

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Пријатељ : 29. VI. 1981		
Организација	—	адреса
03	10/50	—

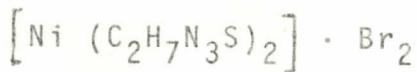
УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ИНСТИТУТ ЗА ФИЗИКУ

KRISTINA M. BADRLJICA

KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA

β -BIS (S-METILATIOSEMIKARBAZID) NIKL (II) BROMIDA



(Diplomski rad)

NOVI SAD, 1981.

*Zahvaljujem se prof. dr VLADIMIRU DIVJAKOVICU
na pruženoj temi i svesrdnoj pomoći ukazanoj pri
izradi ovog diplomskog rada.*

S A D R Č A J

I T E O R I J S K I D E O

1. Uvod	1
2. Ispitivanje rasporeda atoma u čeliji	
2.1. Rasejanje X-zraka na čelijskom sadržaju. Strukturni faktor	3
2.2. Fazni problem	7
3. Utačnjavanje strukture i faktor tačnosti	10

II E K S P E R I M E N T A L N I D E O

1. Uvod	14
2. Pripremanje uzorka i određivanje kristalografskih podataka	15
3. Rešavanje kristalne strukture	21
4. Opis kristalne strukture	25

III Z A K L J U Č A K

IV L I T E R A T U R A

I T E O R I J S K I D E O

1. U V O D

Laue-ov eksperiment je izведен 1912. godine i time je direktno potvrđeno da X - zračenje ima talasnu prirodu ($\lambda \approx 1\text{\AA}$) kao i da kristalni materijali predstavljaju pogodne difrakcione rešetke za ovo zračenje. To je značilo da su atomi u kristalu periodično trodimenzionalno rasporedjeni na rastojanjima reda veličine kao što je i talasna dužina X - zraka.

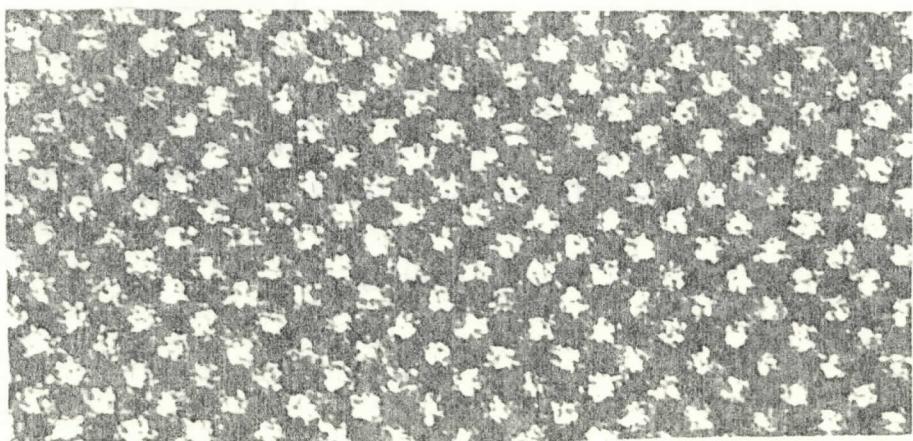
Neposredno posle ovog otkrića, otac i sin Brag su (1912) pokazali da se analizom geometrije i raspodele intenziteta difrakcione slike od monokristala mogu dobiti detaljne informacije o strukturi rasejavajućeg tela - tj. struktura kristala. Pod ovim se podrazumeva poznavanje tačnih pozicija (unutar elementarne čelije) svih vrsta atoma koji grade jedinjenje dobijeno u monokristalnoj formi. Tako je nastala jedna interdisciplinarna naučna oblast rendgenostrukturalna analiza, čiji rezultati predstavljaju važne polazne podatke za izučavanje raznih osobina žive i nežive prirode. Precizne vizuelne predstave o mikro i makro molekulima, njihovoj konformaciji i međusobnom povezivanju od velikog su značaja kako za fundamentalne (hemiju, fiziku, biologiju) tako i za mnoge primenjene nauke (tehnologiju, metalurgiju, medicinu, farmaciju i dr.)

Na taj način moglo bi se reći da postupak rendgenostruktурне analize predstavlja svojevrsno mikroskopiranje submolekularnog prostora. Podaci o položajima atoma u elementarnoj celiji dobijeni na ovaj način su toliko precizni da se greška izračunatih međuatomskih rastojanja nalazi na hiljaditom delu angstrema. Ograničenje koje se postavlja rendgenostruktурној analizi kao "mikroskopu" submolekularnog prostora sastoji se u izboru "preparata mikroskopiranja". Radi se o tome da samo difrakciona slika dobijena na monokristalu je dovoljno bogata informacijama neophodnim za određivanje kristalne strukture. Već difrakcija na polikristalnom a pogotovo amorfnom materijalu oskudeva eksperimentalnim podacima i odgovarajuća difrakciona slika se ne može koristiti za određivanje gradje molekula.

Elektronskim mikroskopom velike moći razlaganja danas smo u stanju da se približimo mikroprostoru koji je precizno određen rendgenostrukturnom analizom.

Na slici (1) prikazan je snimak načinjen elektronskim mikroskopom koji predstavlja kristal proteina čiji molekuli imaju težinu oko 200000.

Iako detalji unutar molekula nisu uočljivi, pojedini molekuli se jasno razlikuju pri čemu se uočava periodičnost rasporeda molekula.



Slika 1.

2. ISPITIVANJE RASPOREDA ATOMA U ĆELIJI

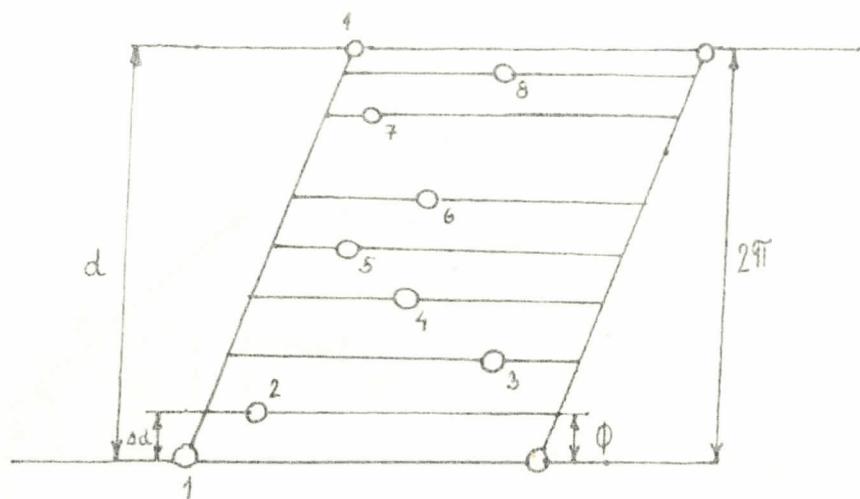
2.1. Rasejanje X - zraka na čelijskom sadržaju

Strukturni faktor.

Gradja jednog makrokrstala može se prikazati kao skup velikog broja elementarnih zapremina koje se nadovezuju jedna na drugu i periodično se ponavljaju u tri nekomplanarna pravca.

Poznavanje položaja atoma u kristalu svodi se na određivanje položaja atoma u jednoj od elementarnih čelija koje učestvuju u izgradnji makrokrstala. Ovaj model kristala odgovara tzv. idealnom kristalu kome se manje ili više približavaju realni kristali.

Za prikazivanje rasejanja X - zraka na sadržaju elementarne čelije, posmatraćemo atomske ravni povučene kroz pojedine atome u elementarnoj čeliji paralelno baznim ravnima (1,1) kako je prikazano na slici (2)



Slika 2.

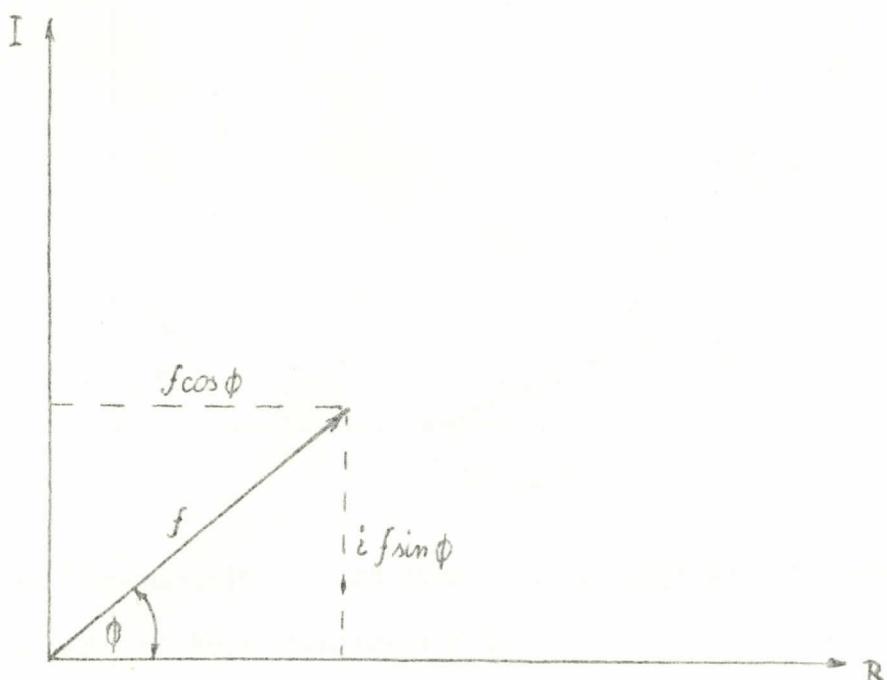
Zračenje rasejano na sadržaju dve granične ravni (1,1) odvojene rastojenjem d , razlikuje se fazno za 2π , za prvi red Bragove refleksije.

Faza rasejanog zračenja na sadržaju bilo koje atomske ravni izmedju ove dve, proporcionalna je rastojanju te ravni u odnosu na donju graničnu ravan i može se predstaviti kao:

$$\phi = \frac{\Delta d}{d} 2\pi \quad (1)$$

Svaki atom iz posmatrane ravni rasejava talas čija je amplituda f a faza ϕ odredjena gornjom formulom (1).

Grafički, svaki rasejani zrak se može predstaviti u vidu kompleksnog broja kao na slici (3):

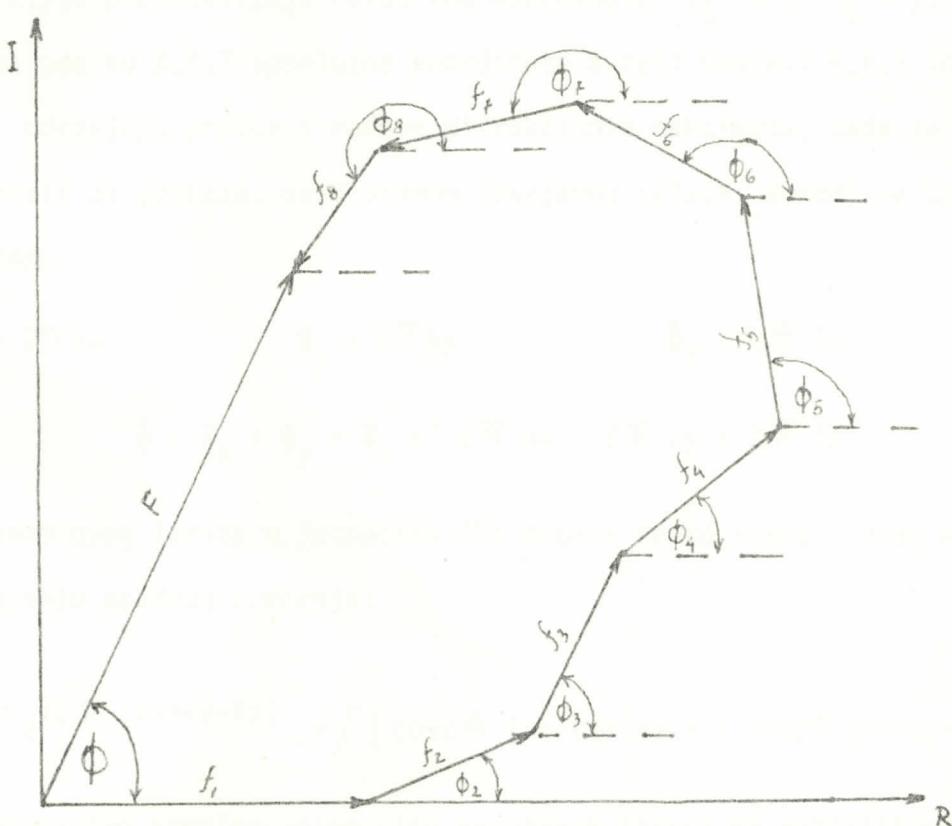


Slika 3.

Tačka u kompleksnoj ravni odredjena ovim vektorom može biti predstavljena na sledeći način:

$$f e^{i\phi} = f \cos\phi + i f \sin\phi \quad (2)$$

gde je f dužina vektora odnosno amplituda talasa, a ϕ je ugao izmedju realne ose i vektora, odnosno faza datog talasa. Rezultat kombinovanja nekoliko talasa može se naći pridruživanjem talasu baš ove vektorske reprezentacije. Združenih nekoliko vektora predstavljaju kombinovanje rasejanih talasa od nekoliko atoma u celiji. Vektorskim sabiranjem se dobija rezultatno rasejano zračenje predstavljeno vektorom F (slika 4)



Slika 4.

Niz komponentnih vektora formira lanac koji vijuga suprotno od kazalje na satu. Njihova rezultanta F je:

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (3)$$

ili

$$F = \sum_{j=1}^N f_j (\cos \phi_j + i \sin \phi_j) \quad (4)$$

gde je: j-broj koji pokazuje, koji je atom u pitanju

N-broj atoma u celiji

F je kompleksan broj i prema tome može se prikazati kao:

$$F = A + iB \quad (5)$$

a modul vektora F iz formule (6)

$$|F| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (6)$$

Ako x, y, z predstavljaju relativne koordinate ($\frac{x}{a} = x, \frac{y}{b} = y, \frac{z}{c} = z$) atoma gde su X, Y, Z absolutne koordinate a celi brojevi h, k, l indeksi koji odredjuju pravce i redove difrakcionih maksimuma, tada se može pokazati da je faza, ovim atomom rasejanog talasa, odredjena komponentama:

$$\phi_x = 2\pi h x \quad \phi_y = 2\pi k y \quad \phi_z = 2\pi l z \quad (8)$$

$$\text{tj} \quad \phi = \phi_x + \phi_y + \phi_z = 2\pi h x + 2\pi k y + 2\pi l z \quad (9)$$

Zamenom ovog izraza u jednačinu (2) dobija se doprinos jednog atoma u rasejanju upadnog zračenja:

$$\int e^{i2\pi(hx+ky+lz)} = \int [\cos 2\pi(hx+ky+lz) + i \sin 2\pi(hx+ky+lz)] \quad (10)$$

Talas nastao kombinovanjem više rasejanih talasa na različitim atomima u elementarnoj celiji može se predstaviti kao:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad (11)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j [\cos 2\pi(hx_j+ky_j+lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)] \quad (12)$$

F_{hkl} se naziva strukturni faktor i predstavlja amplitudu rasejanog zračenja sadržajem elementarne celije.

Ovo je kompleksna veličina kod koje eksponent $2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)$

predstavlja fazu rasejanog rendgenskog zračenja. F_{hkl} zavisi od rasporeda odredjenih vrsta atoma u elementarnoj čeliji i postaje jednostavniji ako data čelija ima elemente simetrije. f_j je atomski faktor rasejanja j-tog atoma u elementarnoj čeliji. Atomski faktor rasejanja zavisi od Bragovog ugla θ što je opisano u odeljku 2.2. formulom (21) i grafikom (sl. 5).

2.2. Fazni problem

Za rasejanje x-zraka na supstanci odgovorni su elektroni, a njihova koncentracija je najveća baš tamo gde se nalaze atomi. Elektronska gustina u kristalu definisana je kao broj elektrona u jedinici zapreminе. Pošto su atomi rasporedjeni periodično duž odredjenih pravaca u kristalu to znači da će i gustina elektrona biti periodična funkcija koordinata. Nju možemo predstaviti pomoću trodimenzione periodične funkcije - trodimenzionog Furijeovog reda kao:

$$f(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (13)$$

Veličina V predstavlja zapreminu elementarne čelije.

U ovoj formuli figurišu strukturni faktori F_{hkl} kao koeficijenti reda koji su odredjeni fazom ϕ_{hkl} i modulom $|F_{hkl}|$. Da bismo izračunali elektronsku gustinu u elementarnoj čeliji potrebno je da znamo i $|F_{hkl}|$ i fazu ϕ_{hkl} .

Prva veličina se može odrediti merenjem intenziteta pojedinih refleksija. Veza izmedju merenog intenziteta i $|F_{hkl}|$ data je kao:

$$I_{(hkl)} = K |F_{hkl}|^2 L(\theta) P(\theta) A \quad (14)$$

Veličina $P(\theta)$ se naziva polarizacionim faktorom. Rasejanjem na elektronskom omotaču, menja se stepen polarizacije rendgenskog zraka što umanjuje i intenzitet difrakcije:

$$P(\theta) = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (15)$$

2θ je ugao izmedju upadnog snopa i difrakcionog pravca.

Veličina $L(\theta)$ se naziva Lorencov faktor i zavisi od metode snimanja i ugla difrakcije.

Prolaskom kroz kristal rendgenski zraci su oslabljeni zbog apsorpcije. Zbog toga se u gornjoj formuli javlja veličina A koja se naziva apsorpcioni faktor i zavisi od pravca difraktovanog zraka i oblika kristala.

K je konstanta koja se može izračunati preko sledeće formule:

$$K = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{e^2}{m}\right)^2 \frac{I_0 \lambda^3 N^2 V}{\epsilon_s^2 \omega} \quad (16)$$

e - elementarno nanelektrisanje

I_0 - intenzitet upadnog snopa rendgenskog zračenja

λ - talasna dužina X - zraka

V - zapremina kristala

ω - ugaona brzina rotacije kristala

m - masa elektrona

Drugi podatak, fazu, nemoguće je direktno izmeriti. Za rešavanje faznog problema postoji više metoda od kojih će ovde biti pomenute tri: direktna metoda, metoda teškog atoma i metod probe i greške.

a) Direktna metoda

Ovaj metod se odnosi na rešavanje strukture onih kristala koji se sastoje od podjednako teških atoma. Za određivanje početnih faza polazi se od merenih intenziteta pojedinih refleksija a potom se primenom statističke zavisnosti izmedju faza i intenziteta odrede faze sa dovoljnom verovatnoćom. Ova metoda daje najčešće dobre rezultate u slučajevima

niske simetrije kristalne rešetke uz uslov da se elementarna čelija sastoji od atoma ne mnogo različitih težina.

b) Metoda teškog atoma

Kao što i sam naziv kaže ova metoda se primenjuje kada u elementarnoj čeliji postoji jedan ili više teških atoma (težak atom je atom sa dovoljno velikim rednim brojem tj. sa velikim brojem elektrona) pored lakih atoma. Ovde se koristi trodimenziona Pattersonova funkcija čijom analizom se može dobiti položaj "težih atoma". Znajući ove položaje moguće je približno izračunati faze strukturalnih amplituda a na osnovu toga može biti odredjena i približna elektronska gustina. U ovoj prvoj aproksimaciji elektronska gustina će ispoljavati maksimume na mestima zadatih teških atoma, no pored njih će se naći i maksimumi koji odgovaraju položajima do tada nepoznatih atoma. Sada se uz pomoć starih i položaja novonadjenih atoma određuje nova gustina koja će pokazati nove maksimume tj. do tada neodredjene položaje atoma. Ovaj postupak izračunavanja elektronskih gustina počev od jednog grubog modela metodom sukcesivnih Furijeovih aproksimacija, predstavlja postupak rešavanja kristalne strukture.

c) Metod "probe i greške"

Ovaj se metod i danas koristi ukoliko se iz bilo kojih razloga može nešto zaključiti o razmeštaju svih ili samo jednog dela atoma u elementarnoj čeliji. Uvrštavajući te koordinate u formulu za $F(hkl)$ dobija se kalkulisana tj. izračunata vrednost strukturalnih faktora. Potom se kao i kod prethodne metode izračuna elektronska gustina koja će dati nove maksimume tj. položaje preostalih atoma. Metodom sukcesivnih aproksimacija dolazi se do položaja svih atoma strukture.

Merenjem intenziteta, prema formuli (14) mogu se dobiti F_0 -eksperimentalne vrednosti, a na osnovu modela strukture i izračunate F_C -vrednosti.

Kriterijum za pravilan put rešavanja strukture daje R - faktor koji se može izračunati preko formule:

$$R = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|} \quad (17)$$

što je ovaj faktor manji to je znak da smo bliži konačnom rešavanju strukture. Veličina R nikad ne može biti 0 jer je F_o uvek određeno sa nekom greškom.

3. Utačnjavanje strukture i faktor tačnosti

Kada su položaji svih atoma u elementarnoj celiji određeni, potrebno je utaćniti njihove koordinate. Parametri koji opisuju kristalnu strukturu menjaju se tako da se dobije što bolja saglasnost između izračunatog modula strukturnog faktora, $F_c(hkl)$, i modula strukturnih faktora dobijenih merenjem intenziteta, $F_o(hkl)$. Ovo se izvodi metodom najmanjih kvadrata. Po teoriji grešaka ako greška pri merenju podleže zakonu Gausa, tada su najpouzdaniji parametri atoma oni koji dovode do minimuma vrednosti funkcije:

$$S = \sum_{hkl} [\omega_{hkl} |\phi(F_o) - \phi(F_c)|^2] \quad (18)$$

$\phi(F)$ je neka prosta funkcija strukturnog faktora (modul od F ili kvadrat modula od F). Veličina $\phi(F_o)$ je zadata, dobijena iz eksperimenta, dok je $\phi(F_c)$ veličina koja zavisi od koordinata atoma, koje se utaćnjavaju. Veličina ω_{hkl} predstavlja težinski množitelj dodeljen svakoj pojedinačnoj refleksiji (hkl) i pokazuje relativnu ocenu tačnosti merenja intenziteta. U slučaju malih standardnih devijacija $|\delta(hkl)|$, se definiše kao

$$\omega_{hkl} = \frac{1}{\delta_{hkl}^2} \quad (19)$$

Koordinate atoma za koje je ispunjen uslov da gornji izraz za S ima najmanju vrednost, predstavljaju tražene koordinate atoma u elementarnoj celiji kristala.

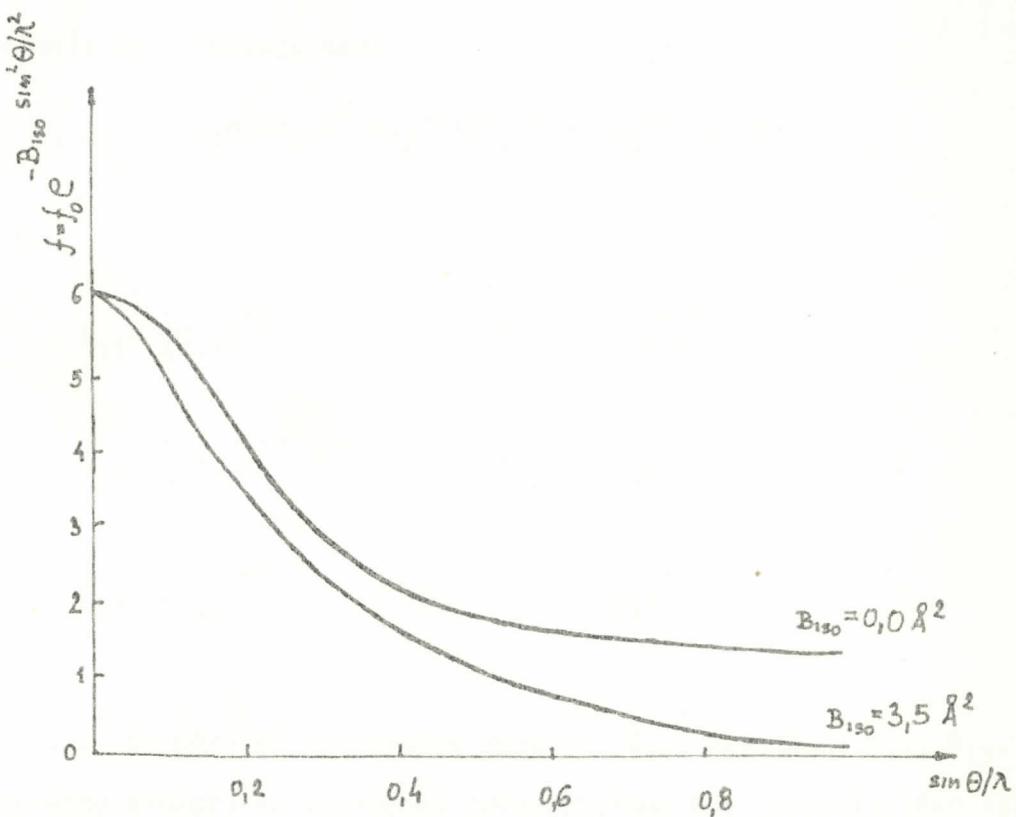
Ovaj uslov se može matematički napisati kao:

$$\frac{\partial S}{\partial x_v} = 0; \frac{\partial S}{\partial y_v} = 0; \frac{\partial S}{\partial z_v} = 0; v = 1, 2, \dots, n \quad (20)$$

Parametri atoma od kojih zavisi funkcija S nisu samo koordinate atoma već i parametri koji definišu termičko kretanje atoma u kristalnoj rešetki. 1914. godine Debaj je pokazao da topotno kretanje atoma dovodi do umanjenja intenzivnosti difraktovanog zračenja za $e^{(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)}$ puta, tako da se atomski faktor sasejanja može prikazati kao:

$$f = f_0 e^{(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (21)$$

ili grafički



Slika 5.

B je izotropni temperaturni koeficijent

$$B = 8\pi^2 u^2 \quad (22)$$

gde je \bar{u} srednje odstupanje u pravcu normale na refleksionu ravan. Ovo topotno kretanje ne utiče na jasnost Bragovih refleksija. Pri povećanju temperaturnog faktora intenzivnost rasejanog rendgenskog zračenja brzo opada sa povećanjem Bragovog ugla θ , što nepovoljno utiče na količinu eksperimentalnih podataka potrebnih za rešavanje kristalne strukture. Za kristale sa malim molekulima veličina B obično varira od $2-6 \text{ \AA}^2$ što odgovara odstupanju srednjeg položaja \bar{u} od $0,12-0,27\text{\AA}$ (T.L.BLUNDELL 1976). U prvoj aproksimaciji pretpostavljamo izotropno termičko kretanje, što odgovara kretanju atoma unutar sfere. Aproksimacije višeg reda uključuju anizotropno termičko kretanje odnosno anizotropni temperaturni faktori. Anizotropni temperaturni faktor je tenzor drugog reda, a atomski faktor rasejanja se prikazuje kao:

$$f = f_0 e^{-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)} \quad (23)$$

gde su:

$$b_{11} = \frac{1}{4} B_{11} a^*{}^2 \quad b_{12} = \frac{1}{4} B_{12} a^* b^* \quad (24)$$

$$b_{22} = \frac{1}{4} B_{22} b^*{}^2 \quad b_{13} = \frac{1}{4} B_{13} a^* c^*$$

$$b_{33} = \frac{1}{4} B_{33} c^*{}^2 \quad b_{23} = \frac{1}{4} B_{23} b^* c^*$$

a^* , b^* , c^* su periodi recipročne rešetke, B_{11} , B_{22} , B_{33} , B_{12} , B_{13} , B_{23} su komponente tenzora anizotropnog temperaturnog koeficijenta. Ako istovremeno hoćemo da utačnjavamo koordinate i anizotropne koeficijente B_{ij} potrebno je uzeti u obzir i uslov:

$$\frac{\partial S}{\partial B_{ij}} = 0 \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (25)$$

U slučaju kada se za $\Phi(F)$ izabere $|F(hk\bar{l})|$ relacija za S ima oblik:

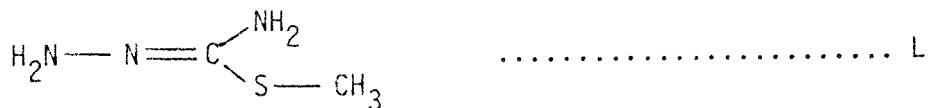
$$\sum \omega_{hk\bar{l}} [|F_o(hk\bar{l})| - |F_c(hk\bar{l})|]^2 \quad (25)$$

Broj podataka $(hk\bar{l})$ na osnovu kojih se vrši utačnjavanje metodom najmanjih kvadrata, smatra se da je optimalan kada na svaku promenljivu koja se utačnjava, dolazi oko deset izmerenih intenziteta. Broj promenljivih za n atoma u elementarnoj čeliji uzimajući u obzir i anizotropne temperaturne faktore iznosi $9n$ (tri koordinate i šest anizotropskih koeficijenata).

II EKSPERIMENTALNI DEO

1. U V O D

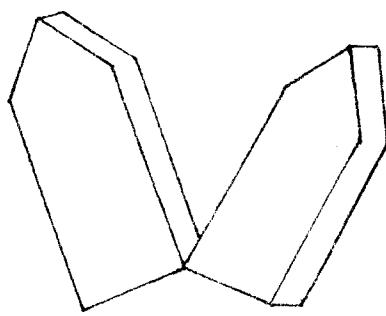
U ovom radu opisan je postupak rešavanja kristalne strukture i sama kristalna struktura jedinjenja β -bis (S-metiltiosemikarbazid) nikal (II) bromida. Poslednjih godina uspelo se dobiti više jedinjenja sa istim ligandom u koordinaciji sa atomom nikla. Ligand je S-metiltiosemikarbazid (L) koji se šematski prikazuje:



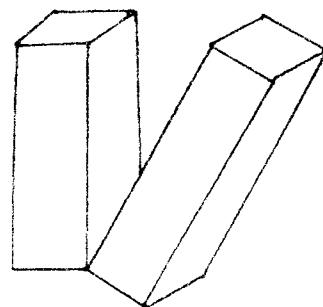
Jedno od tih jedinjenja $[NiL_2]J_2$, čija je struktura ranije rešena, kristališe u monoklinskom sistemu. Iz toplih alkoholnih rastvora Ni-acetata i S-metiltiosemikarbazida-hidrogen jodida uz dodavanje viška alkoholnog rastvora Na-bromida nastaju dve alotropske modifikacije bromidnih kompleksa, α i β . U okviru diplomskog rada Cetenji Žofije (1979. na Institutu za fiziku u Novom Sadu) rešena je struktura α -modifikacije jedinjenja, $[NiL_2]Br_2$, koje kristališe u triklinskem sistemu. U okviru ovog rada rešena je β -modifikacija ovog jedinjenja što će u daljem tekstu biti i opisano. Srodnna grupa jedinjenja dobijena je supstitucijom metil grupe (CH_3) etil grupom (C_2H_5). Tako je nastala serija niklovih kompleksa sa ligandom S-etiltiosemikarbazidom (L') pri čemu je jedinjenje $[NiL'_2]J_2$ morfološki i strukturno slično seriji jedinjenja sa ligandom L.

2. Pripremanje uzorka i odredjivanje kristalografskih podataka

Kristali α i β modifikacije nastaju iz istog rastvora, imaju crvenu boju ali se jasno razlikuju po obliku. Kristali α -modifikacije su mnogobrojniji i pažljivim posmatranjem pod mikroskopom mogu se uočiti i druze kristala β -modifikacije.



α -Modifikacija



β -Modifikacija

Slika 6.

Kristali β -modifikacije rastu u vidu prizmatičnih štapića (izduženih u pravcu a-ose). Za difraktometrijska snimanja potreban je pogodan monokristal, te se najpre pristupa odabiranju dobrih uzoraka.

Zatim se kristal mehaničkom obradom očisti od slepljenih sitnih kristalića i dovede do optimalnih dimenzija (oko 0,1 mm). Potom se odredjeni uzorak kristala zalepi na stakleni štapić. Lepljenje se vrši pomoću nekog neutralnog lepka. Tako pripremljen uzorak se postavlja na goniometarsku glavu tako da je osa goniometarske glave približno paralelna jednoj od ivica kristala. Orientacija kristala se vrši oscilatornim snimcima. Kada je centriranje završeno načine se snimci pojedinih slojnih linija, Vajsenbergovom metodom oko orijentisane ose. Ovako dobijeni snimci pokazuju da se radi o rombskom sistemu jer su uglovi izmedju pravaca recipročne rešetke 90° , a simetrija tačaka na oscilatornim i Vajsenbergovim snimcima

nulte slojne linije odgovara rombskoj simetriji.

Kamera sa kojom je vršeno ovo snimanje ima prečnik $2r=57,3$ mm i translatorno se pomeri 1 mm pri obrtu kristala za 2° . Snimanje je vršeno sa $Cu_{K\alpha}$ zračenjem čija je talasna dužina $\lambda \approx 1,542 \text{ \AA}$. Merenjem odgovarajućih veličina sa oscilatornog snimka oko neke ose može se odrediti dužina te ose. Tako naprimjer za osu a uzimajući u obzir geometrijske parametre pri snimanju oscilatornih snimaka biće:

$$a = \sqrt{n^2 \lambda^2 \left(1 + \frac{Dk^2}{(2y_n)^2}\right)} \quad (27)$$

gde je Dk prečnik kamere. Jedan oscilatorni snimak oko a -ose sa naznačenim veličinama koje figurišu u gornjoj formuli prikazan je na slici (7a). Uvrštavanjem odgovarajućih podataka dobija se da je $a=4,33 \text{ \AA}$. Istim postupkom, uz pomoć oscilatornog snimka oko c -ose dobija se za c -periodu $15,18 \text{ \AA}$. Veličina b -periode može se izračunati koristeći Vajsenbergove snimke nulte slojne linije oko a ili c ose. Posmatra se, recimo Vajsenbergov snimak (slika 7b) nulte slojne linije paralelne a osi i na b^* pravcu uoče se dve simetrične odgovarajuće tačke sa indeksima $(0k0)$ i $(0\bar{k}0)$.

Ugao γ iznosi $63^\circ 26'$ i odredjen je brzinama obrtanja monokristala i pomeranja kamere. Iz trougla na slici (7a) se vidi da je:

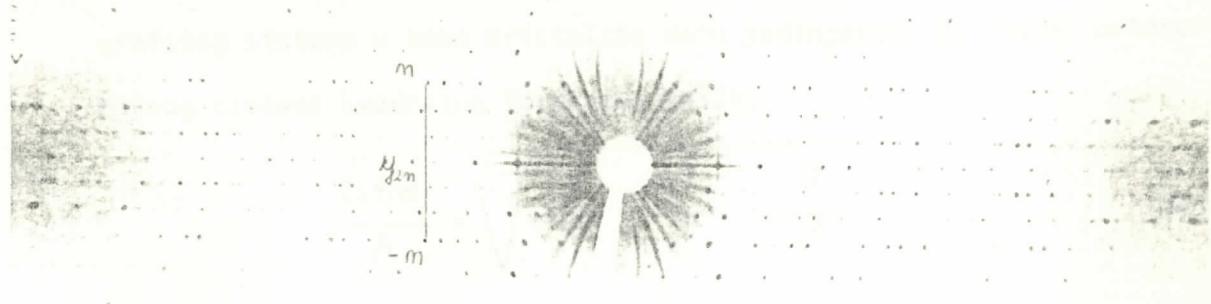
$$\begin{aligned} x &= D \sin 63^\circ 26' \\ x &= D \cdot 0,89441 \end{aligned} \quad (28)$$

$$\theta = \frac{x}{Z} = \frac{D}{Z} 0,89441$$

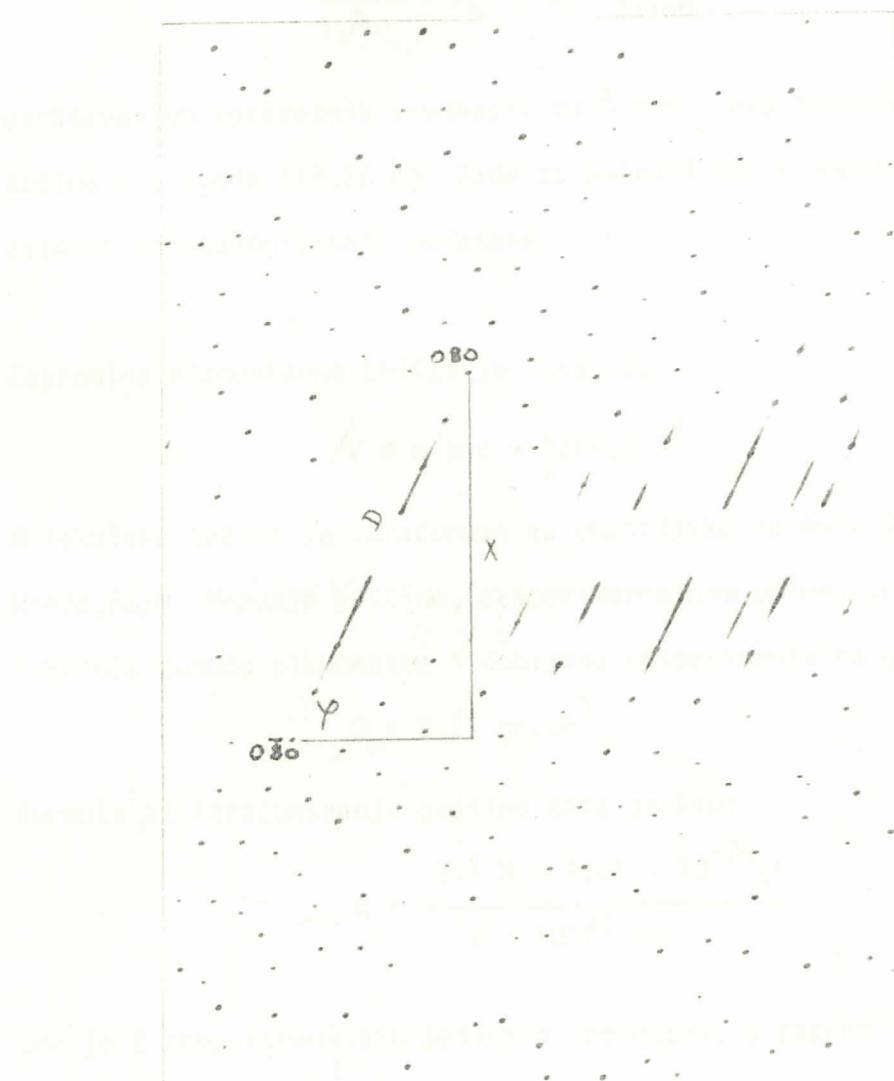
Kvadratnom formom za neki kristalni sistem:

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) \quad (29)$$

je data veza izmedju talasne dužine zračenja, geometrije kristalnog pros-



Slika 7a: Oscilatorni snimak



Slika 7b: Vajsenbergov snimak

tora i geometrije difrakcije pri čemu funkcija f zavisi od kristalografskog sistema u kome kristališe dato jedinjenje. Za slučaj ortorombskih sistema kvadratna forma ima oblik:

$$\frac{2\sin\theta}{\lambda} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (30)$$

Za izabranu refleksiju (080) dobija se:

$$\frac{2\sin\theta}{\lambda} = \sqrt{\frac{8^2}{b^2}} \quad (31)$$

$$\frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{8}{b}; b = \frac{8}{2\sin\theta} \quad (32)$$

uvrštavanjem konkretnih vrednosti za λ i θ u ovu formulu izračunava se dužina b periode ($19,26 \text{ \AA}$). Sada su poznati svi elementi za izračunavanje ostalih kristalografskih podataka.

Zapremina elementarne celije je data kao:

$$V = a \cdot b \cdot c = 1266,0 \text{ \AA}^3 \quad (33)$$

Molekulska težina se izračunava iz empirijske formule i iznosi $M=428,8 \text{ g/mol}$. Merenje gustine, eksperimentalnim putem, vršeno je metodom lebdenja pomoću piknometra i dobijena eksperimentalna gustina

$$D_0 = 2,21 \text{ gr.cm}^{-3}$$

formula za izračunavanje gustine data je kao:

$$D = \frac{Z \cdot M \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ gr}}{V \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3} \quad (34)$$

gde je Z broj formulskih jedinica jedinjenja u zapremini V . Zamenom poznatih vrednosti može se izračunati Z koje se obično dobija u vidu decimalnog broja bliskog celom broju. Taj broj se zaokružuje i time dobija

ceo broj stehiometrijskih jedinica u elementarnoj celiji. Za ispitivano jedinjenje $[\text{NiL}_2] \text{Br}_2$, $Z = 4$. Ponovnim uvrštavanjem broja Z u formulu za izračunavanje gustine dobija se takozvana rendgenska gustina:

$$D_c = 2,25 \text{ gr cm}^{-3}$$

Svi kristalografski podaci za $\beta - [\text{NiL}_2] \text{Br}_2$ i za ostale srodne kristale dati su u sledećoj tabeli (I).

TABELA I
Kristalografski podaci za $[\text{Ni(II)L}_2] \cdot X_2$ i $[\text{Ni(II)L'}_2] \cdot X_2$
 $L \equiv S\text{-metiltiosemikarbazid}$ $L' \equiv S\text{-etiltiosemikarbazid}$

$X = \text{Br}(\beta); L$	$X = \text{Br}(\alpha); L$	$X = J; L$	$X = J; L'$
$a = 4.33 \text{ \AA}$	$a = 4.279 \text{ \AA}$	$a = 4.430 \text{ \AA}$	$a = 4.878 \text{ \AA}$
$b = 19.26 \text{ \AA}$	$b = 10.337 \text{ \AA}$	$b = 18.790 \text{ \AA}$	$b = 10.826 \text{ \AA}$
$c = 15.18 \text{ \AA}$	$c = 8.158 \text{ \AA}$	$c = 8.614 \text{ \AA}$	$c = 9.064 \text{ \AA}$
$V = 1266.0 \text{ \AA}^3$	$V = 328.5 \text{ \AA}^3$	$V = 705.4 \text{ \AA}^3$	$V = 407.2 \text{ \AA}^3$
$M = 428.8$	$M = 428.8$	$M = 522.8$	$M = 548.9$
	$\alpha = 109.53^\circ$	$\beta = 100.34^\circ$	$\alpha = 103.39^\circ$
	$\beta = 100.57^\circ$		$\beta = 113.28^\circ$
	$\gamma = 96.33^\circ$		$\gamma = 100.50^\circ$
$\rho_o = 2.21 \text{ gr/cm}^3$	$\rho_o = 2.21 \text{ gr/cm}^3$	$\rho_o = 2.47 \text{ gr/cm}^3$	$\rho_o = 2.26 \text{ gr/cm}^3$
$\rho_c = 2.25 \text{ gr/cm}^3$	$\rho_c = 2.17 \text{ gr/cm}^3$	$\rho_c = 2.46 \text{ gr/cm}^3$	$\rho_c = 2.24 \text{ gr/cm}^3$
$Z = 4$	$Z = 1; P_1$	$Z = 2 P_{2/n}$	$Z = 1; P_1$

Odredjivanje prostorne grupe simetrije vršeno je tako što su se analizirali zakoni gašenja u okviru sledećih tipova refleksija:
 $(hk1)$, $(0k1)$, $(h01)$, $(hk0)$, $(h00)$, $(0k0)$, $(00f)$.

Usled otšustva bilo kakvog zakona gašenja kod refleksije tipa $(hk1)$

zaključeno je da se radi o primitivnoj kristalnoj rešetki P. Kod ostalih tipova primećeni su sledeći zakoni gašenja:

- (hkl) nema zakona gašenja
- (0k1) $k=2n$
- (h01) $h+l=2n$
- (hk0) nema zakona gašenja
- (h00) $h=2n$
- (0k0) $k=2n$
- (001) $l=2n$

Ovakvi zakoni gašenja ukazuju na prostorne grupe P_{bnm} ili P_{na2_1} .

Prva prostorna grupa je sa centrom simetrije a druga bez. Iz do sada rešenih struktura sa istim ili sličnim ligandom koji kompleksira atom Ni znalo se da struktura najverovatnije sadrži centar simetrije i da se u njemu baš nalazi atom Ni. Zbog toga smo se odlučili da strukturu rešavamo u prostornoj grupi P_{bnm} koja je ekvivalentna prostornoj grupi P_{nma} ($N^0=62$ Internacionalne tabele za rendgensku kristalografsku I deo). Veza izmedju prostornih grupa P_{bnm} i zvanične P_{nma} data je sledećim transformacijama koordinata:

$$X = Z' \quad Y = X' \quad Z = Y'$$

gde su X' , Y' , Z' , koordinate u P_{nma} . Razlog za izbor koordinatnog sistema čija orijentacija odgovara prostornoj grupi P_{bnm} je bio u tome što su kod ranije rešenih struktura srodnih jedinjenja izbori koordinatnih osa bili takvi da je najkraća perioda označena sa a , srednja sa c i najduža sa b . Prostorna grupa P_{bnm} primenom postojećih elemenata simetrije sadrži 8 ekvivalentnih atomskih položaja koji su međusobno vezani centrom simetrije. Pored toga sadrži i moguće specijalne položaje ako se atom nalazi ili u centru simetrije ili u ogledalskoj ravni m .

Simetrijski preobražaji ove prostorne grupe su sledeći:

$$\begin{array}{ll}
 8 & d \quad 1 \quad x,y,z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \bar{x},\bar{y},\bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; \\
 & \bar{x},\bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z; \\
 4 & c \quad m \quad x,y,\frac{1}{4}; \bar{x}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z; \\
 4 & b \quad \bar{1} \quad \frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \\
 & 0,0,0; 0,0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};
 \end{array}$$

3. Rešavanje kristalne strukture

Na osnovu prepostavljenog položaja Ni u centru simetrije u poziciji (0,0,0) računata je I Furijeova sinteza na kojoj su se pored zadatog Ni mogli učiti i neki drugi maksimumi. Prema očekivanoj konfiguraciji molekula jednoznačno se mogla odrediti pozicija atoma S dok su neki jači maksimumi, koji su mogli odgovarati atomima Br, bili locirani u ravni simetrije i za njihovo jednoznačno određivanje nismo imali dovoljno pouzdanih informacija. Sledeći korak predstavlja izračunavanje približne elektronske gustine na osnovu poznatih pozicija za atome Ni i S. U mapi elektronske gustine lako su locirani teški atomi Br, pri čemu je određeno da se ukupno 8 atoma Br, u elementarnoj ćeliji nalazi u dve nezavisne grupe od po 4 međusobno vezanih (operacijama simetrije) atoma smeštenih u specijalnom položaju u ravni simetrije m (sa različitim x,y koordinatama).

Četiri nezavisna atoma: Ni, S, Br₁, i Br₂ poslužila su kao grub model na osnovu koga je računata elektronska gustina radi iznalaženja lakih atoma N i C. Faktor tačnosti na ovom stadijumu za dobijeni model iznosio je oko 25% što je ukazivalo na ispravnost ove grube slike strukture. Iz izračunate trodimenzione mape elektronske gustine sa zadatim položajem gore pomenutih teških atoma bez teškoća su odredjene koordinate dva nezavisna

atoma ugljenika i tri atoma azota. Tačnost ovako dobijenog modela bila je relativno visoka ($R=16\%$) i zatim je sledilo izotropno utančnjavanje ovog modela metodom najmanjih kvadrata. Na kraju izotropnog utačnjavanja faktor pouzdanosti strukture iznosio je 9,2% za 350 najjačih refleksija što je bilo dovoljno za izgradnju preciznog modela strukture i analizu medjuatomskih rastojanja i načina pakovanja molekula.

Koordinate i izotropni temperaturni faktori atoma u strukturi β -modifikacije $[N_1L_2]Br_2$ dati su u tabeli (II).

RELATIVNE KOORDINATE ($\times 10^4$) I IZOTROPNI TEMPERATURNI FAKTORI ATOMA ZA
 $\beta_3 - [Ni L_2] Br_2$

TABELA II

	X	Y	Z	B_{iso} Å ²
Br ₁	4391(12)	315(3)	3/4	3.1(1)
Br ₂	2257(12)	3271(3)	3/4	2.7(1)
Ni	1/2		1/2	2.5(1)
S	9012(23)	6790(5)	5013(7)	3.6(2)
N ₁	247(6)	567(1)	545(3)	2.9(5)
N ₂	212(6)	598(1)	402(2)	2.8(5)
N ₃	428(7)	543(2)	389(2)	3.0(6)
C ₁	138(8)	611(2)	484(2)	2.8(6)
C ₂	882(10)	684(2)	621(3)	4.4(9)

TABELA III

MEDJUATOMSKA RASTOJANJA I UGOLOVI ZA $[Ni(II)L_2] \cdot X_2$
 $[X = J, Br(\alpha), Br (\beta)]$

	L	L,L'
Ni-N ₁	1.85 Å	1.89 Å
Ni-N ₃	1.91 Å	1.93 Å
S-C ₁	1.72 Å	1.74 Å
S-C ₂	1.83 Å	1.82 Å
N ₁ -C ₁	1.35 Å	1.31 Å
N ₂ -N ₃	1.46 Å	1.43 Å
N ₂ -C ₁	1.32 Å	1.34 Å

	L	L,L'
N ₁ -Ni-N ₃	85.1°	84.8°
C ₁ -N ₁ -Ni	114.4°	113.4°
C ₁ -N ₂ -N ₃	115.4°	115.5°
N ₁ -C ₁ -N ₂	116.1°	117.5°
N ₁ -C ₁ -S	127.4°	127.2°
N ₂ -C ₁ -S	116.5°	114.9°
C ₁ -S-C ₂	103.0°	102.5°
Ni-N ₃ -N ₂	108.6°	108.2°

4. Opis kristalne strukture

U tabeli (III) data su medjuatomska rastojanja i uglovi u molekulu $\beta\text{-}[\text{Ni L}_2]\text{Br}_2$ gde su navedene i srednje vrednosti odgovarajućih rastojanja i uglova za do sada rešene strukture srodnih jedinjenja. Na slikama (8 i 9) prikazane su projekcije elementarne celije paralelne osi b i osi c.

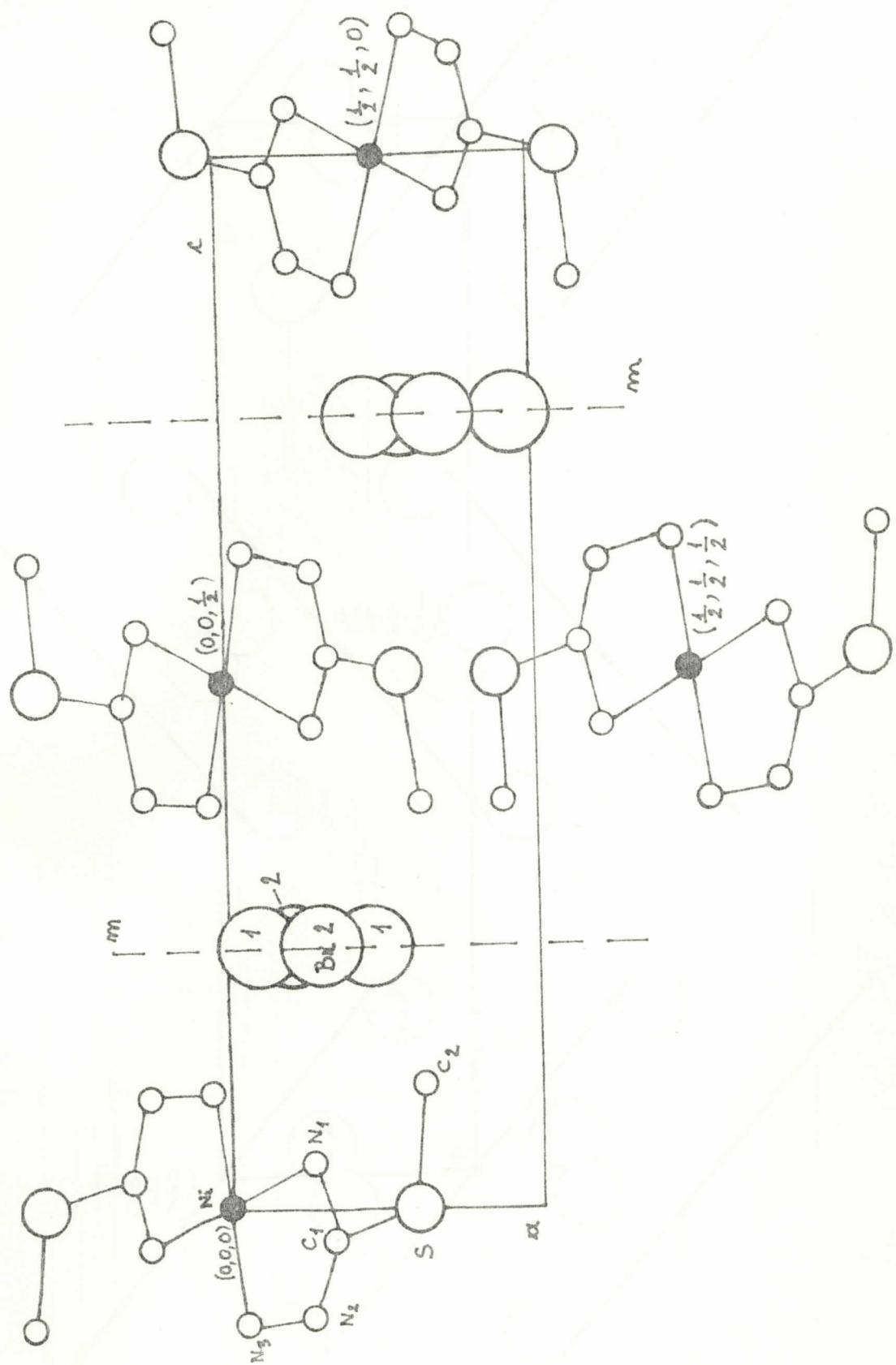
Strukturne jedinice se mogu prikazati preko kompleksnih katjona $[\text{Ni L}_2]^{++}$ i anjona Br. Atomi Br su u ravni simetrije m i posmatrano u a-c projekciji alternativno se smenjuju sa oblastima naseljenim katjonima. Centralni atom Ni (II) u katjonu okružen je kvadratno planarno sa četiri atoma azota.

Dva bidentatna hełatna liganda S-metiltiosemikarbazida nalaze se u trans poziciji.

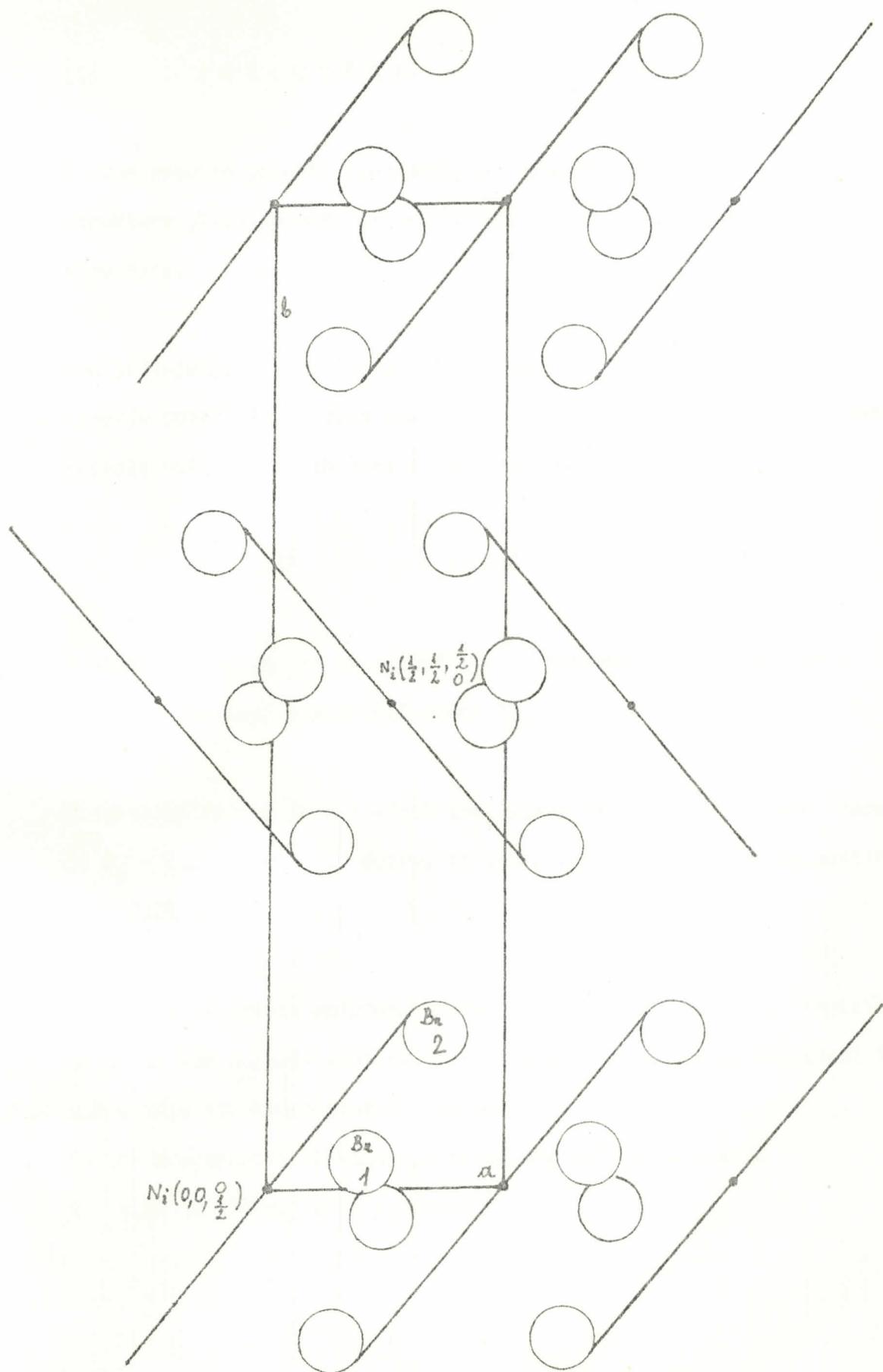
Rastojanje izmedju ugljenika C i azota N₁ i N₂ su istog reda veličine slično kao i u rešenim strukturama srodnih jedinjenja.

Iz projekcije strukture paralelne osi c može se uočiti način pakovanja pojedinih slojeva kompleksnih katjona i anjona broma. Projekcija je slična odgovarajućoj projekciji za strukturu $[\text{Ni L}_2]$. J₂ gde se duž kristalografske b-ose smenjuju slojevi širine oko 10 Å u kojima su kompleksi katjoni različito orijentisani u odnosu na pozitivan pravac a-ose.

Medjusobni ugao izmedju pojedinih katjona iz susednih slojeva iznosi približno 90°.



Slika 8.



Slika 9.

III Z A K L J U Č A K

U ovom radu je predstavljen postupak rešavanja kristalne strukture β -bis S-metiltiosemikarbazida kao i sama kristalna struktura.

Ovo jedinjenje kristališe u ortorombskom sistemu te su uglovi izmedju pojedinih pravaca osa 90° . Iz oscilatornih i Vajsenbergovih snimaka nultih slojnih linija odredjeni su parametri rešetke:

$$a = 4,33\text{\AA} \quad b = 19,26\text{\AA} \quad c = 15,18\text{\AA}$$

U elementarnoj čeliji se nalazi $Z = 4$ stehiometrijske jedinice u centrosimetričnoj prostornoj grupi P_{bnm} .

Molekulska težina je $M = 428,8$ ajm. Izmerena gustina, metodom lebdenja, je $D_0 = 2,21 \text{ grcm}^{-3}$ i u dobroj je saglasnosti sa izračunatom gustinom $D_C = 2,25 \text{ grcm}^{-3}$.

Struktura je rešena metodom "probe i pogreške" polazeći od činjenice da se Ni kao najteži atom nalazi u koordinatnom početku što sledi iz poznavanja struktura srodnih jedinjenja.

Faktor pouzdanosti sa kojim je odredjena ova struktura je $R = 9,2\%$ za 350 najjačih refleksija.

IV L I T E R A T U R A

1. Jenny Pickworth Glusker and Kenneth N. Trueblood
Crystal structure analysis, Oxford University Press, 1972.
2. Martin J. Buerger
Contemporary crystallography, Mc Graw-Hill Book Company, 1970.
3. International X-ray, table I
Kinoch Press, 1969.
4. Vladimir Divjaković
Magistarski rad PMF-a u Beogradu, Beograd 1974.
5. Žofija Cetenji
Diplomski rad, PMF u Novom Sadu, Institut za fiziku, Novi Sad 1979.
6. Savić Dragutin
Diplomski rad, PMF u Novom Sadu, Institut za fiziku, Novi Sad 1980.