

Природно-математички факултет  
Радна заједница заједничких послова

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

: 28. VI 1984.			
Уређење	Број	Садржава	Оригинал
03	357/2		

mr ANA KOZMIDIS-PETROVIĆ

UTICAJ KRISTALNOG POLJA NA ELEKTRONSKE NIVOE VANADIJUMA U  
KOMPLEKSIMA SA S-METILTIOSEMIKARBAZONIMA

-DOKTORSKA DISERTACIJA-

NOVI SAD, 1984.

Ovim putem želim da se zahvalim

Dr Beli Ribaru, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na ukupnoj podršci u odabiranju problematike, a posebno na pomoći u savladjivanju metodike vezane za struktura istraživanja. Prof. Dr Bela Ribar je i neposredno rukovodio rentgenostrukturnim istraživanjima u svim fazama, od početnih snimanja, do kompjuterske obrade i interpretacije konačnih rezultata, što je bitno uticalo na kompletiranje istraživanja u ovoj tezi. Premanentne sugestije u toku pisanja samog teksta su takodje bile izuzetno dobromerne i korisne.

Dr Slobodanu Cariću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je kao rukovodilac Laboratorije za eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja omogućio najveći broj eksperimentalnih merenja koja su ovde prezentirana i pružio veliku pomoć kroz niz konsultacija u vezi interpretacije dobijenih rezultata. Posebno mu se zahvaljujem na izuzetno savesnom pregledu rukopisa kao i na izvanredno korisnim sugestijama koje su iz takvog pristupa proizišle.

Dr Vukadinu Leovcu, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu koji je sintetizovao jedinjenja ispitivana u eksperimentalnom delu ovog rada i pružio mnogobrojne korisne sugestije i pomoć u toku višegodišnje saradnje, što je bilo od suštinskog značaja za kompletiranje najvećeg broja istraživanja prikazanih u tezi.

Dr Darku Kaporu, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na izvanredno značajnoj pomoći u teorijskoj obradi rezultata, kao i pregledu rukopisa i savetima koji su pomogli da se konačan oblik teksta značajno popravi.

Šešum Branislavu, tehničkom saradniku Instituta za fiziku PMF-a u Novom Sadu, na pomoći pri nekim eksperimentalnim merenjima, a posebno za savesnu tehničku obradu kompletogn rukopisa.

Za pomoć pri eksperimentalnim merenjima i tehničkoj obradi teksa dugujem zahvalnost i tehničkim saradicima Instituta za fiziku PMF-a u Novom Sadu Franji Pajvančiću i Milanu Manojloviću.

## *Sadržaj*

1.	UVOD	1
2.	JONI PRELAZNIH METALA U KRISTALNOM POLJU	5
2.1.	TERORIJA KRISTALNOG POLJA	
2.1.1	Osnove teorije atoma sa jednim d elektronom u kristalnom polju	
2.1.2.	Oktaedarska polja - tačkasta grupa simetrije $O_h$	6
2.1.3	Primena terorije grupa na kristalno polje	8
2.1.4.	Slučaj više d-elektrona u kristalnom polju	14
2.2.	TEORIJA MOLEKULSKIH ORBITALA	31
2.2.1.	Opšte postavke teorije	
2.2.2.	Molekulske orbitale koje uključuju d-valentne elektrone	34
2.2.3.	Proračun energije	37
2.2.4.	Određivanje integrala dvoatomskog prekrivanja	38
2.2.5.	Izračunavanje Kulonovog integrala i integrala razmene	39
2.2.6.	Predanje teorije kristalnog polja i teorije MO	43
3.	ELEKTRONSKI SPEKTRI	44
3.1.	OPŠTE ODLIKE	
3.2.	INTENZITET ELEKTRONSKIH PRELAZA I IZBORNA PRAVILA	45
3.3.	ŠIRINA SPEKTRALNIH TRAKA	49
3.4.	SPEKTRI KRISTALNOG POLJA	54
3.5.	SPEKTRI PRENOŠA NAELEKTRISANJA (CT SPEKTRI)	
3.5.1.	Opšte napomene	55
3.5.2.	CT spektro u oktaedarskom okruženju	
3.5.2.	CT spektro u tetraedarskom okruženju	57
3.5.4.	Prelazi s prenosom nanelektrisanja metal-ligand-nog tipa	59
3.5.5.	Intenzitet spektara prenosa nanelektrisanja	61
4.	TERMičKA ANALIZA	63
4.1.	UVOD	
4.2.	DIFERENCIJALNO-TERMičKA ANALIZA (DTA)	64
4.3.	TERMOGRAVIMETRIJA (TG)	65
4.4.	DERIVACIONA TERMOGRAVIMETRIJA (DTG)	66
4.5.	DERIVATOGRAFIJA	67
4.6.	OCENE KRIVE DTA ZA ODREĐIVANJE PROMENE ENTALPIJE	69

5.	RENTGENOSTRUKTURNA ANALIZA	73
5.1.	UVOD	
5.2.	PRINCIPI REŠAVANJA STRUKTURE	
5.3.	INDIREKTNE METODE--- METOD MEDJUATOMSKE FUNKCIJE	74
5.4.	ODREDJIVANJE POLOŽAJA ATOMA NA OSNOVU RASPODELE ELEKTRONSKIH GUSTINA	77
5.5.	UTAČNJAVANJE STRUKTURE	79
5.6.	FAKTOR POUZDANOSTI (R FAKTOR)	80
6.	OPŠTE NAPOMENE O KORIŠĆENIM EKSPERIMENTALNIM METODAMA	82
6.1.	STRUKTURNA ISTRAŽIVANJA	
6.2.	TERMOGRAVIMETRIJSKA ISTRAŽIVANJA	
6.3.	SNIMANJE ELKTRONSKIH SPEKTARA	85
6.3.1.	Snimanje difuznih refleksionih spektara	
6.3.2.	Obrada difuznih refleksionih spektara	86
6.3.3.	Snimanje apsorpcionih spektara	87
7.	ISPITIVANJE SLOBODNIH LIGANDA	88
7.1.	SALICILALDEHID-S-METIL-IZOTIOSEMIKARBAZON ( $H_2L$ )	
7.1.1.	Sinteza i opšte osobine	
7.1.2.	Strukturalna istraživanja saličilaldehida S-metil- -izotiosemikarbazona	89
7.1.3.	Lokalizacija sumpora	90
7.1.4.	Lociranje lakših atoma	91
7.1.5.	Nalaženje atoma vodonika i utačnjavanje strukture	
7.1.6.	Opis i diskusija strukture	93
7.1.7.	Elektronski spektri $H_2L$	99
7.2.	2,4-DIHIDROKSIBENZALDEHID S-METILTIOSEMIKARBAZON	104
7.2.1.	Elektronski spektri $H_2L'$	105
8.	UTICAJ KRISTALNOG POLJA NA $d^0$ -ELEKTRONSKE SISTEME VANADIJUMA	109
8.1.	SINTEZA I OPŠTE OSOBINE KRISTALNIH KOMPLEKSA	
8.2.	STRUKTURNA ISTRAŽIVANJA AMONIJUM(2,4-DIHIDROKSIBENZALDEHIDA-S-METILTIOSEMIKARBAZONATO)DIOKSO-VANADIJUMA - $NH_4[VO_2L']$	
8.2.1.	Kristalografski podaci i određivanje strukture	
8.2.2.	Lokalizacija vanadijuma	111
8.2.3.	Određivanje koordinata lakših atoma	113
8.2.4.	Utačnjavanje strukture	
8.2.5.	Opis i diskusija strukture	114
8.3.	ELEKTRONSKI SPEKTAR $NH_4[VO_2L']$	120

8.3.1.	Opis spektra	
8.3.2.	Diskusija spektra	124
8.4.	ISPITIVANJE $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	128
8.4.1.	Elektronski spektrofotometrijski podaci i određivanje strukture	129
8.5.	STRUKRNA ISTRAŽIVANJA S-METILTIOSEMIKARBAZONA SALICILALDEHIDATO-DIOKSOVANADIJUMA(V) - $\text{VO}_2(\text{HL})$	132
8.5.1.	Kristalografski podaci i određivanje strukture	135
8.5.2.	Lokalizacija teškog atoma	
8.5.3.	Određivanje koordinata lakših atoma	136
8.5.4.	Utačnjavanje strukture	137
8.5.5.	Opis i diskusija strukture	
8.6.	ELEKTRONSKI SPEKTROFOTOMETRIJSKI PODACI $\text{VO}_2(\text{HL})$	142
8.6.1.	Opis spektara	
8.6.2.	Diskusija spektara	145
9.	UKLANJANJE DEGENERACIJE 3d-NIVOA KOD OKTAEDARSKOG KOMPLEKSA $\text{V}(\text{HL})\text{L}$ I ANALOGNIH JEDINJENJA $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$ SA RAZLIČITIM PARAMAGNETNIM JONIMA	150
9.1.	OPŠTE NAPOMENE	
9.2.	ELEKTRONSKI SPEKTROFOTOMETRIJSKI PODACI $\text{V}(\text{HL})\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
9.2.1.	Spektrofotometrijski podaci krstalnog polja	
9.3.	d-d SPEKTROFOTOMETRIJSKI PODACI $\text{Cr}(\text{HL})\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	159
9.4.	d-d SPEKTROFOTOMETRIJSKI PODACI $\text{Fe}(\text{HL})\text{L}$	164
9.5.	d-d SPEKTROFOTOMETRIJSKI PODACI $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	170
9.6.	SPEKTROFOTOMETRIJSKI PODACI PRENOŠA NAELEKTRISANJA I PROCENA MO ZA RAZLIČITE d <sup>n</sup> KONFIGURACIJE OKTAEDARSKIH SISTEMA $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$	178
9.6.1.	d <sup>2</sup> -sistem kod $\text{V}(\text{HL})\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
9.6.2.	d <sup>3</sup> -sistem procena MO za $\text{Cr}(\text{HL})\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	187
9.6.3.	d <sup>5</sup> -sistem procena MO za $\text{Fe}(\text{HL})\text{L}$	189
9.6.4.	d <sup>6</sup> -sistem procena MO za $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	191
10.	REZULTATI TERMIČKE ANALIZE	198
10.1.	TERMIČKE DEKOMPOZICIJE	
10.1.1.	Termička dekompozicija $\text{H}_2\text{L}$	
10.1.2.	Termička dekompozicija $\text{H}_2\text{L}'$	200
10.1.3.	Termička dekompozicija oktaedarskih kompleksa $\text{M}(\text{HL})\text{L}$	202
10.1.4.	Termička dekompozicija kompleksa sa dioksovanadijumom	211
10.2.	TERMODINAMIČKA KARAKTERIZACIJA STABILIZACIONE ENERGIJE	219

ZAKLJUČAK  
LITERATURA

226  
230

## UVOD

Vanadijum pripada grupi prelaznih 3d metala. Nalazi se na 23. mestu u periodnom sistemu, a relativna atomska masa mu je 50.95. Otkrio ga je Sefstrom 1830. godine.

Zapreminska masa na  $20^{\circ}\text{C}$  mu iznosi  $5.96 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Tačka topljenja je  $1983 \text{ K}$  ( $1710^{\circ}\text{C}$ )

Iako je relativno redak, vanadijum se sreće u raznim mineralima kao što su vanadinit ( $2\text{PO}_3(\text{VO}_4)_2\text{PbCl}_2$ ) i patronit ( $\text{VS}_4$ ) [44].

Elektronska konfiguracija atoma vanadijuma je  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$

U jedinjenjima se sreće kao jednovalentan, dvovalentan, trovalentan, četvorovalentan i petovalentan.

Vanadijum gradi komplekse sa različitim koordinacionim brojem i različitim jonskim stanjima.

Naki tipovi ovih jedinjenja su relativno često ispitivani, kao na primer kompleksi sa V(IV) u koji je ulazio u vidu vanadil jona [20,67,104,113]. Medjutim, do sada je posebno slabo ispitano ponašanje ovog elementa u kristalnom polju kada se on nalazi u jonskom stanju V(V). Ovo je vrlo specifičan slučaj jer mu je 3d-orbitala potpuno ispraznjena te mu je elektronska konfiguracija analogna konfiguraciji argona. U tim uslovima je ispitivanje uticaja simetrije okruženja na uklanjanje degeneracije 3d orbitale moguće tek indirektno, odnosno preko spektara prenosa nanelektrisanja uslovljenih prelaskom elektrona sa ligandnih orbitala na centralni jon.

Sinteza kristalnih kompleksa prelaznih metala sa S-metiltiosemikarbazonima, koja je izvršena poslednjih godina [69,71] pokazala je da se mogu dobiti stabilne kristalne forme i sa jonom vanadijuma u stanju  $d^0$ . Na osnovu preliminarnih ispitivanja je zaključeno da se medju njima mogu izdvojiti i značajne monokristalne forme pogodne za rentgenostruktura istraživanja. Naime u cilju detaljne analize uticaja kristalnog polja nephodno je raspolagati sa tačnom geometrijom okruženja i to po mogućnosti ne samo prve nego i viših koordinacija. Zbog toga su u prvoj fazi vršena ispitivanja metodama rentgenostruktурне analize koja su imala za cilj da se kod jedinjenja sa pogodnim monokristalnim for-

mama utvrđi puna geometrija uključujući i eventualna suptilna odstupanja od osnovnih tačkastih grupa simetrije koordinacionih poliedara.

Da bi se upotpunili dosadašnji rezultati ispitivanja brojnih kompleksa sa S-metiltiosémikarbazonom salicil aldehida i utvrđile eventualne konformacijeske razlike izmedju slobodnog liganada i njegove jonizovane forme u kompleksima, utvrđena je i struktura slobodnog liganda.

Kod drugog liganda - 2,4 dihidroksi benzaldehida S-metiltiosemikarbazona nisu postojale razvijene monokristalne forme te struktura istraživanja nisu radjena.

Snimanje elektronskih spektara oba liganda imalo je za cilj da se identifikuju intraligandni maksimumi i kao takvi zatim eliminišu iz mnoštva spektralnih traka kompleksa.

Sem kompleksa V(V) na raspolaganju su bili i kompleksi V(III) sa bliskim ligandom koji su reprezentovali  $d^2$  sistem. Na njima se mogao ispitati uticaj kristalnog polja za datu konfiguraciju. Pored toga je postojala čitava serija analognih kompleksa sa istim ligandom, istim tipom okruženja kao kod jedinjenja sa V(III), dok je centralni trovalentni ion bio različit. Ovo je pružalo izvesnu mogućnost da se eksperimentalno utvrdi eventualna zakonomernost u promeni parametra kristalnog polja i pomeranja traka spektra prenosa nanelektrisanja u zavisnosti od elektronske konfiguracije centralnog jona.

Navedena serija jedinjenja imala je slabije razvijene monokristalne forme te su okruženje i njegova simetrija procenjivani na osnovu hemijske analize, osobina samog liganda i merenja magnetnih momenata [71].

Kako je kod ove serije jedinjenja verovatno bila relativno visoka simetrija koordinacionog poliedra, mogle su se uvesti izvesne aproksimacije i uz primenu principa teorije MO i integrala grupnog prekrivanja izvršiti procene energija molekulskih orbitala bitnih za elektronske prelaze. Stepen saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim vrednostima trebao je da ukaže na opravdanost uvedenih aproksimacija.

Iako su te procene imale više kvalitativni karakter trebale su ipak na jedan nov način da pruže informaciju o ispitivanim sistemima i da bar orijentaciono predvide energije

orbitala izmedju kojih se vrše prelazi.

Elektronski prelazi su detektovani metodom difuzne refleksione spektroskopije na čvrstim uzorcima na sobnoj temperaturi. Ova metoda je bila pogodna za ispitivanje kompleksnih jedinjenja jer je tretirala supstancu u praktično izvornom stanju te nije postojala opasnost od narušavanja koordinacionog poliedra. Paralelno sa njima je vršeno i snimanje apsorpcionih spektara u rastvoru radi procene vrednosti ekstinkcionalih koeficijenata bar nekih maksimuma što bi olakšalo određivanje njihovog karaktera.

Osim što su pružali sliku o ponašanju elektronskih nivoa centralnog jona u kristalnom polju snimljeni spektri su već sami po sebi za izvesne elektronske konfiguracije trebala budu interesantni. To se pre svega odnosi na spektre kompleksa sa V(V) koji sadrže isključivo intraligandne trake i trake prelaza s prenosom nanelektrisanja. Ovi poslednji su posebno interesantni jer su u literaturi veoma slabo proučeni. Teorijsko tretiranje ovakvih sistema je povezano sa nizom teškoća, a jedan od razloga je i nedostatak verifikovanih i kompletnih eksperimentalnih rezultata.

Termogravimetrijskom analizom ispitivanih jedinjenja želeo se utvrditi način njihove termičke dekompozicije. To bi omogućilo izdvajanje onih procesa koji su bitni za obračun energije vezivanja liganda za centralni jon.

Korišćenjem metoda termogravimetrijske analize, kombinovanih sa rezultatima spektroskopskih istraživanja trebale su da se procene vrednosti entalpija koje bi omogućile proračune pomenutih energija vezivanja.

O opštim karakteristikama kompleksnih jedinjenja i njihovom bližem određivanju ovde neće biti mnogo reči s obzirom da su to uglavnom poznati pojmovi, detaljno obradjeni u literaturi [33, 81, 90].

U narednoj tabeli je dat pregled onih jedinjenja koja su bila predmet eksperimentalnih istraživanja u ovom radu.

Naziv jedinjenja	Bruto formula	Oznaka
Salicilaldehid S-metilizotiosemikarabazon	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	H <sub>2</sub> L
2,4 dihidroksibenzaldehid S-metiltiosemikarabazon	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> L <sup>-</sup>
Amonijum(salicilaldehid S-metiltiosemikarabazon) diokso vanadijum(V) monohidrat	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O SV	NH <sub>4</sub> [VO <sub>2</sub> L] <sup>-</sup> •H <sub>2</sub> O
Amonijum(2,4-dihidroksibenzaldehid S-metiltiosemikarabazon) diokso vanadijum(V)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> SV	NH <sub>4</sub> [VO <sub>2</sub> L] <sup>-</sup>
S-metiltiosemikarabazon salicilaldehidato - diokso vanadijum (V)	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SV	VO <sub>2</sub> (HL)
bis(S-metiltiosemikarabazon salicilaldehidato) vanadijum(III) - dihidrat	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> V	V(HL)L•2H <sub>2</sub> O
bis(S-metiltiosemikarabazon salicil aldehidato) hrom(III) - dihidrat	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Cr	Cr(HL)L•2H <sub>2</sub> O
bis(S-metiltiosemikarabazon salicil aldehidato) gvoždje(III)	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Fe	Fe(HL)L
bis(S-metiltiosemikarabazon salicil aldehidato) kobalt(III) mono - hemi hidrat	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3,5</sub> S <sub>2</sub> Co	Co(HL)L•1,5H <sub>2</sub> O

## 2. JONI PREDLAZNIH METALA U KRISTALNOM POLJU

### 2.1. TEORIJA KRISTALNOG POLJA

#### 2.1.1. Osnove teorije atoma sa jednim d-elektronom u kristalnom polju

Osnove teorije kristalnog polja dao je Bethe još 1929. godine [9] u radu koji sadrži sve bitne elemente savremene teorije. Njena primena na tumačenje osobenosti koordinacionih jedinjenja prvi put se sreće u radovima Van Vleck-a [125,126] ali je svoj pravi procvat u tom smislu doživela pedesetih godina. U to vreme se javlja niz radova Balhauzena, Orgela, Jørgensa i drugih u kojima se na bazi teorije kristalnog polja tumače optičke, električne, magnetne, termodinamičke i druge osobine koordinacionih jedinjenja.

Teorija kristalnog polja prikazuje kompleks kao mnogoatomski sistem u kom postoji elektrostatički uticaj liganda na centralni jon. Detalji ligandne elektronske strukture u ovoj teoriji nisu bitni te se oni tretiraju kao tačkasta nanelektrisanja ili električni dipoli rasporedjeni na odgovarajućim mestima oko centralnog jona. Operator interakcije se može izraziti kao:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{eq_i}{|\vec{r}-\vec{R}_i|} \quad (2.1)$$

gde je  $R_i$  radijus vektor  $i$ -tog tačkastog liganda čije je nanelektrisanje  $q_i$ .

Uticaj perturbacija kristalnog polja ogleda se u razdvajjanju degenerisanih elektronskih stanja centralnog jona. Način uklanjanja degeneracije zavisi od tipa simetrije koordinacionog okruženja. Ako bi ligandni atomi bili sferno simetrično rasporedjeni oko centralnog jona izazvali bi samo podizanje d-nivoa za neku vrednost energije  $E_0$  koja se naziva energijom destabilizacije.

lizacije. Pri svakoj drugoj, nižoj simetriji dolazi bar do delimičnog uklanjanja petostrukih degeneracija i razdvajanja d-nivoa.

U slučaju jednog d elektrona sekularna jednačina za energiju je petog reda i ima oblik |8|.

$$\|V_{mm'} - \epsilon \delta_{mm'}\| = 0 \quad (m, m' = 2, 1, 0, -1, -2) \quad (2.2)$$

Matrični elementi se izračunavaju pomoću integrala:

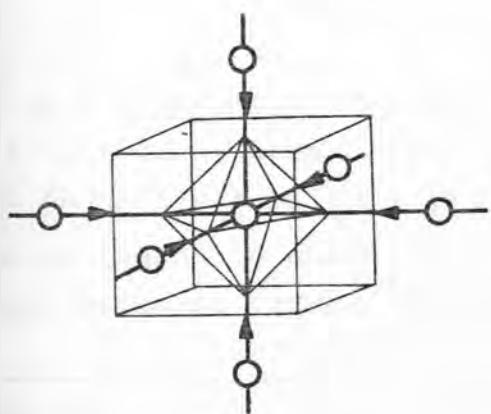
$$V_{mm'} = \int \Psi_m^* V \Psi_{m'} d\xi \quad (2.3)$$

a nakon razdvajanja talasnih funkcija na radijalni i uglovni deo i razvijanja u red konačno se mogu izraziti preko koeficijenata Klebša-Gordona za koje postoje posebne tablice |8|.

Najopštiji izrazi za matrične elmente se manje ili više uprošćavaju u poljima različite simetrije.

#### 2.1.2 Oktaedarska polja - tačkaste grupe simetrije $O_h$

Ukoliko se šest identičnih ligandnih atoma nalazi rasporedjeno po rogljevima pravilnog oktaedra na rastojanju R u odnosu na centralni atom u njegovom središtu može se smatrati da koordinacioni poliedar pripada tačkastoj grupi  $O_h$  (slika 1.).



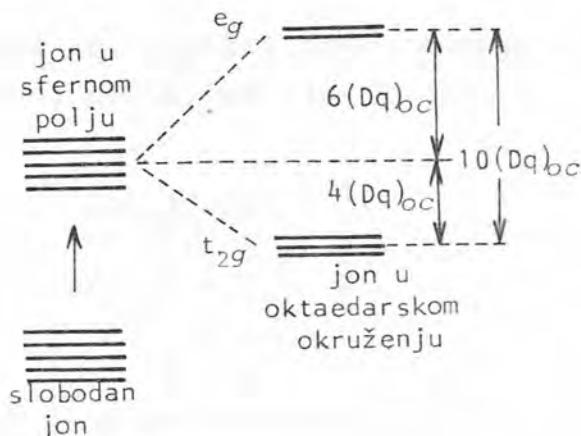
sl.1. - Raspored ligandnih atoma kod oktaedarskog koordinacionog poliedra

Zbog prisutne simetrije mnogi matrični elementi koji figurišu u sekularnoj jednačini (2.2) jednaki su nuli, dok su ostali medjusobno povezani odredjenim relacijama |8|. Tako se od pet mogućih vrednosti energije dobijaju samo dve medjusobno različite, što znači da se petostruko degenerisana d-orbitala razdvojila na dve od kojih je jedna ostala dvostruko ( $e_g$ ) a druga trostru-

ko degenerisana ( $t_{2g}$ ). Koristeći se oznakama termova za  $O_h$  simetriju važi [78, 79]:



i može se reći da se petostruko degenerisani  $^2D$  term slobodnog jona u kristalnom polju oktaedarskog kompleksa razdvaja na trostruko degenerisani  $^2T_{2g}$  i dvostruko degenerisani  $^2E_g$  term (slika 2.).



sl. 2. - Razdvajanje D-terma atoma u oktaedarskom kristalnom polju

Njihove energije su [8]:

$$\epsilon(E_g) = eq[6F_0(R) + F_4(R)] \quad (2.5)$$

$$\epsilon(T_{2g}) = eq[6F_0(R) - \frac{2}{3}F_4(R)] \quad (2.6)$$

gde je  $R$  rastojanje ligandnih atoma od centralnog jona. Veličine  $F_0$  i  $F_4$  mogu se predstaviti u vidu polinoma\*. Njihove vrednosti mogu se naći u tablicama [4] a zavise od rastojanja centralnog jona od ligandnih atoma, kao i od vrste centralnog jona, odnosno jačine kojom su vezani njegovi d-elektroni.

Oba terma su podignuta za vrednost:

\*  $F_0 = \alpha \left[ \frac{1}{x} - e^{-2x} \left( \frac{1}{x} + \frac{5}{3} + \frac{4}{3}x + \frac{2}{3}x^2 + \frac{2}{9}x^3 + \frac{2}{45}x^4 \right) \right]$   
 $F_4 = \alpha \left[ \frac{315}{x^5} - e^{-2x} \left( \frac{315}{x^5} + \frac{630}{x^4} + \frac{630}{x^3} + \frac{420}{x^2} + \frac{210}{x} + 84 + 28x + 8x^2 + 2x^3 + \frac{2}{5}x^4 \right) \right]$   
 gde je  $x = \alpha R$ , a  $\alpha$  efektivni parametar u radijalnoj funkciji

$$E_0 = 6eqF_0(R) \quad (2.7)$$

koja predstavlja energiju destabilizacije. Razlika energija termova, odnosno veličina njihovog razdvajanja naziva se parametrom kristalnog polja i obeležava se sa  $\Delta$  ili  $10Dq$ . U ovom slučaju on iznosi:

$$\Delta = \epsilon(E_g) - \epsilon(T_{2g}) = \frac{5}{3}eqF_4(R) \quad (2.8)$$

Energije termova mogu se izraziti preko energije destabilizacije i parametra kristalnog polja, pa je:

$$\epsilon(E_g) = E_0 + \frac{3}{5}\Delta \quad (2.9)$$

$$\epsilon(T_{2g}) = E_0 - \frac{2}{5}\Delta \quad (2.10)$$

### 2.1.3. Primena teorije grupa na kristalno polje

Do načina razdvajanja degenerisanih termova u spoljašnjem polju može se doći na bazi rezultata teorije grupa.

Neka je neki sistem okarakterisan talasnim funkcijama  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$  koje zadovoljavaju Šredingerovu jednačinu

$$\hat{H}\Psi_n = \epsilon\Psi_n \quad (n = 1, 2, \dots, f) \quad (2.11)$$

Ako je  $f > 1$ , energetski term sistema je degenerisan  $f$  puta, dok se mogu odabratи funkcije  $\Psi_n$  koje su linearno nezavisne.

Kad se dejstvuje nekim operatorom simetrijske transformacije  $G$ , jednačina (2.11) postaje [46]:

$$\hat{G}(\hat{H}\Psi_n) = \hat{G}(\epsilon\Psi_n) \quad (2.12)$$

odnosno

$$\hat{H}(G\Psi_n) = \epsilon(\hat{G}\Psi_n) \quad (2.13)$$

pošto  $\hat{G}$  i  $\hat{H}$  komutiraju.

Funkcija  $\Psi'_n = G\Psi_n$  će takođe zadovoljavati Šredingerovu jednačinu, a pretstavlja neku linearnu kombinaciju prvobitnih funkcija tj:

$$\Psi'_n = \sum_{k=1}^f G_{nk} \Psi_k \quad (n = 1, 2, \dots, f) \quad (2.14)$$

gde su  $G_{nk}$  konstante.

Na taj način se dobija  $f$  jednačina koje pokazuju kako se pri simetrijskoj operaciji funkcije  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_f$  transformišu u  $\Psi'_1, \Psi'_2, \dots, \Psi'_f$ . Simetrijsku transformaciju moguće je prikazati u matričnoj formi:

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{1f} \\ G_{21} & G_{22} & G_{2f} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ G_{f1} & G_{f2} & G_{ff} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Za svaku operaciju simetrije je moguće formirati ovakvu matricu koja se naziva reprezentacijom elementa [46.76], a sveukupnost funkcija  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_f$  čine bazis elementa. Ukoliko funkcije bazisa formiraju ortogonalni sistem, matrica elementa će biti unitarna.

Suma dijagonalnih članova matrice naziva se karakterom elementa [46].

$$X(G) = G_{11} + G_{22} + \dots + G_{ff} = \sum_{i=1}^f G_{ii} \quad (2.16)$$

Kada se putem neke linearne transformacije prelazi iz jednog bazisa funkcija u drugi, može se desiti da se nove funkcije razbiju na skupove funkcija  $f_1, f_2, \dots, f_r$ , pri čemu je:

$$f_1 + f_2 + \dots + f_r = f \quad (2.17)$$

Pri svakoj operaciji simetrije iz razmatrane grupe, ove funkcije će se transformisati jedna u drugu, ali samo u

okviru istog skupa ne uključujući pri tom funkcije iz drugog skupa. To znači da svaki ovakav skup može de bude bazis neke reprezentacije manjih dimenzija. Polazna reprezentacija grupe čije su funkcije razbijene na nove bazisne funkcije naziva se reducibilnom reprezentacijom grupe.

Ako je bazisne funkcije nemoguće razdeliti pomoću ma kakvog linearног transformisanja na nove skupove bazisnih funkcija onda je reprezentacija grupe ireducibilna.

Karakter reducibilne reprezentacije grupe  $X(G)$  može se izraziti preko sume karaktera ireducibilnih reprezentacija na koje se razlaže [46, 76]

$$X(G) = \sum_{\alpha} a^{(\alpha)} X^{(\alpha)}(G) \quad (2.18)$$

gde je  $X^{(\alpha)}(G)$  karakter matrice ireducibilne reprezentacije  $\alpha$ , dok je  $a^{\alpha}$  višestrukost sa kojom se ireducibilna reprezentacija javlja u reducibilnoj reprezentaciji.

Karakteri matrica ireducibilnih reprezentacija povezani su medjusobno relacijom ortogonalnosti [8]

$$\sum_G X^{(\alpha)}(G) X^{(\beta)}(G) = g \delta_{\alpha\beta} \quad (2.19)$$

gde je  $g$  red grupe.

Kada se jednačina (2.18) pomnoži sa  $X^{(\beta)}(G)$  i izvrši sumiranje po  $G$  dobija se:

$$\sum_G X(G) X^{(\beta)}(G) = \sum_{\alpha} \sum_G a^{(\alpha)} X^{(\beta)}(G) X^{(\alpha)}(G) \quad (2.20)$$

S obzirom na jednačinu (2.19) dalje je:

$$a^{\beta} = \frac{1}{g} \sum_G X(G) X^{(\beta)}(G) \quad (2.20 \text{ b})$$

Ova relacija omogućuje nalaženje višestrukosti  $a^{\alpha}$  sa kojom se ireducibilna reprezentacija označena sa  $\alpha$  javlja u reducibilnoj reprezentaciji, pa pretstavlja osnovu za rešavanje problema razlaganja reducibilnih reprezentacija.

Postoji još niz relacija koje povezuju karaktere ireducibilnih reprezentacija [76]. Kad se one uzmu u obzir i kad se iskoriste opšte osobine ireducibilnih reprezentacija

moguće je formirati tablicu karaktera za svaku tačkastu grupu. U tablici 1. su date oznake svih ireducibilnih reprezentacija i njihovi karakteri za tačkastu grupu  $O_h$  [8].

$O_h$	E	$6C_4$	$3C_4^2 = C_2$	$3C_3$	$6C_2$	$S_2=1$	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	dim. rep.
$A_{1g}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	1
$A_{1u}$	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2g}$	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	
$A_{2u}$	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	
$E_g$	+2	0	+2	-1	0	+2	0	+2	-1	0	2
$E_u$	+2	0	+2	-1	0	-2	0	-2	+1	0	
$T_{1g}$	+3	+1	-1	0	-1	+3	+1	-1	0	-1	
$T_{1u}$	+3	+1	-1	0	-1	-3	-1	+1	0	+1	3
$T_{2g}$	+3	-1	-1	0	+1	+3	-1	-1	0	+1	
$T_{2u}$	+3	-1	-1	0	+1	-3	+1	+1		-1	

Tab. 1\*\* - Ireducibilne reprezentacije i karakteri tačkaste grupe  $O_h$

### 2.3.1.a) Cepanje termova u spoljašnjem polju

Talasne funkcije stanja koja su okarakterisana kao energetski term čine bazis ireducibilne reprezentacije. Dimenzija ireducibilne reprezentacije\* ukazuju na to koliko se funkcija transformiše jedna u drugu pri operacijama simetrije grupe i jednaka je stepenu degeneracije terma.

Atom ima grupu sferne simetrije koja ima beskonačan broj elemenata simetrije, a bazisne funkcije ireducibilnih

\* Saglasno konvenciji koju je uveo Mülliken, sa A i B se označavaju jednodimenzionalne reprezentacije, sa E dvodimenzionalne, a sa T trodimenzionalne [8,78].

\*\* Kolone u tabeli 1 odgovaraju klasama [76], a broj elemenata u klasi je koeficinet ispred njegove oznake.

reprezentacija su sferne funkcije

$$Y_L^M(\theta, \phi) = P_L^M(\cos \theta) e^{i M \phi} \quad (2.21)$$

gde su  $P_L^M(\cos \theta)$  Legendre-ovi polinomi

Za svako  $L$  postoji  $2L+1$  sfernih funkcija sa različitim  $M$  ( $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$ ) koje se transformišu jedna u drugu te čine bazis ireducibilne reprezentacije čije su dimenzijske  $2L+1$ . Odavde sledi činjenica da atomski termovi imaju stepen degeneracije  $2L+1$ . [46].

U ovoj simetriji, rotaciji za ugao  $\phi$  odgovaraju karakteri dati formulom [8]

$$X(\phi) = \frac{\sin(L+\frac{1}{2})\phi}{\sin\frac{1}{2}\phi} \quad (2.22)$$

Pri stavljanju atoma u kristalno polje simetrije  $O_h$ , od svih simetrijskih transformacija ostaće aktuelne samo one koje pripadaju ovoj tačkastoj grupi. Ireducibilna reprezentacija sferne simetrijske grupe pri snižavanju simetrije postaće reducibilna i raspašće se na nekoliko ireducibilnih reprezentacija manjih dimenzija. To znači da će se term atoma čija je degenerisanost  $2L+1$  razdvojiti na nekoliko termova sa nižim stepenom degeneracije.

Za utvrđivanje oblika razdvajanja neophodno je razložiti reducibilnu reprezentaciju sferne simetrije na ireducibilne reprezentacije grupe  $O_h$ . U tu svrhu je potrebno prvo odrediti karaktere  $X(G)$  reducibilne reprezentacije sfere za sve simetrijske operacije  $G$  iz tačkaste grupe  $O_h$ .

$O_h$  sadrži sledeće operacije simetrije (Tabela 1.):

$$\begin{aligned} E; & 6C_4; 3C_4^2=C; 8C_3; 6C_2; S_2=I; 6S_4; \\ & 3\sigma_h; 8S_6; 6\sigma_d. \end{aligned}$$

Za prvi pet klasa karakteri  $X(G)$  se dobijaju neposredno iz formule 2.22.

Na primer za  $E$  je  $\phi=0$  pa je za D-term ( $L=2$ ):

$$X(0) = \frac{\sin(2 + \frac{1}{2}) \cdot 0}{\sin \frac{1}{2} \cdot 0} = 5$$

Na sličan način za  $C_2$  je  $\phi = \pi$  pa je:

$$X(\pi) = \frac{\sin \frac{5\pi}{2}}{\sin \frac{\pi}{2}} = 1 \quad \text{itd.}$$

Pošto je poslednjih pet klasa dobijeno primenom inverzije na prvih pet, karakteri ostaju isti te je konačno

G	E	$6C_4$	$3C_4^2 = C_2$	$8C_3$	$6C_2$	I	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$
X(G)	5	-1	1	-1	1	5	-1	1	-1	1

Nakon ovoga korišćenjem formule 2.20.b potrebno je odrediti višestrukost svake ireducibilne reprezentacije iz tačkaste grupe  $O_h$  u reducibilnoj reprezentaciji sfere. Kako je red  $O_h$  grupe  $g=48$ , dobije se na primer za  $E_g$  da je

$$a^{(E_g)} = 1$$

Na analogan način se može naći da je i višestrukost  $T_{2g}$  reprezentacije jednaka jedinici tj.  $a^{T_{2g}} = 1$  dok je za sve ostale ireducibilne reprezentacije  $a^\beta$  jednak nuli. To znači da se petostruko degenerisan D-term slobodnog atoma u kristalnom polju simetrije  $O_h$  razdvaja na dva terma i to dvostruko degenerisani  $E_g$  i trostruko degenerisani  $T_{2g}$ .

Pri daljem snižavanju simetrije tačkaste grupe doći će do novog razdvajanja preostalih degenerisanih termova, a način razdvajanja zavisiće od tipa simetrije.

U tabeli 2. je data korelacija medju tipovima simetrije, odnosno termovima koji su nastali snižavanjem simetrije od tačkastih grupa  $O_h$ , odnosno  $D_{4h}$  [8].

Analizom koja se bazira na teoriji grupe dobija se samo kvalitativna slika o promeni energetskih stanja atoma pri njegovom stavljanju u kristalno polje. Ona ne pruža informaciju o relativnom rasporedu nivoa nastalih razdvajanjem ter-

mova, niti o veličini tog razdvajanja pri različitim tipovima koordinacionih poliedara. Za takve podatke potrebno je vršiti proračune čiji je principijelan karakter dat u paragrafima 2.11 i 2.12.

Grupa $O_h$	Podgrupe			Grupa $D_{4h}$	Podgrupe	
	$T_d$	$D_{4h}$	$D_3$		$C_{4v}$	$C_{2v}$
$A_{1g}$	$A_1$	$A_{1g}$	$A_1$	$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$
$A_{1u}$	$A_2$	$A_{1u}$	$A_1$	$A_{1u}$	$A_2$	$A_2$
$A_{2g}$	$A_2$	$B_{1g}$	$A_2$	$A_{2g}$	$A_2$	$B_1$
$A_{2u}$	$A_1$	$B_{1u}$	$A_2$	$A_{2u}$	$A_1$	$B_2$
$E_g$	$E$	$A_{1g}+B_{1g}$	$E$	$B_{1g}$	$B_1$	$A_1$
$E_u$	$E$	$A_{1u}+B_{1u}$	$E$	$B_{1u}$	$B_2$	$A_1$
$T_{1g}$	$T_1$	$A_{2g}+E_g$	$A_2+E$	$B_{2g}$	$B_2$	$B_1$
$T_{1u}$	$T_2$	$A_{2u}+E_u$	$A_2+E$	$B_{2u}$	$B_1$	$B_2$
$T_{2g}$	$T_2$	$B_{2g}+E_g$	$A_1+E$	$E_g$	$E$	$A_2+B_2$
$T_{2u}$	$T_1$	$B_{2u}+E_u$	$A_1+E$	$E_u$	$E$	$A_1+B_1$

Tab. 1. - Korelacija izmedju tipova simetrije  $O_h$  i  $D_{4h}$  grupe i njihovih podgrupa

#### 2.1.4. Slučaj više d-elektrona u kristalnom polju

U slučaju kad atom sadrži nekoliko ekvivalentnih d-elektrona mogu se pojaviti dve različite situacije. Jedna je kad je kristalno polje jače od medjuelektronske interakcije. To je takozvani slučaj jakog polja kada su elektronska stanja d-elektrona odredjena pre svega uticajem ligandnih atoma, a tek zatim medjusobnom elektrostatičkom interakcijom. Druga situacija nastaje kada je kristalno polje slabije u odnosu na elektrostatičku interakciju d-elektrona i to je slučaj slabog polja. U takvoj situaciji atomski termovi zadžavaju svoj smisao, a uticaj liganda se razmatra kao perturbacija.

Ovakva klasifikacija kristalnog polja je uobičajena u literaturi [78,79] međutim treba napomenuti da postoji i druga podela pri čijem formiraju je uzeta u obzir i spin-orbitalna interakcija. Na bazi toga Bethe je razgraničio tri slučaja [8]:

1. Slučaj slabog polja - kada je uticaj kristalnog polja slabiji i od medjuelektronske i od spin orbitalne interakcije.

2. Slučaj srednjeg polja - kada je uticaj kristalnog polja veći od spin orbitalne interakcije, ali manji od medjuelektronske interakcije.

3. Slučaj jakog polja - kada je uticaj kristalnog polja veći i od spin orbitalne i od medjuelektronske interakcije.

U daljem tekstu će se pod slabim poljem podrazumevati polje koje je ekvivalentno Betheovom srednjem polju, pošto je tako u literaturi uobičajeno.

a) Slabo kristalno polje

Ukoliko je kristalno polje slabo LS sprega izmedju d-elektrona se održava i term sa maksimalnim spinom ostaje osnovni. Otuda se ovakvi kompleksi nazivaju visokospinski. Uticaj liganda kao i u slučaju jednog elektrona ogleda se u razdvajanju termova, no ovde je interpretacija nešto složenija.

Razmotrićemo kao primer  $d^2$  konfiguraciju koja je inače karakteristična za trovalentni vanadijum ( $V^{+3}$ ).

Kao posledica medjuelektronske interakcije dva d-elektrona javljaju se termovi  ${}^3F$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1G$ ,  ${}^1D$  i  ${}^1S$ . Osnovni term se određuje po Hundovim pravilima [30]. Po prvom Hundovom pravилу najnižu energiju ima term sa maksimalnim spinom. Drugo pravilo primenjuje se u slučaju iste multipletnosti nekoliko termova, kada se kao osnovni uzima onaj term kome odgovara najveća vrednost orbitalnog momenta impulsa, odnosno najveće L.

U saglasnosti sa ovim pravilima osnovni term  $d^2$  elektronske konfiguracije je  ${}^3F$  koji je sedmostruko degenerisan po L. Matrični elementi njegovog perturbovanja kristalnim poljem povezani su determinantom sedmog reda

$$\|V_{ij} - \epsilon \delta_{ij}\| = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, 7) \quad (2.23)$$

Perturbacija oba elektrona V' data je u obliku

$$V'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N e q_i \left| \frac{1}{\vec{r}_1 - \vec{R}_i} + \frac{1}{\vec{r}_2 - \vec{R}_i} \right| \quad (2.24)$$

a matrični elementi  $V'_{ij}$  mogu se izraziti preko matričnih elemenata  $V_{ij}$  jednoelektronskog slučaja. Opšti izrazi se znatno uprošćavaju pri prelazu na polja različite simetrije što olakšava proračun energije novonastalih termova.

U oktaedarskom polju rešenja sekularne jednačine

### 2.2.3. su [8]

$$\varepsilon_1 = 2V_{00} = \text{eq}|12F_0 + 2F_4|$$

$$\varepsilon_{2,3,4} = V_{00} + V_{11} = \text{eq}|12F_0 + \frac{1}{3}F_4|$$

$$\varepsilon_{5,6,7} = \frac{1}{5}V_{00} + \frac{9}{5}V_{11} = \text{eq}|12F_0 - F_4|$$

$V_{00}$  i  $V_{11}$  su matrični elementi koji se javljaju pri rešavanju problema jednog d-elektrona u kristalnom polju, a i veličine  $F_0$  i  $F_4$  zadržavaju smisao koji su imale u tom slučaju (poglavlje 2.1.2)

Ove energije se mogu izraziti i preko parametra kristalnog polja, pa kad se pridruže određenim termovima dobija se [8]

$$\varepsilon_1 = (^3P_{2g}) = 2E_0 + \frac{6}{5}\Delta$$

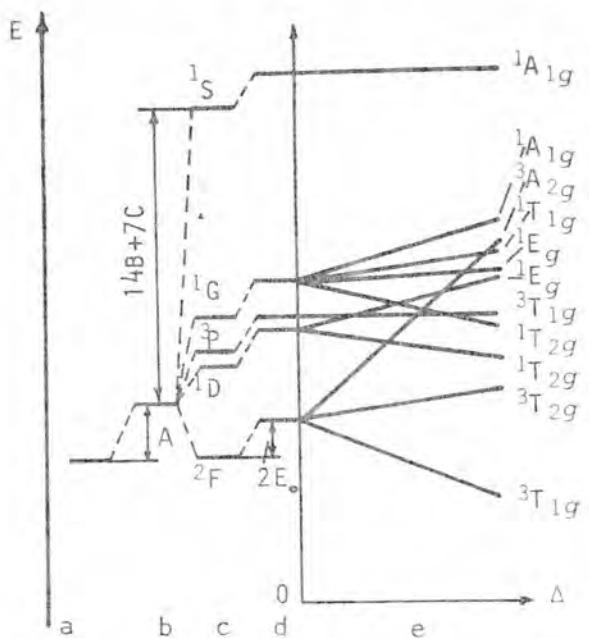
$$\varepsilon_{2,3,4} = (^3T_{2g}) = 2E_0 + \frac{1}{5}\Delta$$

$$\varepsilon_{5,6,7} = (^3T_{1g}) = 2E_0 - \frac{3}{5}\Delta$$

To znači da se u kristalnom polju oktaedarske simetrije  $^3F$  term razdvojio na tri jednostruk  $- ^3A_{2g}$  i dva trostruka  $^3T_{2g}$  i  $^3T_{1g}$ . Rastojanje izmedju novonastalih termova zavisi od parametra  $\Delta$  što se može zapaziti i sa slike 3. na kojoj je prikazana transformacija d nivoa elektrona pod različitim uticajima, počev od simetrične medjuelektronske interakcije, pa sve do oktaedarskog kristalnog polja.

Kriterijum za primenu teorije slabog polja je da uticaj ligandnih atoma mora biti mali, te da usled toga razdvajanje termova ne sme biti veće od njihovog medjusobnog rastojanja.

Sa slike 3. se vidi da pri velikim vrednostima  $\Delta$  dolazi do presecanja termova nastalih razdvajanjem u kristalnom polju te se tu teorija slabog polja ne može više održati.



sl.3. - Nastanak termova i njihovo razdvajanje kod elektronske konfiguracije  $d^2$

a) nivo d-elektrona, b) pomeranje nivoa izazvano simetričnim udelom u medju-elektronskoj interakciji dva d-elektrona, c) elektronski termovi nastali opštom medjuelektronskom interakcijom dva d-elektrona, d) pomeranje u sferno simetričnom polju liganda, e) razdvajanje termova u kristalnom polju simetrije  $O_h$  u funkciji parametra  $\Delta$ .

b) Jako kristalno polje

U ovom slučaju primaran je uticaj kristalnog polja na energetska stanja elektrona, a tek zatim treba razmatrati kao perturbaciju medjuelektronsku interakciju. Kada polje ima oktaedarsku simetriju elektroni mogu da se nadju na  $e_g$  ili  $t_{2g}$  orbitali i za  $d^2$  sistem moguće su konfiguracije  $t_{2g}^2$ ,  $e_g t_{2g}$  i  $e_g^2$ . Jedan elektron kad je na t orbitali ima za  $\Delta$  ( $10Dq$ ) manju energiju nego kad je na e orbitali. U skladu sa ovim će konfiguracija  $e_g^2$  imati za  $\Delta$  veću energiju, a konfiguracija  $t_{2g}^2$  za  $\Delta$  manju energiju od konfiguracije  $e_g t_{2g}$  koja se može uzeti za nultu.

Svakoj elektronskoj konfiguraciji odgovara određeni skup termova do kog se može doći na osnovu proizvoda reprezentacija okupiranih orbitala uz uvažavanje Paulijevog principa.

Tako je u slučaju elektronske konfiguracije  $t_{2g}^2$  potrebno napraviti proizvod jedno elektronskih stanja  $t_{2g} \times t_{2g}$  odnosno termova  $T_{2g} \times T_{2g}$ . Rezultat je

$$T_{2g} \times T_{2g} = 9+0+1+1+1+9+0+1+1+1$$

Lako se može proveriti da upravo ovakve karaktere u  $O_h$  ima zbir termova  $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$ .

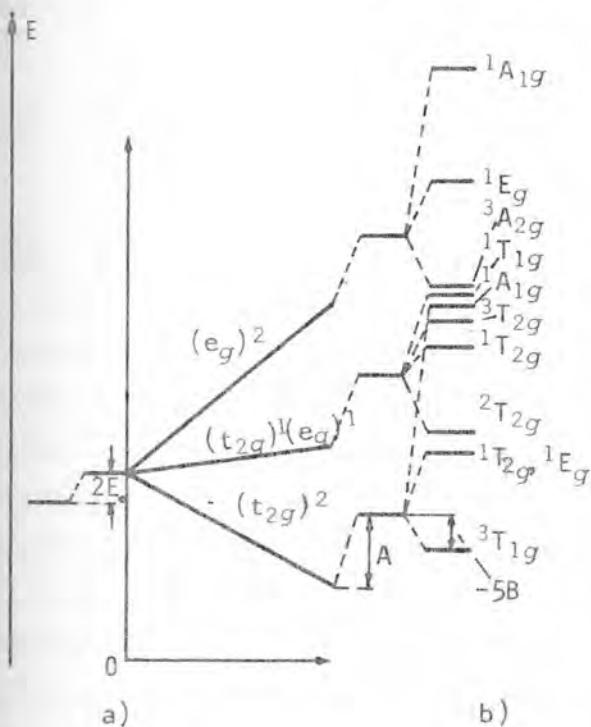
Multipletnost termova određuje se pomoću formule za ukupnu degenerisanost [30] tj. sume proizvoda orbitalne i spinske degenerisanosti za svaki term.

$$\text{ukupna degenerisanost} = \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-m+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots m}$$

gde je n broj mogućnosti rasporedjivanja za prvi elektron, a m broj elektrona.

Može se pokazati da je term  $T_{1g}$  tripletni dok su ostali singletni, te konačno konfiguraciji  $(t_{2g})^2$  odgovara sledeća kombinacija termova

$$(t_{2g})^2 \rightarrow ^1A_{1g} + ^1E_g + ^3T_{1g} + ^1T_{2g}$$



sl. 4. - Cepanje terma  $d^2$  konfiguracije u jakom kristalnom polju  
 a) razdvajanje pod uticajem liganda  
 b) razdvajanje izazvano medjelektronskom interakcijom

Po istom principu mogu se naći termovi za preostale dve elektronske konfiguracije. Na slici 4. su prikazani termovi  $d^2$  konfiguracije u jakom polju oktaedarske simetrije. Osnovni term je  $^3T_{1g}$  kao i kod slobog polja.

Posle proračuna razdvajanja termova može se formulisati kriterijum pod kojim teorija jakog polja može da se primenjuje. Da bi teorija važila potrebno je da razdvajanje bude znatno manje od razdvajanja izmedju nivoa različite elektronske konfiguracije u polju liganda. U sup-

rotnom dolazi do interakcije termova iste simetrije i multipletnosti. Interagovali bi naprimer termovi  ${}^3T_{1g}$  konfiguracije ( $t_{2g}\right)^2$  i  ${}^3T_{1g}$  konfiguracije  $(t_{2g})^1(e_g)^1$ .

U slučaju jakog polja ukupan spin je manji te se koordinaciona jedinjenja kod kojih se ovakvo polje javlja nazivaju niskospinskim.

Moguće je uvesti pojam energije sparivanja  $\pi$  kao razliku u energiji medjuelektronske interakcije u visokospinskim i niskospinskim kompleksima, podeljenu sa brojem elektrona koji se sparuju. Niskospinska stanja se ostvaruju kad je  $\pi < \Delta$ , a visokospinska kada je  $\pi > \Delta$ .

Poredjenjem energija sparivanja za različite d-konfiguracije nadjenlo je da pri fiksiranim uslovima okruženja važi odnos

$$\pi(d^6) < \pi(d^7) < \pi(d^4) < \pi(d^5).$$

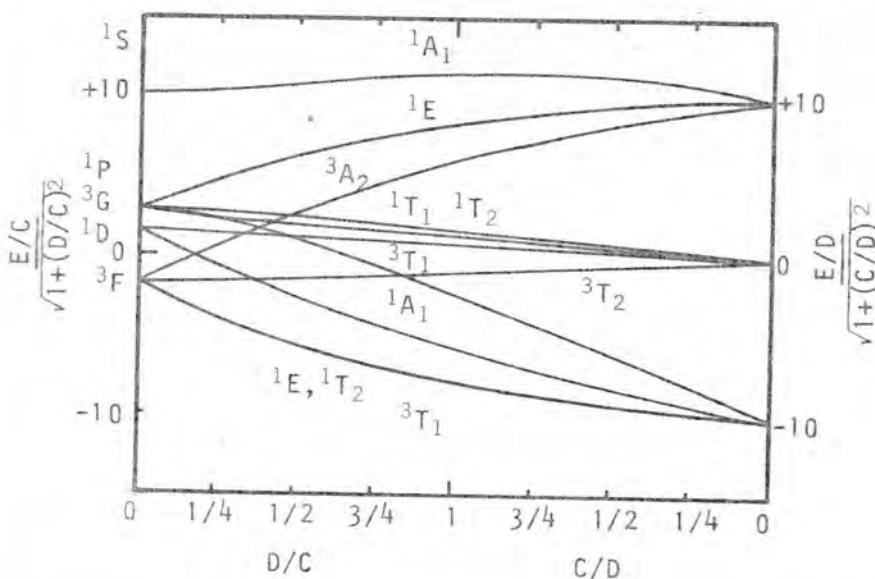
Na osnovu ovoga se dolazi do zaključka da je u slučaju oktaedarske koordinacije za konfiguraciju  $d^6$  niskospinsko stanje verovatnije nego za  $d^5$  pod istim uslovima.

### c) Korelacija slabog i jakog polja

U realnim slučajevima česta su polja kod kojih ni jedan od ranije navedenih kriterijuma za jako, odnosno slabo polje nije dovoljno dobro ispunjen. Tada treba istovremeno i ravноправno uzeti u obzir i interakciju medju elektronima i uticaj liganda. U praksi se medjutim često polazi od jednog od ovih polja, obično onog čiji su uslovi bolje zadovoljeni pa se vrše popravke na interakciju termova iste simetrije i multipletnosti. Posledica ove interakcije je da se energija višeg terma povećava, a nižeg smanjuje što znači da raste energetska razlika izmedju njih. "Odbijanje" termova zavisi od njihovog početno medjusobnog položaja i jače je ukoliko su ekvivalentni termovi bliže jedan drugom.

Posle uvodjenja popravke na interakciju termova dobijeni rezultati neće zavisiti od toga koje je polje uzeto kao početno u proračunima. Korelacija izmedju slabog i jakog kristalnog polja u slučaju dva elektrona u polju oktaedarske simet-

rije predstavljena je na slici 5. One su izražene preko Racah-ovih parametara [18,78,79] i kubnog parametra D [79].



sl. 5. - Korelacija dva ekstremna slučaja - slabog i jakog polja za konfiguraciju  $d^2$  u oktaedarskom polju. Sa leve strane je prikazano razdvajanje nivoa slobodnog jona usled delovanja slabog polja. Sa desne strane je prikazano razdvajanje nivoa jakog polja usled medjuelektronske interakcije.

Kompletno rešenje problema proizvoljnog kristalnog polja dobija se na osnovu sekularnih jednačina koje se formiraju za svaku reprezentaciju (term) date elektronske konfiguracije. Sekularne jednačine za  $d^2$  sistem date su u tabeli 3. Upravo njihovo rešavanje omogućilo je formiranje grafika korelacije slabog i jakog polja.

Iz tabele 3. i sa slike 5. je jasno da u jednom proizvoljnem kristalnom polju veličina razdvajanja termova ne zavisi samo od parametra polja ( $10Dq$ ) nego i od njihovih početnih položaja koji su odredjeni sa tri vrste Racah-ovih parametara A, B i C. U slučaju interakcije ekvivalentnih elektrona kao što su elektroni  $d^n$  konfiguracije energije termova u atomima se mogu izraziti preko tri parametra Slejter-Kondona  $F_0$ ,  $F_2$  i  $F_4$  [8]. Ovi parametri imaju integralni oblik sa veoma složenim podintegralnim funkcijama.

Često se umesto parametara Slejter-Kondona koriste Racah-ovi parametri koji su sa njima povezani relacijama [8]

$$A = F_0 - 49F_4 \quad B = F_2 - 5F_4 \quad C = 35F_4$$

$^1A_1$	$t^2$	$10B + 5C - 10Dq$	$\sqrt{6}(2B + C)$
	$e^2$	$\sqrt{6}(2B + C)$	$8B + 4C + 10Dq$
$^3A_2$	$t^2$	$-8B + 10Dq$	
$^1E$	$t^2$	$B + 2C - 10Dq$	$-2\sqrt{3}B$
	$e^2$	$-2\sqrt{3}B$	$2C + 10Dq$
$^1T_1$	et	$4B + 2C$	
$^3T_1$	$t^2$	$-5B - 10Dq$	$6B$
	et	$6B$	$4B$
$^1T_2$	$t^2$	$B + 2C - 10Dq$	$2\sqrt{3}B$
	et	$2\sqrt{3}B$	$2C$
$^3T_2$	et	$-8B$	

Tab. 3. - Energetska matrica za  $d^2$  sistem

Parametar A izražava istovremeno pomeranje svih termova, koje zavisi od srednje energije odbijanja izmedju elektrona, pa ga je pogodnim izborom nultog nivoa moguće eliminisati. Parametri B i C eksperimentalno se odredjiju iz spektroskopskih podataka za slobodne atome i jone. U tabeli 4. su date vrednosti Rakovih parametara B i C za neke atome, odnosno jone prelaznih metala izražene u  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{Me}^{2+}$	B	C	$\gamma$	$\text{Me}^{3+}$	B	C	$\gamma$
$\text{Ti}^{2+}$	695	2910	4.19	-	-	-	-
$\text{V}^{2+}$	755.	3255	4.31	$\text{V}^{3+}$	862	3815	4.43
$\text{Cr}^{2+}$	810	3655	4.40	$\text{Cr}^{3+}$	918	4133	4.50
$\text{Mn}^{2+}$	860	3850	4.78	$\text{Mn}^{3+}$	965	4450	4.61
$\text{Fe}^{2+}$	917	4040	4.41	$\text{Fe}^{3+}$	1015	4800	4.73
$\text{Co}^{2+}$	971	4497	4.63	$\text{Co}^{3+}$	1065	5120	4.81
$\text{Ni}^{2+}$	1033	4850	4.71	$\text{Ni}^{3+}$	1115	5450	4.89

Tab. 4. - Vrednosti B; C i  $\gamma = C/B$  za neke jone prelaznih metala

$^2T_2(a^2D, b^2D, ^2F, ^2G, ^2H)$	
$t^3$	-12Dq + 5C
$t^2(^3T_1)e$	$-3\sqrt{3}B$
$t^2(^1T_2)e$	$-2Dq - 6B + 3C$
$te^2(^1A_1)$	$-3B$
$te^2(^1E)$	$-2Dq + 4B + 3C$
	$8Dq + 6B + 5C$
	$8Dq - 2B + 3C$
$^2T_1(^2P, ^2F, ^2G, ^2H)$	
$t^3$	-12Dq - 6B + 3C
$t^2(^3T_1)e$	$-3B$
$t^2(^1T_2)e$	$-2Dq + 3C$
$te^2(^3A_2)$	$-3B$
$te^2(^1E)$	$-2Dq - 6B + 3C$
	$8Dq - 6B + 3C$
	$8Dq - 2B + 3C$
$^2E(a^2D, b^2D, ^2G, ^2H)$	
$t^3$	-12Dq - 6B + 3C
$t^2(^1A_1)e$	$-6\sqrt{2}B$
$t^2(^1E)e$	$-2Dq + 8B + 6C$
$e^3$	$10B$
	$-2Dq - B + 3C$
	$18Dq - 8B + 4C$
$^4T_1(^4P, ^4F)$	
$t^2(^3T_1)e$	-2Dq - 3B
$te^2(^3A_2)$	$6B$
	$8Dq - 12B$
$^4A_2(^4F)t^3$	$-12Dq - 15B$
$^4T_2(^4F)t^2(^3T_1)e$	$-2Dq - 15B$
$^2A_1(^2G)t^2(^1E)e$	$-2Dq - 11B + 3C$
$^2A_2(^2F)t^2(^1E)e$	$-2Dq + 9B + 3C$

Tabela 5. a. - Energetske matrice za d<sup>3</sup> konfiguraciju u kubnom polju

$^1E(a^1D, b^1D, a^1G, b^1G, ^1I)$	-16Dq - 9B + 7C	6B -6Dq - 6B + 6C	$\sqrt{2} \frac{(2B + C)}{B}$ $4Dq + 5B + 8C$	-2B -12B $10\sqrt{2} B$ $4Dq + 6B + 9C$	-4B 0 -10 $\sqrt{2} B$ 0 4Dq - 3B + 6C
$t^4$					
$t_3(2E)e$					
$t_2(1E)e^2(^1A_1)$					
$t_2(1A)e^2(^1E)$					
$t_2(1E)e^2(^1E)$					
$^3T_2(^3D, a^3F, b^3F, ^3G, ^3H)$					
$t^3(3T_1)e$	-6Dq - 9B + 4C	$-\frac{5\sqrt{3}}{B} B$ $-6Dq - 5B + 6C$	$\sqrt{6} B$ $4Dq - 13B + 4C$	$\sqrt{3} B$ $-\frac{3\sqrt{2}}{B} B$ $4Dq - 9B + 4C$	$-\sqrt{6} B$ $\sqrt{2} (3B + C)$ $-6B$ $14Dq - 8B + 5C$
$t_3(2T_2)e$					
$t_2(3T_1)e^2(^3A_2)$					
$t_2(3T_1)e^2(^1E)$					
$te_3$					
$^1T_1(^1F, a^1G, b^1G, ^1I)$					
$t^3(2T_1)e$	-6Dq - 3B + 6C	$-\frac{5\sqrt{3}}{B} B$ $-6Dq - 3B + 8C$	$3B$ $4Dq - 3B + 6C$	$\sqrt{6} B$ $\sqrt{2} (B + C)$ $14Dq - 16B + 7C$	
$t_3(2T_2)e$					
$t_2(1T_2)e^2(^1E)$					
$te_3$					
$^3E(^3D, ^3G, ^3H)$					
$t^3(^4A_2)e$	-6Dq - 13B + 4C	-4B $-6Dq - 10B + 4C$	0 $4Dq - 11B + 4C$	$-\frac{3\sqrt{2}}{B} B$ $4Dq - 8B + 4C$	$t^3(^2E)e$ $t_2(^1A_1)e^2(^3A_2)$ $4Dq - 2B + 7C$
$t_3(^2E)e$					
$t_2(1E)e^2(^3A_2)$					

Tabela 5. b. - Energetske matrice za d<sup>4</sup> konfiguraciju u kubnom polju

$^1A_2 (^1F, ^1I)$						
$t^3(^2E)e$	-6Dq - 12B + 6C	6B				
$t^2(^1E)e^2(^1E)$		4Dq - 3B + 6C				
$^3T_1(a^3P, b^3P, a^3F, b^3F, ^3G, ^3H)$						
$t^4$	-16Dq - 15B + 5C	$-\sqrt{6}B$	$-3\sqrt{2}B$	$-\sqrt{2}(2B+C)$	0	0
$t^3(^2T_1)e$		$-6Dq - 11B + 4C$	$5\sqrt{3}B$	$-\sqrt{3}B$	$\frac{1}{3}B$	$\sqrt{6}B$
$t^3(^2T_2)e$			$-6Dq - 3B + 6C$	$-3B$	$5\sqrt{3}B$	$\sqrt{2}(B+C)$
$t^2(^3T_1)e^2(^1A_1)$				$4Dq - B + 6C$	0	$3\sqrt{2}B$
$t^2(^3T_1)e^2(^1E)$					$-2\sqrt{3}B$	$-3\sqrt{2}B$
$t^2(^1T_2)e^2(^3A_2)$					$4Dq - 11B + 4C$	$\sqrt{6}B$
$te^3$						$14Dq - 16B + 5C$
$^1T_2(a^1D, b^1D, a^1G, b^1G, ^1F, ^1I)$						
$t^4$	-16Dq - 9B + 7C	$3\sqrt{2}B$	$-5\sqrt{6}B$	$-2\sqrt{2}B$	$\sqrt{2}(2B+C)$	0
$t^3(^2T_1)e$		$-6Dq - 9B + 6C$	$-5\sqrt{3}B$	$-3B$	$-3B$	$-\sqrt{6}B$
$t^3(^2T_2)e$			$-6Dq + 3B + 8C$	$3B$	$5\sqrt{3}B$	$\sqrt{2}(3B+C)$
$t^2(^3T_1)e^2(^3A_2)$				$4Dq - 9B + 6C$	$-6B$	$-5\sqrt{3}B$
$t^2(^1T_2)e^2(^1E)$					$4Dq - 3B + 6C$	0
$t^2(^1T_2)e^2(^1A_1)$						$-3\sqrt{6}B$
$te^3$						$\sqrt{6}B$
$^1A_1(a^1S, b^1S, a^1G, b^1G, ^1I)$						
$t^4$	-16Dq + 10C	$-12\sqrt{2}B$	$\sqrt{2}(4B + 2C)$	$2\sqrt{2}B$	0	0
$t^3(^2E)e$		$-6Dq + 6C$	$-12B$	$-6B$	0	0
$t^2(^1A_1)e^2(^1A_1)$			$4Dq + 14B + 11C$	$20B$	$\sqrt{6}(2B + C)$	$2\sqrt{6}B$
$t^2(^1E)e^2(^1E)$				$4Dq - 3B + 6C$	$24Dq - 16B + 8C$	
$e^4$						

Tabela 5. b. - Energetske matrice za d<sup>4</sup> konfiguraciju u kubnom polju

$t^4(1A_1)e$	$-10Dq-4B+12C$	$10B$	$6B$	$6\sqrt{3}B$	$-2B$	$4B+2C$
$t^4(1E)e$	$-10Dq-13B+9C$	$-3B$	$3\sqrt{3}B$	$0$	$2B+C$	$2B$
$t^3(2E)e^2(1A_1)$		$-4B+10C$	$0$	$0$	$-3B$	$-6B$
$t^3(2E)e^2(3A_2)$			$-16B+8C$	$2\sqrt{6}B$	$-3\sqrt{3}B$	$6\sqrt{3}B$
$t^3(2E)e^2(1E)$				$-12B+8C$	$0$	$6\sqrt{2}B$
$t^2(1E)e^2$					$10Dq-13B+9C$	$-10B$
$t^2(1A_1)e^2$						$10Dq-4B+12C$
<hr/>						
$2A_1(2S, a^2G, b^2G, 21)$						
$t^4(1E)e$	$-10Dq-3B+9C$	$-3\sqrt{2}B$	$0$	$6B$	$+C$	
$t^3(2E)e^2(1E)$		$-12B+8C$	$-4\sqrt{3}B$	$3\sqrt{2}B$		
$t^3(4A_2)e^2(3A_2)$			$-19B+8C$	$0$		
$t^2(1E)e^3$					$10Dq-3B+9C$	
<hr/>						
$2A_2(a^2F, b^2F, 21)$						
$t^4(1E)e$	$-10Dq-23B+9C$	$3\sqrt{2}B$	$-2B+C$	$t^4(3T_1)e$	$-10Dq-25B+6C$	$-3\sqrt{2}B$
$t^3(2E)e^2(1E)$		$-12B+8C$	$-3\sqrt{2}B$	$t^3(2T_2)e^2(3A_2)$	$-16B+7C$	$C$
$t^2(1E)e^3$			$10Dq-23B+9C$	$t^2(3T_1)e^3$		$-3\sqrt{2}B$
<hr/>						
$^4T_2(4E, ^4G, ^4D)$						
$t^4(3T_1)e$	$-10Dq-17B+6C$	$\sqrt{6}B$	$4B+C$	$t^3(^2E)e^2(^3A_2)$	$-22B+5C$	$-2\sqrt{3}B$
$t^3(2T_1)e^2(^3A_2)$		$-22B+5C$	$-\sqrt{6}B$	$t^3(^4A_2)e^2(^1E)$		$-21B+5C$
$t^2(3T_1)e^3$			$10Dq-17B+6C$			
<hr/>						
$^6A_1$	$(^6S)$	$t^3(^4A_2)e^2(^3A_2)$	$-35B$			
$^4A_1$	$(^4G)$	$t^3(^4A_2)e^2(^3A_2)$	$-25B$	$+5C$		
$^4A_2$	$(^4F)$	$t^3(^4A_2)e^2(^1A_1)$	$-13B$	$+7C$		

Tabela 5. C. - Energetska matrica za d<sup>5</sup> konfiguraciju u kubnom polju

$^2T_2(a^2F, b^2F, a^2G, b^2G, ^2H, ^2I, a^2D, b^2D, c^2D)$

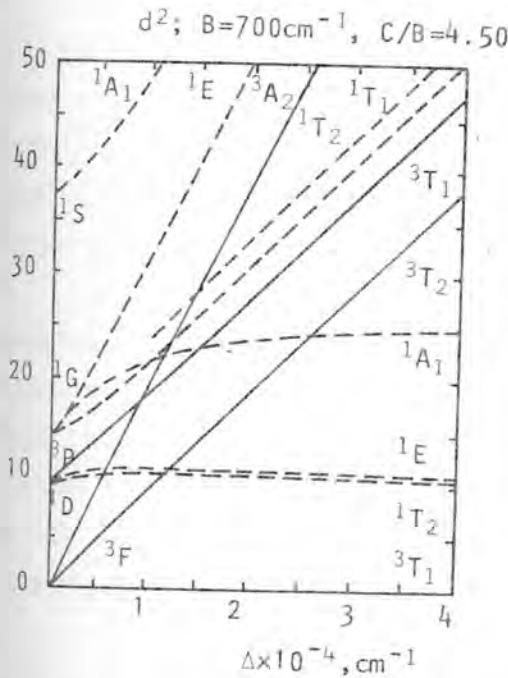
$t_4^5$	$-20Dq-20B+10C$	$3\sqrt{6}B$	$\sqrt{6}B$	$0$	$-2\sqrt{3}B$	$4B+2C$	$2B$	$0$	$0$
$t_4^4(3T_1)e$	$-10Dq-8B+9C$	$3B$	$\sqrt{6}/2B$	$3\sqrt{6}/2B$	$3\sqrt{6}/2B$	$0$	$0$	$4B+C$	$0$
$t_4^4(1T_2)e$	$-10Dq-18B+9C$	$3\sqrt{6}/2B$	$3\sqrt{6}/2B$	$0$	$-5\sqrt{6}/2B$	$C$	$0$	$0$	$0$
$t_3^3(2T_1)e^2(3A_2)$	$-16B+8C$	$2\sqrt{3}B$	$0$	$0$	$-3\sqrt{6}/2B$	$-\sqrt{6}/2B$	$-\sqrt{6}/2B$	$0$	$0$
$t_3^3(2T_1)e^2(1E)$	$-12B+8C$	$-10\sqrt{3}B$	$0$	$3\sqrt{2}/2B$	$3\sqrt{2}/2B$	$0$	$3\sqrt{2}/2B$	$0$	$0$
$t_3^3(2T_2)e^2(1A_1)$	$2B+12C$	$0$	$-5\sqrt{6}/2B$	$-5\sqrt{6}/2B$	$-3\sqrt{6}/2B$	$4B+2C$	$-2\sqrt{3}B$	$4B+2C$	$0$
$t_3^3(2T_2)e^2(1E)$	$-6B+10C$	$-5\sqrt{6}/2B$	$3\sqrt{6}/2B$	$3\sqrt{6}/2B$	$-3\sqrt{6}/2B$	$-2B$	$-3\sqrt{6}/2B$	$-2B$	$0$
$t_2^2(1T_2)e^3(2E)$	$10Dq-18B+9C$	$3B$	$-\sqrt{6}B$	$-3\sqrt{6}/2B$	$-3\sqrt{6}/2B$	$10Dq-8B+9C$	$-3\sqrt{6}B$	$10Dq-20B+10C$	$0$
$te_4^4$	$10Dq-8B+9C$	$-3\sqrt{6}B$	$20Dq-20B+10C$						

$^3T_1(^2P, a^2F, b^2F, a^2G, b^2G, ^2H, ^2I)$

$t_4^4(3T_1)e$	$-10Dq-22B+9C$	$-3B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{6}/2B$	$0$	$C$	*
$t_4^4(1T_2)e$	$-10Dq-8B+9C$	$3\sqrt{2}/2B$	$3\sqrt{2}/2B$	$15\sqrt{2}/2B$	$5\sqrt{6}/2B$	$4B+C$	$0$	$0$	$0$
$t_3^3(2T_1)e^2(1A_1)$	$-4B+10C$	$0$	$0$	$10\sqrt{3}B$	$3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$0$
$t_3^3(2T_1)e^2(1E)$	$-12B+8C$	$0$	$0$	$-10B+10C$	$2\sqrt{3}B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$0$
$t_3^3(2T_2)e^2(3A_2)$	$-6B+10C$	$-15\sqrt{2}/2B$	$15\sqrt{2}/2B$	$-6B+10C$	$5\sqrt{6}/2B$	$-3\sqrt{6}/2B$	$-3\sqrt{6}/2B$	$-3\sqrt{6}/2B$	$0$
$t_3^3(2T_2)e^2(1E)$	$10Dq-8B+9C$	$-3B$	$10Dq-22B+9C$						
$t_2^2(1T_2)e^3(2E)$									
$t_2^2(3T_1)e^3$									

Tabela 5. c. - Energetske matrice za d<sup>5</sup> konfiguraciju u kubnom polju

Iz nje se zapaža da je odnos  $C/B \approx 4$  pa je uz tu pretpostavku moguće svesti parametre koji karakterišu relativan položaj nivoa na  $\Delta$  ( $Dq$ ) i  $B$ . Ako se dalje koordinatne ose izraze u jedinicama  $B$  može se obrazovati dijagram energijskih nivoa u funkciji samo pomeranja  $\Delta$ . Ovakav dijagram za  $d^2$  konfiguraciju predstavljen je na slici 6 i sa njega se jasno vidi pomeranje energijskih nivoa (termova) u zavisnosti od jačine polja.



Sli. 6. - Dijagram Tanabe-Sugano za  $d^2$  konfiguraciju

punjenoj d-orbitali, pa je jasno da onda parametar  $Dq$  koji direktno zavisi od vrste nanelektrisanja menja znak. S druge strane  $10-n$  šupljina ponašaće se u kristalnom polju sasvim analogno kao i isti broj elektrona s tom razlikom što će se u interakciji sa ligandom umesto odbijanja javiti privlačenje. Usled toga će šema razdvajanja termova biti analogna slučaju  $10-n$  elektrona, ali će njihov redosled biti obrnut.

Slično dijagramu sa slike 6. mogu se predstaviti zavisnosti energije termova od jačine kristalnog polja za sve ostale  $d^n$  konfiguracije. Prvi su ove dijagrame konstruisali Tanabe i Sugano [119], i uobičajeno je da se oni nazivaju njihovim imenima. Na slikama od 6 do 7f predstavljeni su dijagrami Tanabe-Sugano za različite elektronske konfiguracije. Oni imaju nekoliko opštih karakteristika:

U slučaju kada na  $d$ -orbitali ima više od dva elektrona takođe se formiraju sekularne jednačine za proračun energije termova. Energetske matrice za  $d^3$ ,  $d^4$  i  $d^5$  sistema u kubnom polju date su u tablama 5a, 5b, 5c [79] respektivno.

Energije termova kod  $d^n$  sistema ( $n > 5$ ) mogu se naći uz primenu matrica za konfiguracije  $d^{10-n}$  s tim što će koeficijent ispred  $Dq$  menjati znak, [79] dok će konačan raspored nivoa biti obrnut. Ovakvi sistemi se tretiraju kao da umesto  $n$  elektrona imaju  $10-n$  šupljina u po-

1. Važe za oktaedarske sisteme, ali se mogu primenjivati i na tetraedarske.

2. Osnovni term je postavljen tako da se poklapa sa apscisnom osom te je njegova energija uzeta za nultu. Ovakvo predstavljanje omogućuje da se iz ordinata krivih direktno nadju energije prelaza za spektre kristalnog polja.

3. Ako se usled promene jačine polja menja osnovno stanje linije koje predstavljaju termove se lome. Na dijagramima su ovakvi prelazi od slabog na jako polje obeleženi i vertikalnim linijama, a javljaju se kod  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  i  $d^7$  konfiguracija u oktaedarskoj simetriji. Kod ostalih d-konfiguracija je u oktaedarskom polju osnovni term isti bez obzira na njegovu jačinu.

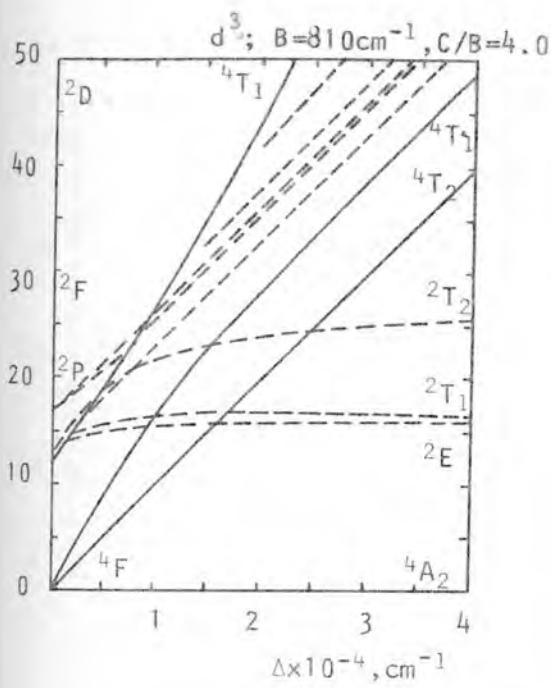
4. Horizontalne linije na dijagramima predstavljaju termove čija energija ne zavisi od jačine kristalnog polja. S druge strane, energije termova koji se na dijagramu pojavljuju samo jednom linearno rastu sa porastom veličine  $\Delta$  ( $10Dq$ ). Ako sistem sadrži više termova istog tipa doći će, kao što je ranije već pomenuto, do njihove interakcije, što će se na dijagramu manifestovati krivljenjem odgovarajućih linija.

Dijagrami Tanabe-Sugano daju najpotpuniju informaciju o mogućim elektronskim stanjima jona u kristalnom polju, naravno uz sva ograničenja koje nameće aproksimacije vršene pri njihovom proračunavanju.

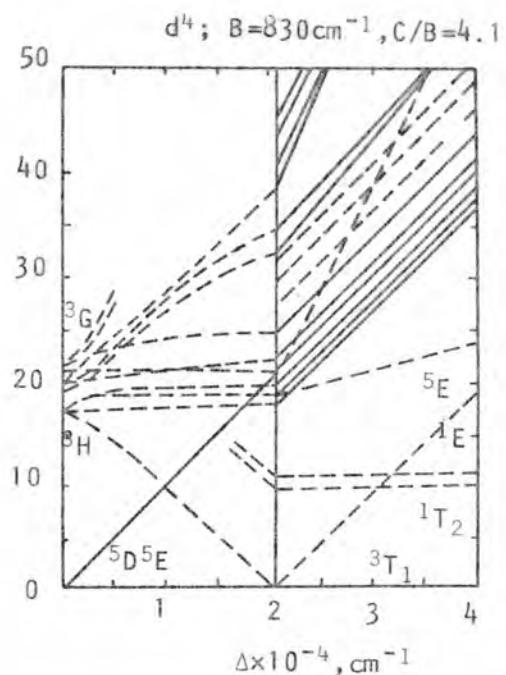
Ovi dijagrami proizilaze iz modela teorije kristalnog polja pa su zanemarene oscilacije kristalne rešetke i deformacije koordinacionih okruženja, a to su faktori koji utiču u izvesnoj meri na energije termova.

Parametri B i C koji su uzeti u proračunima odnose se na slobodne jone dok je njihova vrednost za jone u kristalnom polju nešto drugačija. Odnos C/B je uzet kao konstanta te je na taj način eliminisan parametar C, a proračun je dobio u opštosti. Međutim pri ubacivanju jona u kristalno polje ne moraju oba parametra (i B i C) na isti način da se menjaju, pa je u tom slučaju vrednost konstante C/B drugačija nego kod slobodnog jona.

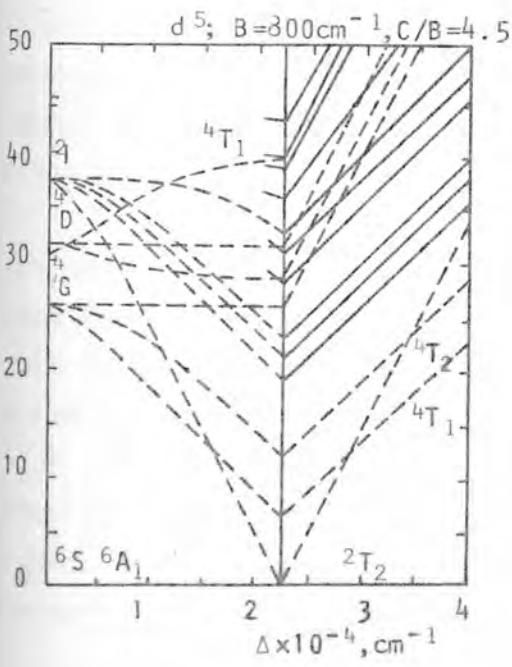
U kasnijim radovima [29,74,75] vršeni su pokušaju da se dijagrami usavrše uzimanjem u obzir i spin-orbitalne interakcije.



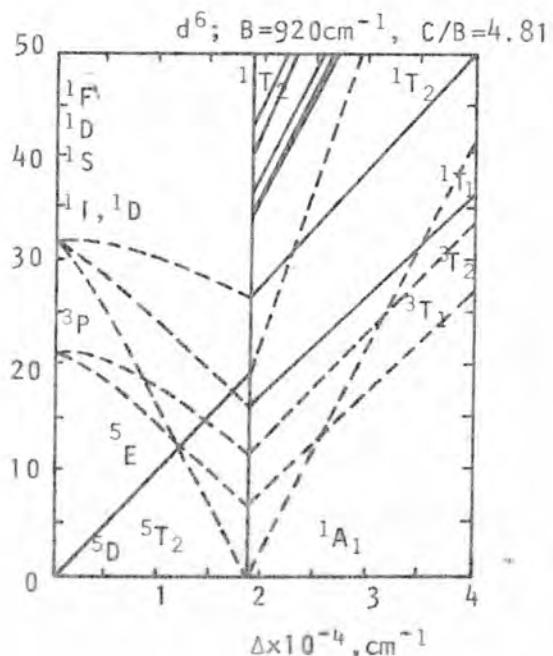
s1.7.a.



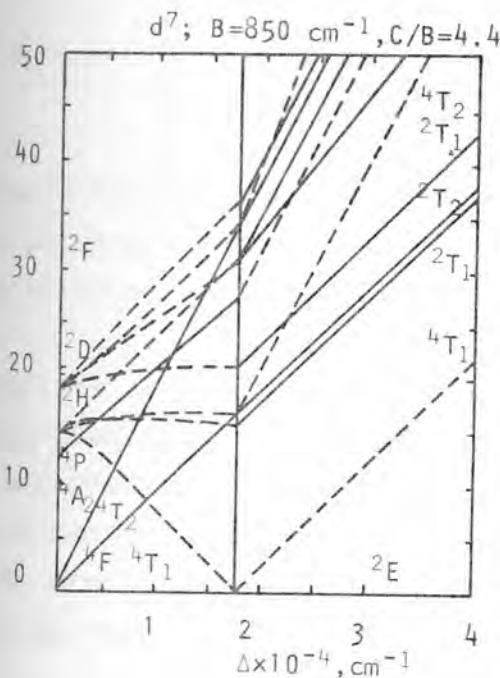
s1.7.b.



s1.7.c.

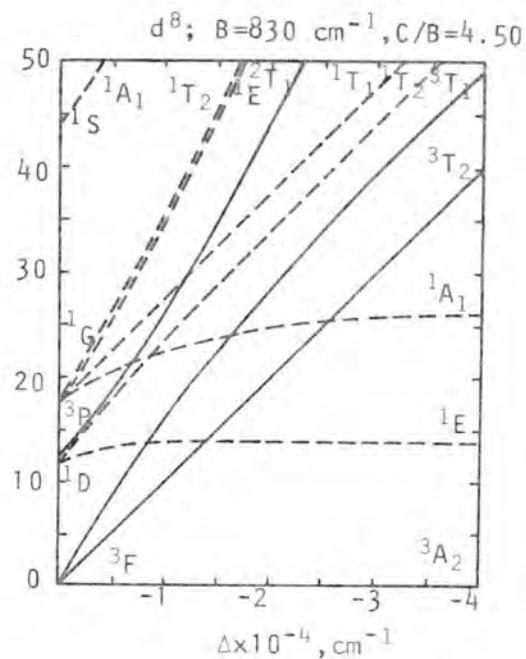


s1.7.d.



sl.7.e.

Sl. 7. - Dijagrami Tanabe-Sugano



sl.7.f.

Dijagrami Tanabe-Sugano omogućuju da se na veoma očigledan način prati uticaj različitih kristalnih polja na elektronska stanja različitih centralnih jona. Oni olakšavaju analizu optičkih spektara i doprinose pravilnoj interpretaciji spektralnih traka koje se odnose na d-d prelaze.

Kada se na osnovu spektara odrede energije pojedinih prelaza, korišćenjem dijagrama Tanabe-Sugano mogu se direktno dobiti vrednosti parametara  $Dq$  i  $B$ . U praksi se ovo međutim retko koristi zbog navedenih manjkavosti kod dijagrama, a i eksperimentalnih teškoća u preciznom lociranju maksimuma.

U ovom radu će se oni koristiti pri analizi i tumačenju spektara koordinacionih jedinjenja kod kojih centralni jon ima više d-elektrona, dok će se parametri  $10Dq$  i  $B$  izračunavati iz sekularnih jednačina formiranih na osnovu tabela 3, 5.a, 5.b, 5.c.

## 2.2. TEORIJA MOLEKULSKIH ORBITALA

### 2.2.1. Opšte postavke teorije

Uticaj koordinacionog okruženja na elektronska stanja centralnog jona može se dobro opisati na bazi teorije MO. Za primenu i proširenje ove teorije na koordinaciona jedinjenja naročito su zaslužni Van Vleck [124,126], Orgel [89] i Grifits [48].

Za razliku od teorije kristalnog polja u metodi MO kompleks se razmatra kao jedna celina u kojoj atomi gube svoje individualne karakteristike. Zbog nemogućnosti tačnog rešavanja Šredingerove jednačine kod koordinacionih jedinjenja, praktično se primenjuje jednoelektronska aproksimacija po kojoj se elektron kreće slobodno u nekom srednjem efektivnom polju koje formiraju jezgra i ostali elektroni.

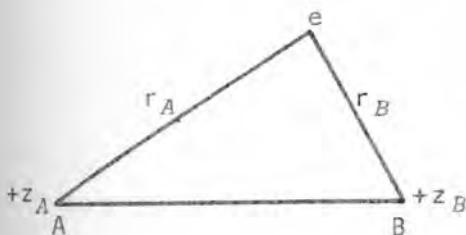
Jednoelektronska molekulска orbitala dobija se kao linearna kombinacija atomskih orbitala

$$\Psi_{MO} = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \dots + C_n \Psi_n \quad (2.25)$$

gde koeficijenti  $C_1, C_2 \dots C_n$  određuju koliki je udeo odgovarajuće atomske orbitale u formiranju molekulске orbitala.

Osnovni principi formiranja MO najlakše se mogu sagledati kod tumačenja dvoatomskih molekula.

Neka se atomska jezgra A i B nalaze na medusobnom rastojanju R (slika 8) dok je elektron u odnosu na njih na rastojanju  $r_A, r_B$  respektivno. Atomske orbitalne  $\Psi_A$  i  $\Psi_B$  dobro opisuju stanja kad se elektron nalazi u blizini jezgra A, odnosno B, a molekulска orbitala  $\Psi$  nalazi se njihovom linearnej kombinacijom.



Slika 8.

$$\Psi = N(C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B) \quad (2.26)$$

Hamiltonijan koji određuje energiju sistema dat je kao suma kinetičke i potencijalne energije

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A e^2}{r_A} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_B e^2}{r_B} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B e^2}{R} \quad (2.26a)$$

Iz uslova normiranja je

$$N^2 \int (C_1 \Psi_A^* + C_2 \Psi_B^*) (C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B) d\tau = 1$$

Podrazumevajući da su atomske orbitale normirane dobija se

$$(C_1)^2 + (C_2)^2 + 2C_1 C_2 \int \Psi_A^* \Psi_B d\tau = \frac{1}{N^2} \quad (2.27)$$

Integral  $\int \Psi_A^* \Psi_B d\tau$  naziva se integral dvoatomskog prekrivanja i obično se označava sa  $S$ .

Tako se normirane talsne funkcije mogu predstaviti kao

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(C_1)^2 + (C_2)^2 + 2C_1 C_2 S}} (C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B) \quad (2.28)$$

Energija se može naći na osnovu izraza

$$W = N^2 \int (C_1 \Psi_A^* + C_2 \Psi_B^*) H (C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B) d\tau \quad (2.29)$$

Uobičajene su sledeće oznake za integrale

$$H_{AA} = \int \Psi_A^* H \Psi_A d\tau \quad H_{BB} = \int \Psi_B^* H \Psi_B d\tau \quad (2.30)$$

Ovi integrali se nazivaju Kulonovim integralima dok je

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \Psi_A^* H \Psi_B d\tau \quad (2.31)$$

poznato kao integral razmene.

Izraz za energiju u funkciji konstanti  $C_1$  i  $C_2$  je

$$W = \frac{(C_1)^2 H_{AA} + (C_2)^2 H_{BB} + 2C_1 C_2 H_{AB}}{(C_1)^2 + (C_2)^2 + 2C_1 C_2 S} \quad (2.32a)$$

ili

$$\begin{aligned} W \cdot [(C_1)^2 + (C_2)^2 + 2C_1 C_2 S] &= \\ &= (C_1)^2 H_{AA} + (C_2)^2 H_{BB} + 2C_1 C_2 H_{AB} \end{aligned} \quad (2.32b)$$

Konstante  $C_1$  i  $C_2$  moraju biti takve da sistem ima minimalnu energiju u osnovnom stanju, odnosno mora biti ispunjen zahtev da je  $\frac{\partial W}{\partial C_1} = 0$  i  $\frac{\partial W}{\partial C_2} = 0$ .

Nakon diferenciranja i izjednačavanja sa nulom dobijaju se dve homogene jednačine

$$\begin{aligned} C_1 (H_{AA} - W) + C_2 (H_{AB} - WS) &= 0 \\ C_1 (H_{AB} - WS) + C_2 (H_{BB} - W) &= 0 \end{aligned} \quad (2.33)$$

One će biti rešive ukoliko je ravna nuli determinanta

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - W & H_{AB} - WS \\ H_{AB} - WS & H_{BB} - W \end{vmatrix} = 0 \quad (2.34)$$

odnosno

$$(H_{AA} - W)(H_{BB} - W) - (H_{AB} - WS)^2 = 0 \quad (2.35)$$

Iz jednačine 2.35 se vidi da ukoliko je  $H_{AB} = S = 0$  energije sistema su  $W_1 = H_{AA}$  i  $W_2 = H_{BB}$  tj. ostaju nepromenjene u odnosu na energiju elektrona u atomskim stanjima  $\Psi_A$  i  $\Psi_B$ . Talasne funkcije (MO) u tim stanjima imaju čisto atomski karakter pa se ovakve molekulske orbitale nazivaju nevezujućim.

Atomske orbitale se ne prekrivaju, odnosno ne formiraju molekulske orbitale ukoliko su energetski medjusobno udaljene.

Integral prekrivanja je jednak nuli ako atomske

orbitale  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$  nemaju istu simetriju. Zato se kombinuju atomske orbitale istih simetrijskih osobina, koje će ostati karakteristične i za novoformiranu molekulsku orbitalu. Ukoliko je prekrivanje veće i veza je čvršća.

Pretpostavlja se da većina elektrona ne učestvuje u formiranju MO nego je lokalizovana u blizini atomskih jezgara i obrazuje unutrašnje slojeve atoma u molekulu. U formiranju MO učestvuju samo spoljašnji - valentni elektroni.

Kad je prekrivanje atomskih orbitala različito od nule, dobijaju se dva rešenja jednačine 2.35 od kojih je jedna energija ( $W_1$ ) manja od najmanje energije atomske orbitale ( $H_{AA}$  ili  $H_{BB}$ ), a druga ( $W_2$ ) veća od najveće ove energije. U prvom slučaju se pri obrazovanju veze energija sistema smanjuje pa se orbitala naziva vezujućom, dok se u drugom slučaju energija povećava te se orbitala naziva razvezujućom.

#### 2.2.2 Molekulske orbitale koje uključuju d-valentne elektrone

Pri formiranju MO kompleksa uzimaju se  $nd$ ,  $(n+1)s$  i  $(n+1)p$  atomske orbitale metala i linearne kombinacije njima energetski bliskih  $p$  i  $s$  orbitala liganda. Ovakva MO kompleksa može se predstaviti izrazom

$$\Psi = a\Psi_M + b\Phi \quad (2.36)$$

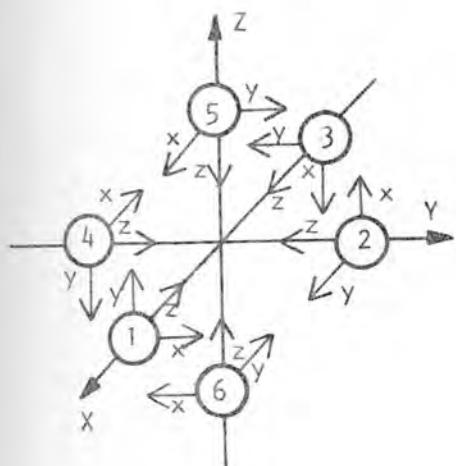
gde je  $\Psi_M$ -atomska orbitala centralnog jona, a  $\Phi$  grupna ligandna orbitala nastala kombinacijom  $n$  atomskih orbitala liganda

$$\Phi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \dots + C_n \Psi_n \quad (2.37)$$

Najpre je potrebno odrediti tačkastu grupu simetrije kojoj pripada dati koordinacioni poliedar. Pomoću teorije grupe mogu se relativno lako odrediti simetrijska svojstva talasnih funkcija centralnog atoma i grupnih ligandnih orbitala, te na bazi toga doći do zaključka koje se orbitali mogu medusobno kombinovati i formirati MO.

Pri tome se obično kroz centralni atom provlači opšti, a u tačkama gde se nalaze ligandni atomi postavljaju se lokalni

koordinatni sistemi. Jedan takav primer za tačkastu grupu  $O_h$  dat je na slici 9. Radi jednostavnijeg proračuna vrši se numeracija ligandnih atoma, a z ose lokalnih koordinatnih sistema se orijantišu ka centralnom atomu.  $\sigma$  orbitale [30] liganda imaju osnu simetriju u odnosu na z osu ligandnog sistema dok se  $\pi$  orbitale [30] nalaze u ravni normalnoj na tu osu sa orijentacijama duž x i y ose istog sistema [8].



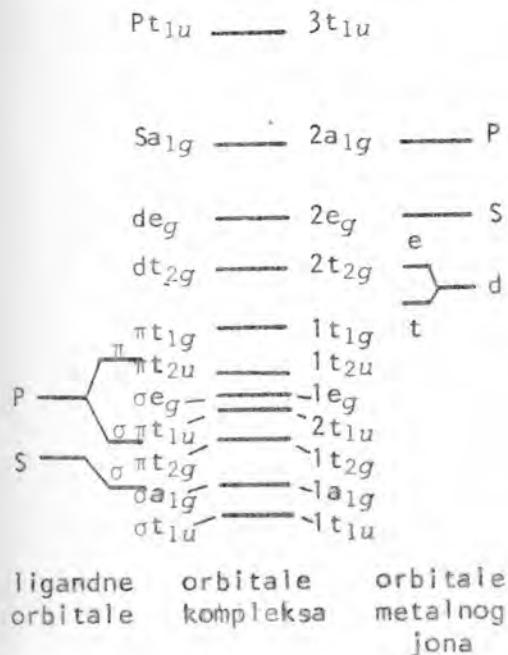
Sl. 9.

Atomske orbitale centralnog jona, kao i linearne kombinacije nekih ligandnih orbitala svrstavaju se u tipove simetrije kojima pripadaju po svojim simetrijskim osobinama. U tabeli 6. je prikazan primer jednog takvog grupisanja orbitala za tačkastu grupu  $O_h$  [79].

Iz ove tabele se može zapaziti da u oktaedarskom sistemu s orbitalama centralnog jona učestvuju u formiranju samo  $\sigma$  MO  $a_{1g}$  tipa, dve  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$  orbitalne obrazuju dvostruku  $\sigma$  MO  $e_g$  tipa, a preostale tri ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ ) orbitalne  $\pi$  MO  $t_{2g}$  tipa.

Kombinacije ligandnih orbitala koje pripadaju tipu  $t_{1g}$  odnosno  $t_{2u}$  nemaju analoga kod metalnih orbitala te ne mogu formirati MO. Ove orbitalne javljaju se u sistemu kao nevezujuće i ostaju lokalizovane na ligandnim atomima [26,80].

Šema formiranja MO za jedan tipičan oktaedarski kompleks data je na slici 10.



Sl. 10. - MO u simetriji  $O_h$

Reprezentacija	Metalne orbitale	Ligandne orbitalne	
		$\sigma$	$\pi$
$a_{1g}$	$4s$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	
$e_g$	$3d'_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$	
	$3d_{z^2}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$	
$t_{1u}$	$4p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$	$\frac{1}{2}(y_2 + x_5 - x_4 - y_6)$
	$4p_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$	$\frac{1}{2}(x_1 + y_5 - y_3 - x_6)$
	$4p_z$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$	$\frac{1}{2}(y_1 + x_2 - x_3 - y_4)$
$t_{2g}$	$3d_{xz}$		$\frac{1}{2}(y_1 + x_5 + x_3 + y_6)$
	$3d_{yz}$		$\frac{1}{2}(x_2 + y_5 + y_4 + x_6)$
	$3d_{xy}$		$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + y_3 + x_4)$
$t_{1g}$			$\frac{1}{2}(y_1 - x_5 + x_3 - y_6)$
			$\frac{1}{2}(x_2 - y_5 + y_4 - x_6)$
$t_{2u}$			$\frac{1}{2}(y_2 - x_5 - x_4 + y_6)$
			$\frac{1}{2}(x_1 - y_5 - y_3 + x_6)$
			$\frac{1}{2}(y_1 - x_2 - x_3 + y_4)$

Tabela 6. – Metalne i ligandne orbitale za MO oktaedarskih kompleksa

### 2.2.3. Proračun energije

Energija MO nalazi se pomoću sekularne jednačine koja se formira analogno slučaju dvoatomskog molekula, i može se predstaviti u formi [5]

$$|H_{ij} - WG_{ij}| = 0 \quad (2.38)$$

Za svaki tip simetrije u okviru jedne tačkaste grupe formira se posebna sekularna jednačina. Tako se u  $O_h$  simetriji obrazuje četiri sekularne jednačine za proračun energije  $a_{1g}$ ,  $e_g$ ,  $t_{2g}$  i  $t_{1u}$  orbitala.

Veličina G koje figuriše u determinantu 2.38 predstavlja integral grupnog prekrivanja definisan kao

$$G = \int \Psi_M \Phi_L d\tau \quad (2.39)$$

gde je  $\Psi_M$  normirana metalna orbitala, a  $\Phi_L$  normirana linearna kombinacija ligandnih orbitala.

Integral grupnog prekrivanja najčešće se izražava preko integrala dvoatomskog prekrivanja S.

Korišćenjem tabele 6. za  $O_h$  sistem mogu se formirati integrali grupnog prekrivanja za sve tipove simetrije. Tako je

$$G_{[a_{1g}(\sigma)]} = \int 4s \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) d\tau \quad (2.40)$$

S obzirom da su sve  $\sigma$  ligandne orbitale ekvivalentne ovaj integral se razbija na sumu šest identičnih integrala dvoatomskog prekrivanja, pa je

$$G_{[a_{1g}(\sigma)]} = \frac{6}{\sqrt{6}} \int 4s \sigma \tau = \frac{6}{\sqrt{6}} S(4s, \sigma) \quad (2.41)$$

Sličnim postupkom se mogu izvesti izrazi za ostale integrale grupnog prekrivanja u kojima su oni dati u funkciji integrala dvoatomskog prekrivanja odredjenih orbitala. Tako je [5]

$$G_{[e_g(\sigma)]} = \sqrt{3}S(\sigma, 3d\sigma) \quad (2.42)$$

$$G_{[t_{1u}(\sigma)]} = \sqrt{2}S(\sigma, 4p\sigma) \quad (2.43)$$

$$G_{[t_{2g}(\pi)]} = 2S(p\pi, 3d\pi) \quad (2.44)$$

$$G_{[t_{1u}(\pi)]} = S(p\pi, 4p\pi) \quad (2.45)$$

Problem izračunavanja integrala grupnog prekrivanja na ovaj način se sveo na problem izračunavanja integrala dvoatomskog prekrivanja.

#### 2.2.4. Određivanje integrala dvoatomskog prekrivanja

Do integrala prekrivanja može se doći korišćenjem određenih formula [80] ili već gotovih tablica [54, 55, 83, 117].

U oba slučaja  $S$  je dat u funkciji dva parametra, koji se obično izražavaju kao  $p$  i  $\tau$  gde je

$$p = \frac{1}{2}(\mu_a + \mu_b) \frac{R}{a_H} \quad (2.46)$$

$$\tau = \frac{\mu_a - \mu_b}{\mu_a + \mu_b} \quad (2.47)$$

Veličina  $R$  koja se javlja u izrazu 2.46 je medjuatomsko rastojanje,  $a_H$  je prvi Borov radijus dok su  $\mu_a$  i  $\mu_b$  orbitalni eksponenti Slater-ovih radijalnih funkcija [111] za atom a, odnosno b.

Vrednosti  $\mu$  mogu se dobiti iz izraza

$$\mu = \frac{z-s}{n^*}$$

$z-s$  je efektivno nanelektrisanje,  $s$  je konstanta zasenjenja, a  $n^*$  se naziva efektivnim kvantnim brojem.

Slater je dao niz empirijskih pravila za određivanje konstanti  $n^*$  i s [111].

1)  $n^*$  uzima vrednosti u zavisnosti od glavnog kvantnog kvantnog broja i to za  $n = 1; 2; 3; 4; 5; 6;$

odgovarajuće je  $n^* = 1; 2; 3; 3,7; 4,0; 4,2$

2) Kod određivanja konstante  $s$ , atomske orbitale dele

se u grupe

(1s); (2s; 2p); (3s; 3p); (3d); (4s; 4p); (4d; 4f); itd,

Orbitale iste grupe imaju istu radijalnu funkciju

3) Za pojedine grupe konstanta zasenjenja uzima sledeće vrednosti

a)  $s=0$  za sve elektrone iz grupa viših od one koja se razmatra

b)  $s=0.35$  za svaki elektron u istoj grupi osim za 1s grupu gde je doprinos  $s=0.30$ .

c) Ako je orbitala koja se posmatra s ili p onda se uzima  $s=0.85$  za svaki elektron iz niže grupe tj. iz grupe sa glavnim kvantnim brojem manjim za 1, a za svaki dalji elektron (iz još nižih grupa) uzima se  $s=1$ . Ako se razmatraju d ili f orbitale onda je  $s=1$  za svaki elektron iz bilo koje niže grupe.

Shodno ovim pravilima izračunaće se vrednost parametara  $\mu$ , a zatim parametara  $p$  i  $\tau$  i odrediti integrali prekrivanja za slučajevе koji nas interesuju.

Tablice integrala prekrivanja daju se

za različite orbitale, u funkciji parametara  $p$  i  $\tau$ . Pri korišćenju ovih tablica treba voditi računa o pravilima na osnovu kojih su formirane [83].

#### 2.2.5. Izračunavanje Kulonovog integrala i integrala razmene

Dok se do integrala dvoatomskog, odnosno grupnog prekrivanja može relativno lako doći proračun veličine  $H_{ij}$  izaziva prilične teškoće. Efektivni hamiltonijan u jednačini (2.38) karakteriše uticaj polja svih jezgara i ostalih elektrona na dati elektron. Ono zavisi od stanja tih elektrona koja se mogu odrediti tek nakon izračunavanja njihovih molekulske orbitala, a one s druge strane zavise od karaktera molekulske orbitale datog elektrona. Ovakav problem rešavan je metodom samousaglašenog polja Hartri-Focka, koji je u domenu molekula uz korišćenje linearne kombinacije atomskih orbitala posebno razvio Rutan

Proračun po metodi Rutana skopčan je sa mnogim teškoćama, pre svega u određivanju vrednosti integrala preko kojih se izračunavaju matrični elementi efektivnog hamiltonijana.

Teškoće neempirijskih proračuna dovele su do raz-

vijanja poluempijskih metoda odredjivanja MO, od kojih je najpoznatija metoda Malikena-Wolfsberga-Helmholza. Ideja je bila da se najteži integrali u matričnim elementima aproksimiraju podacima poznatim iz eksperimenta.

Wolfsberg i Helmholtz su predložili [131] da se za dijagonalne matrične elemente sekularne jednačine 2.38 uzmu energije jonizacije valentnog stanja atoma sa promenjenim znakom.

Nedijagonalni elementi proporcionalni su prekrivanju orbitala dvaju atoma i kako je predložio Mulliken [5] mogu se izraziti kao

$$H_{ij} = FG_{ij} \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \quad (2.48)$$

$F$  je konstanta čija je aproksimativna vrednost 2.

Takodje se  $H_{ij}$  daje i preko geometrijske sredine veličina  $H_{ii}$  i  $H_{jj}$  [5] u vidu relacije

$$H_{ij} = -2G_{ij}(H_{ii} \cdot H_{jj})^{1/2} \quad (2.49)$$

Energije jonizacije atoma bitno zavise od njegovog nanelektrisanja a takodje i od raspodele tog nanelektrisanja po orbitalama. Za datu elektronsku konfiguraciju zavisnost ionizacionog potencijala  $W$  od nanelektrisanja atoma može se izraziti jednačinom

$$W_L = A_L q^2 + B_L q + C_L \quad (2.50)$$

gde je  $q$  nanelektrisanje atoma - jona.

Konstante  $A_L$ ,  $B_L$  i  $C_L$  odredjene su na bazi spektroskopskih podataka [82] o energijama termova preko kojih je moguće izraziti energiju jonizacije valentnog stanja atoma.

U tabeli 7 date su vrednosti konstanti  $A_L$ ,  $B_L$  i  $C_L$  za različite elektronske konfiguracije kod metala iz prve prelazne grupe.

U slučaju parcijalne elektronske konfiguracije, energija jonizacije d stanja se izražava u vidu linearne kombinacije empirijski poznatih vrednosti  $W$  celobrojnih konfiguracija  $d^n$ ,  $d^{n-1}s$  i  $d^{n-1}p$ .

Kons.	tants	elektro-	vani-	Atom							Cu
				Konfiguracija		Ti	V	Cr	Mn	Fe	
A	d	d <sup>n</sup>	d <sup>n-1</sup>	17,15	15,8	14,75	14,1	13,8	13,85	14,2	7,0*
	p	d <sup>n-1</sup>	18,45	14,0	9,75	5,5	13,8	13,85	14,2	14,2	7,0
	p	d <sup>n-1</sup>	18,45	14,0	9,75	5,5	13,8	13,85	14,2	14,2	7,0
	s	d <sup>n-1</sup>	9,3	8,55	8,05	7,6	7,35	7,25	7,35	7,35	7,6
	s	d <sup>n-2</sup>	9,3	8,55	8,05	7,6	7,35	7,25	7,35	7,35	7,6
	s	d <sup>n-2</sup>	9,3	8,55	8,05	7,6	7,35	7,25	7,35	7,35	7,6
	s	d <sup>n-1</sup>	9,3	8,55	8,05	7,6	7,35	7,25	7,35	7,35	7,6
	p	d <sup>n-2</sup>	7,8	7,45	7,25	7,2	7,3	7,25	7,35	7,35	7,6
	p	d <sup>n-2</sup>	7,8	7,45	7,25	7,2	7,3	7,25	7,35	7,35	7,6
	p	d <sup>n-2</sup>	7,8	7,45	7,25	7,2	7,3	7,25	7,35	7,35	8,45
B	d	d <sup>n</sup>	d <sup>n-1</sup>	7,25	7,2	7,2	7,3	7,25	7,35	7,35	8,45
	p	d <sup>n-1</sup>	60,85	68,0	74,75	80,8	86,2	91,15	95,5	120,0*	120,0*
	p	d <sup>n-1</sup>	77,85	87,0	95,95	105,0	101,0	106,25	110,7	110,7	122,7
	p	d <sup>n-1</sup>	76,75	87,3	96,95	106,0	101,9	105,55	105,55	108,2	117,8
	s	d <sup>n-1</sup>	50,4	54,15	57,55	60,9	63,85	66,65	69,05	69,05	71,3
	s	d <sup>n-2</sup>	58,5	62,95	66,85	70,3	73,05	72,25	77,05	77,05	78,1
	s	d <sup>n-2</sup>	55,0	57,55	60,45	63,8	67,35	71,35	75,25	75,25	80,1
	s	d <sup>n-1</sup>	35,6	45,45	47,55	49,3	50,8	51,95	52,95	52,95	53,55
	p	d <sup>n-2</sup>	48,9	50,85	52,85	55,2	57,8	60,65	63,75	63,75	67,15
	p	d <sup>n-2</sup>	48,9	50,85	52,85	55,2	57,8	60,65	63,75	63,75	67,15
C	d	d <sup>n</sup>	d <sup>n-1</sup>	27,4	31,4	35,1	38,6	41,9	44,8	47,6	127,42*
	p	d <sup>n-1</sup>	44,6	51,4	57,9	64,1	70,0	75,6	80,9	80,9	86,0
	p	d <sup>n-1</sup>	55,4	61,4	67,7	74,3	81,2	88,4	95,9	95,9	103,7
	s	d <sup>n-2</sup>	48,6	51,0	53,2	55,3	57,3	59,1	60,8	60,8	62,3
	s	d <sup>n-2</sup>	57,2	60,4	63,3	65,9	68,3	70,5	72,3	72,3	74,0
	s	d <sup>n-1</sup>	66,0	70,6	74,7	78,3	81,4	84,0	86,0	86,0	87,6
	p	d <sup>n-2</sup>	26,9	27,7	28,4	29,2	29,9	30,7	31,4	31,4	32,1
	p	d <sup>n-2</sup>	35,9	36,8	37,8	38,8	39,7	40,7	41,6	41,6	42,6
	p	d <sup>n-2</sup>	34,4	36,4	38,1	39,4	40,3	40,8	40,6	40,6	40,6

\* Za konfiguraciju d<sup>n-2</sup>spTabela 7. - Konstante A, B, C u cm<sup>-1</sup> za energiju ionizacije različitih stanja prelaznih metala |8|

$$W(d^{q_d} s^{q_s} p^{q_p}) = (1 - q_s - q_p) W(d^n) + q_s W(d^{n-1}s) + q_p W(d^{n-1}p) \quad (2.51)$$

$q_d$ ,  $q_s$  i  $q_p$  predstavljaju parcijalnu naseljenost d, s i p orbitala s tim što je celokupno nanelektrisanje atoma

$$q = n - q_d - q_s - q_p \quad (2.52)$$

Slično se mogu izraziti i energije jonizacije ostalih valentnih stanja. Parcijalna populacija može se izračunati preko integrala grupnog prekrivanja i skupa koeficijenata linearne kombinacije atomskih orbitala u MO. Tako je [81]

$$q_d^{\alpha} = \sum_{i,j=1}^n \gamma_i C_{id\alpha} C_{ij} G_{d\alpha j} \quad (2.53)$$

gde je  $\alpha$  - oznaka za dati atom, a  $\gamma_i$  koeficijent koji poprima vrednosti 0, 1 ili 2 u zavisnosti da li je orbitala prazna, do pola popunjena ili u potpunosti popunjena.

Skup koeficijenata  $C_{ij}$  je dobijen tek nakon pretpostavljanja određenih vrednosti jonizacionih energija i izračunavanja matričnih elemenata i rešavanja sekularne jednačine.

Dobijeni podaci za parcijalnu populaciju omogućuju da se izračunaju tačnije vrednosti ionizacione energije  $W$ , a samim tim i matrični elementi  $H_{ii}$  i  $H_{jj}$ . Rešavajući s njima sekularnu jednačinu 2.38 dobiće se nove, tačnije vrednosti energije kojoj odgovaraju tačnije vrednosti koeficijenata  $C_{ij}$ .

Sa ovim se može izračunati tačnija populacija i vrednost ionizacionih energija, matrični elementi itd. sve dok uzastopni ciklusi ne daju bliske rezultate.

Poluempirijski metod nalaženja MO je primenjen na niz kompleksnih jedinjenja i dao je dosta uspešne rezultate.

Slabosti ovog metoda su pre svega u nedovoljnoj teorijskoj opravdanosti formula 2.48 i 2.49 koje inače čine njegovu osnovu. Iz tog razloga su vršeni pokušaji da se dobiju adekvatniji izrazi za matrične elemente [6,7,10].

U praksi se međutim ovaj metod može uglavnom

uspešno koristiti i daleko je primenljiviji od teorijski zasnovanog neempirijskog metoda.

U ovom radu će bitit dat proračun nekih molekulskih orbitala kod ispitivanih koordinacionih jedinjenja delimično zasnovan na opisanim principima poluempirijskog metoda.

#### 2.2.6. Poredjenje teorije kristalnog polja i teorije MO

Često se prave poredjenja o mogućnostima primene teorije molekulskih orbitala i teorije kristalnog polja na tumačenje osobina koordinacionih jedinjenja. Pojedini rezultati dobijeni u principu različitim metodama na kojima baziraju ove dve teorije pokazuju veoma dobro slaganje. Ovo se pre svega odnosi na podudarnost u simetriji i multipletnosti rezultujućih termova kao i na njihov isti uzajamni raspored.

Nema sumnje da je teorija kristalnog polja jednostavnija i lakša za praktičnu primenu, ali je zato konačna energetska šema koju ona daje daleko siromašnija. Ona omogućuje uspešno tumačenje takozvanih d-d prelaza i njima odgovarajućih spektara kristalnog polja. Takodje se pomoću nje relativno jednostavno mogu odrediti parametri  $\Delta$  i Rakovi parametri B i C. Međutim, totalno je neprimenljiva za tumačenje traka koje su posledica prenosa nanelektrisanja sa ligandnih na metalne nivoe ili obrnuto. Ona ligandne atome uračunava bez ikakvih detalja o njihovoj elektronskoj strukturi te u dobijenoj šemi ligandne orbitale izostaju. S druge strane u teoriji MO ravnopravno su uzeti u obzir i ligandni atomi, pa je energetska slika kompletnija. Sem orbitala koje potiču od centralnog jona ona sadrži i brojne orbitale koje imaju uglavnom ligandni karakter te omogućavaju uspešno tumačenje spektara vezanih za prenos nanelektrisanja sa jednog tipa orbitala na drugi.

Daleko je međutim od realnosti da je teorija molekulskih orbitala savršena. Kao što je već istaknuto, neempirijska metoda je veoma komplikovana, a poluempirijska nedovoljno teorijski zasnovana. Sem toga ni ona ne uzima u obzir neke sekundarne efekte koji mogu da utiču na energetske nivoe centralnog jona, kao što je na primer uticaj atoma koji nisu u neposrednom okruženju, jer bi to veoma usložnjavalo proračune.

### 3. ELEKTRONSKI SPEKTRI

#### 3.1. OPŠTE ODLIKE

Teorija kristalnog polja i teorija molekulskih orbitala daju odredjene predstave o energetskim nivoima prelaznih metala u ligandnom okruženju što čini osnovu za interpretaciju elektronskih spektara koordinacionih jedinjenja koja te jo-ne sadrže. Prema tome koje su orbitale obuhvaćene prelazima elektrona njihovi spektri se orijentaciono mogu podeliti u četiri kategorije.

##### 1. Spektri kristalnog polja

Pod ovim nazivom se podrazumevaju spektri vezani za prelaze elektrona izmedju nivoa nastalih razdvajanjem 3d orbitale (za prvu grupu prelaznih elemenata) u kristalnom polju.

##### 2. Spektri prenosa nelektrisanja

U ovu kategoriju spadaju spektri koji su posledica prelaska elektrona izmedju orbitala koje imaju različit karakter i često se dele na dve grupe: a) spektri prenosa nanelektrisanja metal $\rightarrow$ ligandnog tipa ( $M\rightarrow L$ ) koji nastaju prenosom nanelektrisanja sa orbitala koje imaju uglavnom metalni karakter na orbitale koje pripadaju uglavnom ligandnim atomima. b) Spektri prenosa nanelektrisanja ligand $\rightarrow$ metalnog tipa ( $L\rightarrow M$ ) kod kojih elektroni prelaze sa orbitala lociranih uglavnom na ligandu na orbitale locirane na centralnom - metalnom jonu.

##### 3. Intraligandni spektri

Već sam naziv govori da su oni prevasnodno karakteristika liganda jer nastaju prelaskom elektrona izmedju nivoa koji pripadaju ligandu. Posebno je pitanje uticaja centralnog metalnog jona na ove nivoe.

4. Spektri koji su posledica prelaza izmedju dva nivoa metalnog jona

Svaka od ovih grupacija karakteriše se relativno tipičnim intenzitetom spektralnih traka.

3.2. INTENZITET ELEKTRONSKIH PRELAZA I IZBORNA PRAVILA

Integralni intenzitet apsorpcione trake srazmeran je kvadratu modula dipolnog momenta prelaza. Dipolni moment prelaza izmedju stanja 1 i 2 dat je izrazom [30]

$$M_{12} = \int \Psi_1^* M \Psi_2 d\tau \quad (3.1)$$

$M$  je električni ili magnetni dipolni moment sistema, ali se savim analogan izraz može napisati i za kvadrupolne prelaze. Operator  $M$  povezan je sa razlikom električnih dipolnih momenata osnovnog i pobudjenog stanja koje je prouzrokovano različitom elektronskom raspodelom usled migracije nanelektrisanja pri prelazu. Kada je integral momenta prelaza jednak nuli prelaz je zabranjen.

Verovatnoće spontanih dipolnih i kvadrupolnih prelaza mogu se izraziti u funkciji odgovarajućih momenata pa se mogu proračunati za pojedine oblasti spektra. U oblasti optičkih spektara odnos verovatnoća za električni i magnetni dipolni prelaz je približno  $10^6$ , a za električni dipolni i magnetni kvadrupolni je čak reda veličine  $10^7$ . To znači da u ovom delu spektra dominantnu ulogu igraju električni dipolni prelazi, međutim i o ostalim treba voditi računa, naročito kad je električno dipolno zračenje zabranjeno izbornim pravilima, odnosno kad je njegov integral 3.1 jednak nuli.

Na osnovu simetrije sistema često se može odrediti da li je integral momenta prelaza jednak nuli ili ne. Razdvajanjem momenta  $M$  na  $x$ ,  $y$  i  $z$  komponente dobijaju se tri komponente integrala 3.1

$$M_{12}(x) = \int \Psi_1^* M_x \Psi_2 d\tau \quad M_{12}(y) = \int \Psi_1^* M_y \Psi_2 d\tau \quad M_{12}(z) = \int \Psi_1^* M_z \Psi_2 d\tau$$

i da bi prelaz bio dozvoljen mora makar jedan od njih biti raz-

ličit od nule. Ovo će biti ispunjeno samo onda ako podintegralna funkcija pripada tipu simetrije  $A_1$ . U tom slučaju se integral neće menjati pri transformaciji koordinata podintegralnih veličina. Nasuprot tome, kad podintegralna funkcija pripada nekom drugom tipu simetrije uvek će se naći operaciju simetrije koja će pri integraciji po celom prostoru veličinu generisati još jednom, ali sa suprotnim znakom što će dovesti do izjednačavanja sa nulom vrednosti integrala 3.1. Tip simetrije podintegralne funkcije nalazi se jednostavnim množenjem tipova simetrije kojima u dатој tačkastoj grupi pripadaju momenti prelaza i funkcije osnovnog i pobudjenog stanja.

Iz uslova da integral 3.1 bude različit od nule neposredno slede izborna pravila za elektronske spektre. Izborna pravilo po parnosti primenjeno na sisteme sa centrom simetrije zabranjuje električne dipolne prelaze izmedju stanja čija je parnost ista. Tako su zabranjeni prelazi  $g \rightarrow g$  i  $u \rightarrow u$  dok su dozvoljeni  $u \rightarrow g$ , odnosno  $g \rightarrow u$ . Ovo pravilo poznato je još i kao Laportovo pravilo, a može se veoma jednostavno objasniti. Kod sistema sa centrom simetrije podintegralna funkcija mora pre svega biti parna da se integral 3.1 ne bi izjednačio sa nulom. Sve komponente dipolnog momenta  $M$  transformišu se uvek po neparnim tipovima simetrije te je jasno da onda proizvod funkcija  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$  mora takodje biti neparan. S obzirom da će ovo biti ostvareno samo ako je jedna funkcija parna a druga neparna direktno sledi zaključak formulisan Laportovim pravilom.

Za magnetno zračenje i kvadrupolno zračenje situacija je upravo obrnuta. Magnetni momenat i kvadrupolni momenat održavaju znak pa su dozvoljeni prelazi izmedju nivoa iste parnosti kad su u pitanju takva zračenja.

Kod sistema koji nemaju centar simetrije gubi smisao podela nivoa na parne i neparne što ima za posledicu slabljenje Laportovog pravila.

Ovim izbornim pravilom može se direktno objasniti razlika u intenzitetu spektara kristalnog polja i spektara s prenosom nanelektrisanja. Kao što je već pomenuto spektri kristalnog polja ili d-d spektri kako se još nazivaju vezani su za prelaz elektrona izmedju nivoa nastalih razdvajanjem d-orbitale metalnog jona u ligandnom okruženju. Kako ovi nivoi potiču od iste atomske orbitale imaju podjednaku parnost te su zabranjeni

Laportovim pravilima. Spektralne trake koje odgovaraju ovim prelazima imaće zbog toga relativno mali intenzitet. S druge strane spektri prenosa naelektrisanja potiču od prelaska elektrona izmedju orbitala koje imaju u principu različit karakter. Ako su orbitale sa različitom parnošću odgovarajuće spektralne trake će imati veoma veliki intenzitet. Međutim može se desiti da i ligandna i metalna orbitala budu iste parnosti pa će u tom slučaju spektar prenosa naelektrisanja biti sličnog intenziteta kao spektar kristalnog polja.

Treba napomenuti da se atomske d i s orbitale svrstavaju u parne zbog centrosimetrične raspodele naelektrisanja dok su p i f orbitale neparne. Kod atomskih spektara je Laportovo pravilo strogo ispunjeno i dozvoljava samo one prelaze kod kojih se orbitalni kvantni broj menja za jedinicu. U skladu sa ovim će prelaz izmedju d i p orbitala centralnog atoma biti dozvoljen što znači da će odgovarajuća spektralna traka imati veliki intenzitet. Mogućnost pojave ove trake i njena sličnost sa trakama prenosa naelektrisanja ponekad veoma otežava interpretaciju spektara kompleksa.

Obično se kao karakteristika intenziteta prelaza daje takzvana sila oscilatora [8].

$$f_{12} = \frac{2m}{3\hbar^2 e^2} \Omega_{12} |M_{12}|^2 \quad (3.2)$$

gde je  $\Omega_{12}$  ugljovna frekvencija prelaza.

Sila oscilatora je eksperimentalna karakteristika spektra jer je povezana sa ekstinkcionim koeficijentom  $\epsilon(v)$  relacijom

$$f_{12} = \frac{(2.3 \cdot 10^3)mc^2}{N_A \pi e^2} \int \epsilon(v) dv \quad (3.3)$$

gde je  $N_A$  Avogadrovo broj, a c brzina svetlosti.

Koeficijent ekstinkcije određen je relacijom [25].

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cd} \quad (3.4)$$

gde su  $I_0$  i  $I$  intenziteti upadnog i transmitovanog snopa svetlosti;  $d$  - debljina sloja kroz koji zračenje prolazi, a  $c$  molarna koncentracija ispitivane supstance u uzorku. Iz 3.4 se  $\epsilon$  jednostavno izražava kao

$$\epsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{I_0}{I} \quad (3.5)$$

Ova relacija je veoma pogodna za određivanje ekstinkcionog koeficijenta iz rastvora, dok je za uzorke u čvrstom stanju praktično neprimenljiva. Treba napomenuti da se u literaturi  $\epsilon$  daje obično u vanskemskim jedinicama  $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Drugo izborni pravilo o kom se mora voditi računa pri analizi elektronskih spektara je izborni pravilo po spinu. Kristalno polje ne narušava spin te se za jone koji se u njemu nalaze mogu primeniti ista izborna pravila kao i za slobodne atome [79,90]. Ono takođe proizilazi iz zahteva da integral 3.1 bude različit od nule. Talasne funkcije koje figurišu u integralu momenta prelaza moguće je u odsustvu spin-orbitalne interakcije napisati kao proizvod spinske funkcije i funkcije prostornih koordinata. Proizvodi spinskih funkcija mogu se izdvojiti u poseban faktor-integral jer dipolni moment ne zavisi od spina. Usled ortogonalnosti spinskih funkcija ovaj faktor će biti različit od nule samo kad su spinske funkcije osnovnog i pobudjenog stanja međusobno jdenake. To znači da su dozvoljeni elektronski prelazi samo izmedju stanja sa istom multipletnošću, odnosno kada je  $\Delta S=0$ .

Različiti faktori utiču na slabljenje izbornih pravila što uslovljava pojavu i onih spektralnih traka koje bi uz striktno važenje izbornih pravila bile zabranjene. Već je pomenuto da odsustvo centra simetrije dovodi do porasta intenziteta d-d traka što je zapaženo kod niza tetraedarskih kompleksa [79]. U ovoj grupi simetrije orbitale centralnog atoma  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  pripadaju tipu  $T_2$ , a to je isti slučaj i sa njegovim  $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$  orbitalama. Za razliku od oktaedarskog sistema ovde ne postoji centar simetrije koji bi sprečavao mešanje p i d orbitala što ima za posledicu porast intenziteta spektralnih traka.

Na porast intenziteta može da utiče i veći stepen učešća

kovalentne veze. Ukoliko je kovalentna veza jača biće jača i interakcija d orbitala 3d jona i p orbitala liganda, čime se opet narušava parnost nivoa 3d centrosimetričnih kompleksa.

Vibraciono-elektronska interakcija je jedan od faktora koji takođe smanjuje striktno važenje Laportovog pravila. Ako ova interakcija uslovjava porast intenziteta neke spektralne trake sila oscilatora pokazuje izrazitu zavisnost od temperature, što je i eksperimentalno potvrđeno [49]. Ova zavisnost se može predstaviti relacijom

$$f = f_0 [1 + \exp(-\frac{\theta}{T})] \quad (3.6)$$

gde je  $\theta$  frekvencija asimetričnih oscilacija u temperaturskim jedinicama ( $\theta/1.44 = \omega \text{ cm}^{-1}$ ), a  $f_0$  je vrednost sile oscilatora na  $0^\circ\text{K}$ .

Kod koordinacionih jedinjenja se uporedo sa spektrima zabranjenim po parnosti javljaju i spektri koji su u principu zabranjeni po spinu, a vezani su za takozvane interkombinacione prelaze. Interkombinacioni prelazi su mogući zahvaljujući spin orbitalnoj interakciji koja dovodi do mešanja stanja različite multipletnosti.

Ako su prelazi zabranjeni i po parnosti i po spinu intenzitet odgovarajućih spektralnih traka biće vrlo mali te se oni praktično ne mogu identifikovati. Često je teško locirati i maksimum sa manjim stepenom zabrane jer se u spektrima javljaju trake koje imaju vrlo veliku širinu pa ih prekrivaju.

### 3.3. ŠIRINA SPEKTRALNIH TRAKA

Spektralni maksimumi koji potiču od prelaza koji su zabranjeni i po parnosti i po spinu javljaju se u vidu uskih linija. Ostali prelazi daju maksimume koji se odlikuju znatnom širinom. Nekad ona iznosi i po nekoliko hiljada  $\text{cm}^{-1}$  pa se usled toga koristi termin „spektralna traka“. Postoji nekoliko faktora koji utiču na pojavu velike širine spektralnih traka. To su sniženje simetrije koordinacionog poliedra, spin-orbitalna interakcija, Jahn-Teller-ov efekt, toplotne oscilacije.

Veoma često postoji deformacija koordinacionog

poliedra čiji uzroci mogu biti različiti. Tako se dešava da se u rogljevima oktaedra smeštaju isti ligandni atomi ali sa izvesnim razlikama u rastojanju u odnosu na centralni jon. Čest je takodje slučaj da je oktaedarski koordinacioni poliedar tipa  $\text{MeX}_5\text{Y}$  ili  $\text{MeX}_4\text{Y}_2$  itd. što znači da svi ligandni atomi koji su oko centralnog jona nisu iste vrste. U svim ovim slučajevima bez obzira na prividnu, oktaedarsku simetriju efektivno je prisutna neka druga tačkasta grupa simetrije, niža od  $O_h$ . Kao što je već bilo navedeno u poglavlju 2.13 a, snižavanje simetrije dovodi do daljeg razdvajanja preostalih degenerisanih nivoa pa se saglasno tome u spektru mogu očekivati novi maksimumi. Ponekad je međutim, razdvajanje nivoa suviše malo te se maksimumi ne javljaju kao odvojeni nego se slivaju u jednu traku znatne širine.

Spin orbitalna interakcija takodje uzrokuje dodatno razdvajanje nivoa, no ono je kod 3d elemenata najčešće reda veličine  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  što je ispod uobičajene širine traka kristalnog polja. Tek pri veoma niskim temperaturama zapažaju se maksimumi razdvojeni spin-orbitalnom interakcijom, dok se pri standardnim uslovima ovaj efekat manifestuje u širenju postojećih spektralnih traka.

Veoma velikog udela u širenju spektralnim maksimumima imaju topotna oscilacije. One neprekidno menjaju dužinu rastojanja izmedju centralnog jona i liganda, što uslovljava izvesnu neodređjenost vrednosti parametra kristalnog polja  $10Dq$ , a samim tim i neodređjenost u energijama termova. Posledica ovog je transformacija spektralnih linija u spektralne trake.

Na širenje maksimuma utiče i pojava vibronskih prelaza u kristalu. Kod vibronskog prelaza se energija čisto elektronskog prelaza smanjuje ili povećava za energiju fonona. Kako je energija fonona mnogo manja ova interakcija ne dovodi do pojave novih, odvojenih maksimuma nego se kao rezultat superpozicije niza vibronskih linija javlja traka odredjene širine.

Kod nekih koordinacionih jedinjenja pojavljuje se Jahn-Teller-ov efekat koji uslovljava dodatno uklanjanje degeneracije i razdvajanje nivoa. Na osnovu Jahn-Teller-ove teoreme [78] kod nelinearnih molekula koji bi imali degenerisana elektronska stanja pri simetričnoj konfiguraciji, mora da dodje do deformacije te konfiguracije kako bi se degeneracija uklonila. Kvantno mehaničko tretiranje ovog problema je veoma kompleksno

i razmatrano je od strane mnogih autora [81].

Treba napomenuti da Jahn-Teller-ov efekat može biti statički i dinamički. Teško je utvrditi da li je postojeća deformacija nekog koordinacionog poliedra posledica baš Jan-Tellerovog efekta ili je to odraz nekih drugih faktora. U praksi su deformacije nekad vrlo male i ne mogu se eksperimentalno ustanoviti. Slabo izražen Jahn-Teller-ov efekat izaziva malo razdvajanje nivoa i širanje odgovarajućih spektralnih traka. Moguće je medjutim, da se usled ovog efekta trake potpuno razdvoje [33].

### 3.4. SPEKTRI KRISTALNOG POLJA

Spektri kristalnog polja vezani su za prelaze između d-nivoa pa se otuda često nazivaju i d-d spektrima. Njihova energija je relativno mala i uglavnom se nalaze u vidljivoj i bliskoj ultraljubičastoj oblasti. d-d prelazi su u principu zabranjeni Laportovim pravilom, a sem toga neki su zabranjeni i po spinu. Ukoliko su dvostruko zabranjeni njihov intenzitet je znatno slabiji, a sila oscilatora je za oko  $10^2$  puta manja nego kod spinski dozvoljenih d-d prelaza.

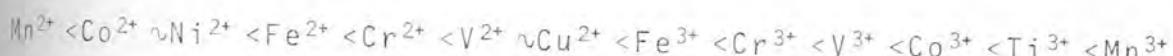
Dobru osnovu za interpretaciju spektara kristalnog polja predstavljaju dijagrami Tanabe-Sugano ukoliko se radi o kompleksima gde koordinacioni poliedri imaju neku kubnu simetriju. Na osnovu energija prelaza utvrđenih iz položaja spektralnih traka mogu se odrediti parametri  $10Dq$  i  $B$ . Vrednost ovih parametara zavisi od vrste centralnog jona i od tipa liganda. Kod 3d elemenata  $10Dq$  raste sa porastom nadelektrisanja i za dvostruko pozitivan jon -  $\text{Me}^{2+}$  iznosi oko  $10000 \text{ cm}^{-1}$  dok je za trostruko pozitivan 3d jon ( $\text{Me}^{3+}$ ) veća i kreće se oko  $20000 \text{ cm}^{-1}$  [78].

Uticaj liganda na vrednost  $10Dq$  ne pokazuje pravilnost koja se tako jednostavno može izraziti. Na osnovu [8, 79] sastavlјena je tablica iz koje se vidi varijacija parametra  $10Dq$  u zavisnosti od vrste liganda kod kompleksa sa 3d elementima. (tabela 8)

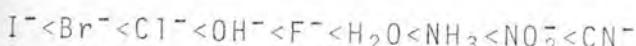
Na osnovu ovih tabela i brojnih spektralnih podataka poredjani su 3d elementi u niz koji pokazuju kako raste  $10Dq$  u oktaedarskim kompleksima sa istim ligandnim okruženjem, a različitim centralnim jonom [8, 33, 85].

Elektronska konfiguracija	Jon	Ligand					
		6Br <sup>-</sup>	6Cl <sup>-</sup>	30x <sup>2-</sup>	6H <sub>2</sub> O	6NH <sub>3</sub>	6CN <sup>-</sup>
3d	Ti <sup>3+</sup>	-	-	-	23 300	-	-
3d <sup>2</sup>	V <sup>3+</sup>	-	-	16 500	17 700	-	-
3d <sup>3</sup>	V <sup>2+</sup>	-	-	-	12 600	-	-
	Cr <sup>3+</sup>	-	13 600	17 400	17 400	21 600	26 300
3d <sup>4</sup>	Cr <sup>2+</sup>	-	-	-	13 900	-	-
	Mn <sup>3+</sup>	-	-	20 100	21 000	-	-
3d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup>	-	-	-	7 800	-	-
	Fe <sup>3+</sup>	-	-	-	13 700	-	-
3d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup>	-	-	-	10 400	-	33 000
	Co <sup>3+</sup>	-	-	18 000	18 600	23 000	34 000
3d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup>	-	-	-	9 300	10 100	-
3d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup>	7 000	7 300	-	8 500	10 800	-
3d <sup>9</sup>	Cu <sup>2+</sup>	-	-	-	12 600	15 100	-

Tab. 8. - Vrednosti parametra kristalnog polja 10Dq za komplekse prelaznih metala sa različitim ligandima



Ligande je takođe moguće razvrstati po različitim vrednostima 10Dq nezavisno od prirode centralnog atoma. Tako se dobija spektrohemski niz [8]

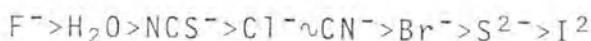


Potpuno objašnjenje za redosled u spektrohemiskom nizu još uvek ne postoji. Zapaženo je da se sličan redosled može formirati po opadanju radijusa direktno koordinovanih ligandnih atoma, što bi uslovjavalo veću elektrostatičku interakciju. Svakako da ovo nije jedini razlog, a postoji niz pitanja, sa čisto hemijske tačke gledišta, o konkretnim položajima pojedinih elemenata u nizu, koja još čekaju odgovor.

Bez obzira na postojanje spektroheminskog niza nemoguće je ligande podeliti na grupu onih koja će formirati isključivo jako polje i grupu koja će obrazovati samo slabo polje nezavisno od tipa centralnog atoma. Često se dešava da je-

dan te isti ligand sa nekim jonima metala obrazuje nisko spin-ske komplekse, a sa drugima visokospinske. Neka predvidjanja se ipak mogu izvršiti na bazi ponašanja odredjenih paramagnetskih jona sa nizom drugih liganda i poredjenjem već postojećih rezultata za ispitivane slučajeve.

Drugi parametar koji karakteriše kompleks je Racah-ov parametar  $B$ . On odražava međuelektronsku interakciju u sistemu, a takođe zavisi od tipa liganda. U tabeli 9. su date neke vrednosti parametra  $B$  za slobodne jone i njihove komplekse dobijene na osnovu eksperimentalnih podataka [56]. Uočljivo je da je za jone u kompleksima vrednost  $B$  uvek manja nego kad su oni slobodni. Ovo smanjenje parametra  $B$  može se objasniti delokalizacijom elektrona i razmazivanjem elektronskog oblaka što uzrokuje slabljenje elektrostatičkih odbojnih sila. Ako se uvede parametar  $\beta$  kao odnos  $\beta = B_{\text{com}}/B_{\text{jon}}$  moguće je ligande razvrstati po njegovom porastu u takozvani nefeloksetični red



Pošto je delokalizacija elektrona tesno povezana sa kovalentnošću, nefeloksetični red ukazuje na porast ovog tipa hemijske veze u istom smeru u kom raste parametar  $\beta$ .

Elektronska konfiguracija	Jon	Ligand						
		slobodni ion	6Br <sup>-</sup>	6Cl <sup>-</sup>	30x <sup>2-</sup>	6H <sub>2</sub> O	6NH <sub>3</sub>	6CN <sup>-</sup>
3d <sup>3</sup>	Cr <sup>3+</sup>	950	-	510	640	750	670	520
3d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup>	850	-	-	-	790	-	-
3d <sup>5</sup>	Fe <sup>3+</sup>	~1000	-	-	-	770	-	-
3d <sup>6</sup>	Co <sup>3+</sup>	~1050	-	-	560	720	660	440
3d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup>	1030	-	-	-	~970	-	-
3d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup>	1130	760	780	-	940	890	-

Tab. 9. - Vrednosti Racah-ovih parametara  $B$  za slobodne jone i jone u kompleksima sa različitim ligandima

Paramagnetski joni u izvesnoj meri pokazuju pravilnost u odnosu na vrednost  $\beta$ , ali se ne može sa sigurnošću formirati jedan fiksirani niz. Opšte je pravilo medjutim da trostruko pozitivni joni imaju manje  $\beta$  nego dvostruko pozitivni.

Spektri kristalnog polja u mnogim slučajevima određuju boju supstance, s obzirom da se nalaze u vidljivom području. Njihova identifikacija bez obzira na relativno slab intenzitet na bi trebalo da predstavlja veliki problem. Situaciju međutim ponekad veoma komplikuju trake spektara prenosa naelektrisanja. One mogu biti vrlo intenzivne, te zasenjuju bliske d-d trake, mada se može desiti da intenzivni kraj CT spektra i pojača d-d traku. Ponekad su i spektri prenosa naelektrisanja zabranjeni. Tada je njihov intenzitet mali pa je teško utvrditi da li je neka problematična traka posledica baš d-d prelaza ili manje verovatnog prenosa naelektrisanja.

### 3.5. SPEKTRI PRENOSA NAELEKTRISANJA (CT SPEKTRI)

#### 3.5.1. Opšte napomene

U postojećoj literaturi uočljivo je da su eksperimentalni i teorijski radovi posvećeni analizi zabranjenih električno dipolnih prelaza metalnih kompleksa daleko sveobuhvatniji u odnosu na radove koji se bave problemima dozvoljenih električno dipolnih prelaza. Prve celovitije radove u vezi prelaza sa prenosom naelektrisanja dao je Jorgensen [58]. Dosta rano su istraživani i CT spektri  $MnO_4^-$  i serije sličnih tetraedarskih jona [79], detaljnije su proučeni spektri u tetrahalidnim kompleksima [11] i još neki [48,80] međutim ne postoji neka zajednička usvojena teoretska šema za analizu takvih spektara. Električno dipolni dozvoljeni prelazi, na prvi pogled treba da imaju mnogo jednostavniji teorijski tretman nego oni koji su zabranjeni simetrijskim ili spinskim selepcionim pravilima. Teorijska interpretacija nailazi međutim na teškoće jer se perturbacioni metod, koji bazira na pretpostavci da su osnovna i ekscitaciona orbitala lokalizovane na istom atomskom centru, ne može tu primeniti. I eksperimentalna istraživanja su ponekad veoma otežana jer su trake ovih spektara uglavnom uvek intenzivne, dosta široke, a dešava se da se nadju u dalekom ultraljubičastom području gde se mešaju sa intraligandnim prelazima.

Korektno analizirani, ovi spektri daju veoma mnogo informacija jer potiču od prelaza između ligandnih i metal-

nih orbitala od kojih neke bitno učestvuju u hemijskim vezama.

Prenos naelektrisanja uslovljava i karakteristične spekture oksida i hlorida pri njihovoj aktivaciji sa trostruko naelektrisanim jonima prelazne grupe. Sistematska merenja vršena su na kristalima  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aktiviranih sa jonima  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  |120| gde je ustanovljeno postojanje intenzivnih širokih traka. Ove trake identifikovane su kao dozvoljeni električno dipolni prelazi sa prenosom naelektrisanja i to ligand metalnog tipa.

Uprkos evidentnoj važnosti procesa prenosa naelektrisanja mnogo šta je još nepoznato i postoji nekoliko pitanja vezanih za ove spekture na kojima još treba raditi da bi se stekla kompletna slika i potpun odgovor. Potrebno je proučavati:

- a) kako se energija prelaza menja sa atomskim brojem metalnog jona za dato elektronsko stanje (konfiguraciju),
- b) kako se energija prelaza menja sa oksidacionim stanjem metalnog jona,
- c) kako se energija prelaza menja sa tipom liganda odnosno osnovnim kristalom u koji se ubacuju joni kao aktivacione primeze.

### 3.5.2. CT spektri u oktaedarskom okruženju

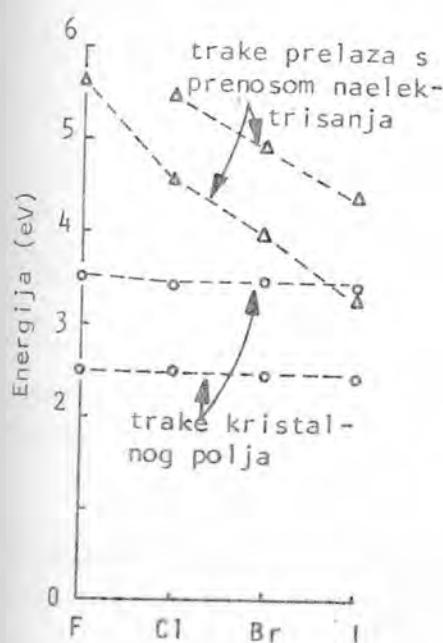
Osnovu za interpretaciju spektra prenosa naelektrisanja kad je kod koordinacionog poliedra prisutna oktaedarska simetrija predstavlja šema molekulskih orbitala data na sl. 10. U kristalima koji sadrže jone prelaznih metala sve niže orbitale zaključno sa  $t_{1g}$  su popunjene ligandnim elektronima, dok je zaposednutost  $2t_{2g}$  i  $2e_g$  orbitala samo delimična i zavisi od broja prisutnih d-elektrona. Ove orbitale imaju uglavnom metalni karakter, popunjavaju se d-elektronima pa trake kristalnog polja odgovaraju jednoelektronskim prelazima  $2t_{2g} \rightarrow 2e_g$ .

Iz tabele 6. se vidi da najviša popunjena ligandna orbitala  $t_{1g}$  nema analognu orbitalu centralnog jona s kojom bi se prekrivala pri formiranju molekulske orbitale. Drugim rečima ova orbitala je po svojoj prirodi nevezujuća i energetski locirana u kompleksu isto onako kao što je bila u slobodnom li-

gandu. Prvi prelaz sa prenosom nanelektrisanja L $\rightarrow$ M tipa dešava se sa ove orbitale i on ima najmanju energiju. S obzirom na nevezujući karakter t<sub>1g</sub> orbitale i istu parnost kao t<sub>2g</sub> odnosno e<sub>g</sub> orbitale, ovi prelazi će biti delimično zabranjeni i davaće trake slabijeg intenziteta, mada još uvek mogu biti jače od traka iz spektara kristalnog polja. Veće energije, a i mnogo većeg intenziteta su prelazi sa 1t<sub>2u</sub> orbitale na t<sub>2g</sub> odnosno e<sub>g</sub>. Ovo su dozvoljeni prelazi te treba da daju tipične CT trake.

Prva detaljnija proučavanja ovih spektara bila su vezana za uticaj promene u ligandnom okruženju na pomeranje spektralnih traka. Analizirani su spektri oktaedarskih jona Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> i [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>1+</sup> [79]. Zapaženo je da kad se jonom Cl<sup>-</sup> zameni molekul NH<sub>3</sub>, traka prenosa nanelektrisanja se pomeri u bližu UV oblast. Ovo se može objasniti činjenicom da je lakše pomeriti jedan elektron sa Cl<sup>-</sup> nego sa NH<sub>3</sub>. Takodje je usstanovljeno da se energija prelaza smanjuje kad se prisutni halogen menja respektivno Cl<sup>-</sup> → Br<sup>-</sup> → I<sup>-</sup> što je u skladu sa navedenim tumačenjem o otpuštanju elektrona.

Na slici 3.1. je prikazana zavisnost energije CT prelaza od vrste halogena u okruženju.



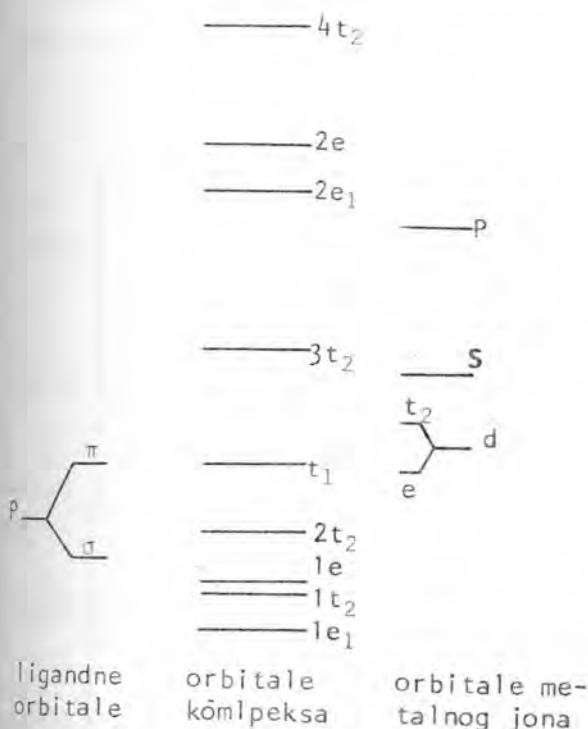
Sl. 3.1.

Sa ove slike se odmah uočava razlika izmedju spektara kristalnog polja i spektra prenosa nanelektrisanja. Dok zamena ligandnog atoma gotovo da i nema uticaj na trake kristalnog polja, CT trake pokazuju veliku osetljivost na vrstu atoma u okruženju. Ovo se može smatrati veoma bitnom odlikom oba tipa spektara koja omogućuje njihovo razlikovanje u nekim prelaznim i nedovoljno karakterističnim slučajevima.

### 3.5.3. CT spektri u tetraedarskom okruženju

Mada ni jedan od kompleksa, čiji rezultati ispitivanja se prezentuju u ovom radu nema tetraedarsku koordinaciju, ona će se ukratko razmatrati da bi se dobila bolja slika o CT spektrima. Sem toga, upravo ovakvu koordinaciju ima čitava serija jona:  $MnO_4^-$ ,  $CrO_4^-$ ,  $VO_4^3-$ ,  $TiO_4^4-$  kod kojih opada nanelektrisanje jezgara od prvog prema poslednjem, a nemaju d-elektrone u osnovnom stanju, što je karakteristično i za neke ispitivane komplekse vanadijuma.

CT spektri  $MnO_4^-$  i  $CrO_4^-$  interpretirani su na bazi teorije MO koju su razvili Wolfsberg i Helmholtz [131] i uz pomoć dijagrama orbitala analognih onom prikazanom na slici 3.2.



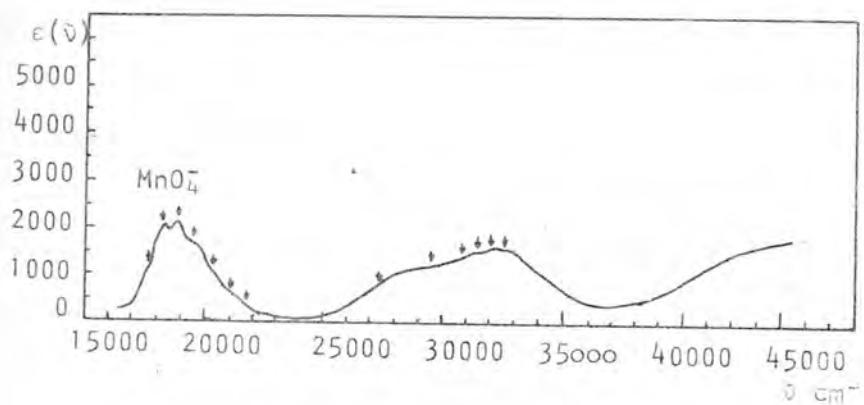
Sli. 3.2. – Molekulske orbitale u slučaju tetraedarskog okruženja centralnog atoma (raspored odgovara  $MnO_4^-$  jonu)

odgovara prelazu  $A_1 \rightarrow T_2$ . Neznatno cepanje ovog maksimuma posledica je razdvajanja  $T_2$  terma, usled snižavanja simetrije okruženja pristupanju jona u rastvor.

Kod ostalih izoelektronskih jona iz ova serije

U osnovnom stanju u potpunosti su popunjene sve energetski niže orbitale zaključno sa  $t_1$  na kojoj je smešteno 6 elektrona. Osnovni term za ovaku konfiguraciju je  $A_1$ . Prvo pobudjeno stanje nastaje prelaskom jednog elektrona sa  $t_1$  na potpuno praznu  $3t_2$  orbitalu što rezultira konfiguracijom  $(t_1)^5(3t_2)^1$ . Nekoliko termova odgovara ovako nastalom pobudjenom stanju ali je samo prelaz na  $T_2$  dozvoljen.

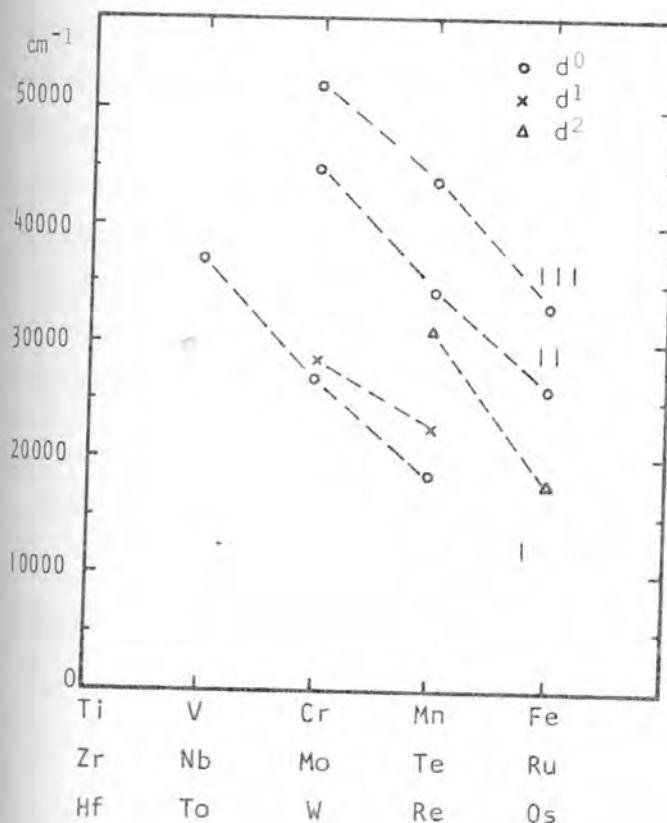
Na slici 3.3. prikazan je spektar prenosa naelektrisanja  $MnO_4^-$  jona. Prva intenzivna traka u ovom spektru počinje na  $18000 \text{ cm}^{-1}$  i



Sl. 3.3. - CT spektar  $\text{MnO}_4^-$

prvi dozvoljeni prelazi javljaju se na većim energijama. Zapazimo da je energija prvog CT-a za oko  $8000 \text{ cm}^{-1}$  viša kod  $\text{CrO}_4^{2-}$  nego kod  $\text{MnO}_4^-$ , a još viša kod  $\text{VO}_4^{3-}$  jona. Ovo pomeranje spektralne trake u zavisnosti od atomskog broja prikazano je na slici 3.4.

Slična zavisnost može se konstatovati i kod spektara jona koji sadrže jedan, odnosno dva elektrona. U radovima [16, 17] analizirani su spektari  $\text{CrO}_4^{3-}$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$  ( $d^1$ -sistemi) kao i  $\text{MnO}_4^{3-}$  i  $\text{FeO}_4^{2-}$  spektari ( $d^2$ -sistemi). Najniži dozvoljeni prelazi kod ovih jona su metal-ligandnog tipa i ostvaruju se sa delimično popunjene  $3t_2$  orbitale, koja je uglavnom locirana na  $3d$  jonu, na  $2a_1$  orbitalu koja potiče od kiseonika. Energija  $M \rightarrow L$  prelaza u



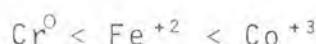
Sl. 3.4. - Položaj spektralnih traka kod prvog dozvoljenog CT prelaza za  $X\text{O}_4^n$  jone

ovom slučaju su više u odnosu na energije L+M prelaza kod jona sa istom vrstom 3d elementa. Na slici 3.4. prikazana je zavisnost energije prvog dozvoljenog prelaza sa prenosom naelektrisanja od atomskog broja 3d elementa i od broja prisutnih d-elektrona za jone tipa  $XO_4^n$ .

### 3.5.4. Prelazi sa prenosom naelektrisanja metal $\rightarrow$ ligandnog tipa

Kod jednjenja kod kojih je prisutan prelaz M+L postoje stabilne  $\pi^*$  ligandne orbitale. One najčešće imaju istu simetriju kao neke metalne orbitale te dolazi do njihovog prekrivanja i stabilisanja, odnosno snižavanja njihove energije. Ove razvezujuće orbitale relativno su blizu orbitalama metalnog jona te je i CT prelaz u oblasti manjih energija.

Za ostvarivanje ovog tipa prelaza energetski su povoljniji sistemi sa većom popunjenošću d-orbitala. Stoga se oni najčešće sreću kod kompleksa čiji centralni jon ima konfiguraciju  $d^6$  ili čak još veću zaposednutost nivoa d-elektronima. Spektri prenosa naelektrisanja kod nekih koordinacionih jedinjenja svrstani su u ovaj tip i relativno dobro proučeni [39,40]. U spektrima heksakarbonilnih i heksacijanovodoničnih kompleksa sa različitim centralnim jonima, koji su imali  $d^6$  elektronsku konfiguraciju, zapažen je porast energije prelaza sa povećanjem naelektrisanja centralnog jona. Tako se trake spektara prenosa naelektrisanja pomeraju u oblast većih energija u nizu.



Ovo pomeranje je u skladu sa smerom porasta ionizacionog potencijala d $\pi$  molarne orbitale.

\*

\*

\*

Postoje pokušaji da se energije prelaza sa prenosom naelektrisanja izraze preko ionizacionih potencijala metalnih jona što bi omogućilo proračun spektralnih traka na os-

novu eksperimentalnih podataka.

Sistematski su analizirani spektri kristala  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aktiviranih trostruko pozitivnim jonima  $\text{Ti}^{+3}$ ,  $\text{V}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+3}$  [120]. Energija prelaza elektrona sa oksida (liganda) na 3d ion može se izraziti u vidu

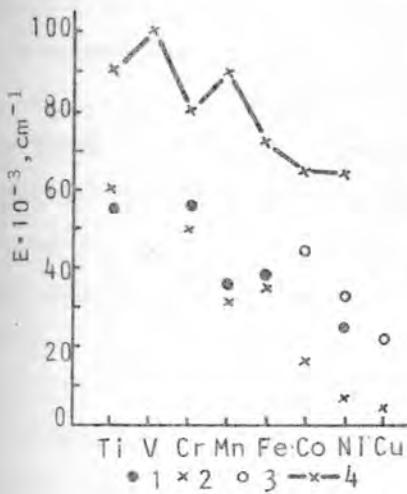
$$\Delta E_{L - Me^{+3}} = I_{L^-} - I_{Me^{+3}} - \delta(Me^{+3}) + \delta(Me^{+2}) + \alpha \quad (3.7)$$

gde su  $I_{L^-}$  i  $I_{(Me^{+3})}$  ionizacioni potencijali liganda i metala respektivno,  $\delta(Me^{+3})$  i  $\delta(Me^{+2})$  energije stabilizacije kristalnim poljem početnog i finalnog stanja prelaza a  $\alpha$  neka konstanta osnovnog kristala (matrice).

Za datu matricu (u ovom slučaju  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) suma  $I_{L^-} + \alpha$  se može smatrati konstantnom dok se energija stabilizacije izračunava na osnovu elektronske konfiguracije svakog pojedinačno slučaja.

Pošto su ionizacioni potencijal i  $Dq$  eksperimentalno poznate veličine, na osnovu formule 3.7 moguće je izračunati CT energije za različite primesne jone i pratiti kako se one menjaju sa promenom 3d elementa.

Na grafiku (sl. 3.5.) prikazane su kalkulisane i eksperimentalno utvrđene vrednosti energija prelaza s prenosom m-a elektrisanja za  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aktiviran 3d elementime, kao i nadjeno pomeranje CT traka za neke komplekse [112]. Iz ovih podataka ne može se medjutim izvući neka odredjena funkcionalna zavisnost, ali se zapaža da postoji tendencija opadanja energije prelaza sa porastom atomskog broja elementa. Očito je da je u svim prikazanim slučajevima energetski najniži CT kad su u pitanju joni Ni i Cu, dok je kod uzorka sa Ti prelaz na znatno višim energijama. Opadanje energije sa atomskim brojem po ovim podacima ne mora biti prisutno u svim fazama. Naime, zapaža se da je prelaz kod  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za  $\text{Fe}^{+3}$  na višoj energiji nago kod  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa  $\text{Mn}^{+3}$ , a slična odstupanja primećuju se i na krivoj 4. Uočljivo je medjutim dobro slaganje eksperimentalnih i proračunatih vrednosti u slučaju korunda sa ubačenim paramagnetenim jonima.



Energije prelaza s prenosom nanelektrisanja  
 1 - na ion  $\text{Me}^{+3}$  u  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 2 - izračunate po formuli (3.7)  
 3 - u kompleksima  $\text{CoCl}_4$ ,  $\text{NiCl}_4$ ,  $\text{CuCl}_4$   
 4 - izračunate po formuli (3.7) za fluo-  
 ride sa  $\text{Me}^{+3}$

### sl.3.5.

#### 3.5.5. Intenzitet spektara prenosa nanelektrisanja

Trake spektara prenosa nanelektrisanja uglavnom su lako prepoznatljive jer se odlikuju velikim intenzitetom. Ako je osnovno stanje okarakterisano talasnom funkcijom  $\Psi_1$  koja predstavlja neku kombinaciju metalnih i ligandnih orbitala

$$\Psi_1 = a\Psi_d + b\Psi_L$$

a ekscitovano stanje opisano funkcijom  $\Psi_2$  koja se analogno  $\Psi_1$  može napisati kao

$$\Psi_2 = f\Psi_d' + g\Psi_L'$$

moment prelaza dat je u vidu integrala

$$M_{12} = af \int \Psi_d^* M \Psi_d d\tau + gb \int \Psi_L^* M \Psi_L' d\tau + ag \int \Psi_d^* M \Psi_L' d\tau + fb \int \Psi_d' M \Psi_L d\tau \quad (3.8)$$

Prva dva člana nemaju udela u procesima prenosa nanelektrisanja jer obuhvataju samo jednu vrstu orbitala, lociranih isključivo na metalu, odnosno na ligandu. Za intenzitet CT spektra odgovorna su poslednja dva člana u integralu 3.8.

U tabeli 10. date su vrednosti ekstinkcionog koeficijenta i sile oscilatora za raličite tipove elektronskih

prelaza koji mogu da se javi kod koordinacionih jedinjenja sa 3d elementima.

Zapaža se da je dosta širok interval u kom se javljaju vrednosti ekstinkcionalih koeficijenata za dozvoljene električno dipolne prelaze. Pored toga spektri prenosa nanelektrisanja mogu ponekad biti delimično zabranjeni nekim izbornim pravilom te je praktično vema velik dijapazon njihovih intenziteta.

U odeljku 2.2. već je bilo reči o pojavi vezujućih i razvezujućih MO kao i njihovoj podeli na orbitale  $\sigma$ ,  $\pi$ , i  $\tau$  tipa. Vezujuće orbitale se nalaze ispod razvezujućih i po pravilu su  $\sigma$  orbitale locirane ispod  $\pi$  orbitala. Nasuprot njima, razvezujuće orbitale  $\sigma^*$  imaju najveću energiju, dok su nešto stabilnije  $\pi^*$  orbitale. Iznad vezujućih, a ispod razvezujućih orbitala u nekim slučajevima pojavljaju se nevezujuće orbitale. Uslovima njihovog nastanka bilo je već reči u paragrafu 2.2.1. Karakteristično je da se nevezujuće orbitale javljaju kod jedinjenja sa heteroatomima kao što su azot, kiseonik, sumpor ili halogen, a koji unose nepodeljene elektronske parove.<sup>[47]</sup>.

U većini slučajeva energija orbitala raste u sledećem nizu  $\sigma < \pi < \pi^* < \sigma^*$ . Ovaj poredak međutim, ponekad se narušava, jer energija vezujuće  $\pi$  orbitale usled raznih faktora može da se povisi do te mere da bude veća od energije nevezujuće orbitala. Saglasno navedenom rasporedu molekulskih orbitala najveću energiju imajuči prelazi sa prenosom nanelektrisanja sa  $\sigma$  orbitala ( $L \rightarrow M$  tipa) odnosno na  $\sigma^*$  orbitale ( $M \rightarrow L$  tipa). Spektralne trake koje njima odgovaraju ponekad padaju i u daleko UV područje. Nešto manje energije imaju prelazi sa vezujućih  $\pi$ , odnosno na razvezujuće  $\pi^*$  orbitale. Oni su vezani sa apsorpcijom u vidljivoj i bliskoj UV oblasti spektra. Svakako najmanju energiju, ali i najmanji intenzitet imaju prelazi sa nevezujućih orbitala. Ovi prelazi su u principu zabranjeni zbog razlike u simetriji atomskih orbitala i momenta prelaza koji dovode do izjednačavanja sa nulom integrala 3.1. U nekim slučajevima je prisutno mešanje različitih orbitala koje u datu AO unose udeo neke druge sa različitom simetrijom. Usled toga je integral 3.1. različit od nule te prelaz više nije zabranjen. No najčešće je i dalje malo prekrivanje orbitala što uzrokuje malu vrednost ovog integrala i slab intenzitet odgovarajućih spektralnih traka.

	TIP ELEKTRONSKIH PRELAZA	f	$\epsilon$
1	Dozvoljeni električni dipolni prelazi	$1 - 10^{-2}$	$10^5 - 10^3$
2	Zabranjeni po parnosti pri uračunavanju neparnih oscilacija	$10^{-4} - 10^{-5}$	$10^3 - 10^1$
3	Zabranjeni i po parnosti i po spinu električni dipolni prelazi uz uračunavanje neparnih oscilacija	$10^{-6} - 10^7$	$1 - 10^{-1}$
4	Električni dozvoljeni po spinu kvadrupolni	$10^{-7}$	$10^{-1}$
	zabranjeni po spinu	$10^{-10}$	$10^{-4}$
5	Magnetni dozvoljeni po spinu dipolni	$10^{-6}$	1
	zabranjeni po spinu	$10^{-9}$	$10^{-3}$

Tabela 10.- Red veličine sile oscilatora i koeficijenta ekstinkcije u maksimumu trake, za različite tipove elektronskih prelaza

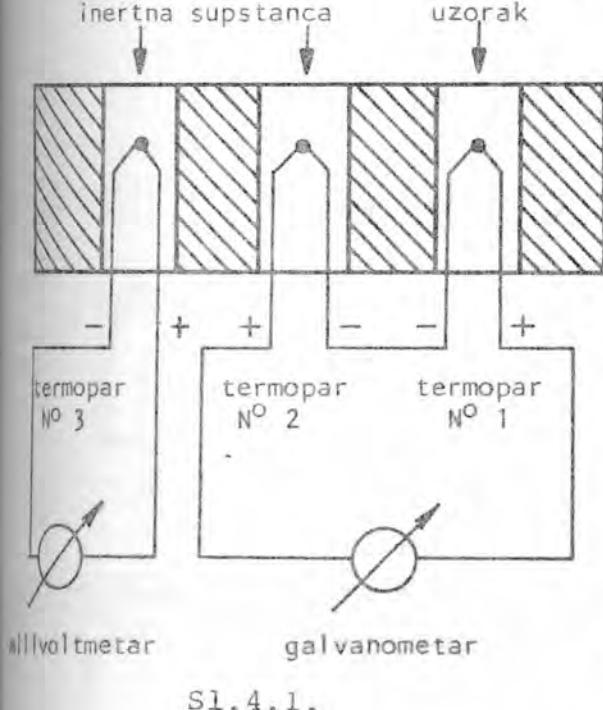
#### 4. TERMIČKA ANALIZA

#### 4.1. UVOD

Termoanalitičke metode služe za ispitivanje fizičkih transformacija, kao i hemijskih reakcija koje se dešavaju pod uticajem toplote. Ovi procesi mogu se podeliti na endotermne i egzotermne i uspešno se otkrivaju metodom diferencijalno-terminke analize. U mnogim slučajevima transformacije su povezane i sa promenom mase koja se sa velikom tačnošću registruje termogravimetrijskim metodama. Navedene dve termoanalitičke metode mogu se smatrati praktično klasičnim pošto se već duže vremena primenjuju.

#### 4.2. Diferencijalno-termina analiza (DTA)

Principle diferencijalno-termičke analize dao je još 1887. Le Chatelier [68] koji je primenio ovaj metod za is-



### S1.4.1.

pitivanje glinastih minerala. Kasnije je njegov metod usavršen za šta su posebno zaslužni Austen, Houldswoerth i Cobb [13,50] koji su uveli „diferencijalnu šemu“ prikopčavanja termoparova.

Uredjaji za DTA imaju obično tri termopara od kojih jedan meri temperaturu peći dok su druga dva vezana serijски по шеми датој на слици 4.1. и mere razliku temperature izmedju peći i ispitivane supstance.

Endotermna ili egzotermina reakcija narušiće ravnomeran rast temperature u uzorku što će imati za posledicu stagniranje ili naglo povećanje potencijalne razlike izmedju polova prvog termopara. Kod drugog termopara

će međutim, potencijalna razlika i dalje postepeno rasti s obzirom na ravnomeran rast temperature u standardu. Posledica ovakvog neravnotežnog stanja je proticanje struje kroz galvanometar koja je proporcionalana razlici temperature izmedju ispitivane i inertne supstance. Dobijeni rezultati prikazuju se grafički u odnosu na koordinatni sistem čija je apscisa vreme, a ordinata  $\Delta T$  (razlika temperatura). Na krivim DTA endotermni maksimumi će biti usmereni naniže, a egzotermni naviše u odnosu na takozvanu osnovnu liniju koja bi bila dobijena da se u ispitivanoj supstanci nije dogodila nikakva termička transformacija.

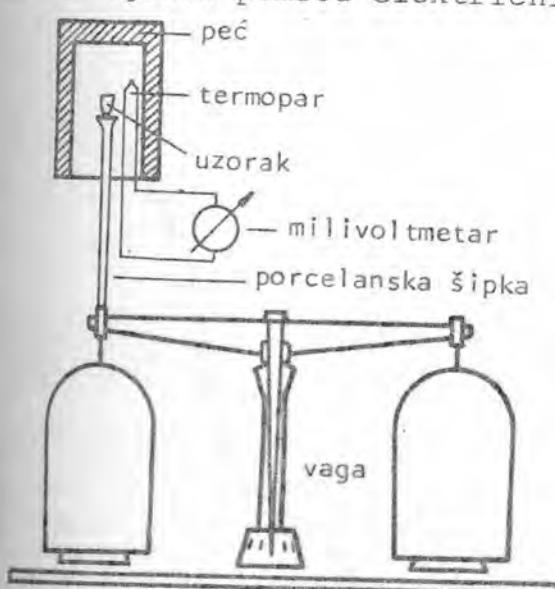
Još od samog početka korišćenja metode diferencijalne termičke analize pokušavalo se da se nadje veza izmedju površine krive DTA i količine odgovarajuće komponente u uzorku. Takav pristup je principijelno ispravan, ali je veoma mukotrpan i neprecizan. Praktično se pokazalo da je kvantitativna procena na osnovu krivih DTA u najboljem slučaju dobijena sa tačnošću 5-10 %. Iz tih razloga je razumljivo da se uporedo sa diferencijalno-termičkom analizom razvijala i termogravimetrijska analiza pomoću koje je sa mnogo većom tačnošću moguće odrediti termičku promenu mase ispitivane supstance.

#### 4.3. TERMOGRAVIMETRIJA-TG

Princip ovog metoda sastoji se u sledećem: uzorak se zagreva pomoću električnih peći tako da temperatura ravnomerno raste, dok se

promena mase registruje na vagi (slika 4.2.).

Porast temperature prati se preko napona termoparova. Grafički prikazani rezultati merenja daju termogravimetrijske krive. Najčešće se promena mase registruje automatski i tada se TG kriva formira u zavisnosti od vremena, a ne od tempera-



Sl. 4.2.

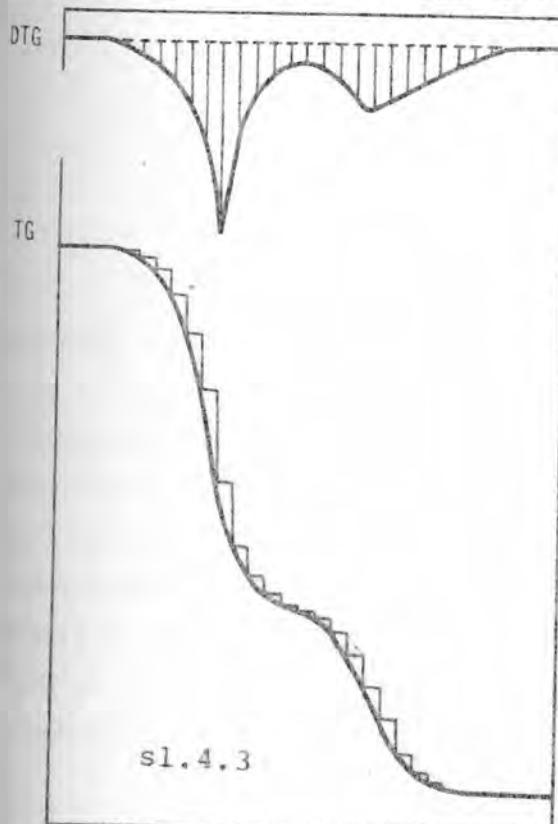
ture. Ovo je medjutim sasvim korektno uz pretpostavku da je zagrevanje bilo ravnomerno sa vremenom.

Stepen izmene mase se može odrediti u zavisnosti od tipa vase dosta precizno. Na osnovu toga moguće je utvrditi i tačne procentne odnose komponenti i stehiometrijske odnose konstituenata u jedinjenjima. Postoje medjutim slučajevi kada je procena krivih otežana i netačna pa termogravimetrijski metod postaje nepouzdan. To se uglavnom dešava kada dve reakcije slede neposredno jedna za drugom ili se prekrivaju. Navedene teškoće pokušale su se ukloniti konstruisanjem vakuumske termovage. Termičko razlaganje u vakuumu obično se dešava brzo i u uzanim temperaturnim intervalima usled čega se bolje razdvajaju reakcije koje se nadovezuju jedna na drugu. Takodje je razradjen i statički metod „stepenastog izotermičkog zagrevanja“, sa sukcesivnim zagrevanjem i merenjem mase koji medjutim nije davao uvek zadovoljavajuće rezultate pre svega zbog dužine trajanja i nemogućnosti poređenja sa termogramima dobijenim dinamičkom metodom.

#### 4.4.

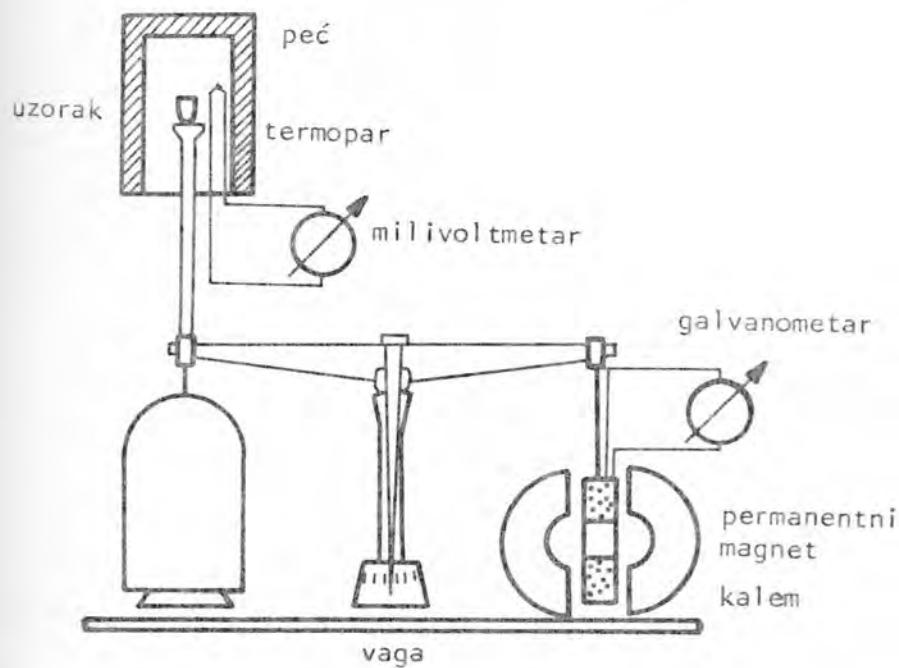
#### DERIVACIONA TERMOGRAVIMETRIJA (DTG)

Teškoće u proceni termogravimetrijskih krivih dovele su do razrade metoda derivacione termogravimetrije



[31]. Prvo se pokušalo sa grafičkim diferenciranjem krive TG. Primer jednog takvog diferenciranja TG krive dat je na slici 4. 3. Dobijena DTG kriva svojim ekstremima jasno ukazuje na temperature na kojima se dešavaju uočeni procesi. Medjutim ispotavilo se da je grafičko diferenciranje nepraktično i nedovoljno tačno. Zbog toga je konstruisana aparatura koja radi na principu indukcije i omogućuje direktnu registraciju

prvog izvoda kriva TG (slika 4.4.). Kao što se sa slike može primetiti, kad se usled promene mase uzorka poremeti ravnoteža doći će do pomeranja kalema u homogenom magnetnom polju. Ovo će imati za posledicu pojavu indukovane struje u navojima kalema čija je jačina proporcionalna brzini njegovog pomeranja u polju odnosno brzini promene težine ispitivanog uzorka. Na taj način, galvanometar koji pokazuje jačinu indukovane struje ustvari pokazuje vrednosti koje su srazmerne izvodu TG veličine.



Sl. 4.4.

#### 4.5.

#### DERIVATOGRAFIJA

Pomoću diferencijalno-termičke analize može se lako doći do vrednosti promene entalpije vezanih za procese koji se u ispitivanim materijalima dešavaju pod uticajem toplote. S druge strane posredstvom termogravimetrijskih merenja mogu se tačno pratiti promene mase i izvršiti stehiometrijski proračuni kao i ocene procentnog sastava. Diferencijalna termalna analiza, termogravimetrija kao i derivaciona termogravimetrija su najefikasnije i daju najbolje rezultate kad se istovremeno primene na datom uzorku. 1955. godine F. Paulik i J. Paulik su konstruisali aparat za složenu termičku analizu pomoću kog se paralelno

mere temperatura, promena mase, brzina promene mase i promena temperature ispitivane supstance. Ovakav uredjaj je dobio naziv "derivatograf".

U ovom radu derivatografske metode su korišćene za dabiljanje podataka o termičkom razlaganju ispitivanih jedinjenja, kao i za procenu promene entalpije.

#### 4.6. OCENA KRIJE DTA ZA ODREĐIVANJE PROMENE ENALPIJE

Promena toplote standarda odredjena je priraštajem temperature ( $T'_i - T_i$ ), njegovom masom  $M_i$  i masenom toplotom  $c_i$ . S obzirom da mu se toplota predaje provodjenjem važi u standardnom režimu relacija

$$M_i c_i (T'_i - T_i) = K_i (T_0 - T_i) \quad (4.1)$$

gde je  $T_0$  temperatura peći, a  $K_i$  toplotna provodljivost standarda

Ako se u uzorku mase  $M_m$  u datom momentu transformiše aktivni materijal čija je masa  $M$ , pored toga se u jedinici vremena oslobođi ili primi toplota  $\pm M(dH/dt)$ . Na taj način se promena količine toplote u uzorku, za uočeni vremenski trenutak može napisati kao

$$M \frac{dH}{dt} + K_m (T_0 - T_m) = M_m c_m (T'_m - T_m) \quad (4.2)$$

gde je  $H$  masena entalpija,  $K_m$  toplotna provodljivost uzorka, a  $(T'_m - T_m)$  priraštaj temperature u njemu. Ako su mase iste, a gustine slične kod uzorka i standarda može se smatrati da približno važi jednakost

$$M_i c_i (T'_i - T_i) = M_m c_m (T'_m - T_m) \quad (4.3)$$

U takvom slučaju važi

$$M \frac{dH}{dt} = K_i (T_0 - T_i) - K_m (T_0 - T_m) \quad (4.4)$$

Pa ako je  $K_i \approx K_m = K$  dobija se

$$M \frac{dH}{dt} = K (T_m - T_i) = K \Delta T \quad (4.5)$$

Da bi se izračunala količina toplote koja se prima ili otpusti toku celog procesa transformacije na primer od trenutka a do trenutka b potrebno je jednačinu 4.5 integrirati u granicama navedenog intervala

$$\begin{aligned} M \int_a^b \frac{dH}{dt} dt &= K \int_a^b \Delta T dt \\ M \Delta H &= K \int_a^b \Delta T dt \\ \Delta H &= \frac{K}{M} \int_a^b \Delta T dt \end{aligned} \quad (4.6)$$

Ovo znači da je količina toplote transformacije (promena entalpije) proporcionalna površini ograničenoj maksimumom krive DTA i osnovnom linijom.

Kvantitativna procena krive DTA vrši se tako što se paralelno sa ispitivanim uzrkom registruju i toplotne promene u nekom drugom poznatom materijalu koji služi kao standard. S obzirom da se za standard znaju toplote transformacije moguće je na osnovu odnosa površina ograničenih maksimumima krive uzorka i kalibracione krive naći promenu entalpije pri ispitivanom procesu. Kao etalon često se koristi  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CaCO}_3$ . Za kalibraciju se mogu koristiti i drugi materijali sa poznatom transformacijom, ali je bitno da se transformacioni procesi i u uzorku i u standardu dešavaju u što sličnijoj temperaturnoj oblasti.

Procena veličine površine pod DTA krivom skopčana je sa nizom teškoća. Tako je zbog neprekidnog kolebanja hoda osnovne linije teško tačno povući graničnu liniju koja sa krivom DTA formira površinu karakterističnu za prelaz. Još je teže odrediti odnos dvaju površina kad se javlja dvostruki termički maksimum zbog postojanja dve bliske transformacije koje se delimično prekrivaju.

Veličina površine maksimuma jako zavisi od konstrukcije samog aparata, od fizičkih osobina uzorka odnosno standarda kao i od ostalih uslova eksperimenta. Zbog relativne metode može se eliminisati uticaj nekih od faktora uz obezbeđenje istovetnih uslova pri tretiranju ispitivane supstance i etalona. Međutim pojedini faktori, koji loše utiču na tačnost merenja se ne mogu ukloniti kao na primer razlika u specifičnoj toploti i koeficijentu toplotne provodljivosti uzorka i standarda. Sem toga postoje transformacije koje su nepogodne

za davanje neke kvantitativne procene jer protiču nejednoznačno.

U praksi se pokazalo da se kvalitativna procena DTA krivih s ciljem da se utvrdi promena entalpije može ostvariti u krajnjoj liniji sa tačnošću od 5 do 10 %.

\*

\* \*

Procena veličine  $\Delta H$  kod metalo-organskih sistema važna je iz nekoliko razloga. Pre svega vrednosti topote reakcije mogu se iskoristiti za proučavanje karaktera veze metal-ligand i uspostavljanje relacija izmedju jačine veze i prirode supstanci koje raeguju. Na bazi takvih relacija može se predviđati karakter i energija veze u supstancama za koje ne postoje direktni eksperimentalni podaci.

Entalpiju formiranja kompleksa  $\Delta H_c$  moguće je podeliti na dva dela - unutrašnji  $\Delta H_i$  i spoljašnji  $\Delta H_e$ . Spoljašnji deo -  $\Delta H_e$  uslovljen je medjumolekulskim interakcijama atoma i molekula koji učestvuju u reakciji i sredine u kojoj se ona odigrava (na primer rastvora).  $\Delta H_e$  se dosta uspešno može eliminisati ukoliko se reakcije odvijaju u gasovitoj fazi. Unutrašnji deo čine doprinosi koji su određeni energijama atoma ili jona u molekulu te imaju intermolekulski karakter. Upravo ovaj deo entalpije karakteriše prirodu veze metal-ligand u kompleksima.

Pri određivanju absolutne vrednosti entalpije formiranja kompleksa  $\Delta H_c$  kao jedan od problema nameće se izbor što pogodnijeg standarda. Zato se često praktikuje kod ispitivanja serije koordinacionih jedinjenja sa istim ligandom, a različitim centralnim jonom, relativno obračunavanje promene entalpije. Promena entalpije kod jednog od ovih jedinjenja se uzima kao referentna i u odnosu na nju se procenjuje promena entalpije svih ostalih. Na taj način se kalorimetrijski podaci mogu iskoristiti za utvrđivanje relativne energije veze metal-ligand i relativne energije stabilizacije u polju liganda.

Energetski faktori koji utiču na vrednost entalpije  $\Delta H_c$  pri interakciji liganda sa jonica prelaznog metala mogu se podeliti u nekoliko kategorija. To su pre svega elektro-

statička interakcija izmedju pozitivno nanelektrisanog jona 3d elementa i negativno nanelektrisanih ligandnih atoma. Zatim kovalentni efekti i obrazovanje  $\sigma$  i  $\pi$  veza, stabilizacija jona u ligandnom polju kao i energija sparivanja spinova jona prelaznog metala.

Najveći broj kalorimetrijskih podataka u vezi je sa ispitivanjem interakcije liganda sa dvostruko i trostruko nanelektrisanim visokospinskim jonima elemenata prve prelazne periode, koji su obrazovali oktaedarske komplekse [33, 90]. Njihova kvalitativna analiza ukazuje na visoku saglasnost sa rezultatima teorije kristalnog polja. Znatno je manje radova u kojima su proučeni niskospinski kompleksi sa simetrijom koordinacionog poliedra nižom od oktaedarske [128, 129].

Velika većina kalorimetrijskih podataka koji se u literaturi mogu naći za kompleksna jedinjenja dobijeni su iz rastvora te ne odražavaju stvarnu sliku i ne dovode do stvarnih energija veze.

## 5. RENTGENOSTRUKTURNA ANALIZA

### 5.1. UVOD

Strukturnim istraživanjima kompleksnih jedinjenja dobijaju se podaci o tipu koordinacionog okruženja kao i precizne vrednosti medjuatomskih rastojanja i uglova što je od nesumnjive važnosti za dalje analize.

U ovom radu rentgenostrukturalna analiza korišćena je kod svih uzoraka koji su imali monokristalnu formu te su određene strukture  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}']$ ,  $\text{H}_2\text{L}$  i  $\text{VO}_2(\text{HL})$  a prilikom ranijih istraživanja odredili smo strukturu  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [116].

U narednim poglavljima će ukratko biti izneti osnovni principi rešavanja strukture.

### 5.2. PRINCIPI REŠAVANJA STRUKTURE

Koordinate atoma u elementarnoj celiji figurišu u veličini koja se naziva strukturnom amplitudom, a data je izrazom [13,103]

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (5.1)$$

$f_j$  je atomski faktor rasejanja koji zavisi od vrste atoma i stepena njegove ionizacije, a menja se sa difrakcionim uglom i tadašnjom dužinom kao i sa temperaturom.  $h, k, l$  su Millerovi indeksi [103].

U integralnoj formi strukturalna amplituda je

$$F_{(hkl)} = \int_{V_0} \rho(x, y, z) e^{i2\pi(hx + ky + lz)} dV \quad (5.2)$$

i izražena je preko elektronske gustine  $\rho(x, y, z)$  u nekoj tački koja se sa druge strane može predstaviti trodimenzionim Fourierovim redom u kom su koeficijenti razvoja same strukturne amplitude

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum_{hkl} F_{(hkl)} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (5.3)$$

Odredjivanje elektronskih gustina, odnosno koordinata atoma u elementarnoj čeliji neposredno iz ovakvih relacija je neizvodljivo pošto strukturne amplitude nisu eksperimentalno dostupne veličine. Na osnovu eksperimentalnih podataka može se doći samo do modula strukturne amplitude, čiji su kvadратi povezani sa intenzitetom difraktovanog zračenja  $I_{hkl}$  i predstavljaju merljive veličine. Tako je za neku ravan čiji su Miler-ovi indeksi  $hkl$

$$I_{hkl} = k |F_{hkl}|^2 \quad (5.4)$$

$k$  je složena veličina i na njenu vrednost utiče niz faktora koji zavise od temperature, vrste uzorka kao i od metodike merenja intenziteta. Njihovo odredjivanje predstavlja medjutim rutinsku stvar, te se nakon obrade podataka već raspolaže sa observiranim vrednostima modula strukturnih amplituda.

Strukturna amplituda se može izraziti preko svog modula kao

$$F_{(hkl)} = |F_{(hkl)}| e^{i\alpha_{(hkl)}}$$

gde je  $\alpha_{(hkl)}$  veličina koja određuje početnu fazu i koja se ne može orediti neposredno iz eksperimenta. Pošto se na osnovu izmerenih intenziteta dobijaju samo vrednosti  $|F_{(hkl)}|$ , ali ne i  $F_{(hkl)}$  koje su potrebne za proračun elektronske gustine, problem rešavanja strukture u prvom stadijumu se svodi na problem odredjivanja faze. S obzirom na principijelne razlike u prilazu rešavanju problema početne faze postojeće metode se mogu podeliti na dve grupe: direktnе i indirektnе.

### 5.3. INDIREKTNE METODE - METOD MEDJUATOMSKE FUNKCIJE

Ove metode zasnivaju se na tretiranju kristalne

rešetke kao prostora sa kontinuiranom raspodelom elektronskih gustina. Na tim principima bazira i Patterson-ov metod medjuatomske funkcije koji se pokazao kao uspešan u rešavanju veoma velikog broja strukturalnih problema.

Medjuatomska ili kako se još naziva - Patterson-ova funkcija definisana je izrazom |103|

$$P(u, v, w) = V \iiint_{000}^{111} \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz \quad (5.5)$$

$u, v$  i  $w$  predstavljaju komponente medjuatomskog vektora povučenog iz tačke  $x, y, z$  u neku tačku  $x', y', z'$  čije su koordinate povezane relacijama  $x' = x+u, y' = y+v, z' = z+w$ . Kvadrat modula strukturne amplitute se može izrazi i kao:

$$|F_{hkl}|^2 = F_{hkl} F_{hkl}^* = \sum_{s=1}^N \sum_{t=1}^N f_s f_t e^{i2\pi(hu_{st} + kv_{st} + lw_{st})} \quad (5.6)$$

Uvodjenjem jednog indeksa  $-j$  čije vrednosti idu od 1 do  $N^2$  i zamenom  $f_s f_t = g_j$  izraz 5.6 se može napisati kao

$$|F_{hkl}|^2 = \sum_{j=1}^{N^2} g_j e^{i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)} \quad (5.7)$$

što je u potpunosti analogno izrazu 5.1 za strukturnu amplitudu, a pokazuje da su kvadратi modula strukturnih amplituda povezani sa komponentama medjuatomskih vektora. Ova formalna analogija omogućila je da se uvede vektorski prostor čiji su atomi u tačkama  $u_j, v_j, w_j$  u odnosu na koordinatni početak i imaju faktor rasejanja  $g_j$ . Može se smatrati da je ceo vektorski prostor ispunjen "materijom" koja ima sposobnost rasejanja, a čija gustina upravo  $P(u, v, w)$ . Puna analogija izmedju elektronske gustine i Patterson-ove funkcije koja sledi iz analogije strukturne amplitude i kvadrata njenog modula može se videti kad se u jednačinu 5.5 zamene elektronske gustine iz izraza 5.3.

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum_{j=1}^{N^2} |F_{hkl}|^2 \exp -2\pi i(hu + kv + lw) \quad (5.8)$$

Umesto strukturalnih amplituda koje se javljaju kao koeficijenti razvoja elektronske gustine u Fourier-ov red, kod razvoja Patterson-ove funkcije su koeficijenti kvadратi njihovih amplituda s tim što se sa „običnog“ prostora i koordinata  $x$ ,  $y$ ,  $z$  prešlo na vektorski prostor gde su koordinate  $u$ ,  $v$ ,  $w$ .

Patterson-ova mapa se može formirati iz eksperimentalnih podataka o  $|F_{hkl}|^2$  te se na osnovu raspodele njenih maksimuma mogu naći komponente medjuatomskih vektora, a zatim i koordinate atoma u elementarnoj ćeliji.

Vrednosti raspodele Patterson-ove funkcije zavise od vrednosti elektronskih gustina na krajevima odgovarajućeg medjuatomskog vektora. Ako tačke  $xyz$  i  $x'yz'$  odgovaraju položajima atoma u elementarnoj ćeliji elektronska gustina će biti različita od nule, a samim tim i Pattersonova funkcija. Vrednost maksimuma Patersonove funkcije će biti u toliko veća ukoliko su teži atomi na krajevima medjuatomskog vektora. Ona je proporcionalna proizvodu rednih brojeva atoma koje povezuje odgovarajući vektor. Najintenzivniji meksimum je medjutim uvek lociran u koordinatnom početku jer je tu superponirano  $N$  maksimuma koji se nalaze na krajevima vektora nulte dužine. Ovaj maksimum ne daje никакve podatke koji bi omogućili analizu mape, štaviše može svojim intenzitetom da zaseni bliske „realne“ maksimume. Raspodela medjuatomske funkcije ima ukupno  $N^2$  maksimuma s obzirom na broj medjuatomskih vektor, pa najintenzivniji od  $(N-1)N$  odgovaraju vektorima koji spajaju najteže atome. Medjutim, prisustvo elemenata simetrije može da prouzrokuje nastanak više jednakih vektora što dovodi do slaganja pojedinih maksimuma i jačanja njihovih intenziteta koji više ne odgovaraju stvarnoj težini atoma.

Postoje još neke osobine Patterson-ove funkcije koje otežavaju analizu, kao što su relativno velika širina maksimuma, njihovo prekrivanje i sl.

Pošto se ova metoda oslanja na razlike u sposobnostima rasejanja pojedinih atoma jasno je da će biti uspešnija ukoliko su one bolje izražene tj. ukoliko je u jedinjenju čija se struktura određuje prisutan atom čija je sposobnost rasejanja dominantna. Pod ovakvim „teškim“ atomom se podrazumeva onaj atom čiji je redni broj dovoljno veći od rednih brojeva drugih atoma u jedinjenju. Najčešće se smatralo da je potrebno da kva-

drat rednog broja "teškog" atoma bude veći ili bar jednak zbiru kvadrata rednih brojeva ostalih atoma da bi metoda bila efikasna. Ovaj kriterijum je međutim, samo orientacioni i u nekim situacijama može biti preslab, a u drugim prejak.

Po pravilu se ovom metodom dolazi do koordinata samo "najtežih" atoma, ali je već to često dovoljno i predstavlja polaznu tačku u daljem rešavanju strukture.

#### 5.4. ODREĐIVANJE POLOŽAJA ATOMA NA OSNOVU RASPODELE ELEKTRONSKIH GUSTINA

Sem u formi koja je data jednačinom 5.3. elektronska gustina se može predstaviti Fourier-ovim redom i kao

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_0} \sum_{hkl} \sum_{\sigma} |F_{\sigma}(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}] \quad (5.9)$$

Fazni uglovi  $\alpha_{hkl}$  se mogu odrediti iz odnosa komponenti struktturnih amplituda  $F_A(hkl)$  i  $F_B(hkl)$  tj. preko

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{F_B(hkl)}{F_A(hkl)} \quad (5.10)$$

gde je  $|13,103|$

$$F_B(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \\ -F_B(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (5.11)$$

Da bi se odredili fazni uglovi potrebno je dakle poznavati koordinate atoma i obrnuto, što naizgled čini problem nerešivim. Međutim, na osnovu analize raspodela Pattersonove funkcije odredjene su koordinate atoma sa najvećom sposobnošću rasjemanja te se na osnovu njih mogu aproksimativno izračunati komponente struktturne amplitude  $F_A$  i  $F_B$ . Preko njih se mogu odrediti vrednosti za  $\alpha_{hkl}$  koje kad se uvrste u jednačinu 5.9.

daju prvu približnu raspodelu elektronskih gustina u elementarnoj ćeliji.

Najintenzivniji maksimum u ovoj raspodeli trebao bi da odgovara "teškom" atomu sa kojim se i počela kalkulacija, dok bi ostali odredjivali položaje "lakših" atoma. Iz prvog proračuna razvoja elektronske gustine obično je moguće sa sigurnošću izdvojiti samo nekoliko maksimuma i korespondirati ih određenim atomima. No i to je već dovoljno da se sa većom tačnošću izračunaju komponente  $F_A$  i  $F_B$ , a samim tim i tačnije faze te na osnovu toga dobije nova preciznija raspodela elektronskih gustina. Tako se sukcesivnim Fourier-ovim sintezama postupno utvrđuju položaji svih atoma u elementarnoj ćeliji, osim vodonika. Broj ovih ciklusa zavisi od tačnosti polaznih podataka kao i osobina ispitivane strukture. Dok se kod necentrosimetričnih struktura mora pribegći celokupnom proračunu faznih uglova koji je opisan, kod centrosimetričnih struktura ovaj problem se svodi na određivanje znaka faze. Za centrosimetričnu strukturu izraz za strukturnu amplitudu je

$$F_{(hk\bar{l})} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (5.12)$$

U njega se uvršćuju moduli strukturnih amplituda pa se zatim određuju njihovi znaci. Greške koje se pri tome javljaju najčešće su zbog toga što je suma odbačenih članova veća od sume uračunatih i ima suprotan znak.

## 5.6. UTAČNJAVAњE STRUKTURE

Položaji atoma odredjeni sukcesivnim Fourier-ovim sintezama često nisu dovoljno precizni pa se ne može sa sigurnošću operisati sa medjuatomskim rastojanjima dobijenim na osnovu njih. U tu svrhu pristupa se utačnjavaju strukture, za šta postoje različite metode [103]. S obzirom da su problemi utačnjavaњa u ovom radu rešavani metodom najmanjih kvadrata ona će ukratko biti opisana.

Princip utačnjavaњa je da se maksimalno približe eksperimentalne vrednosti strukturalnih amplituda  $F_e(hkl)$  i vrednosti izračunate na osnovu utvrđenih atomskih koordinata  $F_r(hkl)$ . Shodno tome zahteva se da suma

$$\Phi = \sum_{hkl} W_{hkl} [|F_e(hkl) - F_r(hkl)|]^2 \quad (5.19)$$

gde je  $W_{hkl}$  koeficijent koji karakteriše tačnost merenja intenziteta refleksa, ima minimalnu vrednost.

Izjednačavanjem parcijalnih izvoda po svim promenljivim i razlaganjem  $F_r(hkl)$  u Tajlorov red uz zanemarivanje kvadratnih i viših članova dobija se sistem od  $3N$  jednačina

$$\begin{aligned} A_{11} \delta x_1 + A_{12} \delta x_2 + \dots + A_{1,3N} \delta x_{3N} &= A_1 \\ A_{21} \delta x_1 + A_{22} \delta x_2 + \dots + A_{2,3N} \delta x_{3N} &= A_2 \\ \hline \hline A_{3N,1} \delta x_1 + A_{3N,2} \delta x_2 + \dots + A_{3N,3N} \delta x_{3N} &= A_{3N} \end{aligned} \quad (5.20)$$

gde su koeficijenti

$$\begin{aligned} A_{ij} &= A_{ji} = \sum_{hkl} W_{hkl} \left[ \frac{\partial |F_r|}{\partial x_j} \right]_a \left[ \frac{\partial |F_r|}{\partial x_i} \right]_a \\ A_{ii} &= \sum_{hkl} W_{hkl} \left[ \frac{\partial |F_r|}{\partial x_i} \right]_a^2 \\ A_i &= \sum_{hkl} W_{hkl} [|F_e| - |F_r|] \left| \frac{\partial F_r}{\partial x_i} \right|_a \end{aligned} \quad (5.21)$$

Pri utačnjavanju se osim koordinata po pravilu utačnjava i temperaturski koeficijenat  $B_i$ . U prvoj fazi se uzima da je sferna distribucija elektronaskog omotača oko atoma pa se u svaku od jednačina 5.20 ubacuje član

$$A_{i,B} \delta_B = \sum_{hkl} W_{hkl} \left[ \frac{\partial F_r}{\partial x} \right]_a \left[ \frac{\partial F_r}{\partial B} \right]_a \delta_B$$

a sistemu se pridodaje i jednačina

$$A_{B,1} \delta x_1 + A_{B,2} \delta x_2 + \dots + A_{B,3N} \delta x_{3N} + A_{B,B} \delta x_B = A_B \quad (5.22)$$

gde je

$$A_{BB} = \sum W_{hkl} \left[ \frac{|F_r|}{\partial B} \right]^2$$

$$A_B = \sum W_{hkl} [|F_e| - |F_r|] \left[ \frac{\partial |F_r|}{\partial B} \right]_a$$

Uobičajeno je da se nakon izotropnog utačnjavanja vrši i anizotropno utačnjavanje pri čemu se određuju komponente troosnog elipsoida termičkog oscilovanja. Ovo uslovljava porast broja jednačina u sistemu 5.20 na  $9N$ , a samim tim i zahteva raspolaganje sa dovoljno velikim brojem izmerenih intenziteta.

## 5.6. FAKTOR POUZDANOSTI (R - FAKTOR)

Kao kriterijum za utvrđivanje ispravnosti postavljenog modela koristi se poređenje proračunatih strukturnih amplituda  $F_c$  sa eksperimentalno izmerenim vrednostima  $F_o$ . U praksi se kao mera njihovog slaganja uvodi takozvani R - faktor ili faktor pouzdanosti

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

koji se proračunava u svim sukcesivnim fazama rešavanja strukture. Ukoliko se dobija sve verovatnija raspodela elektronskih gustina R faktor treba da opada.

Teško je medjutim odrediti kolika vrednost R - faktora garantuje tačnost postavljenog modela. U svakom slučaju pored težnje za što manjim R - Faktorom treba voditi računa i o realnosti utvrđene strukture.

## 6. OPŠTE NAPOMENE O KORIŠĆENIM EKSPERIMENTALNIM METODAMA

U toku utvrđivanja različitih karakteristika i parametara ispitivanih kristalnih kompleksa korišćene su različite eksperimentalne metode. Tako su izvršena rentgenostrukturalna, spektralna i termogravimetrijska merenja. Teorijske osnove ovih metoda date su u prethodnim poglavlјima ovog rada. U narednim poglavlјima će biti prikazani konkretni uslovi i sprovodjenje eksperimenta kao i dobijeni rezultati i njihova diskusija.

### 6.1. STRUKTURNA ISTRAŽIVANJA

- Određivanje parametara elementarne čelije, merenje zapremske mase i određivanje broja stehiometrijskih jedinica po elementarnoj čeliji

Rentgenska snimanja vršena su na generatoru PW 1120/00 (Philips) sa bakarnom antikatodom na 35 kV i sa strujom od 25 mA. Nikleni filter debljine 0.012 mm korišćen je za monokromatizaciju  $CuK\alpha$  linije čija je talasna dužina 0.154 nm.

Periode, uglovi i kristalografski sistem određeni su na bazi oscilatornih i Weissenberg-ovih snimaka. Iz Weissenberg-ovih snimaka su odredjeni i zakoni gašenja pojedinih refleksa te je na osnovu toga utvrđena prostorna grupa.

Vrednosti parametara elementarne čelije utvrđene su na bazi ekvivalentnih refleksa merenjem pomoću automatskog difraktometra.

Zapremine elementarnih čelija određene su iz utvrđenih perioda i uglova karakterističnih za kristalografski sistem kom su uzorci pripadali. Tako je u slučajevima monokliničkog sistema korišćen izraz za zapreminu

$$V = abc \sin \beta \quad (1)$$

čak se za triklinični sistem može koristiti relacija

$$V = 2abc | \sin s - \sin(s - \alpha) \sin(s - \beta) \sin(s - \gamma) |^{1/2} \quad (2)$$

gde je

$$2s = \alpha + \beta + \gamma$$

dok su  $a$ ,  $b$  i  $c$  periode elementarne čelije, a  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  odgovarajući uglovi.

Ispitivani uzorci se nisu rastvarali u etru i bro-moformu. Ove dve tečnosti se međusobno mešaju, a pokazalo se da njihove smeše imaju dovoljan dijapazon zapreminske mase i da su pogodne za odredjivanje zapreminske mase kristala metodom lebdeњa. Zapreminska masa dobijenog ekvivalentnog rastvora u kom su ispitivani kristali lebdeli odredjena je piknometrom.

Za odredjivanje broja molekula  $z$  po elementarnoj čeliji korišćena je relacija

$$z = \frac{\rho V}{M} N_A \quad (3)$$

gde je  $M$  molekulska masa jedinjenja,  $\rho$  eksperimentalno određena zapreminska masa,  $V$  zapremina elementarne čelije, a  $N_A$  Avogadrov broj. Pri tome je uvek vršeno zaokruživanje na najbliži ceo broj.

Realcija (3) može se lako transformisati tako da se iz nje izrazi zapreminska masa  $\rho$  kao nepoznata. Kad se u takav proračun uvrsti zaokružena vrednost za  $z$  kao poznata veličina, dobija se računska vrednost  $\rho_c$  - rentgenska gustina.

Kristalografski podaci koji su utvrđeni za pojedine uzorce dati su u narednim poglavljima gde su prezentovani rezultati ostalih eksperimentalnih istraživanja za svaki uzoek ponaosob.

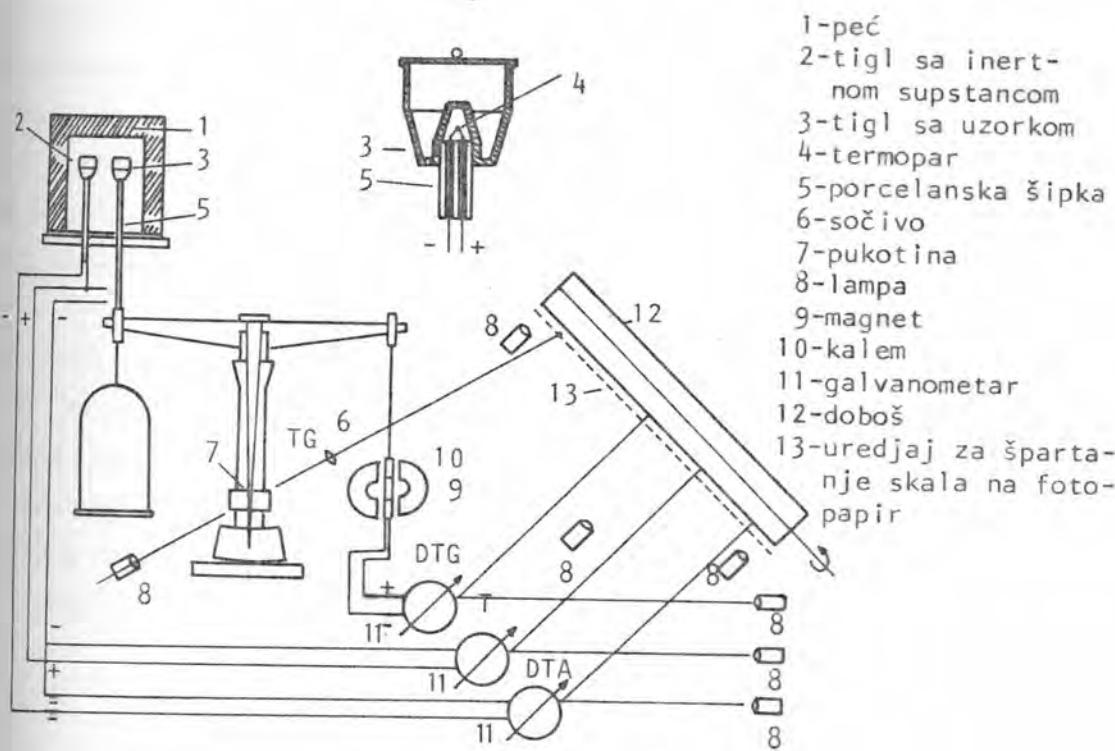
#### - Rešavanje strukture

Strukture su rešavane na osnovu rezultata merenja intenziteta difraktovanih X - zraka na uzorcima koji su imali monokristalne forme, u okviru rezultata koji su dobijeni za parametre elementarne čelije kao i za zakone gašenja, odnosno pretpostavljenu prostornu grupu.

6.2.

## Termogravimetrijska istraživanja

Principijelna šema derivatografa koji je korišćen za termička ispitivanja data je na slici 6.1.



sl. 6.1. - Šema derivatografa

Ovaj uređaj radi potpuno automatski te se krive koje karakterišu odredjene promene direktno registruju na fotopapiru koji je pričvršćen na cilindričnu kasetu. Pre snimanja vrši se automatsko eksponiranje skala koje odgovaraju određenoj osetljivosti i brzini postizanja temperature.

Za vreme snimanja cilindrična kaseta se ravnomerno obrće sinhrono sa podizanjem temperature što omogućuje eksponiranje svakog galvanometarskog snopa na određenom delu fotopapira.

Kod svih uzoraka zagrevanje je vršeno od sobne temperature do  $1000^{\circ}\text{C}$ , sa brzinom od  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Procesi su započinjani u atmosferi vazduha, a kao standard korišćen je  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Pri određivanju vrednosti promena entalpija kao standard korišćena je voda.

### 6.3. Snimanje elektronskih spektara

Za dobijanje elektronskih spektara ispitivanih uzoraka korišćena je metoda difuzne refleksione spektroskopije i apsorpciona spektroskopija rastvora. Za razliku od apsorpcione spektroskopije, difuzna refleksiona spektroskopija omogućuje dobijanje podataka od supstance koja je praktično u izvornom netretiranom stanju. Ovo je naročito značajno kod ispitivanja koordinacionih jednjenja kod kojih je pri rastvaranju uvek moguća pojava promene ne samo uglova i rastojanja u koordinacionom poliedru nego i izmena tipa okruženja.

Refleksioni spektri ne pružaju medjutim uvek pravu sliku o relativnom odnosu intenziteta pojedinih maksimuma i iz njih je praktično nemoguće dobiti vrednost ekstinkcionog koeficijenta  $\epsilon$ . Poznavanje reda veličine ekstinkcionog koeficijenta je od značaja za pravilnu identifikaciju spektralnih traka te su zbog toga snimljeni apsorpcioni spektri iz kojih su ovi koeficijenti izračunati.

#### 6.3.1. Snimanje difuznih refleksionih spektara

Difuzni refleksioni spektri snimljeni su uz pomoć monohronatora SPM-2 (Zeiss-Jena) sa kvarcnom optikom. Pri tome je korišćena čelija za difuznu refleksiju R 45/0. Snimanje je vršeno u intervalu od 10000 do 45000  $\text{cm}^{-1}$  sa korakom od 200  $\text{cm}^{-1}$ . U vidljivom području je kao svetlosni izvor korišćena sijalica sa volframovim vlaknom, a za ultraljubičasto područje od 27000  $\text{cm}^{-1}$  vodonična lampa. [118]

Za snimanje su uzorci pripremani tako što su mrvljeni u ahatnom avanu, a zatim su pojedini mešani sa MgO do koncentracije 5 - 20 %. Ovo mešanje je bilo potrebno kod onih uzoraka koji su imali izrazito tamnu boju kao V(HL)L i Fe(HL)L koji su bili sivo crni i Co(HL)L i Cr(HL)L koji su bili tamno mrki. Mešanjem sa belim telom se smanjila apsorpcija pa je tako bilo moguće primeniti rezultate teorije difuzne refleksione spektroskopije [62] koja striktno važi samo za slabe apsorbere.

Ovako pripremljen prah je zatim presovan u tabletu čija je površina bila glatka ali bez ogledalske refleksije.

Pri snimanju je kao standard korišćen MgO. MgO ima u širokom optičkom intervalu reflektancu blisku jedinici pa se može smatrati belim telom [62].

### 6.3.2. Obrada difuznih refleksionih spektara

Koeficijenti apsorpcije  $k$  i rasejanja  $s$  povezani su u slučaju difuzne refleksije sa reflektancom beskonačno debelog uzorka sledećom relacijom [65]

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty})$$

$F(R_{\infty})$  je takozvana Kubelka-Munkova funkcija. Ona se može izraziti i preko relativne reflektance  $r_{\infty}$  koja predstavlja odnos reflektance uzorka  $R_{\infty}$  uzorka i  $R_{\infty}$  standarda | $r_{\infty} = (R_{\infty}$  uzorka)/( $R_{\infty}$  stand)|. Kubelka-Munkova funkcija sa relativnom reflektancom važi samo ukoliko je standard praktično belo telo tj. ukoliko je  $R_{\infty}$  stand = 1. Tada je [125]

$$F(r_{\infty}) = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2r_{\infty}}$$

Utvrđeno je da se koeficijent rasejanja veoma sporo menja sa talasnom dužinom ukoliko je veličina delića supstance koja rasejava veća od talasne dužine [64]. Iz toga sledi da se  $F(R_{\infty})$  tj.  $F(r_{\infty})$  ponašaju kao  $k$ . To znači da se položaji maksimuma u apsorpcionim spektrima i položaji maksimuma u spektrima dobijenim difuznom refleksijom, a zatim obradjeni poštuju Kubelka-Munkove teorije poklapaju.

U praksi se pod beskonačno debelim uzorkom može podrazumevati već uzorak čija debljina iznosi 3 - 5 mm, što je kod snimanja svih naših spektara bilo ostvareno [63].

Relativne reflektance dobijene iz difuznih refleksionih spektara za sve uzorke obradjene su po Kubelka-Munkovoj funkciji te su iz vrednosti  $F(r_{\infty})$  indicirani apsorpcioni maksimumi.

### 6.3.3 Snimanje apsorpcionih spektara

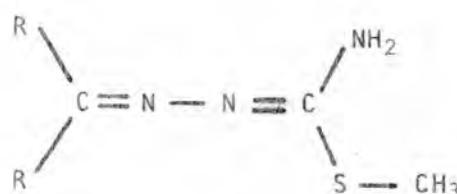
Snimanje apsorpcionog spektra  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]$  vršeno je na UNICAM SP-800 spektrofotometru, a svi ostali apsorpcioni spektri snimljeni su pomoću monohromatora SPM-2 i čelije priлагodjene za tu svrhu [123].

Pošto su spektralni maksimumi u jednom te istom spektru bili posledica različitih tipova elektronskih prelaza, izvršena su merenja sa različitim koncentracijama i različitim debljinama kvarcnih kiveta kako bi se mogao naći što veći broj traka i utvrditi ekstinkcioni koeficijenti koji su se ponekad razlikovali za nekoliko redova veličine.

Snimani su apsorpcioni spektri alkoholnih rastvora. Interval snimanja je bio kao i za refleksione spektre od  $10000 \text{ cm}^{-1}$  do  $45000 \text{ cm}^{-1}$ .

## 7. ISPITIVANJE SLOBODNIH LIGANDA

S-metil tiosemikarbazoni se mogu predstaviti formulom:



Kod njih je na račun prelaska dvostrukе veze C = S, koja se inače javlja kod tiosemikarabazona [36,87], u jednostruku, za atom sumpora vezana metil (CH<sub>3</sub>) grupa.

Jedinjenja čiji su rezultati ispitivanja prikazani u ovom radu imala su kao ligand jednostruko ili dvostruko ionizova (deprotonizovan) S-metiltiosemikarazon salicilaldehyda sa izuzetkom kompleksa NH<sub>4</sub>VO<sub>2</sub>L' gde je ligand L' bio dvostruko ionizovani 2,4 dinidroksi benzaldehyd S-metiltiosemikarazon.

Sa S-metiltiosemikarazonom salicilaldehyda sintetizovan je velik broj kompleksa sa različitim metalnim jonomima [69 - 71], od kojih su za neke već izvršena strukturalna, spektalna, termogravimetrijska i druga ispitivanja [14,15,23,24,96-102]. Zbog toga je opravdan interes da se ovakva istraživanja izvrše i kod slobodnog liganda kako bi se upotpunili postojeći rezultati ispitivanja kompleksa i olakšale dalje analize.

### 7.1. SALICILALDEHID S-METIL-IZOTIOSEMIKARAZON (H<sub>2</sub>L)

#### 7.1.1 Sinteza i opšte osobine

Ligand salicil aldehyd S-metil-izotiosemikarazon ima bruto formula C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OS.

Sintetitovan je iz smeše toplih rastvora S-metiltiosemikarbazida hidrogen jodida u vodi i salicil aldehyda u etanolu. Topli rastvor Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>•10H<sub>2</sub>O u vodi dodavan je radi neutralizacije [69].

Dobijeni kristali imaju igličstu formu i svetlo žute su boje. Rastvaraju se u toplom metanolu, nešto manje u etanolu, a ne rasvaraju se u vodi i etru.

7.1.2. Strukturna istraživanja salicilaldehida S-metiltiosemikarbazona

Parametre elementarne čelije za  $H_2L$  odredili smo na osnovu oscilatornih i Weissenbrgovih snimaka, a dobijene vrijednosti potvrđjene su rezultatima merenja na difraktometru.  $H_2L$  kristališe u monoklinskom sistemu. Na osnovu sistematskog gašenja refleksa utvrdili smo da je prostorna grupa kojoj pripadaju  $P_{21}/n$ .

U tabeli 11 su dati kristalografski podaci za  $H_2L$ .

hemijska bruto formula	$C_9H_{11}N_3S$
relativna molekulска masa	209.1
kristalografski sistem	monoklinski
parametri elementarne čelije	$a = 5.169(4)\text{\AA}$ $b = 16.853(10)\text{\AA}$ $c = 11.367(5)\text{\AA}$ $\beta = 92.48(1)$
zapremina elementarne čelije	$V = 989.3(18) \text{ \AA}^3$
izmerena gustina	-
izračunata gustina	$D_C = 1.405 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
ukupan broj elektrona u elementarnoj čeliji	$F_{000} = 440$
broj molekula u elementarnoj čeliji	$z = 4$
zakoni gašenja	$hkl: \text{ nema}$ $0k0: k = 2n$ $h0l: h + l = 2n$
prostorna grupa	$P_{21}/n$

Tabela 11 - Kristalografsi podaci za  $H_2L$

Intenziteti refleksa prikupljeni su pomoću četvorokružnog automatskog difraktometra (Syntex P1) sa grafitnim monohromatorom. Tom prilikom korišćeno je MoK<sub>α</sub> ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) zračenje. Od 2395 nezavisnih refleksa pri proračunima je korišćeno 1719 sa  $F_o > 3\sigma(F_o)$ .

Intenziteti nisu korigovani na apsorpciju.

### 7.1.3. Lokalizacija sumpora

Atom sumpora ima 16 elektrona, pa se moglo smatrati da je on u struktturnom smislu "teži" od ostalih atoma u

	$x \ y \ z$	$\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z}$	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} + x$
$x$		-2x	$\frac{1}{2} - 2x$	$\frac{1}{2}$
$y$		-2y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - 2y$
$z$		-2z	$\frac{1}{2} - 2z$	$\frac{1}{2}$
$\bar{x}$	2x		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + 2x$
$\bar{y}$	2y		$\frac{1}{2} + 2y$	$\frac{1}{2}$
$\bar{z}$	2z		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + 2z$
$\frac{1}{2} - x$	$-\frac{1}{2} + 2x$	$-\frac{1}{2}$		$2x$
$\frac{1}{2} + y$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} - 2y$		$-2y$
$\frac{1}{2} - z$	$-\frac{1}{2} + 2z$	$-\frac{1}{2}$		$2z$
$\frac{1}{2} + x$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} - 2x$	$-2x$	
$\frac{1}{2} - y$	$-\frac{1}{2} + 2y$	$-\frac{1}{2}$	$2y$	
$\frac{1}{2} + z$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} - 2z$	$-2z$	

Tabela 12. - Komponente medjuatomskih vektora koje slede iz simetrijski ekvivalentnih položaja P2<sub>1/n</sub>.

molekulu kod kojih je ovaj broj bar oko dva puta manji. Zato se pokušalo rešavanje strukture metodom teškog atoma te je proračunata raspodela Patterson-ove funkcije.

Za prostornu grupu  $P2_1/n$  šema mogućih medjuatomskih vektora data je u tabeli 12 [52].

U saglasnosti sa njom iz Patterson-ove raspodele su nadjene koordinate atoma sumpora. Sa utvrđenim sumporom R faktor je iznosio  $R_{1338} = 0.550$  za 1338 refleksa sa koliko je i izvršen proračun medjuatomske funkcije.

#### 7.1.4. Lociranje lakših atoma

Sukcesivnim proračunima elektronske gustine nađene su koordinate preostalih trinaest atoma kiseonika, azota i ugljenika.

Opadanje R faktora kad su u proračun ubačeni i ovi atomi značilo je da je verovatno tačan ovakav model.

#### 7.1.5. Nalaženje atoma vodonika i utačnjavanje strukture

Nakon što su utvrđeni položaji svih atoma izvršeno je njihovo utačnjavanja pri čemu je uzeta izotropna raspodela temperaturnih parametara.

Vrednost R faktora posle pet ciklusa izotropnog utačnjavanja opala je na 0.105. Tri ciklusa izotropnog utačnjavanja 14 vodoničnih atoma svela su faktor na 0.076.

U tom stadijumu proračunata je diferentna Fourierova raspodela na osnovu koje su odredjene koordinate atoma vodonika.

Zatim je izvršeno anizotropno utačnjavanje S, O, i C atoma dok su vodonici utačnjavani izotropno. Konačna vrednost R faktora za sve reflekse sa kojima je vršen proračun iznosi [1]

$$R_{1719} = 0.046$$

Atomski faktori raspršenja uzeti su iz internacionalnih tablica [53].

Atom	$x$	$y$	$z$	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(1,2)$	$U(1,3)$	$U(2,3)$
S	0.3769(2)	0.0227(1)	0.1618(1)	0.0526(5)	0.0550(5)	0.0483(4)	-0.0086(5)	-0.0038(4)	-0.0037(5)
C1	0.4155(7)	0.0212(2)	0.3153(3)	0.038(2)	0.036(2)	0.047(2)	0.004(2)	-0.005(1)	-0.006(2)
N2	0.2663(6)	-0.0229(2)	0.3786(2)	0.045(2)	0.047(1)	0.047(1)	-0.006(2)	-0.009(1)	-0.006(1)
N3	0.0966(6)	-0.0695(2)	0.3094(2)	0.040(1)	0.038(1)	0.046(1)	-0.003(1)	-0.006(1)	-0.004(1)
C3	-0.0631(7)	-0.1108(2)	0.3674(3)	0.043(2)	0.042(2)	0.039(2)	0.001(2)	-0.003(2)	-0.004(1)
C4	-0.2435(7)	-0.1663(2)	0.3103(3)	0.035(2)	0.035(1)	0.042(2)	0.004(1)	-0.003(1)	-0.001(1)
C5	-0.4105(7)	-0.2102(2)	0.3786(3)	0.045(2)	0.047(2)	0.040(2)	0.003(2)	0.002(2)	-0.001(2)
C6	-0.5814(8)	-0.2644(2)	0.3296(3)	0.044(2)	0.046(2)	0.055(2)	-0.006(2)	0.004(2)	0.003(2)
C7	-0.5883(8)	-0.2756(2)	0.2096(3)	0.052(2)	0.046(2)	0.058(2)	-0.011(2)	-0.008(2)	-0.001(2)
C8	-0.4260(8)	-0.2338(2)	0.1394(3)	0.062(2)	0.056(2)	0.039(2)	-0.014(2)	-0.009(2)	-0.003(2)
C9	-0.2535(7)	-0.1793(2)	0.1882(3)	0.045(2)	0.044(2)	0.038(2)	-0.004(2)	-0.001(2)	0.002(2)
O	-0.0997(6)	-0.1393(2)	0.1147(2)	0.070(2)	0.075(2)	0.043(1)	-0.030(2)	0.002(1)	-0.002(1)
N1	0.5949(6)	0.0675(2)	0.3701(3)	0.051(2)	0.052(2)	0.052(2)	-0.010(2)	-0.012(1)	-0.002(1)
C2	0.6180(9)	0.0890(3)	0.1192(4)	0.052(2)	0.070(3)	0.066(2)	-0.007(2)	0.001(2)	0.007(2)

Tabela 13 - Koordinate i anizotropni temperaturni parametri nevodoničnih atoma kod  $H_2L$

	x	y	z	
H2A	610(8)	149(2)	163(3)	4.8(9)
H2B	786(7)	72(2)	139(3)	3.8(8)
H2C	602(9)	99(3)	45(4)	6.9(12)
H3	-70(7)	-109(2)	456(3)	3.9(8)
H5	-413(7)	-202(2)	462(3)	4.5(9)
H6	-689(7)	-294(2)	380(3)	4.0(8)
H7	-702(7)	-312(2)	181(3)	4.6(9)
H8	-422(7)	-242(2)	58(3)	4.5(9)
H0	-12(7)	-117(2)	148(3)	3.3(8)
H1A	616(7)	64(2)	434(3)	4.5(9)
H1B	713(9)	104(3)	324(4)	7.6(12)

Tabela 14. - Koordinate i izotropni temperaturni faktori atoma vodonika

#### 7.1.6. Opis i diskusija strukture

U tabeli 13 su date koordinate i anizotropni temperaturski parametri za 14 nevodoničnih atoma. Koordinate atoma vodonika i njivovi izotropni temperaturni faktori predstavljeni su u tabeli 14.

Na slici 7.1. je dat izgled molekula  $H_2L$ .

Rastojanja i uglovi izmedju njegovih pojedinih atoma kao i torzionni uglovi dati su u tabeli 15\*.

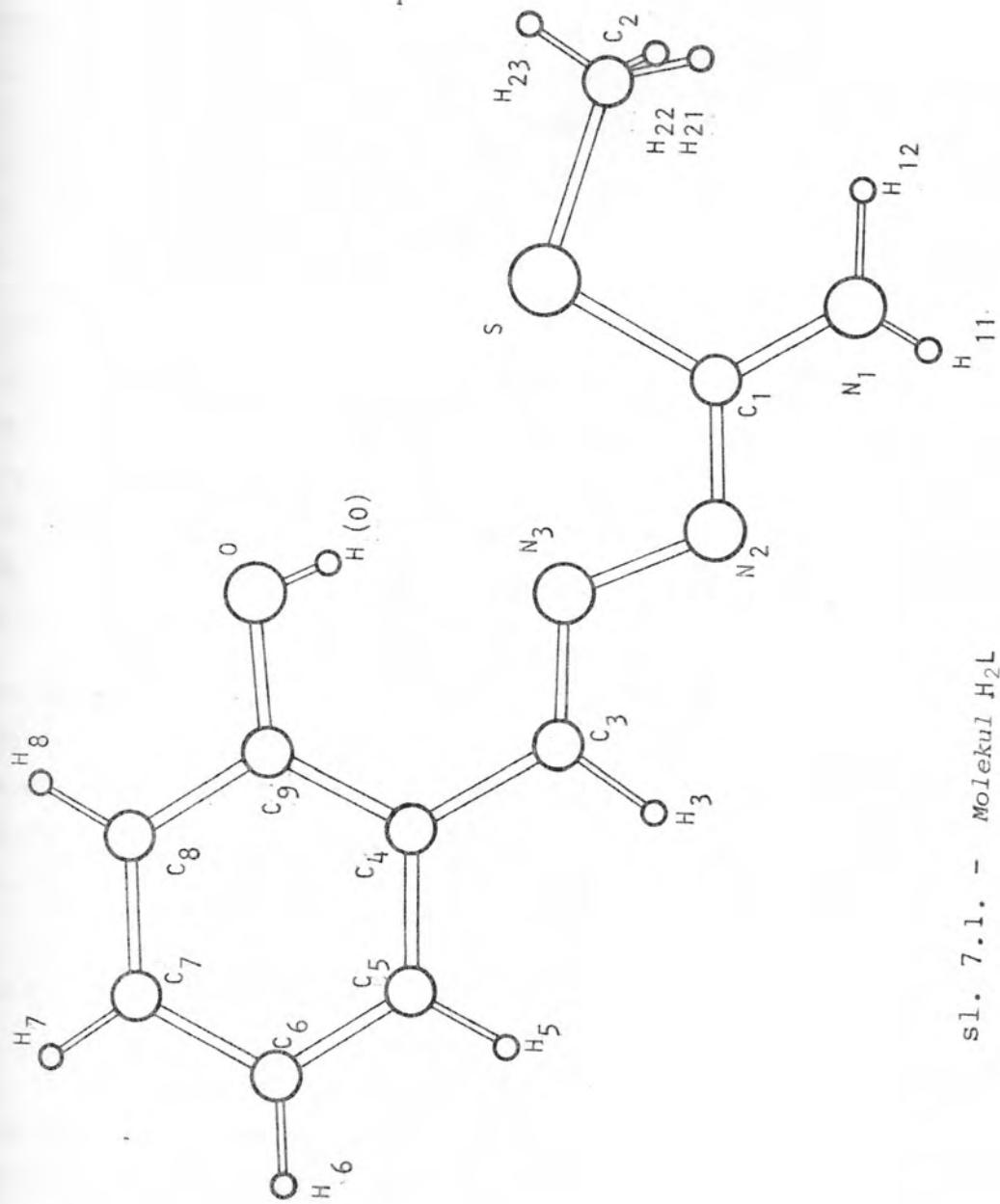
Ravan benzolovog prstena je planarna. Njena jednačina je

$$-0.6872x + 0.7174y - 0.1145z = -1.4466$$

odstupanje pojedinih atoma koji je formiraju su vrlo mala i iznose maksimalno  $0.003 \text{ \AA}$  ( $C_9$ ).

Ceo molekul  $H_2L$  je medjutim samo približno planaran. Iz tabele 15 se vidi da postoji mnoštvo torzionih uglova duž veza  $C_1 - N_2$ ,  $N_2 - N_3$ ,  $N_3 - C_3$ ,  $C_3 - C_4$  i  $C_4 - C_5$  koji imaju isti negativan predznak i vrednost  $\sim 180^\circ$ . Usled toga je molekul  $H_2L$  sasvim malo zaokrenut oko ose koja polovi  $N_1 - C_1$  i

\* Rastojanja kod struktura data su u  $\text{\AA}$  jer je tako u literaturi još uvek uobičajeno



s1. 7.1. - Molekul H<sub>2</sub>L

$C_5 - C_6$  veze.

Izmedju udvojenih dvostrukih veza duž celog izotiosemikarabazonskog dela postoji  $p_{\pi} - p_{\pi}$  interakcija koja uslovljava ovakav izgled molekula.

Rastojanja ( $\text{\AA}$ )

$S - C_1$	1.748(3)	$N_3 - C_3$	1.284(5)	$C_6 - C_7$	1.377(5)
$S - C_2$	1.795(5)	$C_3 - C_4$	1.454(5)	$C_7 - C_8$	1.376(5)
$C_1 - N_1$	1.344(5)	$C_4 - C_5$	1.398(5)	$C_8 - C_9$	1.380(5)
$C_1 - N_2$	1.309(4)	$C_4 - C_9$	1.404(5)	$C_9 - O$	1.357(4)
$N_2 - N_3$	1.395(4)	$C_5 - C_6$	1.372(5)		

Uglovi ( $^{\circ}$ )

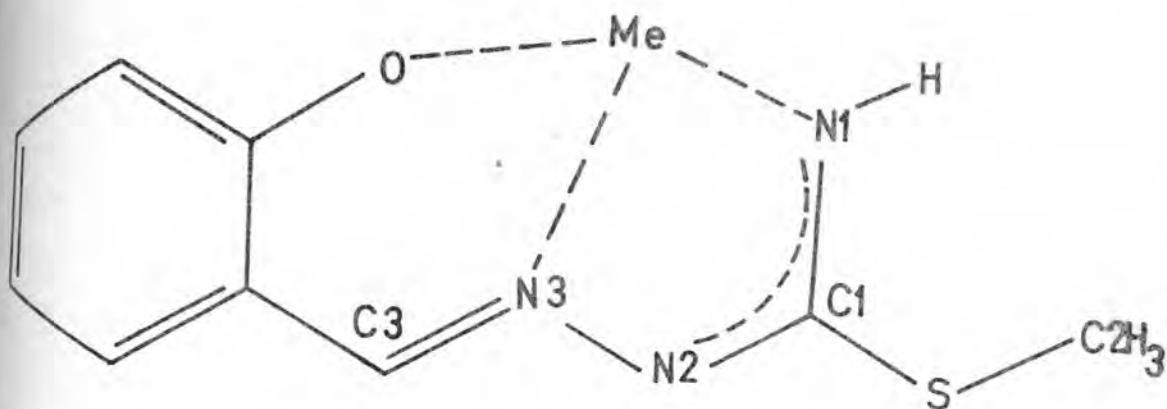
$C_1 - S - C_2$	103.0(3)	$N_3 - C_3 - C_4$	122.3(5)	$C_6 - C_7 - C_8$	120.9(6)
$S - C_1 - N_1$	120.1(5)	$C_3 - C_4 - C_5$	119.5(5)	$C_7 - C_8 - C_9$	120.5(6)
$S - C_1 - N_2$	120.8(5)	$C_3 - C_4 - C_9$	122.5(5)	$C_4 - C_9 - C_8$	119.8(6)
$N_1 - C_1 - N_2$	119.1(5)	$C_5 - C_4 - C_9$	118.0(5)	$C_4 - C_9 - O$	122.2(5)
$C_1 - N_2 - N_3$	112.4(5)	$C_4 - C_5 - C_6$	122.0(6)	$C_8 - C_9 - O$	118.0(5)
$N_2 - N_3 - C_3$	114.7(5)	$C_5 - C_6 - C_7$	118.8(6)		

Torzioni uglovi ( $^{\circ}$ )

$N_1 - C_1 - N_2 - N_2$	-117.9(7)	$C_3 - C_4 - C_5 - C_6$	-178.8(7)
$C_1 - N_2 - N_3 - C_3$	-176.6(6)	$C_2 - S - C_1 - N_2$	-178.7(4)
$N_2 - N_3 - C_3 - C_4$	-176.3(7)	$O - C_9 - C_4 - C_3$	-1.8(6)
$N_3 - C_3 - C_4 - C_5$	-179.3(6)	$C_9 - C_4 - C_3 - N_3$	0.8(6)

Tabela 15. - Rastojanja, uglovi i torzioni uglovi u strukturi  $H_2L$

Izmedju jednjenja  $H_2L$  i njegove deprotonizirane helatne forme postoji razlika u konformaciji. Ona se ogleda u različitoj veličini rotacije ( $\sim 180^{\circ}$ ) oko  $C_1 - N_2$  i  $C_1 - S$  veza. Ako se veza  $C_1 - N_2$  može smatrati dvostrukom onda su  $H_2L$  i njegove deprotonizirane forme povezane kao geometrijski izomeri. U slobodnom ligandu  $H_2L$  atomi  $N_3$  i  $S$  su zaklonjeni u odnosu na  $C_1 - N_2$  vezu dok su kod helatnih liganda (izomer E), kakvi se nalaze u koordinacionim jednjenjima sa metalom, ovi atomi u antipoložajima (sl. 7. 2.).



sl. 7.2. - Konformacija deprotooniziranog molekula liganda u helatnoj formi (izomer E)

Ova karakteristika je od suštinskog značaja za tridentatne ligande jer omogućuje optimalnu geometriju za heDACIJU (sl. 7.2.). Ipak kod slobodnog liganda  $H_2L$  postojanje izomera E bi bilo nepovoljno zbog prisustva intramolekularne vodonične veze  $OH \dots N_3$  koja ima sledeće karakteristike

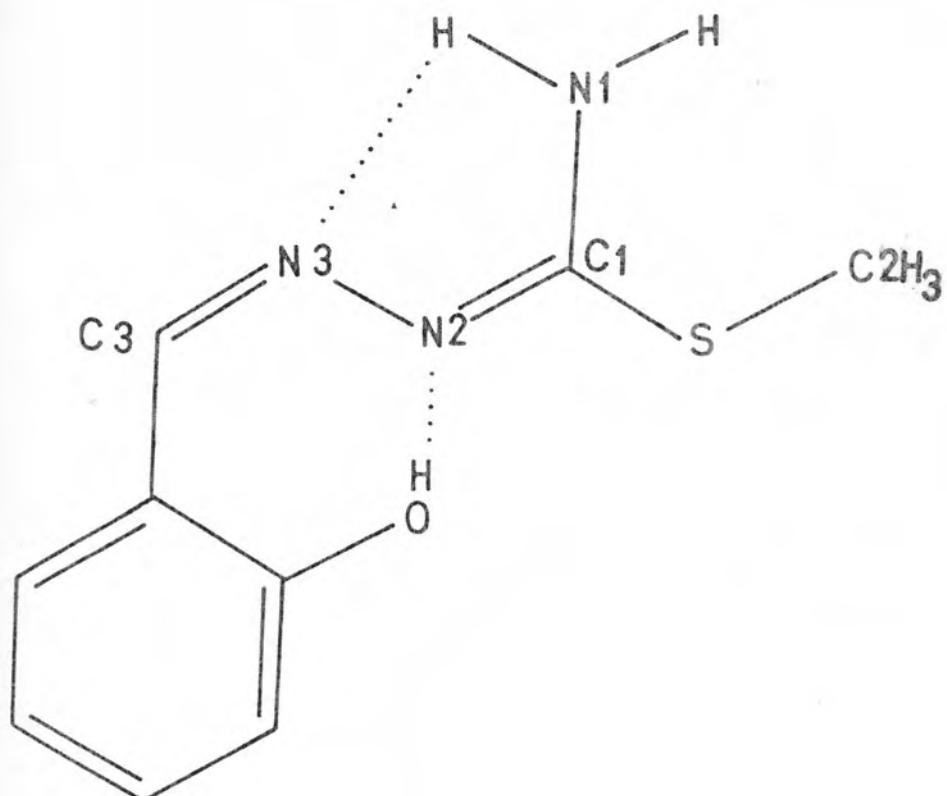
$$OH \dots N_3 = 2.67(1) \text{ \AA} \quad H \dots N = 2.06(3) \text{ \AA} \quad OH \dots N_3 = 148^\circ$$

Ona bi izostala samo ako bi postojala rotacija za  $180^\circ$  oko jake  $N_3 - C_3$  dvostrukе veze koja bi obrnula OH grupu prema drugom koordinovanom atomu azota ( $N_2$ ) (sl. 7.3.).

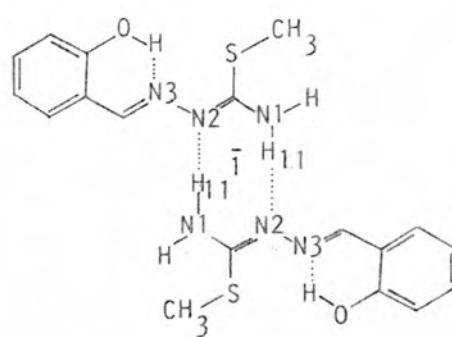
Na taj način bi se formirala druga konformacija (kao kod izomera E) koja bi bila stabilizovana  $OH \dots N_2$  intramolekulskom vodoničnom vezom. Kod ovog izomera bi automatski bio uključen kontakt  $N_1$  i  $N_3$  atoma preko vodonične veze  $N_1H \dots N_3$ . Kod  $H_2L$  to međutim nije bio slučaj.

Postojanje  $OH \dots N_3$  vodonične veze pomera  $S - C_2$  vezu u metilnoj grupi tako da se dobija raspored kao kad su  $S - C_2$  i  $C_1 - N_1$  zaklonjeni što sprečava vodonik  $H_{12}$  da stvara vodonične veze.

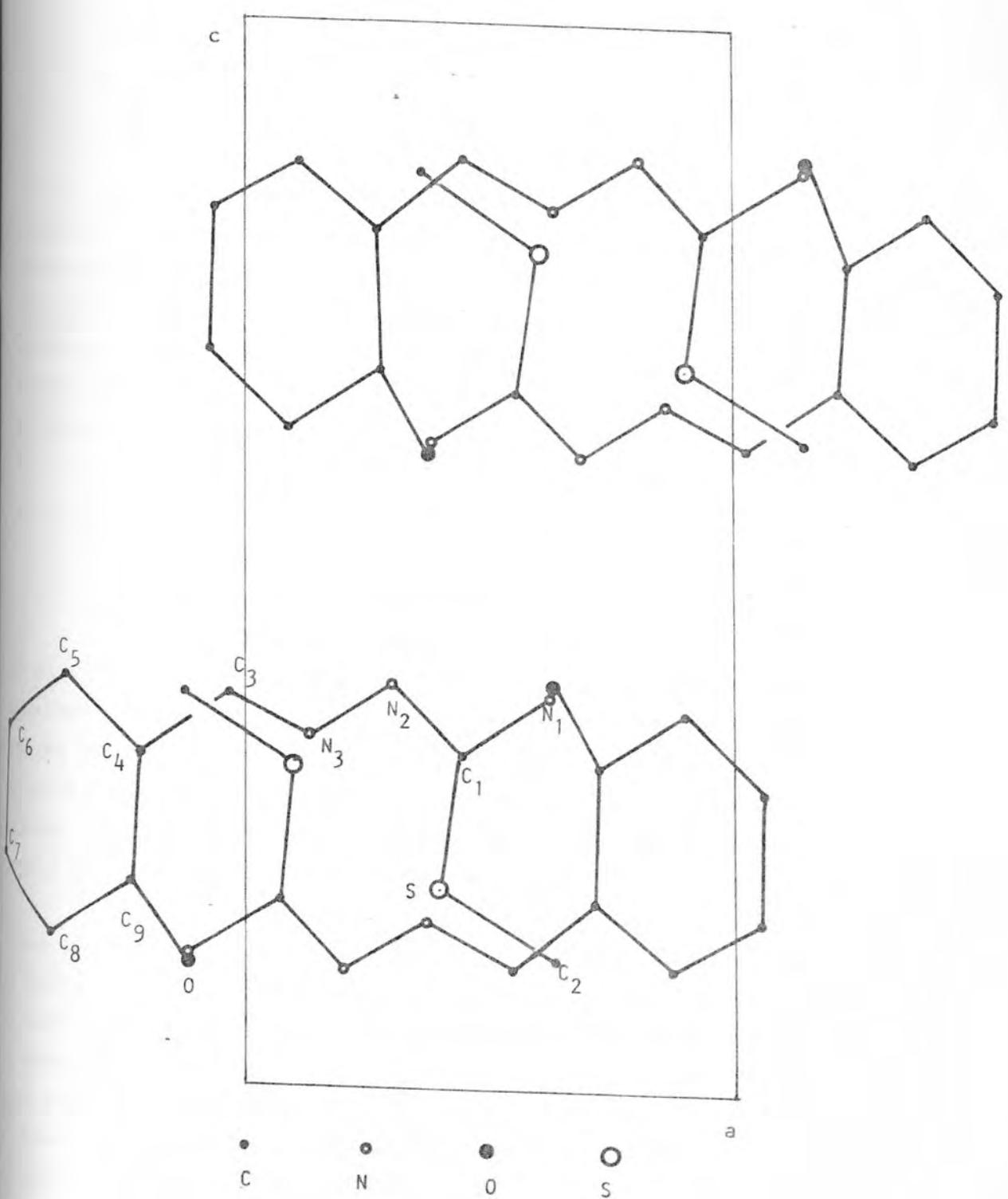
Na taj način aminska grupa  $N_1(H_2)$  u  $H_2L$  može da ima samo intermolekularnu vodoničnu vezu preko  $H_{11}$  sa jednim preostalim akceptorskim atomom  $N_2$  iz simetrijski povezanog molekula (sl. 7.4.).



sl. 7.3. - Neverovatna konformacija liganda koja dozvaljava intramolekulsku  $\text{N}_1\text{H} \dots \text{N}_3$  vodoničnu vezu



sl. 7.4. - Vodonične veze kod  $\text{H}_2\text{L}$



sl. 7.5. - Projekcija strukture  $H_2L$

Parametri vodoničnih veza dimernih asocijata koji se formiraju u rešetci  $H_2L$  su sledeći

vodonična veza	rastojanje	ugao
$N_1 \dots H_1 \dots N_2 (\bar{x} \bar{y} \bar{z})$	$N \dots N = 3.01(1) \text{ \AA}$	$NH \dots N$
	$H \dots N = 2.30(3) \text{ \AA}$	$165(2)^\circ$

Iz svega ovoga se može zaključiti da su unutrašnje rotacije koje se javljaju kod slobodnog liganda  $H_2L$  i njegovih ionizovanih formi koje ulaze u komplekse s metalima odredjene dvojakim uslovima. One su determinisane ili optimalnim uslovima formiranja intra ili intermolekularnih vodoničnih veza što je slučaj kod  $H_2L$  ili najpovoljnijom konformacijom za helaciju kao kod metalnih kompleksa

#### 7.1.7. Elektronski spektri $H_2L$

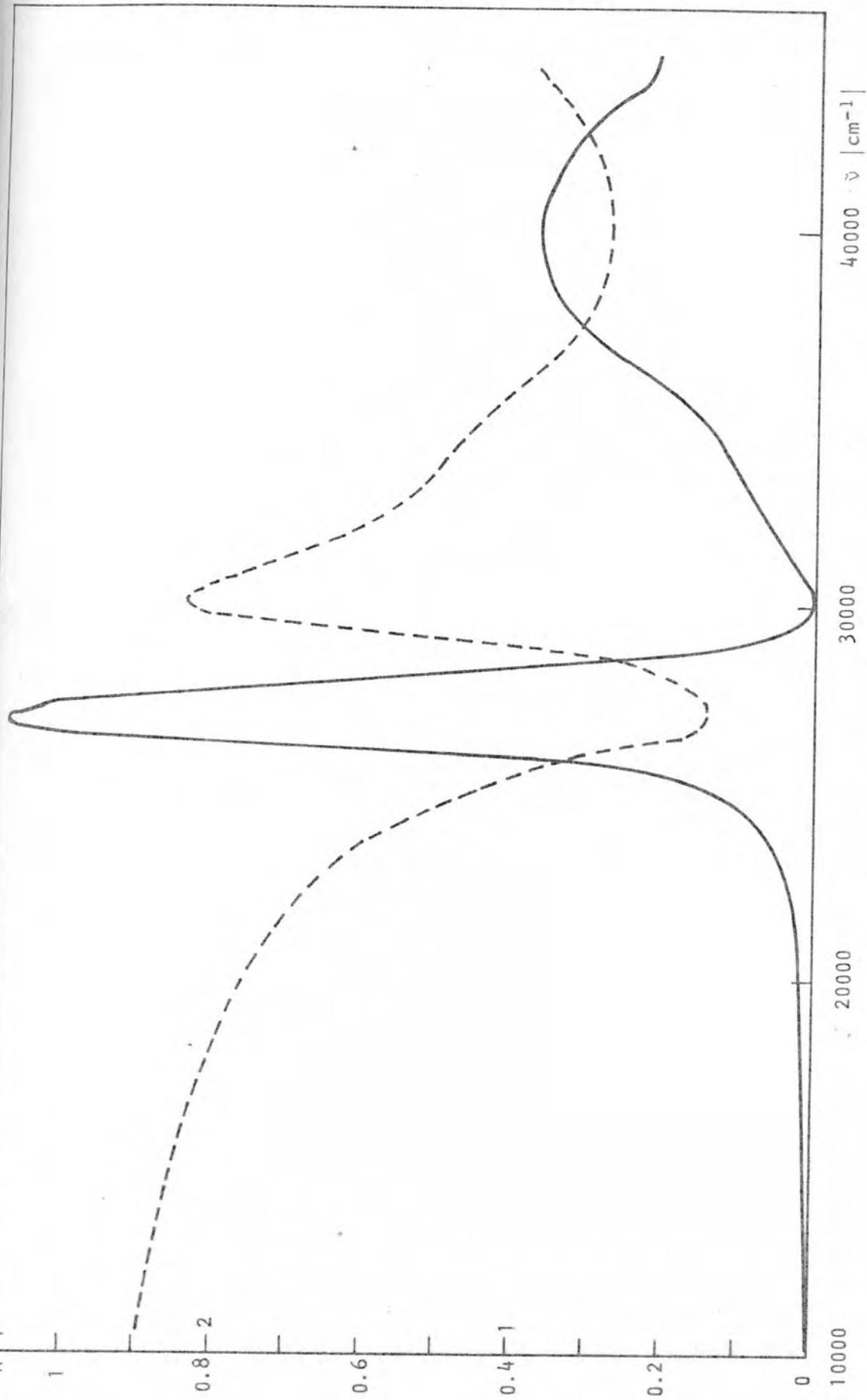
##### - Karakteristike refleksionih i apsorpcionih spektara

Refleksioni spektri liganda  $H_2L$  snimljeni su po metodici opisanoj u poglavlju 6.3.1. i obradjeni u skladu sa Kubelka-Munkovom teorijom. Snimanje je vršeno na nerazblaženom uzorku s obzirom da je on bio veoma svetle boje. Na sl. 7.6. je prikazan difuzni refleksioni spektar  $H_2L$ . Na ordinatama se nalaze relativna reflektanca  $r_\infty$ , odnosno Kubelka-Munkova funkcija  $F(r_\infty)$ , dok su na apscisnoj osi nanete vrednosti  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

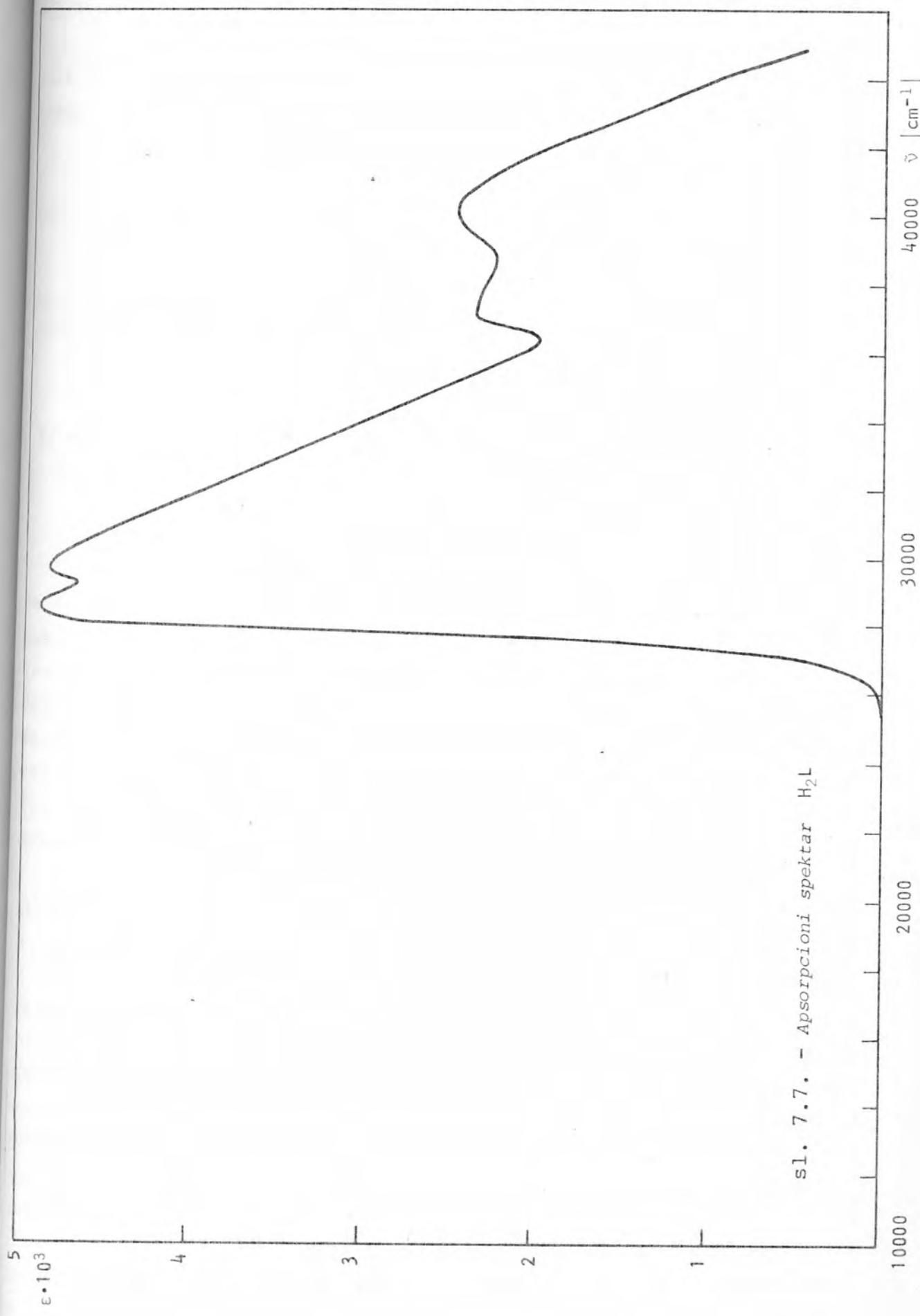
U refleksionom spektru  $H_2L$  pojavile su se dve jasno izdvojene spektralne trake jedna na  $27700 \text{ cm}^{-1}$ , a druga na  $40000 \text{ cm}^{-1}$ . Kod one na  $27700 \text{ cm}^{-1}$  zapaža se izvesno sedlasto zadebljanje pri vrhu što upućuje na zaključak da se ova traka sastoji od dve koje se jako preklapaju tako da se ne mogu praktično razdvojiti. Traka na  $40000 \text{ cm}^{-1}$  u refleksionom spektru ima nešto manji intenzitet i za razliku od prethodne odlikuje se veoma velikom širinom.

Apsorpcioni spektar sniman je u alkoholnom rastvoru na način opisan u poglavlju 6.3.3. On je prikazan na sl. 7.7. Kao i kod refleksionog spektra i ovde su se pojavile dve spektralne trake no svaka od njih je sasvim jasno razdeljena na po dva spektralna maksimuma. Oni su locirani na:

\* |66,130|



s1. 7.6. - Refleksioni spektar  $\text{H}_2\text{L}$



$28500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $29600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $37200 \text{ cm}^{-1}$  i  $40000 \text{ cm}^{-1}$ .

U tabeli 16 je dat pregled maksimuma iz refleksionih i apsorpcionih spektara  $\text{H}_2\text{L}$  sa vrednostima ekstinkcionih koeficijenata\* nadjenih iz spektra rastvora.

$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$

Refleksioni spektar

$\text{H}_2\text{L}$	$27700-28400$	$40000$
----------------------	---------------	---------

Apsorpcioni spektar

alkoholnog rastvora  $28500(4.9 \cdot 10^3)-29600(4.8 \cdot 10^3)$   $37200(2.3 \cdot 10^3)-40000(2.4 \cdot 10^3)$

$\text{H}_2\text{L}$

Tabela 16. - Elektronski spektri  $\text{H}_2\text{L}$  (ekstincioni koeficijenti su dati u zagradi)

- Diskusija spektara

Na osnovu sl.7.6. i sl.7.7. kao i tabele 16 se može zaključiti da i refleksioni spektar i apsorpcioni spektar alkoholnog rastvora  $\text{H}_2\text{L}$  sadrže iste spektralne maksimume. Izvesne razlike u razdvajajući i pomeranju traka posledica su različitog dejstva okoline na molekul  $\text{H}_2\text{L}$  kad je on vezan u kristalnoj rešetci i kad se nalazi u rastvoru. S obzirom da će se za utvrđivanje elektronskih prelaza u kompleksima analizirati njihovi refleksioni spektri, kao položaj intra ligandnih maksimuma će se uzimati onaj iz refleksionog spektra  $\text{H}_2\text{L}$ .

U poglavlju 3.5 je već bilo navedeno da se spektari molekula mogu dovesti u vezu sa  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  i  $n \rightarrow \pi^*$  prelazima.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  prelazi se javljaju u dalekom UV delu spektra i karakteristični su za zasićene ugljovodonike [47].

$\pi \rightarrow \pi^*$  prelazi po pravilu imaju nižu energiju. Ukoliko se dešavaju izmedju lokalizovanih  $\pi$  orbitala [109] odgovarajuće spektralne trake se javljaju u bližoj UV oblasti. Kod molekula koji imaju delokalizovane  $\pi$  veze moguća je pojava  $\pi \rightarrow \pi^*$  spektralnih traka i na nižim energijama tj. u vidljivom delu spektra.

U odeljku 7.16 gde je diskutovana struktura  $\text{H}_2\text{L}$  navedeno je da kod ovog molekula postoji  $p_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$  interakcija

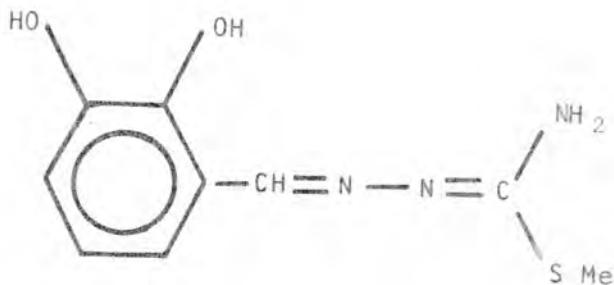
\* Ekstinkcionni koeficijenti su u svim tabelama dati u jedinicama  $\text{dm}^3 \text{mol} \text{ cm}^{-1}$

duž celog izotiosemikarbazidskog dela. Delokalizacija  $\pi$  veze koju ona uslovjava može se dovesti u vezu sa pojavom spektralnog maksimuma na  $27700 - 28400 \text{ cm}^{-1}$ . Vrednost ekstinkcionog koeficijenta nalazi se u okviru intervala u kom se javlja  $\epsilon$  za  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelaze [47].

Traka na  $40000 \text{ cm}^{-1}$  po svom položaju kao i po vrednosti ekstincionog koeficijenta takođe se može interpretirati kao  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelaz.

## 7.2. S-METILTIOSEMIKARBAZON 2,4-DIHIDROKSIBENZALDEHID

Dvostruko negativno jonizovana forma ovog jedinjenja javljala se kao ligand kod kompleksa amonium (2,4 dihidroksibenz aldehid S-metiltiosemikarbazon) dioksovanadijuma (V), pa su zbog toga i na njemu izvršena izvesna istraživanja. 2,4-dihidroksibenzaldehid S-metiltiosemikarbazon ( $H_2L'$ ) ima sledeću strukturu formulu:



Dobijeni krsistali imali su žutu boju no medju njima nije bilo odgovarajućih monokristalnih formi te nije bilo moguće odrediti parametre elementarne čelije i izvršiti strukturna ispitivanja. Snimljeni su refleksioni i apsorpcioni spekttri i izvršena termička analiza što je trebalo da upotpuni i olakša interpretaciju rezultata optičkih i termičkih istraživa-nja pomenutog kompleksa petovalentnog vanadijuma sa ovim ligan-dom.

### 7.2.1. Elektronski spektri $H_2L'$

#### - Karakteristike refleksionih i apsorpcionih spektara

Refleksioni spektri 2,4-dihidroksibenzaldehida s-metiltiosemikarbazona snimljeni su na sprašenom uzorku koji nije pomešan sa belim telom, po uobičajenoj metodici. Dobijen refleksioni spektar, odnosno zavisnost relativne reflektance i Kubelka-Munkove funkcije od  $\tilde{\nu}$  za  $H_2L'$  prikazane su na slici 7.8. U ovom spektru javljaju se dva maksimuma u istom području kao i kod spektra  $H_2L'$  i imaju sličan oblik i relativan intenzitet. To su maksimumi na  $27300\text{ cm}^{-1}$  i  $42000\text{ cm}^{-1}$ . Osim njih prisutne su još dve spektralne trake nešto manjeg intenziteta čiji su maksimumi na  $22800\text{ cm}^{-1}$  i  $33400\text{ cm}^{-1}$ .

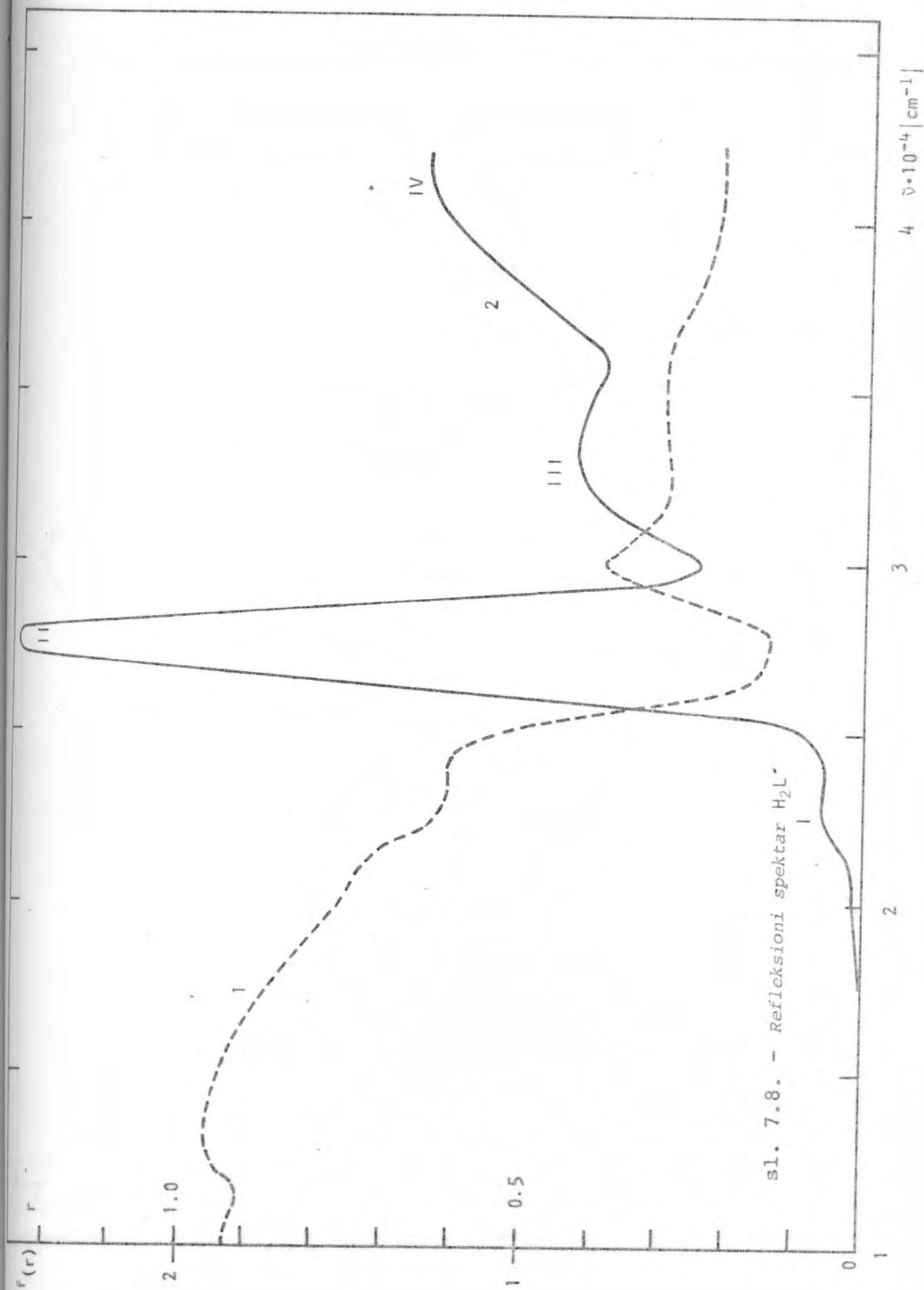
Apsorpcioni spektar alkoholnog rastvora  $H_2L'$  snimljen je takođe u intervalu od  $10000$  do  $45000\text{ cm}^{-1}$ , a prikazan je na slici 7.9. Kod njega izostaje slab maksimum koji je u refleksionom spektru na  $22800\text{ cm}^{-1}$ , a preostale tri trake koje su nadjene u refleksionom spektru i ovde su prisutne samo su nešto pomerene. Njihovi položaji kao i vrednost ekstinkcionih koeficijenata date su u tabeli 17.

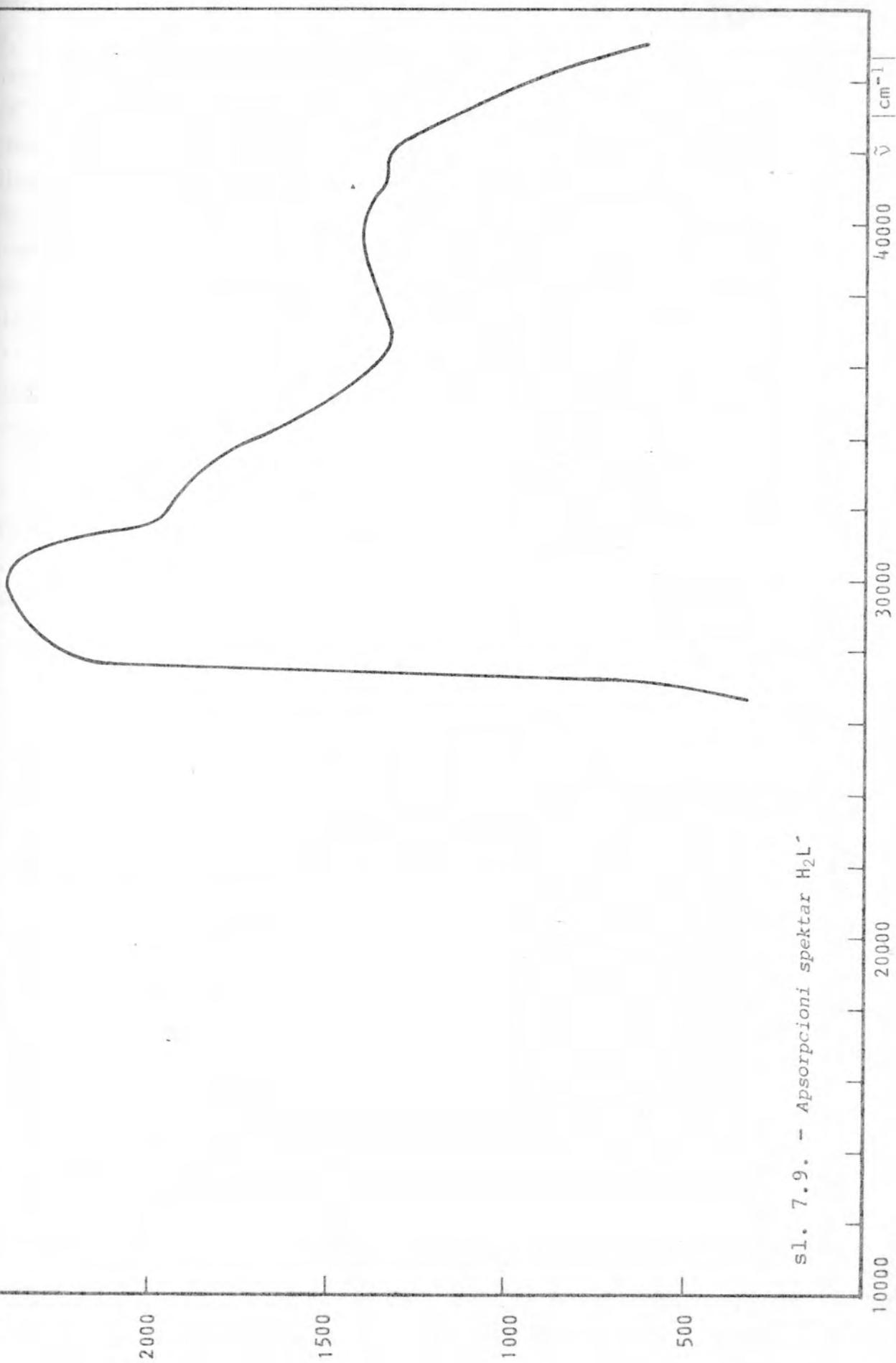
	$\tilde{\nu}\text{ cm}^{-1}$			
Refleksioni spektar $H_2L'$	22800	27300	33400	42000
Apsorpcioni spektar alkoholnog rastvora $H_2L'$	-	$29500(2,4 \cdot 10^3)$	$33000(1,8 \cdot 10^3)$	$40000(1,4 \cdot 10^3)$

Tabela 17. - Elektronski spektri  $H_2L'$  (ekstinkcioni koeficijenti dati su u zagradi)

#### - Diskusija spektara

Molekul  $H_2L'$  je veoma sličan molekulu  $H_2L$  - jedina razlika je što je za benzolov prsten ovde vezana još jedna





OH grupa. Zbog toga se moglo pretpostaviti da i ovde postoji  $p_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$  interakcija i delokalizacija  $\pi$  veze koja uslovljava pojavu spektralnih traka u oblasti manjih energija. Trake na  $27300 \text{ cm}^{-1}$  i  $33400 \text{ cm}^{-1}$  potvrđuju ovu pretpostavku. Prva se javlja praktično na istom mestu gde i traka  $H_2L$  pa je verovatno posledica prelaza izmedju istih  $\pi \rightarrow \pi^*$  orbitala. Traka na  $33400 \text{ cm}^{-1}$  po položaju i vrednosti  $\epsilon$  takođe odgovara  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelazu, ali izmedju nivoa koji nisu postojali kod  $H_2L$ . Traka na  $42000 \text{ cm}^{-1}$  ima nešto veću energiju nego odgovarajuća traka u spektru  $H_2L$ , ali je ona po svoj prilici posledica prelaza izmedju istih  $\pi$  i  $\pi^*$  nivoa. Malo odstupanje koje se javlja uzrokovano je postojanjem izvesne energetske razlike izmedju tih  $\pi - \pi^*$  orbitala kod jednog i drugog liganda.

Najnižu energiju i najmanji intenzitet u refleksionom spektru ima traka na  $22800 \text{ cm}^{-1}$  koja u apsorpcionom spektru nije observirana. S obzirom na njen položaj u spektru i mali intenzitet može se smatrati da je verovatno posledica prelaza sa neke nevezujuće orbitale na jednu od  $\pi^*$  orbitala.

\*

\* \*

Navedeno razrešenje strukture slobodnog liganda  $H_2L$  omogućilo je da se eksplicitno sagleda održavanje njegove osnovne struktturne konformacije i u samim kompleksima.

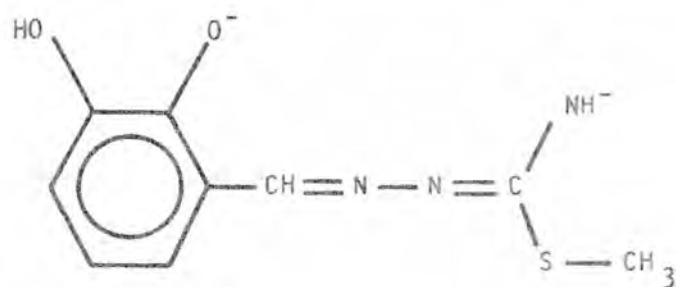
S druge strane, interpretacija spektara oba liganda je bila potrebna za dalje analize elektronskih spektara njihovih kompleksa sa vanadijumom i drugim 3d jonima.

## 8. UTICAJ KRISTALNOG POLJA NA d<sup>0</sup>-ELEKTRONSKIE SISTEME VANADIJUMA

U okviru istraživanja uticaja kristalnog polja na d<sup>0</sup> elektronske nivoe petovalentnog vandijuma ispitali smo kompleksne amonijum (2.4-dihidroksibenzaldehid S-metiltiosemikarbazonato) dioksovanadijuma - NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L'] ; (S-metiltiosemikarbazon salicilaldehydato) diokso-vanadijum(V) - VO<sub>2</sub>(HL), kao i kompleks amonijum (salicilaldehyde S-metiltiosemikarbazonato) dioksovani-dijum(V)-monohidrata NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L']·H<sub>2</sub>O čiju strukturu smo ranije odredili [116].

### 8.1. SINTEZA I OPŠTE OSOBINE KRISTALNIH KOMPLEKSA

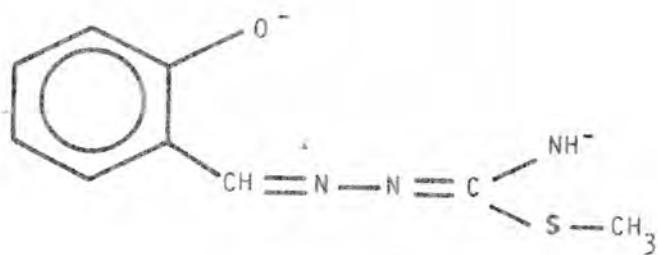
a) Kristali NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L'] dobijeni su iz amonijačno metanolnog rastvora NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> i 2.4-dihidroksibenzaldehyda S-metiltiosemikarbazona (H<sub>2</sub>L'). Ligand (L') je dianjon čija je strukturna formula [72]



Dobijeni kristali NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L'] imaju igličastu formu i tamno crvenu boju. Rastvaraju se u metanolu etanolu i vodi.

Jedinjenje je dijamagnetično što je i karakteristično za komplekse sa vanadijumom u petovalentnom stanju, odnosno kad mu je d-orbitala bez elektrona [69].

b) Kristali NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L']·H<sub>2</sub>O su sintetizovani iz amonijačno-etanolnog rastvora VCl<sub>3</sub> i Salicilaldehyda-S-metiltiosemikarbazona (H<sub>2</sub>L). U kompleks je ušao radikal L ovog liganda, a njegova struktura formula je [69]



Dobijeni kristali su narandžaste boje. Oni se rastvaraju u alkoholu i vodi, a ne rastvaraju u etru.

c) Kristali  $\text{VO}_2(\text{HL})$  sintetizovani su iz amonijačno-etanolnog rastvora  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  i acetilacetona. Nepravilnog su oblika i imaju izrazito žutu boju. U vodi se ne rastvaraju, a dosta sporo se rastvaraju u etanolu.

U rastvor se ušlo sa kompleksom čiji je ligand ionizovana forma Salicilaldehida S-metiltiosemikarbazona ali se očekivalo da će i acetilacetona učestvovati u formiranju kompleksa odnosno da će se on nadovezati na neki ligandni atom.

## 8.2. STRUKTURNΑ ISTRAŽIVANJA AMONIJUM (2,4-DIHIDROKSIBENZALDEHIDA -S-METILTIOSEMIKARBAZONATO) DIOKSOVANADIJUMA - $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]$

### 8.2.1. Kristalografski podaci i određivanje strukture

Pomoću oscilatornih i Weisenbergovih snimaka našli smo paramere elementarne ćelije, a kasnija merenja na difraktometru potvrdili su dobijene vrednosti. Utvrđeno je da se kristali  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]$  nalaze u monokliničkom sistemu, a na osnovu sistematskog gašenja refleksa da pripadaju prostornoj grupi  $\text{P}2_{1}/a$ . U tabeli 18 su dati kristalografski podaci za  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]$ .

Pomoću automatskog četvorokružnog difraktometra sa grafitnim monohromatorom i korišćenjem  $\text{MoK}_\alpha$  zračenja ( $\lambda = 0.7107\text{\AA}$ ) sakupljeni su intenziteti 1393 nezavisnih refleksa. Za proračun je korišćeno 1113 refleksa čiji je  $I > 2\sigma(I)$ .

Intenziteti su korigovani na Lorentz-polarizacioni faktor, ali nisu korigovani na apsorpciju.

hemijska bruto formula	$C_9H_{13}N_4O_4SV$
relativna molekulska masa	M = 324.1
kristalografski sistem	monoklinički
parametri elementarne celije	$a = 8.344(2)\text{\AA}$ $b = 14.988(5)\text{\AA}$ $c = 10.460(3)\text{\AA}$ $\beta = 96.41(2)^\circ$
zapremina elementarne celije	V = 1300.67
izmerena gustina	
izračunata gustina	$D_C = 1.65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
ukupan broj elektrona u elementarnoj celiji	F <sub>000</sub> = 672
broj molekula u elementarnoj celiji	z = 4
zakoni gašenja	hkl: nema h0l: h = 2n 0k0: k = 2n
prostorna grupa	P2 <sub>1</sub> /a

Tabela 18. - Kristalografski podaci  
 $NH_4[V_0_2L']$

#### 8.2.2. Lokalizacija vanadijuma

Pošto je atom vanadijuma dosta "teži" od ostalih atoma prisutnih u  $NH_4[V_0_2L']$  pokušalo se sa njegovom lokalizacijom na bazi proračuna raspodele Patterson-ove funkcije.

Kako ovo jedinjenje kristališe u monokliničkoj formi i pripada prostornoj grupi P2<sub>1</sub>/a, na osnovu simetrijski ekvivalentnih položaja [52] formirana je šema medjuatomskih vektora (tabela 19 ).

U trodimenzionalnoj Patterson-ovoј raspodeli osim najintenzivnijeg maksimuma normiranog na 500 koji se javio u koordinatnom početku postojala su i dva vrlo intenzivna maksima locirana na :

$$\begin{array}{lll} u_1 = 0.500 & v_1 = 0.4157 & w_1 = 0.00 \text{ intenzitet } 298 \\ u_2 = 0.2358 & v_2 = 0.5000 & w_2 = 0.3266 \text{ intenzitet } 239 \end{array}$$

Na osnovu tabele 19 ove komponente medjuatomskih vektora moglo su se povezati sa koordinatama vanadijuma na sledeći način

$$u_1 = 0.5 \quad v_1 = 0.4157 = \frac{1}{2} - 2y \quad w_1 = 0$$

pa je dobijena vrednost y-koordinate  $y = 0.042$ .

	$x \ y \ z$	$\bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z}$	$\frac{1}{2} - x$ $\frac{1}{2} + y$ $z$	$\frac{1}{2} + x$ $\frac{1}{2} - y$ $y$
$x$		-2x	$\frac{1}{2} - 2x$	$\frac{1}{2}$
$y$		-2y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - 2y$
$z$		-2z	-2z	0
$\bar{x}$	2x		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + 2x$
$\bar{y}$	2y		$\frac{1}{2} + 2y$	$\frac{1}{2}$
$\bar{z}$	2z		0	2z
$\frac{1}{2} - x$	$-\frac{1}{2} + 2x$	$-\frac{1}{2}$		$2x$
$\frac{1}{2} + y$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} - 2y$		$-2y$
$z$	2z	0		$2z$
$\frac{1}{2} + x$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} - 2x$	$-2x$	
$\frac{1}{2} - y$	$-\frac{1}{2} + 2y$	$-\frac{1}{2}$	$2y$	
$z$	0	-2z	-2z	

Tabela 19. - Komponente medjuatomskih vektora koje slede iz simetrijski ekvivalentnih položaja za P21/a

Kada su sa komponentama medjuatomskih vektora drugog maksimuma formirane relacije

$$u_2 = 0.2358 = \frac{1}{2} - 2x \quad v_2 = 0.5 \quad w_2 = 0.3266 = -2z$$

dobijene su preostale dve koordinate vanadijuma

$$x = 0.132 \quad z = 0.335$$

Za kombinaciju medjuatomskih vektora  $u = 2x = 0.264$   $v = 2y = 0.084$   $w = 2z = 0.67$  u raspodeli medjuatomske funkcije postojao je maksimum intenziteta 128 što se moglo smatrati jednom potvrdom pravilnog odredjivanja koordinata teškog atoma.

Sa ovako odredjenim koordinatama izračunate su vrednosti R-faktora. Za 838 refleksa sa kojima je vršen proračun Patterson-ove raspodele R-faktor je iznosio  $R_{838} = 0.537$ , dok je za svih 1913 refleksa bio  $R_{1913} = 0.733$ .

#### 8.2.3. Odredjivanje koordinata lakših atoma

Prva trodimenzionalna Fourier-ova sinteza ukazala je na položaj atoma sumpora koji je sledeći po broju atoma u  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}'|$ .

Sa zadatim atomima vanadijuma i sumpora R-faktori su iznosili  $R_{1113} = 0.625$   $R_{838} = 0.456$  što je ukazivalo da je postavka verovatno ispravna. Druga trodimenzionalna Fourier-ova sinteza proračunata je za ova dva atoma i iz nje su nadjene koordinate svih ostalih atoma osim vodonika. Sa koordinatama svih atoma odredjenih na bazi Fourier-ove sinteze R-faktori su iznosili  $R_{1113} = 0.502$   $R_{838} = 0.396$ .

#### 8.2.4. Utačnjavanje strukture

Posle tri ciklusa utačnjavanja položaja atoma metodom najmanjih kvadrata i sa izotropnim temperaturnim parametrima R-faktor za 1113 refleksija je smanjen na 0.244.

Nakon toga izvršena su tri ciklusa utačnjavanja sa anizotropnim temperaturnim faktorima koja su dala konačnu

vrednost za R-faktor

$$R_{1113} = 0.113$$

Koordinate atoma i anizotropni temperaturni faktori dobijeni posle trećeg ciklusa utačnjavanja date su u tabeli 20.

### 8.2.5. Opis i diskusija strukture

#### a) Koordinacioni poliedar

Na sl. 8.1 je predstavljena konačna verzija strukturnog motiva, a u tabeli 21 su data rastojanja i uglovi između atoma koji ga formiraju.

Koordinacija centralnog vanadijumovog jona je u vidu deformisane kvadratne piramide. Dva atoma kiseonika ( $O_2$ ) i ( $O_3$ ) i dva atoma azota ( $N_1$ ) i ( $N_3$ ) formiraju bazalnu ravan. Atomi azota kao i kiseonik ( $O_3$ ) potiču od tridentatnog liganda. Kiseonik ( $O_1$ ) iz diokso grupe nalazi se u vrhu piramide.  $V-O_2$  grupa ima cis-konfiguraciju i  $O_1-V-O_2$  ugao od  $106.4^\circ$ . Rastojanja  $V-O_1$  i  $V-O_2$  su  $1.579\text{\AA}$  i  $1.679\text{\AA}$  respektivno što je u granicama uobičajenog rastojanja vanadijuma i kiseonika u diokso grupi koja se sreću u literaturi [86,96,106-108]. Takođe su uobičajena i rastojanja koordinovanih atoma azota i kiseonika koji potiču od tridentatnog liganda [97,98].

Osnova piramide koju formiraju atomi ( $N_1$ ), ( $N_3$ ), ( $O_2$ ) i ( $O_3$ ) je skoro planarna i njena jednačina je

$$0.81025x - 0.57490y - 0.11398z = 0.29571$$

dok su odstupanja atoma koji je čine

$$N_1: -0.06 \text{ \AA} \quad N_3: 0.06 \text{ \AA} \quad O_2: -0.06 \text{ \AA} \quad O_3: 0.05 \text{ \AA}$$

Vanadijum je izdignut iznad ove ravni za  $0.56 \text{ \AA}$  ka kiseoniku  $O_1$  koji je od ravni udaljen  $2.138 \text{ \AA}$ .

Kod penta koordinacije u vidu kvadratne piramide koja se formira oko metalnog jona sa  $d^0$ ,  $d^1$  ili  $d^2$  elektronskom konfiguracijom ligandni atom iz vrha je vezan sa metalom višestrukom vezom (napr.  $=O$  ili  $\equiv N$ ) [60]. Pri tome se po pravilu

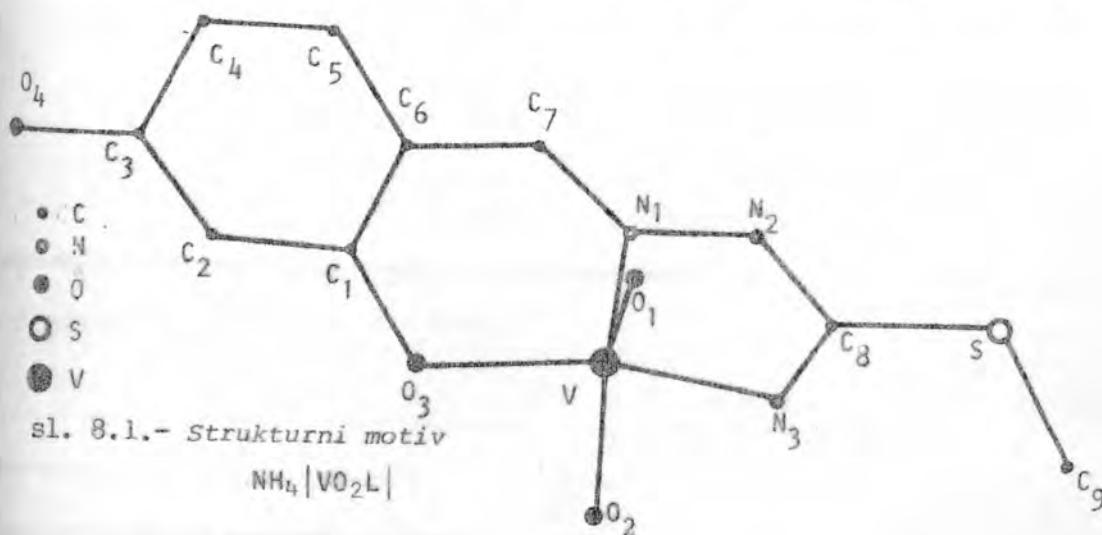
Atom	x/a	y/b	z/c	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
V	1266(3)	475(3)	3341(3)	91(4)	37(1)	60(2)	-9(5)	19(5)	10(4)
S	4652(5)	772(3)	7078(4)	112(6)	24(2)	59(3)	-20(6)	-2(8)	-2(5)
O <sub>1</sub>	9752(15)	1062(9)	3568(12)	120(19)	27(6)	99(12)	3(18)	49(26)	-5(16)
O <sub>2</sub>	637(15)	9413(9)	3274(12)	140(19)	39(6)	72(11)	-24(21)	-10(24)	8(16)
O <sub>3</sub>	1572(13)	438(8)	1577(10)	124(16)	23(7)	43(8)	-7(18)	29(19)	14(13)
O <sub>4</sub>	1037(15)	1972(9)	7549(11)	125(2)	42(7)	70(11)	0(21)	39(24)	20(15)
N <sub>1</sub>	3195(15)	1350(9)	3553(12)	67(16)	28(6)	43(10)	-6(19)	44(21)	-14(15)
N <sub>2</sub>	4185(16)	1356(9)	4746(12)	94(19)	26(7)	45(11)	-20(19)	38(24)	-6(14)
N <sub>3</sub>	2426(15)	237(8)	5076(12)	81(17)	6(5)	52(10)	-3(16)	40(22)	6(12)
N <sub>4</sub>	2449(18)	3011(12)	5622(15)	102(21)	41(8)	87(14)	20(24)	7(29)	-11(20)
C <sub>1</sub>	1879(17)	1201(10)	904(13)	67(20)	15(6)	39(11)	-8(20)	24(25)	-8(16)
C <sub>2</sub>	1300(20)	1265(12)	9610(16)	74(21)	35(8)	61(14)	-51(25)	46(29)	-0(20)
C <sub>3</sub>	1582(21)	1954(13)	8867(15)	139(27)	33(8)	36(12)	-59(26)	14(31)	-4(18)
C <sub>4</sub>	2392(22)	2727(14)	9405(18)	107(28)	42(10)	69(16)	-33(27)	4(35)	-7(22)
C <sub>5</sub>	3021(22)	2719(13)	661(16)	108(25)	41(10)	55(14)	-13(27)	-20(33)	37(21)
C <sub>6</sub>	2758(22)	1911(14)	1414(17)	99(25)	37(9)	78(16)	56(26)	32(33)	-0(22)
C <sub>7</sub>	3515(20)	1955(11)	2735(14)	104(22)	21(7)	42(12)	16(24)	51(27)	7(17)
C <sub>8</sub>	3610(20)	758(10)	5510(15)	87(21)	14(7)	52(13)	-10(21)	-37(29)	-7(17)
C <sub>9</sub>	3792(28)	9818(17)	7810(21)	178(4)	55(12)	93(20)	-33(37)	91(43)	6(27)

Tabela 20.

Konačni parametri i njihove standardne devijacije ( $\cdot 10^4$ ). Anizotropni temperaturni parametri dati su kao  $\exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$

V-O <sub>1</sub>	1,579(13)	N <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	1,259(21)
V-O <sub>2</sub>	1,676(13)	C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub>	1,455(25)
V-O <sub>3</sub>	1,891(12)	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	1,474(26)
V-N <sub>1</sub>	2,069(13)	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	1,359(27)
V-N <sub>3</sub>	1,991(12)	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	1,424(26)
S-C <sub>9</sub>	1,808(24)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,403(22)
S-C <sub>8</sub>	1,768(16)	C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	1,329(25)
C <sub>8</sub> -N <sub>2</sub>	1,330(20)	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	1,389(23)
C <sub>8</sub> -N <sub>3</sub>	1,300(20)	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1,366(26)
N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	1,413(18)	C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	1,382(18)
		C <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	1,403(20)
O <sub>1</sub> VO <sub>2</sub>	106,4(1)	C <sub>8</sub> N <sub>3</sub> V	119,0(10)
O <sub>1</sub> VO <sub>3</sub>	111,2(4)	C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	108,3(12)
O <sub>1</sub> VN <sub>1</sub>	104,9(4)	VN <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	118,0(9)
O <sub>1</sub> VN <sub>3</sub>	106,2(4)	N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> C <sub>7</sub>	115,7(10)
O <sub>2</sub> VO <sub>3</sub>	90,4(4)	VN <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	126,1(11)
O <sub>3</sub> VN <sub>1</sub>	86,3(4)	N <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub>	119,7(15)
N <sub>1</sub> VN <sub>3</sub>	73,9(5)	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	116,1(10)
N <sub>3</sub> VO <sub>2</sub>	89,2(4)	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>	124,3(16)
C <sub>9</sub> SC <sub>8</sub>	101,9(5)	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>	113,3(16)
SC <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	127,4(12)	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	122,5(16)
SC <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	112,3(11)	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	123,9(10)
N <sub>2</sub> C <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	120,3(14)	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	120,5(17)
C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	124,6(14)	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	122,0(16)
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	119,3(7)	O <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	117,4(15)
C <sub>1</sub> O <sub>3</sub> V	121,7(9)	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	119,3(10)
		C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	117,3(10)

Tabela 21. - Medjuatomska rastojanja sa standardnim devijacijama ( $\text{\AA}$ )



četiri atoma iz osnove ne nalaze u jednoj ravni sa atomom metala nego su značajno spušteni naniže tako da ugao  $L_{vrh}-Me-L_{osn}$ . obično leži u intervalu od 100 do  $106^{\circ}$ . Kad se sa ovim uporede podaci iz tabele 21 zapaža se da je jedino vrednost ugla  $O_1VO_3$  možda malo veća dok su sve ostale u opsegu pomenutog intervala.

Navedeni podaci o rastojanjima i uglovima kao i odstupanjima od najbolje ravni ukazuju da je koordinacioni poliedar deformisana kvadratna piramida. Ovo je bilo veoma značajno pri određivanju efektivne tačkaste grupe simetrije i tumačenju elektronskih spektara.

b) Ligandni ostatak

Azot ( $N_1$ ) i kiseonik ( $O_3$ ) iz koordinacionog okruženja ulaze u sastav šestočlanog prstena na koji se nadovezuje preko ugljenika ( $C_1$ ) i ( $C_6$ ) benzolov prsten. S druge strane azot ( $N_1$ ) kao i ( $N_3$ ) koji je takođe koordinovan pripadaju S-metiltiosemikarbazonskom ostatku.

Metodom najmanjih kvadrata izračunate su "najbolje" ravni za raličite fragmente strukturnog motiva.

Ravan benzolovog prstena definisana je atomima ( $C_1$ ), ( $C_2$ ), ( $C_3$ ), ( $C_4$ ), ( $C_5$ ), i ( $C_6$ ). Njena jednačina je

$$0.88225x - 0.40327y - 0.24291z = 0.34942$$

odstupanja pojedinih atoma su

$$\begin{array}{lll} C_1: -0.01 \text{ \AA} & C_2: -0.02 \text{ \AA} & C_3: 0.04 \text{ \AA} \\ C_4: -0.02 \text{ \AA} & C_5: -0.01 \text{ \AA} & C_6: 0.02 \text{ \AA} \end{array}$$

Ove vrednosti pokazuju da je benzolov prsten u  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}']$  praktično planaran.

Ravan S-metiltiosemikarbazonskog fragmenta je okarakterisana jedančinom

$$0.69788x - 0.64137y - 0.31876z = -0.88904$$

odstupanja pojedinih atoma

$$\begin{array}{lll} N_1: -0.15 \text{ \AA} & N_2: 0.06 \text{ \AA} & N_3: -0.02 \text{ \AA} \\ C_8: -0.01 \text{ \AA} & S: -0.06 \text{ \AA} & C_9: -0.05 \text{ \AA} \end{array}$$

Ova ravan formira ugao od  $13.95^\circ$  sa bazalnom ravninom.

Dihidroksibenzaldehydski deo čine atomi ( $O_3$ ), ( $C_1$ ), ( $C_2$ ), ( $C_3$ ), ( $C_4$ ), ( $C_5$ ), ( $C_6$ ) i ( $C_7$ ). Za nju važi jednačina

$$0.87487x - 0.41083y - 0.25656z = -0.31525$$

dok su odstupanja atoma od nje

$$\begin{array}{llll} O_3: -0.02 \text{ \AA} & C_1: -0.02 \text{ \AA} & C_2: -0.00 \text{ \AA} & C_3: 0.05 \text{ \AA} \\ C_4: -0.03 \text{ \AA} & C_5: -0.03 \text{ \AA} & C_6: 0.00 \text{ \AA} & C_7: 0.04 \text{ \AA} \end{array}$$

Ugao izmedju dihidroksibenzaldehydske ravni i S-metiltiosemikarbazonske je  $17.09^\circ$ , dok je ugao izmedju nje i bazalne ravni  $13.02^\circ$ .

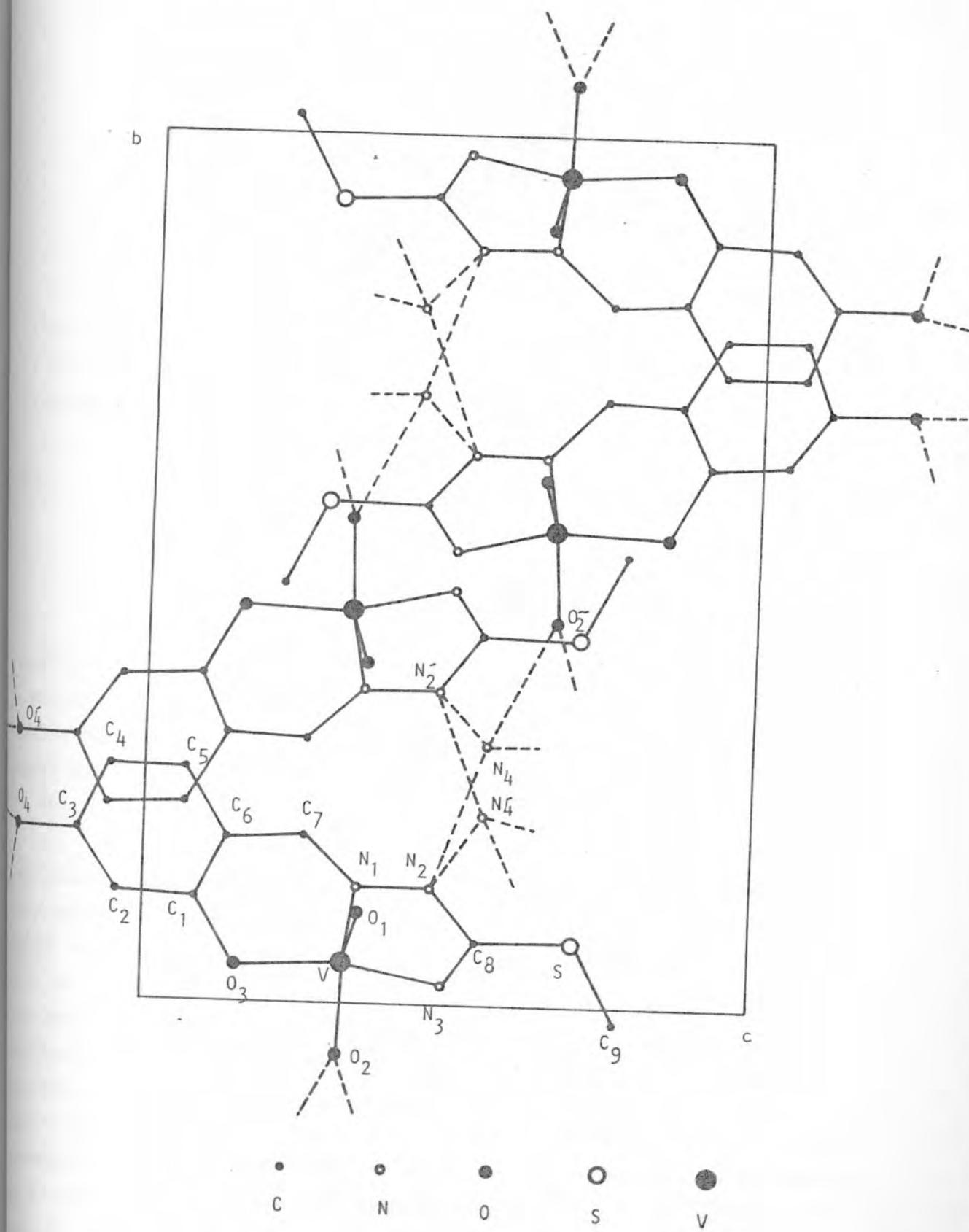
Iz ovih podataka se vidi da se oba ligandna fragmenta mogu smatrati planarnim.

Sva medjuatomska rastojanja i uglovi koji su dati u tabeli 21 pokazuju dobru saglasnost sa utvrdjenim vrednostima kod nekih drugih koordinacionih jedinjenja sa srodnim ligandom [22,24,97,98,101,102].

U strukturi je nadjen i azot  $N_4$  koji nije ulazio u sastav prstenova niti je bio koordinovan. Ovaj atom je iz  $NH_4^+$  grupe čije je prisustvo predvidjeno hemijskom analizom.

Pri izračunavanju medjuatomskih rastojanja ustavljeno je da se amonijum grupa i hidroksilna grupa nalaze na najim rastojanjima od odredjenih atoma u strukturnom motivu nešto to odgovara Van-der-Waals-ovim radijusima. Skraćivanje rastojanja izmedju atoma N i O u odnosu na vrednosti koje se dobijaju kao zbir Van-der-Waals-ovih radijusa ukazuju na moguću vodoničnu vezu. Na osnovu toga su kao verovatna vodonične veze označene  $N_4-N_2$ ,  $N_4-O_2^-$ ,  $N_4-O_4^-$ ,  $N_4-N_2^-$  i  $O_4-O_2^-$ . Dužine ovih veza datе su u tabeli 22, a na sl.8.2 koja predstavlja jednu od projekcija strukture one su označene isprekidanim linijama.

Iako je  $NH_4^+$  grupa sa negativnim fragmentom strukturnog motiva  $[VO_2L']$  pre svega jonski vezana postojeće vodonične veze se javljaju kao dodatni faktor stabilnosti. Karakteristično je da se one javljaju kao izmedju amonijum grupe i azota  $N_4$  iz



sl. 8.2. - Projekcija strukture  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}^+]$

N <sub>4</sub> - N <sub>2</sub>	3.066	Å
N <sub>4</sub> - O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.808	Å
N <sub>4</sub> - O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.900	Å
N <sub>4</sub> - N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.934	Å
O <sub>4</sub> <sup>+</sup> - O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.595	Å

Tabela 22. - Vodonične veze NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L']

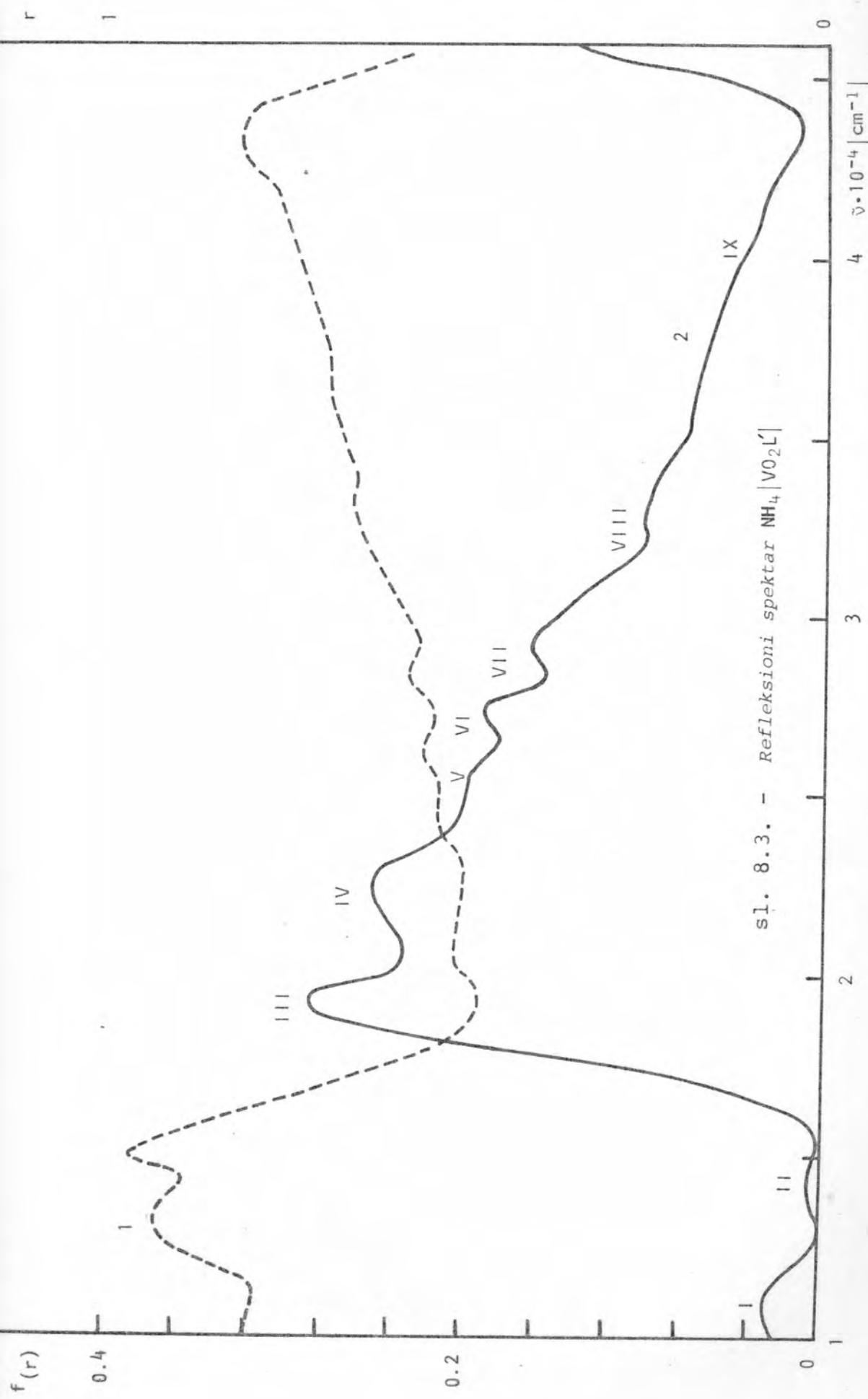
istog motiva tako i izmedju ove grupe i atoma azota i kiseonika iz drugih molekula. Stoga vodonične veze kod NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L'] imaju intermolekulski i medjumolekulski karakter.

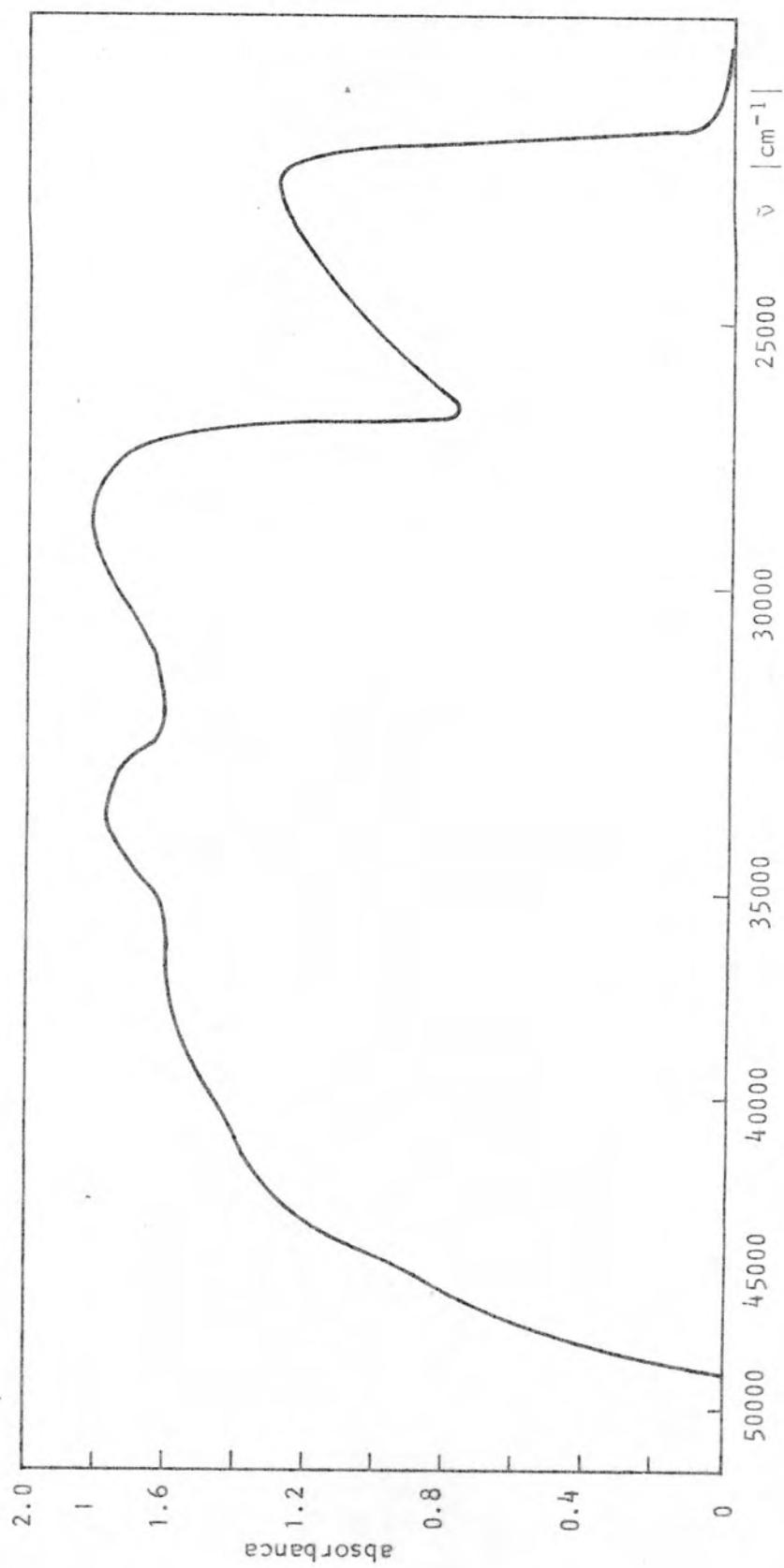
### 8.3. ELEKTRONSKI SPEKTRI NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L']

#### 8.3.1. Opis spektara

Refleksioni i apsorpcioni spektri NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L'] predstavljeni na slikama 8.3 i 8.4 snimljeni su po metodama opisanim u poglavljju 6.3.1. Maksimumi spektralnih traka nadjenih u ovim spektrima dati su u tabeli 23. Ekstinkcioni koeficijenti odredjeni prema j-ni 3.2(5) iz apsorpcionog spektra vodenog rastvora NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L'] označeni su zagradama pored odgovarajućih maksimuma.

U refleksionim spektrima NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L'] nadjeno je devet maksimuma od kojih su samo tri jasno izražena i u apsorpcionom spektru vodenog rastvora kompleksa. Ta tri maksimuma su na 22720 cm<sup>-1</sup>, 28980 cm<sup>-1</sup> i 33900 cm<sup>-1</sup> u apsorpcionom spektru i gotovo se poklapaju sa položajima odgovarajućih maksimuma u refleksionom spektru. Rame koje se javlja na 41600 cm<sup>-1</sup> u spektru rastvora odgovaralo bi maksimumu na 42000 cm<sup>-1</sup> u refleksionom spektru. Uočljivo je da je u apsorpcionom spektru rastvora traka na 22700 cm<sup>-1</sup> asimetrična te da se verovatno sastoji od dve spektralne trake. Maksimum prve bi bio na 22700 cm<sup>-1</sup>, a kod druge bi se on mogao locirati na oko 25000 cm<sup>-1</sup>. U refleksionom spektru odgovarajuća traka je na 25500 cm<sup>-1</sup>. U spektru rastvora traka na 28900 cm<sup>-1</sup> ima znatnu širinu te verovatno prekriva traku koja bi se na osnovu refleksionog spektra morala javiti na 27300 cm<sup>-1</sup>.





s1. 8.4. - Apsorpcioni spektar  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}|$

	$\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>					
NH <sub>4</sub>   VO <sub>2</sub> L	10800	14400	19300	22600		
refleksioni					25500	27300
spektar					29200	
						33400
						42000
NH <sub>4</sub>   VO <sub>2</sub> L						
apsorpcioni	22720(4,3*10 <sup>3</sup> )		25000		28980(6,0*10 <sup>3</sup> )	33900(5,9*10 <sup>3</sup> )
spektar						41600(4,6*10 <sup>3</sup> )

Tabela 23. — Elektronski spekttri NH<sub>4</sub> | VO<sub>2</sub>L |'  
(ekstinkcioni koeficijenti su u zagradama)

Pošto je refelksioni spektar kompletniji, a uključuje sve trake iz apsorpcionog spektra on je korišćen za daљje analize i diskusije.

### 3.2. Diskusija spektra

Da bi se eliminisali intraligandni prelazi prvo je izvršeno poredjenje sa refleksionim spektrom slobodnog liganđa. Ovaj spektar prikazan je na slici 7.8 i u njemu su uočljiva tri maksimuma (tabela 17).

Tako je utvrđeno da trake koje se javljaju u refleksionom spektru  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]$  na  $27300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $33400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $42000 \text{ cm}^{-1}$  imaju intraligandni karakter.

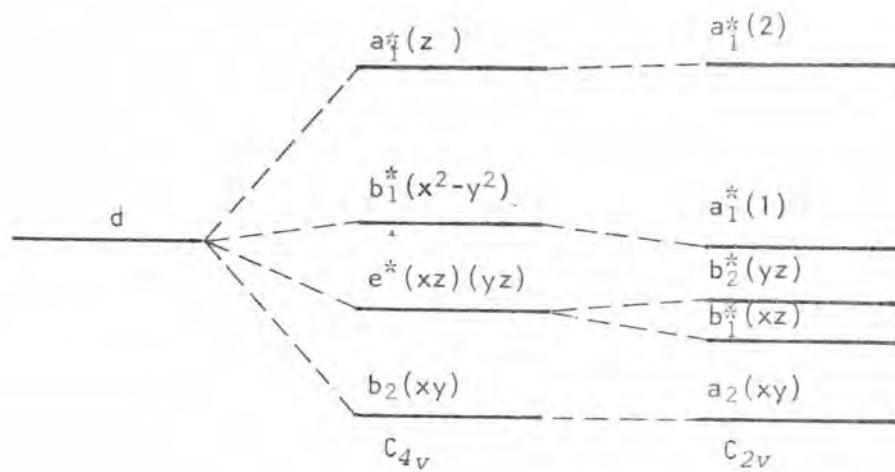
S obzirom na elektronsku konfiguraciju centralnog jona koja predstavlja  $d^0$  sistem ostale spektralne trake se mogu pripisati prelazima s prenosom nealektrisanja  $L \rightarrow M$  tipa.

Na osnovu rentgenostrukturalnih istraživanja utvrdili smo da je koordinacioni poliedar tipa deformisane kvadratne piramide (poglavlje 8.2.5.). U slučaju idealne simetrije koordinacionog okruženja ono bi pripadalo tačkastoj grupi simetrije  $C_4v$  [25,76]. Kod  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]$  prisutna je deformacija koordinacionog poliedra tako da je tačkasta grupa niža od  $C_4v$ . Uz aproksimaciju ekvivalentnog uticaja azota i kiseonika na centralni ion moglo se prihvati da je prisutna tačkasta grupa simetrije  $C_{2v}$ .

Na bazi teorije kristalnog polja moguće je formirati šemu razdvajanja 3d-orbitala u polju simetrije  $C_4v$  i njihovog daljeg razdvajanja pri snižavanju simetrije [8,27]. Na sl. 8.5. je prikazano razdvajanje 3d-orbitala pri prelazu iz tačkaste grupe  $C_4v$  u  $C_{2v}$ .

Pošto se kod  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]$  radi o prelazima s prenom naelektrisanja u razmatranje je potrebno uzeti pored ovih i neke ligandne orbitale.

U koordinacionom poliedru kiseonici iz diokso grupe nalaze se bliže centralnom jonu od ostalih koordinovanih atoma. Njihova vezujuće  $\pi$  molekulske orbitale u čijem formiranju učestvuju 2p orbitale kiseonika iz diokso grupe i 3d orbitale vanadijuma imaju nižu energiju u odnosu na molekulske orbitale nastale



sl. 8.5. - Razdvajanje 3d orbitale u  $C_{2v}$  i  $C_{4v}$

prekrivanjem 3d orbitala vanadijuma i 2p orbitala koordinovanih ligandnih atoma. Ove poslednje obeležene su kao  $\pi_L^*$  uz aproksimaciju jednakih atoma azota i kisenika u ligandu. Zbog ovakvog odnosa orbitala prelazi s prenosom naelektrisanja sa  $\pi_L^*$ . MO imaće manju energiju od prelaza s prenosom naelektrisanja sa kiseonika iz diokso grupe. U radu [95,105] je pokazano da se prenos nelektrisanja sa kiseonika iz diokso grupe na vakantnu vanadijumovu orbitalu javlja na  $\sim 40000 \text{ cm}^{-1}$ .

Trake u spektru  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}']$  imaju znatno manju energiju od ove. Odatle se moglo zaključiti da CT trake u ispitivanom spektru odgovaraju prenosu naelektrisanja sa ligandnih  $\pi_L^V$  molekulskih orbitala.

Mada je u procenjivanju prisutne tačkaste grupe korišćena aproksimacija ekvivalentnog uticaja azota i kiseonika u koordinaciji, zbog većeg broja traka u spektru  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}']$  moglo se zaključiti da je najviša vezujuća  $\pi_D^V$ -molekulska orbitala složena. Uzrok ovome bila bi izvesna razlika u interakciji N i O atoma iz liganda sa centralnim jonom. Tako da verovatno postoje dve relativno bliske ligandne orbitale, na medjusobnom rastojanju  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , sa kojih su vršeni observirani prelazi s prenosom naelektrisanja.

Prve dve trake, jedna na  $10800 \text{ cm}^{-1}$ , a druga na  $14400 \text{ cm}^{-1}$  rezultat su prenosa naelektrisanja sa ovih  $\pi_L^V$  orbitala na najnižu vakantnu orbitalu vanadijuma. U tačkastoj grupi  $C_{2v}$  to je  $a_2$  orbitala. Pošto je intenzitet ovih traka slabiji od ostalih prelaz je manje verovatan.

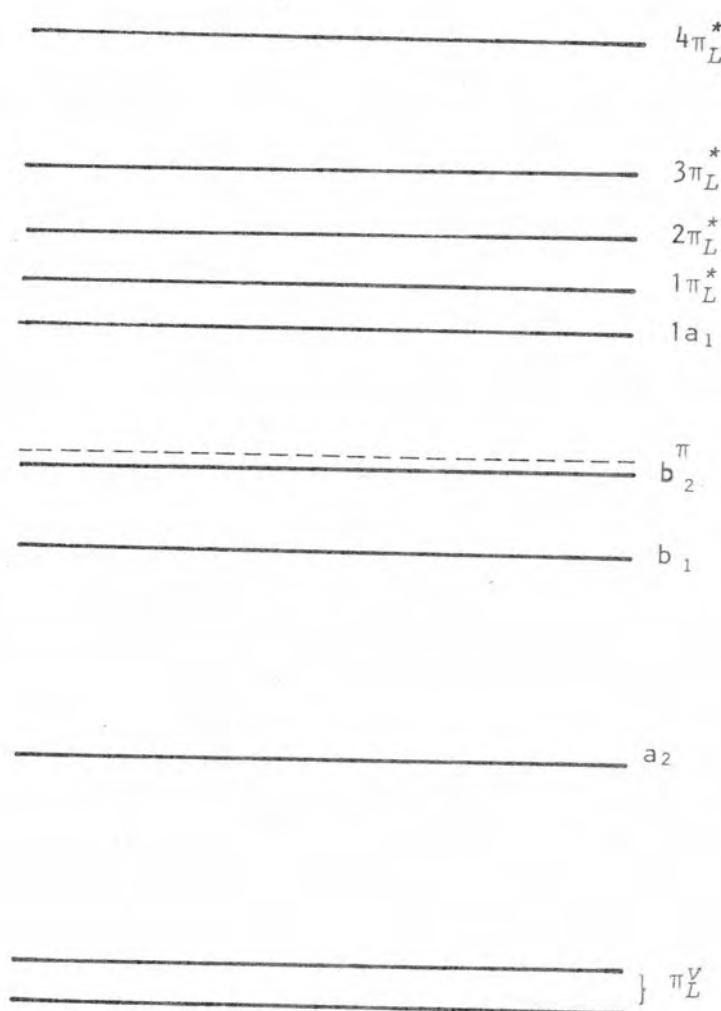
Pri snižavanju simetrije tačkaste grupe  $C_{4v}$  na  $C_{2v}$  orbitala će se razdvaja na dve orbitale koje su označene kao  $b_1$  i  $b_2$  (sl. 8.5.). Ovo razdvajanje ima za posledicu širenje odgovarajućih spektralnih traka ili čak njihovo cepanje, o čemu je bilo reči u poglavlju 3.3. U našem slučaju se ovaj efekat kombinovao sa pomenutom višestrukošću  $\pi_L^V$  orbitala, pa su se intenzivne trake na  $19300 \text{ cm}^{-1}$  i  $22600 \text{ cm}^{-1}$  mogle pripisati prenosu nanelektrisanja sa ligandnih  $\pi_L^V$  orbitala na  $b_1$  i  $b_2$  orbitale vanadijuma respektivno. Asimetrija maksimuma na  $22600 \text{ cm}^{-1}$  mogla bi se objasniti postojanjem intraligandnog maksimuma na  $22800 \text{ cm}^{-1}$ . Ovaj intraligandni maksimum ima veoma mali intenzitet pa je u refleksionom spektru  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}'|$  zasjenjen jako trakom prenosa nanelektrisanja. Njegovo prisustvo, međutim, ipak izaziva asimetriju pomenutog CT-a.

Preostale dve neidentifikovane trake, locirane na  $25500$  i  $29200 \text{ cm}^{-1}$  mogле су да буду rezultat prenosa nanelektrisanja sa  $\pi_L^V$  orbitala na  $1a_1$  što bi bilo u skladu sa šemom orbitala na sl. 8.5. Traka na  $\sim 29500 \text{ cm}^{-1}$  javlja se i kod oktaedarskog kompleksa sa trovalentnim vanadijumom -  $\text{V}(\text{HL})\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , kao i kod svih ispitanih jedinjenja sa ligandima ovog tipa (S-metiltiosemikarabzonom) [102]. Njena pojava je detaljnije razmotrena u poglavlju 9.6.1., gde je zaključeno da ona ima u suštini intraligandni karakter, ali da se javlja tek pri stupanju liganda u kompleks. Zbog toga je kod trake na  $29200 \text{ cm}^{-1}$  u refleksionom spektru  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}'|$  pored navedenog CT-a prisutan i intraligandni prelaz  $1\pi_L^V \rightarrow 2\pi_L^*$ .

Na osnovu utvrđenih intraligandnih prelaza i prelaza sa prenosom nanelektrisanja kod ovog kompleksa napravljena je šema M0 prikazana na sl. 8.6. Ona obuhavata 3d orbitale centralnog jona i ligandne orbitale koje učestvuju u navedenim prelazima, a njihov relativan raspored formiran je u skladu sa vrednostima  $\tilde{\nu}$  pojedinih spektralnih maksimuma.

Pokazalo se da se ova šema može primeniti za uspešno tumačenje elektronskih spektara svih kompleksa sa  $\text{VO}_2$  ispitivanih u ovom radu.

Na ovoj šemi je isprekidanim linijom naznačena ligandna orbitala na koju se vrši slab intralingandni prelaz sa  $\tilde{\nu} 22800 \text{ cm}^{-1}$ . Ova orbitala postoji samo za  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}'|$  jer je samo



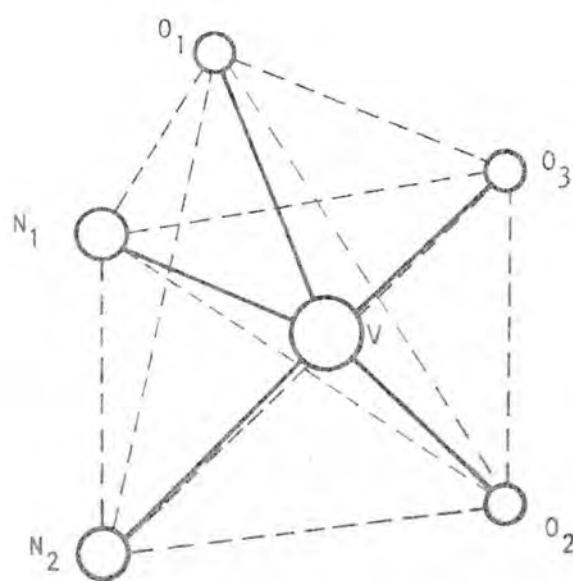
sl. 8.6. - Parcijalna šema MO za kompleks sa  $V(V)$  u okruženju simetrije  $C_2v$

kod njega, odnosno njegovog liganda 2,4 benzaldehida S-metiltiosemikarbazona ( $L'$ ) utvrđjena pojava ove trake.

8.4. ISPITIVANJE  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

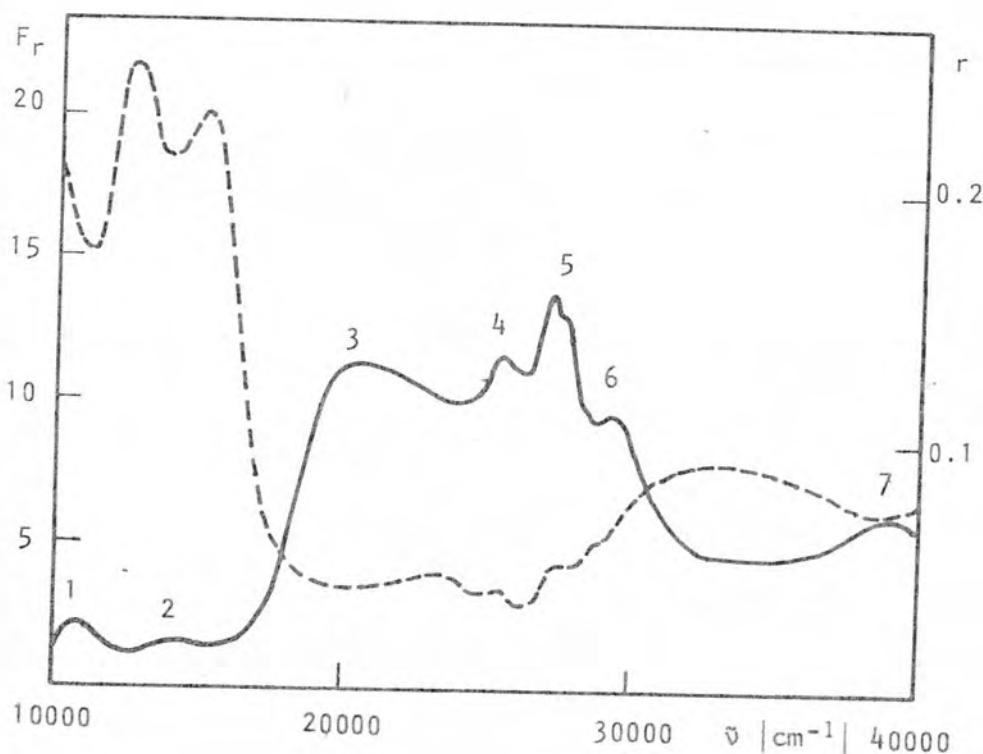
Za amonijum(salicilaldehyde S-metiltiosemikarbazonato)dioksovanadijum(V) monohidrat smo ranije utvrdili strukturu [116] i započeli spektralna istraživanja. U sklopu daljeg rada na ispitivanju uticaja kristalnog polja na elektronske nivoje vanadijuma u jedinjenjima sa različitim S-metiltiosemikarbazonima snimljeni su apsorpcioni spektri alkoholnog rastvora ovog kompleksa. Iz njih su dobijeni eksitacioni koeficijenti što je u potpunilo i olakšalo interpretaciju refleksionog spektra. Izvršena je takođe i termogravimetrijska analiza i utvrđena termička dekompozicija.

Strukturalna analiza je pokazala [116] da je kod kompleksa  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  koordinacioni poliedar u vidu deformisane kvadratne piramide (sl. 8.8.). Okruženje centralnog jona čine dva atoma azota ( $\text{N}_1$ ) i ( $\text{N}_2$ ) i kiseonik ( $\text{O}_2$ ) koji potiču od tridentatnog liganda S-metiltiosemikarbatona salicilaldehida i dva kiseonika ( $\text{O}_1$ ) i ( $\text{O}_3$ ) iz diokso grupe. Rastojanja i uglovi izmedju centralnog vanadijumovog jona i atoma iz koordinacije su bliska vrednostima koje su utvrđene kod ostalih ispitivanih kompleksa sa dioksovanadijumom, a iznose [116]:



sl. 8.8. - Koordinacioni poliedar  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

V - O <sub>1</sub>	1.625(5)	<sup>O</sup> Å	O <sub>1</sub> VO <sub>2</sub>	105.5	O <sub>2</sub> VO <sub>3</sub>	95.5
V - O <sub>2</sub>	1.910(5)	<sup>O</sup> Å	O <sub>1</sub> VO <sub>3</sub>	107.2	O <sub>3</sub> VN <sub>1</sub>	93.3
V - O <sub>3</sub>	1.659(5)	<sup>O</sup> Å	O <sub>1</sub> VN <sub>1</sub>	105.8	N <sub>1</sub> VN <sub>2</sub>	72.6
V - N <sub>1</sub>	1.999(6)	<sup>O</sup> Å	O <sub>1</sub> VN <sub>2</sub>	101.1	N <sub>2</sub> VO <sub>2</sub>	82.8
V - N	2.160(5)	Å				



sl. 8.8.b. - Refleksioni spektar NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L]·H<sub>2</sub>O [96]

Atomi ( $N_1$ ), ( $N_2$ ), ( $O_2$ ) i ( $O_3$ ) formiraju bazu piramide i ova ravan je praktično planarna. Jon vanadijuma odstupa od ove ravni za  $0.5 \text{ \AA}$ , a pomeren je ka kiseoniku ( $O_1$ ) koji se nalazi u vrhu piramide.

Na osnovu ovih podataka zaključeno je da postoji deformacija koordiancionog poliedra. Zbog toga se on nije mogao svrstati u tačkastu grupu  $C_{4v}$ , koja inače reprezentuje kvadratnu piramidu\*, nego se morala tražiti neka niža simetrija. Opet uz aproksimaciju ekvivalentnog uticaja azota i kiseonika iz okruženja na centralni jon usvojena je tačkasta grupa  $C_{2v}$  i u okviru nje su tumačeni elektronski spektri.

#### 8.4.1. Elektronski spektri

##### a) Opis spektara

U difuznim refleksionim spektrima  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  sl. 8.8.b. [96] nadjeno je sedam maksimuma (tabela 25).

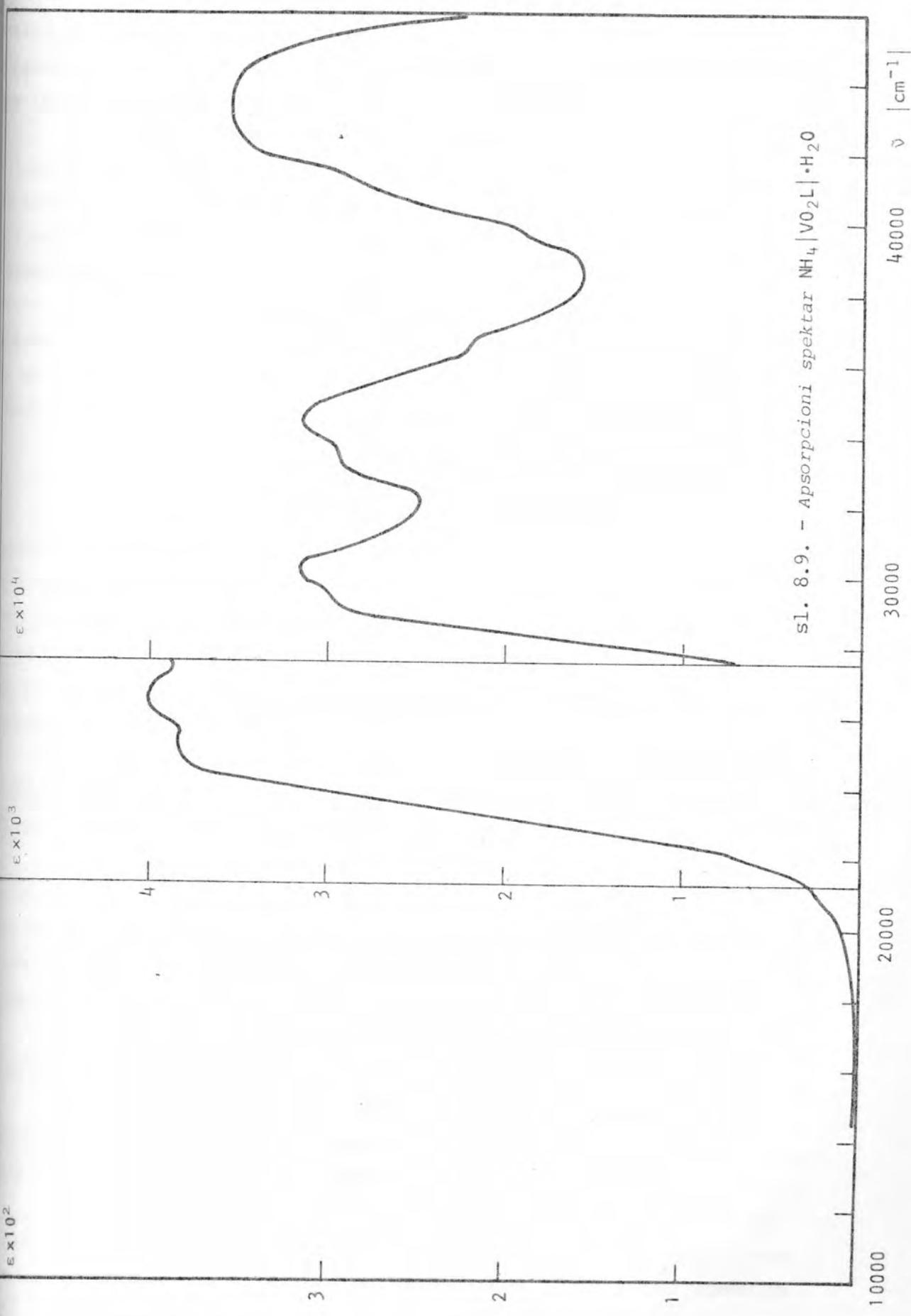
U apsorpcionom spektru alkoholnog rastvora  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (sl. 8.9.) neki od ovih maksimuma su izostali tako da su tu identifikovane samo četiri spektralne trake. Njihovi ekstinkcioni koeficijenti izračunati iz relacija 3.2(5) označeni su u tabeli 24 u zagradama pored vrednosti  $\nu$ .

	$\nu \text{ cm}^{-1}$						
refleksioni spektar $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	10700	14400	20500	25500	27500	29400	38500
apsorpcioni spektar alkoholnog rastvora $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$			25000 ( $4 \cdot 10^4$ )		30000 ( $1.6 \cdot 10^4$ )	34500 ( $1.6 \cdot 10^4$ )	43500 ( $1.8 \cdot 10^4$ )
refleksioni spektar $\text{H}_2\text{L}$				27500		$\sim 40000$	

Tabela 24 - Elektronski spektri  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Očigledno je prisutno pomeranje svih maksimuma apsorpcionog spektra u odnosu na položaje odgovarajućih traka u refleksionom spektru i to u oblasti većih energija. Ono se kreće od  $2500 \text{ cm}^{-1}$  do  $5000 \text{ cm}^{-1}$ .

\* [8,27]



Pomeranje spektralnih traka može se donekle objasniti postojanjem vodoničnih veza. Poznato je da vodonične veze izazivaju pomeranje u oblasti manjih energija za  $\pi + \pi^*$  prelaze (batohromno pomeranje) [47].

Kod  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}|\cdot\text{H}_2\text{O}$  ustanovljeno je prisustvo veoma velikog broja vodoničnih veza koje povezuju azot iz amonijum grupe i kiseonik iz molekula vode sa atomima azota i kisenika koji se nalaze u okruženju [96]. Osim toga oni su i međusobno povezani vodoničnim vezama.

Pri rastvaranju  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}|\cdot\text{H}_2\text{O}$  najverovatnije je došlo do kidanja ovih veza i formiranja novih. Nove vodonične veze su međutim verovatno malobrojnije i salbije izražene te se spektralne trake u rastvoru pomeraju u oblast većih energija.

#### b) Diskusija spektara

Pošto je zaključeno da je tačkasta grupa kojoj pripada koordinacioni poliedar najverovatnije  $C_2v$  za interpretaciju optičkih spektara mogla se primeniti šema razdvajanja 3d-nivoa prikazana na sl. 8.6. S obzirom da je i ovde 3d orbitala bila bez elektrona kao i kod vanadijuma u  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}'|$  spektralne trake su pripisane intraligandnim prelazima i prelazima sa prenosom naelektrisanja.

Poredjenjem sa spektrom slobodnog liganda (sl. 1.6) utvrđeno je da maksimumi na  $27500 \text{ cm}^{-1}$  i  $38500 \text{ cm}^{-1}$  iz refleksionog spektra  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}|\cdot\text{H}_2\text{O}$  imaju intraligandni karakter.

Da bi se objasnilo poreklo spektralnih traka većih za prenos naelektrisanja zgodno je koristiti šemu M0 formiranu za  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}'|$ . Ova dva kompleksa pokazuju veliku sličnost ne samo u tipu i rastojanjima koordinacionog poliedra nego i u ostalim fragmentima strukturnog motiva.

Šema M0 sa sl. 8.6. pored orbitala centralnog jona sadrži i neke, za prelaze bitne, ligandne orbitale.

U skladu sa ovom šemom i pomenutim strukturnim sličnostima, spektri prenosa naelektrisanja kod  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}|\cdot\text{H}_2\text{O}$  mogu protumačiti analogno spektrima  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}'|$ .

Trake na  $10700$  i  $14400 \text{ cm}^{-1}$ , koje su nadjene samo u refleksionom spektru, rezultat su prelaza sa dve relativno liske  $\pi_L^V$  orbitale na  $a_2$  orbitalu vanadijuma. Kao i kod spektra

$\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}'$  ove trake imaju mali intenzitet te je prelaz manje verovatan od ostalih posmatranih CT-a.

U refleksionom spektru traka na  $20500 \text{ cm}^{-1}$  ima znatnu širinu i intenzitet. Ona je i u apsorpcionom spektru veoma široka, a vrednost ekstinkcionog koeficijenta  $\epsilon$  ukazuje da je prelaz dozvoljen. Zbog svoje velike širine očito je da ova traka sadrži prelaze i na  $b_1$  i na  $b_2$  orbitale vanadijuma. Kako ove dve orbitale potiču od e orbitale iz tačkaste grupe  $C_{4v}$  verovatno je da su se one pri snižavanju simetrije samo malo razdvojile. Ovaj efekat je kombinovan sa višestrukošću  $\pi_L^V$  orbitale, pa se zbog prekrivanja i nadovezivanja pojedinih maksimuma javila jedna veoma široka traka.

Maksimum koji se u refleksionom spektru javio na  $25500 \text{ cm}^{-1}$  nije jasno izdvojen u apsorpcionom spektru nego se javlja kao rame na traci lociranoj na  $30000 \text{ cm}^{-1}$ . On je protumačen prelazom sa  $\pi_L^V$  na  $1a_1$  orbitalu vanadijuma. Ovaj prelaz ima udela i u pojavi trake na  $29400 \text{ cm}^{-1}$  u refleksionom spektru s obzirom na verovatno prisustvo razdvajanja  $\pi_L^V$  orbitale o čemu je bilo reči u poglavlju 8.3.2.

Tako je na pojavu trake na  $29500 \text{ cm}^{-1}$  pored intraligandnog prelaza u kompleksu (poglavlje 8.3.1.) uticao i pomenući prenos nanelektrisanja.

Iz šeme M0 sa sl. 8.6. kod  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}' \cdot \text{H}_2\text{O}$  je potrebno izostaviti  $3\pi_L^*$  orbitalu pošto se ovde ne javlja intraligandni prelaz izmedju  $30000$  i  $40000 \text{ cm}^{-1}$  što je bio slučaj kod  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}'$ .

## 8.5. STRUKTURNA ISTRAŽIVANJA S-METILTIOSEMIKARBAZONSALICILADEHIDATO-DIOKSO-VANADIJUMA(V) - $\text{VO}_2(\text{HL})$

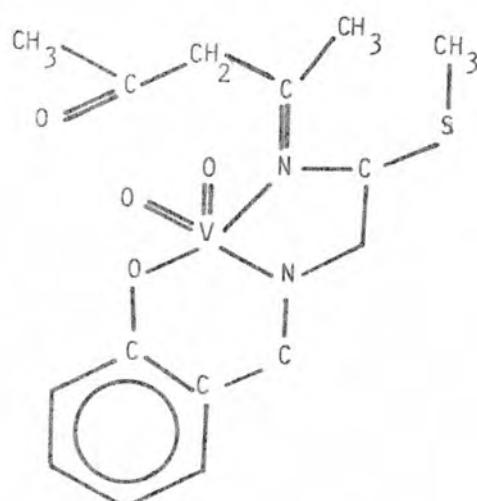
### 8.5.1. Kristalografski podaci i određivanje strukture

b i c parametri elementarne ćelije kristala  $\text{VO}_2(\text{HL})$  određeni su sa difrakcionih oscilatornih snimaka i potvrđeni merenjem na difraktometru. Merenjima na difraktometru nađena je vrednost periode a kao i vrednosti uglova  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ .

Utvrđeno je da nema sistematskih gašenja refleksa te da kristali pripadaju trikliničnom sistemu i prostornoj

grupi P<sub>1</sub>. Lociranjem kristala u trikliničnom sistemu mogla je da dodje u obzir i necentrosimetrična prostorna grupa P<sub>1</sub>. Pročun Fourier-ove raspodele za acentričan slučaj koji je radjen u toku rešavanja strukture pokazao je medjutim sasvim centrosimetričan raspored molekula VO<sub>2</sub>(HL).

Rešavanje strukture započeto je, a da prethodno nije izvršena hemijska analiza. Tako se startovalo sa pretpostavkom da je acetil aceton vezan za atom N iz koordinacije, pa je očekivana struktura formula bila



Izmerena vrednost gustine, rezultati hemijske i termogravimetrijske analize i konačno strukturalna istraživanja nisu potvrdjivala ovu formulu nego su davala nešto drugo. O tim istraživanjima će biti više reči u narednim poglavljima, a vrednost za  $M$ ,  $F_{000}$  i  $D_c$  koje se ovde daju u tabeli 25 zasnovaju se konačnim rezultatima i pretpostavci o izgledu strukture kristala i molekula  $\text{VO}_2(\text{HL})$ .

hemijska bruto formula	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{SV}$
relativna molekulska masa	$M = 290.06$
kristalografski sistem	triklinički
parametri elementarne ćelije	$a = 13.901(4) \text{ \AA} = 90.0^\circ$ $b = 12.430(4) \text{ \AA} = 95.5^\circ$ $c = 6.863(2) \text{ \AA} = 107.6^\circ$
zajednička elementarna ćelija	$1113.9 \text{ \AA}^3$
izmerena gustina	$1.58 \text{ kg/m}^3$
izračunata gustina	-
ukupan broj elektrona u elementarnoj ćeliji	$F_{000}$
broj molekula u elemen- tarnoj ćeliji	$z = 2$
zakoni gašenja	nema
prostorna grupa	$P\bar{1}$

Tabela 25 - Kristalografski podaci  $\text{VO}_2(\text{HL})$

Pomoću automatskog četvorokružnog difraktometra, korišćenjem  $\text{MoK}_\alpha$  zračenja sakupljeni su intenziteti 3644 nezavisnih refleksa. Za proračune je korišćeno 3341 refeleksa sa  $|> 2\sigma(I)|$ .

Intenziteti su korigovani na Lorentz - polarizacioni faktor, dok na apsorpciju nisu korigovani.

## 8.5.2. Lokalizacija teškog atoma

"Najteži" atom u strukturi je vanadijum ( $z = 23$ ) dok je sledeći sumpor ( $z = 16$ ). Kako je pretpostavljeno, u elementarnoj ćeliji je postojao centar inverzije i u tom slučaju su dva atoma vanadijuma ( $V_1$  i  $V_2$ ) povezani njime, kao i dva atoma sumpora ( $S_1$  i  $S_2$ ). Medjuatomski vektori koji povezuju položaje ovih atoma su  $(V_1V_2)$ ,  $(V_1S_1)$ ,  $(V_1S_2)$ ,  $(V_2S_1)$ ,  $(V_2S_2)$  i  $(S_1S_2)$  (inverzni i nulti nisu ovde uzeti u obzir).

Zbog postojanja centra inverzije vektori  $(V_1S_1)$  i  $(V_2S_2)$  kao i dva vektora  $(V_1S_2)$  i  $(V_2S_1)$  trebalo bi da budu međusobno ekvivalentni i davali bi u Patterson-ovoj mapi po jedan maksimum dvostruke jačine. Zbog odnosa vrednosti  $z$  vanadijuma i sumpora kao i ovog udvostručavanja ti maksimumi bi po intenzitetu bili jači nego maksimum  $(V_1V_2)$ . Stoga koordinate vanadijuma nije trebalo tražiti iz najintenzivnijih maksimuma nego iz nešto slabijih.

U više pokušaja radjeno je lociranje vanadijuma i proračun Fourier-ove sinteze na bazi njegovih koordinata. Ispostavilo se da se najbolji rezultati, odnosno najlogičniji izgled molekula dobije kad se koordinate vanadijuma odrede iz maksimuma

$$u = 0.8560 \quad v = 0.3421 \quad w = 0.1053$$

Komponente medjuatomskih vektora su sasvim jednostavno povezane sa koordinatama atoma za prostornu grupu  $P\bar{1}$  (tabela 26) [52].

	$x$	$y$	$z$		$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$
$x$					$2\bar{x}$		
$y$					$2\bar{y}$		
$z$					$2\bar{z}$		
$\bar{x}$				$2x$			
$\bar{y}$				$2y$			
$\bar{z}$				$2z$			

Tabela 26 - Komponente medjuatomskih vektora koje slede iz simetrijski ekvivalentnih položaja za  $P\bar{1}$

Tako se iz komponenti medjuatomskih vektora navedenog maksimuma dobijene sledeće vrednosti koordinata vanadijuma

$$x = 0.428 \quad y = 0.171 \quad z = 0.052$$

Vrednost R faktora za 1453 refelksa sa zadatim vanadijumom iznosila je 0.515, a za 2314 refleksa  $R = 0.681$ .

### 3.5.3. Odredjivanje koordinata lakših atoma

Nakon utvrđivanja vanadijuma izvršen je proračun Fourier-ove raspodele iz koje su odredjene najpre koordinate atoma sumpora. Sa ova dva atoma vrednost R faktora je iznosila  $R_{1453} = 0.486$ ;  $R_{2314} = 0.638$ .

Iz nekoliko sukcesivnih proračuna trodimenzionalnih raspodela koje su zatim usledile odredjene su koordinate svih atoma u, kako se u tom trenutku smatralo, fragmentu  $\text{V}_2(\text{HL})$ .

Iz svih Fourier-ovih raspodela je bilo očito da je jedan deo elementarne čelije popunjena sa dva centrosimetrično rasporedjena molekula  $\text{V}_2(\text{HL})$ , dok je za preostali deo elementarne čelije Fourier-ova raspodela sadržala veliki broj maksimuma.

Već u ovoj fazi istraživanja se moglo zaključiti da nije došlo do očekivane reakcije i da je molekul (S-metiltiosemikarbazon salicilaldehydato)-diokso-vanadijum(V) prisutan sam tj. bez prisajedinjenog acetilacetona.

Maksimumi iz Fourier-ove raspodele ukazali su na postojanje mnoštva atoma u drugom delu elementarne čelije pa se pretpostavilo da je pri reakciji nastao i neki organski fragment.

U daljoj fazi rada odredjivane su i koordinate jednog po jednog atoma iz ovog fragmenta i ubacivane u kalkulaciju.

#### 8.5.4. Utačnjavanje strukture

Izotropno utačnjavanje vršeno je u nekoliko ciklusa i sa različitim brojem atoma. Pokazalo se da se pri utačnjavanju svi atomi iz fragmenta  $V_0_2(HL)$  veoma dobro ponašaju. Međutim, izotropni temperaturni faktori pojedinih atoma iz nepoznatog fragmenta su u toku utačnjavanja divergirali. Ovi atomi su ili izbacivani ili su u daljoj kalkulaciji uzeti kao lakši.

Posle više ciklusa iztropnog utačnjavanja iz ovog dela zadržano je 10 atoma za koje se smatralo da predstavljaju 1, 2 atoma N i 2 atoma O. Ovi ugljenici imali su međutim uvek nešto više temperaturske faktore nego ugljenici iz dela  $V_0_2(HL)$ , dok su temperaturni faktori dva kiseonika bili relativno mali.

Sa ovakvom kombinacijom, vrednost R faktora nakon iztropnog utačnjavanja 31 atoma iznosila je

$$R_{2314} = 0.227 \\ R_{1453} = 0.145$$

Periodično je računata geometrija molekula. Svi atomi u delu  $V_0_2(HL)$  nalazili su se na sasvim zadovoljavajućim rastojanjima i sa dobrim međusobnim uglovima. Rastojanja između pojedinih atoma u nepoznatom fragmentu nisu bila tako dobra.

Posle iztropnog izvršeno je anizotropno utačnjavanje u tri uzastopna ciklusa. Konačne vrednosti R faktora su iznosile

$$R_{3341} = 0.170 \quad R_{2535} = 0.129$$

U tabeli 27 su date koordinate i anizotropni temperaturni parametri za atoma koji pripadaju fragmentu  $V_0_2(HL)$ .

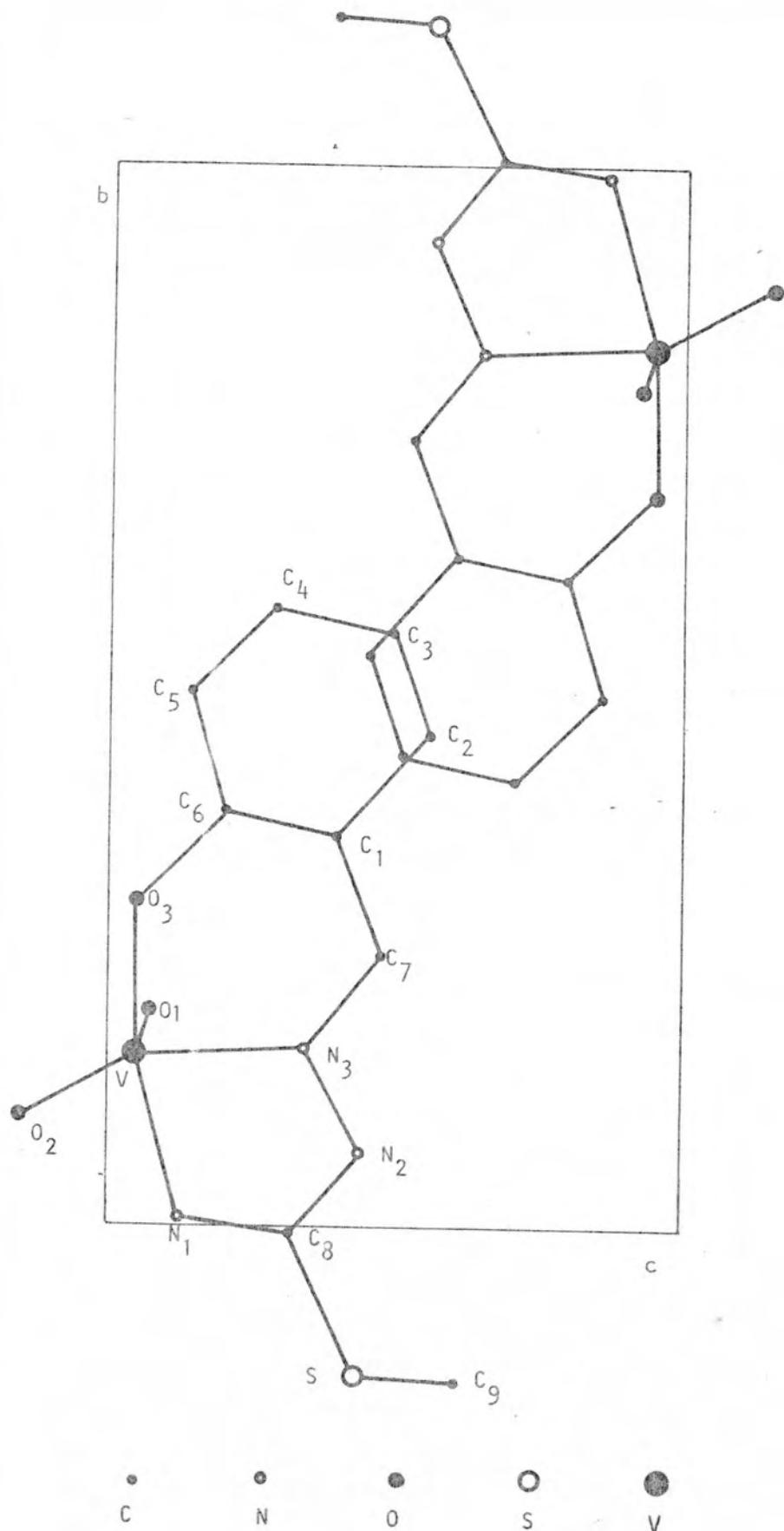
#### 8.5.5. Opis i diskusija strukture

Na slici 8.10. je data projekcija duž  $a$  ose na kojoj su ucrtana samo dva centrosimetrična molekula

Koordinacioni poliedar oko vanadijuma je u vidu deformisane kvadratne piramide. Kao i kod kompleksa  $NH_4[V_0_2L']$  i  $H_4[V_0_2L'] \cdot H_2O$  njega čine dva azota ( $N_1$  i  $N_2$ ) i tri kiseonika

	$\alpha_{\text{con}}$	$\gamma_{\text{eff}}$	$\gamma_{\text{eff}}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{2,3}$	$\beta_{1,3}$	$b_{2,3}$
V	4270(2)	1696(2)	498(3)	25(1)	21(1)	27(3)	25(3)
S	6267(3)	1375(3)	6126(6)	65(2)	39(2)	163(8)	46(3)
C1	5465(8)	2093(10)	724(20)	29(5)	57(7)	244(27)	22(10)
O1	3844(9)	1187(2)	8200(14)	83(7)	47(6)	43(17)	57(10)
O2	3898(8)	3076(7)	481(14)	70(6)	31(5)	81(17)	71(7)
N1	4016(8)	92(8)	1303(16)	39(5)	25(6)	77(19)	28(9)
N2	3628(8)	753(8)	4240(16)	39(5)	33(5)	70(19)	57(7)
N3	3783(8)	1748(8)	3388(15)	29(5)	27(5)	47(16)	21(8)
C1	3697(10)	3666(9)	3811(19)	46(6)	20(6)	65(21)	42(9)
C2	3629(13)	4569(12)	5237(26)	73(10)	31(8)	133(33)	52(13)
C3	3681(15)	5579(12)	4710(25)	103(12)	30(8)	112(30)	66(15)
C4	3903(18)	5784(15)	2803(33)	135(15)	41(6)	281(23)	90(19)
C5	3971(15)	4951(12)	1341(28)	101(12)	32(7)	157(36)	75(14)
C6	3892(11)	3862(10)	1921(19)	57(8)	31(6)	70(22)	47(10)
C7	3627(10)	2576(10)	4468(19)	43(6)	35(7)	75(22)	53(9)
C8	3803(9)	-68(10)	3041(19)	21(5)	19(6)	98(23)	19(3)
C9	3010(12)	8580(11)	5901(21)	41(8)	29(7)	100(25)	11(12)
							19(25)
							62(23)

Tabela 27. — Relativne koordinate atoma ( $\times 10^4$ ) i anizotropni temperaturni parametri ( $\times 10^4$ )\* za nevodonične atome V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(HL)  
 \* temperaturni faktor je dat kao  $\exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$



sl. 8.10.

(O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> i O<sub>3</sub>). Kiseonici O<sub>1</sub> i O<sub>2</sub> potiču iz diokso grupe i nalaze se na nešto kraćim rastojanjima u odnosu na vanadijum nego što je to O<sub>3</sub>.

U tabeli 28 su data rastojanja i uglovi izmedju atoma u VO<sub>2</sub>(HL).

Poredjenjem sa vrednostima za NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L] i NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L]·H<sub>2</sub>O datim u tabeli 21 i [116] moglo se zaključiti da su analogna rastojanja i uglovi kod sva tri kompleksa veoma slični.

Poseban problem predstavljaо je preostali fragment drugom delu elementarne ćelije. On se mogao smatrati nekim novim spojem koji je proistekao iz reakcije, međutim i nakon anizotropnog utačnjavanja pojedina rastojanja i uglovi nisu bili u okviru uobičajenih vrednosti. Izmedju ostalog nije odgovaralo ni rastojanje izmedju dva atoma za koje se pretpostavljalo da su kiseonici, a iznosilo je 1.658 Å. Kod jednostrukih O-O veze, kakva bi u ovakvoj geometriji trebalo da bude, rastojanje je 1.49 Å [60]. Osim toga, pri utačnjavanju su se ovi kiseonici ponašali kao nešto teži atomi. Tako se došlo na ideju da se oni zamene sa sumporom. Anizotropno utačnjavanje kod koga su u ovom fragmentu uzeta umesto dva atoma kiseonika dva atoma sumpora dalo je međutim mnogo lošije vrednosti R-faktora ( $R_{3341} = 0.174$   $R_{2535} = 0.137$ ), ali su se iztropni temperaturni faktori ugljenika smanjili.

Nakon ovoga izvršena je hemijska analiza. Njen rezultat je bio sledeći: u molekulu VO<sub>2</sub>(HL)X (sa X je obeležen nepoznati fragment) postoji 10.56 % (S); 37.54 % (C); 14.55 % (N); 3.49 % (H). Analiza je izvršena na novosintetizovanom uzorku.

Sa ovom procentnom vrednošću sumpora izračunata je molekulska težina uz predpostavku da u jedinjenju postoji najpre jedan, zatim dva pa tri atoma S. Dobijene vrednosti su M = 303 (za jedan atom S u molekulu) M = 607.7 (za dva atoma S u molekulu) i M = 909.1 (za tri atoma S u molekulu). Odavde je jasno da kad bi se uzelo da u strukturi postoje tri atoma S gustoća D<sub>C</sub> bi iznosila  $2.72 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  što je veoma daleko od izmerene vrednosti. Nešto bolje slaganje se dobija sa M = 607.7 ( $D_C = 1.8$ ,  $\rho_{op} = 1.6$ ), međutim nije bilo nikakve logike da se jedan od spornih dva atoma uzme kao sumpor, a drugi ostavi kao kiseonik.

V - O <sub>1</sub>	1.569	N <sub>3</sub> - C <sub>7</sub>	1.290
V - O <sub>2</sub>	1.620	C <sub>7</sub> - C <sub>1</sub>	1.451
V - O <sub>3</sub>	1.936	C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	1.442
V - N <sub>1</sub>	2.061	C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	1.325
V - N <sub>3</sub>	2.158	C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	1.405
S - C <sub>8</sub>	1.755	C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub>	1.396
S - C <sub>9</sub>	1.788	C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	1.426
N <sub>1</sub> - C <sub>8</sub>	1.277	C <sub>6</sub> - C <sub>1</sub>	1.382
N <sub>2</sub> - C <sub>8</sub>	1.339	C <sub>6</sub> - O <sub>3</sub>	1.313
N <sub>2</sub> - N <sub>3</sub>	1.390		

O <sub>1</sub> VO <sub>2</sub>	108	C <sub>6</sub> O <sub>3</sub> V	131.8
O <sub>1</sub> VO <sub>3</sub>	105.6	VN <sub>1</sub> C <sub>8</sub>	119.1
O <sub>1</sub> VN <sub>1</sub>	99.6	C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	111.4
O <sub>1</sub> VN <sub>3</sub>	109.4	VN <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	115.9
O <sub>2</sub> VO <sub>3</sub>	96.4	N <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>7</sub>	114.6
O <sub>3</sub> VN <sub>3</sub>	82.6	VN <sub>3</sub> C <sub>7</sub>	128.5
N <sub>3</sub> VN <sub>1</sub>	72.7	N <sub>3</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub>	123.2
N <sub>1</sub> VO <sub>2</sub>	92.4	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	119.6
C <sub>9</sub> SC <sub>8</sub>	104.7	C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub>	116.4
SC <sub>8</sub> N <sub>1</sub>	120.1	C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	123.9
SC <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	119.4	C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	118.7
N <sub>1</sub> C <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	120.5	C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	120.3
O <sub>3</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	125.0	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	120.7
O <sub>3</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	114.9		

Tabela 28 - *Medjuatomска растојања (Å) и углови код VO<sub>2</sub>(HL)*

Karakteristično je, da bi uz pretpostavku da u molekulu postoji samo jedan sumpor dobijena molekulska težina bila samo za 4.4 % veća od težine već nadjenog fragmenta  $\text{VO}_2(\text{HL})$ .

Nametao se zaključak da u novostvorenom kompleksu ne postoji ništa drugo osim  $\text{V}(\text{HL})\text{L}$ .

Na projekciji sa sl. 8.10. se medjutim vidi da je deo elementarne čelije ispitanih kristala prazan te je, s obzirom na izgled Fourier-ove raspodele, logično bilo očekivati da on ipak mora biti nečim popunjeno.

Zbog postojanja kontradikcije u rezultatima hemijske analize i rezultatima rentgenostrukturnih istraživanja, zaključeno je da se novosintetizovani kristal razlikuje od prvobitnih, čiji su uzorci snimani na difraktometru.

Novosintetizovani kristali sadržali su najverovatnije samo  $\text{VO}_2(\text{HL})$ , dok su kristali na kojima su mereni intenziteti difraktovanih refleksa u preostalom delu elementarne čelije imali još nešto. Bez obzira na to oni u ovom radu nose ozneku samo  $\text{VO}_2(\text{HL})$ .

Termička analiza vršena je sa novosintetizovanim kompleksom (poglavlje 10.1.4.) i ona je potvrdila pretpostavku o njegovom sastavu.

Refleksioni i apsorpcioni spektri snimani su na uzorcima sa kojima su vršena i strukturalna istraživanja.

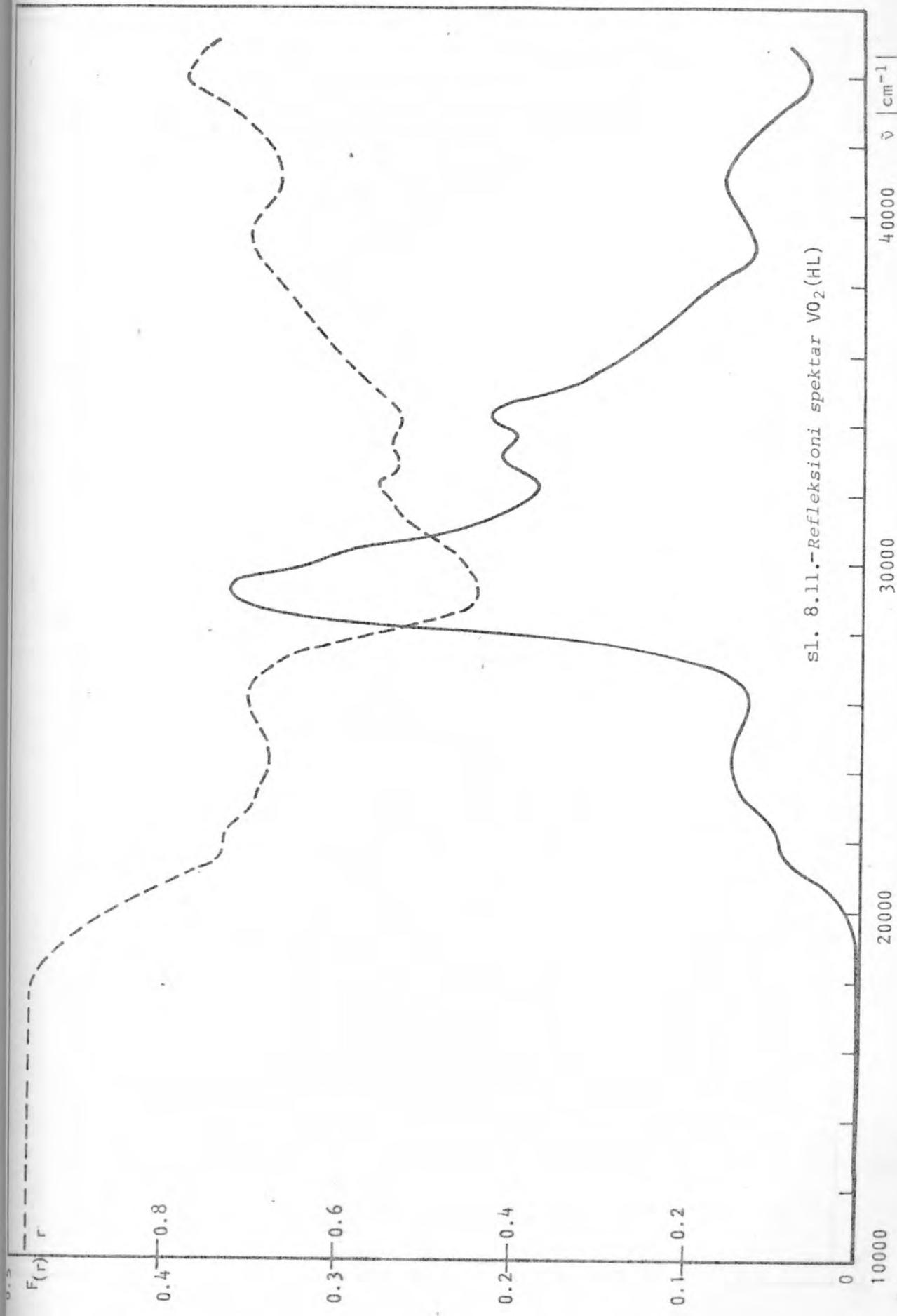
Pošto je utvrđen tip koordinacionog poliedra za  $\text{VO}_2(\text{HL})$ , kao i rastojanja i uglovi u njemu mogli su se bez smetnje interpretirati elektronski spektri i ovog kompleksa.

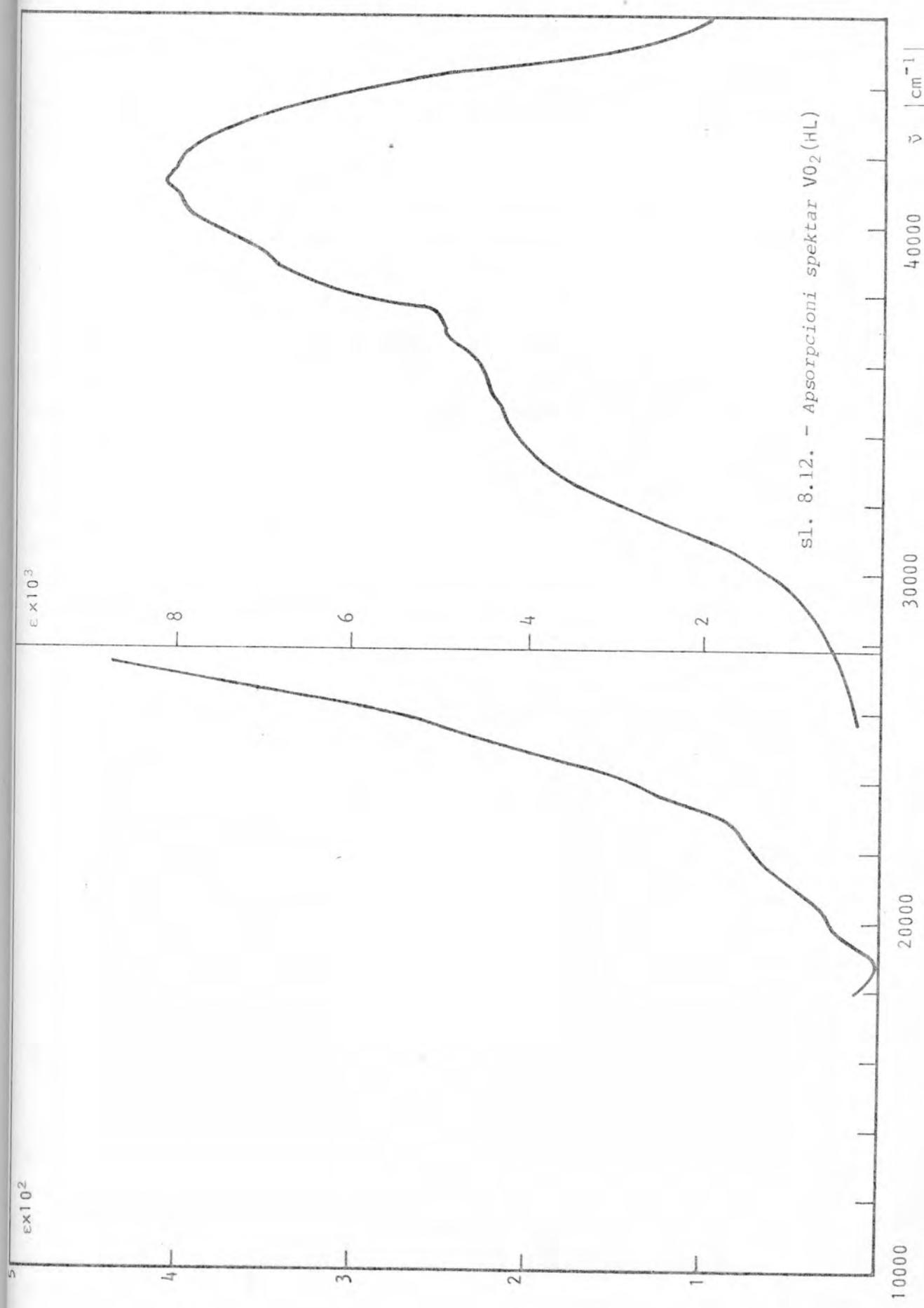
## 1.6. ELEKTRONSKI SPEKTRI $\text{VO}_2(\text{HL})$

### 1.6.1. Opis spektara

S obzirom na isti tip koordinacije i istu vrstu atomi koji je čine kao i veoma slična rastojanja kod  $\text{VO}_2(\text{HL})$  i metodom dva ispitana kompleksa sa dioksovanadijumom, očekivalo se da će postojati sličnosti i u njihovim elektronskim spektrima.

U refleksionom spektru  $\text{VO}_2(\text{HL})$  (sl. 8.11.) utvrđeno je postojanje šest jasno izdvojenih maksimuma (tabela 30). Ostali su slabi maksimumi koji su se kod  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_4[\text{VO}_2\text{L}]$ javljali na  $10400 - 10800 \text{ cm}^{-1}$  i  $14400 \text{ cm}^{-1}$ . Prve in-





tenzivne trake prenosa nanelektrisanja koje su se kod ova dva kompleksa javljale u oblasti  $\tilde{\nu} \sim 20000 \text{ cm}^{-1}$  i kod  $\text{VO}_2(\text{HL})$  su se javile u približno istom regionu ali su imale manji intenzitet. Ovo je ukazivalo da su odgovarajući prelazi kod  $\text{VO}_2(\text{HL})$  manje verovatni.

Poredjenjem refleksionog spektra  $\text{VO}_2(\text{HL})$  sa spektima  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}']$  zapaženo je pomeranje svih traka u oblast većih energija. Gipsohromno pomeranje kod  $\text{VO}_2(\text{HL})$  kreće se u intervalu  $1000 \text{ cm}^{-1} - 2000 \text{ cm}^{-1}$ .

Apsorpcioni spektar  $\text{VO}_2(\text{HL})$  u alkoholnom rastvoru (sl. 8.12.) sadrži samo tri odvojene spektralne trake (tabela 29). Dve su se javile na gotovo istom mestu gde i odgovarajući maksimumi u refelksionom spektru dok je ona na  $37000 \text{ cm}^{-1}$  nešto pomerena.

Već je navedeno da se kompleks  $\text{VO}_2(\text{HL})$  veoma spor rastvarao u alkoholu. Na početku rastvaranja, rastvor je bio svetlo žute boje no sa vremenom, paralelno sa daljim rastvaranjem supstance, ova boje je bledela. Usled toga je apsorpcioni spektar siromašan maksimumima i po svoj prilici ne pruža najverniju sliku o elektronskim prelazima kod ovog kompleksa.

	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$					
refelksioni spektar $\text{VO}_2(\text{HL})$	21500	24500	29000	32000	342000	41000
apsorpcioni spektar alkoholnog rastvora $\text{VO}_2(\text{HL})$				33000 ( $\sim 2 \cdot 10^3$ )	37000 ( $2.5 \cdot 10^3$ )	41000 ( $8 \cdot 10^3$ )

Tabela. 29 - Elektronski spektari  $\text{VO}_2(\text{HL})$  (ekstinkcioni koeficijenti su dati u zagradi)

#### 8.6.2. Diskusija spektara

Tačkasta grupa kojoj pripada koordinacioni poliedar je zbog postojanja njegove deformacije niža od  $C_{4v}$ . Kao i u prethodna dva slučaja, kad se radilo o srodnim kompleksima  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}']$ , pretpostavilo se da je sličan uticaj atoma azota i kiseonika na centralni ion. Uz ovu aproksimaciju se moglo prihvati da je prisutna tačkasta grupa  $C_{2v}$  i prime-

Miti šema razdvajanja 3d-orbitale prikazana na slici 8.5.

Pošto je opet centralni jon bez d-elektrona postojeće spektralne trake su protumačene kao posledica intraligandnih prelaza i prelaza sa prenosom naelektrisanja, a za njihovu identifikaciju korišćena je šema M0 prikazana na slici 8.6.

U ovom slučaju su izostali prelazi sa  $\pi_L^*$  na  $1a_2$  koji su i kod prethodna dva srodnih kompleksa bili manje verovatni.

Ostale spektralne trake mogle su se protumačiti analogno maksimumima u spektru  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}| \cdot \text{H}_2\text{O}$  odnosno  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}'|$ .

Uočeno pomeranje spektralnih traka kod  $\text{VO}_2(\text{HL})$  moglo se protumačiti odsustvom vodoničnih veza. Za razliku od  $\text{NH}_4|\text{VO}_2\text{L}| \cdot \text{H}_2\text{O}$  kod kojeg je utvrđeno postojanje veoma velikog broja vodoničnih veza, kod  $\text{VO}_2(\text{HL})$  ove veze verovatno izostaju ili su bitno smanjene. U odeljku 8.4.1. je već bilo reči da prisustvo vodoničnih veza utiče na batohromno (crveno) pomeranje spektralnih traka. Na osnovu toga se moglo zaključiti da će kod serije srodnih kompleksa trake biti pomerene u oblast viših energija kod onog kompleksa kod kog ove veze izstaju ili ih ima manje. Upravo se ovo desilo u spektru  $\text{VO}_2(\text{HL})$ .

Intraligandni maksimumi, koji se kod spektra slobodnog liganda javljaju na  $27500 \text{ cm}^{-1}$  i  $40000 \text{ cm}^{-1}$  zbog pomenu-tog pomeranja su se kod spektra kompleksa  $\text{VO}_2(\text{HL})$  javili na  $39000 \text{ cm}^{-1}$  i  $41000 \text{ cm}^{-1}$ .

Kod svih kompleksa je izmedju ove dve trake i u oblasti  $29000 \text{ cm}^{-1}$  -  $30000 \text{ cm}^{-1}$  postojala još jedna traka koja je imala u suštini intraligandni karakter. S obzirom na pomeranje spektralnih maksimuma ovu traku je kod spektra  $\text{VO}_2(\text{HL})$  trebalo tražiti za šešto veće od  $30000 \text{ cm}^{-1}$ . Od dva maksimuma koja su postojala u ovom regionu onaj na  $32000 \text{ cm}^{-1}$  je identificovan kao pomenuti intraligandni. Maksimum na  $34200 \text{ cm}^{-1}$  se nalazio ipak predaleko pa bi u slučaju da je on intraligandni pomeranje zbog odsustva vodoničnih veza iznosilo  $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$  što je mnogo.

Ostale spektralne trake pripadaju prelazima s prenosom naelektrisanja.

Dva maksimuma koja se nalaze na  $21500 \text{ cm}^{-1}$  i  $24500 \text{ cm}^{-1}$  u okviru široke spektralne trake protumačeni su kao prelazi s prenosom naelektrisanja sa ligandne  $\pi_L^*$  orbitale na  $b_1$

$b_2$  orbitale vanadijuma. U poglavljima 8.3.2. i 8.4.1. je rečeno da je  $\pi_L^V$  orbitala višestruka što je moglo da izazove širenje, odnosno razdvajanje spektralnih traka. Ovaj efekat kombinovan sa relativno malim rastojanjem  $b_1$  i  $b_2$  orbitala (poglavlje 8.3.2.) uslovio je pojavu dve trake koje se nalaze na medjusobnom rastojanju  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ , slično kao kod  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}']$ .

Sledeći prelaz sa prenosom nanelektrisanja, u skladu sa šemom na sl. 8.6., trebao bi da bude sa ligandne  $\pi_L^V$  orbitala na  $1a_1$  orbitalu vanadijuma. S obzirom na položaj odgovarajućih maksimuma u spektrima  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}']$ , kao i na prisutno pomeranje spektralnih traka kod  $\text{VO}_2(\text{HL})$ , ovde je prvi maksimum vezan za prelaz  $1\pi_L \rightarrow 1a_1$  trebalo očekivati na  $\sim 27000 - 28000 \text{ cm}^{-1}$ . U ovoj oblasti u spektru  $\text{VO}_2(\text{HL})$  počinjala je jaka intraligandna traka koja je svojim intenzitetom mogla da zaseni očekivanu CT traku, tako da ona nije observirana.

Slična je situacija i sa drugim maksimumom koji potiče od ovog prelaza zbog pomenute višestrukosti  $\pi_L^V$  orbitala. Kod prethodna dva kompleksa sa diokso vanadijumom on je lociran na  $\sim 29000 \text{ cm}^{-1}$  i uglavnom se prekrivao sa intraligandnim maksimumom. Pošto se maksimum na  $34200 \text{ cm}^{-1}$  nalazi relativno blizu ovog intraligandnog maksimuma moglo se pretpostaviti da je on bio posledica navedenog  $1\pi_L^V \rightarrow 1a_1$  prelaza.

U tom slučaju bi iz šeme M0 sa slike 8.6. za  $\text{VO}_2(\text{HL})$  trebalo izostaviti  $3\pi_L^*$  orbitalu, analogno kao kod kompleksa  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Realnije međutim pretpostaviti da ova orbitala postoji kod sva tri kompleksa i da je traka na  $34200 \text{ cm}^{-1}$  u spektru  $\text{VO}_2(\text{HL})$  posledica intraligandnog  $\pi_L^V \rightarrow 3\pi_L^*$  prelaza. Ovaj prelaz identifikovan je i u spektru  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}']$ , dok u spektru  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  nije observiran, što znači da je tu bio manje vezovan ili je zaklonjen jakom i širokom trakom na  $38500 \text{ cm}^{-1}$ .

U tabeli 30 je dat pregled svih spektralnih maksimuma za tri ispitana kvadartno piramidalna kompleksa V(V) (dioksovanadijuma) sa S-metiltiosemikarbazonima.

Može se zaključiti da se spektri sva tri kompleksa sa V(V) mogu uspešno protumačiti u okviru aproksimacije ovisnoj tačkastoj grupi  $C_{2v}$ .

Prelazi s prenosom naelektrisanja	NH <sub>4</sub> [VO <sub>2</sub> L']		NH <sub>4</sub> [VO <sub>2</sub> L] · H <sub>2</sub> O		VO <sub>2</sub> (HL)	
	č cm <sup>-1</sup>	prelaz	č cm <sup>-1</sup>	prelaz	č cm <sup>-1</sup>	prelaz
	27300	$\pi_L^V \rightarrow 1\pi_L^*$	27500	$\pi_L^V \rightarrow 1\pi_L^*$	29000	$\pi_L^V \rightarrow 1\pi_L^*$
	29200	$\pi_L^V \rightarrow 2\pi_L^*$	29400	$\pi_L^V \rightarrow 2\pi_L^*$	32000	$\pi_L^V \rightarrow 2\pi_L^*$
	22800	$\pi_L^V \rightarrow \pi$	-	-	-	-
	32400	$\pi_L^V \rightarrow 3\pi_L^*$	-	-	34200	$\pi_L^V \rightarrow 3\pi_L^*$
	42000	$\pi_L^V \rightarrow 4\pi_L^*$	38500	$\pi_L^V \rightarrow 4\pi_L^*$	41000	$\pi_L^V \rightarrow 4\pi_L^*$
	10800 14400}	$\pi_L^V \rightarrow a_2$	10700 14400}	$\pi_L^V \rightarrow a_2$	-	-
	19300	$\pi_L^V \rightarrow b_1$	20500	$\pi_L^V \rightarrow b_1 b_2$	21500	$\pi_L^V \rightarrow b_1$
	22600	$\pi_L^V \rightarrow b_2$			24500	$\pi_L^V \rightarrow b_2$
	25500 29200}	$\pi_L^V \rightarrow 1a_1$	25500 29400}	$\pi_L^V \rightarrow 1a_1$	-	-

Tabela. 30 - Spektri kompleksa V(V) u kvadratno piramidalnom okruženju tačkaste grupe C<sub>2v</sub>

S obzirom na vrlo male razlike u rastojanjima i uglovima unutar koordinacionog poliedra i istu elektronsku konfiguraciju centralnog jona očekivale su se bliske vrednosti energija prelaza s prenosom naelektrisanja.

Iz tabele 30 se vidi da se analogne CT trake kod spektra NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L] · H<sub>2</sub>O i NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>L'] javljaju praktično na istom mestu. Postojeće CT trake u spektru VO<sub>2</sub>(HL) takođe su u intervalu koji je blizak području u kom su se javljali odgovarajući maksimumi kod prva dva kompleksa.

Uočeno pomeranje intraligandnih maksimuma i maksimuma spektara prenosa naelektrisanja posledica je energetskih promena u šemi MO koje nisu u vezi sa koordinacionim poliedrom. Nako je već u prethodnom poglavlju bilo navedeno, ovo pomeranje može se dovesi u vezu sa postojećim razlikama u broju i jačini redoničnih veza.

Kao što je već na početku navedeno, uradjen je relativno mali broj struktura sa dioksovanadijumom [86,106-108], a samo u jednom slučaju izuzev onih koji se prikazuju u ovom radu je okruženje u vidu kvadratne piramide [65]. Takodje su i elektronski spektri kompleksa sa  $V_0^{\pm}$  grupom veoma slabo obradjeni. U radovima [95,105] koji su pominjani, analizirani su apsorpcioni spektri koordinacionih jedinjenja sa dioksovanadijumom. Ti spektri su po broju traka bili daleko siromašniji od spektara ovde obradjenih. U oba slučaja se radilo o intenzivnoj apsorpciji ( $\log \epsilon \sim 3$ ) u oblasti  $\tilde{\nu} \sim 40000 \text{ cm}^{-1}$  koja je protumačena prelazom s prenosom nanelektrisanja sa orbitale kiseonika iz  $V_0^{\pm}$  grupe na vakantne orbitale vanadijuma.

Spektri kompleksa sa  $V_0^{\pm}$  ispitanih u ovom radu su drugačiji karakter što se vidi iz analiza opisanih u prethodnim poglavljima. Zbog njihove specifičnosti i nepostojeća analognih slučajeva u literaturi, nije bilo moguće izvršiti neka direktnija poredjenja.

Kao što se iz analize spektara videlo, za njihovu interpretaciju je bila sasvim adekvatna aproksimacija o snižavanju simetrije koordinacionog poliedra od  $C_{4v}$  na  $C_{2v}$ . Međutim, u neke procene energija MO poput onih koje su izvedene u narednim poglavljima ova aproksimacija je bila suviše gruba, prvenstveno zbog velika razlike u rastojanjima kiseonika iz  $V_0^{\pm}$  grupe i O i N atoma iz S-metiltiosemikarbazonskog fragmenta u odnosu na centralni jon vanadijuma.

Zbog toga su procene energija MO vršene samo za oktaedarske komplekse kod kojih su ovi ligandni atomi bili na približno istim rastojanjima te se mogla primeniti aproksimacija prisutnoj tačkastoj grupi  $O_h$ .

## 9. UKLANJANJE DEGENERACIJE 3d - NIVOA KOD OKTAEDARSKOG KOMPLEKSA V(HL)L I ANALOGNIH JEDINJENJA Me(HL)L SA RAZLICITIM PARAMAGNETNIM JONIMA

### 9.1. OPSTE NAPOMENE

U kompleks  $V(HL)L \cdot 2H_2O$  vanadijum je ušao kao trovalentni jon, odnosno sa  $d^2$  elektronskim konfiguracijom. S obzirom na tridentatni karakter liganda L i činjenicu da su dva ligandna molekula, u ovom slučaju, vezana za centralni jon zaključeno je [71] da je koordinacioni broj 6 odnosno da je okruženje oktaedarskog tipa. Kristali  $V(HL)L \cdot 2H_2O$  nisu medjutim imali dovoljno dobre monokristalne forme, te nije bilo moguće izmeriti intenzitete značajnijeg broja refleksa i utvrditi strukturu jedinjenja, odnosno precizno naći medjuatomska rastojanja i uglovi u koordinacionom piliedru. Nadjeni su samo kristalografski podaci koji su prikazani u tabeli 31, a pri tumačenju optičkih spektara pošlo se od prepostavke da je okruženje oktaedarsko.

S obzirom da je sintetizovana serija jedinjenja sa "dvostrukim" ligandom  $(HL)L$  [69,71] koji su se medjusobno razlikovali po centralnom jonu zanimljivo je bilo utvrditi karakteristike  $V(HL)L$  u sklopu ovog niza. Zbog identičnog liganda koji bi trebalo u ovom slučaju da da isti tip okruženja postojala je mogućnost da se izdvoje osobnosti koje će zavisiti samo od prirode centralnog jona. Tako smo paralelno sa  $V(HL)L \cdot 2H_2O$  proučili i analogna jedinjenja:

$Cr(HL)L \cdot 2H_2O$  - bis(S-metiltiosemikarbazon salicilaldehydato) hrom(III) - dihidrat

$Fe(HL)L$  - bis(S-metiltiosemikarbazon salicilaldehydato) gvoždje(III)

$Co(HL)L$  - bis(S-metiltiosemikarbazon salicilaldehydato) kobalt(III) mono - hemihidrat

i izvršili poređenje odgovarajućih podataka

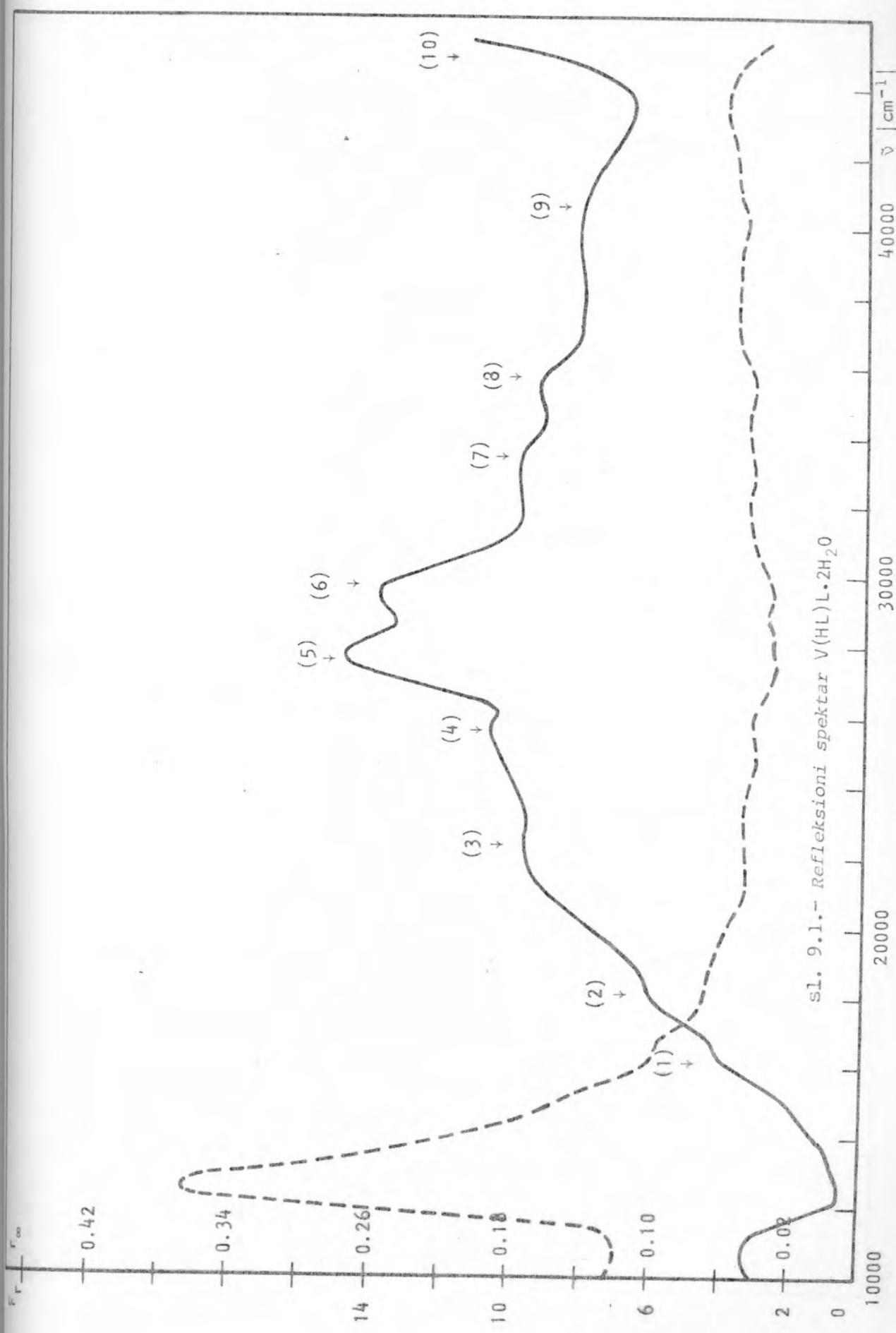
hemijkska bruto formula	VS <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub> C <sub>18</sub> H <sub>23</sub>
relativna molekulska masa	502.5
kristalografski sistem	monoklinski
parametri elementarne celije	$a = 10.232(2)\text{\AA}$ $b = 16.382(4)\text{\AA}$ $c = 13.825(4)\text{\AA}$ $\beta = 109.75^\circ$
zapremina elematarne celije	$V = 2180.97 \text{ \AA}^3$
izmerena gustina	-
izračunata gustina	$D_C = 1.34 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
ukupan broj elektrona u elememtarnoj celiji	$F_{000} = 872$
broj molekula u elemen-tarnoj celiji	4
zakoni gašenja	001: $l=2n$ h01: $l=2n$ 0k0: $k=2n$ hkl: nema
prostorna grupa	P2 <sub>1</sub> /c

Tabela 31 - Kristalografski podaci za V(HL)·2H<sub>2</sub>O

## 9.2. ELEKTRONSKI SPEKTRI V(HL)·2H<sub>2</sub>O

### 9.2.1 Spektari kristalnog polja

Difuzni refleksioni spektar i apsorpcioni spektar rastvora V(HL)·2H<sub>2</sub>O u alkoholu dati su na slikama 9.1 i 9.2. U refleksionom spektru zapaženo je deset maksimuma (tabela 32 ).



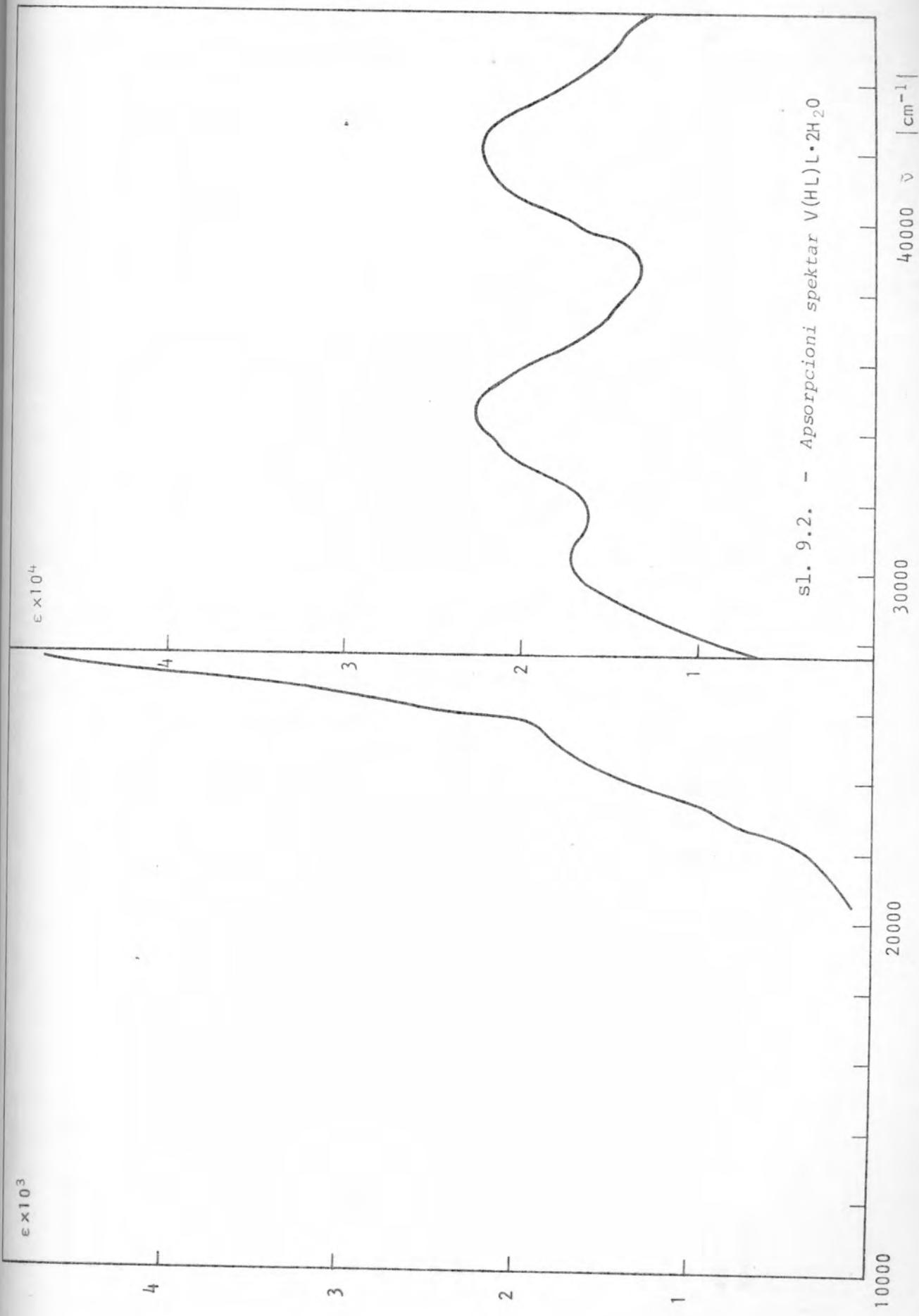


Tabela 32 - Elektronski spektar  $V(HL)L \cdot 2H_2O$

$V(HL)L \cdot 2H_2O$ refleksioni spektar	16300	18000	22500	25500	27500	29500	33500	35000	40000	preko 45000
$V(HL)L \cdot 2H_2O$ apsorpcioni spektar			22700	25500	27200	30000		34700	42000	

Tabela 33 - Elektronski spektar  $Cr(HL)L \cdot 2H_2O$

$Cr(HL)L \cdot 2H_2O$ refleksioni spektar	16000	17000	21800	23500	26000	27400	30000	34000	39000	preko 45000
$Cr(HL)L \cdot 2H_2O$ apsorpcioni spektar		18500	24200	25000	27300	28500	32000	34500	44000	

Tabela 34 - Elektronski Fe( $HL$ ) $L$

$Fe(HL)L$ refleksioni spektar	14000	17400	18500	20000	21500	22400	24000	25400	27500	29400	32500	34700	40500	44000
$Fe(HL)L$ apsorpcioni spektar		21500					24000	25000		30400	33000	34500	43000	

Tabela 35 - Elektronski spektar  $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

				$\tilde{\nu}$	$\text{cm}^{-1}$	
$\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	refleksioni spektar	16400	18100	19400	24000	27000
$\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	apsorpcioni spektar	22000	25500	28000	29500	32000
						38500
						preko 44000
						40500

Na osnovu poredjenja sa spektrom liganda  $H_2L$  (sl. 7.6.) može se nedvosmisleno utvrditi da su maksimumi na  $27000\text{ cm}^{-1}$  i  $40000\text{ cm}^{-1}$  i preko  $45000\text{ cm}^{-1}$  intraligandnog tipa. Ostale trake pripadale bi d-d prelazima ili spektru prenosa n-alktrisanja.

S obzirom da je za mnoštvo kompleksa sa ovakvim centralnim jonom analiziran elektronski spektar [21,28,45,51] može se okvirno predvideti interval u kom treba da se javе pojedine trake d-d prelaza. Prva vezana za prelaz  $^3T_{1g}(t_{2g}^2) \rightarrow ^3T_{2g}(e_g t_{2g})$  javlja se obično u intervalu od  $16000\text{ cm}^{-1}$  do  $18000\text{ cm}^{-1}$ . Prelaz  $^3T_{1g}(t_{2g}^2) \rightarrow ^3T_{1g}(et)$  manifestuje se trakom na oko  $24000\text{ cm}^{-1}$  -  $26000\text{ cm}^{-1}$  dok se traka  $^3T_{1g}(t_{2g}^2) \rightarrow ^3A_{2g}(e_g^2)$  prelaza javlja u oblast iznad  $30000\text{ cm}^{-1}$ . Da bi se pravilno identifikovale trake neophodno je da se vodi računa i o njihovom intenzitetu te je u tu svrhu analiziran i apsorpcioni spektar alkoholnog rastvora kompleksa. Iako se u njemu nisu javile sve trake, ekstinkcioni koeficijenti postojećih su mogli dobro da ukažu na njihov karakter te je tako smanjen broj kombinacija i olakšana analiza. U spektru rastvora pojavilo se šest maksimuma (tabela 12.)

Prva dva maksimuma u refleksionom spektru su najmanjeg intenziteta, dok u apsorpcionom nisu ni detektovani. S obzirom na to, kao i na njihov položaj u spektru zaključeno je da oba odgovaraju prvom d-d prelazu  $^3T_{1g}(t_{2g}^2) \rightarrow ^3T_{2g}(e_g t_{2g})$ . Najverovatnije je da oni potiču od jedne trake koje se pocepalala slijed snižavanja simetrije koordinacionog poliedra i dodatnog razdvajanja nivoa. Slična situacija je i sa maksimumima na  $22500\text{ cm}^{-1}$  i  $25500\text{ cm}^{-1}$ . U slučaju idealnog oktaedarskog okruženja oni bi bili spojeni u jedan, korespondirani prelaz  $^3T_{1g}(t_{2g}^2) \rightarrow ^3T_{1g}(et)$ . Nešto veći intenzitet četvrtog maksimuma može se objasniti bliskošću intraligandnog prelaza na  $27500\text{ cm}^{-1}$ .

Traka na  $33500\text{ cm}^{-1}$ , koja je dobro izražena u refleksionom spektru, dok se u apsorpcionom javlja u vidu asimetričnog ispupčenja na intenzivnoj traci lociranoj na  $34700\text{ cm}^{-1}$  predstavlja d-d prelaz  $^3T_{1g}(t_{2g}^2) \rightarrow ^3A_{2g}(e_g^2)$ .

Na osnovu položaja ovih maksimuma mogu se proceniti vrednosti parametara  $10Dq$  i  $B$  vanadijuma u ovom kompleksu. Tačka broj d-d traka ukazuje na narušavanje idealne simetrije,

Izazvanu verovatno neekvivalentnim položajima ligandnih atoma, kao i različitim uticajem azota (N) i kiseonika (O) na centralni jon, pošlo se od pretpostavke da je prisutna simetrija ipak bliska  $O_h$  te da se za proračune mogu primeniti energetske matriće iz tabele 3 poglavlje 2.1.4. [79].

Sekularna jedančina za term  $^3T_1$  daje dve vrednosti energije

$$\begin{vmatrix} -5B - 10Dq - E & 6B \\ 6B & 4B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.1)$$

Jedna od njih predstavlja energiju osnovnog stanja  $E_0 = E_{^3T_{1g}}(t_{2g}^2)$ , dok je  $E_1$  energija pobudjenog stanja  $E_1 = E_{^3T_{1g}}(t_g e_g)$ .

Rešavanjem jednačine (1) se dobija da je veza između njih

$$-(E_1 + E_0) = B + 10Dq \quad (9.2)$$

$$E_1 E_0 = -56B^2 - 40DqB \quad (9.3)$$

Uksperimentalno nadjena energija  $\tilde{\nu}_2$  za prelaz  $^3T_{1g}(t_{2g}^2) \rightarrow ^3T_{1g}(t_g e_g)$  može se predstaviti kao

$$E_1 - E_0 = \tilde{\nu}_2 \quad (9.4)$$

Kako je pobudjeno stanje  $^3T_{2g}(et)$  na koji se vrši prvi d-d prelaz locirano na  $-8B$  (tabela 3), odgovarajući spektralni maksimumi će biti na

$$-8B - E_0 = \tilde{\nu}_1 \quad (9.5)$$

Izrišćenjem izraza od (2) do (5) se dobija sa je

$$10Dq = 15B - (\tilde{\nu}_2 - 2\tilde{\nu}_1) \quad (9.6)$$

$$B = \frac{\tilde{\nu}_2 - 2\tilde{\nu}_1 + \sqrt{(\tilde{\nu}_2 - 2\tilde{\nu}_1)^2 - 5\tilde{\nu}_1(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)}}{30} \quad (9.7)$$

Tako se na osnovu položaja već prve d-d trake mogu odrediti parametri  $B$  i  $10Dq$ . Položaj treće trake, čija energija  $\tilde{\nu}_3$  može se proračunati iz razlike energija  ${}^3A_{2g}$  terma (tabela 3) i osnovnog stanja  ${}^3T_{1g}$ , pa se dobija izraz

$$\tilde{\nu}_{3cal} = -8B + 10Dq - E = 10Dq + \tilde{\nu}_1 \quad (9.8)$$

Vrednosti  $B$  i  $10Dq$  takođe se mogu dobiti korišćenjem eksperimentalnih podataka za sve tri d-d trake, pa je

$$10Dq = \tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_1 \quad (9.9)$$

$$B = \frac{1}{15}(\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3 - 3\tilde{\nu}_1) \quad (9.10)$$

U ispitivanom slučaju s obzirom na prisutno razdvajanje spektralnih traka, postavljalo se pitanje koje vrednosti uzeti za  $\tilde{\nu}_1$  odnosno  $\tilde{\nu}_2$ . Kako snižavanje simetrije ne mora izazovati simetrično razdvajanje u odnosu na početni položaj, neki od nivoa ni ne moraju bitno da se pomere, vršene su različite kombinacije, ali se pokazalo da se najbolji rezultati dobijaju kad je  $\tilde{\nu}_1 = 16300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_2 = 25500 \text{ cm}^{-1}$  i  $\tilde{\nu}_3 = 33800 \text{ cm}^{-1}$ . Kada se ovi maksimumi uzmu i kao polazni kod simetrije  $O_h$  iz jednačina (6) i (7) se dobija

$$B = 706.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$10Dq = 17700 \text{ cm}^{-1}$$

Na osnovu ovih vrednosti i uz korišćenje jednačine (8) prelaz  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$  bi bio na  $\tilde{\nu}_{3cal} = 34000 \text{ cm}^{-1}$  što je diskorno observiranoj vrednosti.

Sa sve tri observirane vrednosti iz jednačina (8) i (10) je

$$10Dq = 17200 \text{ cm}^{-1} \quad B = 673 \text{ cm}^{-1}$$

Dobro slaganje sa vrednostima dobijenim iz jednačina (6) i (7) ukazuje na pravilan izbor maksimuma koji su služila za kalkulaciju u idealiziranoj simetriji.

Tako se može operisati sa srednjim vrednostima

$$10\bar{D}q = 17450 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{B} = 690 \text{ cm}^{-1} \quad \beta = \frac{\bar{B}_{com}}{\bar{B}_{slob. jona}} = 0.802$$

Dalje će biti razmatrani spektri kristalnog polja ostalih ispitivanih jedinjenja tipa  $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$ , s obzirom da oni predstavljaju jednu kategoriju, a zatim će biti izloženi rezultati istraživanja spektara prenosa naelektrisanja kod njih.

### 9.3. d-d SPEKTAR $\text{Cr}(\text{HL})\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cr}$  je u ovom jedinjenju trovalentan, te predstavlja  $d^3$  sistem. To je visoko spinski kompleks. Kompleksi sa  $\text{Cr}^{+3}$  su uglavnom sa okruženjem u vidu oktaedra [81] kakvo je i u ovom slučju prisutno [71].  $d^3$  konfiguracija je u oktaedarskom polju naročito stabilna jer joj odgovara do polovine popunjena  $t_2$  ljudska.\* S obzirom na sve ovo kao i na karakter liganda  $(\text{HL})\text{L}$  zaključeno je da koordinacioni poliedar i u  $\text{Cr}(\text{HL})\text{L}$  pripada najverovatnije simetriji  $O_h$  ili vrlo malo odstupa od nje. Stoga se mogla eksplicitno primeniti šema dijagrama Tanabe-Sugano (sl. 2.7) i na osnovu nje protumačiti d-d prelazi. Takodje je bila moguća primena energetskih matrica za  $d^3$  sistem (tabela 5 a) za dobijanje izraza parametar kristalnog polja i Racah-ov parametar  $10Dq$  kao i proračun konkretnih vrednosti.

Iz energetskih matrica za  $d^3$  sistem dovoljno je bilo da se nadju energije za termove  ${}^4A_2({}^4F)$ ,  ${}^4T_1({}^4F)$  i  ${}^4T_1({}^4P, {}^4F)$  s obzirom da se izmedju njih dešavaju d-d prelazi. Na osnovu tabele 5a je direktno nadjeno da je  ${}^4A_2$  na  $-12Dq - 15B$ , a  ${}^4T_2$  na  $-2Dq - 15B$  dok su kao rešenja jednačine za  ${}^4T_1$  dobijene dve vrednosti

$$\begin{aligned} E_{{}^4T_1(F)} &= -2Dq - 3B \\ E_{{}^4T_1(F)} &= 8Dq - 12B \end{aligned}$$

S obzirom da je  ${}^4A_2(t^3)$  osnovni term energije d-d prelaza su

\*[79,90]

$$\tilde{v}_1 = E_{4T_2} - E_{4A_2} = 10Dq \quad (9.11)$$

$$\tilde{v}_2 = E_{4T_1(F)} - E_{4A_2} = 10Dq + 12B \quad (9.12)$$

$$\tilde{v}_3 = E_{4T_1(P)} - E_{4A_2} = 20Dq + 3B \quad (9.13)$$

Poznavanje već samo dve energije prelaza je dovoljno za određivanje  $10Dq$  i  $B$  no u tu svrhu se mogu koristiti i sve tri vrednosti  $\tilde{v}$ . Tako se kombinovanjem gornje tri jednačine dobija

$$B = \frac{1}{15}(\tilde{v}_2 + \tilde{v}_3 - 3\tilde{v}_1) \quad (9.14)$$

U refleksionom spektru  $\text{Cr(HL)L}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sl. 9.3) prisutno je deset maksimuma (tabela 33).

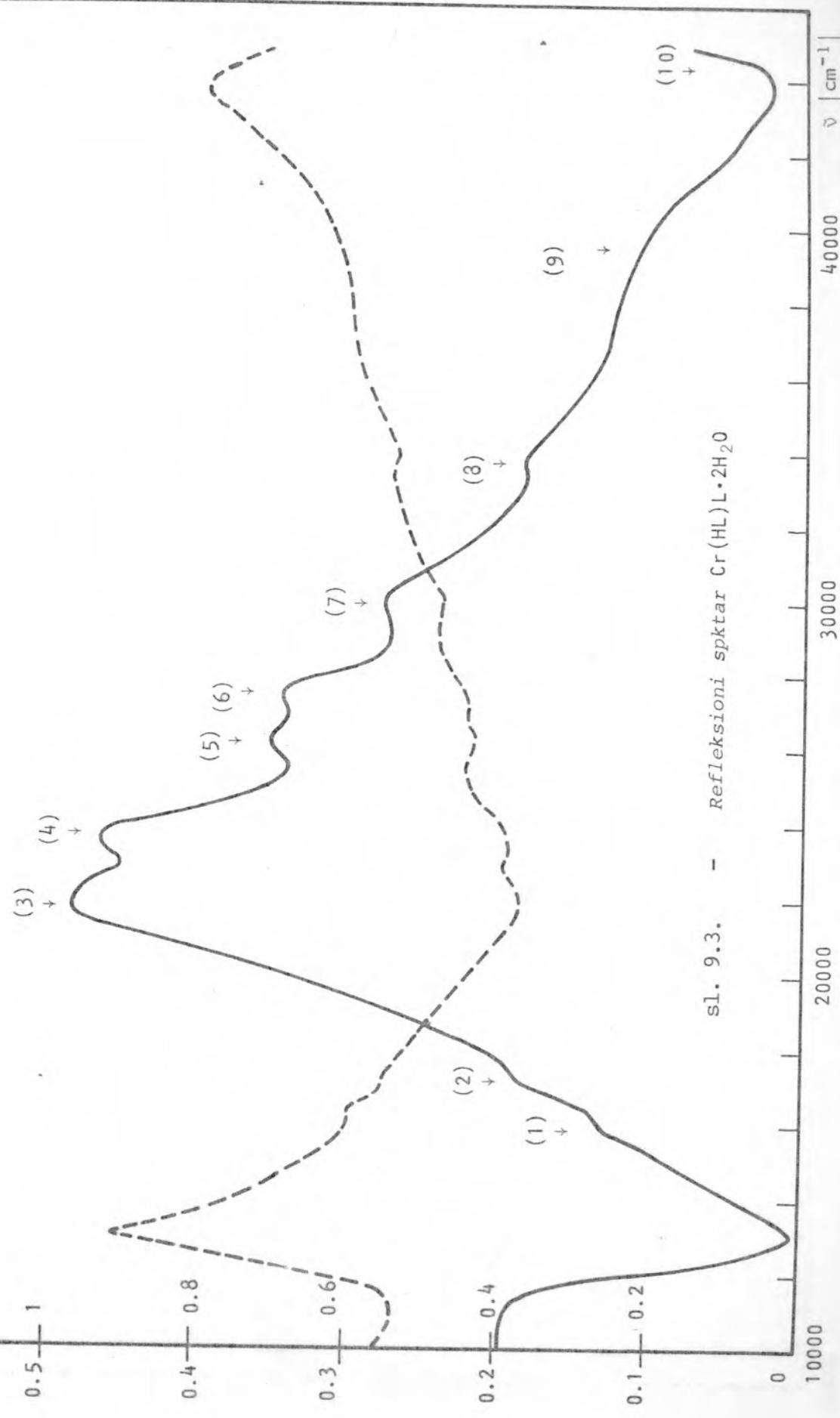
Apsorpcioni spektar u alkoholnom rastvoru (na sl. 9.4) je snimljen da bi se odredili ekstinkcioni koeficijenti što bi olakšalo identifikaciju tipa prelaza. U njemu su se javili praktično svi maksimumi, no u odnosu na one iz refleksionog spektra postojalo je pomeranje za  $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  u oblast velikih energija. Prva traka u spektru rastvora se pojavljuje na  $18500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 500$ ) i po svoj prilici objedinjuje (1) i (2) traku iz refleksionog spektra.

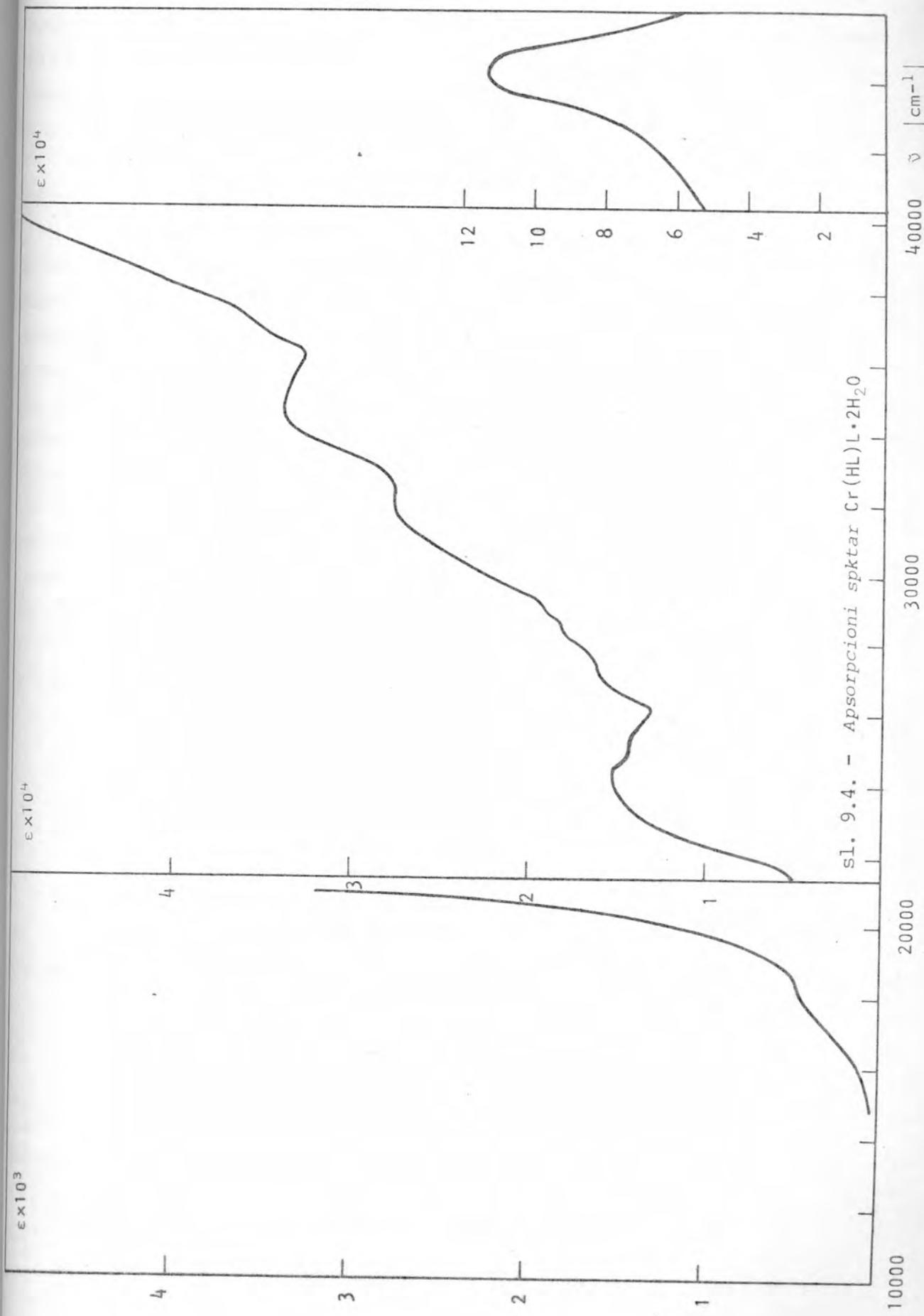
Ostale trake se javljaju na energijama sličnim onim iz refleksionog spektra.

Jedino je maksimum (9) koji je na  $39000 \text{ cm}^{-1}$  u refleksionom spektru veoma mnogo pomeren i u apsorpcionom spektru on je lociran čak na  $44000 \text{ cm}^{-1}$ .

Svi ovi maksimumi, izuzev prvog, na izgled imaju veoma velike intenzitete, odnosno ekstinkcione koeficijente. Međutim, treba voditi računa da se oni nalaze na „repu” veoma snažnih maksimuma (9') ili čak (10) – koji je inače van obsevirane oblasti. Njihovo prisustvo uslovljava dodatni porast intenziteta traka na višim energijama. Tek odbijanjem ovog „fona” dobijene su realnije vrednosti ekstinkcionih koeficijenata (tabela 33).

Inraligandne trake prisutne su i u ovom spektru, a locirane su kao i obično na  $27400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $39000 \text{ cm}^{-1}$  i preko  $45000 \text{ cm}^{-1}$ .





Prvom d-d prelazu odgovaraju dva najslabija maksimuma (1) -  $16000 \text{ cm}^{-1}$  i (2) -  $17000 \text{ cm}^{-1}$  iz refelksionog spektra. Oni se nalaze na relativno bliskom rastojanju, a potiču od jednog koji se usled snižavanja simetrije koordinacionog poliedra razdvojio.

Druga i treća d-d traka u principu treba da se nadju u oblasti spektra preko  $20000 \text{ cm}^{-1}$ , odnosno  $30000 \text{ cm}^{-1}$  [79]. U predelu gde bi se očekivala druga traka postoje kod  $\text{Cr(HL)}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  četiri maksimuma. Jedan je eliminisan kao intraligandni, dok su maksimumi (3) i (4) u refleksionom spektru imali izrazito najveći intenzitet, što ne bi smeо da ima d-d prelaz. Sa ovim su bili u saglasnosti i podaci iz apsorpcionog spektra gde je  $\epsilon_{(3^+)} \sim 6 \cdot 10^3$   $\epsilon_{(4^+)} \sim 4 \cdot 10^3$   $\epsilon_{(5^+)} \sim 1.5 \cdot 10^3$ . Tako je odlučeno da se traka (5) -  $26000 \text{ cm}^{-1}$  korespondira prelazu  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$ .

Nešto jednostavniji slučaj je bio sa trećim d-d prelazom. Pošto je na  $39000 \text{ cm}^{-1}$  intraligandni maksimum, a maksimum na  $\sim 29000 \text{ cm}^{-1}$  se po pravilu javljaо kod svih ispitivanih jedinjenja te mu je pripisan drukčiji karakter, ostalo je da se prelaz  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$  korespondira maksimumu na  $34000 \text{ cm}^{-1}$  u refleksionom spektru.

Tako je

$$\tilde{\nu}_1 = 16000 \text{ cm}^{-1} \text{ (uzeta povoljnija vrednost)}, \tilde{\nu}_2 = 26000 \text{ cm}^{-1}$$
$$\tilde{\nu}_3 = 34000 \text{ cm}^{-1}$$

Iz jednačine (11) je direktno

$$10Dq = 16500 \text{ cm}^{-1}$$

dok se kombinacijom izraza (12) i (13) dobija

$$10Dq = \frac{1}{7}(4\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_2), \text{ pa je odavde za } \text{Cr(HL)}\text{L}$$

$$10Dq = 15700 \text{ cm}^{-1}$$

Usrednjavanje ove dve vrednosti daje

$$10\bar{D}q \sim 16100 \text{ cm}^{-1}$$

Korišćenjem relacije 14 proračunata je vrednost parametra B i iznosi  $800 \text{ cm}^{-1}$ .

Ostali spektralni maksimumi pripadaju spektru prenosa nelektrisanja i biće još diskutovani.

#### 9.4. d-d SPEKTRI Fe(HL)L

U ovom jedinjenju gvožjde je prisutno kao  $\text{Fe}^{+3}$  ion čija je elektronska konfiguracija  $d^5$ . Pošto je  $\text{Fe}^{+3}$  ion u ovom kompleksu visoko spinski [37] analiziran je slučaj slobog polja kada je osnovno stanje  ${}^6A_1$ . Dijagram Tanabe Sugano za  $d^5$  konfiguraciju dat je na slici 7.c. Iz energetske matrice za ovaj sistem uzete su samo energije onih termova koje se mogu povezati sa d-d prelazima kod  $\text{Fe}^{+3}$  jona. Tako je

${}^6A'_1 ({}^6S)$	$t^3 ({}^4A_2) e^2 ({}^3A_2)$	-35B
${}^4T_1 (G)$	$t^4 ({}^2T_1) e$	-10Dq - 25B + 6C
${}^4T_2 (G)$	$t^4 ({}^3T_1) e$	-10Dq - 17B + 6C
${}^2T_2 (I)$	$t^5$	-20Dq - 20B + 10C
${}^4A_1 (G)$	$t^3 ({}^4A_2) e^2 ({}^3A_2)$	-25B + 5C
${}^4E_1 (G)$	$t^3 ({}^2E) e^2 ({}^3A_2)$	-25B + 5C
${}^4T_2 (D)$		-22B + 5C (9.15)
${}^4E (D)$	$t^3 ({}^4A_2) e^2 ({}^1E_1)$	-21B + 5C
${}^4T_1 (D)$	$t^3 ({}^2T_2) e^2 ({}^1A_1)$	-16B + 7C
${}^4A_2 (F)$	$t^3 ({}^4A_2) e^2 ({}^1A_1)$	-13B + 7C

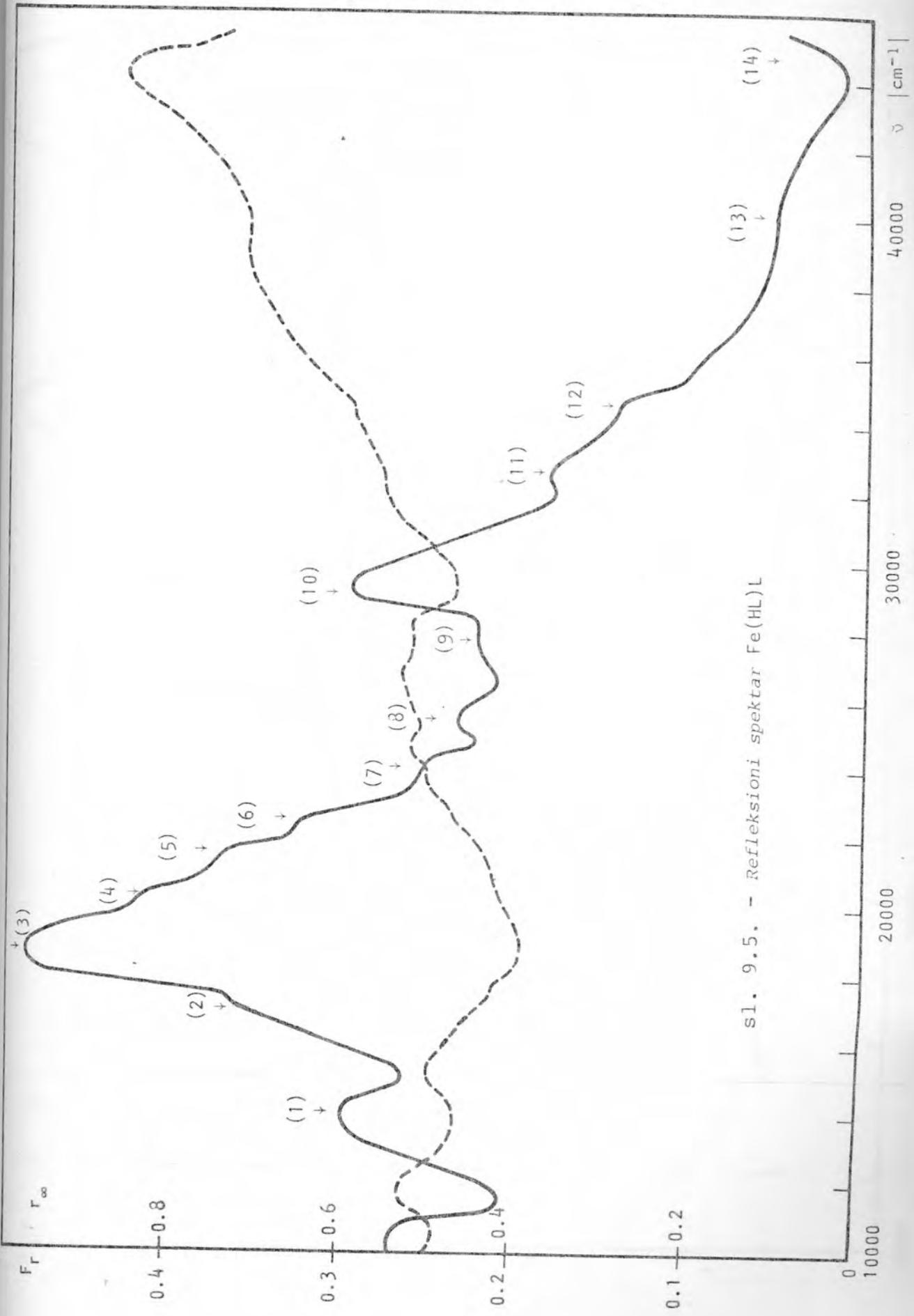
Vrednosti parametara B i C mogu sa jednostavno odrediti na osnovu energija prelaza sa osnovnog  ${}^6A_1$  na neka od pobudjenih stanja. Tako je na primer

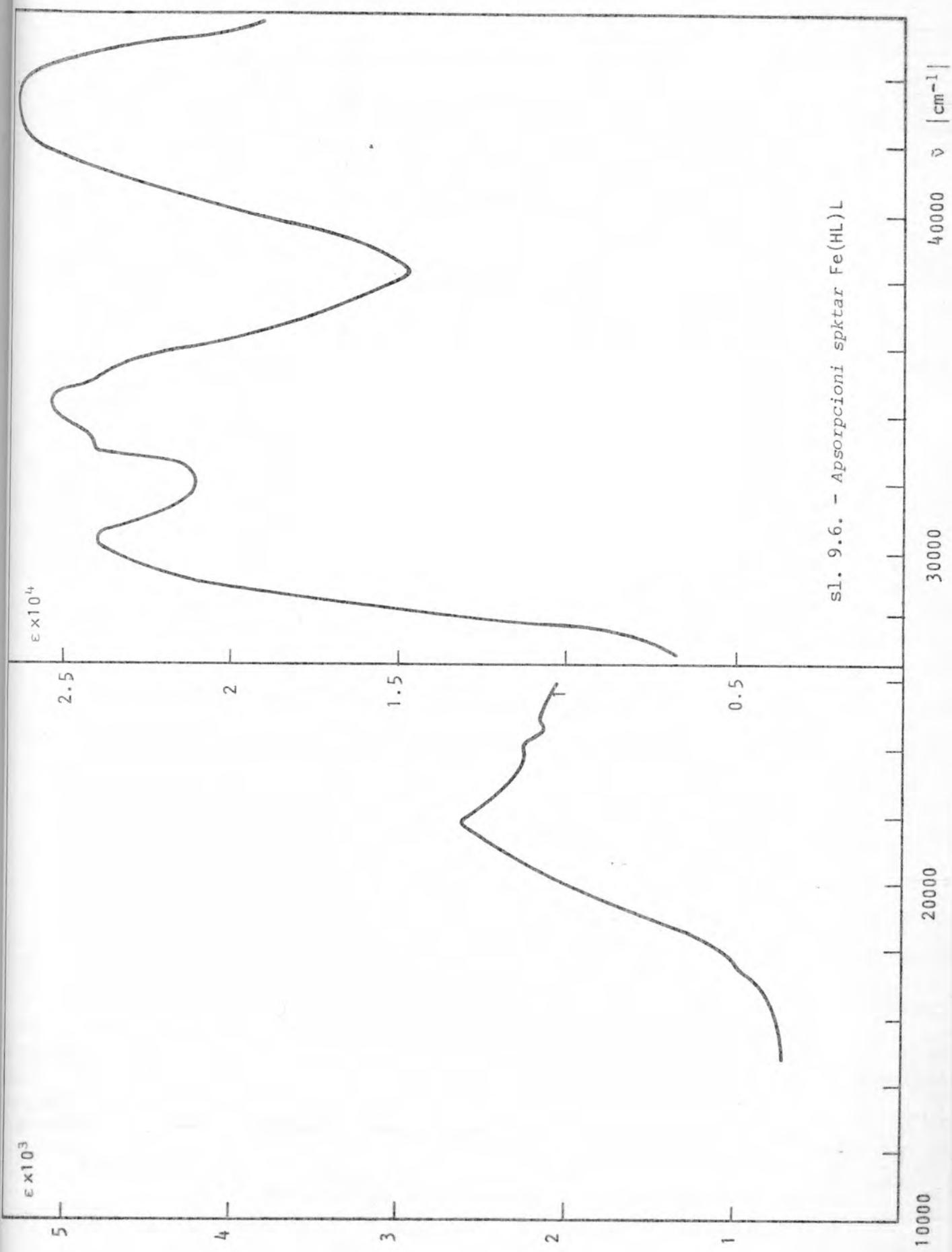
$$\tilde{\nu}_4 = E({}^4A_1(G); {}^4E_1(G)) - E({}^6A_1(S)) = 10B + 5C \quad (9.16)$$

$$\tilde{\nu}_6 = E({}^4E(D)) - E({}^6A_1(S)) = 14B + 5C \quad (9.17)$$

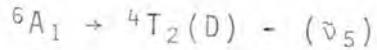
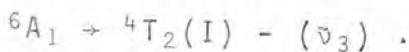
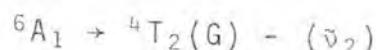
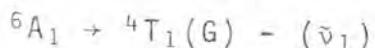
a je

$$B = \frac{\tilde{\nu}_6 - \tilde{\nu}_4}{4} \quad \text{dok je} \quad C = \frac{\tilde{\nu}_4 - 10B}{5} \quad (9.18)$$





Ove vrednosti mogu se izračunati i iz spektralnih traka koje odgovaraju ostalim prelazima



Korišćenjem jednačina (15) se dobija da je

$$B = \frac{\tilde{v}_2 - \tilde{v}_1}{8} \quad (9.19)$$

$$10Dq = 10B + 6C - \tilde{v}_1 \quad (9.20)$$

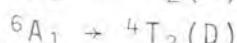
ili  $10Dq = 18B + 6C - \tilde{v}_2$  (9.21)

Na osnovu izračunatih vrednosti parametara  $10Dq$ ,  $B$  i  $C$  može se predvideti gde treba da se pojave pojedine d-d trake, koristeći pri tom relacije kao što su

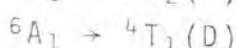
$$\tilde{v}_3 = 15B + 10C - 10Dq$$



$$\tilde{v}_5 = 13B + 5C$$



$$\tilde{v}_7 = 19B + 7C$$



Spektar Fe(HL)L je veoma složen. On se sastoji od više maksimuma od kojih su neki jasno izraženi dok se drugi pojavljuju u vidu "ramena" i nadovezuju na ostale. U refleksionom spektru Fe(HL)L može se izdvojiti 14 maksimuma (tabela 34).

Apsorpcioni spektar alkoholnog rastvora Fe(HL)L je znatno siromašniji i sadrži samo nekoliko intenzivnih traka (tabela 34).

Pojedine trake su nešto pomerene u oblast većih energija u odnosu na njihov položaj u refleksionom spektru što je bilo zapaženo i kod ostalih kompleksa iz ove serije. Ekstinkcioni koeficijenti odredjeni iz spektra rastvora omogućili su lakšu identifikaciju tipa prelaza.

U difuznom refleksionom spektru intraligandni prelazi su identifikovani u maksimumima na  $27500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $40500 \text{ cm}^{-1}$  i preko  $44000 \text{ cm}^{-1}$ .

d-d prelaze je bilo dosta teško odvojiti zbog njihovog malog intenziteta i pojave velikog broja maksimuma.

Pošto je osnovno stanje  $\text{Fe}^{+3}$  jona  ${}^6\text{A}_1$ , a ostali termovi imaju nižu multipletnost, svi prelazi su i po spinu zabranjeni te bi trebali da imaju još manji intenzitet nego „obični“ d-d prelazi. Međutim maksimum na  $14000 \text{ cm}^{-1}$  je bio jasno izražen, a mogao se protmačiti samo d-d prelazom  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ . Kod mnogih jedinjenja  $\text{Fe}^{+3}$  on se javlja na sličnom mestu [57,115].

Energetski sledeći po redu bi trebao da bude prelaz  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ . Maksimum na  $17400 \text{ cm}^{-1}$  mu ne bi međutim odgovarao jer bi davao suviše malu vrednost B i loše bi bilo slaganje kalkulisanih i observiranih vrednosti prelaza  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{T}_2(\text{I})(\tilde{\nu}_3)$ ;  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{D})(\tilde{\nu}_7)$ ;  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{D})(\tilde{\nu}_5)$ . S druge strane maksimum na  $18500 \text{ cm}^{-1}$  ima suviše veliki intenzitet, on je najintenzivniji od svih, te ne bi bilo logično da odgovara dvostruko zabranjenom d-d prelazu. Tako se došlo do maksima na  $20000 \text{ cm}^{-1}$  koji se javlja u vidu ramena na intezivnoj traci (3) i u proračunima se ispostavilo da upravo on najviše odgovara prelazu  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$ .

Iz identifikovanih d-d maksimuma uz pretpostavku da je  $C = 4B$  moguće je izračunati parametre, predvideti položaje ostalih traka kristalnog polja i utvrditi stepen slaganja sa eksperimentalnim vrednostima.

Polazeći od  $\tilde{\nu}_1 = 14000 \text{ cm}^{-1}$  i  $\tilde{\nu}_2 = 20000 \text{ cm}^{-1}$  dobija se

$$B = 750 \text{ cm}^{-1} \quad 10Dq = 11500 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{iz } 9.20.\text{a i } 9.20.\text{b}) \\ C = 4B = 3000 \text{ cm}^{-1}$$

Na osnovu ovih vrednosti predviđene su trake kristalnog polja na

$\tilde{\nu}_{3C} = 29750 \text{ cm}^{-1}$	${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{T}_2(\text{I})$
$\tilde{\nu}_{4C} = 22500 \text{ cm}^{-1}$	${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1(\text{G}) {}^4\text{E}(\text{G})$
$\tilde{\nu}_{5C} = 24750 \text{ cm}^{-1}$	${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{D})$
$\tilde{\nu}_{6C} = 25500 \text{ cm}^{-1}$	${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$
$\tilde{\nu}_{7C} = 35200 \text{ cm}^{-1}$	${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$

Eksperimentalno nadjene trake (5) i (6) koje nisu dovoljno jasno izražene jer se javljaju u vidu ramena u ref-

leksionom spektru, dok u apsorpcionom spektru potpuno odsustvuju mogu se na osnovu ovog proračuna protumačiti kao prelaz  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1(G)$  i  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(G)$ . Očito je da je došlo do izvesne razlike u energijama  ${}^4A_1(G)$  i  ${}^4E(G)$  nivoa što je proizvelo i razdvajaće maksimuma.

Observirane trake (7) i (8) iz refleksionog spektra mogu se interpretirati kao  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$ , odnosno  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$  prelaz što je takodje u saglasnosti sa navedenim proračunom. Ove trake na izgled imaju veći intenzitet, odnosno eksitacioni koeficijent, ali je to posledica blizine snažnog maksimuma (3). Preostale dve d-d trake  $\tilde{\nu}_{3c}$  i  $\tilde{\nu}_{7c}$  koje su ovako predviđene teško je bilo eksperimentalno locirati s obzirom da se u naznačenom delu apsorpcionog spektra javljaju vrlo intenzivni maksimumi što je ukazivalo na prisustvo prelaza s prenosom n elektrisanja.

Traka (11) u refelksionom spektru odnosno rame (11') u apsorpcionom spektru se nije mogla objasniti d-d prelazom na neko spinski četvorostruko degenerisano stanje pošto su svi termovi koji slede posle  ${}^4T_1(D)$  locirani u oblasti većih energija. Zato se pokušalo sa prelazima na dubletna stanja imajući pri tom u vidu njih raspored iz dijagrama Tanabe-Sugano. Ispostavilo se da bi odgovarao prelaz na term  ${}^2E_2$  čija je energija  $-10Dq - 13B + 9C$ . Tako je

$$\tilde{\nu}_{8c} = E_{2E_2} - E_{6A_1} = -10Dq + 22B + 9C = 32000 \text{ cm}^{-1}$$

Razlika izmedju observirane i kalkulisane vrednosti je  $500 \text{ cm}^{-1}$  što se može smatrati veoma zadovoljavajućim.

9.5. d-d SPEKTRI  $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Kao i kod ostalih jedinjenja tipa  $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$  najvećovatnije je da je koordinacioni polidar oktaedarskog tipa [71].

$\text{Co}^{+3}$  koji se nalazi u ovom kompleksu predstavlja  $d^6$  sistem i može se karakterisati dijagramom Tanabe-Sugano prikazanim na slici 7.d. Energije termova za ovaj sistem mogu se naći iz energetske matrice  $d^4$  konfiguracije, samo što će raspored nivoa biti obrnut, a koeficijent ispred  $Dq$  menjati znak. Tako formirana sekularna jednačina za  ${}^1\text{A}_{1g}$  [79].

$16Dq + 10C - E$	-12 2B	$2(4B + 2C)$	2 2B	0
0	$-6Dq + 6C - E$	-12B	-6B	0
0	0	$-4Dq + 14B + 11C - E$	20B	$6(2B + C)$
0	0	0	$-4Dq - 3B + 6C - E$	2 6B
0	0	0	0	$-24Dq - 16B + 8C - E$

daje pet rešenja od kojih je najmanja vrednost energije

$$E_{{}^1\text{A}_{1g}} = -24Dq - 16B + 8C$$

Ovo je osnovni term za  $d^6$  elektronsku konfiguraciju.

Analognim transformacijama sekularnih jednačina  $d^4$  konfiguracije\* dobijaju se energije termova  ${}^1\text{T}_{1g}$  i  ${}^1\text{T}_{2g}$  za konfiguraciju  $d^6$

$$E_{{}^1\text{T}_{1g}} = -14Dq - 16B + 7C$$

$$E_{{}^1\text{T}_{2g}} = -14Dq + 7C$$

energije d-d prelaza su tada

(9.24.a)

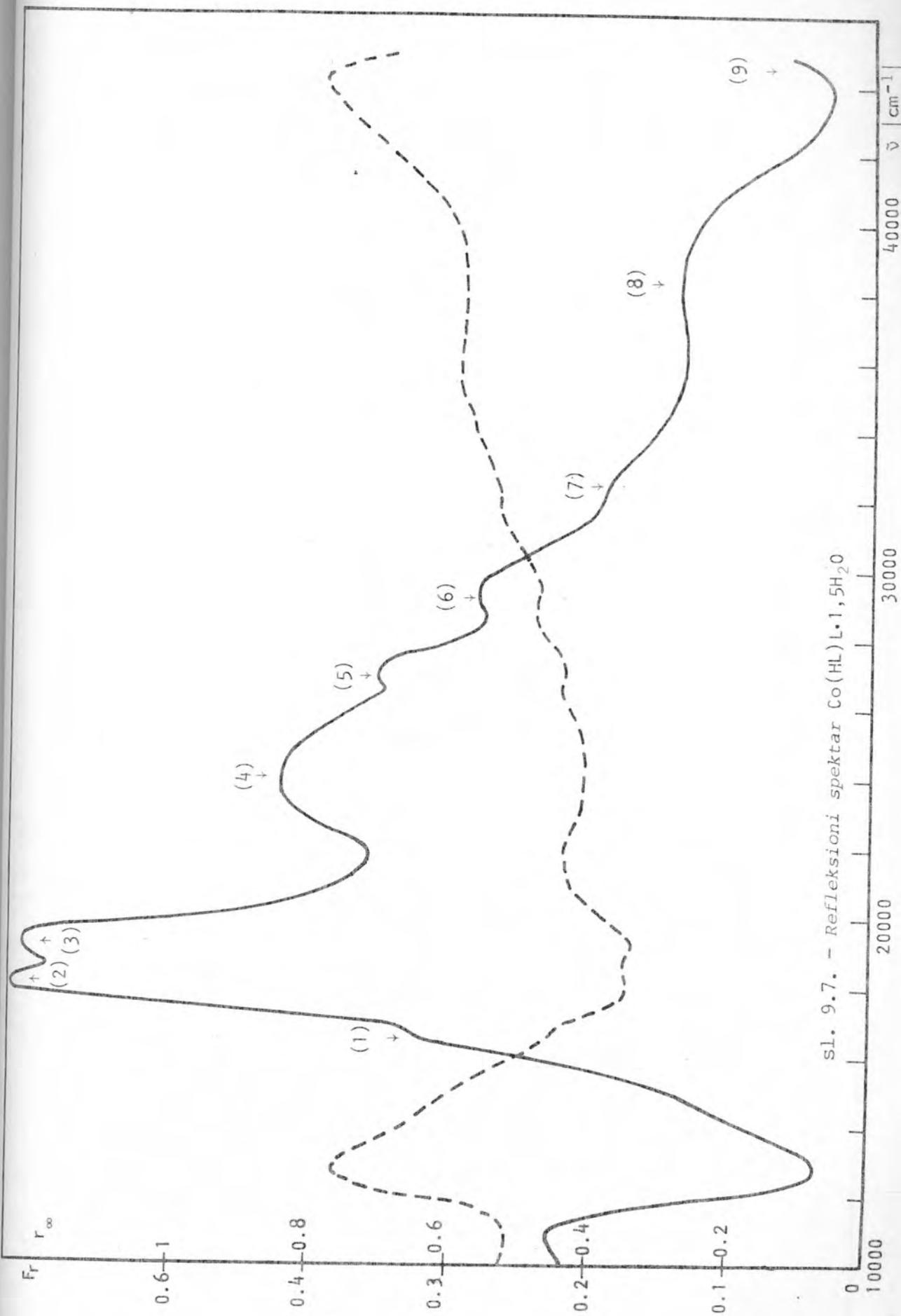
$$\tilde{\nu}_1 = E_{{}^1\text{T}_1} - E_{{}^1\text{A}_1} = 10Dq - 16B + 7C \quad \text{za prelaz } {}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$$

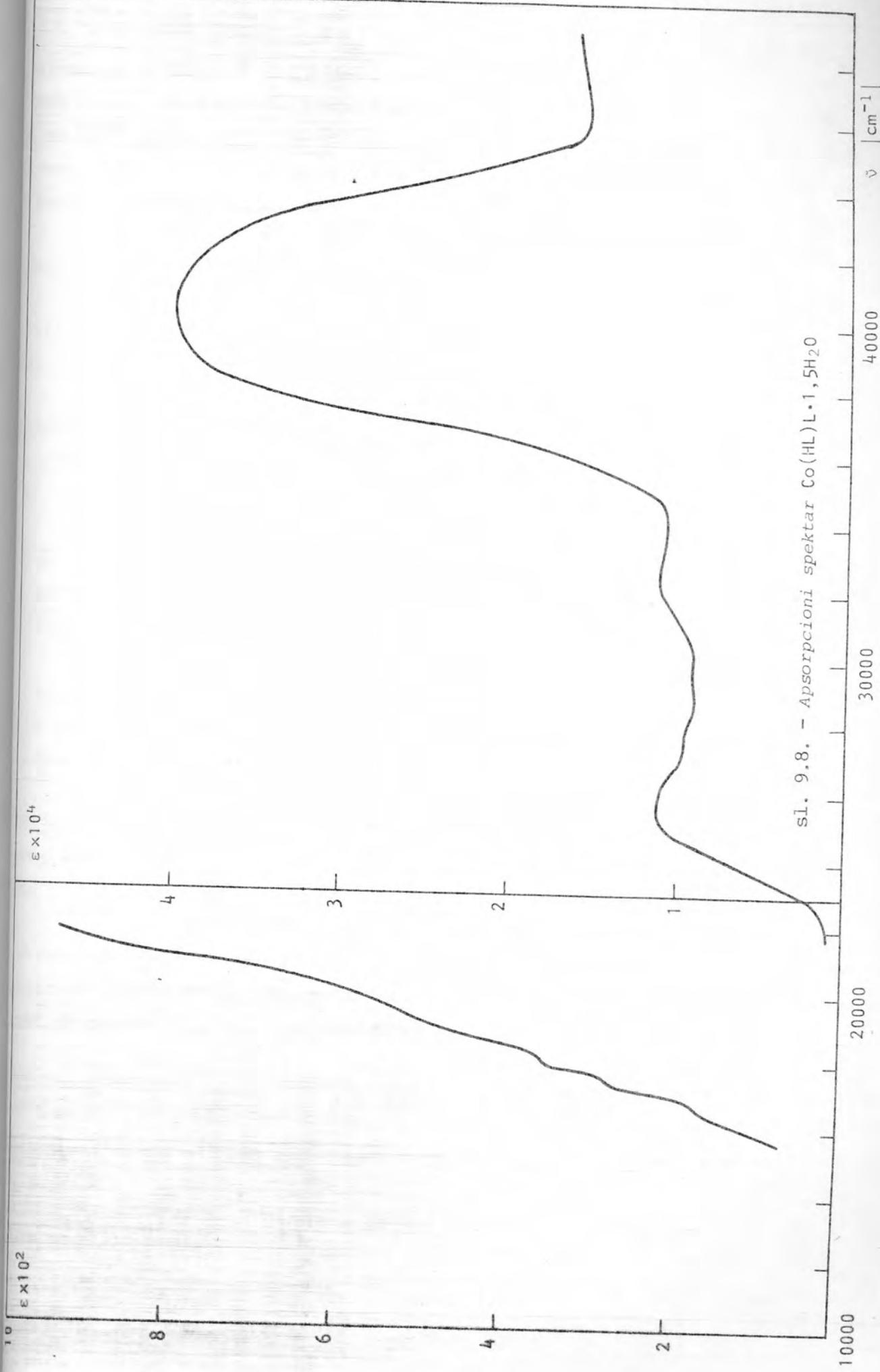
$$\tilde{\nu}_2 = E_{{}^1\text{T}_2} - E_{{}^1\text{A}_1} = 10Dq + 16B - C \quad \text{za prelaz } {}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g} \quad (9.23.b)$$

Iz jednačina (9.23) se direktno dobija da je

$$B = \frac{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1}{16} \quad (9.24)$$

\* poglavljje 2.1.4.





S obzirom da je za egzaktno odredjivanje sva tri parametra ( $10Dq$ ,  $B$  i  $C$ ) mali broj relacija, uzeto je da važi relacija  $C = 4B$  koja se pokazala tačnom u ogromnom broju slučajeva i na bazi koje su i formirani dijagrami Tanabe-Sugano. Kad se ovo uzme u obzir može se iz bića koje od jednačina (9.23) odrediti parametar kristalnog polja  $10Dq$ .

U difuzionom refleksionom spektru  $\text{Co}(\text{HL})\text{L}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  uočeno je devet maksimuma (tabela 35).

U apsorpcionom spektru alkoholnog rada tvora  $\text{Co}(\text{HL})\text{L}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  pojavili su se sem prvog praktično svi maksimumi (tabela 35).

Kao i kod apsorpcionog spektra  $\text{Cr}(\text{HL})\text{L}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  i ovde je prisutno pomeranje spektralnih traka u oblast većih energija za  $500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  kao i spajanje pojedinih traka (npr.  $2'$  i  $3'$ ) u jednu.

Maksimumi intraligandnog spektra javili su se u ovom kompleksu vrlo malo pomereni u odnosu na njihov položaj u spektru samog liganda tj. na  $27000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $38000 \text{ cm}^{-1}$  i na preko  $44000 \text{ cm}^{-1}$ .

Prvom d-d prelazu, označenom kao  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$  odgovara maksimum na  $15400 \text{ cm}^{-1}$ . On je veoma slabo izražen i javlja se u vidu zadebljanja na intenzivnoj traci nadovezanih maksimuma (2) i (3).

S obzirom na očekivanu vrednost  $B \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  koja je karakteristična za  $\text{Co}^{+3}$  [8,79], a imajući u vidu položaj prve d-d trake, drugi maksimum d-d prelaza je trebalo tražiti na oko  $30000 \text{ cm}^{-1}$ .

Pošto je traka na  $29000 \text{ cm}^{-1}$  imala neki drugi karakter što je već primećeno kod spektara ostalih kompleksa, u obzir je došla samo slaba traka na  $32000 \text{ cm}^{-1}$ . Kada se ona pridruži prelazu  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$  iz izraza (9.24) se dobija

$$B = 975 \text{ cm}^{-1}$$

šta je  $C = 4B = 3900 \text{ cm}^{-1}$  iz (9.23.a) je

$$10Dq = 20300 \text{ cm}^{-1}$$

U tabeli 36 su date karakteristike spektara kristalnog polja svih ispitivanih jedinjenja tipa  $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$ .

Iz nje se mogu izvući sledeći zaključci o kristalnom polju liganda  $(\text{HL})\text{L}$  kao i ponašanje u njemu vanadijumovog jona  $\text{V}^{+3}$  u odnosu na ostale paramagnetne jone.

Vrednost parametra kristalnog polja opada u nizu



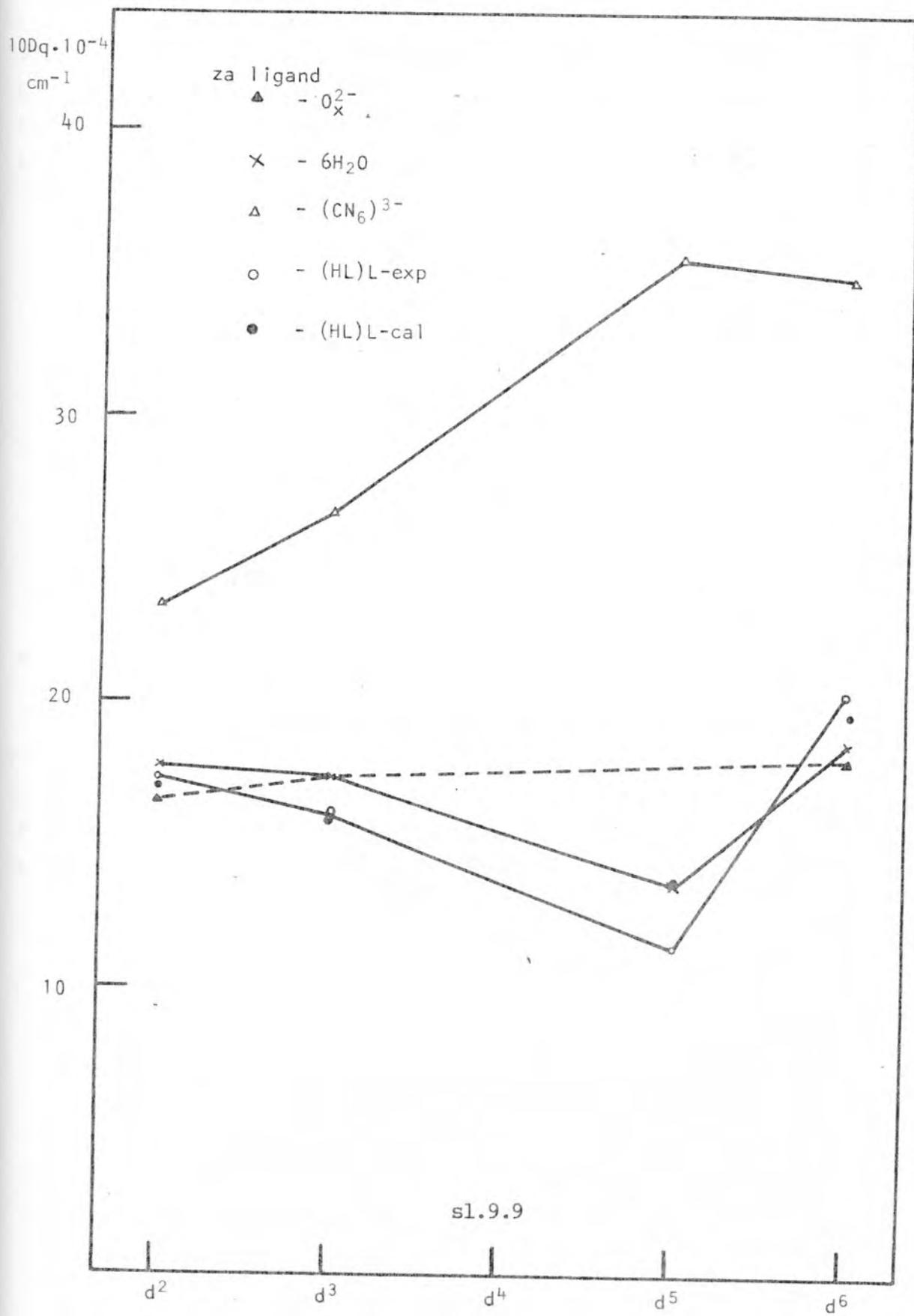
Treba medjutim imati u vidu da je  $\text{Co}^{+3}$  u  $\text{Co}(\text{HL})\text{L}$  - u nisko spinski jon dok su u ostalim ispitivanim kompleksima prisutni prelazni metali koji su visoko spinski joni. Za ovakve serije jedinjenja je karakteristično da upravo  $\text{Co}^{+3}$  ima najveći parametar kristalnog polja [8,79] što se zapaža i iz podataka datih u tabeli 36 za neke tipične ligande [8,79].

Na grafiku (slika 9.9) je prikazana zavisnost  $10Dq$  od rednog broja metala kod kompleksa  $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$ . Uočljivo je da za visoko spinske jone  $10Dq$  opada skoro linearno u nizu  $\text{V}^{+3} > \text{Cr}^{+3} > \text{Fe}^{+3}$ . Na istom grafiku radi poređenja nanete su i vrednosti parametra kristalnog polja za komplekse iz tabele 37. Zapaža se da se ligand  $(\text{HL})\text{L}$  ponaša najsličnije ligandu  $6\text{H}_2\text{O}$  s obzirom da se vrednost  $10Dq$  za jedinjenja  $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$  ne razlikuju mnogo od onih kad je isti jon u oktaedarskom okruženju sa šest molekula vode. Ova činjenica je bila od značaja za kasnije proračune MO i izvesne aproksimacije i poređenja koja su tom prilikom vršena.

$M_e$	$d$	$\tilde{\nu}$	iz rastvora	prelaz	10Dq	B	C=4B	$\beta = \frac{B_{com}}{B_{join}}$
$V^{+3}$	$d^2$	16300; 18000 22500; 25500 33500	$\sim 22700(750); 25500(1800)$ 33500	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$	17450	690		0.802
$Cr^{+3}$	$d^3$	16000; 17000 26000 34000	18500(500) 27300(1000) 34500(4000)	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	16100	800		0.842
$Fe^{+3}$	$d^5$	21500; 22400 24000 25400 32500	24200(100) 25200(120) 33000(700)	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ ${}^6A_1 \rightarrow {}^2T_2(1)$ ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1(G); {}^4E_1(G) 11500$ ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$ ${}^6A_1 \rightarrow {}^2E_2$	750	3000		0.750
$Co^{+3}$	$d^6$	16400 32000	32500(1000)	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	20300	975	3900	0.928

Tabela 36- Karakteristike spektara kristalnog polja jedinjenja tipa  $M_e(HL)_L$

\*Ekstinkcioni koeficijenti su u zagradi



Me	3d konf.	$30^2_x$	ligand		
			$6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CN}_6)^{3-}$	$(\text{HL})\text{L-exp}$
$\text{V}^{+3}$	$d^2$	16500	17700	23390	17450
$\text{Cr}^{+3}$	$d^3$	17400	17400	26600	16100
$\text{Fe}^{+3}$	$d^5$	-	13700	35000	11500
$\text{Co}^{+3}$	$d^6$	18000	18600	34800	20300

Tabela 37 - Vrednosti  $10Dq$  za neke ligande

Me	3d konf.	$30^2_x$	ligand			slobodan jon
			$6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CN}_6)^{3-}$	$(\text{HL})\text{L-exp}$	
$\text{V}^3$	$d^2$	-	-	-	690	
$\text{Cr}^3$	$d^3$	640	750	520	800	950
$\text{Fe}^3$	$d^5$	-	770	-	750	1000
$\text{Co}^3$	$d^6$	560	770	440	975	1050

Tabela 38 - Vrednosti parametra  $B$  za slobodne 3d jone i neke njihove komplekse

9.6. SPEKTRI PRENOŠA NAELEKTRISANJA I PROCENA MO ZA RAZLIČITE d<sup>n</sup>  
KONFIGURACIJE OKTAEDARSKIH SISTEMA Me(HL)L

Kad su identifikovane trake spektra kristalnog polja kao i intraligandnog spektra preostali maksimumi u spektima ispitivanih jedinjenja mogli su se nesmetano pridružiti prelazima s prenosom naelektrisanja. Da bi se oni mogli u potpunosti interpretirati neophodno je bilo u razmatranje uključiti osim 3d-orbitala metalnog jona i njegove 4p i 4s orbitale kao i ligandne orbitale. Drugim rečima bilo je potrebno formirati makar deo šeme molekulskih orbitala koji bi obuhvatio nivo između kojih mogu u observiranoj oblasti da se dešavaju prelazi s prenosom naelektrisanja.

Zbog toga se pristupilo proračunu energija MO za komplekse Me(HL)L po principima koji su izneti u poglavlju 2.2.

9.6.1. d<sup>2</sup>-sistem MO kod V(HL)L·2H<sub>2</sub>O

Najpre je bilo potrebno odrediti vrednost parametra  $\mu$  za centralni jon i atome okruženja s obzirom da one figurišu u parametrima p i  $\tau$  preko kojih se daju tablične vrednosti integrala dvoatomskog prekrivanja S. Za izračunavanje  $\mu$  korišćen je izraz koji je dao Slejter [111], a koji je naveden u poglavlju 2.2.4.

$$\mu = \frac{z - s}{n^*}$$

Po principima iz poglavlja 2.2.4. određeno je z, s, n i proračunate su vrednosti parametra  $\mu$  za atome i jone koji su značajni za MO u ispitivanim kompleksima. Rezultati proračuna prikazani su u tabeli 39.

jon	N <sup>-</sup>	N	N <sup>+</sup>	O <sup>-</sup>	O	O <sup>+</sup>	V <sup>+3</sup>	Cr <sup>+3</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Co <sup>+3</sup>
$\mu_{2s, 2p}$	1.78	1.95	2.125	2.10	2.275	2.45				
$\mu_{3d}$							1.55	1.77	2.20	2.42

Tabela 39 - Vrednosti parametra  $\mu$  za neke atome - jone

Zapaža se da su vrednosti  $\mu$  dosta bliske za N i O, odnosno njihove ekvivalentne jone. Razlike koje se javljaju kreću se negde oko 15%, a po pravilu veće vrednosti su kod kisemika. Vrednosti parametra p, (jednačina 2.4.6. iz poglavlja 2.2.4.) bile bi još sličnije jer je utvrđeno kog mnogih kompleksa sa ovim ligandom [98,101] da je O nešto bliži centralnom jonu nego N. Na ovim karakteristikama se zasnivala ideja da se azot i kisemik u prvoj aproksimaciji tretiraju kao isti atom, odnosno da se operiše sa nekim "srednjim" atomom u okruženju.

Tako je uzeto da je  $\mu_{NO} = \frac{1}{6}(\mu_0^- + \mu_0^+ + 2\mu_N^+ + 2\mu_O^-) = 1,97$  što je vrlo blisko vrednosti  $\mu$  za azot.

Iako struktura V(HL)L·2H<sub>2</sub>O nije odredjena moglo se na osnovu ostalih kompleksa sa S-metiltiosemikarbazonom čiji su strukturni podaci bili poznati predvideti orijentaciono rastojanje centralnog jona od ligandnih atoma.

Kako vrednosti rastojanja relativno malo variraju i kreću se oko 2 Å moglo se startovati sa ovom vrednosti, pa zatim u zavisnosti od stepena saglasnosti eksperimentalnih i kalkulisanih vrednosti izvršiti potrebne korekcije.

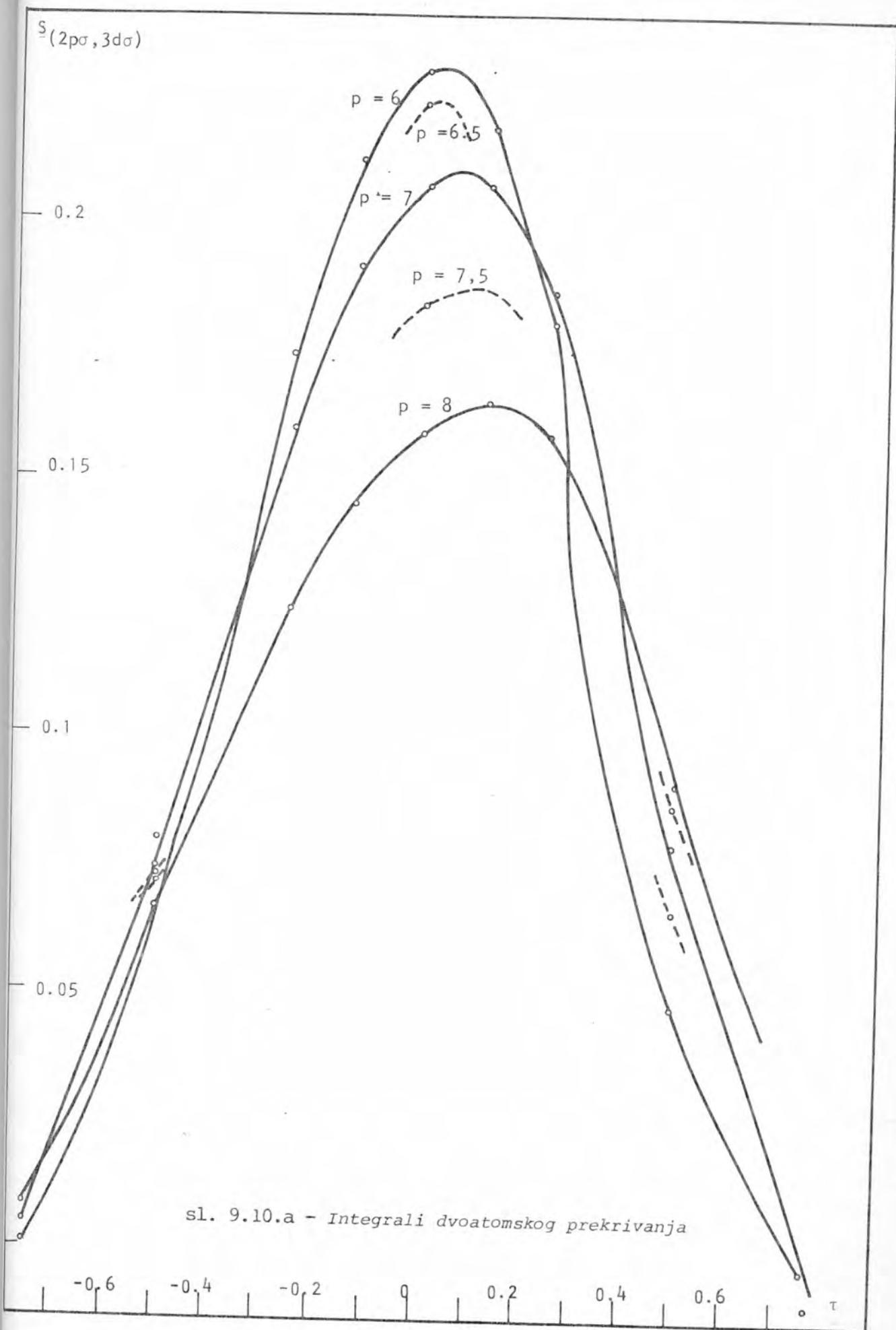
Na osnovu tabličnih podataka za integrale dvoatomskog prekrivanja koji za određeni korak p i  $\tau$  daju vrednost S, konstruisani su dijagrami (sl. 9.10 i 9.11) pomoću kojih se za proizvoljnu vrednost parametra mogu dobiti ovi integrali.

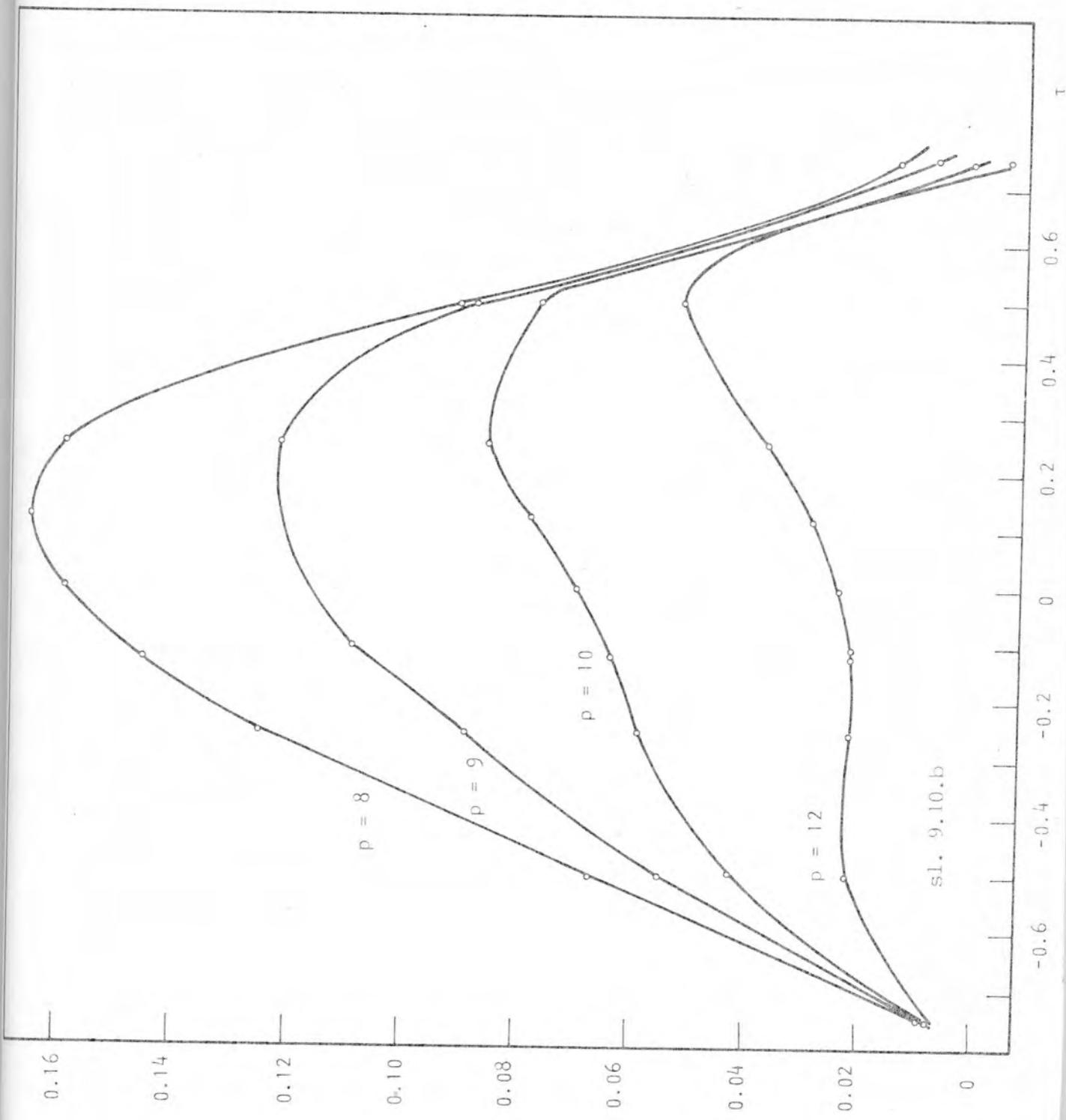
Oni se mogu korigovati na takozvano ligand-ligand prekrivanje, međutim ispostavilo se da bi ono unelo suviše malu popravku. Primera radi za e<sub>g</sub> orbitalu bi faktor popravke bio

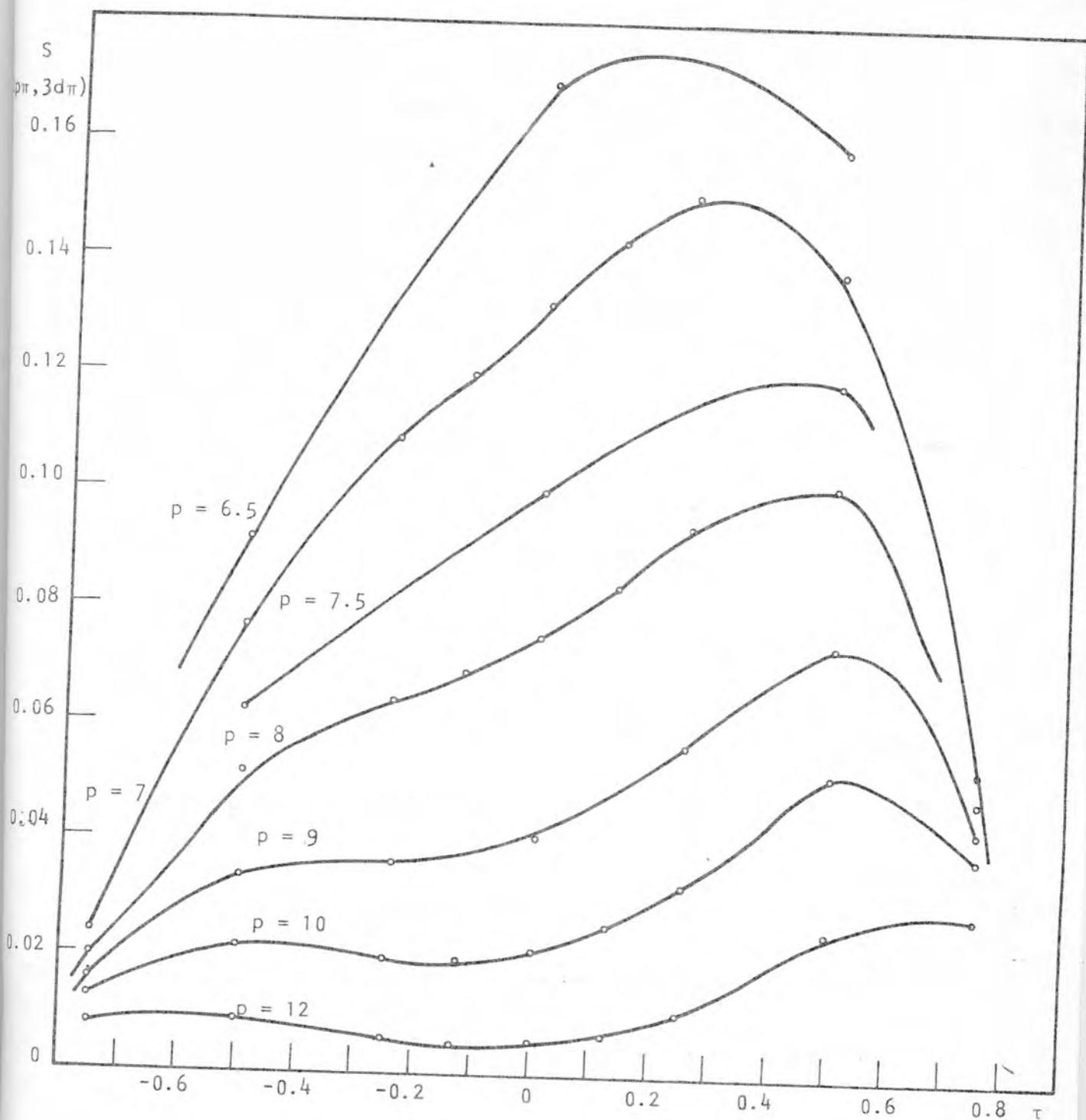
$$N_{eg} = |1 + S_{(\sigma_L, \sigma_L, 2R)} - S_{(\sigma_L, \sigma_L, \sqrt{2}R)} - S_{(\pi_L, \pi_L, \sqrt{2}R)}|^{1/2}$$

Uvrštavanjem vrednosti za dvoatomske integrale  $S_{(2p\sigma, 2p\sigma, 2R)}$ ;  $S_{(2p\pi, 2p\pi, \sqrt{2}R)}$ ;  $S_{(2p\pi, 2p\pi, \sqrt{2}R)}$  iz tabele [83] za p = 11.022 i  $\tau$  = 0 se dobija  $N \approx 1.0091$  što znači da korekcija ovog tipa ne prelazi jedan procenat. Iz tih razloga popravke usled ligand-ligandnog prekrivanja nisu uzete u obzir.

Da bi se izračunali integrali dvoatomskog prekri-







sl. 9.11 - Integrali dvoatomskog prekrivanja

vanja potrebno je blo odrediti parametre  $p$  i  $\tau$  prema relacijama 2.46 i 2.47 iz poglavlja 2.2.4.. Kako  $p$  zavisi od rastojanja centralni atom-ligand izvršeni su proračuni za nekoliko vrednosti  $R$  koje se kreću oko  $2 \text{ \AA}$ . Ispostavilo se da najbolje se slaganje  $10Dq_{exp}$  i  $10Dq_{cal}$  dobija kad se uzme da je  $R = 2.06 \text{ \AA}$ , što je u skladu sa rastojanjima iz [25]. Za ovu vrednost  $R$ -a je

$$p = 6.85$$

$$\tau = 1.19$$

a) Proračun energija  $e_g$  i  $t_{2g}$  orbitala

Sa dijagrama na slikama 9.10 i 9.11 je za navedene vrednosti  $p$  i  $\tau$  (2) dobijeno

$$S_{(2p\pi, 3d\pi)} = 0.1525$$

$$S_{(2p\sigma, 3d\sigma)} = 0.21$$

Korišćenjem relacija 2.42 i 2.44 nadjeni su integrali grupnog prekrivanja

$$G_{(e_g(\sigma))} = 0.364$$

$$G_{(t_{2g}(\sigma))} = 0.3050$$

Da bi se odredile energije  $e_g$  i  $t_{2g}$  nivoa potrebno je još naći Kulonov integral  $H_{ii}$  i integral razmene  $H_{ij}$ .

Kao što je u poglavlju 2.2.5. navedeno, Kulonov integral se aproksimira jonizacionim potencijalom valentnog stanja. Za atome O i N iz okruženja kao Kulonov integral  $H_{LL}$  uzet je aproksimativno jonizacioni potencijal 2p-elektrona i to za neki "srednji" atom  $\overline{ON}$ . Tako je dobijeno

$$H_{LL} = -113.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Za nalaženje tačne vrednosti jonizacionog potencijala  $H_{dd}$ , 3d-nivoa vanadijuma, u principu je potrebno prvo odrediti populaciju elektrona na njemu. Na osnovu toga je moguće korišćenje tabele 7 (glava 2) i izraza 2.50 te konačno dobijanje vrednosti za  $H_{dd}$ .

S obzirom da je proračun populacije veoma složen pokušano je da se na osnovu eksperimentalnih podataka orijentaciono proceni vrednost ionizacionog potencijala. Tako je formirani grafik (slika 9.12.) kod kojeg je prikazano kako se za niz odabralih vrednosti  $H_{dd}$  menjaju proračunate energije  $t_{2g}^*$  i  $e_g^*$  orbitala odnosno  $10Dq$ . U principu bi se mogao kao "pravi"  $H_{dd}$  odabrati onaj ionizacioni potencijal koji daje vrednosti  $10Dq$  najbliže eksperimentalnim. Pokazalo se međutim, da je vrednost  $10Dq$  veoma slabo osetljiva na promene  $H_{dd}$  (a samim tim i na promene  $H_{LL}$ ) te da bi se praktično moglo uzeti sve vrednosti iz intervala sa grafika 9.12 s obzirom da daju zadovoljavajući parametar kristalnog polja ( $10Dq$ ).

Za bliže određivanje  $H_{dd}$  zbog toga je morao biti korišćen i eksperimentalni podatak da je prva traka iz spektra prenosa nanelektrisanja kod  $V(HL)L \cdot 2H_2O$  na  $35000 \text{ cm}^{-1}$ .

Mada se u okruženju ne nalazi šest atoma azota niti šest atoma kiseonika moglo se u proračune ući sa "srednjim" ionizacionim potencijalom a da to ne bi bitno uticalo na pomeranje energija  $e_g^*$  i  $t_{2g}^*$  orbitala, a još manje na vrednost  $10Dq$ .

Ako se prihvati da je prva CT traka vezana za prelaz sa  $t_{1u}$  orbitale liganda na  $t_{2g}^*$  orbitalu V i da je locirana na  $\sim 35000 \text{ cm}^{-1}$  onda se jednostavno može proceniti da  $t_{2g}^*$  treba da bude na  $\sim (-113.3 \cdot 10^3 + 35 \cdot 10^3) = -78.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

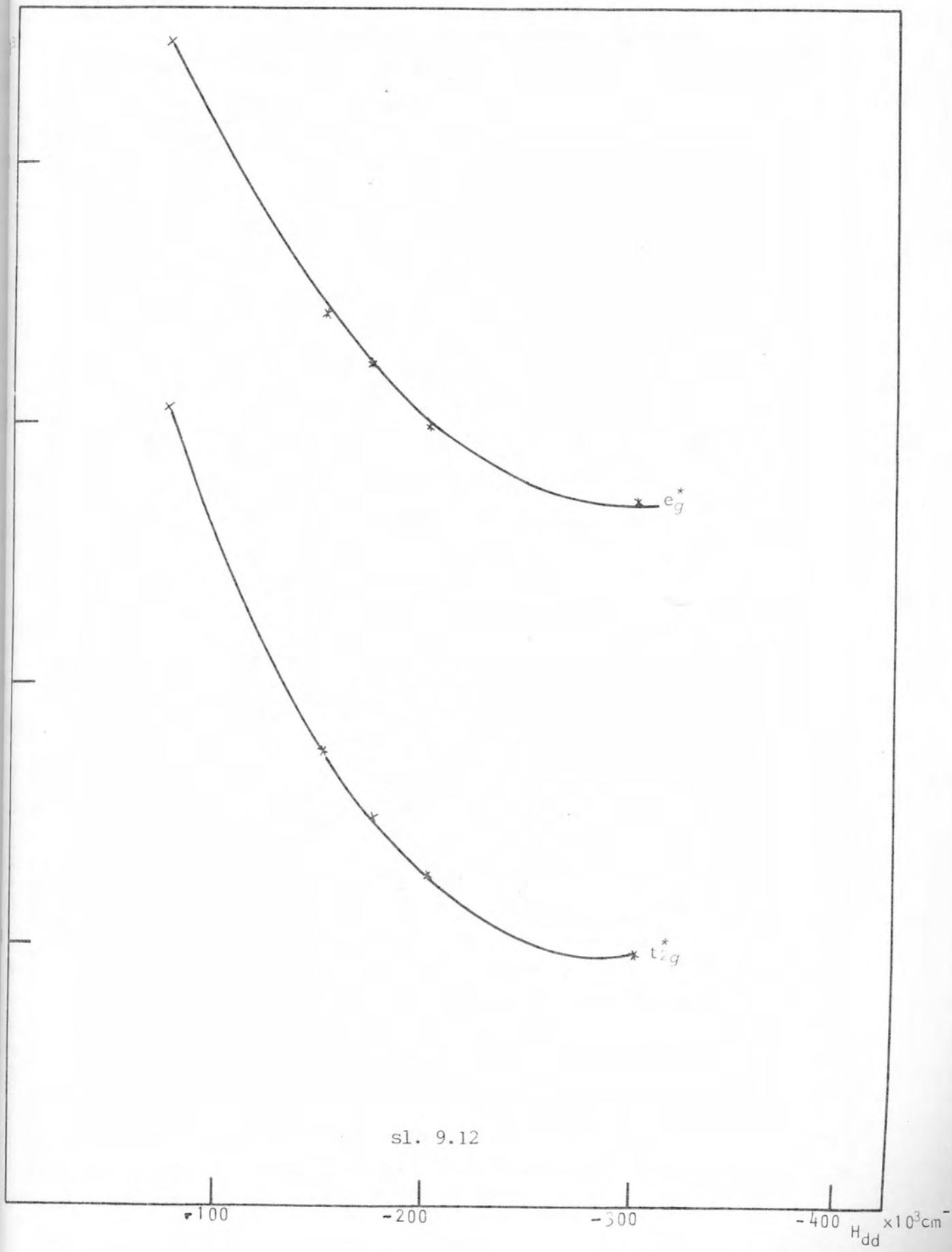
Bliska vrednost dobija se kad se uzme da je  $H_{dd} = 175 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  pa se dalje operisalo sa ovom vrednošću ionizacionog potencijala. Sa  $H_{dd} = 175 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $H_{LL} = 113.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  i integralima prekrivanja  $G_{(e_g\sigma)} = 0.364$  i  $G_{(t_{2g})} = 0.3050$  se dobijaju na osnovu sekularne jednačine 2.38 energije

$$W_{t_{2g}^*} = -75.025 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad W_{e_g^*} = -57.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Kalkulisana vrednost parametra kristalnog polja je

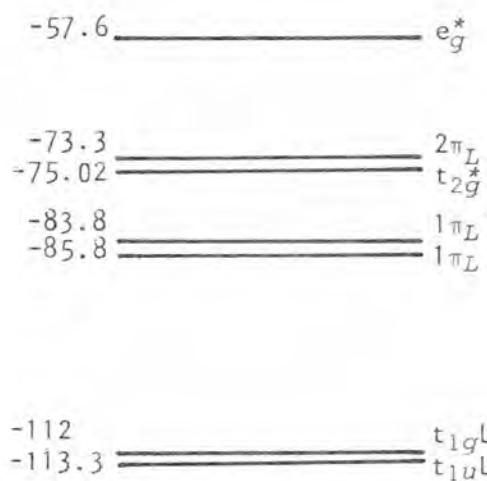
$$10Dq_c = 17.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Na osnovu ovih podataka formirana je delimična



šema MO za  $V(HL)L \cdot 2H_2O$  koja je obuhvatala orbitale bitne za prelaze kristalnog polja i observirane prelaze s prenosom na-elektrisanja.

Da bi se mogli objasniti intraligandni prelazi na  $27500 \text{ cm}^{-1}$  nužno je bilo u ovu šemu ubaciti i jednu π ligandnu orbitalu koja je s obzirom na položaj intraligandnog maksimuma locirana na  $\sim 85.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .



sl. 9.13 - Parcijalna šema MO za  $V(HL)L \cdot 2H_2O$

Pošto se ovaj intraligandni maksimum javlja praktično kod svih dosad ispitanih jedinjenja sa S-metiltiosemikarbazonom bez obzira na prirodu centralnog jona i tip koordinacionog poliedra zaključeno je da je on posledica prelaza elektro- na izmedju orbitala koje dosta čvrsto zadržavaju svoj ligandni karakter. Orbitala  $t_{1u}$  je po svojoj prirodi nevezujuća te se mogla uzeti za polaznu kod intraligandnog prelaza. Orbitala  $1\pi_L$  na  $-85.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  odredjena na osnovu maksimuma na  $27500 \text{ cm}^{-1}$ , takođe je praktično čisto ligandna i u principu se vrlo malo pomerila kod različitih jedinjenja ovog tipa. U zavisnosti od stepena negativnog najelektrisanja liganda ova orbitala može biti u različitom stepenu naseljena elektronima. Kod slobodnog liganda  $H_2L$  ona bi bila prazna dok bi kod kompleksa sa trostruko negativnim ligandom  $(HL)L$  ili dvostruko negativnim  $L$  na njoj bili elektroni. Zbog toga su mogući i prelazi s prenosom najelektrisanja  $L \rightarrow M$  tipa koji potiču sa ove orbitale.

Sličan rezon je primenjen za objašnjenje i intraligandnos maksimuma na  $40000 \text{ cm}^{-1}$ . On je najverovatnije posledica prelaza sa  $t_{1u}$  na ligandnu  $2\pi_L$  orbitalu koje je s obzirom na položaj spektralne trake locirana na  $\sim -73.3 \text{ cm}^{-1}$ . Položaj ove orbitale trebao bi takodje da bude relativno fiksiran pošto se pomenuti intraligandni maksimum kod svih jedinjenja sa S-metiltiosemikarbazonom javlja praktično na istom mestu.

Traka na  $29500 \text{ cm}^{-1}$  ima poseban karakter. Analizom veoma velikog broja spektara različitih kompleksa sa S-metiltiosemikarbazonom ustanovljeno je da se ova traka javlja uvek bez obzira na vrstu centralnog jona i simetriju ligandnog okruženja [102]. Ovo je upućivalo na njen, na neki način, intraligandni karakter mada je nema u spektru slobodnog liganda. Na osnovu svega ovoga zaključeno je da se ligandna  $1\pi_L$  orbitala pri formiranju kompleksa deli na dve od kojih jedna zadržava energiju koju je imala u ligandu ( $1\pi_L$ ), dok se druga podiže za  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  ( $1\pi_L'$ ). Ovo razdvajanje je prisuno samo u kompleksu pa otud tu i pojava trake na  $29500 \text{ cm}^{-1}$  dok je nema u spektru slobodnog liganda.

Kod  $V(HL)L \cdot 2H_2O$  ova traka je medjutim suviše intenzivna tako da se posumnjalo da ona sadrži pored navedenog intraligandnog još i neki prelaz s prenosom nanelektrisanja. Ispostavilo se da energijski odgovara prelaz  $1\pi_L \rightarrow e_g^*$  koji bi trebao da se nalazi na  $28.2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Verovatno prisustvo ove trake pojačalo je oba njoj bliska intraligandna maksimuma.

Pomoću šeme M0 na slici 9.13 i dijagrama Tanabe-Sugano objašnjeni su svi maksimumi u spektru  $V(HL)L \cdot 2H_2O$ .

#### 9.6.2. $d^3$ sistem - procena M0 za $Cr(HL)L \cdot 2H_2O$

Proračuni za  $Cr(HL)L \cdot 2H_2O$  izvedeni su na način analogan proračunima za  $V(HL)L \cdot 2H_2O$ . Uzeto je  $\mu_{\overline{NO}} = 1.97$ , a iz tabele 39  $\mu_{Cr^{+3}} = 1.77$ .

Pokazalo se da se najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima dobija kad se uzme da je rastojanje  $Me - L$   $1.89 \text{ \AA}$  što je u okviru vrednosti koje se sreću u literaturi [127] za rastojanje  $Cr - N$ . O. Parametri p i τ tada imaju

vrednosti  $p = 6.68$   $\tau = 0.0535$ , dok su integrali dvoatomskog prekrivanja  $S_{(2p_\pi, 3d_\pi)} = 0.16$   $S_{(2p_\sigma, 3d_\sigma)} = 0.216$ .

Integrali grupnog prekrivanja izračunati iz relacija 2.42 i 2.44. su

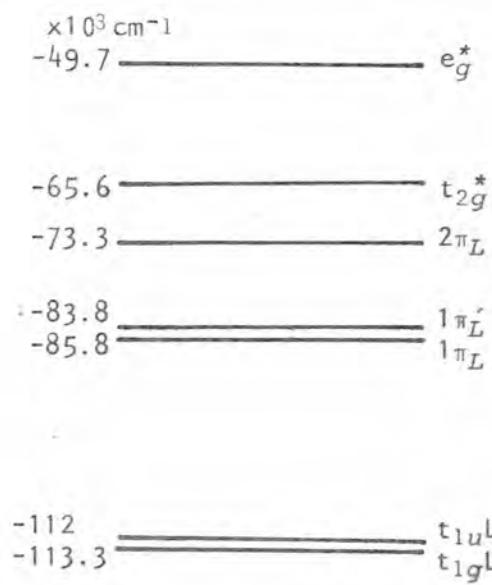
$$G_{e_g} = 0.374 \quad G_{t_{2g}} = 0.32$$

Sa ionizacionim potencijalima  $H_{LL} = 113.3 \cdot 10^3$   $\text{cm}^{-1}$  i  $H_{dd} = 140 \cdot 10^3$   $\text{cm}^{-1}$ , iz jednačina 2.38 su energije

$$W_{t_{2g}^*} = -65.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad W_{e_g^*} = -49.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Kalkulisana vrednost parametra kristalnog polja je  $10Dq_c = 15.9 \cdot 10^3$   $\text{cm}^{-1}$  što pokazuje zadovoljavajuće slaganje sa eksperimentalnim  $10Dq_{exp} = 16.1 \cdot 10^3$   $\text{cm}^{-1}$ .

Kad su uzeti u obzir i položaji fiksnih ligandnih orbitala nadjenih kod  $V(HL)L \cdot 2H_2O$  formirana je sledeća šema MO za  $Cr(HL)L \cdot 2H_2O$ .



sl. 9.14 - Parcijalna šema MO za  $Cr(HL)L \cdot 1,5H_2O$

Prelazu s prenosom naielktrisanja sa  $t_{1u}L$  na  $t_{2g}^*$  odgovarala bi traka koja se po proračunu MO javlja na  $47700 \text{ cm}^{-1}$  što je van observirane oblasti.

Prelaz sa  $1\pi_L$  na  $1t_{2g}$  davao bi po proračunu traku na  $20200 \text{ cm}^{-1}$  što se dobro slaže sa položajima observiranih

traka na  $21800 \text{ cm}^{-1}$  i  $23500 \text{ cm}^{-1}$ . Kao što je već primećeno, ove dve trake imale su izrazito najveći intenzitet u refleksionom spektru. Osim toga, d-d spektri i maksimumi intraligandnog spektra već su uspešno indicirani te su navedene dve trake protumačene kao posledica prelaza s prenosom nanelektrisanja. Na osnovu čisto eksperimentalnih podataka bilo je nemoguće pripisati ove trake nekim tačno odredjenim CT-ima. Kod kalkulisanja su vršeni pokušaji da se one usaglase sa prelazom sa  $t_{1u}$  na  $t_{2g}^*$ , ali se uvek dobijalo veoma loše slaganje bez obzira na izbor rastojanja i ionizacionog potencijala.

S obzirom da orbitala  $1\pi_L$  takođe sadrži elektrone pokušalo se sa pridruživanjem ovih traka CT-u  $1\pi_L \rightarrow t_{2g}$  što je dalo veoma zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih i proračunskih vrednosti. Pojava dve bliske umesto jedne trake posledica je malog razdvajanja nekog od nivoa izmedju kojih se odvija prelaz usled odstupanja od pune simetrije  $O_h$ .

Prelaz  $1\pi_L \rightarrow e_g^*$  trebao bi da ima na osnovu ove šeme energiju  $36100 \text{ cm}^{-1}$ . Tako je zaključeno da traka na  $34000 \text{ cm}^{-1}$  u refleksionom spektru  $\text{Cr(HL)L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ima kompleksan karakter i da pored identifikovanog d-d prelaza  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$  sadrži i prelaz s prenosom nanelektrisanja  $1\pi_L \rightarrow e_g^*$ . Postojanjem ovog CT-a mogao se objasniti i veći intenzitet trake na  $34000 \text{ cm}^{-1}$  nego što odgovara spektru kristalnog polja. (tabela 36).

#### 9.6.3. $d^5$ sistem - procena M0 za $\text{Fe(HL)L}$

U spektru  $\text{Fe(HL)L}$  trake na (2) -  $17400 \text{ cm}^{-1}$ , (3) -  $18500 \text{ cm}^{-1}$  i (12) -  $34700 \text{ cm}^{-1}$  preostale su da se protumače kao posledica prelaza s prenosom nanelektrisanja pošto su u drugim maksimumima identifikovani d-d i intraligandni prelazi.

Traka (3) u refleksionom spektru ima izrazito najveći intenzitet, dok se traka (2) javlja u vidu ramena na njoj. S obzirom na njihov mali razmak moglo se pretpostaviti da one potiču od prelaza na dve veoma bliske orbitale koje su se razdvojile zbog snižavanja simetrije. Maksimum (12) u refelksionom spektru ima nešto slabiji intenzitet no veoma velika vrednost eksitacionog koeficijenta odredjena iz spektra rastvora ( $\epsilon = \sim 2.5 \cdot 10^4$ ) nedvosmisleno ukazuje da se radi o dozvoljenom prelazu.

Kao i kod ostalih kompleksa, pri proračunu MO bivala su se rastojanja i ionizacioni potencijali koji će davati energije prelaza i parametar  $10Dq$  najbliže eksperimentalnim vrednostima. Ispostavilo se da se najbolje slaganje dobija za  $R = 2.1 \text{ \AA}$  i  $H_{dd} = 80 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Kako je  $\mu_{\text{Fe}^{+3}} = 2.2$  dobija se  $p = 8.28$ ,  $\tau = -0.055$ . Za ove parametre je sa grafika 9.10 i 9.11 :

$$S_{(2p_{\pi}, 3d_{\pi})} = 0.065$$

$$S_{(2p_{\sigma}, 3d_{\sigma})} = 0.139$$

dok su integrali grupnog prekrivanja

$$G_{e_g} = 0.240$$

$$G_{t_{2g}} = 0.130$$

Sa ovim vrednostima, kao i ionizacionim potencijalom liganda  $H_{LL} = 113.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  su iz jednačine 2.38 dobijene energije

$$W_{t_{2g}^*} = -78.2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad W_{e_g} = -64.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

-64.5 —————  $e_g^*$

-73.3 —————  $2\pi_L$   
 -78.2 —————  $t_{2g}$   
 -83.8 —————  $1\pi_L$   
 -85.8 —————  $1\#_L$

— 112 —————  $t_{1u}L$   
 — -113.3 —————  $t_{1g}L$

sl. 9.15 - Parcijalna šema MO za  $\text{Fe(HL)}_L$

Na osnovu toga je računska vrednost parametra kristalnog polja  $10Dq_c = 13.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  što je za  $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  više od eksperimentalne.

Šema M0 sa pridruženim energijama za  $\text{Fe}(\text{HL})\text{L}$  dата је на сл. 9.15.

MOgući prelazi s prenosom nanelektrisanja na osnovu ove šeme imali bi kalkulisane vrednosti

$t_{1u_L} \rightarrow dt_{2g}^*$	$35.1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$1\pi_L \rightarrow de_g^*$	$21.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$t_{1u} \rightarrow de_g^*$	$49 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$1\pi_L \rightarrow dt_{2g}^*$	$7.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$

Poslednja dva nalaze se van observirane oblasti, dok se prve dve dosta dobro slažu sa položajima maksimuma (12) odnosno (2) i (3) u spektru  $\text{Fe}(\text{HL})\text{L}$ .

#### 9.6.4. $d^6$ sistem - procena M0 za $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

U refleksionom spektru  $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  preostale su neprotumačene trake na  $18100 \text{ cm}^{-1}$  (2);  $19400 \text{ cm}^{-1}$  (3) i  $24000 \text{ cm}^{-1}$  (4) s obzirom da su sve ostale identifikovane kao d-d ili intraligandni prelazi.

Trake (2) i (3) po svoj prolici potiču od jedne koja se razdvojila usled izvesnog snižavanja simetrije koordinacionog poliedra koje je uslovilo razdvajanje degenerisanih nivoa. Ovom idε u prilog i činjenica da se ta dva maksimuma u apsorpcionom spektru rastvora javljaju kao jedan.

S obzirom da su utvrđeni maksimumi spektra kristalnog polja i intraligandnog spektra, navedeni maksimumi (2), (3) i (4) interpretirani su kao posledica prelaza s prenosom nanelektrisanja.

Pri bližoj identifikaciji ovih prelaza imalo se u vidu da  $\text{Co}^{+3}$  predstavlja  $d^6$  sistem te da je kod niskog spinskih kompleksa kakav je i  $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$   $t_{2g}^*$  orbitala u potpunosti popunjena. Zbog toga bi prelazi L-M tipa bili mogući samo

na  $e_g^*$  orbitalu te bi padali u oblast znatno većih energija. Ovo je uočeno i potvrđeno kod nekih kompleksa gde je poredjena lokacija prve CT trake  $L \rightarrow M$  tipa za  $d^6$  i  $d^5$  elektronsku konfiguraciju [79]. U spektru  $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  prve CT trake javile su se praktično na istom mestu gde su bili CT maksimumi (2) i (3) kod  $\text{Fe}(\text{HL})\text{L}$ , a traka na  $24000 \text{ cm}^{-1}$  je imala čak znatno manju energiju nego poslednja observirana CT traka  $\text{Fe}(\text{HL})\text{L}$  locirana na  $34700 \text{ cm}^{-1}$ . To se nije slagalo sa očekivanim položajima uko-liko bi CT spektar bio  $L \rightarrow M$  tipa, pa je na osnovu svega zaključeno da se prelazi s prenosom nanelektrisanja kod  $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  dešavaju sa popunjene  $t_{2g}^*$  orbitale  $\text{Co}^{+3}$  na upražnjene ligandne orbitale.

Analognim postupkom kao i kod ostalih jedinjenja iz ove serije, za niz vrednosti  $R$  i  $H_{dd}$  su proračunavane energije  $t_{2g}^*$  i  $e_g^*$  orbitala. Pokazalo se da je najbolje slaganje proračunatih i eksperimentalno nadjenih vrednosti  $10Dq$  kad je uze-  
to rastojanje metalnog jona od ligandnih atoma  $R = 1.95 \text{ \AA}$ , a joni-  
zacioni potencijal  $H_{dd} = -105 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Pošto je  $\mu_{\text{Co}^{+3}} = 2.42$  tada je na osnovu grafika 9.10 i 9.11 i izraza 2.42 i 2.44

$$p = 8.09$$

$$S_{(2p_\pi, 3d_\pi)} = 0.067$$

$$G_{t_{2g}} = 0.134$$

$$\tau = -0.103$$

$$S_{(2p_\sigma, 3d_\sigma)} = 0.145$$

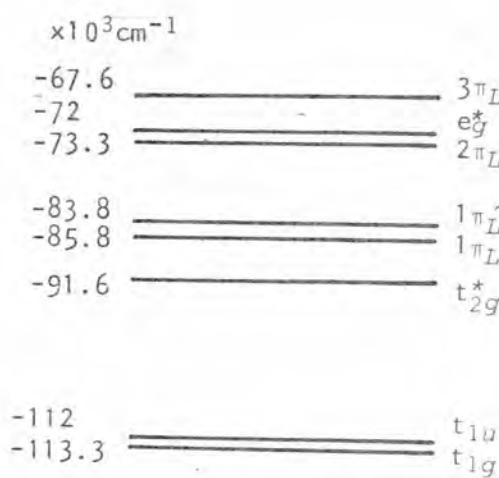
$$G_{e_g} = 0.251$$

Sa ovim vrednostima su pomuću jednačina tipa 2.38 dobijene energije

$$W_{t_{2g}^*} = -91.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad W_{e_g^*} = -72 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Kalkulisana vrednost parametra kristalnog polja je  $10Dq_c = 19.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  što se malo razlikuje od eksperimentalno nadjene vrednosti.

Na osnovu ovih proračuna i ranije lociranih li-  
gandnih orbitala formirana je sledeća šema MO za  $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$



sl. 9.16 - Parcijalna šema MO za  $\text{Co}(\text{HL})\text{L} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Trake (2) i (3) iz refleksionog spektra mogle su se saglasno ovoj šemi pripisati prelazu  $t_{2g}^* \rightarrow 2\pi_L$ . Kalkulisana vrednost energije navedenog prelaza je  $18300 \text{ cm}^{-1}$  što se veoma dobro slaže sa observiranoj vrednošću.

Maksimum na  $24000 \text{ cm}^{-1}$  bio je medjutim posledica prelaza na neku višu ligandnu orbitalu koja u dosadašnjem razmatranju nije uzeta u obzir jer nije za to bilo potrebe. S obzirom na položaj ovog maksimuma kao i činjenicu da je on posledica prelaza sa  $t_{2g}^*$  orbitale, ligandna  $3\pi$  orbitala bi se nalazila na  $-67.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Ovakvom lokacijom  $3\pi_L$  orbitale može se objasniti i pojava intraligandne trake u oblasti preko  $44000 \text{ cm}^{-1}$  kod ovih kompleksa. Tačan položaj njenog maksimuma nije mogao biti eksperimentalno odredjen s obzirom da se nalazio izvan observirane oblasti. Ako se pretpostavi da je on posledica intraligandnog prelaza sa  $t_{1u}$  na  $3\pi_L$  trebao bi da se nalazi na  $45700 \text{ cm}^{-1}$  kod svih kompleksa.

U tabeli 40 je dat pregled eksperimentalno utvrđenih intraligandnih maksimuma i maksimuma spektra prenosa na elektrisanja za sve ispitivane komplekse tipa  $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$ .

Me	d sistem	$\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	prelaz... intraligandni	$\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup> ...	prelaz CT
$V^{+3}$	$d^2$	27500	$Lt_{1u} \rightarrow 1\pi_L$		
		29500	$Lt_{1u} \rightarrow 1\pi_L'$	$\sim 29000$	$1\pi_L \rightarrow e_g^* (L \rightarrow Me)$
		40000	$Lt_{1u} \rightarrow 2\pi_L$	$35000 (2.25 \cdot 10^4)$	$t_{1u} \rightarrow t_{2g}^* (L \rightarrow Me)$
		$\tilde{\nu} > 44000$	$Lt_{1u} \rightarrow 3\pi_L$		
$Cr^{+3}$	$d^3$	27400	$Lt_{1u} \rightarrow 1\pi_L$	21800 } $\sim (10^4)$	$1\pi_L \rightarrow t_{2g}^* (L \rightarrow Me)$
		30000	$Lt_{1u} \rightarrow 1\pi_L'$	23500 }	
		39000	$Lt_{1u} \rightarrow 2\pi_L$		
		$\tilde{\nu} > 44000$	$Lt_{1u} \rightarrow 3\pi_L$	$\sim 34000 (4000)$	$1\pi_L \rightarrow e_g^* (L \rightarrow Me)$
$Fe^{+3}$	$d^5$	27000	$Lt_{1u} \rightarrow 1\pi_L$	17400 } $\sim (2.6 \cdot 10^4)$	$1\pi_L \rightarrow e_g^* (L \rightarrow Me)$
		29400	$Lt_{1u} \rightarrow 1\pi_L'$	18500 }	
		40500	$Lt_{1u} \rightarrow 2\pi_L$	$34700 (2.5 \cdot 10^4)$	$t_{1u} \rightarrow t_{2g}^* (L \rightarrow Me)$
		$\tilde{\nu} > 44000$	$Lt_{1u} \rightarrow 3\pi_L$		
$Co^{+3}$	$d^6$	27000	$Lt_{1u} \rightarrow 1\pi_L$	18100 } $\sim (10^3)$	$t_{2g}^* \rightarrow 2\pi_L (Me \rightarrow L)$
		29500	$Lt_{1u} \rightarrow 1\pi_L'$	19400 }	
		38500	$Lt_{1u} \rightarrow 2\pi_L$	$24000 (\sim 10^4)$	$t_{2g}^* \rightarrow 3\pi_L (Me \rightarrow L)$
		$\tilde{\nu} > 44000$	$Lt_{1u} \rightarrow 3\pi_L$		

Tabela 40 - Eksperimentalno utvrđeni intraligandni maksimumi i maksimumi spektra prenosa nanelektrisanja kod  $Me(HL)L$

U tabeli 41 date su kalkulisane vrednosti za  $10Dq$  i  $\tilde{\nu}$  spektara prenosa naelektrisanja dobijene na osnovu proračuna MO za komplekse  $Me(HL)L$

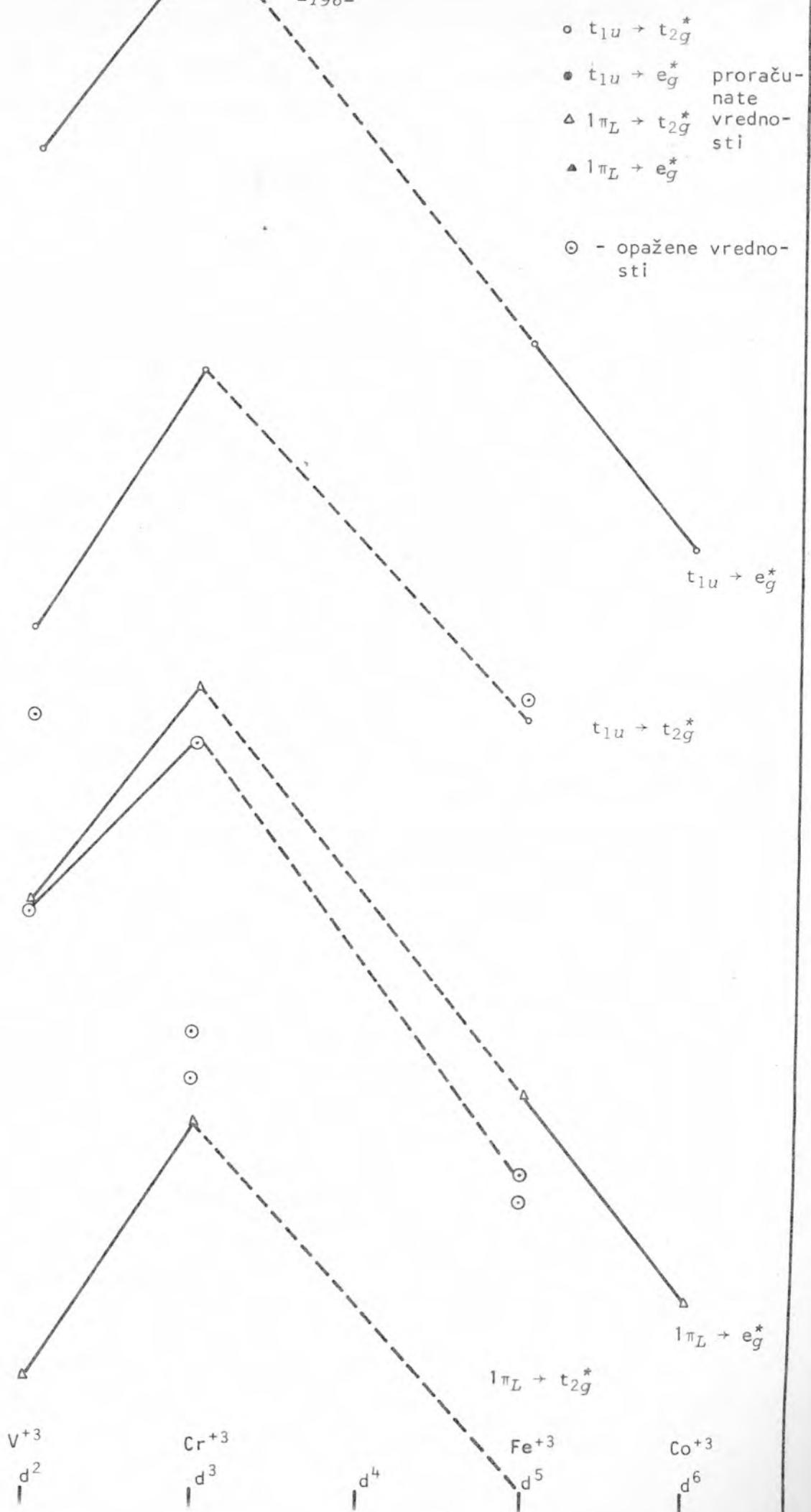
Me	d-sistem	$10Dq$	$\tilde{\nu}$	tip CT-a
$V^{+3}$	$d^2$	$17.5 \cdot 10^3$	$28.2 \cdot 10^3$	$t_{1u} \rightarrow e_g^*$ ( $L \rightarrow Me$ )
			$38.3 \cdot 10^3$	$t_{1u} \rightarrow t_{2g}^*$ ( $L \rightarrow Me$ )
$Cr^{+3}$	$d^3$	$15.9 \cdot 10^3$	$20.2 \cdot 10^3$	$t_{1u} \rightarrow t_{2g}^*$ ( $L \rightarrow Me$ )
			$36.1 \cdot 10^3$	$t_{1u} \rightarrow e_g^*$ ( $L \rightarrow Me$ )
$Fe^{+3}$	$d^5$	$13.7 \cdot 10^3$	$21.3 \cdot 10^3$	$t_{1u} \rightarrow e_g^*$ ( $L \rightarrow Me$ )
			$35.1 \cdot 10^3$	$t_{1u} \rightarrow t_{2g}^*$ ( $L \rightarrow Me$ )
$Co^{+3}$	$d^6$	$19.6 \cdot 10^3$	$18.3 \cdot 10^3$	$t_{2g}^* \rightarrow 2\pi_L$ ( $Me \rightarrow L$ )
			$24 \cdot 10^3$	$t_{2g}^* \rightarrow 3\pi_L$ ( $Me \rightarrow L$ )

Tabela 41 - Proračunate vrednosti  $10Dq$ ,  $\tilde{\nu}$  i CT spektra oktaedarskih kompleksa  $Me(HL)L$

Zapaža se zadovoljavajuće slaganje podataka dobijenih na osnovu proračuna i prikazanih u tabeli 41 sa eksperimentalno dobijenim vrednostima prikazanim u tabeli 40.

Eksperimentalno utvrđeni spektri prenosa naelektrisanja, kod ove serije kompleksa, pripadaju prelazima između različitih orbitala te se nije mogao odmah izvesti neki opšti zaključak o eventualnom uticaju prirode centralnog jona na njihovo pomeranje. Na osnovu proračuna MO moglo se međutim predviđeti gde bi trebalo da se javi i oni maksimumi koji nisu obseruirani. Tako je formiran grafik koji prikazuje zavisnost energije različitih prelaza s prenosom naelektrisanja  $L \rightarrow Me$  tipa u funkciji od popunjenoosti d-orbitale centralnog jona. Ovaj grafik prikazan je na slici 9.17, a na njemu su pored kalkulisanih naznačene i eksperimentalne vrednosti.

Sa grafika se zapaža da se kod svih tipova prelaza s prenosom naelektrisanja energija povećava kao kad se pre-



lazi od  $V^{+3}$  jona na  $Cr^{+3}$ . Za kompleks  $Cr(HL) \cdot 2H_2O$  CT trake imaju veće energije nego kod ostalih jedinjenja iz serije  $Me(HL)L$ . Pri daljem povećanju popunjenošti 3d orbitale centralnog jona, odnosno pri prelazu na komplekse  $Fe(HL)L$  i  $Co(HL)L$  energije gotovo linearno opadaju.

Ovakvo opadanje energije CT prelaza slično je onom koje je primećeno kod trovalentnih jona u  $Al_2O_3$  [112,120] i nekih kompleksa sa hlorom u okruženju o čemu je već bilo reči u poglavljju 3.5.

## 10. REZULTATI TERMIČKE ANALIZE

Koristeći se metodama opisanim u poglavljima 4.6. i 6.2. izvršena je termogravimetrijska analiza svih ispitivanih kompleksa kao i liganda S-metil(izo)tiosemikarbazona salicil aldehida i 2,4 benzaldehyda S-metiltiosemikarbazona. Ovim ispitivanjima utvrđen je način temičke dekompozicije pomenutih jedinjenja. Osim toga, na osnovu DTA krivih, izvršena je procesna promene entalpije pri termičkoj dekompoziciji. Rezultati ovih ispitivanja trebalo bi da upotpune strukturalna i spektralna istraživanja i da daju kompltniju sliku o uticaju kristalnog polja na centralni jon, energiji stabilizacije i vezi metal-ligand.

### 10.1. TERMIČKA DEKOMPOZICIJA

#### 10.1.1. Termička dekompozicija $H_2L$

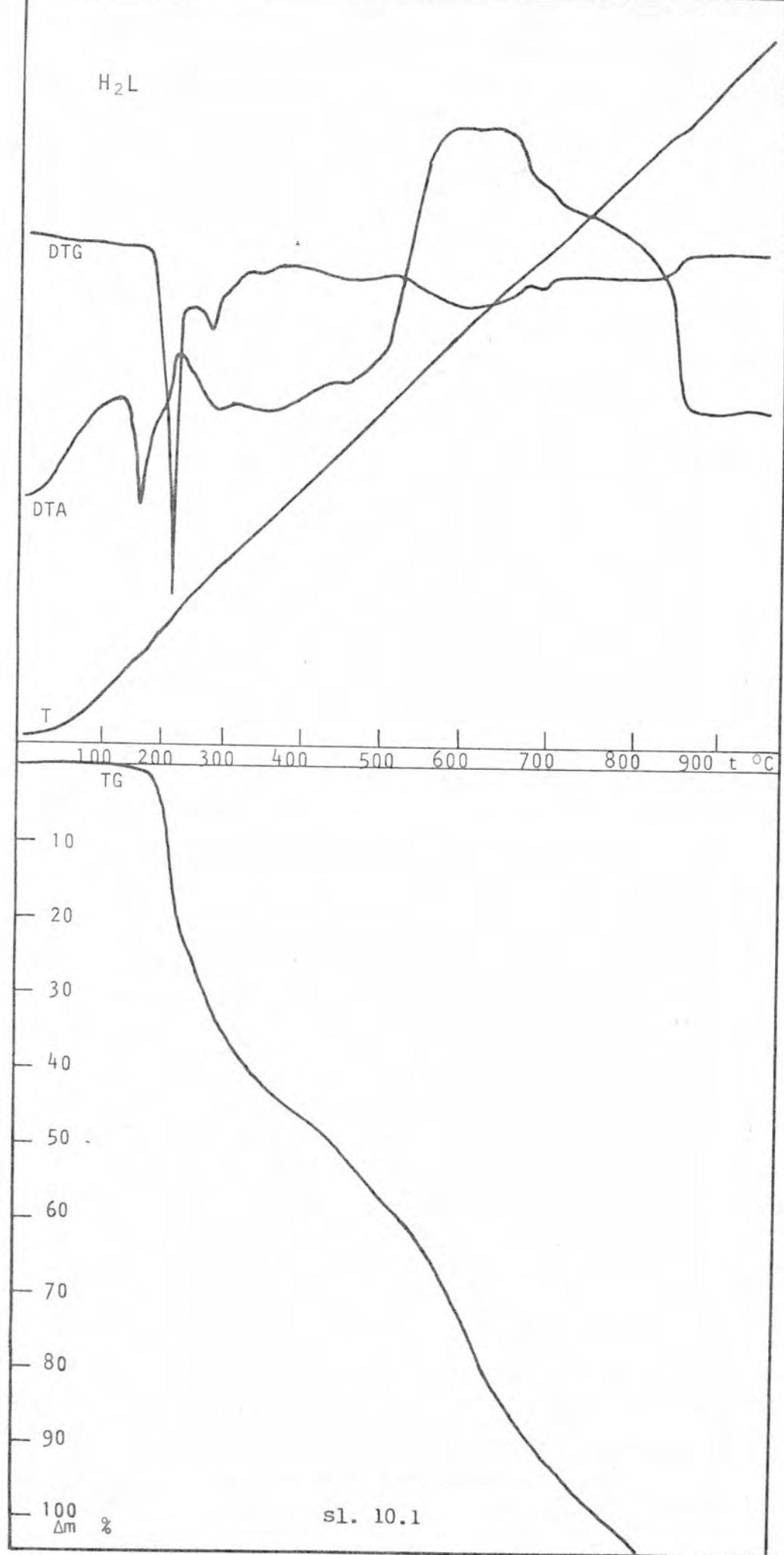
Na sl. 10.1 predstavljeni su karakteristični dijagrami termičkog ispitivanja  $H_2L$ . Iz DTA i DTG krivih se vidi da dekompozicija  $H_2L$  teče u nekoliko složenih endotermnih i egzotermnih procesa.

Prvi endotermni proces dešava se na 430 K ( $157^\circ C$ ) i nije praćen gubitkom mase. On predstavlja topljenje  $H_2L$ .

Egzotermni proces kod kog je maksimum DTA krive na 503 K ( $230^\circ C$ ) praćen je smanjenjem mase za 22 % što odgovara gubitku  $SCH_3$  grupe.

Sledeći egzotermni proces je složen i sastoji se iz više nadovezanih procesa. Oni se dešavaju u intervalu od 553 K ( $280^\circ C$ ) do 773 K ( $500^\circ C$ ). Pri tome se ukupno gubi 33 % mase što odgovara odlasku tiosemikarbazonskog fragmenta.

Poslednji egzotermni proces je takođe složen. Njega čine tri egzotermna procesa na 893 K ( $620^\circ C$ ), 973 K ( $700^\circ C$ ) i 1053 K ( $780^\circ C$ ). Ukupan gubitak mase u toku ova tri procesa iznosi 45 %, a to je adekvatno gubitku mase salicil aldehydног fragmenta.



U tabeli 42 su date karakteristike termičke dekompozicije  $H_2L$ .

T K	tip efekta	oslobadjanje fragmenta	$\Delta m(\%)$ obs	$\Delta m(\%)$ cal
430	endo	topljenje $H_2L$	0	0
503	egzo	$SCH_3$	22	22.52
553-773	egzo	TSK	33	33.03
893				
973 }	egzo	salicil aldehid	45	45
1053				

Tabela 42 - Termička dekompozacija  $H_2L$

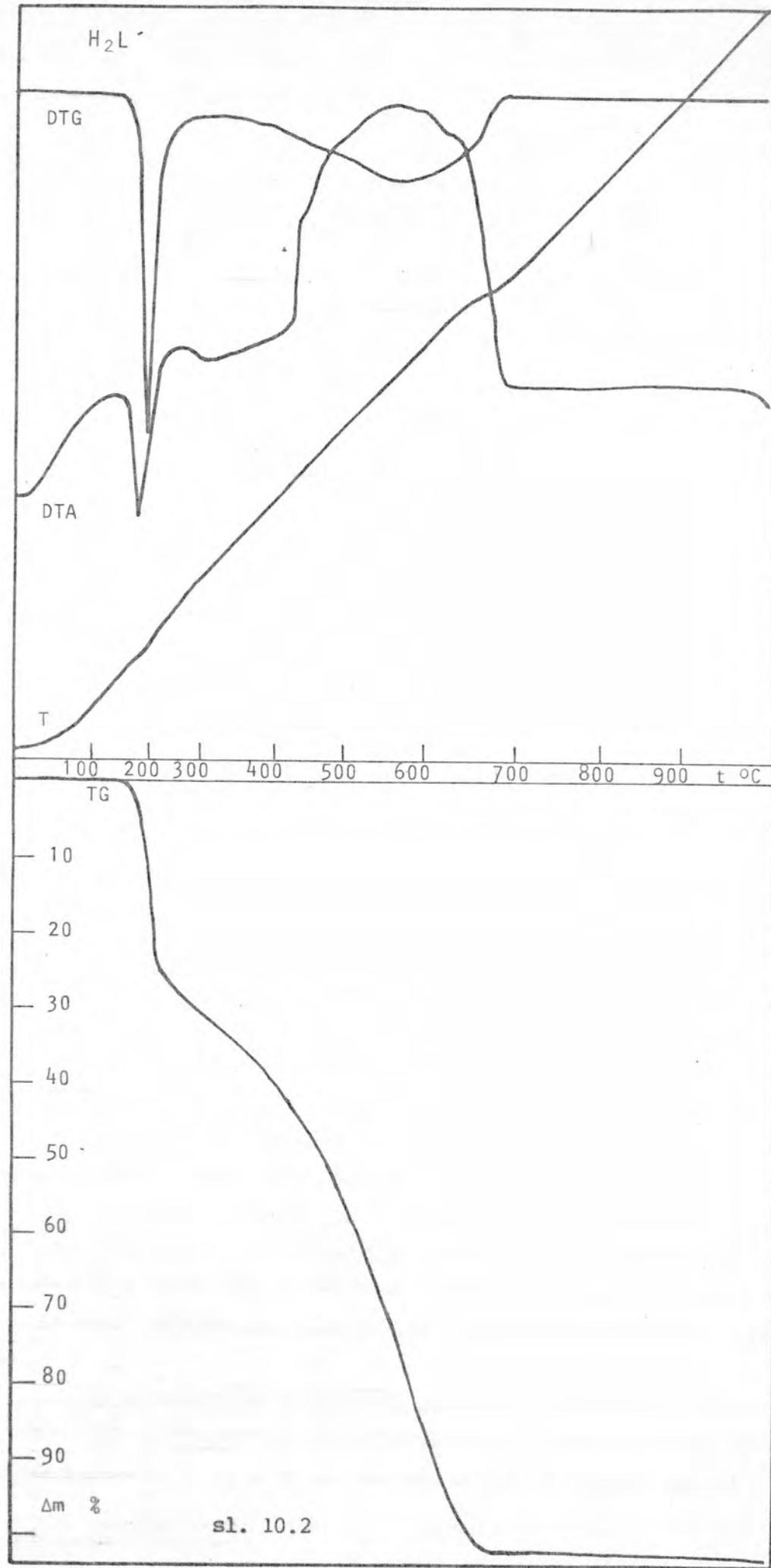
#### 10.1.2. Termička dekompozicija $H_2L'$

S obzirom na veoma sličnu strukturu molekula 2,4 dihidroksi benzaldehyda S-metiltiosemikarabzona ( $H_2L'$ ) sa S-metiltiosemikarbazonom salicil aldehyda ( $H_2L$ ) moglo se očekivati da će i njegova termička dekompozicija teći analogno dekompoziciji  $H_2L$ .

Na slici 10.2 su date DTA i DTG krive, kao i kriva gubitka mase za ispitani ligand  $H_2L'$ .

Kao i kod  $H_2L$ , prvo dolazi do topljenja uzrka koje karakteriše endotermni efekat na 453 K ( $180^\circ C$ ) bez gubitka mase. Zatim se dešava egzotermni efekat na 513 K ( $240^\circ C$ ) praćen gubitkom mase od 23.5 % što bi odgovaralo odlasku  $SCH_3$  grupe čiji je kalkulisani udeo u masi molekula 20.9 %.

Pri daljem zagrevanju, u intervalu od 513 K ( $240^\circ C$ ) do 953 K ( $680^\circ C$ ) gubi se preostalih 76.5 % mase što je adekvatno gubitku tiosemikarbazonskog i benzaldehydskog dela zajedno. Računski ovoj masi odgovara 79.1 % što je blisko nadjenoj vrednosti. Sa DTG krive je praktično nemoguće razgraničiti kad se izdvaja tiosemikarbazonski, a kad benzaldehydni deo pošto se javlja samo jedan veoma širok minimum. Kao i kod  $H_2L$ , odlazak ovih fragmenata praćen je egzotermnim efektima samo što oni počinju i završavaju se na nešto nižim temperaturama.



T K	tip efekta	oslobadjanje fragmenta	$\Delta m(\%)_{obs}$	$\Delta m(\%)_{cal}$
453	endo	topljenje $H_2L'$	0	0
513	egzo	$SCH_3$	23.5	20.9
513-953	egzo	TSK + benzaldehid	76.5	79.1

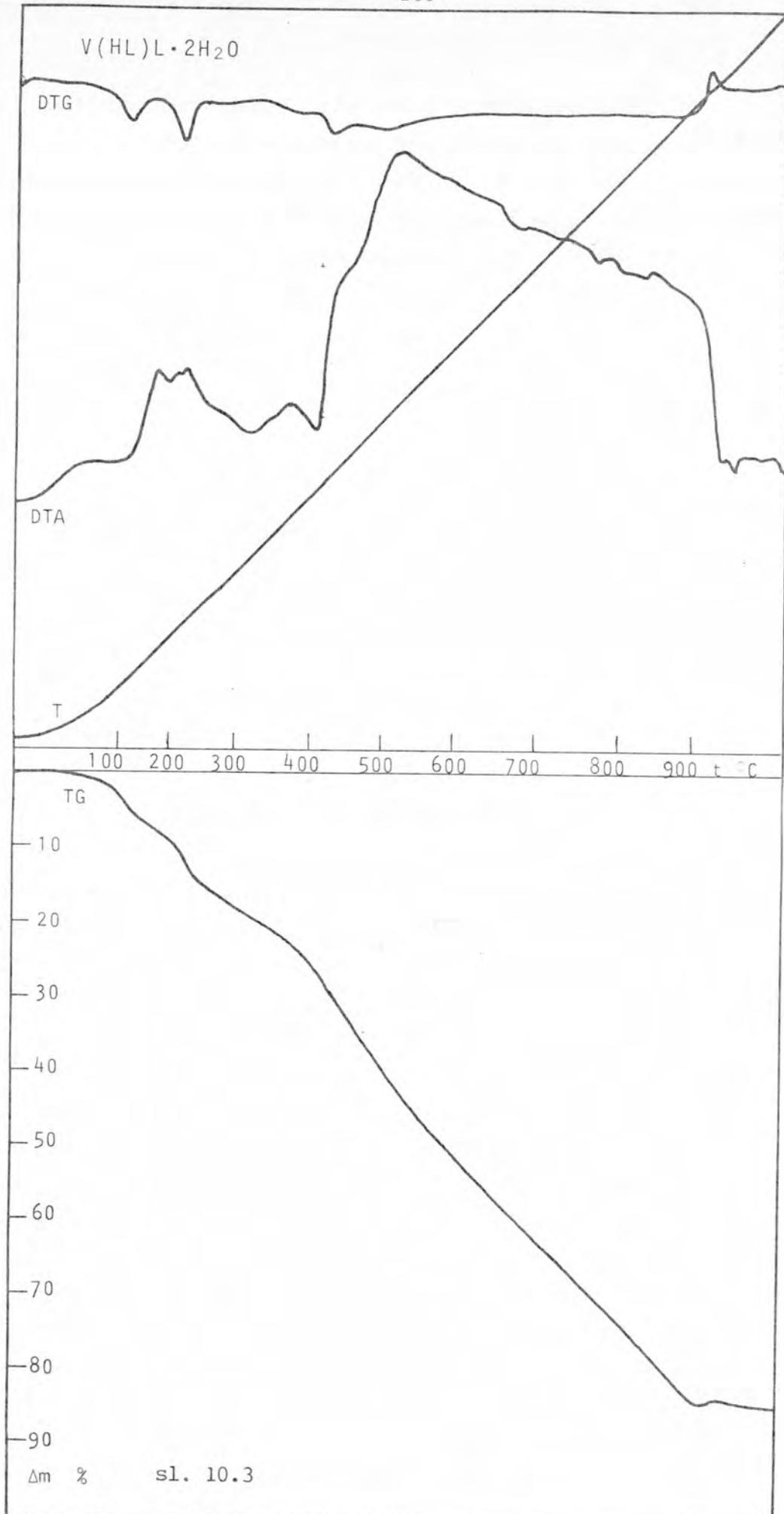
Tabela 43 - Termička dekompozicija  $H_2L'$ 10.1.3. Termička dekompozicija oktaedarskih kompleksa  $Me(HL)L$ a) Dekompozicija  $V(HL)L \cdot 2H_2O$ 

Pošto ovaj kompleks sadrži kristalnu vodu moglo se očekivati da će se ona prva izdvojiti pri termičkoj dekompoziciji. Na sl. 10.3 se na DTG dijgramu zapaža ekstrem gubitka mase na temperaturi od 413 K ( $140^\circ C$ ). Observirana vrednost ovog gubitka iznosi 7 %. Kalkulisana vrednost gubitka mase pri odlasku dva molekula vode iznosi 7.7 % što se može smatrati zadovoljavajućim slaganjem u odnosu na observiranu vrednost. Izdvajanje vode treba da je praćeno endotermnim efektom no on se u ovom slučju na DTA krivoj ne vidi. To se može objasniti intenzivnim egzotermnim efektima koji neposredno slede pa ga prekrivaju.

U toku ovih egzoternih efekata, u tri navrata se gubi ukupno 19 % mase. Prvi jasno izdvojen gubitak je na ~ 498 K ( $225^\circ C$ ) dok su drugi na DTG krivoj slabije izraženi, no završavaju se na 673 K ( $400^\circ C$ ). Ovom procentu odgovara odlazak  $SCH_3$  grupe ( $\Delta m_{cal} = 18.7 \%$ ), a to bi bilo u saglasnosti sa načinom dekompozicije samog liganda.

Daljim zagrevanjem u više složenih procesa koji se na DTA krivoj manifestuju snažnim egzoternim maksimumom u intervalu od 673 K ( $400^\circ C$ ) do 1183 K ( $910^\circ C$ ) odlaze tiosemikarbazonski i salicil aldehydni fragmenti i dešava se oksidacija vanadijuma.

S obzirom na valentno stanje ovog jona očekivao se nakon termičke dekompozicije ostatak  $V_2O_3$ . Observirana vrednost ostatka iznosi 15 %, dok bi kalkulisana vrednost udela



$V_2O_3$  u molekulskoj težini polaznog kompleksa bila 14.1 %.

$V_2O_3$  nastaje iz dva molekula  $V(HL)L \cdot 2H_2O$  odnosno po jednom molekulu odlazi 0.5( $V_2O_3$ ). Iz dobijenih procentnih odnosa može se zaključiti da pri gubljenju tiosemikarbazonskog i salicil aldehidnog fragmenta odlazi samo 0.5 0, dok se 1.5 0 vezuje sa vanadijumom u  $V_2O_3$ .

T K	tip efekta	oslobadjanje fragmenta	$\Delta m(\%)$ obs	$\Delta m(\%)$ cal
413	endo	$2H_2O$	7	7.7
498-673	egzo	$SCH_3$	19	18.7
673-1183	egzo	TSK + salicilade- hid - 1,5 0	58	59.2

Tabela 44 - Termička dekompozicija  $V(HL)L \cdot 2H_2O$

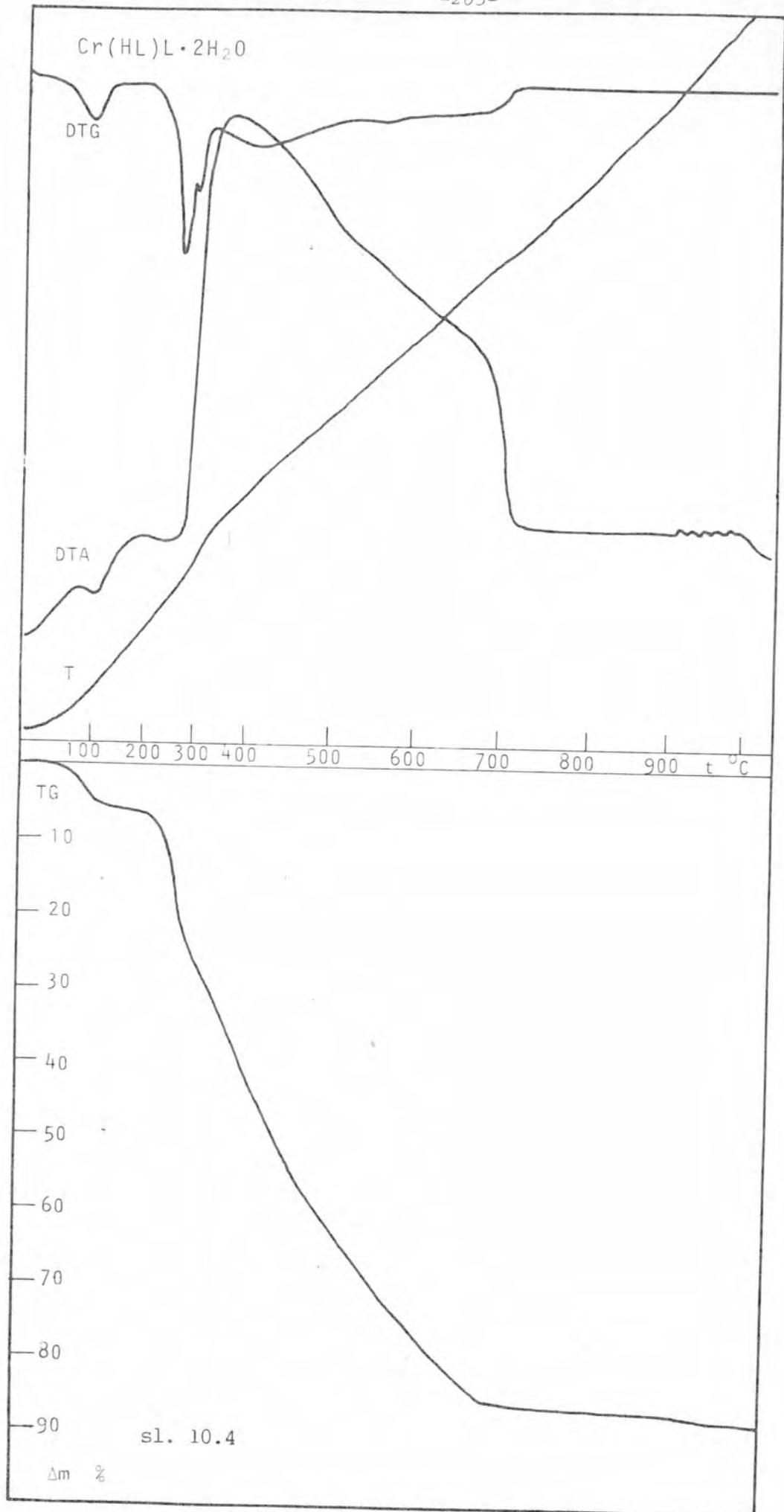
b) Dekompozicija  $Cr(HL)L \cdot 2H_2O$

Analizom termičke dekompozicije ovog komplpeksa nadjen je na 373 K ( $100^{\circ}C$ ) pri endoternmim efektu gubitak mase od 5 %. Ovo odgovara odlasku dva molekula  $H_2O$  (kalkulisana vrednost je 5.4 %) (tabela 45).

Daljim zagrevanjem do  $\sim 523$  K ( $250^{\circ}C$ ) nema promene mase a na ovoj temperaturi je ekstrem endoternog efekta koji se verovatno može objasniti topljenjem uzorka (sl. 10.4). Ovaj efekat je na DTA krivoj slabije izražen jer se na njega nadovezuju veoma izrazit egzotermni maksimum. On je rezultat superpozicije više egzoternih efekata ali i endoternog efekta kidanja veze metal-ligand.

Na DTG krivoj se mogao jasno izdvojiti ekstrem na 543 K ( $270^{\circ}C$ ) koji je posledica naglog gubitka mase od 19 %. Ova vrednost odgovara odlasku  $SCH_3$  grupe (kalkulisana vrednost je 19.06.%)

Ostali gubici mase nisu praćeni tako izrazitim minimumima DTG krive, pa se nije mogao sasvim precizno utvrditi



dalji mehanizam raspada. Nesumnjivo je da u složenim egzotermnim efektima do 983 K ( $710^{\circ}\text{C}$ ) odlazi 61 % mase što se može protumačiti gubitkom tiosemikarbazonskog i salicil aldehidnog fragmenta bez 1,5 atoma O. Proračunata vrednost ovog gubitka je 60.1%.

Sjedinjavanjem po jednog atoma Cr i preostalih 1,5 O iz dva molekula nastaje  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  koji ostaje kao produkt dekompozicije  $\text{Cr}(\text{HL})\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bi trebalo da predstavlja 15.4 % od mase polaznog kompleksa, dok je nakon njegove dekompozicije nadjeno da ostaje 14 % što se može smatrati zadovoljavajućom saglasnošću.

T K	tip efekta	oslobadjanje fragmenta	$\Delta m$ (%) obs	$\Delta m$ (%) cal
373	endo	$\text{H}_2\text{O}$	5	5.4
543	egzo	$\text{SCH}_3$	19	19.06
543-983	egzo	$\text{TSK} +$ salicilalde- hid - 1,5 O	61	60.1

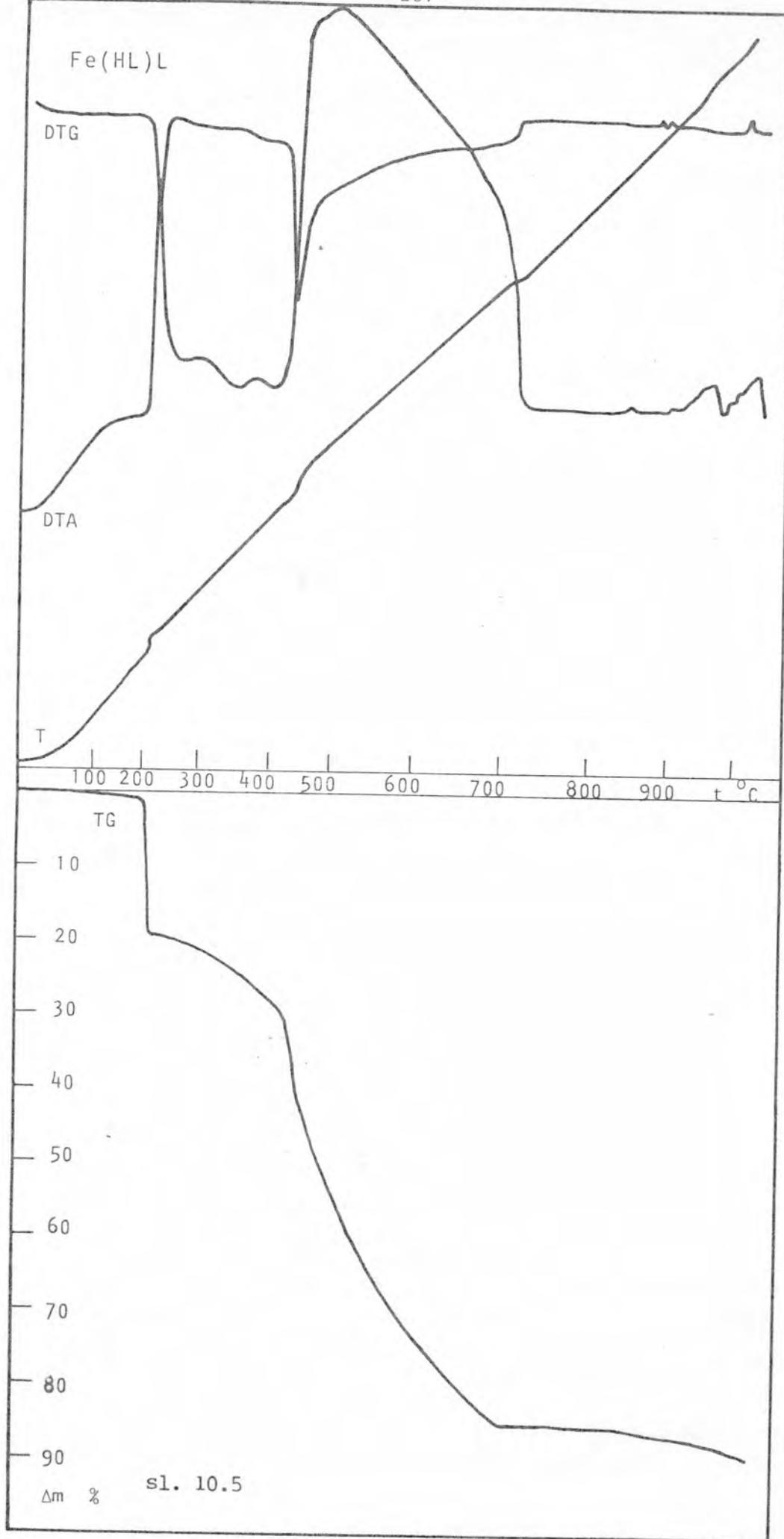
Tabela 45 - Termička dekompozicija  $\text{Cr}(\text{HL})\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

c) Dekompozicija  $\text{Fe}(\text{HL})\text{L}$

Dekompozicija ovog kompleksa teče u nekoliko egzoternih procesa. Prvo se na 513 K ( $240^{\circ}\text{C}$ ) oslobadja  $\text{SCH}_3$  grupa što se jasno vidi iz DTA i DTG krive (sl. 10.5)

Kao i kod ostalih kompleksa iz ove serije, ne može se razgraničiti gubitak tiosemikarbazonskog i salicil aldehidnog fragmenta. Oni odlaze u intervalu od 513 K ( $240^{\circ}\text{C}$ ) do 988 K ( $715^{\circ}\text{C}$ ) u nizu egzoternih procesa koji se nastavljaju jedan na drugi. Pri ovome se opet 1.5 O iz molekula jedini sa atomom gvožjda, te kao krajnji produkt termičke dekompozicije ostaje  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ovako formiran ovaj oksid bi trebalo da čini 16.9 % polazne mase, dok nadjeni ostatak iznosi 15 %.

Iz tabele 46 se mogu uporediti observirane i kalkulisane vrednosti gubitaka mase pri odlasku različitih fragmenta molekula  $\text{Fe}(\text{HL})\text{L}$ .



T/K	tip efekta	oslobadjanje fragmenta	$\Delta m(\%)$ obs	$\Delta m(\%)$ cal
513	egzo	SCH <sub>3</sub>	19.5	20
513-988	egzo	TSK + saliciladehid -1,5H <sub>2</sub> O	63.1	65

Tabela 46 - Ttermička dekompozicija Fe(HL)L

d) Dekompozicija Co(HL)L·1,5H<sub>2</sub>O

Kao i kod ostalih ispitivanih kompleksa koji su sadržali kristalnu vodu i kod ovog kompleksa se prvo zapaža njen odlazak. Ovo se dešava u toku endoternognog efekta čiji je ekstrem na 433 K (160 °C) (sl. 10.6).

Odlazak SCH<sub>3</sub> grupe prati egzotermni efekat na 533 K (260 °C)

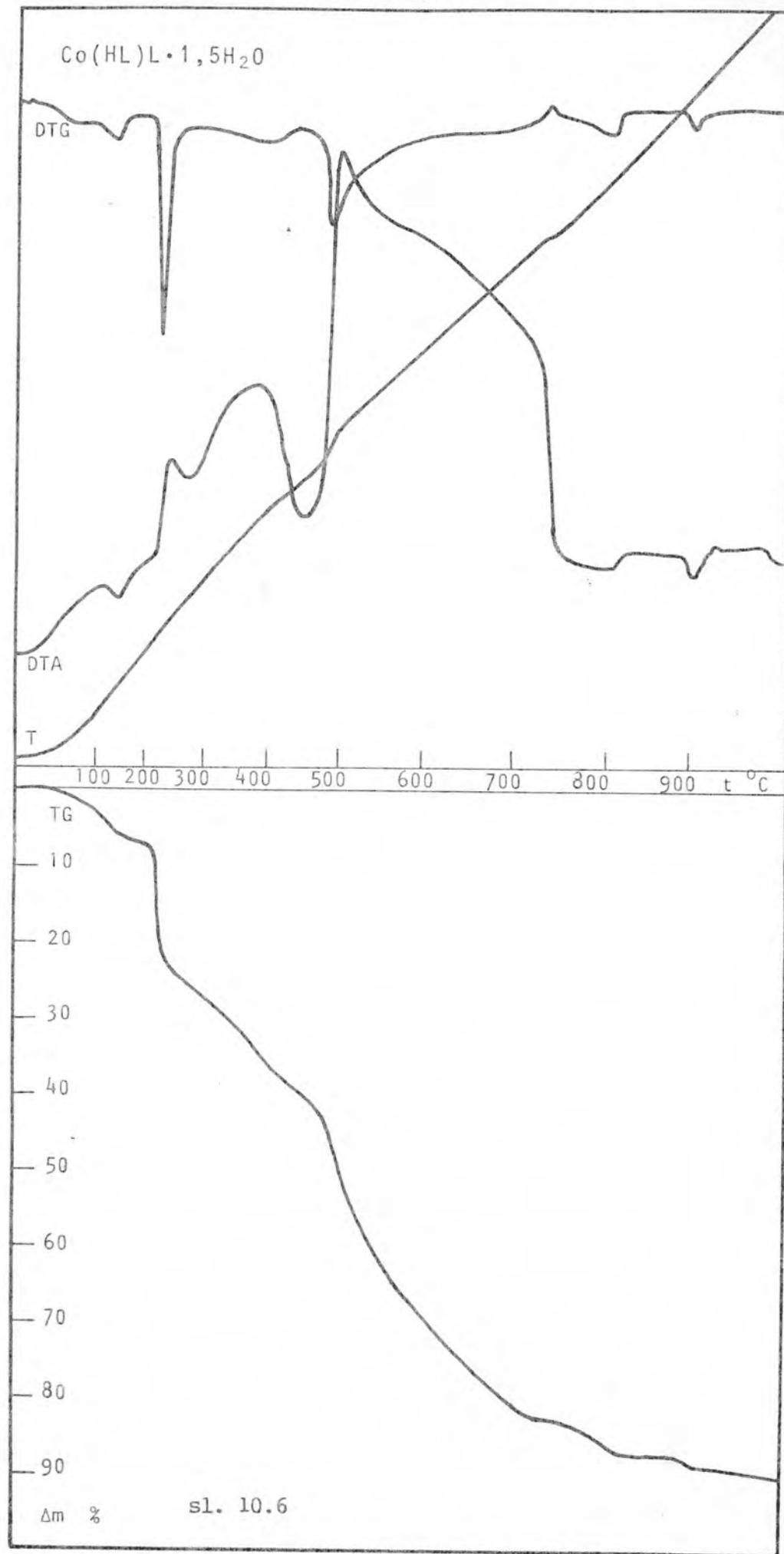
U temperaturnom intervalu od 533 K (260 °C) do 1013 K (740 °C) gube se tiosemikarbazonski u salicil aldehydni fragmenti bez 4/3 O. Pri tome se na DTA krivoj uočavaju egzotermni efekti, dok je nadjen gubitak mase 58.5 %, a kalkulisani 59.8 %.

Očekivalo se da je nakon termičke dekompozicije Co(HL)L·1,5H<sub>2</sub>O, analogno kao kod ostalih oktaedarskih kompleksa iz ove serije, ostatak oksid tipa Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Medjutim, za Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je bilo veoma malo tabličnih podataka [44], a u literaturi nisu postojale vrednosti za entalpiju njegovog formiranja.

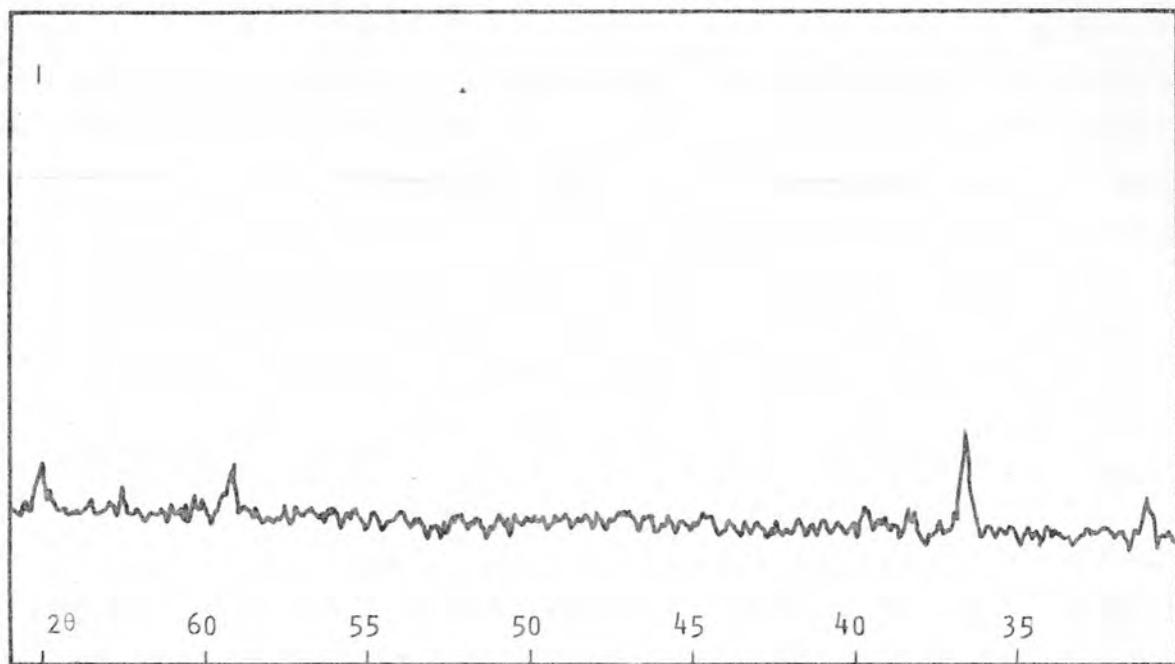
Zbog toga je ponovljen postupak dekompozicije sa većom količinom uzorka i rentgenskim difraktometrom je ispitán ostatak. Dobijeni difraktogram je prikazan na slici 10.7.

Njegovim poredjenjem sa vrednostima karakterističnih rastojanja izmedju kristalografskih ravni [104,118] za okside Co utvrđeno je da se u ovom slučaju radi o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ovaj oksid bi po proračunu trebalo da čini 16 % polazne mase, dok je observirana vrednost ostatka 17 %.

Četiri kisenika u oksidu potiču iz liganda, odnosno može smatrati da se iz jednog molekula Co(HL)L·1,5H<sub>2</sub>O



formalno 4/3 O vezalo u oksid.



sl. 10.7. - Difraktogram  $\text{Co}_3\text{O}_4$

U tabeli 47 su dati mehanizmi i gubici mase pri raspadu  $\text{Co}(\text{HL})\text{L}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

T K	tip efekta	oslobadjanje fragmenta	$\Delta m(\%)$ obs	$\Delta m(\%)$ cal
433	endo	$1,5 \text{ H}_2\text{O}$	6	5.4
533	egzo	$\text{SCH}_3$	18	18.78
533-1013	egzo	TSK + salicilalde- hid - $4/3 \text{ O}$	58.5	59.8

Tabela 47 - Termička dekompozicija  $\text{Co}(\text{HL})\text{L}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

#### 10.1.4. Termička dekompozicija kompleksa sa diokso vanadijumom

##### a) Dekompozicija $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

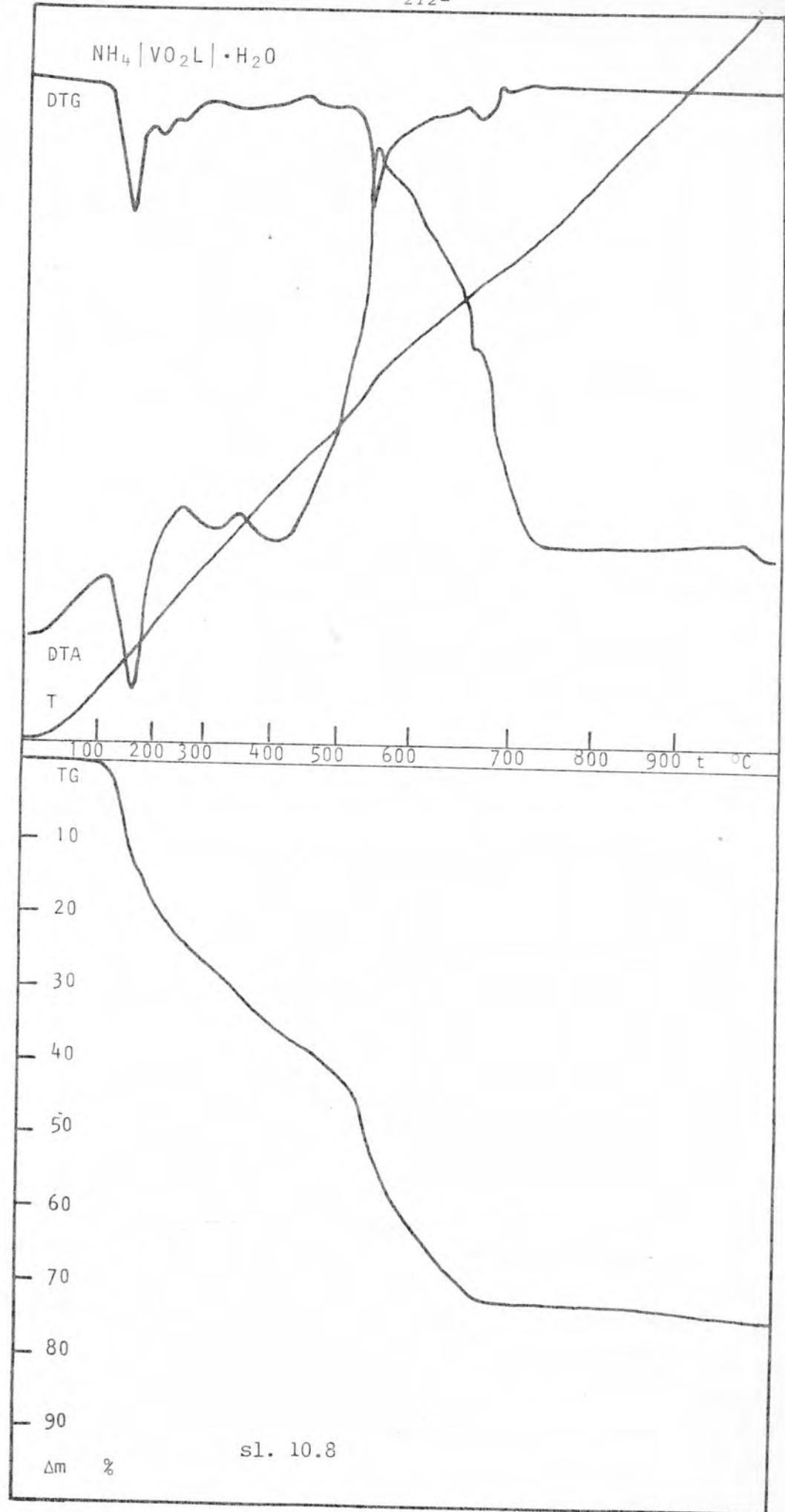
Strukturalna istraživanja ovog kompleksa (prikazana u [116]) su pokazala da ni voda ni amonijum grupa nisu uključeni u koordinaciju nego su sa fragmentom  $[\text{VO}_2\text{L}]^-$  vezani vodočnim vezama. Pri termičkoj dekompoziciji oni prvi odlaze (sl. 10.8) i to praktično istovremeno jer je nadjeni gubitak mase 12.5 %, a proračunata vrednost udela ova dva konstituenta je ukupno 11.5 %. Odlazak  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_4$  grupe praćen je endotermnim efektom i ima ekstrem DTG krive na 431 K ( $260^\circ\text{C}$ ).

Kao i kod liganda  $\text{H}_2\text{L}$  i  $\text{H}_2\text{L}'$  kao i oktaedarskih kompleksa  $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$  sledeća odlazi  $\text{SCH}_3$  grupa. Njeno izdvajanje prati egzotermni efekat sa maksimumom na 533 K ( $260^\circ\text{C}$ ).

Daljim zagrevanjem, u intervalu od 593 K ( $320^\circ\text{C}$ ) do 930 K ( $690^\circ\text{C}$ ) u toku složenih psorcesa koji se manifestuju sa više egzoternih maksimuma na DTA krivoj odlaze tiosemikarbazonski i salicil aldehydni fragment bez 0.5 %. Za razliku od slučaja termičke dekompozicije  $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$ , ovde se na osnovu krive gubitka mase kao i DTG krive može razgraničiti odlazak TSK fragmenta od gubitka salicilaldehydnog dela. Po vrednostima gubitka mase, prvo odlazi TSK do 813 K ( $540^\circ\text{C}$ ) ( $\Delta m_{obs} = 20\%$ ;  $\Delta m_{cal} = 20.8\%$ ) a zetim salicil aldehyd - 0.5 % ( $\Delta m_{obs} = 25\%$ ;  $\Delta m_{cal} = 25.8\%$ ). Ovde se održao isti redosled kao i pri dekompoziciji liganda.

Ostatak iznosi 27.9 %, što odgovara udelu mase  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\Delta m_{cal} = 28\%$ ). S obzirom na valentno stanje vanadijuma u  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ovaj oksid se i očekivao kao krajnji produkt termičke dekompozicije.

$\text{V}_2\text{O}_5$  nastaje iz dva molekula  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  s tim što su četiri kiseonika iz diokso grupe, a peti je iz dva salicil aldehydna fragmenta kod kojih odlazi po 0.5-kisenika, a preostalih 0.5 kisenika se jedini sa vanadijumom.



T K	tip efekta	oslobadjanje fragmenta	$\Delta m (\%)_{obs}$	$\Delta m (\%)_{cal}$
431	endo	$NH_3 + H_2O$	12.5	11.5
533	egzo	SCH	14.5	14.5
593-813	egzo	TSK	20	20.8
813-963	egzo	salicilaldehid - 0.50	25	25.8

Tabela 48 - Termička dekompozicija  $NH_4[VO_2L] \cdot H_2O$

b) Dekompozicija  $NH_4[VO_2L']$

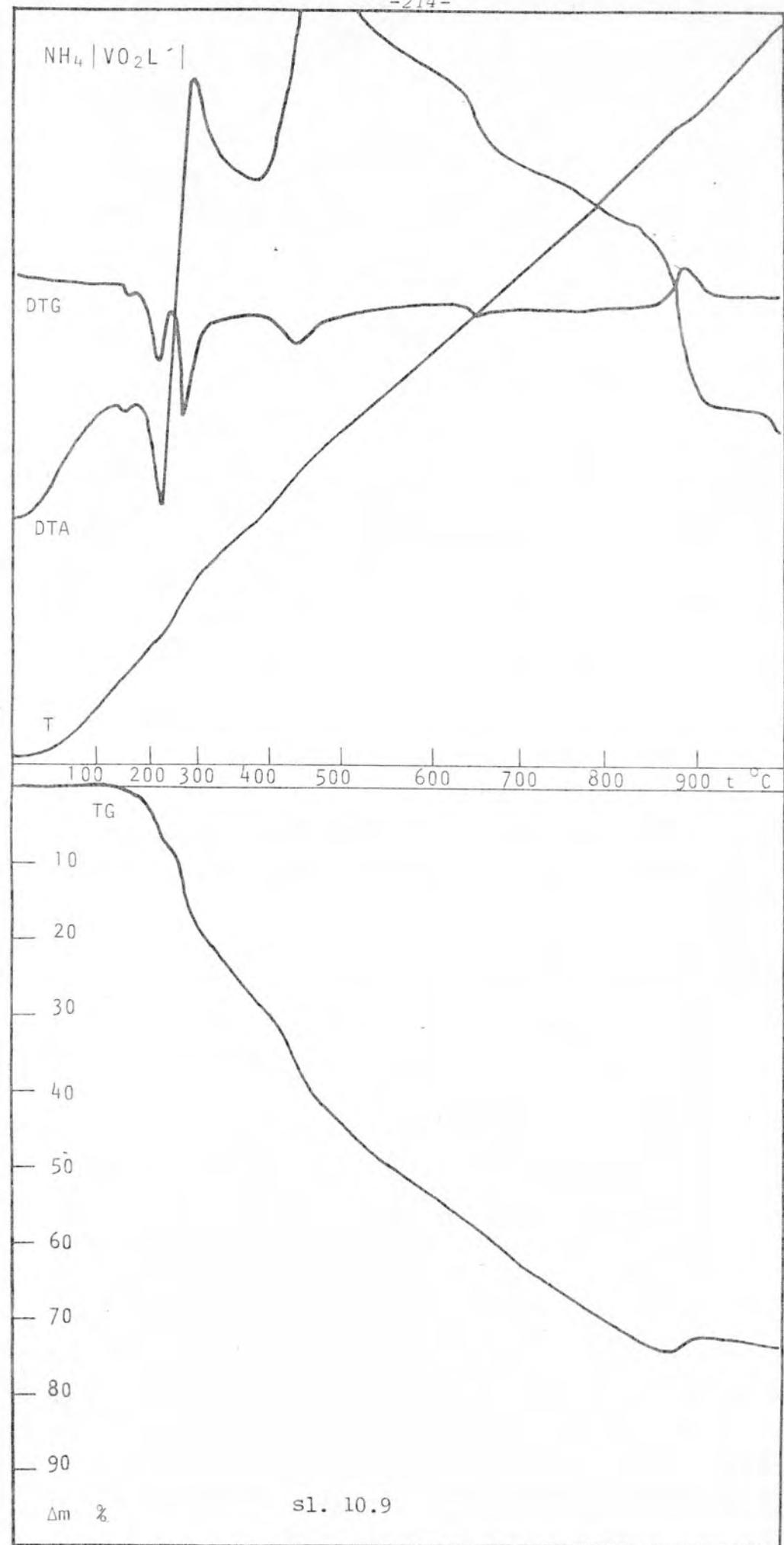
S obzirom na velike strukturne sličnosti ovog kompleksa sa  $NH_4[VO_2L] \cdot H_2O$  kao i zbog valentnog stanja vanadijuma očekivalo se da će njihove termičke dekompozicije teći analogno. Međutim dobijeni dijagrami su pokazali dosta odstupanja. Između ostalog ustanovljeno je prisustvo higroskopne vode što je ukazalo da je usled stajanja možda došlo do izvesnih promena u uzorku, te je snimanje ponovljeno sa 200 mg nove supstance. Ponovni snimak (sl. 10.9.) pokazao je punu analogiju termičke dekompozicije  $NH_4[VO_2L']$  i  $NH_4[VO_2L] \cdot H_2O$ .

Pošto u ovom molekulu nije bilo vode, otišla je prvo samo  $NH_4$  grupa ( $\Delta m_{obs} = 6.5\%$ ;  $\Delta m_{cal} = 5.57\%$ ) i to u toku endoternognog procesa na 493 K ( $220^\circ C$ ).

Dalje se, kao što se i očekivalo, gubi  $SCH_3$  grupa. Njen odlazak praćen je egzoternim efektom čiji je maksimum na 543 K ( $270^\circ C$ ).

Na dijgramu gubitka mase i na DTA krivoj se ne mogu sasvim jasno razdvojiti delovi koji odgovaraju odlasku tiosemikarabzonskog i benzaldehidnog fragmenta. Međutim, na DTG krivoj postoji jasno izdvojen ekstrem na osnovu kog se moglo utvrditi da u intervalu od 543 K ( $270^\circ C$ ) do 753 K ( $480^\circ C$ ) odlazi 21 % mase što odgovara TSK-u ( $\Delta m_{cal} = 21\%$ ).

Daljim zagrevanjem u toku egzoternih efekata dubi se oko 31 % mase što odgovara odlasku benzaldehidnog fragmenta bez 0.5-O. Ustvari na 1133 K ( $860^\circ C$ ) gubitak mase je čak veći za 2.5 % što se može objasniti i odlaskom tih 0.5-O ( $\Delta m_{cal} = 2.48\%$ ) koji se kasnije vraća i vezuje sa vanadijumom. Sa tim



kiseonicima iz dva molekula  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]$  i ukuono 4 atoma O iz dve diokso grupe nastaje jedan molekul  $\text{V}_2\text{O}_5$  koji ostaje nakon termičke dekompozicije. Nadjena vdenost oстатка je  $\Delta m_{obs} = 27.5 \%$ , a kalkulisana vrednost bi bila  $\Delta m_{cal} = 28.06 \%$ .

T K	tip efekta	oslobadjanje fragmenta	$\Delta m(\%)$ obs	$\Delta m(\%)$ cal
493	endo	NH	6.5.	5.6
543	egzo	SCH	14	14.5
543-753	egzo	TSK	21	21
753-1143	egzo	salicilaldehid - 0.5 0	31	30.9

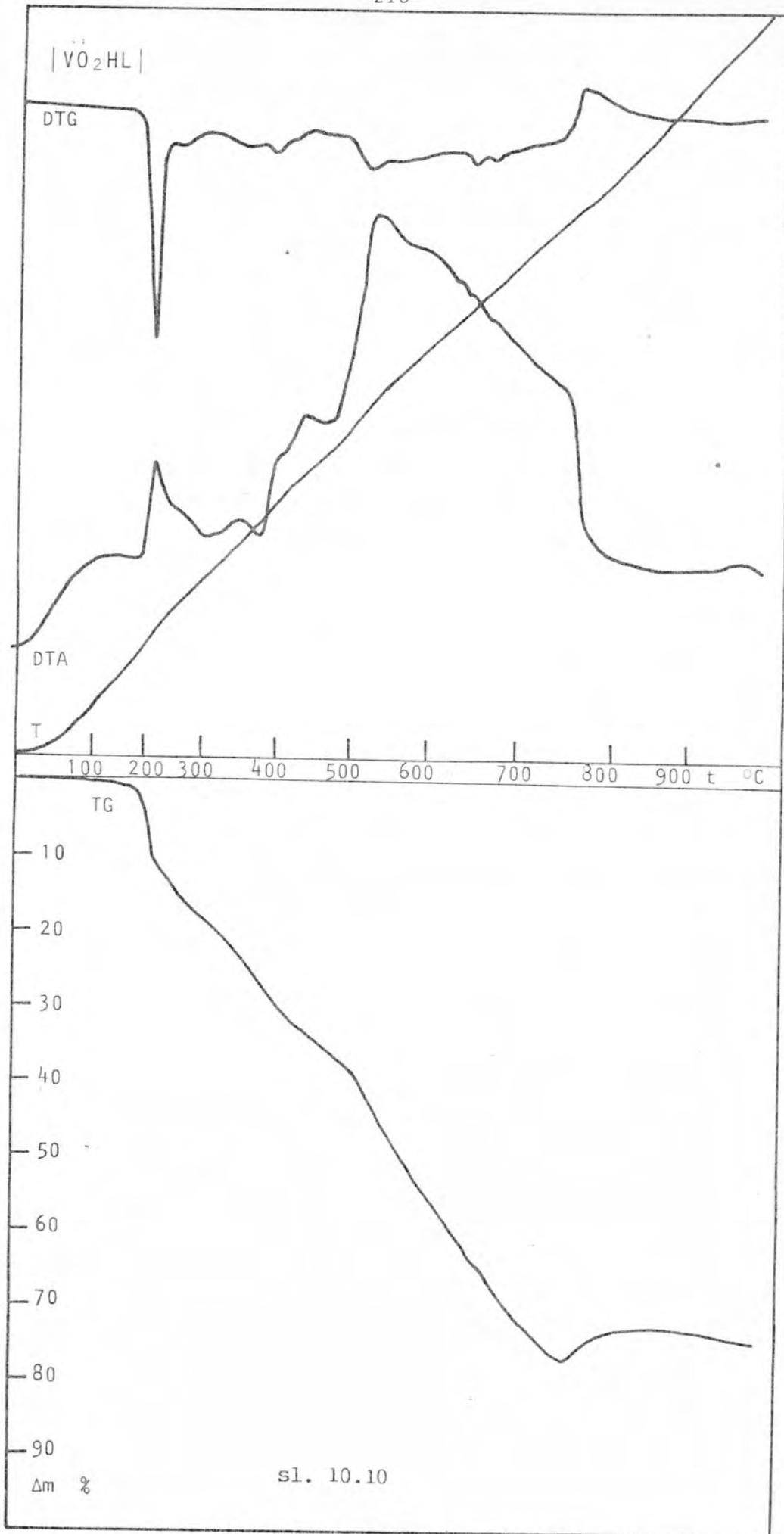
Tabela 49 - Termička dekompozicija  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{L}]$

### c) Dekompozicija $[\text{VO}_2\text{HL}]$

Kao što je u poglavlju 8.5. navedeno pri rešavanju strukture kompleksa  $\text{VO}_2(\text{HL})$  naišlo se na probleme pre svega zbog nepoznavanje njegove tačne hemijske formule. Zbog male količine supstance izvršena je ponovna sinteza i dobijeni uzorci su poslati na hemijsku analizu. Rezultati hemijske analize upućivali su na odredjene zaključke o prirodi strukturnog motiva (poglavlje 8.5.5.) koje je bilo potrebno još nekako proveriti. Analiza termičke dekompozicije omogućila je proveru i potvrdu ovih rezultata.

Na slici 10.10 su prikazane krive koje karakterišu termičku dekompoziciju  $[\text{VO}_2\text{HL}]$  - novosintetizovanog uzorka.

S obzirom da je na osnovu hemijske analize pretpostavljeno da se radi o S-metiltiosemikarbazonu salicilaldehyda dioksovanadijuma u kom je vanadijum u petovalentnom stanju, zaključeno je da nakon termičke dekompozicije mora da ostane oksid  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Na osnovu poznate molekulske težine ovog oksida ( $M_{\text{V}_2\text{O}_5} = 181.8$ ) i eksperimentalno utvrđene procentne vrednosti oстатка ( $m = 27 \%$ ) izračunato je da bi polazni kompleks trebao da ima molekulsку težinu  $\sim 336$  g. Pri ovom je uzeto u obzir da na jedan molekul kompleksa dolazi 0.5  $\text{V}_2\text{O}_5$ , a da je mehanizam nastanka oksida isti kao kod ostalih ispitivanih kompleksa sa dioksovanadijumom.



Ovako dobijena vrednost molekulske težine se dosta dobro slaže sa vrednosću koja sledi iz hemijske analize, gde je dobijeno  $M = 303$  na bazi procentnog sastava sumpora i uz pretpostavku da je u molekulu prisutan samo jedan njegov atom (poglavlje 8.5.5.).

Tako se opet nametao zaključak da pored osnovnog fragmenta  $[VO_2HL]$  u molekulu ne postoji praktično ništa. Molekulska težina izračuanata na osnovu termičke analize je nešto veća od molekulske težine izračunate iz bruto formule  $[VO_2HL]$ , ali je to moguće objasniti grškom od nekoliko procenata koja je moguća pri određivanju promena, odnosno ostatka mase.

Termička dekompozicija ovog jedinjenja teče analogno dekompoziciji ostalih kompleksa sa dioksovanadijumom što se moglo i očekivati.

Pošto ovde nema kristalne vode ni  $NH_4^+$  grupe, prvo odlazi, kao i obično,  $SCH_3$  grupa. Njeno izdvajanje praćeno je egzoternim efektom na  $538\text{ K}$  ( $265^\circ\text{C}$ ) i gubitkom mase od  $\sim 16\%$ .

U intervalu od  $538\text{ K}$  ( $265^\circ\text{C}$ ) do  $793\text{ K}$  ( $520^\circ\text{C}$ ) odlazi  $23\%$  supstance. Ovo odgovara gubitku tiosemikarbazonskog fragmenta a na DTA krivoj se pri tom javlja nekoliko egzoternih maksimuma.

Kao i pri dekompoziciji ostalih kompleksa, poslednji se gubi salicil aldehidni fragment. On odlazi u intervalu od  $793\text{ K}$  ( $520^\circ\text{C}$ ) do  $1053\text{ K}$  ( $780^\circ\text{C}$ ), a praćen je izrazitim egzoternim efektom.

Observirana vrednost gubitka nase je  $36\%$ .

Na krivoj gubitka mase se zatim primećuje porast mase od oko  $2\%$  što konačno rezultira ostatkom  $V_2O_5$ .

Ovakav porast mase upućuje na zaključak da je pri dekompoziciji otišao prvo ceo salicil aldehidni fragment, a da se zatim jedan kiseonik (odnosno  $0.5\text{ O}$  po molekulu) „vratio” i učestvovao u oksidaciji vanadijuma do  $V_2O_5$ .

U tabeli 50 je dat pregled toka termičke dekompozicije  $[VO_2HL]$  sa observiranim i kalkulisanim vrednostima gubitka mase.

T K	tip efekta	oslobodjanje fragmenta	$\Delta m(\%)$ obs	$\Delta m(\%)$ cal
538	egzo	SCH	16	16.2
538-793	egzo	TSK	23	23.4
793-1053	egzo	salicilade-hid	36	33

Tabela 50 - Termička dekompozicija  $[VO_2HL]$

\*

\* \*

Na osnovu ovih rezultata moguće je izvesti nekoliko opštih zaključaka o načinu termičke dekompozicije ispitivanih liganda i njihovih kompleksa.

1) Tačke topljenja liganda su veoma bliske što ukazuje na slične medjumolekulske sile.

2) Pri zagrevanju kompleksa, izuzev  $Cr(HL)L \cdot 1,5H_2O$  nisu primećeni endotermni efekti koji bi mogli biti povezani sa procesom topljenja. Izraziti su egzotermni efekti koji prate izdvajanje (sublimaciju) pojedinih fragmenata i raspadanje kompleksa.

3) Prvi egzotermni efekat prati izdvajanje  $SCH_3$  grupe i kod svih ispitivanih jednjenja javlja se na sličnim temperaturama. Ovo se može objasniti činjenicom da  $SCH_3$  grupa nije ni koordinovana niti je vezana za atome u koordinaciji, te na nju promena centralnog jona i tipa okruženja praktično nema uticaja.

4) Tiosemikarbazonski odnosno tiosemikarbazonski i salicil aldehydni fragment (tamo gde ih nije bilo moguće ih razvdjiti) odlaze kod svih kompleksa na sličnoj temperaturi kao kod samog liganda. Pošto oni sadrže atome koji ulaze u koordinaciju verovatno je da na nešto nižoj temperaturi dolazi do kidanja veza metal-ligand te nakon toga ovi fragmenti odlaze kao kod slobodnog liganda.

5) Nakon termičke dekompozicije ostaje metal oksid koji odgovara valentnom stanju 3d-jona u polaznom kompleksu. Izuzetak se javio kod dekompozicije  $Co(HL)L \cdot 1,5H_2O$  gde je osta-

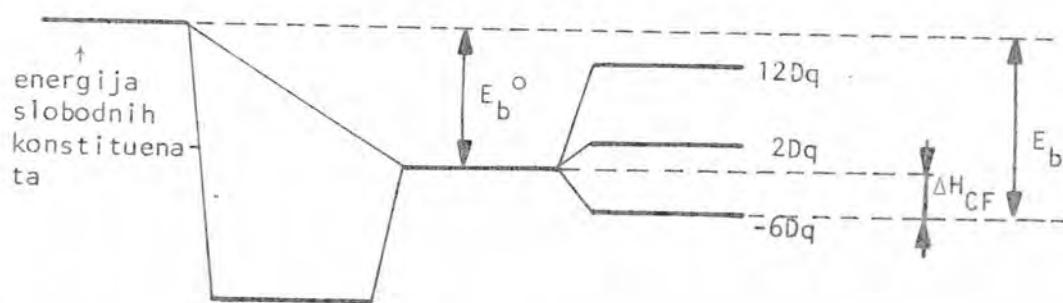
tak  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . On predstavlja složen sistem oksida Co(II, III) tj.  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ .

#### 10.2. TERMODINAMIČKA KARAKTERIZACIJA STABILIZACIONE ENERGIJE

Jasno je da stabilnost kristalnih kompleksa mora biti u tesnoj vezi sa elektronском konfigurацијом i ostvarenim типом веза. Енергетски фактори који утичу на тај део ентальпијске промене ( $\Delta H_C$ ) су последица [8,33]:

- 1) elektrostaticke ili kovalentne interakcije  $\sigma$  типа између pozitivno nanelektrisanog jona metala и negativno nanelektrisanog anjona ili dipolnog molekula liganda.
- 2) образovanja  $\pi$  веза између elektrona са  $d$ -орбитала метала и elektrona са лигандних орбитала.
- 3) спаривања спинова elektrona jona prelaznog metala
- 4) стабилизације jона prelaznog metala u polju liganda.

На слици 10.11 илустрован је случај  $d^2$  конфигурације (основни терм  ${}^3F$ ) у окружењу 6 негативних nanelektrisanja у октаедарској симетрији [33].



sl. 10.11.

Sa  $E_b$  je označena ukupna energija vezivanja, a sa  $E_b^0$  ukupna energija ne uzimajući u obzir energiju stabilizacije kristalnim poljem ( $\Delta H_{CF}$ ). Tako prve tri nabrojane interakcije karakterišu  $E_b^0$ , a četvrta  $\Delta H_{CF}$ , odnosno  $E_b$ .

Na očigledan način se mogu prikazati i energije stabilizacije za druge elektronske konfiguracije, čemu za slabo oktaedarsko polje odgovaraju vrednosti date u tabeli 51.

konfiguracija	osnovni term	$\Delta H_{CF}$
d <sup>0</sup>	<sup>1</sup> S	0
d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> D	4Dq
d <sup>2</sup>	<sup>3</sup> F	6Dq
d <sup>3</sup>	<sup>4</sup> F	12Dq
d <sup>4</sup>	<sup>5</sup> D	6Dq
d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> S	0
d <sup>6</sup>	<sup>5</sup> D	4Dq
d <sup>7</sup>	<sup>4</sup> F	6Dq
d <sup>8</sup>	<sup>3</sup> F	12Dq
d <sup>9</sup>	<sup>2</sup> D	6Dq
d <sup>10</sup>	<sup>1</sup> S	0

Tabela 51. - Energija stabilizacije kristalnim poljem

Treba istaći, da je za očekivati da ukupna energija zavisi pre svega od jonske, odnosno jon-dipolne interakcije te da jonski radijus metala ima odlučujući značaj. Naravno da ovaj efekat biva manje uočljiv kod komplексa čiji ligandi nemaju izražen dipolni karakter, ali eksperimenti kod hidratnih kompleksa su pokazali da je uticaj energije stabilizacije kristalnim poljem evidentan [2,37]. Na sl 10.12 su date vrednosti za dvovalentne komplekse tipa  $[Me(H_2O)]^{2+}$ .

Kriva koja bi pratila promenu entalpije u zavisnosti od recipročne vrednosti jonskog radijusa, imala bi tok koji vrlo dobro prati izlomljenu pravu liniju koja spaja energije  $Ca^{2+}$  -  $Mn^{2+}$  -  $Zn^{2+}$ . Tako bi svako odstupanje od ove linije moglo

interpretirati kao energija stabilizacije kristalnog polja, a prema tabeli 5.1 .

Treba istaći da se vrednosti totalnih energija za pojedine konfiguracije ne mogu uopštavati. Svaka konkretna situacija je posledica osobenosti ne samo centralnog jona nego i ligandnih sistema, tako da mogućnost izgradnje dijagrama tipa kao na sl. 10.12 postoji samo u slučajevima kad se raspolaže sa analognom serijom kompliksa sa različitim centralnim jonom.

Posebnu opreznost treba imati u korišćenju literaturnih podataka obzirom na problematičnost primene najrasprostranjenije metodike koja se koristi pri ovakvim ispitivanjima. Naime, do vrednosti entalpije se najčešće dolazi termohemjskim merenjima u vodenom rastvoru [2,22,91]. Ova metoda je privlačna jer je relativno jednostavna, ali treba imati u vidu da se ionako složena energetska interpretacija komplikuje sa još dva nova faktora:

- 1) apsorpcija ili oslobadjanje dela energije koja odgovara razlici interakcije molekula vode u odnosu na ligand, sa jonom metala,
- 2) eventualnom interakcijom ligandnog dela sa inače veoma polarnim molekulima vode.

Zbog ovoga je, kako je u poglavlju 4.6. navedeno, uobičajeno da se ovako dobijena entalpijska promena deli na „spoljašnji“ deo, koji odgovara interakcijama vezanim za okruženje kompliksa, i „unutrašnji“ deo, koji odgovara već razmatranoj energiji  $E_b$  [3]. Međutim, obzirom da je „spoljašnji“ deo aditivna veličina i da su susedni elementi ipak bliskih osobina, on verovatno ne može bitno da utiče na oblik grafika tipa kao na slici 10.12 . Ipak, izvesno je da samo izolovan „unutrašnji“ deo entalpije odgovara reakciji u gasovitoj fazi, te eksplicitno omogućava razmatranje energije stabilizacije.

Iz izloženog je jasno da bi se osnovne komplikacije mogle izbeći, ako bi se vršila energetska merenja prilikom dekompozicije kompleksa direktno u gasovitu fazu. Očito je da dobijeni rezultati moraju biti čistiji, ali je zato metodologija znatno složenija. Naime, prilikom totalne dekompozicije ulaze se energija ne samo na kidanje koordinacionih veza, nego najčešće i na moguće dalje razlaganje ligandnih sistema. Ako su ovi složeni,

to može da dovede do vrlo komplikovanih daljih interakcija, vezanih i za oksido-redukcionе procese koji mogu biti i egzoternog karaktera.

Medjutim, raspolaganje sa izolovanim slobodnim ligandom i poznavanjem njegovog termičkog ponašanja omogućilo je da se diferencijalno-termička analiza iskoristi za konstrukciju grafičke zavisnosti tipa kao na slici 10.12 i to direktno u odnosu na gasnu fazu.

U odnosu na poznate standarde, proračunati su pozitivni egzotermni doprinosi dekompozicije slobodnog liganda  $H_2L$  (sl. 10.1) i analogne serije kompleksa sa trovalentnim centralnim jonima  $V(HL)L \cdot 2H_2O$  (sl. 10.3),  $Cr(HL)L \cdot 2H_2O$  (sl. 10.4),  $Fe(HL)L$  (sl. 10.5) i  $Co(HL)L \cdot 1,5H_2O$  (sl. 10.6). Aproksimativno je uzeto, da razlike izmedju egzotermnih doprinosa pojedinih kompleksa i slobodnog liganda, sadrže ukupnu entalpijsku promenu ( $\Delta H_o$ ) koju čine energija vezivanja liganda za centralni ion i energija oksidacije metala u toku termičkog tretiranja. Ovakvim pristupom očito nisu respektovane male razlike u gustini pakovanja, toplotnoj provodljivosti, masenoj količini toplove, kao i eventualne razlike u Van der Waals-ovim i intermolekularnim vodoničnim vezama. Obzirom na analogne strukturne osobine ove aproksimacije se čine prihvatljivim.

U tabeli 52 su sumarno prikazani rezultati koje smo dobili ovakvim postupkom.

kompleks	$\Delta H_o$	$E_R^0$	$E_b = \Delta H_o - E_R^0$	$\Delta H_{CF}^{**}$	$E_b^0 = E_b - \Delta H_{CF}$
$V(HL)L \cdot 2H_2O$	2219.3	2688.9	-469.6	-146.1	-323.5
$Cr(HL)L \cdot 1,5H_2O$	(1642.0)	(1059.9)		-231.1	
$Fe(HL)L$	1277.0	1641.4	-364.4	0	-364.4
$Co(HL)L \cdot 2H_2O$	757.6	1292.2	-534.6	-92.9	-441.7

Tabela 52 \*

\* Sve entalpijske promene obračunate su u jedinicama KJ/mol

\*\* Vrednosti energije u  $cm^{-1}$  su prevodjene u KJ/mol pomoću obrasca

$$U[KJ/mol] \left\{ \frac{1}{8066} [eV] \right. 1.6 \cdot 10^{-19} [J] \left. \cdot 6.023 \cdot 10^{23} [NA] \right\} U(cm^{-1}) = 1196 \cdot 10^5 U(cm^{-1})$$

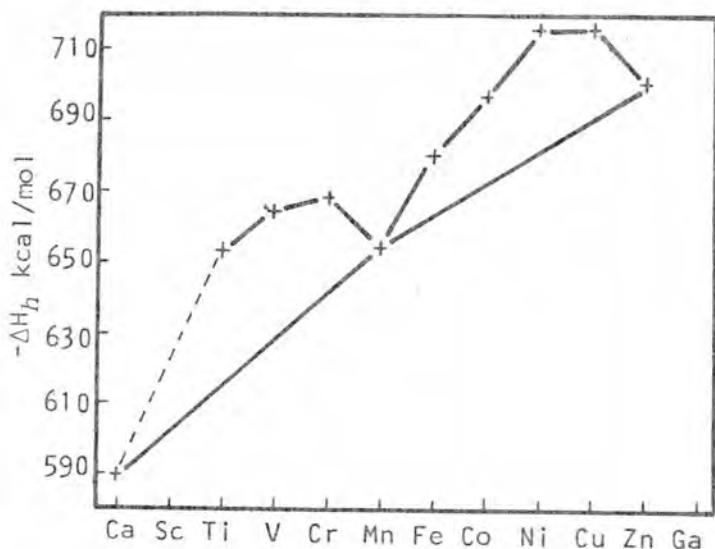
Relevantna energija oksidacije ( $E_R^0$ ) je izračunata na bazi tabličnih vrednosti [44,114], uzimajući u obzir rezultate termogravimetrijskih analiza i rentgenskih kontrola. Naravno, uzeto je u obzir da je prilikom obrazovanja oksida kobalt promenio valentno stanje, što je ranije konstatovano (glava 10.13.).

U uzorcima vanadijumovog, hromovog i kobaltovog kompleksa kao što je rečeno, utvrđeno je prisustvo po dva, odnosno jednog i po molekula vode. Obzirom da su na DTA krivama identifikovani odgovarajući endotermni pikovi, nije bilo teškoća da se oni pri proračunu odgovarajućih površina za dobijanje vrednosti observiranih entalpijskih promena ( $\Delta H_o$ ), jednostavno eliminišu.

Vrednosti energije stabilizacije kristalnim poljem ( $\Delta H_{CF}$ ), proračunate su na osnovu tabele 53 i korišćenjem vrednosti parametara cepanja kristalnog polja dobijenih spektralnim merenjima (tabela 36)

Može se odmah zaključiti da rezultat dobijen za kompleks  $\text{Cr}(\text{HL})\text{L}$  nema fizičkog smisla. Naime, opisana procedura u ovom slučju nije dala negativnu resultantnu energiju, čime bi se gledajući strogo formalno negirala mogućnost postojanja ovakvog jedinjenja kao stabilne kondenzovane sredine. Obzirom da su kompletno ponovljena eksperimentalna merenja davala identične rezultate, nema elemenata da se pod sumnju stavi taj deo istraživanja. Najverovatnije se radi o tome, da u ovom slučaju dolazi do pojave atipičnih oksidacionih procesa, kojih nema ne samo kod slobodnih liganda, nego i kod ostalih kompleksa iz serije. Na ovo ukazuje i sam oblik DTA kriva (slika 10.4.) gde je upadljivo ranije došlo do započinjanja egzotermne oblasti, čime je prikiven efekat vezan za oslobođanje  $\text{SCH}_3$  grupe, a koji je jasno vidljiv kod ostalih jedinjenja. Tako je i vrednost entalpijske promene  $\Delta H_o$  abnormalno velika, što je i rezultiralo pozitivnom vrednošću energije  $E_b$ , s obzirom da nisu mogli da se izdvoje i eliminiraju mehanizmi oksidacionih procesa.

Ostali kompleksi dali su rezultate koji su se mogli smatrati prihvatljivim, i koji su bili kako se pokazalo u potpunom skladu sa teorijskim predviđanjima. Na sl. 10.13. grafički je prikazano, prema rezultatima iz tabele 52, ponašanje energije vezivanja.

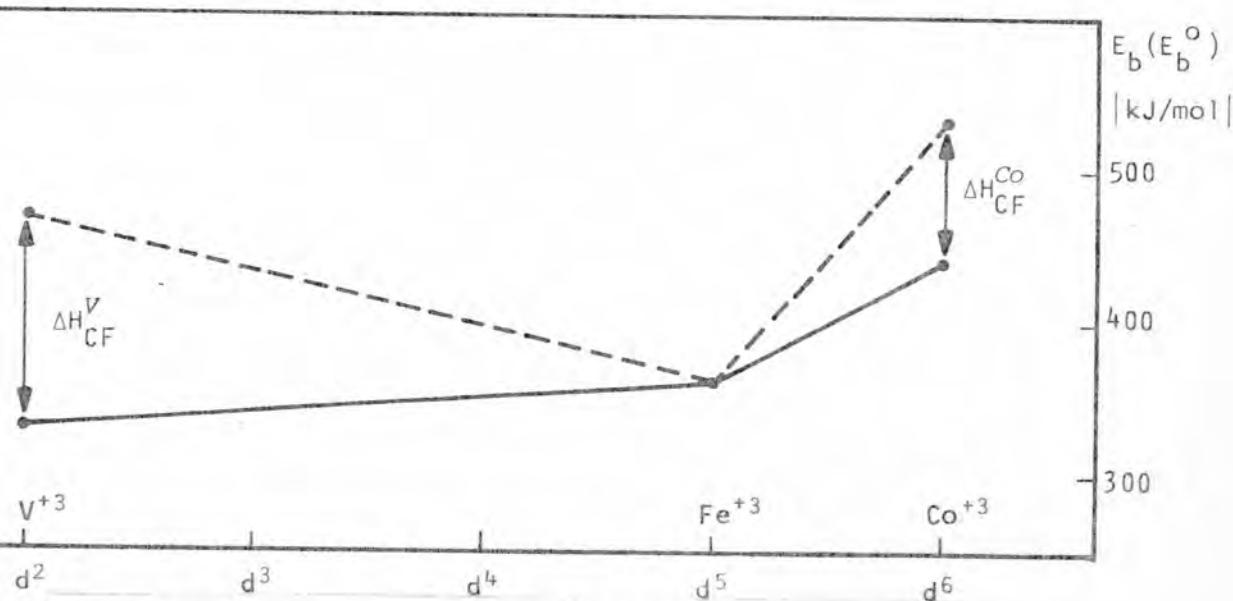


Zavisnost entalpije hidratacije od prirode centralnog jona za komplekse  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [33]

sl. 10.12.

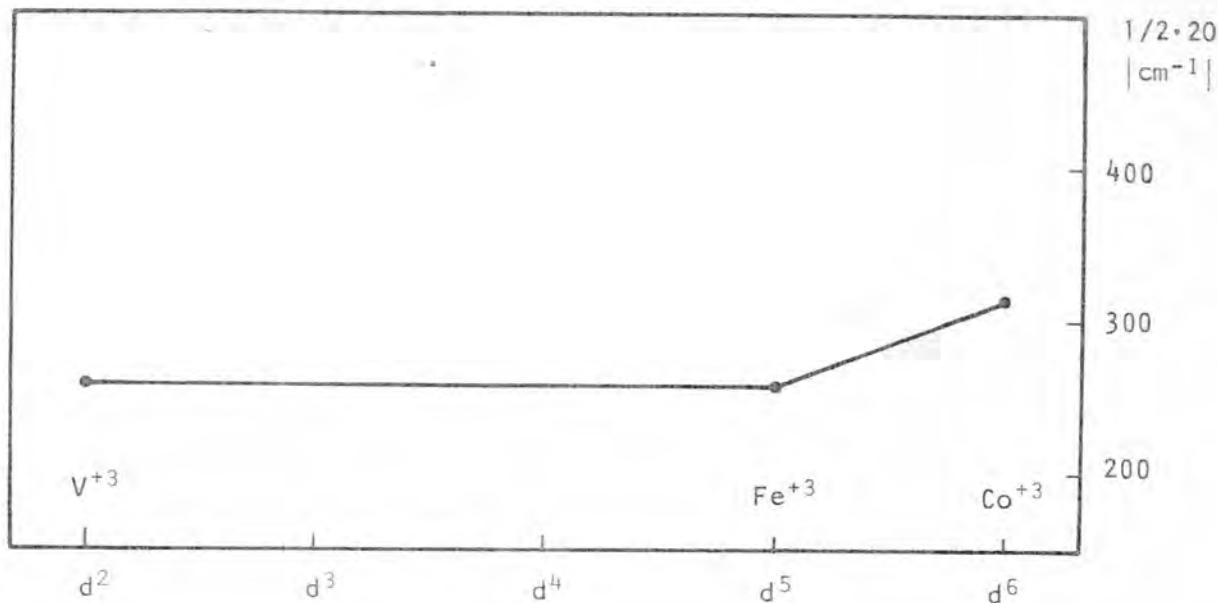
Isprekidanom linijom je prikazano ponašanje ukupne energije vezivanja  $E_b$ , a punom linijom, nakon odbijanja energije stabilizacije kristalnim poljem  $E_{bo}$ .

Radi poredjenja na slici 10.14, je ilustrovano ponašanje recipročne vrednosti kristalohemijskog jonskog radijusa za koordinacioni broj 6, pri prelazu sa jednog na drugi trovalentni jon [114].



Promena energije vezivanja za  $d^n$  konfiguraciju centralnog jona kod  $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$

sl. 10.13.



sl. 10.14 - Zavisnost kristalohemijskog jonskog radijusa od  $d^n$  konfiguracije trovalentnog jona

Očit je gotovo identičan tok funkcije na sl. 10.13 i sl. 10.14, a što je u skladu sa ranijim rezultatima za seriju trovalentnih jona prelaznih metala [34, 90] s tim što su korišćene vrednosti za kristalohemijske jonske radijuse.

Na ovaj način ne samo da je odredjena energija stabilizacije ovih kompleksa i time verifikovane metode koje su korišćene, nego su na indirektan način potvrđeni i rezultati spektralnih ispitivanja koji su ovde našli svoju primenu u izračunavanju vrednosti  $\Delta H_{CF}$ . Moglo bi se takođe zaključiti da je valjanost dobijenih rezultata implicitno potvrdila i valjanost početnih aproksimacija koje su ovde napravljene, što može u praksi veoma koristiti i kod drugih metoda jer sve interpretacije kod ovako suptilnih sistema zahtevaju neka zanemarivanja.

## ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitana tri koordinaciona jedinjenja V(V), i jedno jedinjenje V(III) sa S-metiltiosemikarbazonom salicil aldehida odnosno S-metiltiosemikarbazonom benzaldehida kao ligandima. Takodje su ispitana oba liganda kao i tri jedinjenja sa paramagnetskim jonima  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  i  $\text{Co}^{+3}$  koja su sa kompleksom V(III) činila seriju oktaedarskih kompleksa tipa  $\text{Me}(\text{HL})\text{L}$ .

Pri ovim ispitivanjima korišćene su metode rentgenske difrakcije, apsorpcione i refleksione spektroskopije, diferencijalne-termičke i hemijske analize, a korišćeni su i rezultati magnetnih merenja.

Utvrđen je tip koordinacionog poliedra kod svih ispitivanih kompleksa i efektivno prisutna tačkasta grupa simetrije. Na osnovu rezultata rentgenostruktурне analize nadjeno je da je kod sva tri koordinaciona jedinjenja V(V) okruženje u vidu deformisane kvadratne piramide koja je osim kod ovih, prema literaturi, ustanovljena još samo kod jednog kompleksa sa dioksovanadijumom.

Koordinaciju oko centralnog vanadijumovog jona čine dva atoma azota i jedan kiseonik iz ligandnog ostatka i dva kiseonika iz diokso grupe. Kisenici iz diokso grupe nalaze se bliže centralnom jonu nego što su to ostali atomi iz okriženja (nadjena rastojanja V-O su u intervalu od  $1.569 \text{ \AA}$  do  $1.676 \text{ \AA}$ ).

Zbog postojeće deformacije koordinacionog poliedra pridružena tačkasta grupa simetrije je  $C_{2v}$  i u okviru nje su objašnjeni elektronski spektri. Sve spektralne trake protumačene su intraligandnim prelazima i prelazima s prenosom nanelektrisanja. Prelazi s prenosom nanelektrisanja su tipa ligand $\rightarrow$ metal i vrše se sa orbitala koje potiču od atoma O i N iz liganda na vakantne orbitale vanadijuma. Ove trake su se javljale u oblasti  $\nu < 40000 \text{ cm}^{-1}$  za razliku od traka koje su posledica prelaza s prenosom nanelektrisanja sa kiseonika iz diokso grupe, a bile su identifikovane kod nekih drugih jedinjenja sa dioksovanadijumom u oblasti  $\nu > 40000 \text{ cm}^{-1}$ . S obzirom na veoma veliku sličnost u okruženju analogni maksimumi kod sva tri kompleksajavljaju se na istim spektralnim područjima. Izvesno pomeranje traka i

odstupanje od idealnog slaganja može se dovesti u vezu sa postojanjem razlika u broju i jačini vodoničnih veza kod ovih kompleksa.

Spektralne trake koje su bile posledica intraligandnih prelaza u spektrima svih ispitivanih kompleksa javljale su se praktično na istim mestima gde i kod spektara slobodnih liganda.

Pojava intraligandnih  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelaza koji su rezultirali trakama u oblasti nižih energija mogla se objasniti  $p_{\pi} - p_{\pi}$  sprezanjem duž tiosemikarbazonskog dela. O postojanju ovakve interakcije zaključeno je nakon rešavanja strukture liganda S-metil(izo)tiosemikarazona salicil aldehyda.

Elektronski spektri kod četiri koordinaciona jedinjenja tipa  $Me(HL)L$  sa  $Me: V^{+3}, Cr^{+3}, Fe^{+3}$  i  $Co^{+3}$  objašnjeni su uz pretpostavku o postojanju oktaedarskog okruženja i uz apsroksimativnu primenu tačkaste grupe  $O_h$ . Na osnovu položaja d-d traka iz difuznih refleksionih spektara dobili smo sledeće vrednosti parametra kristalnog polja  $10Dq: 17450 \text{ cm}^{-1}$  za  $V^{+3}$ ;  $16100 \text{ cm}^{-1}$  za  $Cr^{+3}$ ;  $11500 \text{ cm}^{-1}$  za  $Fe^{+3}$  i  $20300 \text{ cm}^{-1}$  za  $Co^{+3}$  u polju datog liganda. S obzirom na njih zaključili smo da za ovu seriju kompleksa parametar  $10Dq$  opada u nizu



odnosno izrašeno preko  $d^n$  konfiguracije centralnog jona poredak opadanja  $10Dq$  u ovom slučaju je



Ovakvo ponašanje parametra kristalnog polja u zavisnosti od  $d^n$  konfiguracije centralnog jona zapaženo je već kod nekih drugih liganda, s tim što u ovom slučaju  $10Dq$  ima najveću vrednost za  $Co^{+3}$ . To je bilo i očekivano jer je  $Co^{+3}$  u ispitanim kompleksu bio niskospinski jon, dok su se ostali 3d-metalni joni iz ove serije ponašali kao visokospinski.

Na bazi d-d spektara smo izračunali i Racah-ove parametre B za 3d jone u kompleksima tipa  $Me(HL)L$ . Vrednosti parametra kristalnog polja  $10Dq$  kao i Racah-ovog parametra B, koje su sledile iz eksperimentalnih rezultata uz primenu odgovarajućih transformacija za ovu tačkastu grupu, bile su sasvim prihvatljive što je ukazalo na opravdanost uzetih aproksimacija.

Spektri prenosa naelektrisanja kod ove serije kompleksa su  $L \rightarrow Me$  tipa izuzev kod jedinjenja  $Co^{+3}$  gde se radilo o prelazima  $Me \rightarrow L$  tipa.

Procena energije MO izvršena je uz pretpostavku da se za ionizacioni potencijal centralnog jona i njegovo rastojanje od ligandnih atoma uzmu one vrednosti koje će dati maksimalno slaganje kalkulisanih i observiranih vrednosti parametra  $10Dq$ .

Proračunate energije prelaza s prenosom naelektrisanja, koje su sledile iz ovako dobijene šeme i energija MO, pokazale su zadovoljavajuće slaganje sa eksperimentalno nadjenim položajima maksimuma CT traka.

Kod svih tipova prelaza s prenosom naelektrisanja za ove oktaedarske komplekse je ustanovljeno da se energija povećava kad se prelazi od  $V^{+3}$  na  $Cr^{+3}$ . Pri daljem povećanju popunjenoosti 3d orbitale centralnog jona odnosno pri prelazu na komplekse  $Fe(HL)L$  i  $Co(HL)L \cdot 1,5H_2O$  energije gotovo linearno opadaju.

Termogravimetrijska ispitivanja su ukazala na punu analogiju u termičkoj dekompoziciji sva tri kompleksa sa dioksovanadijumom.

Korišćena metoda se pokazala uspešnom i pri utvrđivanju verovatne strukturne formule. Osim tiga ona je omogućila procenu veličine entalpije formiranja kompleksa.

Rezultati termogravimetrijskih ispitivanja kompleksa sa  $V(III)$  analizirani su u sklopu podataka dobijenih pri ovakvim ispitivanjima za celu seriju oktaedarskih koordinacionih jedinjenja  $Me(HL)L$ .

Iz dobijenih vrednosti entalpija pri termičkoj dekompoziciji iz čvrste u gasnu fazu nadjene su energije vezivanja liganda za centralni jon. Korišćenjem rezultata spektralnih istraživanja obračunat je ideo energije stabilizacije kristalnim poljem. Ispostavilo se da se vrednosti koje se dobijaju nakon odbijanja stabilizacione energije kristalnog polja, po pravilu ponašaju u funkciji  $d^n$  konfiguracije jona metala na isti način kao i recipročne vrednosti njihovih kristalohemijskih jonskih radijusa.

Rezultati ispitivanja koji su dobijeni korišćenjem različitih metoda mogli su se uspešno kombinovati i nadovezati jedan na drugi. Ovo je omogućilo da se formira kompletna slika o ponašanju jona V(V) i V(III) u polu datog liganda u uslovima simetrije  $C_{2v}$  i  $O_h$ . Ovako kompleksno primenjene metode omogućile su i suptilnu komparaciju uticaja različitog centralnog 3d-jona pri ekvivalentnoj simetriji kristalnog polja kod navedenih oktaedarskih kompleksa.

Na taj način bi istraživanje na ovom nivou predstavljalo jednu zaokruženu celinu. Dalji rad na ovoj i sličnoj problematici mogao bi da teče sa ciljem da se poboljša tačnost teorijskih proračuna što bi nužno iziskivalo i poboljšanje uslova eksperimenta kojim bi se teorijski rezultati mogli verifikovati. U tu svrhu morala bi se obezbediti posebna suptilnost u spektralnim merenjima, gde bi pored separacije najoptimalnijeg granulometrijskog sastava za preparaciju uzorka, trebalo usavrsiti metodiku u sledećem smislu:

- obezbediti uslove snimanja na temperaturi tečnog helijuma,
- izdvojiti barem poneke dovoljno velike monokristalne forme i
- na utvrđenoj orijentaciji izvršiti merenja sa polarisanom svtlošću.

LITERATURA

- [1] Argay Gy., Kalman A., Ribar B., Leovac V.M. and Petrović A.F.  
*Monatsheft für Chem.* 114, 1205 (1983)
- [2] Anderegg G  
*Helv. Chem. Acta* 46, 2397 (1963)
- [3] Austen R.W.C.  
*Proc. Inst. Mach. Eng.* 35, (1899)
- [4] Ballhausen C.J. and Ancman E.M.  
*Mat. Fus. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 31 9 (1958)
- [5] Ballhausen C.J. & H.B. Gray  
*Molecular orbital theory* W.A. Benjamin, inc New York, Amsterdam 1964
- [6] Basch H., Viste A. and Gray H.J.  
*J. Chem. Phys.* 44, 11 (1966)
- [7] Basch H., Gray B.  
*Inorg. Chem.* 6 639 (1967)
- [8] Берсукер И.Б.  
Строение и свойства координационных соединений, Изд „Химия”,  
Ленинград (1971)
- [9] Bethe H  
*Ann. Phys.* 3, 133 (1929)
- [10] Berthier G., Lemaiere H., Rassat A. and Weillard A.  
*Theoret. Chim. Acta* 3, 213 (1965)
- [11] Bird B.D. and Day  
*J. Chem. Phys.* 49, 392 (1968)
- [12] Bjerrum J.  
*Stability Constants, the Chem. Soc., London* (1957)
- [13] Buerger M.J.  
*Crystal Structure Analysis*, J. Wiley and Sons, New York (1960)
- [14] Carić S., Petrović D., Lazar D. and Leovac V.  
*Zeit. Krist.* 148 153 (1978)
- [15] Carić S., Petrović D. and Leovac V  
*Zbornik radova PMF* 8 145 (1978)
- [16] Carrington A., Ingram D.J.E., Schonland D.S. and Symons M.C.R.  
*J. Chem. Soc.* 4710 (1956)
- [17] Carrington A., Schonland D.S. and Symons M.S.R.  
*J. Chem. Soc.* 659 (1957)

- [18] Christensen J.J., Izot R.M., Hale J.D. Pack R.T., Watt G.D.  
*Inorg. Chem.* 3 337 (1963)
- [19] Christensen J.J., Izot R.M., Eatough D.  
*Inorg. Chem.* 4 1278 (1965)
- [20] Callisan D., Gahan B., Garner D. and Mabbas F  
*J.C.S. Dalton* 670 (1980)
- [21] Crouch P.C., Fowles G.W.A. and R.A. Walton  
*J. Chem. Soc. (A)* 2172 (1968)
- [22] Deries R.L., Dunning K.W.  
*J. Chem. Soc.* 4186 (1965)
- [23] Divjaković V., Ribar B., Leovac V. and Gerbeleu N.V.  
*Zeit. Krist.* 154 83 (1981)
- [24] Divjaković V., Leovac V., Ribar B., Argay Gy. and Kalman A.  
*Acta Cryst. B* 38 1738 (1982)
- [25] Donovan W.F. and Smith P.W.  
*J. Chem. Soc. Dalton* 894 (1975)
- [26] Драго Р.  
Физические методы в неорганической химии, Изд. „Мир“ Москва (1967)
- [27] Drake J.E., J. Vekris and J.S. Wood  
*J. Chem. Soc. (A)* 1000 (1968)
- [28] Duckworth M.W., Fowles G.W.A., and Greene P.T.  
*J. Chem. Soc. (A)* 1592 (1967)
- [29] Einstein J.C.  
*J. Chem. Phys.* 34, 1628 (1961)
- [30] Ельяшевич М.А.  
Атомная и молекулярная спектроскопия, Гос. изд. физ. мат. литературы, Москва (1962)
- [31] Erdey L., Paulik F., Paulik J.  
*Nature* 174 885 (1954)
- [32] Erdey L., Paulik F., Paulik J.  
*Acta Chem. Hun.* 10 6 (1946)
- [33] Figgis B.N.  
*Introduction to Ligand Fields*, Interscience, New York (1966)
- [34] Физические методы исследования и свойства неорганических соединений, Изд. „Мир“ Москва (1970)
- [35] Fowles G.W.A. and Greens P.T.  
*J. Chem. Soc. (A)* 1869 (1967)
- [36] Freund M., Schander A.  
*Ber.* 35, 2602, (1902)

- [37] George P. and McClure D.S.  
*Prog. Inorg. Chem.* 1 381 (1959)
- [38] Гэрбэлэу Н.В., Түртэ Н.И., Цанич В., Леовац В.М., Арион В.Б.,  
Ноорд. химия 6 № 3 446, (1980)
- [39] Gray H.B. and Beach N.A.  
*J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963)
- [40] Gray H.B.  
*Trans. Met. Chem.* 1 239 (1965)
- [41] Griffith J.S.  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 229 (1956)
- [42] Hamilton W.C.  
*Acta Cryst.* 12 609 (1959)
- [43] Hamilton W.C. and Ibers J.A.  
*Hydrogen bonding in Solids*, J. Wiley & Sons, New York-Amsterdam  
(1968)
- [44] Handbook of Chemistry and Physics, 55th edition (1974-1975)
- [45] Hartman H., Furlani C. and Burger A.  
*Zeit. Phys. Chem.* 9 62 (1956)
- [46] Хайне В.  
Теория групп в квантовой механике, Изд. иностр. лит. Москва (1963)
- [47] Хигаси Н., Баба Х., Рембаум А.  
Квантовая органическая химия, Изд. "Мир" Москва (1967)
- [48] Hirako S., Onaka R.  
*J. Phys. Soc. Jap.* 47 1019 (1979)
- [49] Holmes O. and McClure D.S.  
*J. Chem. Phys.* 26 1686 (1957)
- [50] Houldswoerth H.S. - Cobb J.W.  
*Trans. Brit. Ceram. Soc.* 22 11 (1923)
- [51] Ilse F.E. and Hartman H.  
*Z. Natur. F.* 6a, 751 (1951)
- [52] International Tables for X-Ray Crystallography Vol 1,  
*The Kynoch Press Birmingham*, Edited by N.F. Henry and K. Langs  
date (1952)
- [53] International Table for X-Ray Crystallography Vol III  
*The Kynoch Press, Birmingham, England* (1962)
- [54] Jaffe H.H.  
*J. Chem. Phys.* 21 258 (1953)

- | 55| Jaffe H.H. and Doak  
*J. Chem. Phys.* 21 1833 (1953)
- | 56| Jørgensen C.K.  
*Energy Levels of Complexes and Gascons Inos*, Copenhagen (1957)
- | 57| Jørgensen C.K.  
*Acta Chem. Scand.* 12, 903 (1958)
- | 58| Jørgensen C.K.  
*Mol. Phys.* 2, 399 (1959)
- | 59| Jørgensen C.K.  
*Progres in Inorg. Chem.* 12, 101 (1970)
- | 60| Картнелл Э., Фоулс Г.В.А.  
Валентность и строение молекул, Изд „Химия“ Москва (1979)
- | 61| Kher S., Sahni S.K., Kumari V., Kapoor R.N.  
*Inorg. Chem. Acta* 37 121 (1979)
- | 62| Kortüm G., Braun W. and Herzog G.  
*Angew. Chem. Intern. Ed.* 2 333 (1963)
- | 63| Kortüm G.  
*Reflexion spectroscopic*, Springer Verlag, Berlin (1969)
- | 64| Kortüm G.  
*Z. Naturforsch* 19a, 28 (1964)
- | 65| Kravcov V.H., Beljajeva K.F., Bijuškin V.H., Stručkov J.T.  
Bodju V.G., Samus H.M.  
*Koord. Himija* 7 1569 (1981)
- | 66| Kubelka P. and Munk F.  
*Z. Techn. Phys.* 12, 593, (1921)
- | 67| Lakshmana R.J., Purandar K.  
*Solid State Comm.* 33 № 3 363 (1980)
- | 68| Le Chatelier H  
*Bull. Soc. Franc.* 10 204 (1887)
- | 69| Leovac V  
*Sinteza i ispitivanje koordinacionih jedinjenja 3d-elemenata sa S-metiltiosemikarbazidom i S-metiltiosemikarbazonima*,  
*Doktorska disertacija*, Novi Sad (1978)
- | 70| Леовац В.М., Гэрбэлэу Н.В., Петрович Д., Дивянович В.  
Физ. и мат методы в коорд. хим., 46, (1980)
- | 71| Леовац В.М., Гэрбэлэу Н.В., Цанич В.Д.  
Ж. неорг. химии 27 918 (1982)

- 234-
- [72] Leovac V.M., Petrović A  
*Transition Met. Chem.* 8 337 (1983)
- [73] Leovac V., Divjaković V., Petrović D., Argay Gy. and Alajos K.  
*Polyhedron* 2 1307 (1983)
- [74] Liehr A.D., Ballhausen C.J.  
*Ann. Phys. (N.Y.)* 6 134 (1959)
- [75] Liehr A.D.  
*J. Phys. Chem.* 67, 1314 (1963)
- [76] Любарски Г. .  
Теория групп и ее применение в физике, Гос. изд. технико-теоретической лит., Москва (1957)
- [77] Maksić Z.  
*Kvantna kemija*, Zagreb (1976)
- [78] Марфунин А.С.  
Введение в физику минералов, Изд. „Недра“ Москва (1974)
- [79] McClure D.  
*Electronic spectra of Molecules and Ions in Crystals*, Academic press, New York and London.
- [80] McClure D.  
*J. Luminescence* 12/13 67 (1976)
- [81] Modern Coordination Chemistry  
*Interscience publishers inc New York* (1960)
- [82] Moore C.E.  
*Atomic Energy Levels*, New York V-1, 1949; V-2, 1952; V-3, 1958.
- [83] Mulliken R.S., Rieke C.A., Orlaff D. and Orlaff H.  
*J. Chem. Phys.* 17 1248 (1949)
- [84] Mulliken R.S.  
*J. Chem. Phys.* 23 1833 (1955)
- [85] Napijalo M.M.  
*Optički spektri jona prelaznih 3d-metala u kristalima kompleksnih jedinjenja*, Doktorska disertacija, Beograd (1979)
- [86] Nurber B., Weiss J. and Wieghardt K.  
*Z. Naturforsch* 33b 265 (1978)
- [87] Nurberg C., Neuman W.  
*Ber.* 35, 2049 (1902)
- [88] Onishi I., Fujimaki H., Muto F. and Kamiyama Y.  
*Bull. Chem. Soc. Japan* 43, 733 (1970)
- [89] Orgel L.E.  
*ibid* 23 1819 (1955)

- | 90 | Orgel L.E.  
*An Introduction to Transition - Metal chemistry*, J Wiley and Sons, New York-London
- | 91 | Padetti P., Vacca A.  
*J. Chem. Soc.* 5051 (1964)
- | 92 | Paić M.  
*V Jugoslovenski simpozijum fizike kondenzovane materije, plenarno predavanje* (1976)
- | 93 | Pandey G.S., Nigam P.C., Agarwalo U.  
*Indian J. Chem. A* 17 74 (1979)
- | 94 | Paulik F., Paulik J., Erdey L.  
*Magy. szab.* № 145 369 (1955)
- | 95 | Petraš P., Podlahova J. and Podlahá J.  
*Collection of Czechoslovak Chem. Comm.* 32 5 (1967)
- | 96 | Petrović A., Ribar B., Petrović D., Leovac V., Gerebeleu N.  
*J. Coord. Chem.* 11 239 (1982)
- | 97 | Petrović D., Carić S. and Leovac V.  
*Zeit. krist.* 150, 3 (1979)
- | 98 | Petrović D., Carić S., Leovac V. and Canić V.  
*Cryst. Struc. Comm.* 8, 617 (1979)
- | 99 | Petrović D., Leovac V. and Avramov M.  
*Zbornik radova PMF* 10, 243 (1980)
- | 100 | Petrović D., Leovac V. and Lazar D.  
*Docum. Chem. Yugoslavica* 46 137 (1981)
- | 101 | Petrović D., Leovac V. and Lazar D.  
*Cryst. Struc. Comm.* 10 823 (1981)
- | 102 | Petrović D., Leovac V. and Lukić S.  
*The crystal structure and optical spectra of nitrato-(salicyl-aldehyde S-methylthiosemicarbazone)-copper(II) complex*  
*Zeit. krist. (in press)*
- | 103 | Порай - Кошиц М.А.  
Практический курс рентгеноструктурного анализа, Изд. Мос. Унив.  
Москва (1960).
- | 104 | Powder Diffraction File  
*Hanawalt Method, inorganic, Pennsylvania* (1976)
- | 105 | Sathyanarayana D.N. and Patel C.C.  
*Bull. Chem. Soc. Japan* 37 1736 (1964)
- | 106 | Scheidt W.R., Chun-che Tsai and Hoard J.L.  
*J. Am. Chem. Soc.* 11 3867 (1971)

- | 107 | Scheidt W.R., Collins D.M. and Hoard J.L.  
*J. Am. Chem. Soc.* 11 3873 (1971)
- | 108 | Scheidt W.R., Countryman R. and Hoard J.L.  
*J. Am. Chem. Soc.* 11 3878 (1971)
- | 109 | Schulman S.G.  
*Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy: Physicochemical Principles and Practice*, Pergamon Press Oxford (1977)
- | 110 | Shupack S.I., Billig E., Clark R.H.J., Williams R. and Gray H.  
*J. Am. Chem. Soc.* 86 4594 (1964)
- | 111 | Slater J.C.  
*Phys. Rev.* 36 57 (1930)
- | 112 | Спектроскопия кристаллов  
"Наука" ленинград (1983)
- | 113 | Srivastava K., Srivastava M.N.,  
*Nat. Acad. Sci. Lett.* 2 NO 9 328 (1979)
- | 114 | Свойства неорганических соединений - справочник  
"Химия" Ленинград (1983)
- | 115 | Rabinowich E. and Stockayer W.H.  
*J. Am. Chem. Soc.* 64 335 (1942)
- | 116 | Ribar B., Petrović A. and Leovac V.  
*Cryst. Struc. Comm.* 9, 1237 (1980)
- | 117 | Roberts J.L. and Jaffe H. A.  
*J. Chem. Phys.* 27 883 (1957)
- | 118 | Tables For Conversion of X-ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing, US 680 Washington 1980.
- | 119 | Tanabe Y., Sugano S.  
*J. Phys. Soc. Japan* 9 753, 766 (1954)
- | 120 | Tippins H.H.  
*Phys. Rev. B1* 126 (1970)
- | 121 | Trinajstić N.  
Molekulske orbitale u kemiji, Školska knjiga, Zagreb
- | 122 | Thewalt U.  
*Acta Cryst. B* 26 81 (1970)
- | 123 | Uputstvo za upotrebu „Spiegelmonochromator SPM-2“,  
VEB Carl Zeiss - Jena (1961)
- | 124 | Van Vleck J.N., A. Sherman  
*Rev. Mod. Phys.* 7, 167 (1935)
- | 125 | Van Vleck J.N.  
*J. Phys. Chem.* 41, 67 (1937)
- | 126 | Van Vleck J.H.  
*J. Chem. Phys.* 8, 787 (1935)

- | 127 | Veal J.H., Hatfield W.E. and Hadgson D.J.  
| | *Acta Cryst. B* 29 12 (1973)
- | 128 | Watt G.D., Christensen J.J., Izott R.M.  
| | *Inorg. Chem.* 4 220 (1965)
- | 129 | Watt G.D., Eatough D., Izott R.M., Christensen J.J.  
| | *J. Chem. Soc. A* 1304 (1967)
- | 130 | Wendlandt W.W. and Hecht H.G.  
| | *Reflectance Spectroscopy*, J. Wiley and Sons, New York (1966)
- | 131 | Wolfsberg M. and Helmholtz L.  
| | *J. Chem. Phys.* 20 837 (1952)