-jona su u 4+2 pseudo-oktaedarskom okruženju, s tim da je atom Cu1 okružen sa šest O-atoma, a atom Cu2 sa četiri O-i dva N-atoma. Kod oba poliedra molekuli H₂O nalaze se u apikalnim položajima i ove Cu–O veze u poliedrima su najduže (tabela 22). Ekvatorijalne ravni poliedara međusobno formiraju ugao od $67,14(5)^\circ$, što znači da se poliedri veoma naginju jedan ka drugom. Cu(II)-kompleksi sa različitim kombinacijama mostovnih OH⁻- i H₂O-liganada nisu neuobičajeni, i do sada u CSD bazi [65] postoji oko 500 sličnih struktura. Broj struktura sa dva mostovna OH⁻-liganda je takođe značajan, dok su strukture sa dva mostovna H₂O-liganda retke. Ksia (Xia) i koautori [289] opisali su strukturu mikroporoznog kompleksa $[\text{Cu}_3(\text{dmtrz})_2(\text{HCOO})(\mu_2\text{-O})(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_3-(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (dmtrz =

= dimetiltriazolat) u kojem su prisutna tri mostovna H₂O-, OH- i O²⁻-liganda koji istovremeno povezuju dva simetrijski ekvivalentna atoma Cu(II). Kompleksi u kojima je samo jedna od COO--grupa iz tpht-liganda koordinirana kao endo-most vrlo nisu česti i do sada su opisana samo četiri takva Cu(II)-tpht-kompleksa [130, 241, 290, 291].

Tabela 22. Odabrani geometrijski parametri kompleksa **10**.

Dužine veza, Å		Uglovi, °	
		07-Cu1-O1	88,95(6)
		07-Cu1-O5	85,87(6)
		01-Cu1-O5	84,51(6)
N1 ⁱ -Cu2	2,088(2)	07-Cu2-O2	92,02(7)
N2-Cu2	2,052(2)	07-Cu2-N2	176,41(7)
O1-Cu1	2,040(1)	O2-Cu2-N2	89,72(7)
O2-Cu2	1,952(2)	07-Cu2-O5	87,00(6)
O5-Cu1	2,430(2)	O2-Cu2-O5	85,67(7)
O5-Cu2	2,389(2)	N2-Cu2-O5	96,26(7)
O6-Cu2	2,392(2)	N1 ⁱⁱ -Cu2-O5	87,40(6)
O7-Cu1	1,908(2)	07-Cu2-O6	85,93(7)
O7-Cu2	1,910(2)	O2-Cu2-O6	98,20(7)
		N2-Cu2-O6	90,71(7)
		N1 ⁱⁱ -Cu2-O6	90,09(7)
		O5-Cu2-O6	172,05(6)

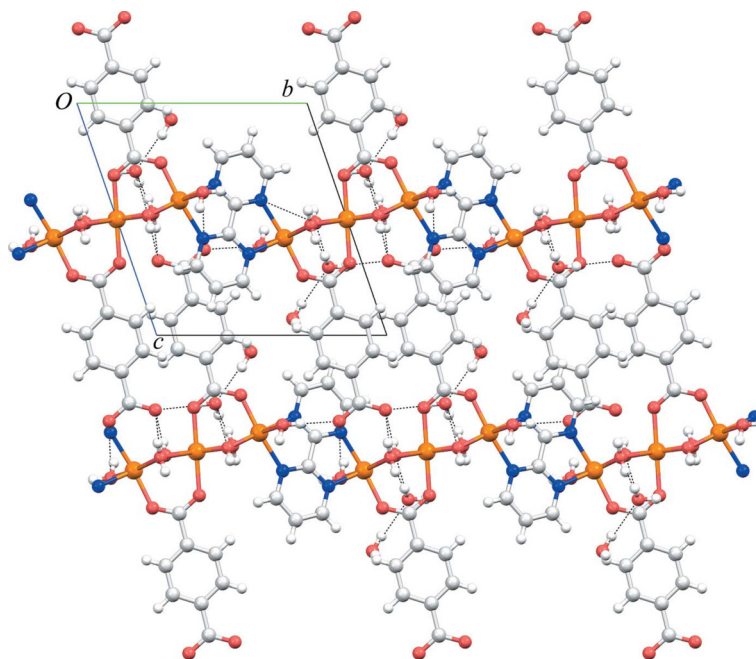
Simetrijski ekvivalentni položaji: (i) -x, -y, -z+1; (ii) -x, -y+1, -z+1.

Karakteristične valencione vibracije (ν , cm⁻¹) nađene u IC-spektru (nije prikazan) kompleksa **10** su sledeće: 3443 (O-H), 1576 (C=N, COO⁻), 1558 (C=N), 1381 (COO⁻), 669 (d-d prelaz, C-H), 419 (Cu-O).

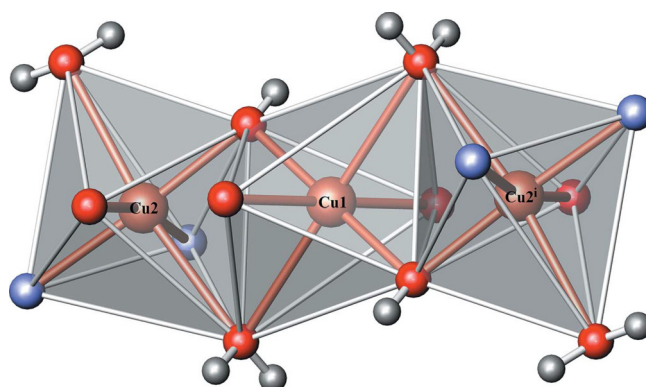
Tabela 23. Geometrija vodoničnih veza kompleksa **10**.

D-H...A	d(D-H), Å	d(D...A), Å	d(H...A), Å	D-H...A, °
O5-H5A...O8	0,83(2)	2,770(3)	1,95(2)	169(2)
O5-H5B...O4 ⁱⁱ	0,82(3)	2,805(3)	1,99(3)	172(3)
O6-H6A...O3 ⁱⁱⁱ	0,82(2)	2,714(3)	1,90(2)	173(2)
O6-H6B...O3 ^{iv}	0,82(2)	2,857(2)	2,06(2)	161(2)
O7-H7A...O4 ^{iv}	0,77(2)	2,950(2)	2,18(2)	174(2)
O8-H8A...O4 ^v	0,83(3)	2,805(3)	1,98(2)	175(3)
O8-H8B...O7 ^{vi}	0,83(4)	2,895(3)	2,07(4)	170(3)
O9-H9A...O8	0,84	2,913(4)	2,10	162

Simetrijski ekvivalentni položaji: (ii): x, y, z+1; (iii): -x, -y+1, -z; (iv): x-1, y, z+1; (v): -x+1, -y, -z; (vi): x+1, y, z.



Slika 72. Projekcija strukture kompleksa **10** na *bc*-ravan, sa vodoničnim vezama prikazanim tačkastim linijama.



Slika 73. Deformisani oktaedri tri susedna Cu(II)-atoma kompleksa **10** sa zajedničkim ivicama. Zbog jasnoće slike, označeni su samo atomi Cu(II). Simetrijski ekvivalentni položaj: (*i*): $-x, -y, -z + 1$.

4.6. Koordinaciona jedinjenja cinka

Kompleksi **11–14** dobijeni su reakcijom izmene liganada, taloženjem iz vodeno-etanolskih rastvora. Empirijske formule kompleksa na osnovu rezultata elementarne analize (tabela 24) su [Zn(dipya)(pht)] (**11**), [Zn(dipya)(ipht)] (**12**), [Zn(dipya)(tpht)]·H₂O (**13**) i [Zn₂(dipya)₂(pyr)] (**14**). Pošto su kompleksi **12** i **13**

dobijeni i u obliku monokristala, njihove kristalne strukture potvrdile su pretpostavljene empirijske formule, a takođe su dokazale da su oba kompleksa polimerna, sa formulama i $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ (**12**), odnosno $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**13**). Kako su kompleksi **11–14** nerastvorni u polarnim i nepolarnim rastvaračima, pretpostavljeno je da su i kompleksi **11** i **14** polimerni.

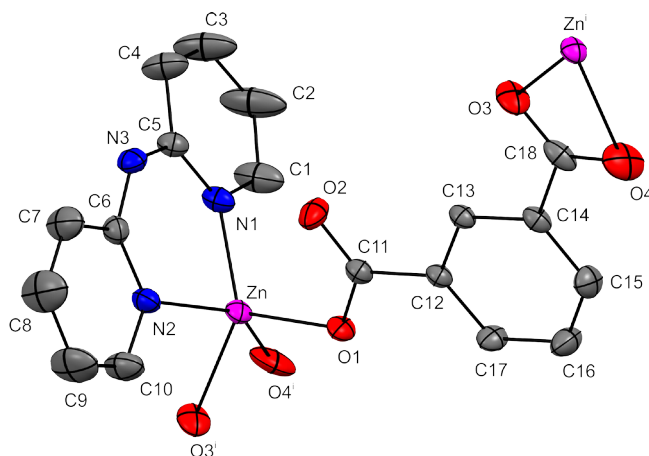
Tabela 24. Rezultati elementarne analize i empirijske formule kompleksa **11–14**.

Kompleks	Elementarna analiza, nađeno (izračunato), %			Empirijska formula
	C	H	N	
11	54,40 (53,95)	3,21 (3,27)	11,17 (10,49)	$[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{pht})]$
12	53,64 (53,95)	3,12 (3,27)	10,57 (10,49)	$[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$
13	51,34 (51,63)	3,41 (3,61)	10,17 (10,04)	$\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$
14	50,00 (49,82)	2,76 (2,71)	11,80 (11,62)	$[\text{Zn}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})]$

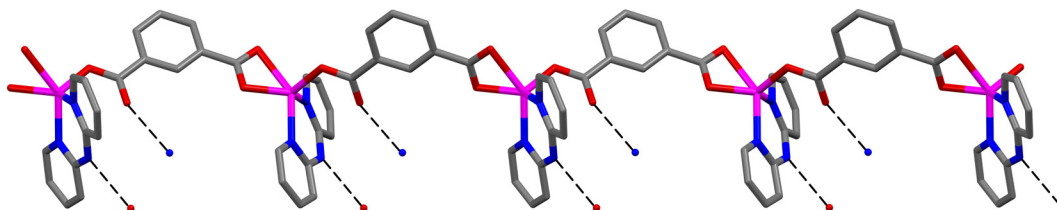
4.6.1. Kristalna struktura $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, **12**

Kompleks **12** kristališe u monokliničnoj prostornoj grupi $P2_1/n$ u kojoj je Zn-atom u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju koga čine dva N-atoma iz dipya i dva O-atoma iz helatne (C18/O3/O4) COO-grupe u baznoj ravni i atom O1 iz monodentatne (C11/O1/O2) COO-grupe u apikalnom položaju (slika 74) [102]. Dužine veza i uglovi (tabela 25) uobičajeni su za TM-komplekse čiji katjoni imaju kvadratno-piramidalnu geometriju [75, 278–280], a atom Zn odstupa od bazne ravni za 0,0594(4) Å. Zbog mostovne uloge tridentatnog ipht-liganda (slika 74), kompleks **12** je polimeran i gradi cik-cak lance duž pravca [103] (slika 75). Slični lanci pronađeni su u nekoliko kompleksa sa ipht- ili supstituisanim ipht-ligandima, kao što su $\{[\text{Cu}(\text{dipya})(\text{ipht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [75], $[\text{Zn}(\text{atibdc})(\text{dipya})]_n$ (atibdc = 5-amino-2,4,6-trijodobenzen-1,3-dikarboksilat) [274] i $[\text{Co}(\text{atibdc})(\text{dipya})]_n$ [279]. Ugao između benzenskih prstenova ipht-liganada u lancu iznosi 71,9°. Dipya-ligandi se nalaze sa iste strane lanca i takvi lanci su izotaktički. Ravan benzenskog prstena ipht-liganda i ravan dipya-liganda približno su normalne i formiraju ugao 89,2(1)°, dok monodentatna i helatna COO-grupa sa benzenskim prstenom formiraju uglove 1,75 i 5,98°, redom.

Postoji jedna intermolekulska vodonična veza (tabela 26) koju formira nekoordinirani atom O2 iz monodentatne COO--grupe i amski atom H18 iz dipya-liganda, i povezuje susedne lance u pseudo-slojeve skoro paralelne *ac*-ravni (slika 75). Dodatna stabilnost strukture postignuta je slabim C–H...O interakcijama pronađenim između lanaca, dok uobičajene π - π i C–H... π interakcije, karakteristične za ove sisteme, nisu pronađene kod kristalnog pakovanja kompleksa **12**.



Slika 74. Asimetrična jedinica kompleksa **12** sa oznakama atoma. Atomi H su izostavljeni zbog jasnoće slike. Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaj: (i): $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$.



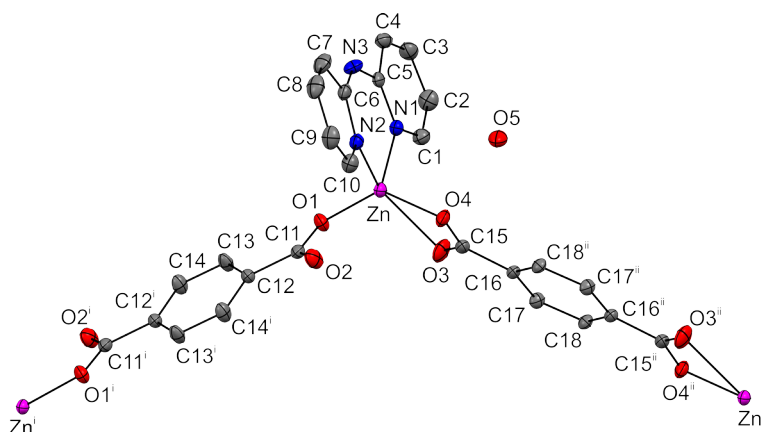
Slika 75. Izotaktički cik-cak lanci kompleksa **12** duž pravca [103]. Vodonične veze su predstavljene isprekidanim linijama.

4.6.2. Kristalna struktura $\{[Zn(dipya)(tpht)] \cdot H_2O\}_n$, **13**

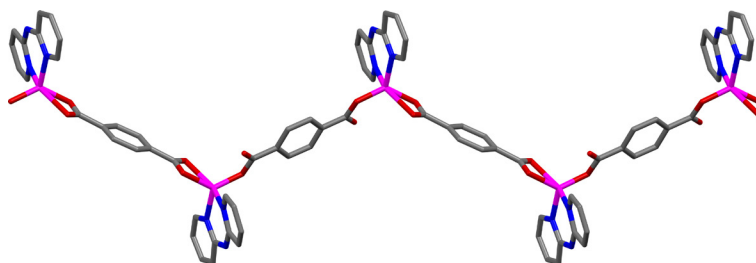
Kristalna struktura kompleksa **13** je izostrukturna strukturi kompleksa **7** (videti odeljak 4.3.2.) i ovde će biti istaknute samo osnovne karakteristike.

Atom Zn je u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju, čiju baznu ravan formira atom N1 iz dipya, dva O-atoma iz bis-helatnog tpht-liganda i O-

-atom iz bis-monodentatnog tpht-liganda, dok se atom N2 iz dipya nalazi u apikalnom položaju (slika 76) [102]. Odstupanje atoma Zn od bazne ravni iznosi $0,0669(5)$ Å i neznatno je veće nego u kompleksima **7** i **12**. Dužine veza i uglovi prikazani su u tabeli 25. Bis-helatni i bis-monodentatni tpht-ligandi formiraju cik-cak lance duž pravca [011] (slika 77), u kojima ravni benzenskih prstenova formiraju ugao $76,6^\circ$. Ugao između monodentatne COO-grupe i benzenskog prstena bis-monodentatnog tpht-liganda je $8,52^\circ$. Helatna COO-grupa i fenilni prsten bis-helatnog tpht-liganda formiraju ugao čija je vrednost $6,31^\circ$. Poređenjem ovih uglova sa odgovarajućim u kompleksu **7**, može se zaključiti da tpht-ligandi u **13** više odstupaju od planarnosti. Ravan helatnog dipya-liganda sa ravnima benzenskih prstenova bis-monodentatnog i bis-helatnog tpht-liganda formira uglove $85,0(1)$ i $61,2(2)^\circ$, redom.

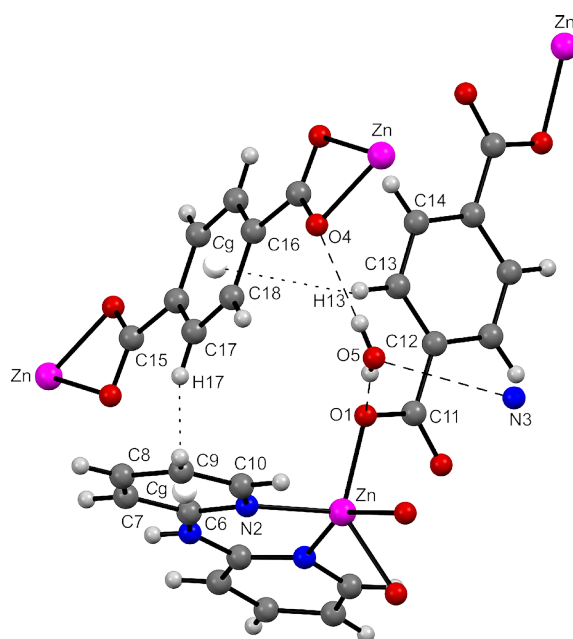


Slika 76. Strukturni fragment **13** sa oznakama atoma. Atomi H su izostavljeni zbog jasnoće slike. Termalni elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 1, -y + 1, -z + 2$, (ii): $-x + 1, -y, -z + 1$.



Slika 77. Sindiotaktički cik-cak lanac kompleksa **13** duž pravca [011].

Geometrije tri vodonične veze, kojima molekul H₂O povezuje tri susedna lanca i formira 3D strukturu, prikazane su u tabeli 26 i na slici 78. Jedna je nađena između benzenskog prstena bis-helatnog tpht-liganda jednog lanca i H-atoma iz bis-monodentatnog tpht-liganda iz susednog lanca (H13...Cg rastojanje iznosi 2,893 Å), dok je druga formirana između piridinskog prstena dipya-liganda i H-atoma iz bis-helatnog tpht-liganda na H17...Cg rastojanju 2,772 Å.



Slika 78. Strukturni fragment kompleksa **13** sa vodoničnim vezama i C-H... π interakcijama prikazanim isprekidanim i tačkastim linijama, redom.

4.6.3. Spektralna analiza kompleksa 11–14

Pored kompleksa **12** i **13**, čije su strukture opisane u prethodnim odeljcima i koji su takođe dobijeni i u mikrokristalnom obliku, seriju Zn-kompleksa čine još i kompleksi **11** i **14**, koji su dobijeni samo u mikrokristalnom obliku, a koji kao O,O-donorske ligande sadrže pht- i pyr-jon, redom. Svojstva kompleksa **11** i **14**, kao i njihove formule, biće razmatrani zajedno sa kompleksima **12** i **13** u ovom i narednim odeljcima.

Tabela 25. Odabrane dužine veza i uglovi za komplekse **12** i **13**.

Kompleks	Dužine veza, Å		Uglovi, °	
12			N1-Zn-N2	91,76(9)
			N1-Zn-O1	116,4(1)
	N1-Zn	2,034(2)	N1-Zn-O3 ⁱ	128,4(1)
	N2-Zn	2,054(2)	N1-Zn-O4 ⁱ	92,11(9)
	O1-Zn	1,955(2)	N2-Zn-O1	110,6(1)
	O3 ⁱ -Zn	2,058(2)	N2-Zn-O3 ⁱ	91,26(9)
	O4 ⁱ -Zn	2,322(3)	N2-Zn-O4 ⁱ	143,8(1)
			O1-Zn-O3 ⁱ	110,4(1)
			O1-Zn-O4 ⁱ	99,66(8)
			O3 ⁱ -Zn-O4 ⁱ	58,95(9)
13			N1-Zn-N2	91,19(8)
			N1-Zn-O1	112,0(1)
	N1-Zn	2,048(2)	N1-Zn-O3	153,2(1)
	N2-Zn	2,053(2)	N1-Zn-O4	96,06(8)
	O1-Zn	1,972(2)	N2-Zn-O1	102,2(1)
	O3-Zn	2,462(2)	N2-Zn-O3	96,76(8)
	O4-Zn	2,022(2)	N2-Zn-O4	113,7(1)
			O1-Zn-O3	91,28(7)
			O1-Zn-O4	133,6(1)
			O3-Zn-O4	57,34(7)

Simetrijski ekvivalentni položaj: (i): $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$.

Tabela 26. Geometrija vodoničnih veza za komplekse **12** i **13**.

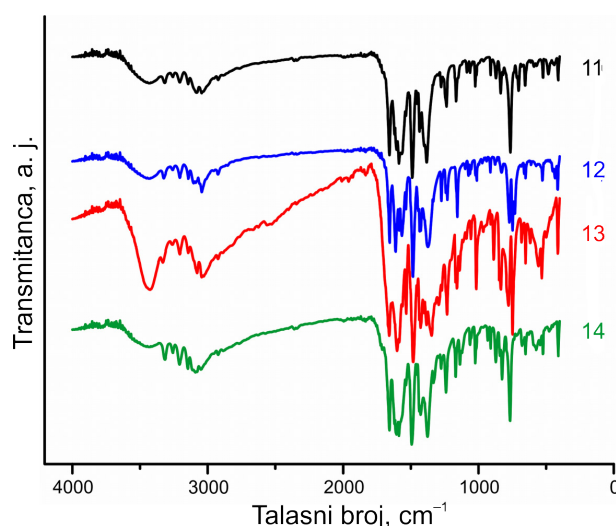
Kompleks	D-H...A	$d(D-H)$, Å	$d(D...A)$, Å	$d(H...A)$, Å	D-H...A, °
12	N3-H18...O2 ⁱⁱ	0,77	2,828(3)	2,06	177
	O5-H20...O4	0,74	2,841(4)	2,10	179
13	N3-H19...O5 ⁱⁱⁱ	0,80	2,863(4)	2,06	178
	O5-H21...O1 ^{iv}	0,69	2,909(4)	2,22	175

Simetrijski ekvivalentni položaji: **12**, (ii): $-x + 1, -y, -z + 1$; **13**, (iii): $-x + 2, -y, -z + 2$; (iv): $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 3/2$.

Prisustvo molekula H₂O, dipya- i BPC-liganada potvrđeno je IC-spektrima (slika 79), a karakteristične valencione vibracije (ν , cm⁻¹) su sledeće: **11**: 3435–3207 (N–H), 1657 (C=N), 1587 (COO⁻), 1489 (C–C), 1382 (COO⁻), 764 (N–H); **12**: 3446–3207 (N–H), 1655 (C=N), 1566 (COO), 1483 (C–C), 1373 (COO⁻), 748 (N–H); **13**: 3425 (N–H i O–H), 3205 (N–H), 1659 (C=N), 1583 (COO⁻), 1483 (C–C), 1382 (COO⁻), 748 (N–H); i **14**: 3435–3092 (N–H), 1657 (C=N), 1587 (COO⁻), 1493 (C–C), 1375 (COO⁻), 768 (N–H).

Jake O–H vibracije na 3425 cm⁻¹ u spektru kompleksa **13** odgovaraju molekulu H₂O, a mogu se pripisati i postojanju vodoničnih veza u sistemu. Karakteristične vibracije aromatičnog jezgra, $\nu(C=C)$ i $\nu(C=N)$, i $\nu(N-H)$ uočene su u oblastima 1493–1481, 1659–1655 i 3435–3209 cm⁻¹, redom, čime je potvrđena koordinacija dipya-liganda u svim sintetisanim kompleksima. Prisustvo koordiniranih BPC-liganada uzrokuje pojavu vrlo intenzivnih ν_{as} i ν_s vibracija usled koordinacije

COO⁻-grupa, čiji se talasni brojevi nalaze u tabeli 27. Razlika $\Delta\nu$ kod svih kompleksa je veća nego vrednost $\Delta\nu_i$ za alkalne soli K₂pht [267], K₂ipht [267], K₂tpht [292] i Na₄pyr, čime je potvrđeno da su BPC-ligandi koordinirani na monodentatni ili asimetričan helatni način [263, 264]. U oblasti otiska prsta, pronađene su vibracije koje su karakteristične za prisustvo dipya, kao i odgovarajuće C–H vibracije [265]. Slabe Zn–O vibracije, nađene na oko 415 cm⁻¹ u spektrima svih kompleksa, potvrdile su koordinaciju BPC kao O,O-donorskih liganada [264]. Svi navedeni rezultati su u skladu sa opisom struktura **12** i **13**, dok je građa **11** i **14** pretpostavljena na osnovu spektroskopskih i termičkih analiza (videti dalje, potpoglavlje 4.6.4.2).



Slika 79. IC-spektri kompleksa **11–14**.

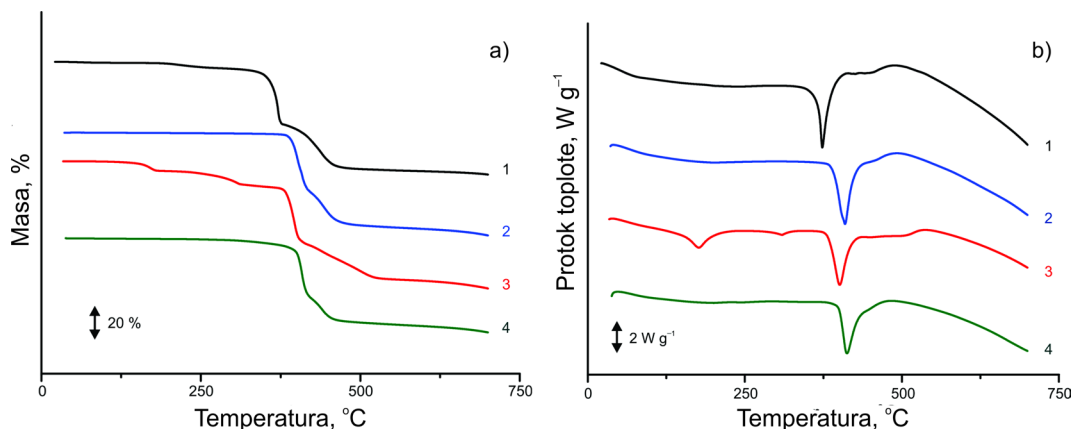
Tabela 27. Spektroskopski podaci kompleksa **11–14**, početna temperatura dekompozicije i molarna entalpija dehidracije.

Kompleks	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, cm ⁻¹	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, cm ⁻¹	$\Delta\nu$, cm ⁻¹	$\Delta\nu_i$, cm ⁻¹	$T_{\text{dec, i}}$, °C	$\Delta_{\text{deh}}H_m$, kJ mol ⁻¹
11	1587	1382	205	157	178	–
12	1566	1373	193	176	361	–
13	1593	1364	229	173	187	49,8
14	1587	1375	212	173	235	–

4.6.4. Termička svojstva kompleksa 11–14

4.6.4.1. Termička svojstva 11–14 u inertoj atmosferi

Kompleks **11** je termički stabilan do 178 °C, dok dekompozicija kompleksa **12** ne počinje na temperaturama nižim od 361 °C. Dodatno, degradacija kompleksa **13** počinje na 187 °C, dok je kompleks **14** stabilan ispod 235 °C. Dehidratacija **13** nije jednostepeni proces i delimično je preklopljena sa dekarboksilacijom, što se može videti iz razlike nađene i izračunate vrednosti gubitka mase (nađeno 4,30, izračunato 5,62%). Maksimum pika na DSC-krivoj, $T_{\text{deh, max}}$, nalazi se na 177 °C dok $\Delta_{\text{deh}}H_m$ ima vrednost 49,8 kJ mol⁻¹ i izračunata je merenjem površine ispod odgovarajućeg endoternog DSC-pika. Na osnovu poznate strukture **13**, molekul H₂O učestvuje u obrazovanju tri vodonične veze, što kao rezultat daje energiju po jednoj vodoničnoj vezi od 16,6 kJ mol⁻¹. Ova vrednost energije za jednu vodoničnu vezu pokazuje dobro slaganje sa vrednošću nađenom iz termičkog ponašanja sličnih TM-kompleksa [84, 168, 244]. Dekompozicija kompleksa **11–14** ima sličan tok: počinje dekarboksilacijom, koja je dalje praćena uklanjanjem fragmenta C₅H₅N₂ iz dipya-liganda. Jedina razlika je u tome što tokom dekarboksilacije **11** i **12** dolazi do uklanjanja dva molekula CO, dok iz kompleksa **13** i **14** odlaze molekuli CO₂. Daljim razlaganjem do 550 °C, ostaci BPC-liganada odlaze iz **11** i **13**, ostatak dipya-liganda odlazi iz **12**, dok fragment C₅H₅N₂ i drugi dipya-ligand napuštaju kompleks **14**. Na temperaturama od 550 do 700 °C kompleksi **11–14** pokazuju spori gubitak mase i na temperaturi 700 °C nijedan od kompleksa ne dostiže ostatak koji odgovara očekivanom formiranju ZnO. Svi procesi degradacije **11–14** praćeni su oštrim endoternim maksimumima na DSC-krivama (slika 80b). Kao što se može videti iz vrednosti $T_{\text{dec, i}}$ (tabela 27), termička stabilnost kompleksa opada u nizu **12** > **14** > **13** > **11**.



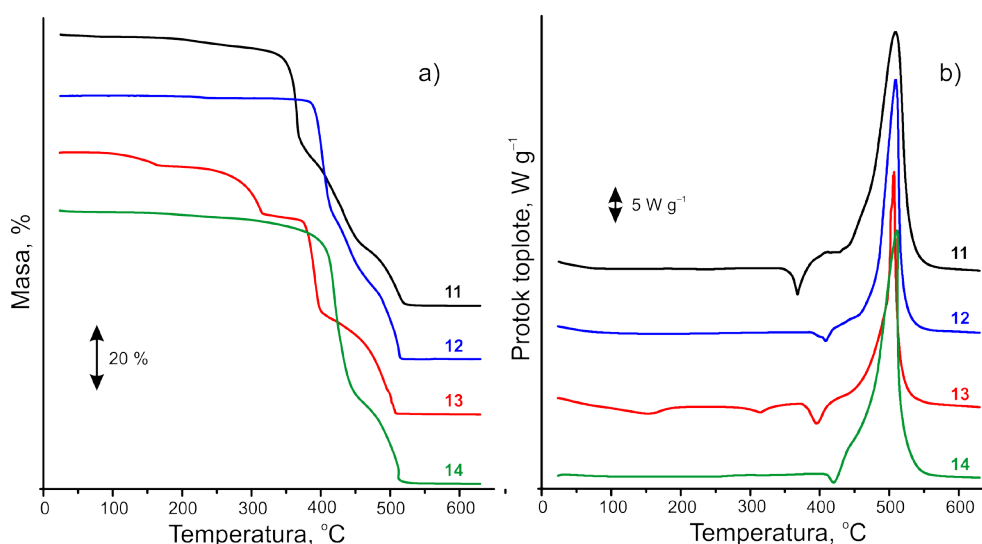
Slika 80. TG- (a) i DSC-krive (b) kompleksa **11–14** u atmosferi N_2 (egzotermni pik prikazan na gore).

4.6.4.2. Termička svojstva **11–14** u oksidacionoj atmosferi

U atmosferi vazduha, razlaganje kompleksa odvija se u dva (**14**), tri (**11** i **12**) ili četiri (**13**) koraka (slika 81a). Na TG-krivama kompleksa **11**, **12** i **14** nema gubitka mase do 350 °C, što ukazuje na odsustvo molekula vode u koordinacionoj sferi. Degradacija kompleksa u oksidacionoj atmosferi završava se formiranjem ZnO na 560 °C (nađeno 19,0%, izračunato 20,3% za **11**, nađeno 21,4%, izračunato 20,3% za **12**, nađeno 17,2%, izračunato 19,4% za **13** i nađeno 22,5%, izračunato 21,5% za **14**). Mehanizam razgradnje **11–14** u odgovarajućim temperaturnim opsezima prikazan je u tabeli 28. Razlaganje **11**, **12** i **14** počinje gubitkom dipya-liganda, što je i očekivano zbog slabije Zn–N veze u poređenju sa vezom Zn–O [26–28]. Termička degradacija anhidrovanog kompleksa **13** nastavlja se dekarboksilacijom tpht-liganada, a sam mehanizam razgradnje razlikuje se od prethodno opisanog za komplekse **11**, **12** i **14**, najverovatnije zbog postojanja dva kristalografski različita tpht-liganda [18]. Dekompozicije **11**, **12** i **14** (slika 81b) uočavaju se kao endotermni efekti na odgovarajućim DSC-krivama sa maksimumima na 369 za **11**, 410 za **12** i 421 °C za **14**, dok su sagorevanje organskih liganada i dekarboksilacija egzotermni procesi sa maksimumima na 509, 510 i 511°C za **11**, **12** i **14**, redom. Kod kompleksa **13**, termička dekompozicija počinje dehidratacijom (maksimum endotermnog pika na 156 °C), koju prate dva, takođe endotermna procesa degradacije sa maksimumima na 315 i 396 °C

(slika 81b). Četvrti pik na DSC-krivoj za kompleks **13** je egzoterman sa maksimumom na 507 °C, a koji se pripisuje sagorevanju ostataka organskih fragmenata.

Na osnovu urađenih analiza i poređenja sa poznatim kristalnim strukturama **12** i **13**, kao i sa literaturnim podacima [73, 168], ako razmotrimo građu kompleksa **11** i **14**, može se zaključiti sledeće: *a.* kompleksi **11** i **14** su polimerni, zbog nerastvorljivosti kako u polarnim, tako i u nepolarnim rastvaračima, *b.* anjoni pht i pyr su koordinirani monodentatno i *c.* koordinacioni broj atoma Zn u **11** i **14** iznosi 5.

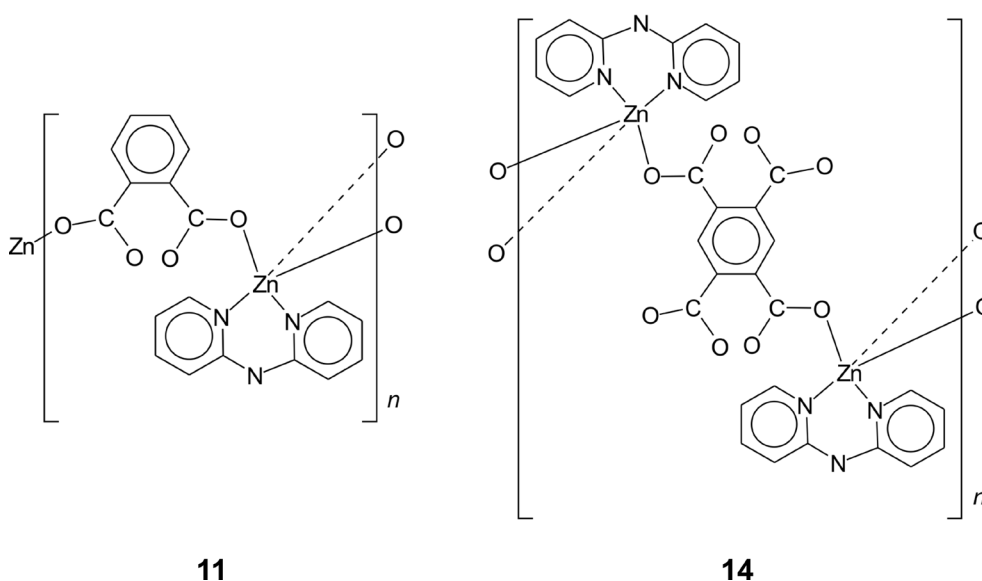


Slika 81. TG- (a) i DSC-krive (b) kompleksa **11–14** u atmosferi vazduha (egzotermni pik prikazan na gore).

Tabela 28. Mehanizam razlaganja kompleksa **11–14** u atmosferi vazduha.

Kompleks	Korak	Opseg temperatura na TG-krivoj, °C	Gubitak mase, %, (izračunato, %)	Defragmentacija	Ostatak
1	1	30–386	36,9 (34,2)	$-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2 + \text{CO}_2$	
	2	386–465	26,7 (26,5)	$-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} + \text{CO}$	
	3	465–548	19,0 (17,4)	$-\text{C}_6\text{H}_4$	ZnO
2	1	30–411	30,5 (30,5)	$-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} + \text{CO}_2$	
	2	411–486	30,1 (30,2)	$-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 + \text{CO}$	
	3	486–560	18,7 (18,9)	$-\text{C}_6\text{H}_4$	ZnO
3	1	30–175	4,33 (4,30)	H_2O	
	2	175–348	17,0 (17,2)	$\text{CO}_2 + \text{CO}$	
	3	348–440	36,8 (36,8)	$-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} + -\text{C}_6\text{H}_4$	
	4	440–504	24,7 (22,0)	$-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$	ZnO
4	1	30–461	53,5 (53,4)	$2\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3 + \text{CO}_2$	
	2	461–540	21,0 (20,1)	$-\text{C}_6\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$	2ZnO

Formula kompleksa **11** je vrlo slična formuli polimernog heteronuklearnog $[\text{CoNi}(\text{dipya})_2(\text{pht})_2]_n$ [73], premda je način koordinacije pht različit-bis-monodentatni u **11**, dok je kod $[\text{CoNi}(\text{dipya})_2(\text{pht})_2]_n$ bis-helatni. Spektroskopski podaci kompleksa **14** ukazuju na isti način koordinacije COO-grupa kao kod $[\text{Ni}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [168], ali za razliku od diskretnog kompleksa $[\text{Ni}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, kompleks **14** je polimeran. Iz svega navedenog sledi da su pretpostavljene strukturne formule za **11** i **14**: $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{pht})]_n$, odnosno $[\text{Zn}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})]_n$, a njihove moguće strukture predstavljene su na shemi 1.



Shema 1. Pretpostavljene strukturne formule za **11** i **14**.

4.6.5. Antimikrobna aktivnost kompleksa 11-14

Glavni cilj jedinjenja sa antimikrobnim svojstvima jeste da inhibiraju mikrobne kulture bez sporednog efekta na zdrave ljudske ćelije. Pri testiranju antimikrobne aktivnosti jedinjenja **11-14**, korišćeno je osam mikroorganizama. *In vitro* antimikrobna aktivnost kompleksa ispitana je na *B. subtilis*, *E. faecalis*, *L. monocytogenes* i *S. aureus* (G^+ -bakterije), *E. coli*, *P. aeruginosa* i *S. enteritidis* (G^- -bakterije), i takođe njihova antifungalna aktivnost protiv *C. albicans*. Ove bakterije i gljivica izabrani su kao najčešći izvor infekcija kod ljudi. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 29. Već je dokazano da je biološka aktivnost

Zn(CH₃COO)₂·2H₂O [293], dipya molekula [294] i BPC kiselina [295], kao reaktanata veoma slaba, pa njihovo inhibitorско dejstvo nije testirano. Kompleks **12** je bio najaktivniji od svih ispitanih kompleksa, pokazujući inhibitorско dejstvo na četiri od osam ispitanih mikroorganizama (tabela 29). On pokazuje visoku aktivnost protiv *L. monocytogenes*, *E. coli* i *P. aeruginosa* i srednju aktivnost protiv *S. enteritidis*. Prema tome, **12** je aktivan na sve testirane G⁻-bakterije, ali najbolju aktivnost pokazuje G⁺-bakteriju *L. monocytogenes* sa vrednošću *R* jednako 96,30%. Nije retka pojava da su TM-kompleksi aktivniji protiv G⁻-bakterija nego G⁺-bakterija, i obrnuto. Neki autori [296, 297] tvrde da se slične razlike u antimikrobnoj aktivnosti mogu pripisati razlikama u strukturi ćelijskog zida ili membrana G⁺-i G⁻-bakterija. Za razliku od **12**, kompleksi **11**, **13** i **14** su generalno manje efikasni i pokazuju srednju do slabu antibakterijsku aktivnost samo protiv *S. enteritidis*. Nijedan kompleks ne pokazuje aktivnost protiv *S. aureus*, *E. faecalis*, *B. subtilis* i gljivice *C. albicans*. Kako su rendgenskom strukturnom analizom određene samo strukture kompleksa **12** i **13**, bilo je moguće uporediti detaljno njihove aktivnosti sa ciljem da se utvrde strukturne karakteristike koje su u vezi sa antimikrobnom aktivnošću ovih jedinjenja. Zbog nerastvorljivosti **12** i **13** u fiziološkom rastvoru, pretpostavljeno je da su u toku *in vitro* testa strukture **12** i **13** ostale nepromenjene, tj. identične onima u čvrstom stanju. Kada se ispituje biološka aktivnost TM-kompleksa, u obzir se uzimaju sledeći faktori:

a. prisustvo helatno koordiniranih liganada za centralni jon metala, čiji se uticaj može objasniti Tvidijevom (Tweedy) helatnom teorijom [298] i Overtonovim (Overtone) konceptom ćelijske permeabilnosti [299],

b. povećanje ili smanjenje polarnosti COO⁻-grupa zbog koordinacije za jon metala [300],

c. priroda N,N-donorskih liganada [301],

d. ukupno naelektrisanje kompleksa [301],

e. koordinacioni broj jona metala [301] i

f. priroda jona suprotnog naelektrisanja ako postoji u strukturi [301].

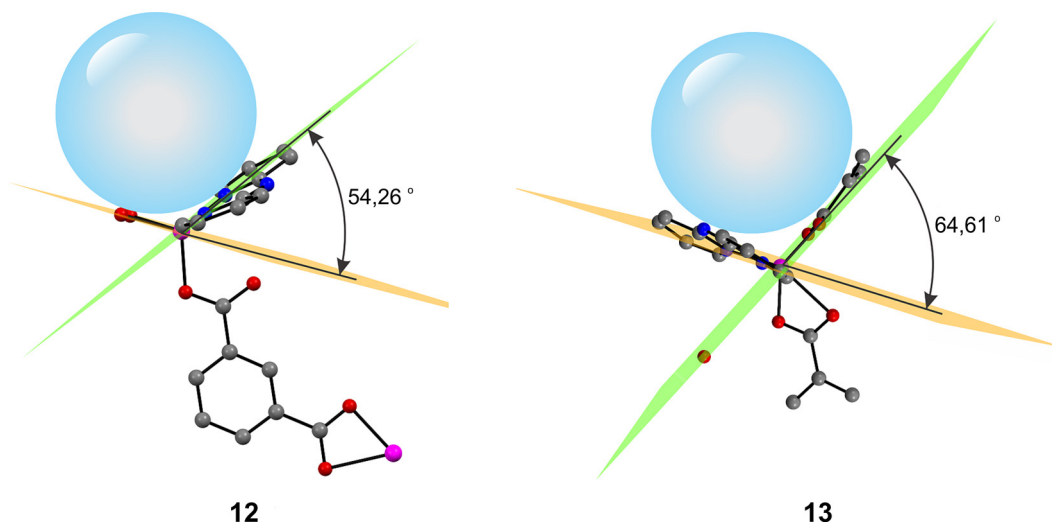
Zbog velike sličnosti struktura **12** i **13**, pomenuti faktori nisu mogli da objasne bolju aktivnost **12** u odnosu na **13**, pa je dodatni faktor koji se odnosio na sterne smetnje uzet u razmatranje. Ksi (Xie) i koautori [300] tvrde da određeni

geometrijski oblik može olakšati kontakt sa mikroorganizmima i brzo inhibirati njihov rast, zbog nepostojanja sternih smetnji od strane liganada. Bolja antibakterijska aktivnost **12** povezana je sa manjom deformacijom kvadratne piramide u odnosu na **13**, što je potvrđeno i vrednostima parametra τ_s koje iznose 0,26 i 0,33 za **12** i **13**, redom [302]. To dalje znači da su sterne smetnje od strane liganada manje sa jedne strane atoma Zn kod **12**. Pored toga, upoređeni su uglovi između dve ravni (sačinjene od O1/Zn/O4 i N1/Zn/N2 kod **12**; i O1/Zn/O2 i N1/Zn/ N2 kod **13**) u koordinacionim poliedrima **12** i **13** (slika 82). Može se videti da je spomenuti ugao manji u **12**, ukazujući na to da je Zn atom u ovom kompleksu dostupniji za interakciju sa mikroorganizmima. Prema literaturi [303] i u skladu sa boljom aktivnošću protiv G-bakterija, kompleks **12** može imati i mogući antitumorni efekat, ali se sa ovom pretpostavkom mora biti oprezan, sve dok se ovaj efekat ne ispita u budućim istraživanjima.

Tabela 29. Rezultati ispitivanja antimikrobne aktivnosti kompleksa 11–14.

Uzorak	Broj kolonija i R (%)								
	Gram-pozitivne bakterije, G ⁺				Gram-negativne bakterije, G ⁻				Gljivica
	<i>B. subtilis</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>L. monocytogenes</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. enteritidis</i>	<i>C. albicans</i>	
Kontrola	4,20·10 ⁷	1,05·10 ⁸	2,74·10 ⁶	9,10·10 ⁷	1,40·10 ⁸	8,30·10 ⁸	6,02·10 ⁸	4,41·10 ⁶	
11	6,52·10 ⁸ n. a.	3,12·10 ⁸ n. a.	7,00·10 ⁶ n. a.	2,80·10 ⁸ n. a.	1,40·10 ⁸ n. a.	1,69·10 ⁹ n. a.	2,50·10 ⁸ 57,28±1,77	5,00·10 ⁶ n. a.	
12	5,40·10 ⁷ n. a.	3,98·10 ⁸ n. a.	7,00·10 ⁴ 96,30±1,10	1,10·10 ⁸ n. a.	3,32·10 ⁶ 95,75±1,72	2,19·10 ⁸ 71,67±2,22	2,00·10 ⁸ 64,30±2,20	6,50·10 ⁶ n. a.	
13	4,40·10 ⁷ n. a.	3,07·10 ⁸ n. a.	7,00·10 ⁶ n. a.	1,50·10 ⁸ n. a.	2,84·10 ⁸ n. a.	1,08·10 ⁹ n. a.	2,50·10 ⁸ 56,80±2,60	8,00·10 ⁶ n. a.	
14	3,20·10 ⁸ n. a.	6,56·10 ⁸ n. a.	2,00·10 ⁸ n. a.	2,80·10 ⁸ n. a.	1,42·10 ⁸ n. a.	1,53·10 ⁹ n. a.	2,50·10 ⁸ 33,22±1,73	7,00·10 ⁶ n. a.	

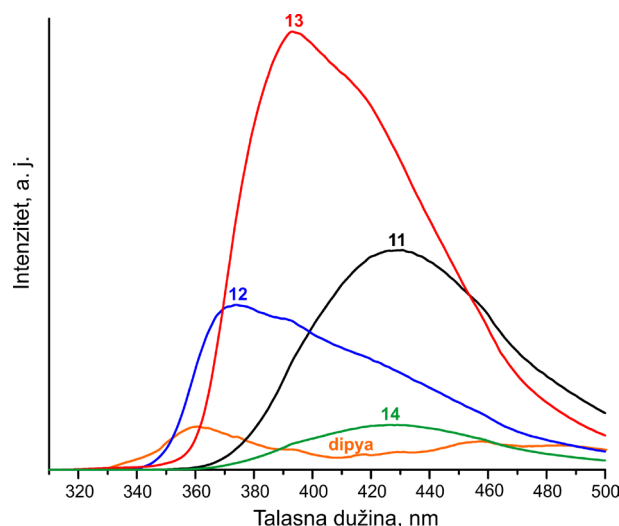
n. a. –nema aktivnosti



Slika 82. Dostupnost (prikazana sferom proizvoljnog poluprečnika) atoma metala u 12 i 13 za interakciju sa mikroorganizmima.

4.6.6. Fotoluminescentna svojstva kompleksa **11–14**

Koordinacioni polimeri, naročito oni čiji su graditelji kompleksa joni prelaznih metala elektronske konfiguracije d^{10} , ispitivani su zbog svojih luminescentnih karakteristika i moguće primene kao optički aktivnih materijala, poput svetlećih dioda [304, 305]. Zbog toga su ispitana fotoluminescentna svojstva kompleksa **11–14**, kao i molekula dipya u čvrstom stanju na sobnoj temperaturi (slika 83). Emisioni spektar slobodnog molekula dipya pokazuje maksimum na 370 nm pri ekscitaciji na 280 nm, usled $\pi-\pi^*$ prelaza [306, 307]. Kako je prikazano na slici 83, emisioni spektri kompleksa **11–14** sastoje se od širokih traka u UV-Vis oblasti talasnih dužina od 310 do 500 nm. Intenzivni luminescentni maksimumi (λ_{\max}) uočeni su na 431 za **11**, 374 za **12**, 393 za **13** i 426 nm za **14**. Takođe, u emisionim spektrima kompleksa **11–14** javlja se i rame na 458, 391, 417 i 458 nm, redom. U odnosu na vrednost λ_{\max} molekula dipya maksimumi luminescencije kompleksa **11–14** pomereni su ka crvenoj oblasti spektra za 70, 13, 32 i 65 nm, redom. Zbog popunjenih d orbitala, oksidacija ili redukcija Zn^{2+} -jona nije moguća, i pojava metal–ligand ili ligand–metal prelaza u kompleksima **11–14** je manje verovatna, pa se njihova emisija može pripisati intraligandnom $\pi-\pi^*$ prelazu [306–308]. Kompleks **13** pokazuje najintenzivniju emisiju u odnosu na ostale komplekse na sobnoj temperaturi. Kako su sa sigurnošću utvrđene strukture kompleksa **12** i **13**, bilo je moguće uporediti fotoluminescentna svojstva ova dva kompleksa sa strukturnog aspekta. Tako se bolja emisiona sposobnost **13** u odnosu na **12** može objasniti većom čvrstinom kristalnog pakovanja zbog postojanja većeg broja nekovalentnih interakcija u strukturi u čvrstom stanju [305, 309–311]. Pošto se maksimumi emisije kompleksa **11–14** nalaze u ljubičastoj oblasti spektra, ovi materijali mogu se upotrebiti za izradu dioda [312].



Slika 83. Emisioni spektri **11–14** i dipya.

4.7. Bimetalna kompleksna jedinjenja

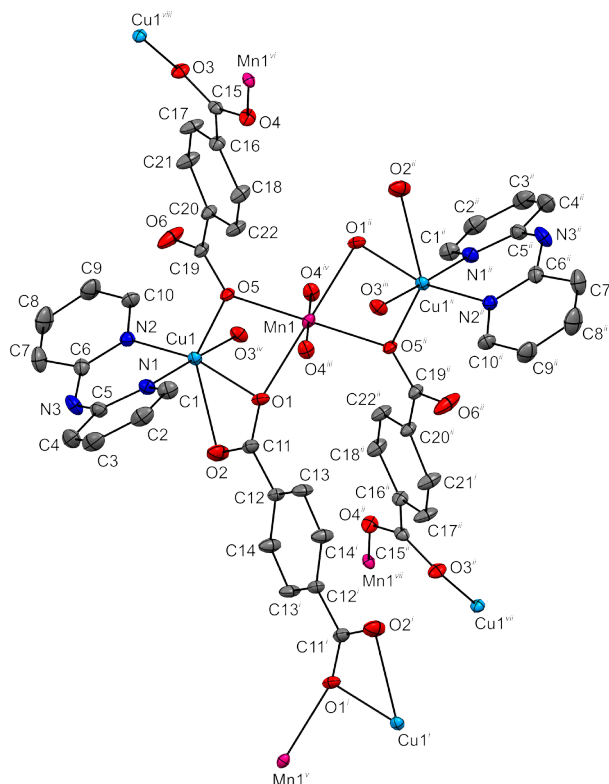
4.7.1 Kristalna struktura kompleksa $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_3]_n, 15$

Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da kompleks **15** kristališe u rombičnoj prostornoj grupi *Pbca* [115]. Kompleksno jedinjenje sastoji se od dva atoma Cu(II), jednog atoma Mn(II) u centru simetrije, dva dipya-liganda i tri tpht²⁻-jona (slika 84). Atom Mn1 nalazi se u neznatno deformisanom oktaedarskom okruženju koje čini šest O-atoma [O1, O5, O1ⁱⁱ, O4ⁱⁱⁱ, O4^{iv}, O5ⁱⁱ, simetrijski ekvivalentni položaji prikazani su na slici 84] iz različitih tpht-liganada (tabela 30, slika 84). Dužine Mn1–O veza su u opsegu 2,1094(13)–2,3309(14) Å i slične su vrednostima nađenim kod ranije objavljenih Mn(II)–tpht kompleksa [258, 313]. Koordinacioni broj atoma Cu1 je takođe šest, ali se geometrija može opisati kao veoma deformisan 4+2 oktaedar. Dva O-atoma (O1 and O3^{iv}, simetrijski ekvivalentni položaj prikazan je na slici 84) iz dva tpht-jona i dva N-atoma (N1 and N2) iz dipya nalaze se u ekvatorijalnoj ravni, dok su u apikalnim položajima atomi O2 i O5 iz dva tpht-liganda (tabela 30, slika 85). Rastojanja između Cu1 i apikalnih atoma [2,4747(17) Å za Cu1–O2 i 2,2810(13) Å

za Cu1–O5] su duža od onih u Cu1-ekvatorijalnoj ravni zbog Jan-Telerovog (Jahn-Teller) efekta. Među TM-kompleksima, Jan-Telerovo izduženje oktaedra najčešće se ispoljava kod koordinacionih jedinjenja bakra(II) i njegovo postojanje može uticati na fizička svojstva kompleksa, kao što je, na primer, magnetizam [314]. Osim toga, velikoj deformaciji oktaedra oko atoma Cu1 dodatno doprinosi mali O1–Cu1–O2 ugao [57,01(5)°], kao posledica postojanja helatne C11/O1/O2 grupe. Atom Cu1 odstupa od planarnosti ekvatorijalne ravni za 0,0234(3) Å, dok je atom Mn1 koplanaran sa ostalim atomima. Analiza valence veze [315, 316] dala je zadovoljavajuće vrednosti valence 2,09 i 2,08 za atome Cu1 i Mn1, redom.

Poliedar Mn1 je povezan sa dva poliedra Cu1 zajedničkim ivicama preko atoma O1 i O5, formirajući četvoročlani Cu1O1O5Mn1 prsten u kojem Mn1...Cu1 rastojanje iznosi 3,2504(7) Å. Unutar prstena Cu1–O1 i Mn1–O5 veze su kraće nego druge dve veze (tabela 30), dok su Cu1–O1–Mn1 i Cu1–O5–Mn1 uglovi skoro jednaki sa vrednostima 94,80(6) i 95,44(5)°, redom. Ugao između ravni O1O2O5N2 koja pripada Cu1-oktaedru i ekvatorijalne ravni Mn1-oktaedra iznosi 35,30(3)° i ova dva oktaedra se naginju jedan ka drugom (slika 85). Sličan triplet Cu(II)-oktaedara povezanih zajedničkim ivicama nađen je u kompleksu **10** (poglavlje 4.5.2.).

Kristalna struktura kompleksa **15** sadrži dva kristalografski različita tpht-jona, svaki sa multidentatnim mostovnim načinom koordinacije. Centrosimetrični tpht-jon povezuje dva atoma Cu1 kao bis-helatni, mostovni ligand preko C11/O1/O2 grupa. Pored toga, isti tpht-jon povezuje dva atoma Mn1 kao bis-monomostovni ligand. Drugi tpht-ligand premošćuje jedan atom Cu1 i jedan atom Mn1 preko bidentatne C15/O3/O4 grupe, dok atom O5 iz druge C19/O5/O6 grupe povezuje atome Mn1 i Cu1 na mono-mostovni način i atom O6 ostaje nekoordiniran. Na ovaj način tpht-joni u **15** se ponašaju kao tridentatni i heksadentatni ligandi. Tridentatni način koordinacije COO-grupa nije neuobičajen i pronađen je kod oko 100 TM–tpht kompleksa [65]. Sa druge strane, heksadentatni način koordinacije tpht-liganda koji povezuje četiri metalna centra, kao kombinacija jedne helatne i jedne mono-mostovne COO-grupe do sada nije bio poznat u literaturi. Stoga se kompleks **15** može smatrati jedinstvenim.

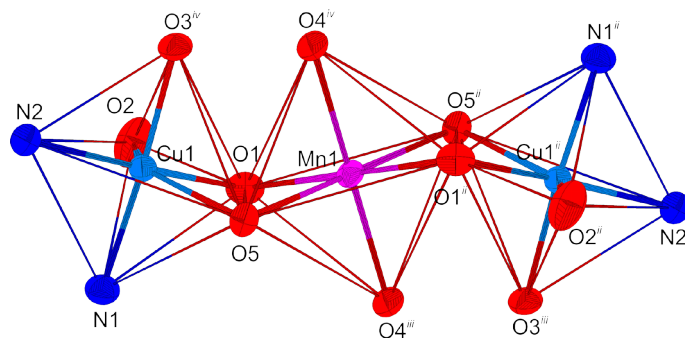


Slika 84. Strukturni fragment kompleksa **15** sa oznakama atoma. H-atomi su izostavljeni zbog jasnoće slike. Elipsoidi su nacrtani sa verovatnoćom 30%. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x + 1, -y, -z + 1$; (ii): $-x, -y, -z + 1$; (iii): $x + 1/2, -y - 1/2, -z + 1$; (iv): $-x - 1/2, y + 1/2, z$; (v): $x + 1, y, z$; (vi): $x - 1/2, -y - 1/2, -z + 1$; (vii): $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; (viii): $-x - 1/2, y - 1/2, z$.

Tabela 30. Odabrane dužine veza i uglovi za kompleks **15**.

Dužine veza, Å		Uglovi, °	
		O1-Mn1-O4 ⁱⁱⁱ	94,33(5)
		O1-Mn1-O5	77,46(5)
		O4 ⁱⁱⁱ -Mn1-O5	87,89(5)
		N1-Cu1-N2	88,87(7)
		N1-Cu1-O1	89,96(6)
O1-Mn1	2,3309(14)	N1-Cu1-O2	88,60(7)
O4 ⁱⁱⁱ -Mn1	2,1408(15)	N1-Cu1-O3 ^{iv}	175,77(6)
O5-Mn1	2,1094(13)	N1-Cu1-O5	89,37(6)
N1-Cu1	2,0120(17)	N2-Cu1-O1	163,77(7)
N2-Cu1	2,0300(18)	N2-Cu1-O2	106,78(6)
O1-Cu1	2,0787(15)	N2-Cu1-O3 ^{iv}	88,89(6)
O2-Cu1	2,4747(17)	N2-Cu1-O5	116,96(6)
O3 ^{iv} -Cu1	1,9582(14)	O1-Cu1-O2	57,01(5)
O5-Cu1	2,2810(13)	O1-Cu1-O3 ^{iv}	91,18(6)
		O1-Cu1-O5	79,20(5)
		O2-Cu1-O3 ^{iv}	88,61(6)
		O2-Cu1-O5	136,15(5)
		O3 ^{iv} -Cu1-O5	94,84(5)

Simetrijski ekvivalentni položaji: (iii): $x+1/2, -y-1/2, -z+1$; (iv): $-x-1/2, y+1/2, z$.

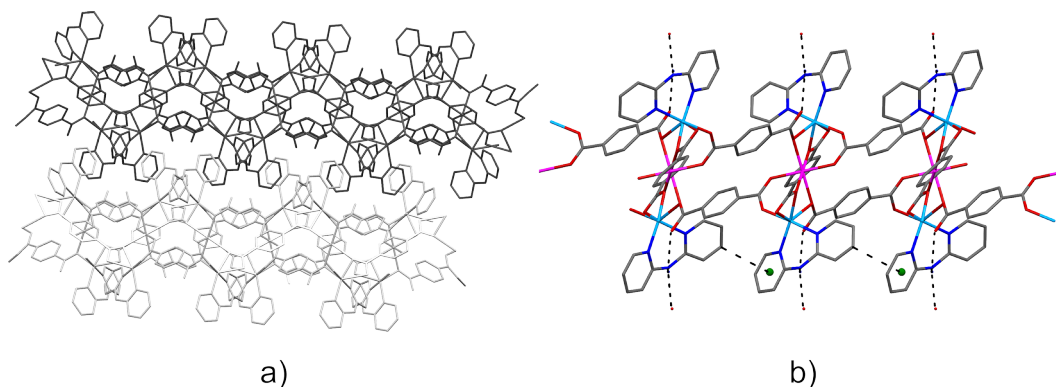


Slika 85. Koordinacioni oktaedri oko atoma Cu(II) i Mn(II) sa zajedničkim O1–O5 ivicama. Simetrijski ekvivalentni položaji: (i): $-x, -y, -z + 1$; (ii): $x + 1/2, -y - 1/2, -z + 1$; (iii): $x + 1/2, -y - 1/2, -z + 1$; (iv): $-x - 1/2, y + 1/2, z$.

Zbog složenog načina koordinacije tpht-jona, formiraju su polimerni slojevi paralelni *ac*-ravni (slika 86a). Kristalno pakovanje se takođe može opisati i kao tripleti Cu1–Mn1–Cu1 poliedara povezani različitim mostovnim tpht-ligandima. U jedinom poznatom strukturno okarakterisanom Mn–Cu–tpht kompleksu, [Cu₄Mn(tpht)(H₂O)], gde je HL₄ 2,3-diokso-5,6:13,14-dibenzo-7,10,12-trimetil-1,4,8,11-tetraazaciklo-tetradeka-7,12-dien, tpht je koordiniran kao bis-helatni ligand povezujući samo dva atoma Mn(II), pri čemu nastaju cik-cak lanci koji se pružaju duž *c*-ose [317]. Ugao između ravni C11/O1/O2 grupe i C12–C14 benzenskog prstena u **15** je 13,3°, dok uglovi između C15/O3/O4 i C19/O5/O6 i odgovarajućeg aromatičnog prstena iznose 19,5 i 11,0°, redom, što znači da tpht-ligandi odstupaju od planarnosti. Metal–metal rastojanja preko mostovnih tpht-liganada su u opsegu od oko 9,7 do oko 11,3 Å i približnih su vrednosti kao rastojanja nađena u sličnim TM–tpht kompleksima [77, 260, 318]. U **15**, dipya je koordiniran kao helatni ligand i vezan je samo za Cu(II) katjon. Diedarski ugao između ravni piridinskih prstenova ima vrednost 24,15(6)°. Tako velika vrednost ovog ugla nije neuobičajena i slične vrednosti odgovarajućeg ugla su i ranije nađene kod TM–dipya–tpht kompleksa [77].

Susedni slojevi kompleksa **15** povezani su N3–H3A⋯O6^{ix} (*ix*: $x+1/2, y, -z+1/2$) intermolekulskim vodoničnim vezama koje gradi atom N3 iz dipya i nekoordinirani karboksilatni atom O6 iz tpht u susednom sloju (tabela 31, slika 86b). Iako je N–H veza kratka i iznosi 0,738(7) Å, ugao vodonične veze je sasvim odgovarajući i jednak 176(3)°. Svaki sloj u **15** sastoji se od hidrofilnih i hidrofobnih delova. Vodonične veze se nalaze u hidrofilnim delovima, dok su u hidrofobnim oblastima

skoncentrisani benzenski prstenovi tpht-liganada i piridinski prstenovi dipya-liganada (slika 87b). Dodatna stabilizacija slojeva postignuta je nekovalentnim „ivicom u lice“ interakcijama preko atoma H3 iz jednog piridinskog prstena i ravnji najbližeg piridinskog prstena na $H3 \cdots Cg$ rastojanju 2,830 Å (slika 86b).



Slika 86. a) Polimerni slojevi kompleksa **15** u *ac*-ravni. Paralelni slojevi su prikazani različitim bojama (tamno i svetlosiva); b) Kristalno pakovanje **15** u *bc*-ravni. Vodonične veze i C-H... π interakcije prikazane su tačkastim i isprekidanim linijama, redom.

Tabela 31. Geometrija vodonične veze za kompleks **15**.

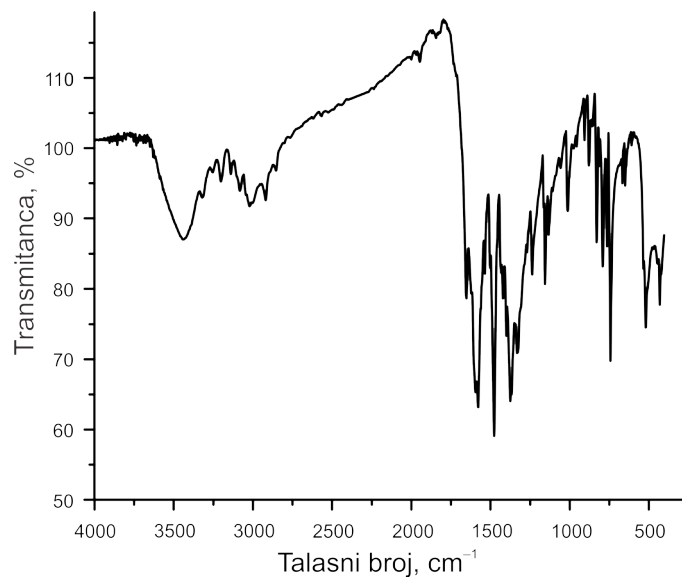
<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
N3-H3A...O6 ^{ix}	0,738(7)	2,781(3)	2,045(7)	176(3)

Simetrijski ekvivalentni položaj: (*ix*): $x+1/2, y, -z+1/2$.

4.7.1.1. Spektroskopska analiza kompleksa 15

Karakteristične valencione vibracije nađene na IC-spektru (ν , cm^{-1} , slika 87) kompleksa **15** su sledeće: 3443 (N-H), 1653 (C=N), 1580 (COO⁻), 1477 (C-C), 1375 (COO⁻), 743 (N-H). Široka traka na 3443 cm^{-1} koja je pripisana N-H vibraciji potvrđuje prisustvo dipya-liganada. Koordinirani tpht-joni uzrokuju pojavu intenzivnih asimetričnih ($\nu_{\text{as}} = 1580 \text{ cm}^{-1}$) i simetričnih ($\nu_{\text{s}} = 1375 \text{ cm}^{-1}$) vibracija usled koordinacije COO⁻-grupa. Na osnovu razlike $\Delta\nu = 205 \text{ cm}^{-1}$ i vrednosti $\Delta\nu$ za nekoordinirani tpht-jon ($\Delta\nu_{\text{i}} = 173 \text{ cm}^{-1}$) iz K₂tpht [289] pretpostavljen je monodentatni ili asimetrični helatni način koordinacije COO⁻-grupa [263, 264], što odgovara opisu kristalne strukture. U oblasti otiska prsta, intenzivan pik na 743 cm^{-1} pripisan je preklopljenim N-H i C-H vibracijama [265]. Pikovi slabog

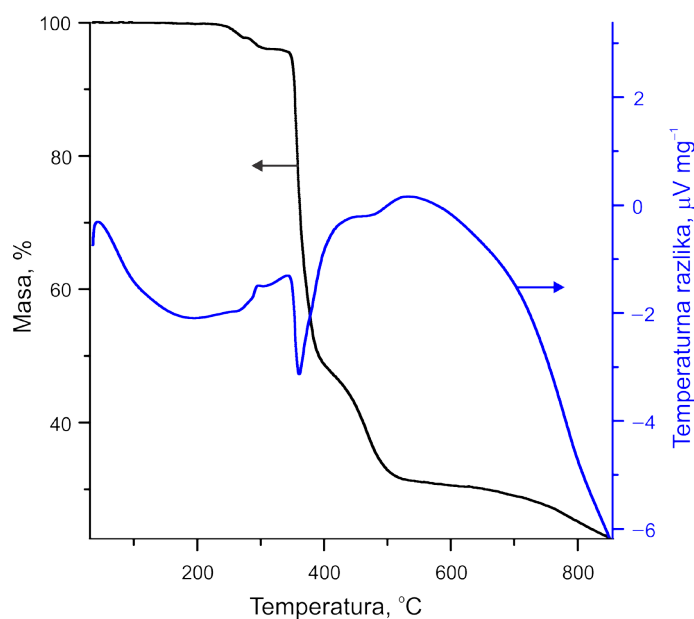
intenziteta usled pojave Mn–O i Cu–O vibracija nađeni oko 430 cm^{-1} potvrdili su koordinaciju tpht-liganada za atome metala [264].



Slika 87. IC-spektar kompleksa **15**.

4.7.1.2. Termička svojstva kompleksa **15**

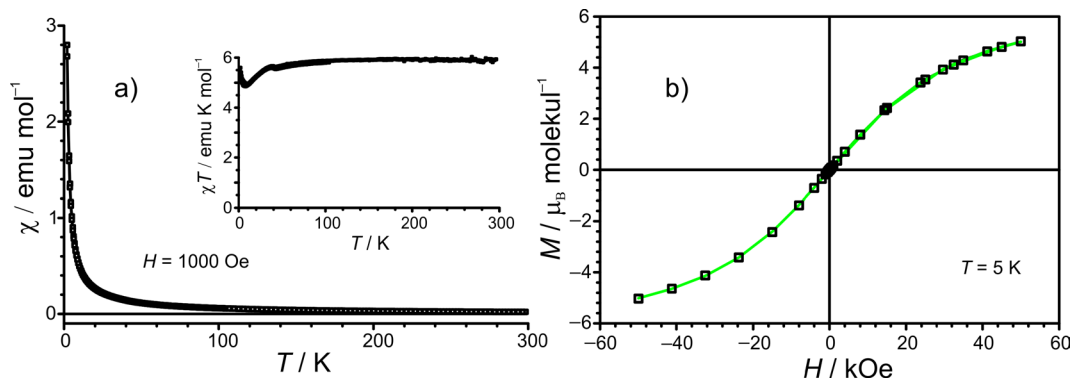
TG- i DTA-krive kompleksa **15** prikazane su na slici 88. Termička dekompozicija počinje na 230 °C gubitkom jednog molekula CO_2 (nađeno 4,27%, izračunato 4,33%). Dalje se do 400 °C uočava gubitak tritpht-jona (nađeni gubitak mase: 51,70%; izračunati gubitak mase: 48,42%). Za tpht-komplekse je karakteristično da se proces dekarboksilacije odigrava u jednom koraku [244], što se razlikuje od termičkog ponašanja kompleksa **15**. Dalja degradacija **15** do 540 °C može se pripisati gubitku jednog dipya-liganda sa nađenom vrednošću gubitka mase 68,55% (izračunato 65,25%), a do temperature 850 °C iz sistema odlazi još jedan dipya-ligand. Masa čvrstog ostatka na 850 °C iznosi 22,73% i odgovara binarnom oksidu $2\text{CuO}\cdot\text{MnO}$ (izračunata vrednost 22,62%). Sličan ostatak pronađen je nakon dekompozicije kompleksa $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{OAc})_6(\text{bipy})_2]$ [319], gde je OAc^- acetat-jon. U atmosferi N_2 svi procesi su endotermni, što je i očekivano.



Slika 88. TG- i DTA-krive kompleksa 15.

4.7.1.3. Magnetna svojstva kompleksa 15

Temperaturna promena molarne magnetne susceptibilnosti **15** prikazana je na slici 89a. Molarna susceptibilnost $\chi(T)$ monotono raste sa opadanjem temperature dok se vrednost proizvoda χT neznatno menja od $6,3 \text{ emu K mol}^{-1}$ na 300 K do minimalne vrednosti $4,9 \text{ emu K mol}^{-1}$ na 7 K ukazujući na paramagnetno ponašanje kompleksa **15**. Utačnjavanje podataka $\chi-T$ za $T > 40 \text{ K}$ u skladu je sa Kiri-Vajsovim zakonom (puna linija na slici 89a) i daje vrednost $C = 6,3 \text{ emu K mol}^{-1}$ i $\theta = -4,7 \text{ K}$. Postoje tri jona koja doprinose ukupnoj vrednosti C : jedan Mn^{2+} - i dva Cu^{2+} -jona. Ako uzmemo u obzir sve jone sa potpuno zanemarenim orbitalnim ugaonim momentom ($S = 5/2$, $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu_{\text{B}}$ za Mn^{2+} , i $S = 1/2$, $\mu_{\text{eff}} = 1,73 \mu_{\text{B}}$ za Cu^{2+}) [218, 276] vrednost C bi iznosila $5,2 \text{ emu K mol}^{-1}$. Pošto na višim temperaturama nisu uočene feromagnetne interakcije, veća eksperimentalna vrednost C pripisana je uticaju orbitalnog ugaonog momenta L .



Slika 89. (a) Temperaturna zavisnost molarne magnetne susceptibilnosti u obliku $\chi-T$ i $\chi T-T$ (umetak) kompleksa **15**. (b) Izotermska magnetizacija $M(H)$ kompleksa **15** na 5 K. Puna linija predstavlja zbir dve Brillouenove funkcije kako je opisano u tekstu.

Izračunata negativna vrednost parametra $\theta = -4,7$ K posledica je S-L superpozicije, a ne antiferomagnetnih interakcija, zbog odsustva karakterističnog maksimuma na krivoj $\chi(T)$ koji bi ukazivao na ovu vrstu magnetnih interakcija između jona. Blagi skok na krivoj $\chi T-T$ ispod 7 K može se pripisati slabim feromagnetnim interakcijama između jona metala u kompleksu.

Kriva izotermske magnetizacije $M(H)$ koja je snimljena na temperaturi 5 K prikazana je na slici 89b. Puna linija na slici 89b prikazuje funkciju koja predstavlja zbir dve Brillouenove funkcije: jedne sa ukupnim spinom $J = 5/2$ za Mn^{2+} jone, i druge sa $J = 1/2$ i dvostrukom amplitudom računatom za dva Cu^{2+} -jona. Odlično slaganje funkcije i eksperimentalnih podataka u skladu je sa nađenim paramagnetnim interakcijama između jona metala u kompleksu **15**.

4.7.2. Mikrokrystalni bimetalni kompleksi

Bimetalna koordinaciona jedinjenja intenzivno se proučavaju poslednjih decenija, kako zbog veoma interesantne građe, tako i zbog moguće primene u skladištenju gasova, katalizi, magnetizmu [320–322]. Sintetisani bimetalni kompleksi u ovoj disertaciji kao graditelji kompleksa sadrže jone metala prvog prelaznog niza i cinka, sa tpht i dipya kao O,O- odnosno N,N-donorskim ligandom. Pretraga CSD baze [27], sa ciljem da se utvrdi broj do sada poznatih struktura

bimetalnih kompleksa, koje sadrže iste graditelje kompleksa kao u ovoj disertaciji i tpht-ligand, pokazala je da je njihov broj manji od 10, i to:

a. jedna struktura iz sistema Mn–Zn–tpht: $[\text{Zn}_2(\text{DMF})(\text{lac})(\text{tpht})][\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$, H_2lac = S-laktonska kiselina, C_5H_5 = ciklopentadienil [323],

b. dve strukture iz sistema Co–Zn–tpht: $[\text{ZnCo}(\text{OH})(\text{pheno})(\text{tpht})_{1,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, pheno = fenantren-9,10-dion [324] i $[(\text{Co}_{0,35}\text{Zn}_{0,65})(\text{bpp})(\text{tpht})]$, bpp = 1,3-bis(4-piridil)propan [325],

c. dve strukture iz sistema Cu–Zn–tpht: $[\text{Zn}_3(\text{tpht})_3][\text{Cu}(\text{pyen})] \cdot 5\text{DMF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2pyen = 5-metil-4-okso-1,4-dihidro-piridin-3-karbaldehid [326] i $[\text{ZnCu}(\text{dabco})(\text{tpht})_2]$, dabco = 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan [327],

d. tri strukture iz sistema Co–Cu–tpht: $[\text{Co}(\text{CuL}_5)(\text{tpht})]$, H_2L_5 = 2,3-dioks-5,6,14,15-dibenzo-1,4,8,12-tetraazaciklo-pentadeka-7,13-dien [328], $\{[(\text{CuL}_6)_2\text{Co}(\text{tpht})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}_n$, H_2L_6 = N,N'-bis(saliciliden)-1,3-propandiamin [329] i $\{[(\text{CuL}_{7^{\alpha\text{-Me}}})_2\text{Co}(\text{tpht})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\text{H}_2\text{L}_{7^{\alpha\text{-Me}}}$ = N,N'-bis(α -metilsaliciliden)-1,3-propandiamin [330] i

f. jedna struktura iz sistema Co–Ni–tpht: $[\text{NiCo}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{tpht})_2]_n$ [331].

Bimetalni kompleksi **16–22** dobijeni su iz razblaženih vodeno-etanolskih rastvora u kojima je početni molski odnos dva jona metala, dipya- i tpht-liganda iznosio 1:1:2:2, redom. Za određivanje formula kompleksa i stehiometrijskog odnosa metala, korišćena je ED- i AA-spektroskopija (tabela 32) i elementarna analiza (tabela 33). Sintetisani kompleksi mogu se prikazati opštom formulom $[\text{M}_1\text{M}_2\text{b}(\text{dipya})_c(\text{tpht})_d] \cdot e\text{H}_2\text{O}$, gde je $a = 1$ ili 3; $b = 1$ ili 2, $c = 2-4$, $d = 2-4$, $e = 4, 6-8$. Formule kompleksa i njihove oznake prikazane su u tabeli 32. Kod kompleksa **17**, **20** i **22** obe spektroskopske metode dale su iste rezultate stehiometrijskog odnosa M1 i M2. Stehiometrijski odnosi atoma metala u formulama za **16**, **18** i **21** utvrđeni su na osnovu AAS-analize, dok je za kompleks **19** molski odnos M1 i M2 određen na osnovu EDS-analize. U prethodno navedenim literaturnim primerima bimetalnih kompleksa [323–331], molski odnosi metala slični su kao i kod kompleksa **16–22**, dok molski odnosi između metala i tpht-liganda najčešće iznose 1:1:1, 1:1:2, 2:1:1 ili 1:2:1.

Tabela 32. Rezultati EDS- i AAS-analize i formule kompleksa 16–22.

Kompleks	EDS		AAS		Formula
	M1, at. %	M2, at. %	M1, mg dm ⁻³	M2, mg dm ⁻³	
16	0,97±0,12	2,82±0,36	7,78	19,44	[MnZn ₂ (dipya) ₃ (tpht) ₃]·6H ₂ O
17	2,09±0,17	3,45±0,33	15,17	27,70	[CoZn ₂ (dipya) ₃ (tpht) ₃]·7H ₂ O
18	2,60±0,32	3,27±0,55	11,03	22,10	[NiZn ₂ (dipya) ₃ (tpht) ₃]·8H ₂ O
19	2,58±0,41	0,85±0,39	32,86	13,51	[Cu ₃ Zn(dipya) ₄ (tpht) ₄]·4H ₂ O
20	2,07±0,28	2,15±0,33	17,98	18,96	[CoNi(dipya) ₂ (tpht) ₂]·7H ₂ O
21	1,00±0,19	2,46±0,36	17,21	32,31	[CoCu ₂ (dipya) ₃ (tpht) ₃]·6H ₂ O
22	0,92±0,29	1,95±0,45	15,65	29,63	[NiCu ₂ (dipya) ₃ (tpht) ₃]·8H ₂ O

Tabela 33. Boja, prinos i rezultati elementarne analize kompleksa 16–22.

Kompleks	Boja	Prinos, %	Elementarna analiza, nađeno (izračunato), %		
			C	H	N
16	bež	51,9	49,48 (49,90)	3,62 (3,96)	9,96 (9,70)
17	ružičasta	59,9	48,49 (49,07)	3,66 (4,04)	9,85 (9,54)
18	svetloplava	52,4	49,14 (48,42)	4,01 (4,14)	10,02 (9,41)
19	zeleno	40,7	51,23 (51,80)	3,29 (3,62)	10,48 (10,07)
20	ružičasta	75,3	47,14 (47,29)	4,52 (4,41)	10,02 (9,39)
21	maslinasto zelena	51,3	50,35 (49,89)	3,75 (3,95)	9,86 (9,78)
22	zeleno	51,6	48,74 (48,55)	3,75 (4,15)	9,82 (9,44)

Kompleksi **16–22** nerastvorni su kako u polarnim, tako i u nepolarnim rastvaračima i ova činjenica ukazuje na to da su verovatno polimerne građe. Sve strukture navedenih primera iz literature [323–331] su polimerne, a njihova dimenzionalnost je u opsegu 1–3D.

Jedinjenja **16–22** dobijena su kao kristalohidrati sa brojem molekula vode od 4 do 8. Prinosi proizvoda nalaze se u opsegu od 41 do 75% (tabela 33), tako da se primenjene metode sinteze mogu oceniti kao uspešne. Kompleksi prelaznih metala poznati su po svojim intenzivnim bojama, koje su posledica d-d prelaza u koordinacionoj sferi graditelja kompleksa i u zavisnosti od koordinacionog broja postoje različito obojeni kompleksi [17]. Tako se boja Mn(II)-kompleksa nalazi u opsegu od bež do svetloružičaste (tabela 33) kada je geometrija oko Mn(II)-jona oktaedarska, dok je za Mn(II)-komplekse sa tetraedarskom građom karakteristična svetložutozelena boja. Boja Co(II)- i Ni(II)-kompleksa sa koordinacionim brojem 6 može biti crvena do ružičasta, odnosno svetloplava do plava. Co(II)- i Ni(II)-kompleksima sa tetraedarskim rasporedom liganada odgovaraju plava i plava do zelena boja, redom. Cu(II)-kompleksna jedinjenja su plava ili zelena, nezavisno od

koordinacionog broja Cu(II)-jona, dok su sva kompleksna jedinjenja Zn(II) najčešće bezbojna. Kod kompleksa **16–19**, u kojima je prisutan Zn(II) može se na osnovu boje kompleksa (nijedan nije bezbojan) utvrditi da je došlo do koordinacije drugog katjona metala. Boja kompleksa **16** je bež i pretpostavlja se da je koordinacioni broj Mn(II)-jona 6. Kompleks **17** je ružičast, stoga se geometrija oko jona Co(II) može opisati kao oktaedarska. Na osnovu svetloplave boja kompleksa **18**, kao i velike sličnosti Ni(II)- i Co(II)-jona može se pretpostaviti da koordinacioni broj Ni(II)-jona u **18** iznosi 6. Boja kompleksa **19** je zelena, pa se poliedru oko Cu(II)-jona može pripisati najčešće deformisana 4+2 oktaedarska geometrija. Boje kompleksa **20–22** predstavljaju mešavinu boja koje potiču od oba katjona metala u kompleksima i kako bi se pretpostavio koordinacioni broj svakog katjona metala u **20–22**, njihove boje upoređene su sa bojama poznatih Co(II)-, Ni(II)- i Cu(II)-kompleksa sa dipya- i tpht-ligandima: boja izostrukturalnih kompleksa $[\text{Co}(\text{dipya})(\text{tpht})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Ni}(\text{dipya})(\text{tpht})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ je crvena odnosno plava, a koordinacioni broj Co(II)- i Ni(II)-jona iznosi 6 [78], dok je kompleks $[\text{Cu}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zelen sa deformisanim 4+2 oktaedarskim okruženjem Cu(II)-jona [105]. U skladu sa navedenim, ružičasta boja kompleksa **20** potiče od prisustva i Co(II)- i Ni(II)-jona i koordinacioni broj svakog katjona je 6. Maslinasto zelenu boju kompleksa **21** daju i Co(II)- i Cu(II)-jon, sa oktaedarskom odnosno 4+2 koordinacijom, a zelena boja kompleksa **22** pokazuje da je koordinacioni broj oba prisutna katjona jednak 6.

Magnetna svojstva ispitana su kod kompleksa **16–22** i podaci su prikazani u tabeli 34. Prema formulama **16–19** (tabela 32) može se zaključiti da magnetni momenat u ovim jedinjenjima potiče samo od jednog atoma metala u kompleksu jer je atom Zn(II) dijamagnetičan, dok kod kompleksa **20–22** oba atoma metala utiču na magnetno ponašanje kompleksa. Uobičajene vrednosti magnetnih momenata na sobnoj temperaturi za visoko-spinske Mn(II)-, Co(II)-, Ni(II)- i Cu(II)-komplekse nalaze se u opsegu 5,65–6,10; 4,30–5,20; 2,80–3,50 i 1,70–2,20 μ_B , redom [276, 332]. Kod kompleksa **16–19** eksperimentalne vrednosti magnetnih momenata nalaze se u navedenim opsezima za paramagnetične atome, pa je utvrđeno da su ovi kompleksi visoko-spinski. Za komplekse **20–22**, gde magnetizmu doprinose oba jona metala izračunata je vrednost proizvoda

eksperimentalno određene molarne magnetne susceptibilnosti (χ_M^{corr}) i temperature ($\chi_M^{\text{corr}} \cdot T$, tabela 34). Poznato je da se u slučaju prisustva dva paramagnetična jona metala u istom jedinjenju mogu jedino sabirati vrednosti magnetne susceptibilnosti pojedinačnih jona (a ne vrednosti magnetnih momenata) jer predstavljaju aditivne veličine [276, 332]. Dalje su za komplekse **20–22** izračunate teorijske vrednosti proizvoda $\chi_M \cdot T$ pomoću izraza:

$$(\chi_M \cdot T)_{\text{teor}} = x \cdot \left(\frac{\mu_{\text{eff}, M_1}^2}{8} \right) + y \cdot \left(\frac{\mu_{\text{eff}, M_2}^2}{8} \right) \quad (4)$$

gde su μ_{eff} teorijske vrednosti efektivnog magnetnog momenta jona metala bez orbitalnog doprinosa [276, 332], $x = 1$ (**20–22**) i $y = 1$ (za **20**) ili 2 (za **21** i **22**), s obzirom na odnos M1:M2 u kompleksima. Manja teorijska vrednost proizvoda $\chi_M \cdot T$ od eksperimentalno određene vrednosti (tabela 34) upućuje na to da se uticaj orbitalnog momenta ne može zanemariti. Vrednosti proizvoda $\chi_M \cdot T$ (jednačina 4) izračunate su za pojedinačne jone Co^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+} kod kompleksa **20–22** (1,88, 1,00 i 0,375 emu K mol⁻¹), a zatim su upoređene sa teorijskim vrednostima $(\chi_M \cdot T)_{\text{teor}}$ (tabela 34). Utvrđeno je da oba jona metala kod kompleksa **20–22** doprinose magnetizmu, pošto su ove vrednosti znatno manje od vrednosti $(\chi_M \cdot T)_{\text{teor}}$ za svaki od kompleksa.

Tabela 34. Podaci analize magnetnog ponašanja kompleksa **16–22**.

Kompleks	μ, μ_B	$(\chi_M \cdot T)_{\text{teor}}, \text{emu K mol}^{-1}$	$\chi_M^{\text{corr}} \cdot T, \text{emu K mol}^{-1}$
16	5,75	-	-
17	5,08	-	-
18	3,22	-	-
19	1,91	-	-
20	-	2,88	2,93
21	-	2,63	3,11
22	-	1,75	2,32

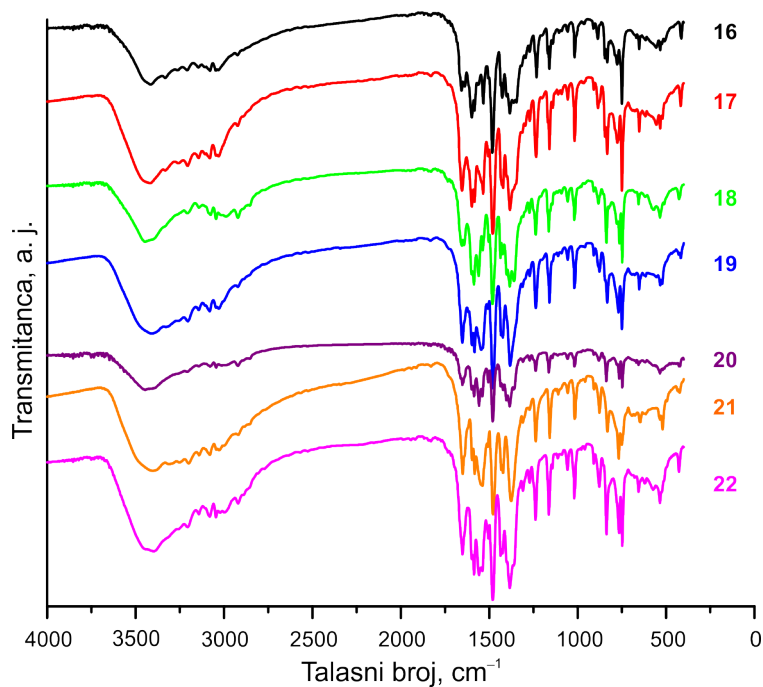
4.7.2.1. IC-spektroskopija kompleksa **16–22**

Na IC-spektrima kompleksa **16–22** (slika 90) uočljiva je široka traka koja potiče od preklopljenih O–H i N–H vibracija u opsegu od 3407 do 3447 cm⁻¹, što

potvrđuje prisustvo molekula H₂O i dipya-liganda u svim kompleksima. Koordinacija tpht-liganada dokazana je postojanjem intenzivnih ν_{as} (1583–1587 cm⁻¹) i ν_s (1375–1385 cm⁻¹) vibracija. Poređenjem $\Delta\nu$ sa $\Delta\nu_i$ za K₂tpht (170 cm⁻¹) [292] (tabela 35) može se zaključiti da su COO--grupe kod svih kompleksa koordinirane na monodentatni ili asimetričan helatni način [261, 262]. Karakteristične vibracije aromatičnog prstena, $\nu(C=C)$ i $\nu(C=N)$, u oblastima 1479–1483 i 1651–1659 cm⁻¹, redom, potvrđuju koordinaciju dipya-liganda. Jaki pikovi u oblasti „otiska prsta” na 748–777 cm⁻¹ odgovaraju N–H i C–H vibracijama. Koordinacija COO--grupa za atom metala u svim kompleksima dodatno je potvrđena vibracijama u opsegu od 413 do 426 cm⁻¹ [264].

Tabela 35. Položaji asimetričnih (ν_{as}) i simetričnih (ν_s) COO--vibracija u IC-spektrima kompleksa **16–22** i njihovo razdvajanje ($\Delta\nu$).

Kompleks	$\nu_{as}(COO)$, cm ⁻¹	$\nu_s(COO)$, cm ⁻¹	$\Delta\nu$, cm ⁻¹
16	1583	1385	198
17	1583	1383	200
18	1583	1383	200
19	1587	1385	202
20	1583	1375	208
21	1587	1385	202
22	1587	1385	202



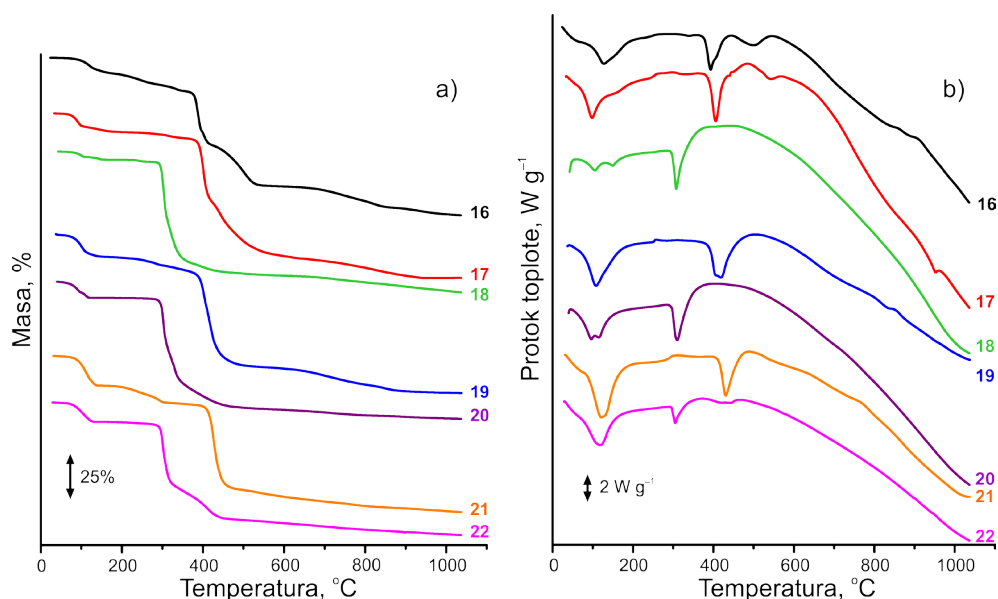
Slika 90. IC-spektri kompleksa **16–22**.

Na osnovu boje, rastvorljivosti i rezultata IC-spektroskopije i magnetnih merenja može se zaključiti sledeće: *a.* kompleksi **16–22** su polimerni, zbog nerastvorljivosti kako u polarnim, tako i u nepolarnim rastvaračima, *b.* tpht-joni su koordinirani monodentatno ili asimetrično helatno, *c.* kompleksi **16–19** su visoko-spinski i *d.* koordinacioni broj Mn(II)-, Co(II)- i Ni(II)-jona u kompleksima iznosi 6, dok Cu(II)-jon ima 4+2 okruženje.

4.7.2.2. Termička svojstva kompleksa 16–22

Rezultati TG- i DSC-analize kompleksa **16–22** u inertnoj atmosferi predstavljeni su na slici 91 i u tabeli 36. Termička dekompozicija kompleksa **18–20** odvija se u četiri koraka, dok se kod ostalih kompleksa odvija u tri koraka i svi procesi su endotermni (slika 91b).

Prvi korak razgradnje svakog od kompleksa jeste dehidratacija, koja je kod kompleksa **16–18, 20 i 22** jednostepeni proces, dok se kod **19 i 21** odigrava u dva koraka. Na osnovu gubitka mase (tabela 36) može se pretpostaviti da u toku dehidratacije kompleks **19** do 115 °C gubi tri molekula H₂O, a u narednom koraku do 157 °C još jedan molekul H₂O za koji se pretpostavlja da je koordiniran za neki od jona metala u kompleksu, pa se formula **19** može tačnije prikazati u obliku [Cu₃Zn(dipya)₄(tpht)₄(H₂O)]·3H₂O. Prvi korak dehidratacije kompleksa **21** do 108 °C može se pripisati gubitku četiri molekula H₂O, a do završne temperature dehidratacije (124 °C) odlaze još dva molekula H₂O i svi molekuli H₂O su nekoordinirani. Nije neuobičajeno da se kod sličnih kompleksa [244, 364] gubitak nekoordiniranih molekula H₂O odigrava na temperaturama višim od 100 °C. Za procese dehidratacije izračunate su vrednosti $\Delta_{\text{deh}}H_m$ i prikazane u tabeli 36. Nije retko da se gubitak vode iz kompleksa pri zagrevanju odigrava u više od jednog koraka kao u slučaju **19 i 21**, i slično je nađeno kod nekih TM–BDC jedinjenja [244]. Najnižu vrednost $\Delta_{\text{deh}}H_m$ ima kompleks **19**, koji ima i najmanji broj molekula H₂O. Približne vrednosti $\Delta_{\text{deh}}H_m$ za **16 i 21** (301,0 i 308,6 kJ mol⁻¹) odgovaraju istom broju molekula H₂O u formulama ovih kompleksa, a slična situacija je i kod kompleksa **17 i 20**, koji imaju po sedam molekula H₂O (tabela 36).



Slika 91. TG- (a) i DSC-krive (b) kompleksa **16–22** u inertoj atmosferi do 1100 °C pri brzini zagrevanja od 20 °C min⁻¹ (egzotermni pik prikazan na gore).

Kompleksi **18** i **22** imaju po osam molekula vode, ali je vrednost $\Delta_{\text{deh}}H_m$ za kompleks **18** veća (tabela 36), što se verovatno može pripisati jačim vodoničnim vezama koje grade molekuli H₂O međusobno, kao i sa ligandima u kompleksu. Dalja degradacija svakog od kompleksa prati sličan obrazac (tabela 36): nakon dehidratacije, u narednim koracima iz anhidrovanih jedinjenja odlaze CO (**16–20**) ili CO₂ (**21** i **22**), dipya i ostaci tpht-liganda. Izračunate vrednosti gubitaka mase za svaki od stupnjeva termičkog razlaganja su u dobroj saglasnosti sa vrednostima očitanim sa TG-krivih (tabela 36). Slično termičko ponašanje u inertoj atmosferi uočeno je i kod drugih TM–dipya–tpht kompleksa [78, 244]. Ni kod jednog kompleksa **16–22** do završne temperature termičke dekompozicije ne dolazi do očekivanog formiranja smeše odgovarajućih oksida ili karbonata. Poređenjem početnih temperatura dekompozicije ($T_{\text{dec},i}$, tabela 36), može se zaključiti da stabilnost anhidrovanih kompleksa **16–22** opada u sledećem nizu: **21 > 19 > 17 > 16 > 22 > 20 > 18**.

Tabela 36. Rezultati TG- i DSC-analize kompleksa 16–22.

Kompleks	H ₂ O, nađeno (izračunato), %	T _{deh, i} , °C	T _{deh, max} , °C	T _{dec, i} , °C	Δ _{deh} H _m , kJ mol ⁻¹	Fragmentacija i gubitak mase, nađeno (izračunato), %
16	8,47 (8,32)	96,9	127,6	175,5	301,0	do 424,5 °C: 6H ₂ O + 6CO + 2dipya; 47,6 (47,9) do 1100 °C: 6H ₂ O + 6CO + 3dipya + 3C ₆ H ₄ O ₂ ; 85,7 (86,0)
17	10,0 (9,54)	74,6	98,0	178,7	340,4	do 423,7 °C: 7H ₂ O + 6CO + 2dipya; 48,8 (48,2) do 1100 °C: 7H ₂ O + 6CO + 3dipya + 3C ₆ H ₄ O ₂ ; 89,9 (85,6)
18	11,1 (10,8)	75,5	108,1	122,8	619,9	do 344,6 °C: 8H ₂ O + 4CO; 19,2 (19,1) do 522,9 °C: 8H ₂ O + 6CO + 2dipya + 3C ₆ H ₄ O ₂ ; 72,3 (73,1) do 1100 °C: 8H ₂ O + 3tpht + 3dipya; 86,8 (85,9)
19	4,45 (4,32)	83,0 135,3	104,9 149,8	216,4	224,2	do 271,2 °C: 4H ₂ O + CO; 5,64 (6,00) do 447,9 °C: 4H ₂ O + 8CO + 2dipya + 4C ₆ H ₄ O ₂ ; 65,7 (64,2) do 1100 °C: 4H ₂ O + 4tpht + 3dipya; 76,9 (74,4)
20	13,6 (13,8)	89,6	121,0	164,8	364,8	do 316,4 °C: 7H ₂ O + CO; 25,7 (26,0) do 550,4 °C: 7H ₂ O + 4CO + C ₆ H ₄ O ₂ + 2dipya; 75,2 (75,3) do 1100 °C: 7H ₂ O + 4CO + 2C ₆ H ₄ O ₂ + 2dipya; 85,4 (87,1)
21	8,83 (8,33)	87,3 108,3	95,6 116,7	240,1	308,6	do 475,3 °C: 6H ₂ O + 6CO ₂ + 3dipya; 68,3 (68,1) do 1100 °C: 6H ₂ O + 6CO ₂ + 3dipya + C ₆ H ₄ ; 74,9 (74,0)
22	10,6 (10,8)	70,9	135,6	172,3	488,5	do 343,0 °C: 8H ₂ O + 6CO ₂ + 3C ₆ H ₄ ; 47,3 (47,6) do 1100 °C: 8H ₂ O + 6CO ₂ + 3C ₆ H ₄ + 2dipya; 72,4 (73,3)

4.8. Poređenje strukturnih karakteristika monokristalnih kompleksa

U ovom poglavlju dato je poređenje strukturnih karakteristika monokristalnih kompleksa opisanih u ovoj disertaciji. Kako je već navedeno, sintetisano je 13 monokristalnih jedinjenja (pet Mn(II)-kompleksa, po dva Co(II)-, Cu(II)- i Zn(II)-kompleksa, jedan Ni(II)-kompleks i jedan heteronuklearni Cu(II)-Mn(II)-kompleks). U dva slučaja dobijeni su izostrukturalni kompleksi: **6** i **8** u kojima su graditelji kompleksa Co^{2+} - i Ni^{2+} -jon i **7** i **13** sa graditeljima kompleksa Co^{2+} -, odnosno Zn^{2+} -jonom. U deset jedinjenja O,O-donorski ligand je tpht (**3-10**, **13** i **15**), kod dva kompleksa (**2** i **12**) je prisutan ipht-ligand, a samo u jednom slučaju (**1**) ulogu anjonskog liganda ima pht. Kod 11 kompleksa N,N-donorski ligand je dipya, dok je kod dva kompleksa (**5** i **10**) prisutan bipym-ligand.

Pet struktura se mogu opisati kao diskretni kompleksi, i to mononuklearni: **4**, **6** i **8** i binuklearni: **1** i **9**. Kod binuklearnih jedinjenja, BDC-ligandi su koordinirani bis-helatno mostovno (pht u **1**) i bis-monodentatno mostovno (tpht u **9**). U mononuklearnim kompleksima **4**, **6** i **8** tpht nisu koordinirani i predstavljaju jone suprotnog naelektrisanja.

Osam kristalnih struktura su polimerne, od kojih su kod sedam kompleksa (**2**, **3**, **5**, **7**, **10**, **12**, **13**) gradivne jedinice povezane u 1D lance, dok se kristalno pakovanje jedinjenja **15** može opisati kao 2D sloj. U kompleksima **2** i **12**, cik-cak lanci se formiraju preko mostovnih ipht-liganada, čija se koordinacija može opisati kao kombinovana bidentatna i monodentatna mostovna (**2**) i kombinovana helatna i monodentatna mostovna (**12**). Kod ostalih 1D sistema, lanci su formirani preko mostovnih tpht-liganada, pri čemu se samo kod **3** i **5** tpht ponaša kao bis-monodentatni ligand. U izostrukturalnim polimernim kompleksima **7** i **13** postoje dva kristalografski različita tpht-liganda, koji su koordinirani na bis-monodentatni i bis-helatni mostovni način. Samo u **10** jedna COO^- -grupa je nekoordinirana dok je druga vezana bidentatno-mostovno između dva atoma metala. Slojevito pakovanje kompleksa **15** postiže se pomoću dva kristalografski različita tpht-liganda: jednog čija se koordinacija može opisati kao tridentatna i drugog koji je zbog obrazovanja čak šest koordinativnih veza heksadentatni ligand. Sve strukture

grade 3D mrežu preko sistema vodoničnih veza, π - π i C-H $\cdots\pi$ i drugih slabijih nekovalentnih interakcija.

Četiri jedinjenja (**2**, **3**, **12** i **15**) dobijena su kao bezvodne kompleksne soli, dok se kod devet hidratiranih kompleksa broj molekula H₂O nalazi u opsegu od 1 do 8. Jedinjenja **1**, **4** i **5** sadrže samo koordinirane molekule H₂O, dok su u jedinjenjima **7**, **9** i **13** prisutni nekoordinirani molekuli H₂O. U kompleksima **6**, **8** i **10** nalaze se obe vrste molekula H₂O – koordinirani i molekuli H₂O kristalne rešetke. Skoro svi molekuli H₂O učestvuju u formiranju vodoničnih veza kao donori ili akseptori. Izuzetak čine po jedan molekul nekoordinirane vode u kompleksima **6**, **8** i **9** za koje ne postoji odgovarajući akseptor.

Vrednosti uglova između COO⁻-grupa i benzenskog prstena BDC-liganada (tabela 37) kod **7**, **10**, **12** i **13** nalaze se između 1,7 i 9,0°, kod kompleksa **2–6**, **8**, **9** i **15** su između 11 i 28°, dok su odgovarajući uglovi kod **1** mnogo veći. Ovi rezultati potvrdili su činjenicu da velike strukturne razlike među kompleksima, nisu uslovljene samo vrstom O,O-donorskog liganda, već i načinom njegove koordinacije. Osim toga, korišćeni BDC-ligandi mogu biti skoro potpuno planarni (**7**, **10**, **12** i **13**), a postoji primer kompleksa (**1**) gde BDC veoma odstupa od planarnosti.

Tabela 37. Uglovi između ravni COO⁻-grupa i ravni benzenskog prstena u kompleksima **1–10**, **12**, **13** i **15**.

Kompleks	Ugao, °	Kompleks	Ugao, °
1	33,1	8	18,6
	58,0		25,6
2	15,5	9	22,9
	25,7		
3	12,9	10	6,63
	13,6		7,98
4	11,5	12	1,75
	23,4		5,98
5	27,1	13	6,31
			8,52
6	18,6	15	11,0
	26,0		13,3
7	5,96		19,5
	7,44		

U svim kompleksima koji sadrže dipya kao N,N-donorski ligand, on je koordiniran, i to helatno u svim slučajevima. Izuzev kompleksa **4**, u ostalim kompleksima dipya učestvuje u formiranju vodoničnih veza prekoaminskog H-atoma. Kod oba kompleksa (**5** i **10**) koja kao N,N-donorski ligand sadrže bipym, ovaj ligand je koordiniran bis-helatno mostovno.

Postoji još jedna interesantna razlika, koja se tiče ugla C–N–C (gde je atom N iz –NH veze) u koordiniranom dipya-ligandu u kompleksima **1–4**, **6–9**, **12**, **13** i **15**. Prema istraživanjima koja su sproveli Pirka i Pinkerton (Pyrka i Pinkerton) [333] i kasnije Šedel (Schödel) i saradnici [334], ugao C–N–C je utoliko veći ukoliko je dipya molekul planarniji. Poređenje **1–4**, **6–9**, **12**, **13** i **15** sa nekoliko sličnih dipya–BDC kompleksa [74, 75, 77, 78] pokazalo je da vrednost ugla C–N–C ne zavisi ni od vrste i geometrije graditelja kompleksa, ni od načina koordinacije BDC-jona, kristalnog sistema i prostorne grupe, niti od vrednosti ugla N–M–N. S jednim izuzetkom, smanjenje vrednosti ugla C–N–C koordiniranog dipya (tabela 38) je u skladu sa porastom vrednosti ugla između piridinskih prstenova i smanjenjem N–N rastojanja. Tako je ugao između piridinskih prstenova u **4** [1,81(8)°] najmanji, dok je vrednost ugla C–N–C najveća [136,3(2)°]. Najveće odstupanje dipya-liganda od planarnosti je kod kompleksa **3** što je u skladu sa najmanjom vrednošću ugla C–N–C od 126,9(2)° (tabela 38).

Koordinacioni brojevi katjona metala su u opsegu od 5 do 7, pri čemu su najbrojniji kompleksi sa koordinacionim brojem 6 i deformisanom oktaedarskom geometrijom (**3–6**, **8**, **10** i **15**). Geometrije svih kompleksa čiji graditelji sa ligandima formiraju pet koordinativnih veza (**2**, **7**, **9**, **12** i **13**) mogu se opisati kao deformisane kvadratne-piramide. Sedmokoordinirani Mn(II)-jon u kompleksu **1** predstavnik je jedne od neuobičajenijih geometrija za metale d-bloka i obrazuje deformisanu pentagonalnu-bipiramidu.

Sve vrednosti dužina veza i uglova u poliedrima oko atoma graditelja kompleksa nalaze se u očekivanom opsegu vrednosti dužina veza i uglova za odgovarajuće srodne sisteme. Takođe, dužine veza i uglovi formiranih vodoničnih veza kao i rastojanja na kojima se uspostavljaju π - π i C–H $\cdots\pi$ interakcije ne odstupaju od vrednosti uočenih u sličnim kompleksima.

Tabela 38. Poređenje geometrije dipya u **1–4, 6–9, 12, 13, 15** i sličnim kompleksima.

Kompleks	Ugao između piridinskih prstenova, °	$d(N-N)$, Å	$\angle C-N-C$, °	Reference
1	6,16	2,931(3)	134,3(2)	Ovaj rad
2	10,1	2,954(2)	133,4(2)	Ovaj rad
3	37,6	2,807(2)	126,9(2)	Ovaj rad
4	1,81	2,989(2)	136,3(2)	Ovaj rad
6	33,1	2,890(2)	132,1(2)	Ovaj rad
	13,6	2,824(2)	127,9(2)	
7	9,22	2,919(3)	133,8(2)	Ovaj rad
8	33,4	2,860(3)	131,4(2)	Ovaj rad
	15,1	2,811(3)	127,6(2)	
9	29,2	2,782(4)	128,4(3)	Ovaj rad
	16,2	2,857(4)	131,4(3)	
12	9,85	2,934(3)	133,8(2)	Ovaj rad
13	9,00	2,930(3)	134,1(2)	Ovaj rad
15	24,2	2,830(2)	130,1(2)	Ovaj rad
[Ni(dipya)(pht)(H ₂ O) ₃] \cdot 2H ₂ O	18,1	2,885(3)	130,5(3)	[74]
[Cu(dipya)(ipht)] \cdot H ₂ O	7,62	2,870(3)	133,4(2)	[75]
[Co(dipya)(tpht)(H ₂ O) ₂] \cdot 3H ₂ O	16,9	2,925(3)	131,9(2)	[78]
[Ni(dipya)(tpht)(H ₂ O) ₂] \cdot 3H ₂ O	17,6	2,897(3)	131,3(2)	[78]
[Cu(dipya)(tpht)] \cdot H ₂ O	14,5	2,832(3)	131,1(3)	[77]

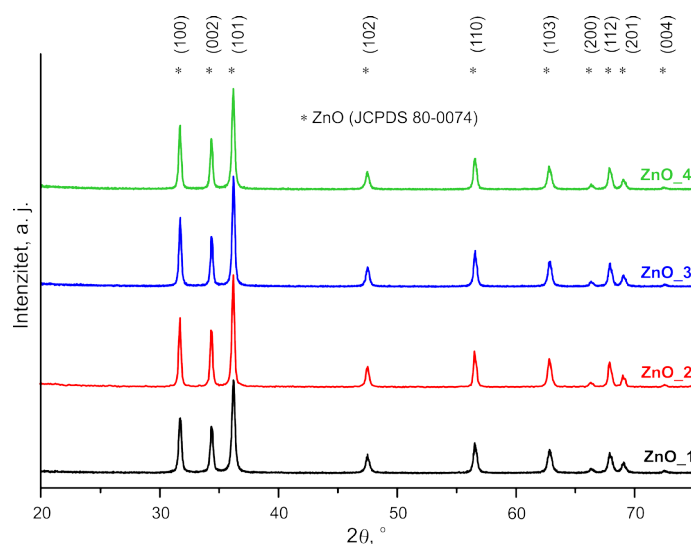
Izrada ove disertacije ukazala je da buduća istraživanja treba usmeriti na: sintezu mešovityh kompleksa prelaznih metala sa novim O,O-donorskim liganadima, kakvi su anjoni 1,3,5-benzentrikarboksilne (trimezične) i 1,2,3,4,5,6-benzenheksakarboksilne (melitne) kiseline, koji bi omogućili dobijanje MOF-materijala velike specifične površine sa potencijalnom primenom u apsorpciji gasova ili fotokatalizi; ispitivanje citotoksičnosti kompleksa **12**, kako bi se utvrdilo da li se ovaj materijal, zbog svoje odlične inhibitorke aktivnosti na G-bakterije može primeniti u terapijama za lečenje tumora; merenje magnetnih interakcija bimetalnih kompleksa na niskim temperaturama; dirigovanu sintezu mešovityh oksidnih materijala ili spinela iz bimetalnih kompleksa kao prekursora i ispitivanje njihovih magnetnih, fotoluminescentnih, fotokatalitičkih i električnih svojstava.

4.9. Kompleksna jedinjenja cinka kao prekursori za dobijanje ZnO

Primena koordinacionih jedinjenja kao prekursora u čvrstom stanju je jednostavan i koristan način za sintezu novih nanostrukturnih materijala. Termička degradacija kompleksa omogućava kontrolu morfologije i veličine kristalita nastalog materijala [335]. Poslednjih godina se sve više koristi metoda kalcinacije kompleksa cinka u atmosferi vazduha za dobijanje ZnO [336, 337]. Jedan od glavnih ciljeva istraživanja u ovoj oblasti jeste da se kalcinacijom različitih kompleksa cinka u kontrolisanim uslovima dobije čist ZnO sa česticama veličine nekoliko desetina nanometara, i to na nižim temperaturama i smanjenjem vremena postupka.

Mikrokristalni kompleksi cinka **11–14** opisani u poglavlju 4.6. upotrebljeni su kao prekursori za dobijanje nanočestičnih ZnO u atmosferi vazduha. Termolizom kompleksa **11**, **12**, **13** i **14** dobijeni su oksidi **ZnO_1**, **ZnO_2**, **ZnO_3** i **ZnO_4**, redom, i njihovi difraktogrami prikazani su na slici 92. Svi pikovi na difraktogramima odgovaraju heksagonalnoj vurticnoj modifikaciji ZnO, koja kristališe u prostornoj grupi *P63mc* (JCPDS 80-0074), sa parametrima jedinične ćelije $a = 3,2535$, $c = 5,2151$ Å. Parametri i zapremina jedinične ćelije dobijenih oksida **ZnO_1–ZnO_4**, kao i prosečna veličina kristalita prikazani su u tabeli 39.

Prosečna veličina kristalita svakog uzorka izračunata je pomoću Šererove (Scherrer) formule [338], na refleksijama (100), (002) i (101). Iz dobijenih rezultata može se videti da su kristaliti sličnih dimenzija, iako su za dobijanje oksida upotrebljeni različiti Zn(II)-kompleksi kao prekursori. Izračunate veličine kristalita su u saglasnosti sa literaturom [365, 366], iako postoje primeri oksida sa nešto većim kristalitima [212, 367]. U ovoj disertaciji je za dobijanje ZnO bio dovoljan termički tretman na temperaturi od 450 °C, što je takođe u skladu sa literaturom, prema kojoj se temperatura direktne termolize Zn-kompleksa kreće u opsegu od 400 do 700 °C [212, 365–367].



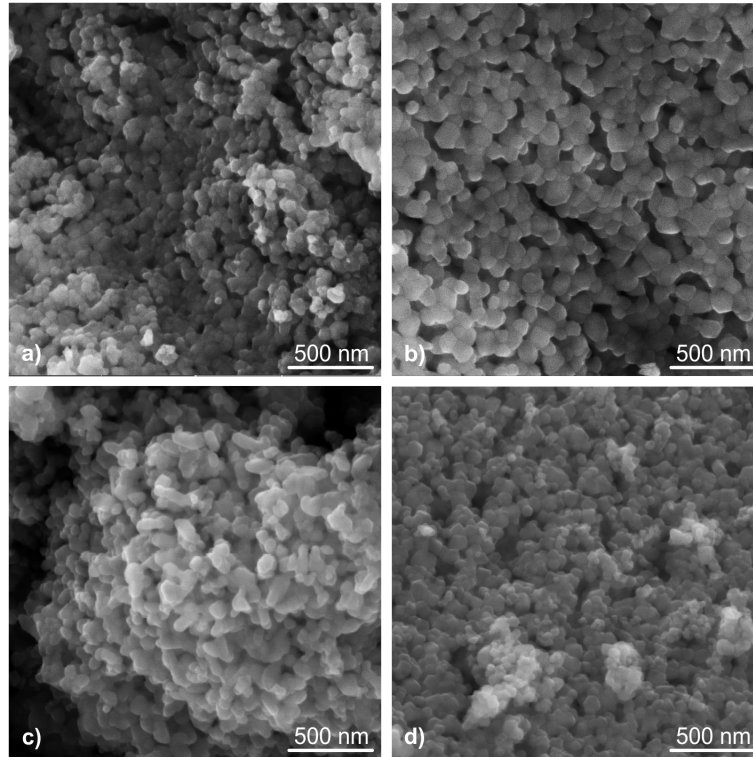
Slika 92. Difraktogrami uzoraka ZnO₁–ZnO₄.

Tabela 39. Parametri i zapremina jedinične ćelije, prosečna veličina kristalita $\langle D \rangle$ i specifična površina (SSA) ZnO₁–ZnO₄.

Uzorak	a , Å	c , Å	V , Å ³	$\langle D \rangle$, nm	SSA, m ² g ⁻¹
ZnO ₁	3,2528(1)	5,2142(2)	47,779(4)	39(1)	7,4
ZnO ₂	3,2539(1)	5,2074(2)	47,749(4)	47(1)	5,8
ZnO ₃	3,2528(1)	5,2142(2)	47,779(4)	44(1)	7,7
ZnO ₄	3,2522(1)	5,2131(2)	47,752(4)	44(1)	7,5

Kompleksi kao prekursori imaju ulogu matrice u dobijanju nanomaterijala. Redosled po kojem ligandi odlaze iz kompleksa **11–14** u toku kalcinacije, kao i uslovi kalcinacije razlog su nastanka deformisanih heksagonalnih morfologija oksida ZnO₁–ZnO₄, redom (SE mikrofografije prikazane na slici 93). Rezultati

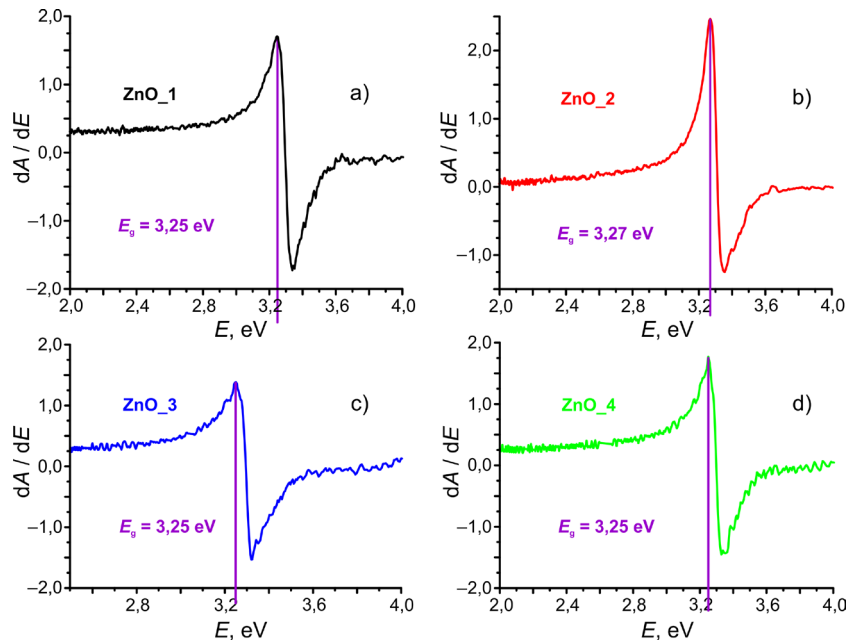
SEM-analize pokazali su da su morfologije dobijenih oksida međusobno veoma slične sa veličinom zrna u opsegu od 58 do 96 nm.



Slika 93. SE mikrografije nanočestičnih oksida **ZnO_1** (a), **ZnO_2** (b), **ZnO_3** (c) i **ZnO_4** (d) dobijenih kalcinacijom kompleksa **11–14** na temperaturi 450 °C.

Širina zabranjene zone (E_g) **ZnO_1–ZnO_4** određena je iz maksimuma prvog izvoda apsorbanice apsorpcionih spektara u zavisnosti od energije fotona [339]. Vrednosti E_g za **ZnO_1**, **ZnO_3** i **ZnO_4** iznose 3,25 eV, dok vrednost E_g za **ZnO_2** iznosi 3,27 eV (slika 94). Dobijene vrednosti E_g u dobroj su saglasnosti sa vrednošću E_g za nanočestični ZnO dobijen različitim metodama sinteze koji je u opsegu od 3,2 do 3,4 eV [214, 215]. Oštar maksimum na krivama prvog izvoda karakterističan je za čestice nanometarskih dimenzija, kao i usku raspodelu veličina čestica u uzorcima. Vrednost E_g komercijalnog ZnO veličine kristalita 20 nm iznosi 3,15 eV [340]. Manja vrednost E_g komercijalnog ZnO naspram vrednosti E_g određenih za **ZnO_1–ZnO_4** posledica je manje veličine kristalita komercijalnog ZnO.

Vrednosti specifične površine određene BET-metodom (tabela 39) manje su od specifične površine komercijalnog ZnO koja iznosi $46,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, što potvrđuje da specifična površina raste sa smanjenjem dimenzija čestica oksida.



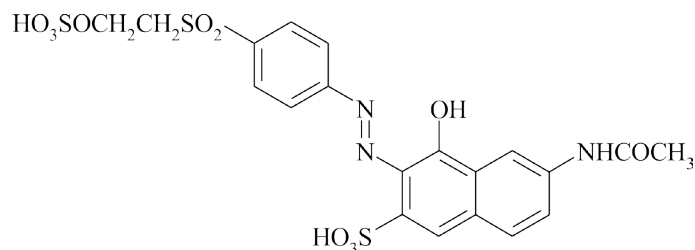
Slika 94. Određivanje širine zabranjene zone za ZnO_1–ZnO_4 [339].

4.9.1. Fotokatalitička svojstva oksida ZnO_1–ZnO_4

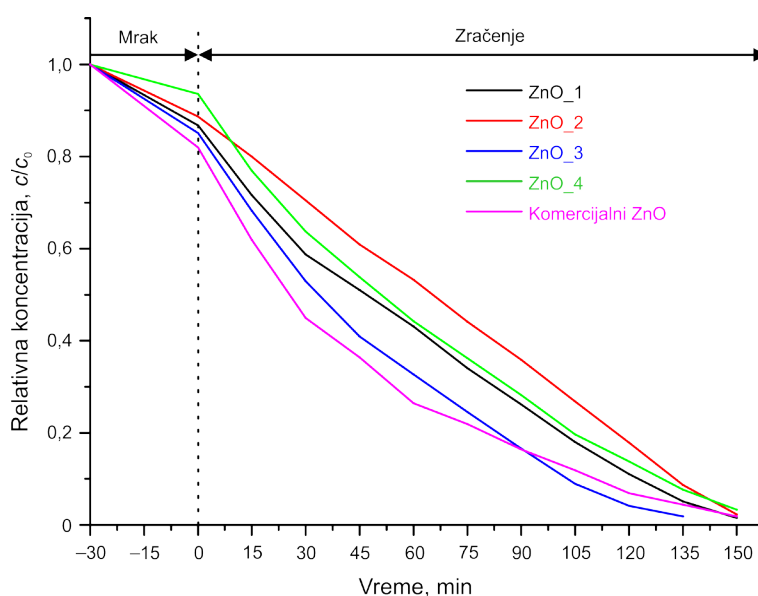
Poznato je da su oksidi metala kao što su TiO_2 i ZnO ekološki prihvatljivi [341–343] zbog čega je fotokatalitička degradacija boje R016 (shema 2) intenzivno proučavana korišćenjem TiO_2 kao katalizatora. Nasuprot tome, postoji samo pet studija [344–347, 363] u kojima je opisana fotokatalitička degradacija boje R016 pomoću nedopiranog ZnO pod različitim uslovima.

Fotokatalitička aktivnost na boju R016 uzoraka ZnO_1–ZnO_4 tokom 150 min (slika 95), upoređena je sa efikasnošću komercijalnog ZnO pri istim uslovima. Tokom adsorpcije i degradacije boje nije uočen isti trend – adsorpciona moć najveća je za komercijalni ZnO, a najmanja za ZnO_4 (slika 95). Tako se za 30 min na površini komercijalnog ZnO u mraku adsorbuje oko 20% boje iz rastvora, dok se na površini ZnO_4 adsorbuje manje od 10% boje. Bolja adsorpciona moć

komercijalnog ZnO objašnjava se visokom specifičnom površinom ($46,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) u poređenju sa skoro sedam puta manjim vrednostima za **ZnO_1–ZnO_4** [348].

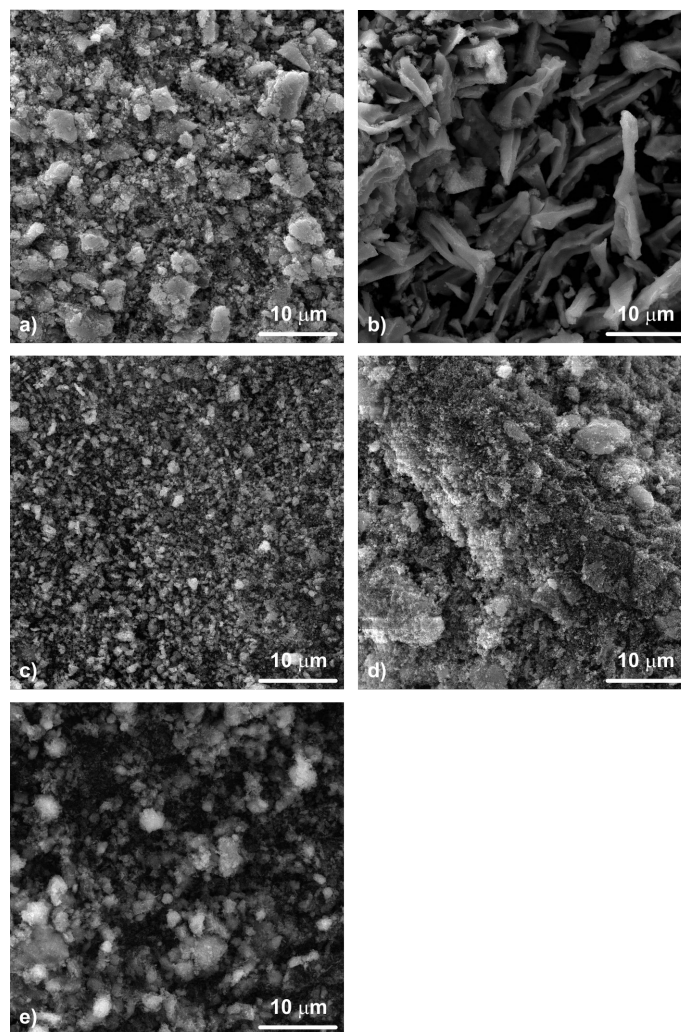


Shema 2. Strukturna formula boje R016.



Slika 95. Brzina fotodegradacije boje R016 u vodenim suspenzijama **ZnO_1–ZnO_4** i komercijalnog ZnO.

Nakon 150 min, najbolju fotokatalitičku aktivnost zajedno sa adsorpcijom pokazuje **ZnO_3** i ona opada u nizu: **ZnO_3** > **ZnO_1** \approx komercijalni ZnO \approx **ZnO_2** \approx **ZnO_4**. Izuzetno veliku fotokatalitičku aktivnost **ZnO_3** ilustruje potpuna razgradnja boje R016 za 135 min. Ovo se može objasniti veličinom aglomerata (slika 96) [368, 369]. Kristaliti **ZnO_3** formiraju aglomerate manje prosečne veličine od oko $1,4 \mu\text{m}$, dok je prosečna veličina aglomerata **ZnO_1**, **ZnO_2**, **ZnO_4** i komercijalnog ZnO oko $3,7$, $9,8$, $4,6$ i $2,8 \mu\text{m}$, redom.



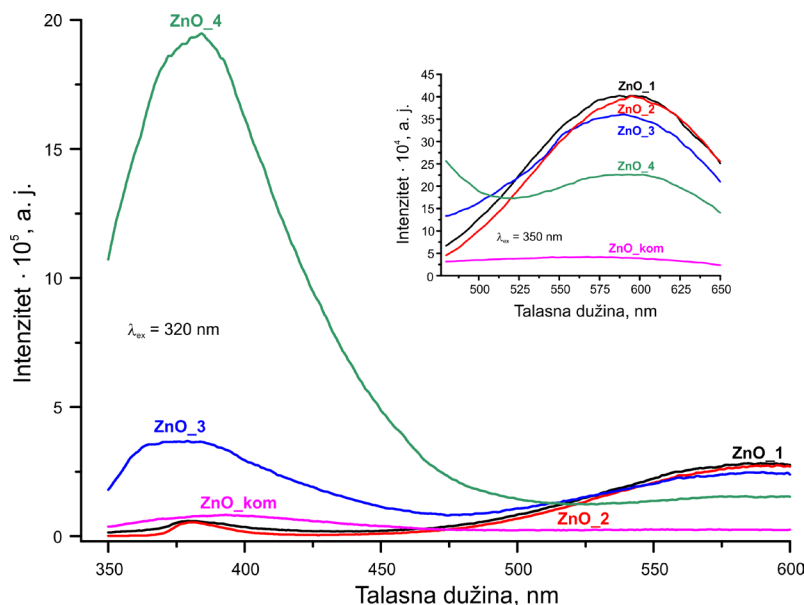
Slika 96. SE mikrografije aglomerata **ZnO_1** (a), **ZnO_2** (b), **ZnO_3** (c), **ZnO_4** (d) i komercijalnog ZnO (e) na uveličanju 5000 puta.

4.9.2. Fotoluminescentna svojstva ZnO₁-ZnO₄

ZnO kao poluprovodni materijal ima značajna fotoluminescentna svojstva koja su osnova za njegovu primenu u optičkim uređajima [351, 352] i medicini [353]. Emisioni spektri **ZnO₁-ZnO₄** i komercijalnog ZnO na sobnoj temperaturi prikazani su na slici 97. Pri ekscitaciji na talasnoj dužini 320 nm na spektrima se uočava jedan emisioni maksimum u UV-oblasti na 379 (**ZnO₁**), 380 (**ZnO₂**), 379 (**ZnO₃**), 384 (**ZnO₄**) i 393 nm (komercijalni ZnO). Vrednosti maksimuma pokazuju dobro slaganje sa vrednostima širine zabranjene zone za svaki od uzoraka, što je karakteristično za većinu poluprovodnih materijala. Najveći

intenzitet luminescencije u UV-oblasti uočen je kod **ZnO_4** (pet puta veći od **ZnO_3**), a intenzitet opada u nizu **ZnO_4** > **ZnO_3** > komercijalni ZnO > **ZnO_1** > **ZnO_2**. Intenzivna emisija **ZnO_4** u UV-oblasti bi se eventualno mogla dovesti u vezu sa postojanjem malog broja defekata u odnosu na ostale ispitivane okside [372].

Za sve okside uočena je i emisija u vidljivoj oblasti pri ekscitaciji na 320 nm. Kako bi se tačno odredili maksimumi emisije u vidljivoj oblasti, oksidima je dodatno izmerena fotoluminescencija pri ekscitaciji na talasnoj dužini 350 nm. Uočeno je da se maksimumi emisije u vidljivoj oblasti nalaze na talasnim dužinama 595, 595, 591, 593 i 566 nm za **ZnO_1–ZnO_4** i komercijalni ZnO, redom. Navedeni maksimumi odgovaraju emisiji u žutoj oblasti vidljivog spektra, a koja se najčešće dovodi u vezu sa defektima u strukturi [354–356]. Najintenzivniju emisiju u žutoj oblasti ispoljavaju **ZnO_1** i **ZnO_2**, dok je fotoluminescencija komercijalnog ZnO u ovoj oblasti zanemarljiva. Bolja fotoluminescentna svojstva **ZnO_1** i **ZnO_2** u vidljivoj oblasti verovatno su posledica većeg broja defekata u poređenju sa ostalim ispitivanim uzorcima [372]. Intenzitet fotoluminescencije **ZnO_4** u vidljivoj oblasti spektra takođe se može smatrati zanemarljivim ako se uporedi sa intenzitetom emisije u UV-oblasti, što ovaj materijal čini dobrim kandidatom za primenu u medicinskim kremama za zaštitu od UV-zračenja.



Slika 97. Emisioni spektri **ZnO_1–ZnO_4** i komercijalnog ZnO u UV- i vidljivoj (umetak) oblasti spektra.

4.9.3. Biološka aktivnost oksida ZnO_1–ZnO_4

Poslednje dve decenije keramički materijali sa antimikrobnim svojstvima privlače sve više pažnje kao efikasna zamena za najčešće korišćene organske antimikrobne preparate [357–359 i reference u radovima]. Uočeno je da keramički materijali poput ZnO, MgO i CaO imaju značajnu antibakterijsku aktivnost [360]. Prednost upotrebe ovih materijala ogleda se u sledećim činjenicama: sadrže mikroelemente koji su od značaja za zdravlje ljudi i ispoljavaju veliku antibakterijsku aktivnost u malim količinama bez prisustva svetlosti.

Antibakterijska aktivnost ZnO značajna je u oblasti pH-vrednosti od 7 do 8 [360], što ga čini pogodnim za upotrebu u prečišćavanju voda. Iako je antibakterijska aktivnost ZnO ispitivana u velikom broju studija, tačan mehanizam toksičnosti prema različitim bakterijskim vrstama nije potpuno jasan. Pretpostavlja se da se mehanizam odigrava u sledećim stupnjevima: direktni kontakt ZnO sa zidom ćelija; oslobađanje Zn^{2+} -jona i nastanak reaktivnih kiseoničnih vrsta kao što su H_2O_2 , OH^- ili O^{2-} -joni, a koje razaraju membranu mikroorganizama [360–362].

Antibakterijska i antifungalna aktivnost oksida **ZnO_1–ZnO_4** i komercijalno dostupnog ZnO ispitana je na *S. aureus* (G⁺-bakterija), *E. coli* (G⁻-bakterija) i gljivicu *C. albicans*. Rezultati analize prikazani su u tabeli 40.

Tabela 40. Rezultati ispitivanja antimikrobne aktivnosti oksida **ZnO_1–ZnO_4** i komercijalnog ZnO.

Uzorak	Broj kolonija i R (%)				
	<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>	
Kontrola	4,38·10 ⁷		8,20·10 ⁶	4,65·10 ⁵	
ZnO_1	-	100	-	100	1,07·10 ⁶ n. a.
ZnO_2	-	100	-	100	1,83·10 ⁶ n. a.
ZnO_3	-	100	-	100	2,37·10 ⁶ n. a.
ZnO_4	-	100	-	100	2,02·10 ⁶ n. a.
Komercijalni ZnO	1,60·10²	99,85±0,07	-	100	7,49·10 ⁵ n. a.

n. a. – nema aktivnosti

ZnO_1–ZnO_4, kao i komercijalni ZnO pokazali su odlično inhibitorско dejstvo na obe testirane bakterije, dok smanjenje rasta ćelija *C. albicans* nije uočeno. Slabija antifungalna aktivnost ZnO nije neuobičajena, naročito ako su formirani aglomerati

relativno velikih dimenzija [370, 371]. Formiranje aglomerata kod ispitivanih oksida najverovatnije se može uzeti kao uzrok nepostojanja inhibicije rasta *C. albicans*. Jamamoto (Yamamoto) i saradnici [360] ispitivali su uticaj veličine čestica na aktivnost oksida i zaključili da inhibitorско dejstvo ZnO raste sa smanjenjem veličine čestica. U ovom istraživanju se izvanredna antibakterijska aktivnost svih oksida **ZnO_1–ZnO_4** objašnjava relativno sličnom veličinom kristalita (39–47 nm, tabela 39). Stoga se na osnovu dobijenih antibakterijskih analiza može zaključiti da se prahovi ZnO dobijeni kalcinacijom ternarnih Zn(II)-kompleksa kao prekursora mogu potencijalno upotrebiti kao antibiotici.

5. ZAKLJUČAK

U doktorskoj disertaciji prikazana je sinteza i karakterizacija 22 ternarna kompleksa Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) sa O,O- i N,N-donorskim ligandima. Kao O,O-donorski ligandi korišćeni su anjoni pht-, ipht-, tpht- i pyr-kiseline, dok su kao N,N-donorski ligandi upotrebljeni dipya i bipym. Reakcijom izmene liganada sintetisano je 13 kompleksa u obliku monokristala, dok je devet jedinjenja dobijeno u mikrokristalnom obliku. Hidrotermalnom metodom dobijeni su monokristali sledećih formula: $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{pht})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$; **1**, $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$; **2**, $[\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})]_n$; **3**, $\text{Mn}(\text{dipya})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{tpht})$; **4**, $[\text{Co}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **6**, $\{[\text{Co}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; **7**, $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; **13** i $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_3]_n$; **15**. Metodom sporog uparavanja matičnog luga sintetisana su sledeća monokristalna jedinjenja: $[\text{Mn}_2(\text{bipym})(\text{tpht})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$; **5**, $[\text{Ni}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; **8**, $[\text{Cu}_2(\text{dipya})_4(\text{tpht})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **9**, $\{[\text{Cu}_3(\text{bipym})(\text{OH})_2(\text{tpht})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$; **10** i $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$; **12**. Taloženjem iz vodenih rastvora dobijeni su sledeći mikrokristalni kompleksi: $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{pht})]_n$; **11**, $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$; **12**, $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; **13**, $[\text{Zn}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})]_n$; **14**, $[\text{MnZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; **16**, $[\text{CoZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; **17**, $[\text{NiZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; **18**, $[\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{dipya})_4(\text{tpht})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **19**, $[\text{CoNi}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; **20**, $[\text{CoCu}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **21** i $[\text{NiCu}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; **22**. Kristalne strukture monokristalnih kompleksa određene su rendgenskom strukturnom analizom pri čemu su *R*-faktori iznosili manje od 5%. Kod većine dobijenih kompleksa ispitana su njihova spektroskopska, termička, magnetna, optička i antimikrobna svojstva. Formule mikrokristalnih jedinjenja utvrđene su na osnovu elementarne analize, EDS-, AAS-spektroskopije i TG/DSC analize, a građa ovih jedinjenja pretpostavljena je pomoću boje i rezultata IC-spektroskopije. Na osnovu rezultata IC-spektroskopije određeni su monodentatni, helatni ili kombinovani način koordinacije BPC-jona i potvrđeno prisustvo molekula vode i N,N-donorskih liganada. Kod kompleksa u obliku monokristala rezultati ove analize bili su u saglasnosti sa načinima koordinacije O,O-donorskih liganada utvrđenim rendgenskom strukturnom analizom. Takođe je utvrđena mogućnost primene

nekim kompleksnih materijala kao prekursora za dobijanje oksida nanometarskih dimenzija.

Devet kompleksa je mononuklearno (**2–4, 6–8, 11–13**), šest kompleksa je binuklearno (**1, 5, 9, 14, 20, 21**) dok su ostali kompleksi polinuklearni (**10, 15–19, 22**). Četiri jedinjenja (**2, 3, 12 i 15**) sintetisana su kao bezvodne kompleksne soli, dok ostali kompleksi sadrže nekoordinirane i koordinirane molekule vode.

Termička svojstva u inertnoj atmosferi ispitana su za komplekse **1–6, 8 i 11–22**. Detaljno su razmatrani procesi dehidratacije i razgradnje anhidrovanih jedinjenja. Izračunate su molarne entalpije dehidratacije, tok defragmentacije i kvalitativna identifikacija ostataka posle termolize kompleksa. Poređena je termička stabilnost anhidrovanih jedinjenja na osnovu početnih temperatura degradacije i zaključeno je da je kompleks **12** najstabilniji, jer njegova razgradnja počinje na temperaturi 361 °C. Termičkom analizom u oksidacionoj atmosferi pokazano je da stabilnost Zn(II)-kompleksa opada u nizu **12 > 14 > 11 > 13**, kao i da se ovi kompleksi mogu upotrebiti kao prekursori za dobijanje nanočestičnih ZnO.

Magnetna svojstva na sobnoj i niskim temperaturama ispitana su i detaljno diskutovana za monokristalne komplekse **6–9 i 15** i mikrokristalne komplekse **16–22**. Kompleksi **6, 8, 9 i 15** su paramagnetični, dok kompleks **7** kod kojeg su Co²⁺-joni premošćeni tpht-ligandima, pokazuje feromagnetna svojstva. Za bimetalne komplekse **16–19** utvrđeno je da su visoko-spinski, dok u kompleksima **20–22** magnetizmu doprinose oba jona metala.

Od 13 monokristalnih kompleksa, dobijeno je pet Mn(II)-, dva Co(II)-, jedan Ni(II)-, dva Cu(II)-, dva Zn(II)-kompleksa, kao i jedan bimetalni kompleks sa Mn(II)- i Cu(II)-jonom. Kompleksi **1 i 10** kristališu u trikliničnoj prostornoj grupi *P1̄*, **15** pripada rombičnom kristalnom sistemu i *Pbca* prostornoj grupi, dok ostali kompleksi kristališu u monokliničnim prostornim grupama: *P2/c*, *P2₁/c*, *P2₁/n*, *C2/c*, i *C2/m*. Geometrija oko jona metala u monokristalnim kompleksima je kvadratno-piramidalna (**2, 7, 9, 12 i 13**), deformisano oktaedarska (**3, 4, 5, 6, 8, 10 i 15**) i pentagonalno-bipiramidalna (**1**). Pet jedinjenja spada u diskretne komplekse (**1, 4, 6, 8 i 9**), dok je osam kompleksa polimerne građe. Utvrđeno je da su svi polimerni materijali izgrađeni od 1D cik-cak lanaca. Jedino je kod kompleksa

15 pakovanje izgrađeno od 2D slojeva. 3D umreženo pakovanje kod svih jedinjenja ostvaruje se nekovalentnim interakcijama: vodoničnim vezama, C-H $\cdots\pi$, π - π , C-H \cdots N i C-H \cdots O interakcijama, koje su detaljno prikazane.

Razmatrana je uloga O,O-donorskih liganada i zaključeno je da kod većine kompleksa BDC-ligandi imaju mostovnu ulogu i koordinirani su na različite načine, i to: bis-helatno (**1**, **7**, **13**), bis-monodentatno (**3**, **5**, **7**, **9**, **13**), bidentatno i monodentatno (**2**), helatno i monodentatno (**12**), bidentatno (**10**), bidentatno i monomostovno (**15**) i heksadentatno (**15**). Ulogu jona suprotnog naelektrisanja koji nije koordiniran za jone metala ima tpht-ligand kod kompleksa **4**, **6** i **8**. Zaključeno je da različite geometrije oko jona metala, načini koordinacije BPC-liganada, kao i razlike u vrednostima uglova između ravni COO⁻-grupe i benzenskog prstena (1,75 – 58,0°) uslovljavaju strukturnu različitost dobijenih materijala i njihova različita kristalna pakovanja. Iz rezultata kvantno-hemijskih proračuna za Mn(II)-komplekse (**1–4**) zaključeno je da je planarna konformacija ipht- i tpht-jona energetski najstabilnija, dok se najstabilnija konformacija pht-jona postiže kada su obe COO⁻-grupe zarotirane paralelno za oko 50°. Utvrđeno je da je pri rotaciji COO⁻-grupe, protok naelektrisanja između benzenskog i karboksilatnog C-atoma manji kod pht-jona u odnosu na ipht- i tpht-jone, čime je potvrđeno da je jednostruka C–C veza kod pht-jona slabija. Zbog toga je susedna C–C veza duža, tako da je pht-jon manje destabilizovan u odnosu na ipht- i tpht-jone.

Diskutovana je uloga N,N-donorskih liganada i nađeno je da su kod svih kompleksa oni koordinirani za jon metala, i to: dipya kao helatni ligand, a bipym kao bis-helatni mostovni ligand. Dipya-ligand učestvuje u obrazovanju vodoničnih veza i formiranju supramolekulskih struktura preko drugih nekovalentnih interakcija (C-H $\cdots\pi$ i π - π). Zbog rotacije piridinskih prstenova oko –NH-grupe, dipya-ligand odstupa od planarnosti. Najveća odstupanja od planarnosti utvrđena su za **3**, a najmanja za **4**. Kod polimernih bipym-kompleksa (**5** i **10**), mostovni bipym-ligandi učestvuju u formiranju polimernih lanaca preko četiri N-atoma.

Antimikrobna aktivnost kompleksa **11–14** ispitana je na četiri G⁺-bakterije (*B. subtilis*, *E. faecalis*, *L. monocytogenes* i *S. aureus*), tri G⁻-bakterije (*E. coli*, *P. aeruginosa* i *S. enteritidis*) i gljivicu *C. albicans*. Kompleks **12** pokazao je izuzetno veliku antibakterijsku aktivnost, sa više od 95% inhibitorskog efekta na

L. monocytogenes i *E. coli*. Antibakterijska svojstva upoređena su sa strukturnim karakteristikama kompleksa i utvrđeno je da dobroj biološkoj aktivnosti kompleksa **12** doprinose manje sterne smetnje u koordinacionoj sferi jona metala.

Fotoluminescentna svojstva kompleksa **11–14** ispitana su na sobnoj temperaturi. Najjači intenzitet emisije ima kompleks **13**, što je u skladu sa velikom čvrstoćom njegovog kristalnog pakovanja.

Termolizom serije Zn(II)-kompleksa (**11–14**) kao prekursora u atmosferi vazduha dobijeni su oksidi cinka **ZnO_1–ZnO_4** nanometarskih dimenzija. Oksidi su okarakterisani rendgenskom difrakcijom i SE mikroskopijom, i određena je širina zabranjene zone i specifična površina, kao i fotokatalitička, fotoluminescentna i antimikrobna svojstva. Dobijeni nanomaterijali **ZnO_1–ZnO_4** imaju vurcitnu strukturu, sa kristalitima sličnih dimenzija (39–44 nm) i deformisano heksagonalnom morfologijom. Najbolju fotokatalitičku aktivnost za razgradnju boje R016 pokazuje **ZnO_3** čiji kristaliti formiraju najmanje aglomerate, dok **ZnO_4** ima veoma intenzivnu emisiju u UV-oblasti. Na osnovu rezultata antimikrobne analize zaključeno je da ispitani oksidi imaju antibakterijsko dejstvo na bakterije *S. aureus* i *E. coli*, što pruža mogućnost njihove primene kao potencijalnih antibiotika.

Literatura

- [1] M. Du, C.P. Li, C.S. Liu, S.M. Fang, "Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy", *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 2013, 1282–1305.
- [2] S.I. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, "Coordination polymers constructed from transition metal ions and organic N-containing heterocyclic ligands: Crystal structures and microporous properties", *Progress in Polymer Science*, 34, 2009, 240–279.
- [3] C. Janiak, "Engineering coordination polymers towards applications", *Dalton Transactions*, 14, 2003, 2781–2804.
- [4] D.M. Shin, I.S. Lee, Y.K. Chung, "Self-Assemblies of New Rigid Angular Ligands and Metal Centers toward the Rational Construction and Modification of Novel Coordination Polymer Networks", *Inorganic Chemistry*, 42, 2003, 8838–8846.
- [5] Z. Ma, B. Moulton, "Recent advances of discrete coordination complexes and coordination polymers in drug delivery", *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 2011, 1623–1641.
- [6] J.C. Bailar, Jr., "Coordination Polymers, a Chapter in Preparative Inorganic Reactions", Interscience Publishers, Olney, 1964.
- [7] J.W. Steed, D.R. Turner, K.J. Wallace, "Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry", John Wiley and Sons, Indianapolis, 2007.
- [8] O.M. Yaghi, H. Li, "Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels", *Journal of the American Chemical Society*, 117, 1995, 10401–10402.
- [9] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *Nature*, 402, 1999, 276–279.
- [10] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.W. Lim, "Hydrogen storage in metal-organic frameworks", *Chemical Reviews*, 112(2) 2012, 782–835.
- [11] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, "Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal–Organic Frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, 128, 2006, 1304–1315.

- [12] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R.E. Morris, C. Serre, "Metal-organic frameworks in biomedicine", *Chemical Reviews*, 112, 2012, 1232–1268.
- [13] M.J. Ingleson, J.P. Barrio, J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park, M.J. Rosseinsky, "Generation of a solid Brønsted acid site in a chiral framework", *Chemical Communications*, 11, 2008, 1287–1289.
- [14] M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R.J.T. Houk, "Luminescent metal-organic frameworks", *Chemical Society Reviews*, 38, 2009, 1330–1352.
- [15] C. Biswas, P. Mukherjee, M.G.B. Drew, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Clemente-Juan, A. Ghosh, "Anion-directed synthesis of metal-organic frameworks based on 2-picolinate Cu(II) complexes: A ferromagnetic alternating chain and two unprecedented ferromagnetic fish backbone chains", *Inorganic Chemistry*, 46, 2007, 10771-10780.
- [16] M. Kurmoo, "Magnetic metal-organic frameworks", *Chemical Society Reviews*, 38, 2009, 1353–1379.
- [17] F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., Interscience, New York, 1988.
- [18] <https://cnx.org/contents/V5zcdUo@7/Coordination-Chemistry-of-Tran>, poslednji put pristupljeno 20. 5. 2018. godine.
- [19] A. Erxleben, "Structures and properties of Zn(II) coordination polymers", *Coordination Chemistry Reviews*, 246, 2003, 203–228.
- [20] B. Moulton, M.J. Zaworotko, "From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids", *Chemical Reviews*, 101, 2001, 1629–1658.
- [21] M.A. Fox, J.K. Whitesell, *Organic Chemistry* (2nd ed.), Sudbury, MA: Jones and Bartlett Publishers (1997).
- [22] <http://www.wikiwand.com/en/Carboxylate>, poslednji put pristupljeno 20. 5. 2018. godine.
- [23] N.R. de Campos, M.A. Ribeiro, W.X. C. Oliveira, D.O. Reis, H.O. Stumpf, A.C. Doriguetto, F.C. Machado, C.B. Pinheiro, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, M.V. Marinho, "Magneto-structural versatility of copper(II)-3-phenylpropionate coordination polymers with N-donor coligands", *Dalton Transactions*, 45, 2016, 172–189.

- [24] S. Shit, J. Chakraborty, A. Das, G.P.A. Yap, M.S.El. Fallah, S. Mitra, "Synthesis and magneto-structural correlation of a new maleato bridged copper(II) coordination polymer", *Structural Chemistry*, 18, 2007, 317–323.
- [25] B.H. Ye, M.L. Tong, X.M. Chen, "Metal-organic molecular architectures with 2, 2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands", *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 2005, 545–565.
- [26] H. Chun, D.N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, "Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials", *Chemistry - A European Journal*, 11, 2005, 3521–3529.
- [27] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, "The Cambridge Structural Database", *Acta Crystallographica*, B72, 2016, 171–179.
- [28] L.J. Zhang, J.Q. Xu, Z. Shi, W. Xu, T.G. Wang, "Hydrothermal synthesis and characterization of the first oxalate-bta mixed-ligand three-dimensional frame works: $\{[M_2(\mu_8\text{-bta})(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)] \cdot (\text{H}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (M = Co^{II}, Fe^{II}; bta = benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate)", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 6, 2003, 1148–1152.
- [29] H. Kumagai, Y. Oka, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, "Hydrothermal synthesis and characterization of a two-dimensional nickel(II) complex containing benzene hexacarboxylic acid (mellitic acid)", *Inorganica Chimica Acta*, 332, 2002, 176–180.
- [30] L. Leiserowitz, "Molecular packing modes. Carboxylic acids", *Acta Crystallographica*, B32, 1976, 775–802.
- [31] M. Bailey, C.J. Brown, "The crystal structure of terephthalic acid", *Acta Crystallographica*, 22, 1967, 387–391.
- [32] J. L. Derissen, "Isophthalic Acid", *Acta Crystallographica*, B30, 1974, 2764–2765.
- [33] S.H. Dale, M.R.J. Elsegood, "Benzene-1,2,4,5-tetra-carboxylic acid dihydrate at 160 K", *Acta Crystallographica*, E59, 2003, o1087–o1088.
- [34] V.V. Zhurov, A.A. Pinkerton, "Quantifying the Inter- and Intramolecular Interactions in Crystalline Phthalic Acid", *Crystal Growth and Design*, 14, 2014, 5685–5691.
- [35] R. Alcala, S. Martinez-Carrera, "The crystal structure of isophthalic acid", *Acta Crystallographica*, B28, 1972, 1671–1677.

- [36] C. Janiak, "A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands", *Journal Of The Chemical Society, Dalton Transactions*, 21, 2000, 3885–3896.
- [37] N. Moliner, M.C. Murioz, J.A. Real, "Two-dimensional assembling of 4,4'-bipyridine and 4,4'-azopyridine bridged iron(II) linear coordination polymers via hydrogen bond", *Inorganic Chemistry Communications*, 2, 1999, 25–27.
- [38] J. Lu, T. Paliwala, S.C. Lim, C. Yu, T. Niu, A.J. Jacobson, "Coordination Polymers of Co(NCS)₂ with Pyrazine and 4,4'-Bipyridine: Syntheses and Structures", *Inorganic Chemistry*, 36, 1997, 923–929.
- [39] S. Kiviniemi, "Complexation of N-heteroaromatic cations with crown ethers and tetraphenylborate", doktorska disertacija, University of Oulu, Faculty of Science, Oulu, 2001.
- [40] A. Bencinia, V. Lippolis, "1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes", *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2010, 2096–2180.
- [41] G. Anderegg, "Pyridinderivate als Komplexbildner V. Die Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin und α , α' -Dipyridyl", *Helvetica Chimica Acta*, 46, 1963, 2397–2410.
- [42] S.F. Ashcroft, C.T. Mortimer, "Thermochemistry of Transition Metal Complexes", Academic Press, New York, 1970.
- [43] E. Freire, S. Baggio, A. Mombru, R. Baggio, "X-Ray Study of Two ZnII and CdII 2,2'-Dipyridylamine Thiosulfate Compounds", *Australian Journal of Chemistry*, 54, 2001, 193–197.
- [44] C.E. Baxter, O.R. Rodig, R.K. Schlatzer, R. Sinn, "A new synthesis of bis(3,3'-dimethyl-2,2'-dipyridylamine)copper(II) and the crystal structure of the complex", *Inorganic Chemistry*, 18, 1979, 1918–1921.
- [45] M.F. Iskander, S.E. Zayan, M.A. Khalifa, L. El-Sayed, "Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals–VI: The reaction of aroylhydrazines with nickel(II), cobalt(II) and copper(II) salts", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 36, 1974, 551–556.
- [46] W.R. McWhinnie, "The coordination behaviour of some chelating ligands containing non- or weakly conjugated 2-pyridyl-groups", *Coordination Chemistry Reviews*, 5, 1970, 293–311.

- [47] K.Y. Ho, W.Y. Yu, K.K. Cheung, C.M. Che, "Blue luminescent zinc(II) complexes with polypyridylamine ligands: Crystal structures and luminescence properties", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 10, 1999, 1581–1586.
- [48] R. Romeo, L.M. Scolaro, N. Nastasi, G. Arena, "Rates of Dimethyl Sulfoxide Exchange in Monoalkyl Cationic Platinum(II) Complexes Containing Nitrogen Bidentate Ligands. A Proton NMR Study", *Inorganic Chemistry*, 35, 1996, 5087–5096.
- [49] R. Romeo, N. Nastasi, L.M. Scolaro, M.R. Plutino, A. Albinati, A. Macchioni, "Molecular Structure, Acidic Properties, and Kinetic Behavior of the Cationic Complex(Methyl)(dimethyl sulfoxide)(bis-2-pyridylamine)platinum(II) Ion", *Inorganic Chemistry*, 37, 1998, 5460–5466.
- [50] W.L. Huang, D.P. Segers, M.K. DeArmond, "Emission studies of transition-metal complexes of 2,2'-dipyridylamine. 1. Bis complexes of rhodium(III) and iridium(III)", *The Journal of Physical Chemistry*, 85, 1981, 2080–2086.
- [51] A.K. Paul, H. Mansuri-Torshizi, T.S. Srivastava, S.J. Chavan, M.P. Chitnis, "Some potential antitumor 2,2'-dipyridylamine Pt(II)/Pd(II) complexes with amino acids: Their synthesis, spectroscopy, DNA binding, and cytotoxic studies", *Journal of Inorganic Biochemist*, 50, 1993, 9–20.
- [52] Y. Rodríguez-Martín, J. Sanchiz, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, "Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bpym=2,2'-bipyrimidine, H_2mal =malonic acid)", *Inorganica Chimica Acta*, 326, 2001, 20–26.
- [53] D.B. Soria, M. Barquín, M.J. Gonzalez Garmendia, G. Estiu, "Magnetic properties, infrared spectroscopy, thermal and theoretical studies of oxomolybdenum(V) complexes with 2,2'-bipyrimidine", *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 2008, 3815–3828.
- [54] W. Kaim, S. Kohlmann, A.J. Lees, T.L. Snoeck, D.J. Stufkens, M.M. Zulu, "Reinvestigation of the visible absorption bands of the 2,2'-bipyrimidine complexes $\text{W}(\text{CO})_4(\text{bpym})$ and $(\mu\text{-bpym})[\text{M}(\text{CO})_4]_2$ (M=Mo, W) with resonance Raman spectroscopy; the emission spectrum of $(\mu\text{-bpym})[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$ ", *Inorganica Chimica Acta*, 210, 1993, 159–165.
- [55] F. Thétiot, S. Triki, J. Sala-Pala, S. Golhen, "The cyanocarbanion $(\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]_3)^{2-}$ as monodentate ligand: Synthesis, structure and magnetic properties of

- [Mn₂(bpym)₃(tcpd)₂(H₂O)₂] (tcpd²⁻ = (C[C(CN)₂]₃)²⁻ and bpym = 2,2'-bipyrimidine)", *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2005, 3277–3282.
- [56] D. Armentano, G. de Munno, F. Guerra, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, "2,2'-Bipyrimidine and 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine-containing manganese(II) compounds: structural and magnetic properties", *Dalton Transactions*, 24, 2003, 4626–4634.
- [57] N. Marino, D. Armentano, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, "Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Regular Alternating μ -bpm/di- μ -X Copper(II) Chains (bpm = 2,2'-bipyrimidine; X = OH, F)", *Inorganic Chemistry*, 51, 2012, 4323–4334.
- [58] P.R. Huber, R. Griesser, B. Prijs, H. Sigel, "Ternary Complexes in Solution, The Stability Increasing Effect of the Imidazole Group on the Formation of Mixed Cu²⁺ Complexes", *European Journal of Biochemistry*, 10, 1969, 238–242.
- [59] H. Sigel, K. Becker, D.B. McCormick, "Ternary complexes in solution. Influence of 2,2'-bipyridyl on the stability of 1:1 complexes of Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ with hydrogen phosphate, adenosine 5'-monophosphate, and adenosine 5'-triphosphate", *Biochimica et Biophysica Acta*, 148, 1967, 655–664.
- [60] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of Elements", 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- [61] H. Irving, R.J.P. Williams, "The stability of transition-metal complexes", *Journal of the Chemical Society*, 1953, 3192–3210.
- [62] D.C. Munro, "Misunderstandings over the chelate effect", *Chemistry in Britain*, 13, 1977, 100–105.
- [63] J.R. Rogan, "Strukturne karakteristike koordinacionih jedinjenja kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) sa anjonima izoftalne, tereftalne i piromelitne kiseline", doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2007.
- [64] M. Bobtelsky, I. Bar-Gadda, "Iron, chromium and aluminium phthalate complexes and their application to the determination of the metals : A heterometric study", *Analytica Chimica Acta*, 9, 1953, 446–454.
- [65] C.R. Groom, F.H. Allen, "The Cambridge Structural Database in retrospect and prospect", *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 2014, 662–671.

- [66] E.G. Bakalbassis, J. Mrozinski, C.A. Tsipis, "Electronic and bonding properties of (polyamine)copper(II) complexes studied by experimental and quantum-chemical methods", *Inorganic Chemistry*, 24, 1985, 3548–3553.
- [67] B.T. Usubaliev, A.N. Shnulin, H.S. Mamedov, "Kristaličeskaja i molekularnaja struktura dekadratnogo kompleksa medi s 1,2,4,5-benzoltetrakarbonovoj kislotoj", *Koord. Khim.* 8, 1982, 1532–1537.
- [68] S.G. Baca, S. Decurtins, in: G.L. Moretti, D. Romano (Eds.), "Phthalates: Chemical Properties, Impacts on Health and the Environment", Nova Science Publishers, New York, 2012.
- [69] S.G. Baca, "Zinc(II) Complexes Based on *ortho*-Phthalic Acid and Ancillary N-Donor Ligands", *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2, 2012, 1–24.
- [70] H.X. Zhang, B.S. Kang, A.W. Xu, Zh.N. Chen, Zh.Y. Zhou, A.S.C. Chan, K.B. Yu, C. Ren, "Supramolecular architectures from the self-assembly of trans-oxamidato-bridged dicopper(II) building blocks and phenyldicarboxylates", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 18, 2001, 2559–2566.
- [71] M. Du, X.J. Jiang, X.J. Zhao, "Molecular Tectonics of Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks: Positional Isomeric Effect, Metal-Directed Assembly, and Structural Diversification", *Inorganic Chemistry*, 46, 2007, 3984–3995.
- [72] W. Nowacki, H. Jaggi, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 109, 1957, 272 (izvor: CSD).
- [73] D. Poleti, Lj. Karanović, "Catena-Poly[[2,2'-dipyridylamine)cobalt(II)]-m-[1,2-benzenedicarboxylato(2-)]-[(2,2'-dipyridylamine)nickel(II)]]", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 62, 1997, 657–660.
- [74] D. Poleti, D.R. Stojaković, B.V. Prelesnik, L. Manojlović-Muir, "Structures of tri-aqua[1,2-benzenedi-carboxylato(2-)](1,10-phenanthroline)nickel(II) monohydrate(I) and tri-aqua[1,2-benzenedi-carboxylato(2-)](2,2'-di-pyridylamine)nickel(II) dihydrate(II)", *Acta Crystallographica*, C46, 1990, 399–402.
- [75] J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović, "*catena*-Poly[[[(di-2-pyridylamine- $\kappa^2N^2,N^{2'}$)-copper(II)]- μ -benzene-1,3-di-carboxyl-ato- $\kappa^3O^1,O^{1'},O^3$] mono-hydrate], a zigzag coordination polymer with strong π - π interactions", *Acta Crystallographica Section C*, C67, 2011, m230–m233.

- [76] E. Yang, Y. Zheng, G.Y. Chen, “*catena*-Poly[[[(di-2-pyridylamine- κ^2N,N')copper(II)]- μ -benzene-1,4-di-carboxylato- $\kappa^4O,O':O'',O'''$] Acta Crystallographica, E62, 2006, m1079–m1080.
- [77] Lj. Karanović, D. Poleti, J. Rogan, G.A. Bogdanovic, A. Spasojevic-de Bire, “Comparison of two polymeric transition metal complexes with 1,4-benzenedi-carboxylate ions as bridging ligands, [Co(C₈H₄O₄)(C₁₂H₈N₂)(H₂O)] and [Cu(C₈H₄O₄)(C₁₀H₉N₃)]·H₂O”, Acta Crystallographica, C58, 2002, m275–m279.
- [78] J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanovic, G.A. Bogdanovic, A. Spasojevic-de Bire, D.M. Petrovic, “Mixed ligand Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes containing terephthalato ligands. Crystal structures of diaqua(2,2'-dipyridylamine) (terephthalato) metal(II) trihydrates (metal=cobalt or nickel)”, Polyhedron, 19, 2000, 1415–1421.
- [79] M. Lutz, A.L. Spek, P. Gamez, J. Reedijk (2008) CSD Communication (Private Communication).
- [80] J. Tao, M.L. Tong, X.M. Chen, “Hydrothermal synthesis and crystal structures of three-dimensional co-ordination frameworks constructed with mixed terephthalate(tp) and 4,4'-bipyridine(4,4'-bipy) ligands: [M(tp)(4,4'-bipy)](M = Co^{II}, Cd^{II} or Zn^{II})”, Dalton Transactions, 20, 2000, 3669–3674.
- [81] T.L. Hu, R.Q. Zou, J.R. Li, X.H. Bu, “d10 Metal complexes assembled from isomeric benzenedicarboxylates and 3-(2-pyridyl)pyrazole showing 1D chain structures: syntheses, structures and luminescent properties”, Dalton Transactions, 10, 2008, 1302–1311.
- [82] S. Pérez-Yáñez, G. Beobide, O. Castillo, J. Cepeda, A. Luque, P. Román, “Structural Diversity in a Copper(II)/Isophthalato/9-Methyladenine System. From One- to Three-Dimensional Metal-Biomolecule Frameworks”, Crystal Growth and Design, 13, 2013, 3057–3067.
- [83] S.G. Baca, I.G. Filippova, C. Ambrus, M. Gdaniec, Y.A. Simonov, N. Gerbeleu, O.A. Gherco, S. Decurtins, “From mono- and dinuclear to polynuclear cobalt(II) and cobalt(III) coordination compounds based on *o*-phthalic acid and 2,2'-bipyridine: synthesis, crystal structures and properties”, European Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 2005, 3118–3130.

- [84] J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović, Z. Jagličić, "Synthesis, Magnetic, Thermal and Structural Properties of Co^{II}, Ni^{II} and Cu^{II} complexes containing isophthalato ligands", *Journal of Molecular Structure*, 985, 2011, 371–379.
- [85] H.M. Zhang, L.P. Lu, S.S. Feng, S.D. Qin, M.L. Zhu, "Di- μ -hydroxo-bis-[aqua-(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')copper(II)] terephthalate octa-hydrate", *Acta Crystallographica*, E61, 2005, m1027–m1029.
- [86] R.P. Sharma, A. Singh, P. Venugopalan, W.T.A. Harrison, "Role of weak interactions in binding of aryldicarboxylate ion: Synthesis, spectroscopic characterization, single-crystal X-ray structure determination and packing analysis of [Co(phen)₂CO₃]₂(C₈H₄O₄)·15H₂O", *Journal of Molecular Structure*, 980, 2010, 72–77.
- [87] H. Xu, Y. Liang, Z. Su, Y. Zhao, K. Shao, H. Zhang, S. Yue, "Tetra-aqua(2,2'-bi-pyridine)-zinc(II) terephthalate", *Acta Crystallographica*, E60, 2004, m142–m144.
- [88] H.P. Xiao, L.G. Zhu, "Structural Diversity of Complexes of 1,4-Benzenedicarboxylic Acid and 2,2'-Bipyridine", *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 11, 2003, 1179–1184.
- [89] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, N. Begović, "Structural diversity of manganese(II) complexes containing 2,2'-dipyridylamine and benzene dicarboxylates. Conformational analysis of tere-, iso- and phthalate ions: An experimental and quantum chemical approach", *Inorganica Chimica Acta*, 445, 2016, 46–56.
- [90] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, Z. Jagličić, "Diaquabis(2,2'-dipyridylamine)M(II) Terephthalate Dihydrates, M(II) = Ni, Co: Synthesis, Crystal Structures, Thermal and Magnetic Properties", *Acta Chimica Slovenica*, 65, 2018, 191–198.
- [91] S.G. Baca, I.G. Filippova, P. Franz, C. Ambrus, M. Gdaniec, H. Stoeckli-Evans, Y.A. Simonov, O.A. Gherco, T. Bejan, N. Gerbelevu, S. Decurtins, "Ni(II) coordination compounds based on mixed phthalate and aromatic amine ligands: synthesis, crystal structures and magnetic properties", *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2005, 1762–1770.
- [92] J.M. Yang, Z.H. Zhou, H. Zhang, H.L. Wan, S.J. Lu, "Temperature effect on the conversions of phthalato and maleato manganese(II) complexes with diamine ligands", *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2005, 1841–1849.
- [93] D. Poleti, Lj. Karanovic, B.V. Prelesnik, "Structure of triaqua [1,2-benzenedicarboxylato(2-)] (2,2'-bipyridine)nickel(II) monohydrate", *Acta Crystallographica*, C46, 1990, 2465–2467.

- [94] W.H. Li, F.Q. Liu, X.H. Pang, B.R. Hou, "Tri-aqua-(benzene-1,2-di-carboxylato- κ O)(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')zinc(II) monohydrate", *Acta Crystallographica*, E63, 2007, m1114–m1115.
- [95] Y. Zhang, L. Jianmin, Z. Min, Q. Wang, X. Wu, "An Unusual Isotactic Coordination Polymer Chain Assembled by Mn(II) and O-phthalate: [Mn(μ -phth)(phen)(H₂O)₂] \cdot H₂O (phth = o-phthalato; phen = 1,10-phenanthroline)", *Chemistry Letters*, 27, 1998, 1051–1052.
- [96] I. Krstanović, Lj. Karanović, D. Stojaković, "Structure of *catena*-aqua (1,10-phenanthroline)- μ -phthalatocopper(II) hemihydrate, [Cu(C₈H₄O₄)(H₂O)(1,10-C₁₂H₈N₂)] \cdot 0.5H₂O", *Acta Crystallographica*, C41, 1985, 43–45.
- [97] C. Ma, W. Wang, X. Zhang, C. Chen, Q. Liu, H. Zhu, D. Liao, L. Li, "Molecular, One- and Two-Dimensional Systems Built from Manganese(II) and Phthalate/Diimine Ligands: Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 2004, 3522–3532.
- [98] S.A. Bourne, A. Mondal, M.J. Zaworotko, "1-D coordination polymers containing benzenedicarboxylate", *Crystal Engineering*, 4, 2001, 25–36.
- [99] L.Y. Zhang, G.F. Liu, S.L. Zheng, B.H. Ye, X.M. Zhang, X.M. Chen, "Helical Ribbons of Cadmium(II) and Zinc(II) Dicarboxylates with Bipyridyl-Like Chelates – Syntheses, Crystal Structures and Photoluminescence", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 2003, 2965–2971.
- [100] H.P. Xiao, M.L. Hu, X.H. Li, " μ -Terephthalato-bis- [chloro(1,10-phenanthroline)-cobalt(II)]", *Acta Crystallographica*, E60, 2004, m336–m337.
- [101] F. Chen, M.L. Hu, M.D. Ye, H.P. Xiao, "Crystal structure of *catena*-bis- μ -terephthalato[2,2'-bipyridinecobalt(II)][aqua-2,2'-bipyridinecobalt(II)], Co₂(C₈H₄O₄)₂(C₁₀H₈N₂)₂(H₂O)", *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures*, 219, 2004, 168–170.
- [102] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M. Milutinović, M.V. Rodić, "Polymeric zinc complexes with 2,2'-dipyridylamine and different benzenepoly-carboxylato ligands: Synthesis, structure, characterization and antimicrobial activity", *Polyhedron*, 112, 2016, 18–26.

- [103] A.D. Burrows, R.W. Harrington, M.F. Mahon, S.J. Teat, "Manipulation of Molecular and Supramolecular Structure in Nickel(II) Complexes through the Orientation of Dicarboxylate Hydrogen Bonding Faces", *Crystal Growth and Design*, 4, 2004, 813–822.
- [104] Y. Zhou, CSD Communication (2003).
- [105] L.J. Zhou, C.B. Han, Y.L. Wang, "Two-dimensional Zn^{II} and one-dimensional Co^{II} coordination polymers based on benzene-1,4-di-carboxyl-ate and pyridine ligands", *Acta Crystallographica*, C72, 2016, 133–138.
- [106] J. Jin, Y. Gong, L. Li, X. Han, Q. Meng, Y. Liu, S. Niu, "Spectroscopic properties of a series of Co(II) coordination polymers and the influence of Co(II) coordination environment on photoelectric property", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 2015, 856–863.
- [107] J. Yao, W. Huang, B. Li, S. Gou, Y. Xu, "A novel one-dimensional single helix derived from 2,2'-bipyridine based Zn(II) species directed self-assembly with 1,2-benzenedicarboxylate", *Inorganic Chemistry Communications*, 5, 2002, 711–714.
- [108] C.B. Ma, M.Q. Hu, C.X. Zhang, F. Chen, C.N. Chen, Q.T. Liu, "*catena*-Poly-[[aqua(2,2'-bi-pyridine- κ^2N,N')-manganese(II)]- μ -terephthalato- $\kappa^3O,O':O''$]", *Acta Crystallographica*, C60, 2004, m288–m290.
- [109] X.H. Li, H.P. Xiao, "*catena*-Poly-[[[(2,2'-bi-pyridine)copper(II)]- μ -terephthalato] *N,N*-di-methyl-form-amide solvate]", *Acta Crystallographica*, E60, 2004, m898–m900.
- [110] Y.Z. Zheng, Y.B. Zhang, M.L. Tong, W. Xue, X.M. Chen, "Syntheses, structures and magnetic properties of a family of metal carboxylate polymers via *in situ* metal–ligand reactions of benzene-1,2,3-tricarboxylic acid", *Dalton Transactions*, 8, 2009, 1396–1406.
- [111] Z.L. Deng, J. Shi, Z.H. Jiang, D.Z. Liao, S.P. Yan, G.L. Wang, H.G. Wang, R.J. Wang, "Synthesis and X-ray crystal structure of μ -terephthalato nickel(II) binuclear complex [Ni₂(TPHA)(bpy)₄](ClO₄)₂", *Polyhedron*, 11, 1992, 885–887.
- [112] X.M. Chen, G.F. Liu, "Double-Stranded Helices and Molecular Zippers Assembled from Single-Stranded Coordination Polymers Directed by Supramolecular Interactions", *Chemistry - A European Journal*, 8, 2002, 4811–4817.
- [113] Y.T. Yang, F.H. Zhao, Y.X. Che, J.M. Zheng, "A unique mixed-bridged trinuclear Co(II) complex and its extended system: Structural and magnetic studies", *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 2011, 1802–1806.

- [114] A. Pariyar, J. Stansbery, R.L. Patel, X. Liang, A. Choudhury, "The ubiquitous paddle-wheel building block in two-dimensional coordination polymers with square grid structure", *Journal of Coordination Chemistry*, 69, 2016, 1957–1969.
- [115] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, Z. Jagličić, "Terephthalate-bridged two-dimensional heteronuclear Cu(II)–Mn(II) complex with terminal 2,2'-dipyridylamine ligand", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 82, 2017, 1247–1258.
- [116] J. Nie, L. Liu, Y. Luo, D. Xu, "Synthesis and structure of a polymeric 1,3-benzenedicarboxylato complex of Mn(II) with phenanthroline", *Journal of Coordination Chemistry*, 53, 2001, 365–371.
- [117] L. Zhang, W. Li, J. Zhang, Z.J. Li, Y.Y. Qin, J.K. Cheng, Y.G. Yao, "Antiferromagnetic interactions in melamine-bridged trinuclear cobalt complex", *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 2008, 279–282.
- [118] Y.M. Li, C.Y. Xiao, X.D. Zhang, Y.Q. Xu, H.J. Lun, J.Y. Niu, "Mn^{II}, Cu^{II} and Co^{II} coordination polymers showing antiferromagnetism, and the coexistence of spin frustration and long range magnetic ordering", *CrystEngComm*, 15, 2013, 7756–7762.
- [119] J.D. Lin, S.T. Wu, Z.H. Li, S.W. Du, "Syntheses, topological analyses, and NLO-active properties of new Cd(II)/M(II) (M = Ca, Sr) metal-organic frameworks based on R-isophthalic acids (R = H, OH, and t-Bu)", *Dalton Transactions*, 39, 2010, 10719–10728.
- [120] Y.Y. Huang, X. Zhang, Y.G. Yao, "Employing heterometallic trinuclear cluster as building subunit to construct a new coordination polymer with rare 3D inorganic –Cd–O–Ba– connectivity", *Inorganica Chimica Acta*, 397, 2013, 38–41.
- [121] W.G. Lu, J.H. Deng, D.C. Zhong, "A novel 3D(4,5,14)-connected layer-pillared metal-organic framework containing rare planar hexnuclear cadmium(II) clusters", *Inorganic Chemistry Communications*, 20, 2012, 312–316.
- [122] L. Xu, G.C. Guo, B. Liu, M.S. Wang, J.S. Huang, "2-D open frameworks and blue fluorescence of two new zinc coordination polymers with mixed ligands", *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 2004, 1145–1149.
- [123] C. Ma, C. Chen, Q. Liu, F. Chen, D. Liao, L. Li, L. Sun, "Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Series of Novel Isophthalate-Bridged Manganese(II) Polymers with Double-Layer or Double-Chain Structures", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 2004, 3316–3325.

- [124] J.H. Sun, T.M. Shang, "Poly[di- μ -chloro-bis-(1,10-phenanthroline)- μ_4 -terephthalato-dimanganese(II)]", *Acta Crystallographica*, E62, 2006, m2775–m2777.
- [125] Y.B. Go, X. Wang, E.V. Anokhina, A.J. Jacobson, "A Chain of Changes: Influence of Noncovalent Interactions on the One-Dimensional Structures of Nickel(II) Dicarboxylate Coordination Polymers with Chelating Aromatic Amine Ligands", *Inorganic Chemistry*, 43, 2004, 5360–5367.
- [126] O. Kahn, "Molecular Magnetism", VCH Publishing, New York, 1993.
- [127] X.N. Cheng, W. Xue, W.X. Zhang, X.M. Chen, "Weak Ferromagnetism and Dynamic Magnetic Behavior of Two 2D Compounds with Hydroxy/Carboxylate-Bridged Co(II) Chains", *Chemistry of Materials*, 20, 2008, 5345–5350.
- [128] E.A. Nytko, J.S. Helton, P. Müller, D.G. Nocera, "A Structurally Perfect $S = 1/2$ Metal–Organic Hybrid Kagomé Antiferromagnet", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 2008, 2922–2923.
- [129] W.Z. Shen, X.Y. Chen, P. Cheng, S.P. Yan, B. Zhai, D.Z. Liao, Z.H. Jiang, "A Structural and Magnetic Investigation of Ferromagnetically Coupled Copper(II) Isophthalates", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 2005, 2297–2305.
- [130] L. Deakin, A.M. Arif, J.S. Miller, "Observation of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Coupling in 1-D and 2-D Extended Structures of Copper(II) Terephthalates", *Inorganic Chemistry*, 38, 1999, 5072–5077.
- [131] H. Kumagai, K.W. Chapman, C.J. Kepert, M. Kurmoo, "Binary metal(II)–pyromellitate coordination polymers, $M_2(\text{pm})$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$): synthesis, structures and magnetic properties", *Polyhedron*, 22, 2003, 1921–1927.
- [132] F. Takusagawa, K. Hirotsu, A. Shimada, "The Crystal and Molecular Structure of Pyromellitic Acid Dihydrate (Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic Acid Dihydrate)", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 44, 1971, 1274–1278.
- [133] T. Ota, H. Imai, "Synthesis of Pyromellitic Acid-Copper(II) Complex", *Technology reports of the Kansai University*, 13, 1972, 25–31.
- [134] T. Ota, H. Imai, "Studies of Pyromellitic Acid-Copper(II) Complex Synthesized from Water-Ethanol Solution", *Technology reports of the Kansai University*, 15, 1974, 61–67.
- [135] D.L. Ward, D.C. Luehrs, "Hexaaquacobalt(II) dihydrogen 1,2,4,5-benzene tetracarboxylate, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8]$ ", *Acta Crystallographica*, C39, 1983, 1370–1372.

- [136] D. Poleti, B. Prelesnik, R. Herak, Đ. Stojaković, "Structure of binuclear hexa-aqua- μ -[1,2,4,5-benzene-tetra-carboxylato(4-)]-bis-(ethylenedi-amine)dinickel(II) tetrahydrate", *Acta Crystallographica*, C44, 1988, 242–245.
- [137] D. Poleti, Lj. Karanović, "Structure of hexa-aquacobalt(II) catena-tetra-aqua- μ -[1,2,4,5-benzene-tetra-carboxylato(4-)]-cobaltate(II) 7.36-hydrate", *Acta Crystallographica*, C45, 1989, 1716–1718.
- [138] A. Majumder, V. Gramlich, G.M. Rosair, S.R. Batten, J.D. Masuda, M.S. El Fallah, J. Ribas, J.P. Sutter, C. Desplanches, S. Mitra, "Five New Cobalt(II) and Copper(II)-1,2,4,5-benzenetetracarboxylate Supramolecular Architectures: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties", *Crystal Growth and Design*, 6, 2006, 2355–2368.
- [139] J.C. Geng, L.W. Liu, S.L. Xiao, G.H. Cui, "Two 2D cobalt(II) coordination frameworks with unusual binodal network topology: synthesis, structures, and catalytic properties", *Transition Metal Chemistry*, 38, 2013, 143–148.
- [140] D. Poleti, Lj. Karanović, "1,3-propanediAMmonium [μ 4-1,2,4,5-benzenetetracarboxylato(4-)]copper(II) dihydrate with a microporous structure", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70, 2005, 1441–1450.
- [141] A.M. Atria, M.T. Garland, R. Baggio, "Tetraaquabis-(2,6-diamine-7*H*-purine- κ N⁹)cobalt(II) benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate tetrahydrate", *Acta Crystallographica*, C67, 2011, m275–m278.
- [142] M.A. Braverman, R.L. LaDuca, "Hydrothermal synthesis of divalent metal pyromellitate/dipyridylamine complexes: From an unprecedented supramolecular three-dimensional topology to an anionic coordination polymer framework with large incipient cation-bearing voids", *CrystEngComm*, 10, 2008, 117–124.
- [143] J.F. Song, R.S. Zhou, X.Y. Xu, Y.B. Liu, T.G. Wang, J.Q. Xu, "Syntheses, crystal structures and properties of two new coordination complexes containing 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate and imidazole: [Ni₂(Him)₁₂(bta)·8H₂O] and [Cd₂(Him)₄(μ 4-bta)]", *Journal of Molecular Structure*, 874, 2008, 34–40.
- [144] D.Y. Wang, G. Liu, B. Zheng, J. Lu, H.M. Hu, "Bis[tetra-aqua-(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')cobalt(II)] 1,2,4,5-benzene-tetra-carboxyl-ate", *Acta Crystallographica*, E61, 2005, m925–m927.
- [145] M.L. Hu, M.D. Ye, H.P. Xiao, J.X. Yuan, "Crystal structure of bis[triaqua(2,2'-bipyridine)cobalt(II)]1,2,4,5-benzene-tetracarboxylate dihydrate,

- [Co₂(C₁₀H₈N₂)₂(H₂O)₆(C₁₀H₂O₈)]·2H₂O”, Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures, 219, 2004, 19–20.
- [146] X.H. Li, H.P. Xiao, M.L. Hu, “ μ -Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylato-bis-[triaqua(2,2'-bipyridine)-nickel(II)] dihydrate”, Acta Crystallographica, E60, 2004, m242–m243.
- [147] M. Tabatabaee, M. Ghassemzadeh, F. Rezaie, H.R. Khavasi, M.M. Amini, “ μ -Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylato-bis-[aquabis-(2,2'-bipyridine)cobalt(II)] dodecahydrate”, Acta Crystallographica, E62, 2006, m2784–m2785.
- [148] C. Ruiz-Perez, P. Lorenzo-Luis, M. Hernandez-Molina, M.M. Laz, F.S. Delgado, P. Gili, M. Julve, “1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid and 4,4'-Bipyridine as Ligands in Designing Low-Dimensional Coordination Polymers”, European Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 2004, 3873–3879.
- [149] O. Fabelo, J. Pasan, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Perez, “1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate- and 2,2'-Bipyrimidine-Containing Cobalt(II) Coordination Polymers: Preparation, Crystal Structure, and Magnetic Properties”, Inorganic Chemistry, 47, 2008, 3568–3576.
- [150] W. Clegg, J.M. Holcroft, N.C. Martin, “Copper pyromellitates: a complex story”, CrystEngComm, 17, 2015, 2857–2871.
- [151] J.D. Lin, J.W. Cheng, S.W. Du, “Five d¹⁰ 3D Metal–Organic Frameworks Constructed From Aromatic Polycarboxylate Acids and Flexible Imidazole-Based Ligands”, Crystal Growth and Design, 8, 2008, 3345–3353.
- [152] D. Cheng, M.A. Khan, R.P. Houser, “Novel Sandwich Coordination Polymers Composed of Cobalt(II), 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylato Ligands, and Homopiperazonium Cations”, Crystal Growth and Design, 2, 2002, 415–420.
- [153] X. Xu, Y. Lu, E. Wang, Y. Ma, X. Bai, “Hydrothermal synthesis and crystal structure of two luminescent three-dimensional supramolecular complexes generated from mixed ligands”, Journal of Molecular Structure, 825, 2006, 124–129.
- [154] C.K. Xia, C.Z. Lu, D.Q. Yuan, Q.Z. Zhang, X.Y. Wu, S.C. Xiang, J.J. Zhang, D.M. Wu, “Syntheses, crystal structures, and properties of complexes constructed with polybenzoate and 2,2'-bibenzimidazole”, CrystEngComm, 8, 2006, 281–291.
- [155] Z. Shi, J. Jin, S. Niu, L. Zhang, L. Li, Y. Chi, Huaxue Xuebao = Acta Chimica Sinica, 67, 2009, 2087–2092.

- [156] S.S. Chen, R. Qiao, L.Q. Sheng, Y. Zhao, S. Yang, M.M. Chen, Z.D. Liu, D.H. Wang, "Cadmium(II) and zinc(II) complexes with rigid 1-(1*H*-imidazol-4-yl)-3-(4*H*-tetrazol-5-yl)benzene and varied carboxylate ligands", *CrystEngComm*, 15, 2013, 5713–5725.
- [157] O. Fabelo, J. Pasan, L. Cañadillas-Delgado, F.S. Delgado, C. Yuste, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Perez, "Novel cobalt(II) coordination polymers based on 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and extended bis-monodentate ligands", *CrystEngComm*, 11, 2009, 2169–2179.
- [158] Y. Zhao, H. Lu, L. Yang, G.G. Luo, "Reversible adsorption of a planar cyclic(H₂O)₆ cluster held in a 2D CuII-coordination framework", *Journal of Molecular Structure*, 1088, 2015, 155–160.
- [159] J. Olchowka, C. Falaise, C. Volkringer, N. Henry, T. Loiseau, "Structural Observations of Heterometallic Uranyl Copper(II) Carboxylates and Their Solid-State Topotactic Transformation upon Dehydration", *Chemistry - A European Journal*, 19, 2013, 2012–2022.
- [160] K.Z. Shao, Y.H. Zhao, Y.Q. Lan, X.L. Wang, Z.M. Su, Z.M. Su, R.S. Wang, "Molecular tectonics of metal–organic frameworks based on ligand-modulated polynuclear zinc SBUs and aromatic multicarboxylic acids", *CrystEngComm*, 13, 2011, 889–896.
- [161] H.P. Xiao, X.H. Li, J.X. Yuan, M.L. Hu, "*catena*-Poly[bis[(2,2-bipyridine-κ²*N,N'*)copper(II)]-μ₄-1,2,4,5-benzenetetracarboxylato-κ⁴*O*¹:*O*²:*O*³:*O*⁴]", *Acta Crystallographica*, C60, 2004, m63–m64.
- [162] F.P. Huang, J.L. Tian, W. Gu, S.P. Yan, "Three 3D Cu(II) coordination polymers constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate acid and three positional isomeric ligands", *Inorganic Chemistry Communications*, 13, 2010, 90–94.
- [163] A.M. Atria, M.T. Garland, R. Baggio, "Two nickel(II) bis[(pyridin-2-yl)methyl]amine complexes with homophthalic and benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acids", *Acta Crystallographica*, C70, 2014, 541–546.
- [164] O. Fabelo, J. Pasán, L. Cañadillas-Delgado, F. S. Delgado, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, "Crystal Structure and Magnetic Properties of Two Isomeric Three-Dimensional Pyromellitate-Containing Cobalt(II) Complexes", *Inorganic chemistry*, 47, 2008, 8053–8061.

- [165] G.Q. Zhong, D. Li, Z.P. Zhang, "Hydrothermal synthesis, crystal structure and magnetic property of a homodinuclear ternary coordination polymer of nickel(II)", *Polyhedron*, 111, 2016, 11–15.
- [166] H. Kumagai, C. J. Kepert, M. Kurmoo, "Construction of Hydrogen-Bonded and Coordination-Bonded Networks of Cobalt(II) with Pyromellitate: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties", *Inorganic chemistry*, 41, 2002, 3410–3422.
- [167] D. Poleti, Lj. Karanović, A. Kremenović, J. Rogan, "Disorder of lattice solvent molecules in the structure of hexaaqua(μ_2 -1,2,4,5-benzenetetra-carboxylato)-bis(N,N' -2,2'-dipyridylamine)dinickel(II) hexahydrate DMSO solvate", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72, 2007, 767–771.
- [168] J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović, "Synthesis, Structure, and Thermal Properties of Two New Inorganic-organic Framework Compounds: Hexaaqua(μ_2 -1,2,4,5-benzenetetra-carboxylato)-bis(N,N' -1,10-phenathroline)dicobalt(II) Dihydrate and Hexaaqua(μ_2 -1,2,4,5-benzenetetra-carboxylato)-bis(N,N' -2,2'-dipyridylamine)dinickel(II) Tetrahydrate", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632, 2006, 133–139.
- [169] U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, S. Sitran, P.A. Vigato, "From compounds to materials: heterodinuclear complexes as precursors in the synthesis of mixed oxides; crystal structures of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}_A)]$ and $\{[\text{CuY}(\text{L}_A)(\text{NO}_3)(\text{dmsO})]_2\} \cdot 2\text{dmsO}$ [$\text{H}_4\text{L}_A = N,N'$ -ethylenebis(3-hydroxysalicylideneimine), dmsO = dimethyl sulphoxide]", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 8, 1991, 2145–2152.
- [170] M. Pramanik, Y. Tsujimoto, V. Malgras, S.X. Dou, J.H. Kim, Y. Yamauchi, "Mesoporous Iron Phosphonate Electrodes with Crystalline Frameworks for Lithium-Ion Batteries", *Chemistry of Materials*, 27, 2015, 1082–1089.
- [171] H. Guo, Z.W. Li, L. Zhao, Z. Hu, C.F. Chang, C.Y. Kuo, W. Schmidt, A. Piovano, T.W. Pi, O. Sobolev, D.I. Khomskii, L.H. Tjeng, A.C. Komarek, "Antiferromagnetic correlations in the metallic strongly correlated transition metal oxide LaNiO_3 ", *Nature Communications*, 9, 2018, 43:1–7.
- [172] M.L. Medarde, "Structural, magnetic and electronic properties of RNiO_3 perovskites (R = rare earth)", *Journal of Physics Condensed Matter*, 9, 1997, 1679–1707.
- [173] J. Chaloupka, G. Khaliullin, "Orbital order and possible superconductivity in $\text{LaNiO}_3/\text{LaMO}_3$ superlattices", *Physical Review Letters*, 100, 2008, 016404:1–4.

- [174] K. Iwaya, T. Ohsawa, R. Shimizu, Y. Okada, T. Hitosugi, "Atomic-scale visualization of oxide thin-film surfaces", *Science and Technology of Advanced Materials*, 19, 2018, 282–290.
- [175] J. Xu, M. Sun, R. Qiao, S.E. Renfrew, L. Ma, T. Wu, S. Hwang, D. Nordlund, D. Su, K. Amine, J. Lu, B.D. McCloskey, W. Yang, W. Tong, "Elucidating anionic oxygen activity in lithium-rich layered oxides", *Nature Communications*, 9, 2017, 947:1–10.
- [176] W. Peng, S. Qu, G. Cong, Z. Wang, "Synthesis and Structures of Morphology-Controlled ZnO Nano- and Microcrystals", *Crystal Growth and Design*, 6, 2006, 1518–1522.
- [177] K. Yim, Y. Youn, M. Lee, D. Yoo, J. Lee, S.H. Cho, S. Han, "Computational discovery of p-type transparent oxide semiconductors using hydrogen descriptor", *npj Computational Materials*, 4, 2018, 17:1–7.
- [178] Y. Chen, Z. Wang, S. Chen, H. Ren, L. Wang, G. Zhang, Y. Lu, J. Jiang, C. Zou, Y. Luo, "Non-catalytic hydrogenation of VO₂ in acid solution", *Nature Communications*, 9, 2018, 818:1–8.
- [179] Y. Zhang, L. Xie, J. Kim, A. Stern, H. Wang, K. Zhang, X. Yan, L. Li, H. Liu, G. Zhao, H. Chi, C. Gadre, Q. Lin, Y. Zhou, C. Uher, T. Chen, Y. H. Chu, J. Xia, R. Wu, X. Pan, "Discovery of a magnetic conductive interface in PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃/SrTiO₃ heterostructures", *Nature Communications*, 9, 2018, 685:1–9.
- [180] M. Goswami, N.C. Adhikary, S. Bhattacharjee, "Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles prepared by chemical precipitation method" *Optik*, 158, 2018, 1006–1015.
- [181] H. Yang, K. Zhang, Y. Wang, C. Yan, S. Lin, "CoFe₂O₄ derived-from bi-metal organic frameworks wrapped with graphene nanosheets as advanced anode for high-performance lithium ion batteries", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 115, 2018, 317–321.
- [182] S.C. Chopade, I.G. Kore, S.P. Patil, N.D. Jadhav, C. Srinidhi, P.A. Desai, "Lattice geometry controlled synthesis of Cu – Doped nickel oxide nanoparticles", *Ceramics International*, 44, 2018, 5621–5628.
- [183] I. Romanova, S. Kirillov, "Preparation of Cu, Ni and Co oxides by a citric acid-aided route: Effect of metal ions on thermal decomposition and morphology", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132(1) (2018), 503–512.

- [184] S. Royer, D. Duprez, "Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides", *ChemCatChem*, 3, 2011, 24–65.
- [185] D.E. Zhang, X.J. Zhang, X.M. Ni, H.G. Zheng, D.D. Yang, "Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ magnetic nanorods via a PEG-assisted route", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 292, 2005, 79–82.
- [186] H. Beh, D. Hiller, J. Salava, F. Trojánek, M. Zacharias, P. Malý, J. Valenta, "Photoluminescence dynamics and quantum yield of intrinsically conductive ZnO from atomic layer deposition", *Journal of Luminescence*, 201 2018, 85–89.
- [187] F. Fleischhaker, A.C. Arsenault, V. Kitaev, F.C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G.A. Ozin, "Photochemically and Thermally Tunable Planar Defects in Colloidal Photonic Crystals", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 2005, 9318–9319.
- [188] S. Salari, F.E. Ghodsi, "Compositional Dependence of Optical and Structural Properties of Nanogranular Mixed ZrO₂/ZnO/SnO₂ Thin Film", *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 49, 2018, 2533–2550.
- [189] J.H. Lee, "Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: overview", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140, 2009, 319–336.
- [190] M. Tiemann, "Porous Metal Oxides as Gas Sensors", *Chemistry – A European Journal*, 13, 2007, 8376–8388.
- [191] S. Jana, A. Mondal, A. Ghosh, "Fabrication of stable NiO/Fe₂O₃ heterostructure: A versatile hybrid material for electrochemical sensing of glucose, methanol and enhanced photodecomposition and/photoreduction of water contaminants", *Applied Catalysis B: Environmental*, 232, 2018, 26–36.
- [192] C. Karunakaran, A. Ganapathy, G. Paramasivan, M. Govindasamy, A. Viswanathan, "NiO/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light", *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 2011, 2499–2505.
- [193] A.A. Ezhilarasi, J.J. Vijaya, K. Kaviyarasu, M. Maaza, A. Ayeshamariam, L.J. Kennedy, "Green synthesis of NiO nanoparticles using *Moringa oleifera* extract and their biomedical applications: Cytotoxicity effect of nanoparticles against HT-29 cancer cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 164, 2016, 352–360.

- [194] E.B. Manaia, R.C.K. Kaminski, B.L. Caetano, V. Briois, L.A. Chiavacci, C. Bourgaux, "Surface modified Mg-doped ZnO QDs for biological imaging", *European Journal of Nanomedicine*, 7, 2015, 109–120.
- [195] A. Sakunthala, M.V. Reddy, S. Selvasekarapandian, B.V.R. Chowdari, P.C. Selvin, "Synthesis of compounds, $\text{Li}(\text{MMn}_{11/6})\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}_{1/6}, \text{Co}_{1/6}, (\text{Co}_{1/12}\text{Cr}_{1/12}), (\text{Co}_{1/12}\text{Al}_{1/12}), (\text{Cr}_{1/12}\text{Al}_{1/12})$) by polymer precursor method and its electrochemical performance for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 55, 2010, 4441–4450.
- [196] X. Li, Z. Zhu, G. P. Nayaka, J. Duan, D. Wang, P. Dong, L. Huang, J. Zhao, S. Sun, X. Yu, Y. Zhang, "Self-organized TiO_2 network decorated with SnO_2 nanoparticles as an anode for lithium-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, 752, 2018, 68–75.
- [197] V. Sharma, I. Singh, A. Chandra, "Hollow nanostructures of metal oxides as next generation electrode materials for supercapacitors", *Scientific Reports*, 8, 2018, 1307.
- [198] S. Xiong, C. Yuan, X. Zhang, B. Xi, Y. Qian, "Controllable synthesis of mesoporous Co_3O_4 nanostructures with tunable morphology for application in supercapacitors", *Chemistry - A European Journal*, 15, 2009, 5320–5326.
- [199] M. Stanley Whittingham, "Hydrothermal synthesis of transition metal oxides under mild conditions", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1, 1996 227–232.
- [200] R.I. Walton, "Solvothermal synthesis of cerium oxides", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 57, 2011, 93–108.
- [201] H. Wang, J.Z. Xu, J.J. Zhu, H.Y. Chen, "Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation", *Journal of Crystal Growth*, 244, 2002, 88–94.
- [202] A.E. Gash, T.M. Tillotson, J.H. Satcher Jr., L.W. Hrubesh, R.L. Simpson, "New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, 2001, 22–28.
- [203] B.B. Lakshmi, C.J. Patrissi, C.R. Martin, "Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures", *Chemistry of Materials*, 9, 1997, 2544–2550.
- [204] Y. Liu, Z. Jian-er, A. Larbot, M. Persin, "Preparation and characterization of nano-zinc oxide", *Journal of Materials Processing Technology*, 189, 2007, 379–383.
- [205] G.H.A. Therese, P.V. Kamath, "Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides", *Chemistry of Materials*, 12, 2000, 1195–1204.

- [206] E. Manova, T. Tsoncheva, D. Paneva, I. Mitov, K. Tenchev, L. Petrov, "Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron-cobaltspinel oxides as catalysts for methanol decomposition", *Applied Catalysis A: General*, 277, 2004, 119–127.
- [207] M.Y. Masoomi, A. Morsali, "Applications of metal-organic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials" *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 2012, 2921–2943.
- [208] M. Salavati-Niasari, F. Mohandes, F. Davar, K. Saberyan, "Fabrication of chain-like Mn_2O_3 nanostructures via thermal decomposition of manganese phthalate coordination polymers", *Applied Surface Science*, 256, 2009, 1476–1480.
- [209] B. Liu, X. Zhang, H. Shioyama, T. Mukai, T. Sakai, Q. Xu, "Converting cobalt oxide subunits in cobalt metal-organic framework into agglomerated Co_3O_4 nanoparticles as an electrode material for lithium ion battery", *Journal of Power Sources*, 195, 2010, 857–861.
- [210] D. Wang, W. Ni, H. Pang, Q. Lu, Z. Huang, J. Zhao, "Preparation of mesoporous now with a bimodal pore size distribution and application in electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, 55, 2010, 6830–6835.
- [211] N.N. Sheno, A. Morsali, S.W. Joo, "Synthesis CuO nanoparticles from a copper(II) metal-organic framework precursor", *Materials Letters*, 117, 2014, 31–33.
- [212] M. Khanpour, A. Morsali, P. Retailleau, "Sonochemical syntheses of a straw-like nano-structure two-dimensional mixed-ligand zinc(II) coordination polymer as precursor for preparation of nano-sized ZnO ", *Polyhedron*, 29, 2010, 1520–1524.
- [213] F. Bigdeli, A. Morsali, P. Retailleau, "Syntheses and characterization of different zinc(II) oxide nano-structures from direct thermal decomposition of 1D coordination polymers", *Polyhedron*, 29, 2010, 801–806.
- [214] M. Vafae, M.S. Ghamsari, "Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route", *Materials Letters*, 61, 2007, 3265–3268.
- [215] Y.S. Kim, W.P. Tai, S.J. Shu, "Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process", *Thin Solid Films*, 491, 2005, 153–160.

- [216] S.K.N. Ayudhya, P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajarn, P. Praserttham, "Solvothetical Synthesis of ZnO with Various Aspect Ratios Using Organic Solvents", *Crystal Growth and Design*, 6, 2006, 2446–2450.
- [217] C. Wu, X. Qiao, J. Chen, H. Wang, F. Tan, S. Li, "A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles", *Materials Letters*, 60, 2006, 1828–1832.
- [218] G.A. Bain, J.F. Berry, "Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants", *Journal of Chemical Education*, 85, 2008, 532–536.
- [219] W. Wu, G. Ichihara, N. Hashimoto, Y. Hasegawa, Y. Hayashi, S. Tada-Oikawa, Y. Suzuki, J. Chang, M. Kato, C.N. D'Alessandro-Gabazza, E.C. Gabazza, S. Ichihara, "Synergistic Effect of Bolus Exposure to Zinc Oxide Nanoparticles on Bleomycin-Induced Secretion of Pro-Fibrotic Cytokines without Lasting Fibrotic Changes in Murine Lungs", *International Journal of Molecular Science*, 16, 2015, 660–676.
- [220] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by powders and porous solids", Academic Press, London, 1999.
- [221] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, "Completion and refinement of crystal structures with SIR92", *Journal of Applied Crystallography*, 26, 1993, 343–350.
- [222] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, R. Spagna, "SIR2011: a new package for crystal structure determination and refinement", *Journal of Applied Crystallography*, 45, 2012, 357–361.
- [223] M.C. Burla, C. Giacovazzo, G. Polidori, "A robust tangent procedure", *Journal of Applied Crystallography*, 46, 2013, 1592–1602.
- [224] G.M. Sheldrick, "A short history of SHELX", *Acta Crystallographica*, A64, 2008, 112–122.
- [225] G.M. Sheldrick, "Crystal structure refinement with SHELXL", *Acta Crystallographica Section C*, C71, 2015, 3–8.
- [226] L.J. Farrugia, "WinGX and ORTEP for Windows: an update", *Journal of Applied Crystallography*, 45, 2012, 849–854.
- [227] M. Nardelli, "Modeling hydroxyl and water H atoms", *Journal of Applied Crystallography*, 32, 1999, 563–571.

- [228] A.L. Spek, "Structure validation in chemical crystallography", *Acta Crystallographica Section D*, D65, 2009, 148–155.
- [229] M.J. Frisch, G.W. Trucks, J.A. Pople, GAUSSIAN 09 (Revision B.2); Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2009.
- [230] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, "Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions", *The Journal of Physical Chemistry B*, 113, 2009, 6378–6396.
- [231] C. Møller, M.S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems", *Physical Review*, 46, 1934, 618–622.
- [232] A.D. Becke, "Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange", *The Journal of Chemical Physics*, 98, 1993, 5648–5652.
- [233] Y. Zhao, D.G. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals", *Theoretical Chemistry Accounts*, 120, 2008, 215–241.
- [234] Y. Zhao, D.G. Truhlar, "Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry", *Accounts of Chemical Research*, 41, 2008, 157–167.
- [235] B.J. Lynch, P.L. Fast, M. Harris, D.G. Truhlar, "Adiabatic Connection for Kinetics", *The Journal of Physical Chemistry A*, 104, 2000, 4811–4815.
- [236] R.Z. Khaliullin, E.A. Cobar, R.C. Lochan, A.T. Bell, M. Head-Gordon, "Unravelling the Origin of Intermolecular Interactions Using Absolutely Localized Molecular Orbitals", *The Journal of Physical Chemistry A*, 111, 2007, 8753–8765.
- [237] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, "General atomic and molecular electronic structure system", *Journal of Computational Chemistry*, 14, 1993, 1347–1363.
- [238] M.S. Gordon, M.W. Schmidt, in: C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria (Eds.), "Electronic Structure Theory: GAMESS a Decade Later, Theory and Applications of Computational Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 2005.

- [239] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, "NBO 5.0", Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, 2001.
- [240] J.A. Kaduk, J.T. Golab, "Structures of 2,6-disubstituted naphthalenes", *Acta Crystallographica Section B*, B55, 1999, 85–94.
- [241] J.A. Kaduk, "Terephthalate salts of dipositive cations", *Acta Crystallographica*, B58, 2002, 815–822.
- [242] D. Poleti, J. Rogan, "Dirubidium hexaaquacobalt(II) tetrakis(hydrogen phthalate) tetrahydrate and coordination modes of the hydrogen phthalate anion", *Acta Crystallographica Section C*, C69, 2013, 841–846.
- [243] A. Bondi, "van der Waals and Radii", *The Journal of Physical Chemistry*, 68, 1964, 441–451.
- [244] J. Rogan, D. Poleti, "Thermal behaviour of mixed ligand Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes containing terephthalate ligands", *Thermochimica Acta*, 413, 2004, 227–234.
- [245] S. Böhm, O. Exner, "Steric Inhibition of Resonance: A Revision and Quantitative Estimation on the Basis of Aromatic Carboxylic Acids", *Chemistry A European Journal*, 6, 2000, 3391–3398.
- [246] M. Baranac-Stojanović, "Gauche preference in 1,2-difluoroethane originates from both orbital and electrostatic stabilization interactions", *RSC Advances*, 4, 2014, 43834–43838.
- [247] P. Su, H. Li, "Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions", *The Journal of Chemical Physics*, 131, 2009, 014102:1–15.
- [248] J.K. Badenhoop, F. Weinhold, "Natural bond orbital analysis of steric interactions", *The Journal of Chemical Physics*, 107, 1997, 5406–5421.
- [249] J.K. Badenhoop, F. Weinhold, "Natural steric analysis: *Ab initio* van der Waals radii of atoms and ions", *The Journal of Chemical Physics*, 107, 1997, 5422–5432.
- [250] J.K. Badenhoop, F. Weinhold, "Natural steric analysis of internal rotation barriers", *International Journal of Quantum Chemistry*, 72, 1999, 269–280.
- [251] D. Poleti, D.R. Stojaković, "The thermal behaviour of ternary Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with phthalate ion and 1,10-phenanthroline or 2,2'-dipyridylamine", *Thermochimica Acta*, 205, 1992, 225–233.

- [252] S.G. Baca, I.G. Filippova, N.V. Gerbeleu, Y.A. Simonov, M. Gdaniec, G.A. Timco, O.A. Gherco, Y.L. Malaestean, "Zinc(II) carboxylates with imidazole and 2-methylimidazole: unprecedented cyclic dimer and polynuclear coordination polymers based on bridging phthalate ions", *Inorganica Chimica Acta*, 344, 2003, 109–116.
- [253] X.L. Deng, S.Y. Yang, R.F. Jin, J. Tao, C.Q. Wu, Z.L. Li, L.S. Long, R.B. Huang, L.S. Zheng, "Fine tuning of the coordination environments and magnetic properties of first row transition metal ions with 5-methylisophthalate and 2,2'-bipyridine/phenanthroline", *Polyhedron*, 50, 2013, 219–228.
- [254] M.J. Plater, M.R.St.J. Formeman, R.A. Howie, J.M.S. Skakle, S.A. McWilliam, E. Coronado, C.J. Gómez-García, "Synthesis and characterisation of polymeric manganese and zinc 5-hydroxyisophthalates", *Polyhedron*, 20, 2001, 2293–2303.
- [255] M. Hu, D. Xu, D. Cheng, "Synthesis and Crystal Structure of a 1,3-Benzenedicarboxylatomanganese(II) Complex with 2,2-Bipyridine", *Journal of Coordination Chemistry*, 55, 2002, 11–16.
- [256] C.B. Ma, M.Q. Hu, Ch.X. Zhang, F. Chen, Ch.N. Chen, Q.T. Liu, "*catena*-Poly-[[aqua(2,2'-bi-pyridine- κ^2N,N')-manganese(II)]- μ -terephthalato- $\kappa^3O,O':O''$]", *Acta Crystallographica Section C*, C60, 2004, m288–m290.
- [257] J. Cano, G. De Munno, J.L. Sanz, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, A. Caneschi, "Ability of terephthalate(ta) to mediate exchange coupling in ta-bridgedcopper(II), nickel(II), cobalt(II) andmanganese(II) dinuclear complexes", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1, 1997, 1915–1923.
- [258] D. Sun, R. Cao, Y. Liang, Q. Shi, W. So, M. Hong, "Hydrothermal syntheses, structures and properties of terephthalate-bridged polymeric complexes with zig-zag chain and channel structures", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 16, 2001, 2335–2340.
- [259] H.P. Xiao, Z. Shi, L.G. Zhu, R.R. Xu, W.Q. Pang, "Tetra-aqua(2,2'-bi-pyridine)-nickel(II) terephthalate", *Acta Crystallographica*, C59, 2003, m82–m83.
- [260] D. Poletti, J. Rogan, M.V. Rodić, L. Radovanović, "Mixed-ligand Mn^{II} and Cu^{II} complexes with alternating 2,2'-bipyrimidine and terephthalate bridges", *Acta Crystallographica*, C71, 2015, 110–115.

- [261] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, "Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals", *Angewandte Chemie International Edition*, 34, 1995, 1555–1573.
- [262] I. Đerđ, S.D. Škapin, M. Čeh, Z. Jagličić, D. Pajić, B. Kozlevčar, B. Orel, , Z.C. Orel, "Interplay between the structural and magnetic probes in the elucidation of the structure of a novel 2D layered $[V_4O_4(OH)_2(O_2CC_6H_4CO_2)_4]\cdot DMF$ ", *Dalton Transactions*, 41, 2012, 581–589.
- [263] G.B. Deacon, J.R. Phillips, "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination", *Coordination Chemistry Reviews*, 33, 1980, 227–250.
- [264] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Organic Coordination Compounds; Part B", 5th ed., Wiley, New York, 1997.
- [265] E. Castellucci, L. Angeloni, N. Neto, G. Sbrana, "IR and Raman spectra of A 2,2'-bipyridine single crystal: internal modes", *Chemical Physics*, 43, 1979, 365–373.
- [266] M. Julve, M. Verdaguer, G. De Munn, J.A. Real, G. Bruno, "Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of $(\mu\text{-bipyrimidine})(\text{cyanato})\text{copper(II)}$ and $(\text{thiocyanato})\text{copper(II)}$ complexes", *Inorganic Chemistry*, 32, 1993, 795–802.
- [267] J.F. Arenas, J.I. Marcos, "Infrared and Raman spectra of phtalate, isophtalate and terephtalate ions", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 35A, 1979, 355–363.
- [268] R. Griesser, H. Sigel, "Ternary complexes in solution. VIII. Complex formation between the copper(II)-2,2'-bipyridyl 1:1 complex and ligands containing oxygen and/or nitrogen donor atoms", *Inorganic Chemistry*, 9, 1970, 1238–1243.
- [269] R.D. Hancock, "Chelate ring size and metal ion selection. The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles", *Journal of Chemical Education*, 69, 1992, 615–621.
- [270] B. Yan, Y. Xu, X. Bu, N.K. Goh, L.S. Chia, G.D. Stucky, "Hydrothermal syntheses and structures of three one-dimensional heteropolytungstates formed by Dawson or Keggin cluster units", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 13, 2001, 2009–2014.

- [271] W. Huang, D. Hu, S. Gou, H. Qian, H.K. Fun, S.S.S. Raj, Q. Meng, "Dinuclear copper(II) complexes with different bridging connectors", *Journal of Molecular Structure*, 649, 2003, 269–278.
- [272] X. Li, D. Cheng, J. Lin, Z. Li, Y. Zheng, "Di-, Tetra-, and Hexanuclear Hydroxy-Bridged Copper(II) Cluster Compounds: Syntheses, Structures, and Properties", *Crystal Growth and Design*, 8, 2008, 2853–2861.
- [273] R.P. Sharma, A. Singh, P. Venugopalan, W.T.A. Harrison, "Role of weak interactions in binding of aryldicarboxylate ion: Synthesis, spectroscopic characterization, single-crystal X-ray structure determination and packing analysis of $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{CO}_3]_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Molecular Structure*, 980, 2010, 72–77.
- [274] N. Parveen, R. Nazir, M. Mazhar, "Thermal degradation pathways of nickel(II) bipyridine complexes to size-controlled nickel nanoparticles", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111, 2013, 93–99.
- [275] C. Hopa, R. Kurtaran, M. Alkan, H. Kara, R. Hughes, "Synthesis, characterization and thermal properties of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 2,6-bis(3,4,5-trimethyl-*N*-pyrazolyl)pyridine): the crystal structure of $[\text{Co}(\text{btmpp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ ", *Transition Metal Chemistry*, 35, 2010, 1013–1018.
- [276] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, "Solid State Physics", Saunders College Publishing, Rochester, New York, 1976.
- [277] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, "Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt(II) complexes: Theoretical background and its application", *Inorganica Chimica Acta*, 361, 2008, 3432–3445.
- [278] Y.E. Du, L. Ai, Z.B. Han, "Solvothermal synthesis and structural characterization of a new one-dimensional coordination polymer $[\text{Zn}(\text{ATIBDC})\text{DPA}]_n$ (H_2TIBDC = 5-amino-2,4,6-triiodoisophthalic acid, DPA = 2,2'-dipyridylamine)", *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 37, 2011, 176–179.
- [279] Y.E. Du, Z.B. Han, "Solvothermal synthesis and structural characterization of a new one-dimensional metal-organic framework $[\text{Co}(\text{Atibdc})(\text{Dpa})]_n$ (H_2Tibdc = 5-amino-2,4,6-triiodoisophthalic acid, Dpa = 2,2'-dipyridylamine)", *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 39, 2013, 72–76.
- [280] Z.H. Li, W.J. Ao, X.X. Wang, X.Z. Fu, "*catena*-Poly $[[\text{Co}(\text{2,2}'\text{-diquinol-yl})\text{zinc}(\text{II})]-\mu\text{-terephthalato}]$ ", *Acta Crystallographica*, E62, 2006, m1048–m1050.

- [281] Y.B. Go, X. Wang, E.V. Anokhina, A.J. Jacobson, "A Chain of Changes: Influence of Noncovalent Interactions on the One-Dimensional Structures of Nickel(II) Dicarboxylate Coordination Polymers with Chelating Aromatic Amine Ligands", *Inorganic Chemistry*, 43, 2004, 5360–5367.
- [282] X. Zhang, M. Tong, M. Gong, X. Chen, "Supramolecular Organisation of Polymeric Coordination Chains into a Three-Dimensional Network with Nanosized Channels that Clathrate Large Organic Molecules", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 2003, 138–142.
- [283] C.S. Hong, Y.S. You, "Synthesis, crystal structures and magnetic studies of terephthalato-bridged binuclear nickel(II) complexes", *Polyhedron*, 23, 2004, 1379–1384.
- [284] B.P. Yang, H.Y. Zeng, J.G. Mao, G.C. Guo, J.S. Huang, "Solvothermal synthesis and crystal structures of two new copper(II) terephthalates", *Transition Metal Chemistry*, 28, 2003, 600–605
- [285] H.P. Xiao, X.H. Li, M.D. Ye, M.L. Hu, " μ -Terephthalato-bis-[aqua-chloro(1,10-phenanthroline)copper(II)]", *Acta Crystallographica Section E*, E60, 2004, m253–m254.
- [286] Y. Du, A. L. Thompson, N. Russell, D. O'Hare, "Resin-assisted solvothermal synthesis of transition metal–organic frameworks", *Dalton Transactions*, 39, 2010, 3384–3395.
- [287] J. Rogan, D. Poleti, L. Karanović, "Crystal structure of a new zigzag chain Cu(II) complex with terephthalato and 1,10-phenanthroline ligands, $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$ ", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69, 2004, 353–362
- [288] Y. Liu, Y.L. Feng, D.Z. Kuang, "Tri-aqua- $1\kappa\text{O}, 2\kappa^2\text{O}$ -bis-(2,2'-bi-pyridine)- $1\kappa^2\text{N}, \text{N}'; 2\kappa^2\text{N}, \text{N}'$ -chlorido- $1\kappa\text{Cl}$ - μ -terephthalato- $1:2\kappa^2\text{O}^1: \text{O}^4$ -dicopper(II) nitrate monohydrate", *Acta Crystallographica Section E*, E68, 2012, m746–m747.
- [289] B. Xia, Z. Chen, Q. Zheng, H. Zheng, M. Deng, Y. Ling, L. Weng, Y. Zhou, "A flexible porous metal–azolate framework constructed by $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-O})(\text{triazolate})_2]^+$ building blocks: synthesis, reversible structural transformation and related magnetic properties", *CrystEngComm*, 15, 2013, 3484–3489.
- [290] S. Cueto, V. Gramlich, W. Petter, F.S. Rys, P. Rys, "Structure of copper(II) terephthalate trihydrate", *Acta Crystallographica Section C*, C47, 1991, 75–78.

- [291] E.N. Nfor, F. Majoumo-Mbe, P.T. Ndifon, E.O. Duke, E.N. Mainsah, O.E. Offiong, E.A. Eno, "Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of bis(aqua)[μ -(terephthalato- κ , κ')]copper(II)monohydrate $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{O}_4)(\text{OH}_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 201, 2013, 133–136.
- [292] E.G. Bakalbassis, J. Mrozinski, C.A. Tsipis, "Experimental and quantum-chemical investigation of the magnetic exchange mechanism in a series of (μ -terephthalato)bis[(polyamine)copper(II)] complexes", *Inorganic Chemistry*, 25, 1986, 3684–3690.
- [293] N.C. Kasuga, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokoyama, S. Nakano, N. Shimada, C. Koumo, K. Nomiya, "Synthesis, structural characterization and antimicrobial activities of 12 zinc(II) complexes with four thiosemicarbazone and two semicarbazone ligands", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 96, 2003, 298–310.
- [294] P.K. Panchal, M.N. Patel, "Synthesis, Structural Characterization, and Antibacterial Studies of Some Mixed-Ligand First Row d-Transition Metal Complexes", *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34, 2004, 1277–1289.
- [295] M. Devereux, M. McCann, V. Leon, M. Geraghty, V. McKee, J. Wikaira, "Synthesis and Biological Activity of Manganese(II) Complexes of Phthalic and Isophthalic Acid: X-Ray Crystal Structures of $[\text{Mn}(\text{ph})(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{Isoph})_2(\text{Phen})\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\{[\text{Mn}(\text{Isoph})(\text{bipy})]_4\cdot 2.75\text{bipy}\}_n$ (phH₂ = Phthalic Acid; Isoph = Isophthalic Acid; Phen = 1,10-Phenanthroline; Bipy = 2,2-Bipyridine)", *Metal-based Drugs*, 7, 2000, 275–288.
- [296] U. Kalinowska-Lis, A. Felczak, L. Chęcinska, K. Zawadzka, E. Patyna, K. Lisowska, J. Ochock, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of water-soluble silver(I) complexes of metronidazole drug and selected counter-ions", *Dalton Transactions*, 44, 2015, 8178–8189
- [297] V.V. Jevtić, G.P. Radić, O.D. Stefanović, I.D. Radojević, S. Vasić, Lj.R. Comić, V.M. Đinović, S.R. Trifunović, "Synthesis and characterization of platinum(IV) complexes with *O,O'*-dialkyl esters of (*S,S*)-ethylenediamine-*N,N'*-di-2-(3-methyl)butanoic acid and bromido ligands. Antimicrobial, antibiofilm and antioxidant screening", *Inorganica Chimica Acta*, 442, 2016, 105–110.
- [298] G. Tweedy, "Plant extracts with metal ions as potential antimicrobial agents", *Phytopathology*, 55, 1964, 910–914.

- [299] C.E. Overton, "Studien uber die Narkose zugleich ein Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie", Gustav Fischer, Jena, 1901.
- [300] J. Xie, Z. Cheng, W. Yeng, H. Liu, W. Zhou, M. Li, Y. Xu, "Crystal structures and antimicrobial and cytotoxic activities of zinc(II), nickel(II) and copper(II) complexes of *N*-(piperidylthiocarbonyl)benzamide", *Applied Organometallic Chemistry*, 29, 2015, 157–164.
- [301] M. Zampakou, M. Akrivou, E.G. Andreadou, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, A.A. Pantazaki, G. Psomas, "Structure, antimicrobial activity, DNA- and albumin-binding of manganese(II) complexes with the quinolone antimicrobial agents oxolinic acid and enrofloxacin", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 121, 2013, 88–99.
- [302] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G.C. Verschoor, "Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 7, 1984, 1349–1356.
- [303] G.G. Mohamed, M.M. Omar, A.A. Ibrahim, "Biological activity studies on metal complexes of novel tridentate Schiff base ligand. Spectroscopic and thermal characterization", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 2009, 4801–4812.
- [304] Z. Su, J. Xu, J. Fan, D.J. Liu, Q. Chu, M.S. Chen, S.S. Chen, G.X. Liu, X.F. Wang, W.Y. Sun, "Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence of Coordination Polymers with Mixed Ligands and Diverse Topologies", *Crystal Growth and Design*, 9, 2009, 2801–2811.
- [305] J. Lu, K. Zhao, Q.R. Fang, J.Q. Xu, J.H. Yu, X. Zhang, H.Y. Bie, T.G. Wang, "Synthesis and Characterization of Four Novel Supramolecular Compounds Based on Metal Zinc and Cadmium", *Crystal Growth and Design*, 5, 2005, 1091–1098.
- [306] B.K. Park, G.H. Eom, S.H. Kim, H. Kwaka, S.M. Yoo, Y.J. Lee, C. Kim, S.J. Kim, Y. Kim, "Construction of Cd(II) compounds with a chelating ligand 2,2'-dipyridylamine(Hdpa): Anion effect, catalytic activities and luminescence", *Polyhedron*, 29, 2010, 773–786.
- [307] J.H. Lee, H.M. Park, S.P. Jang, G.H. Eom, J.M. Bae, C. Kim, Y. Kim, S.J. Kim, "Construction of Hg^{II} complexes containing chelating 2,2'-dipyridylamine ligands: Anion effect, photoluminescence and catalytic activities", *Inorganic Chemistry Communications*, 15, 2012, 212–215.

- [308] S.L. Zheng, X.M. Chen, "Recent Advances in Luminescent Monomeric, Multinuclear, and Polymeric Zn(II) and Cd(II) Coordination Complexes", *Australian Journal of Chemistry*, 57, 2004, 703–712.
- [309] X. Du, R. Fan, X. Wang, L. Qiang, P. Wang, S. Gao, H. Zhang, Y. Yang, Y. Wang, "Combined Effect of Hydrogen Bonding and $\pi\cdots\pi$ Stacking Interactions in the Assembly of Indium(III) Metal–Organic Materials: Structure-Directing and Aggregation-Induced Emission Behavior", *Crystal Growth and Design*, 15, 2015, 2402–2412.
- [310] J. Zhang, Y.R. Xie, Q. Ye, R.G. Xiong, Z. Xue, X.Z. You, "Blue to Red Fluorescent Emission Tuning of a Cadmium Coordination Polymer by Conjugated Ligands", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 2003, 2572–2577.
- [311] Q. Chu, G.X. Liu, Y.Q. Huang, X.F. Wang, W.Y. Sun, "Syntheses, structures, and optical properties of novel zinc(II) complexes with multicarboxylate and N-donor ligands", *Dalton Transactions*, 38, 2007, 4302–4311.
- [312] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, "Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with *p*-GaN for color tunable light emitting diode applications", *Electrochimica Acta*, 56, 2011, 10543–10549.
- [313] X.M. Lu, P.Z. Li, X.T. Wang, S. Gao, X.J. Wang, S. Wang, Y.H. Deng, Y.J. Zhang, L. Zhou, "Syntheses, crystal structures and magnetic behaviors of three Mn^{II}-terephthalate coordination polymers containing terminal ligands", *Polyhedron*, 27, 2008, 2402–2408.
- [314] M.A. Halceow, "Jahn-Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials", *Chemical Society Reviews*, 42, 2013, 1784–1795.
- [315] N.E. Brese, M. O'Keeffe, "Bond-valence parameters for solids", *Acta Crystallographica Section B*, B47, 1991, 192–197.
- [316] I.D. Brown, "The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model", Oxford University Press, Oxford, 2002.
- [317] H. Hu, R.H. Zhang, F. Yang, Y.H. Zhang, Q.L. Wang, G.M. Yang, "Synthesis, structure and magnetic properties of heterometallic coordination polymers constructed from Cu(II)/Mn(II), H₂bdc and H₄btec", *Inorganic Chemistry Communications*, 40, 2014, 87–91.
- [318] J.S. Goldsworthy, R.J. Staples, R.L. LaDuca, "Luminescent zinc terephthalate coordination polymers with pyridylnicotinamide ligands: Effect of added base and

- nitrogen donor disposition on topology”, *Journal of Molecular Structure*, 1062, 2014, 116–124.
- [319] V.G. Makhankova, O.V. Khavryuchenko, V.V. Lisnyak, V.N. Kokozay, V.V. Dyakonenko, O.V. Shishkin, B.W. Skelton, J. Jezierska, “Heterometallic M/Mn(M=Cu, Co, Zn) acetate complexes as precursors for binary oxides”, *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 2010, 2695–2702.
- [320] P. Buchwalter, J. Rosé, P. Braunstein, “Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters”, *Chemical Reviews*, 115, 2015, 28–126.
- [321] L.J. Murray, M. Dincă, J.R. Long, “Hydrogen storage in metal-organic frameworks”, *Chemical Society Reviews*, 38, 2009, 1294–1314.
- [322] Y.Q. Sun, Y.Y. Xu, L. Wu, Y.F. Zheng, D.Z. Gao, G.Y. Zhang, “Four heterometallic coordination polymers of a macrocyclic oxamide with aromatic multicarboxylate ligands: Syntheses, crystal structures and magnetic properties”, *Polyhedron*, 91, 2015, 1–9.
- [323] I.S. Khan, D.G. Samsonenko, V.M. Pakomova, V.P. Fedin, “Crystal structure of the inclusion compound of a porous metal-organic polymer with cymantrene”, *Journal of Structural Chemistry*, 57, 2016, 413–416.
- [324] G.X. Liu, H. Xu, X.M. Ren, “A 2-fold Interpenetrated Framework based on Tetranuclear Heterometallic Cluster: Synthesis, Structure and Magnetic Properties”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 634, 2008, 927–930.
- [325] X.J. Kong, C. Guo, G.X. Liu, Y. Wang, S. Nishihara, “Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of a 3d-3d mixed heterometallic coordination polymer”, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 38, 2012, 134–139.
- [326] B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E.B. Lobkovsky, E.J. Hurtado, A.J. Fletcher, K.M. Thomas, “Surface Interactions and Quantum Kinetic Molecular Sieving for H₂ and D₂ Adsorption on a Mixed Metal–Organic Framework Material”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 2008, 6411–6423.
- [327] O. Kozachuk, K. Khaletskaya, M. Halbherr, A. Betard, M. Meilikhov, R.W. Seidel, B. Jee, A. Poppl, R.A. Fischer, “Microporous Mixed-Metal Layer-Pillared [Zn_{1-x}Cu_x(bdc)(dabco)_{0.5}] MOFs: Preparation and Characterization”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 2012, 1688–1695.

- [328] Y.Q. Sun, S.Y. Liu, Y.Y. Xu, L. Wu, D.Z. Gao, G.Y. Zhang, D.Z. Liao, "Six heterometallic coordination polymers containing cobalt(II): Syntheses, crystal structures and magnetic properties", *Polyhedron*, 74, 2014, 39–48.
- [329] S. Ghosh, G. Aromi, P. Gamez, A. Ghosh, "Structural and Magnetic Analysis of Retrosynthetically Designed Architectures Built from a Triply Bridged Heterometallic (CuL)₂Co Node and Benzenedicarboxylates", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 2015, 3028–3037.
- [330] S. Ghosh, S. Giri, A. Ghosh, "An adaptable heterometallic trinuclear coordination cluster in the synthesis of tailored one-dimensional architecture: Structural characterization, magnetic analysis and theoretical calculations", *Polyhedron*, 102, 2015, 366–374.
- [331] A. Abbasi, M. Soleimani, M. Najafi, S. Geranmayeh, "Synthesis of nanostructured NiO/Co₃O₄ through thermal decomposition of a bimetallic(Ni/Co) metal-organic framework as catalyst for cyclooctene epoxidation", *Journal of Molecular Structure*, 1133, 2017, 458–463.
- [332] F.E. Mabbs, D.J. Machin, "Magnetism and Transition Metal Complexes", Dover Publications, Inc. Mineola, New York, 1973.
- [333] G.J. Pyrka, A.A. Pinkerton, "Structure of the high-temperature-melting polymorph of 2,2'-dipyridylamine", *Acta Crystallographica Section C*, C48, 1992, 91–94.
- [334] H. Schödel, C. Näther, H. Bock, F. Butenschön, "Trimorphism of 2,2'-di-pyridylamine: structures, phase transitions and thermodynamic stabilities", *Acta Crystallographica Section B*, B52, 1996, 842–853.
- [335] Z. Fereshteh, M.S. Niasari, "Effect of ligand on particle size and morphology of nanostructures synthesized by thermal decomposition of coordination compounds", *Advances in Colloid and Interface Science*, 243, 2017, 86–104.
- [336] H.Y. Shi, B. Deng, S.L. Zhong, L. Wang, A.W. Xu, "Synthesis of zinc oxide nanoparticles with strong, tunable and stable visible light emission by solid-state transformation of Zn(II)-organic coordination polymers", *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2011, 12309–12315.
- [337] C.C. Lin, Y.Y. Li, "Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate", *Materials Chemistry and Physics*, 113, 2009, 334–337.

- [338] H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-ray diffraction procedures", 2nd ed., Wiley, New York, 1974.
- [339] R. Ramírez-Bon, F.J. Espinoza-Beltrán, H. Arizpe-Chávez, O. Zelaya-Angel, F. Sánchez-Sinencio, "CdTe nanostructures prepared by thermal annealing", *Journal of Applied Physics*, 77, 1995, 5461–5463.
- [340] B. Simović, D. Poleti, A. Golubović, A. Matković, M. Šćepanović, B. Babić, G. Branković, "Enhanced photocatalytic degradation of RO16 dye using Ag modified ZnO nanopowders prepared by the solvothermal method", *Processing and Application of Ceramics*, 11, 2017, 27–38.
- [341] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95, 1995, 69–96.
- [342] G. Marci, V. Augugliaro, M.J. Lopez-Munoz, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R.J.D. Tilley, A.M. Venezia, "Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO₂ Systems. 1. Surface and Bulk Characterization", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 2001, 1026–1032.
- [343] C. Ye, Y. Bando, G.Z. Shen, D. Golberg, "Thickness-Dependent Photocatalytic Performance of ZnO Nanoplatelets", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2006, 15146–15151.
- [344] R.S. Dhodapkar, V. Chaturvedi, N.R. Neti, S.N. Kaul, "Heterogenous solar photocatalysis of two commercial reactive azo dyes", *Annali Di Chimica*, 93, 2003, 739–744.
- [345] E. Yassitepe, H.C. Yatmaz, C. Ozturk, K. Ozturk, C. Duran, "Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198, 2008, 1–6.
- [346] L.S. Roselin, R. Selvin, "Photocatalytic Degradation of Reactive Orange 16 Dye in a ZnO Coated Thin Film Flow Photoreactor", *Science of Advanced Materials*, 3, 2011, 251–258.
- [347] B. Simović, A. Golubović, I. Veljković, D. Poleti, J. Zdravković, D. Mijin, A. Bjelajac, "Hydro- and solvothermally-prepared ZnO and its catalytic effect on the photodegradation of Reactive Orange 16 dye", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79, 2014, 1433–1443.

- [348] P. Chantes, C. Jarusutthirak, S. Danwittayakul, International Conference on Biological, Environment and Food Engineering (BEFE-2015), Singapore, May 15–16, 2015. doi.org/10.15242/IICBE.C0515033.
- [349] S.G. Kumar, K.S.R. Koteswara Rao, “Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications”, RSC Advances, 5, 2015, 3306–3351.
- [350] H. Wang, C. Xie, W. Zhang, S. Cai, Z. Yang, Y. Gui, “Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales”, Journal of Hazardous Materials, 141, 2007, 645–652
- [351] S. Venkataprasad Bhat, S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, “Photoluminescence and photoconducting properties of ZnO nanoparticles”, Solid State Communications, 149, 2009, 510–514.
- [352] K.S. Babu, A.R. Reddy, C. Sujatha, K.V. Reddy, “Optimization of UV emission intensity of ZnO nanoparticles by changing the excitation wavelength”, Materials Letters, 99, 2013, 97–100.
- [353] Th.I. Shaheen, M.E. El-Naggar, A.M. Abdelgawad, A. Hebeish, “Durable antibacterial and UV protections of in situ synthesized zinc oxide nanoparticles onto cotton fabrics”, International Journal of Biological Macromolecules, 83, 2016, 426–432.
- [354] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, “Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis”, Journal of Applied Physics, 84, 1998, 2287.
- [355] R.B. Lauer, “The I.R. photoluminescence emission band in ZnO”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 34, 1973, 249–253.
- [356] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo, “Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength”, Applied Physics Letters, 88, 2006, 103107:1–3.
- [357] L. He, Y. Liu, A. Mustapha, M. Lin, “Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*”, Microbiological Research, 166, 2011, 207–215.
- [358] N. Jones, B. Ray, K.T. Ranjit, A.C. Manna, “Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms”, FEMS Microbiology Letters, 279, 2008, 71–76.

- [359] Y. Xie, Y. He, P.L. Irwin, T. Jin, X. Shi, "Antibacterial Activity and Mechanism of Action of Zinc Oxide Nanoparticles against *Campylobacter jejuni*", *Applied and Environmental Microbiology*, 77, 2011, 2325–2331.
- [360] O. Yamamoto, "Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide", *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 2001, 643–646.
- [361] R. Brayner, R. Ferrari-Iliou, N. Brivois, S. Djediat, M.F. Benedetti, F. Fiévet, "Toxicological Impact Studies Based on Escherichia coli Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium", *Nano Letters*, 6, 2006, 866–870.
- [362] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, D. York, "Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)", *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 2007, 479–489.
- [363] H.C. Yatmaz, N. Dizge, M.S. Kurt, "Combination of photocatalytic and membrane distillation hybrid processes for reactive dyes treatment", *Environmental Technology*, 38, 2017, 2743–2751.
- [364] N. Tasić, J. Rogan, D. Poleti, L. Radovanović, G. Branković, "Synthesis and characterization of μ -hydroxido- and μ -polycarboxylato-bridged iron(III) complexes with 2,2'-bipyridine", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79, 2014, 941–952.
- [365] Z.R. Ranjbar, A. Morsali, P. Retailleau, "Thermolysis preparation of zinc(II) oxide nanoparticles from a new micro-rods one-dimensional zinc(II) coordination polymer synthesized by ultrasonic method", *Inorganica Chimica Acta*, 376, 2011, 486–491.
- [366] F. Bigdeli, A. Morsali, P. Retailleau, "Syntheses and characterization of different zinc(II) oxide nano-structures from direct thermal decomposition of 1D coordination polymers", *Polyhedron*, 29, 2010, 801–806.
- [367] J. Xu, Q. Liu, W.Y. Sun, "Shape-controlled zinc(II) oxide nanomaterial constructed from three-dimensional zinc(II) coordination complex", *Solid State Sciences*, 12, 2010, 1575–1579.
- [368] F. Pellegrino, L. Pellutiè, F. Sordello, C. Minero, E. Ortel, V. D. Hodoroaba, V. Maurino, "Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles", *Applied Catalysis B: Environmental*, 216, 2017, 80–87.
- [369] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, "Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review", *Materials*, 7, 2014, 2833–2881.

[370] J. Sawai, T. Yoshikawa, "Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay", *Journal of Applied Microbiology*, 96, 2004, 803–809.

[371] A. Lipovsky, Y. Nitzan, A. Gedanken, R. Lubart, "Antifungal activity of ZnO Nanoparticles—the role of ROS mediated cell injury", *Nanotechnology*, 22, 2011, 105101:1–5.

[372] D. Thapa, J. Huso, J.L. Morrison, C.D. Corolewski, M.D. McCluskey, L. Bergman, "Achieving highly-enhanced UV photoluminescence and its origin in ZnO nanocrystalline films", *Optical Materials*, 58, 2016, 382–389.

BIOGRAFIJA

Lidija Radovanović je rođena 2. 7. 1980. godine u Jagodini. Gimnaziju, opšteg smera završila je 1999. godine u Ćupriji, nakon čega je upisala Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 2006. godine na smeru Neorganska hemijska tehnologija, sa prosečnom ocenom 8,06. Doktorske studije upisala je školske 2010/2011. na Tehnološko-metalurškom fakultetu, na smeru Inženjerstvo materijala, pod mentorstvom dr Jelene Rogan, vanrednog profesora na Katedri za opštu i neorgansku hemiju. Od januara 2011. godine zaposlena je u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta kao istraživač-pripravnik, a u septembru 2014. godine izabrana je u zvanje istraživač saradnik. Kandidat govori engleski jezik.

Lidija Radovanović je od januara 2011. godine angažovana na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja (broj projekta III 45007) pod nazivom „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija, procesiranje“, pod rukovodstvom dr Gorana Brankovića.

Od školske 2014/2015. godine je angažovana u nastavi, za izvođenje eksperimentalnih vežbi iz predmeta Opšta hemija I i Opšta hemija II na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu.

U okviru istraživačkih aktivnosti na projektu kandidat se bavi sintezom i karakterizacijom koordinacionih jedinjenja elemenata d-bloka sa aromatičnim N,N- i O,O-donorskim ligandima.

Autor je devet naučnih radova objavljenih u međunarodnim časopisima, od kojih su jedan u kategoriji M21, dva u kategoriji M22 i šest radova u kategoriji M23, i značajnog broja radova saopštenih na međunarodnim i domaćim konferencijama. Od toga, pet radova objavljenih u međunarodnim časopisima odnose se na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji.

Lidija Radovanović je član Srpskog hemijskog društva i Srpskog kristalografskog društva. Govori i piše engleski jezik.

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima koji se odnose na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji:

1. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, Z. Jagličić, "A terephthalate-bridged two-dimensional heteronuclear Cu(II)–Mn(II) complex with a terminal 2,2'-dipyridylamine ligand", *Journal of the Serbian Chemical Society*, **82** (2017), 1247–1258 (ISSN: 0352-5139, IF: 0,889).
2. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, M. Milutinović, M.V. Rodić, "Polymeric zinc complexes with 2,2'-dipyridylamine and different benzenepolycarboxylate ligands: Synthesis, structure, characterization and antimicrobial activity", *Polyhedron*, **112** (2016) 18–26 (ISSN: 0277-5387, IF: 2,108).
3. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, N. Begović, "Structural diversity of manganese(II) complexes containing 2,2'-dipyridylamine and benzenedicarboxylates. Conformational analysis of tere-, iso- and phthalate ions: An experimental and quantum chemical approach", *Inorganica Chimica Acta*, **445** (2016) 46–56 (ISSN: 0020-1693, IF: 1,918).
4. D. Poleti, J. Rogan, M.V. Rodić, **L. Radovanović**, "Mixed-ligand Mn^{II} and Cu^{II} complexes with alternating 2,2'-bipyrimidine and terephthalate bridges", *Acta Crystallographica*, **C71** (2015) 110–115 (ISSN: 0108-2701, IF: 0,479).
5. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, Z. Jagličić, "Diaquabis(2,2'-dipyridylamine)M(II) Terephthalate Dihydrates, M(II) = Ni, Co: Synthesis, Crystal Structures, Thermal and Magnetic Properties", *Acta Chimica Slovenica*, **65** (2018) 191–198 (ISSN: 1318-0207, IF: 0,983).

Прилог 1.

Образац 5.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Лидија Радовановић
Број индекса: 4015/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Комплекси елемената d-блока са ароматичним O,O- и N,N-донорским лигандима:
синтеза, структура, својства и примена

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

Потпис аутора

У Београду, 21. 5. 2018.

Прилог 2.

Образац 6.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Лидија Радовановић

Број индекса: 4015/2010

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: Комплекси елемената d-блока са ароматичним O,O- и N,N-
-донорским лигандима: синтеза, структура, својства и примена

Ментор: др Јелена Роган, ванредни професор Технолошко-металуршког
факултета, Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, 21. 5. 2018.

Прилог 3.

Образац 7.

Изјава о коришћењу

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

Комплекси елемената d-блока са ароматичним O,O- и N,N-донорским лигандима: синтеза, структура, својства и примена

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 21. 5. 2018.

1. **Ауторство.** Дозвољавање умножавања, 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 умножавања, 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 прерада.** Дозвољавање умножавања, 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 умножавања, 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 прерада.** Дозвољавање умножавања, 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 умножавања, 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.