

Датум: 15. V. 1980			
Орг. јед.	Број	Прилог	Вредност
03	312/2		

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

MR DRAGOSLAV PETROVIĆ

ELEKTRONSKI SPEKTRI I STRUKTURE KRISTALNIH  
KOMPLEKSA Cu(II) SA S - METILTIOSEMIKARBAZONIMA

(ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА)

NOVI SAD,

1980.

Ovim putem želim da se zahvalim

Dr Slobodanu Cariću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je kao mentor ovog rada neprekidno pratio njegovu izradu, pokazao široko razumevanje za teškoće sa kojima sam se sretao i svesrdno pomagao u okončanju rada. Posebno se zahvaljujem na njegovom detaljnem i studioznom pregledu rukopisa, kao i konstruktivnim premedbama koje su iz takvog prilaza proizašle.

Dr Beli Ribaru, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji me je niz godina vodio u savladjivanju metodike rentgenostrukturnih istraživanja kristala, a koja je dobrom delom korišćena i u ovom radu. Dr Bela Ribar mi je takođe omogućio saradnju sa nizom kristalografskih centara, korišćenje specifičnih računskih programa i ne-sebično pomagao i saradjivao na rešavanju strukturnih problema prikazanih u ovom radu, na čemu mu posebno zahvaljujem.

Dr Vukadinu Leovcu, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je sintetizovao ispitivane kristalne komplekse, permanentno pratio rad, pomagao i saradjivao u rešavanju niza problema na koje sam nailazio, na detaljnem pregledu rukopisa i korisnim sugestijama.

Dr Milanu Napijalu, vanrdenom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Beogradu, na korisnim sugestijama u vezi interpretacije elektronskih spektara.

Lazaru Dušanu, saradniku Instituta za fiziku PMF-a u Novom Sadu na pomoći prilikom korišćenja računskih programa.

Dr Gyuli Argayu iz Budimpešte, na pomoći i korisnim sugestijama u vezi rešavanja nekih strukturnih problema.

Mr Čonkić Ljiljani i ing. Vujičić Jeleni, saradnicima Instituta za fiziku PMF-a u Novom Sadu na pomoći prilikom snimanja apsorpcionih spektara.

Pajvančić Franji, saradniku Instituta za fiziku PMF-a u Novom Sadu, na pomoći pri formiranju uredjaja za niskotemperaturna snimanja refleksionih spektara i obradi nekih rezultata.

Posebnu pomoć pružio mi je saradnik Instituta za fiziku PMF-a u Novom Sadu Milan Manojlović, koji mi je permanentno pomagao u svim fazama rada, a uz to se izuzetno angažovao na tehničkoj izradi rada.

Autor

## S A D R Ž A J

### I U V O D

1. ELEKTRONSKA KONFIGURACIJA BAKRA I NJEGOVA JONSKA STANJA	1
2. BAKAR (II) KAO CENTRALNI JON U KOORDINACIONIM JEDINJENJIMA	2
3. KOORDINACIONA JEDINJENJA SA S-METILTIOSEMIKARB ZONIMA	4
3.1. Tiosemikarbazoni	4
3.2. S-metiltiosemikarbazoni	5
4. FIZIČKE METODE ZA ISPITIVANJE KOORDINACIONIH JEDINJENJA	7

### II TEORIJSKI DEO

5. JONI PRELAZNIH METALA U KRISTALNOM POLJU	9
5.1. Teorija kristalnog polja	9
5.1.1. Uticaj kristalnog polja na energetsko stanje 3d nivoa	10
5.1.2. Slučaj oktaedarskog polja	12
5.1.3. Kvadratno-planarno okruženje	17
5.1.4. Tetraedarsko okruženje	20
5.1.5. Penta okruženje	21
5.1.6. Formiranje koordinacionog poliedra	24
5.1.7. Podela kristalnog polja po jačini - slučaj jona sa više d - elektrona	25
5.2. TEORIJA MOLEKULSKIH ORBITALA	27
5.2.1. Opšte osnove	27
5.2.2. Uslovi formiranja i karakter MO	28
5.2.3. Molekulske orbitale kompleksa sa prelaznim 3d metalima	32

5.3. PRIMENLJIVOST TEORIJE KRISTALNOG POLJA I MOLEKULSKIH ORBITALA	36
5.4. NEKI SEKUNDARNI EFEKTI KOJI UTIČU NA RAZDVAJANJE NIVOA	38
5.4.1. Jahn-Tellerov efekat	38
5.4.2. Spin-orbitalna interakcija	43
6. ELEKTRONSKI SPEKTRI KRISTALNIH KOMPLEKSA PRELAZNIH METALA	46
6.1. Elektronski prelazi i izborna pravila	46
6.2. Apsorpcione trake spektara 3d elemenata u kristalnom polju	50
6.2.1. Intenzitet apsorpcionih traka	50
6.2.2. Širina apsorpcionih traka - uticaj temperature	52
6.3. Spektri prenosa nanelektrisanja	54
6.4. Spektri d - d tipa	56
7. PROUČAVANJE OPTIČKIH SPEKTARA ČVRSTIH TELA METODOM DIFUZNE REFLEKSIONE SPEKTROSKOPIJE	59
7.1. Osnovi teorije difuzne refleksije	60
7.2. Snimanje spektara difuzne refleksije	64
7.3. Mogućnosti primene refleksione spektroskopije	67
8. RENTGENOSTRUKTURNA ANALIZA	70
8.1. Opšti pristupi rešavanju struktura	70
8.2. Metod medjuatomske funkcije	72
8.3. Određivanje položaja lakših atoma	75
8.4. Utačnjavanje strukture metodom najmanjih kvadrata	77
8.5. Faktor tačnosti	79
<b>III EKSPERIMENTALNI DEO</b>	<b>81</b>
9. SINTEZA I OSNOVNE FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE ISPITIVANIH KOMPLEKSA	81
9.1. Sinteza ispitivanih jedinjenja	81
9.2. Osnovne fizičko-hemijske odobine	82
10. ISPITIVANJE KOMPLEKSA PRIMENOM DIFRAKCIJE X-ZRAKA	83
10.1. Utvrđivanje kristalnog karaktera difrakcijom x-zraka na kristalnom prahu	83

10.2. Kristalografski podaci monokristalnih formi	94
10.2.1. Odredjivanje parametara elementarne celije, eksperimentalne gustine, broja stehiometrijskih jedinica i rentgenske gustine	94
10.3. Rešavanje strukture	
10.3.1. Struktura Cu(HL-8)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	103.
10.3.2. Struktura Cu(HL)(o-phen)NO <sub>3</sub>	112
10.3.3. Struktura Cu(HL)PyNO <sub>3</sub>	120
11. ELEKTRONSKI SPEKTRI	129
11.1. Snimanje difuznih refleksionih spektara	129
11.1.2. Difuzni refleksioni spektri ispitivanih uzoraka	134
<b>IV INTERPRETACIJA I DISKUSIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA</b>	<b>147</b>
12. ANALIZA STEREOHEMIJSKIH SITUACIJA	147
12.1. Karakteristike S-metiltiosemikarbazona kao helatnog liganda u kompleksima sa Cu(II)	147
12.2. Utvrđivanje strukturnih formula	149
12.3. Koordinacioni poliedri	158
13. INTERPRETACIJA SPEKTARA S-METILTIOSEMIKARBAZONA SALICILALDEHIDA	164
14. UKLANJANJE DEGENERACIJE 3d NIVOA KOD JONA Cu(II)	167
14.1. Opšte osobine elektronskih spektara	167
14.2. Okruženje sa koordinacionim brojem četiri	173
14.3. Okruženje sa koordinacionim brojem pet	176
<b>V ZAKLJUČAK</b>	<b>179</b>
PRILOG I	181
PRILOG II	183
LITERATURA	184
ABSTRACT	193

I U V O D

1. ELEKTRONSKA KONFIGURACIJA  
BAKRA I NJEGOVA JONSKA STANJA

Bakar (Cu) je relativno rasprostranjen element sa vrlo širokom primenom, te je i izučavan vrlo kompleksno. Medjutim, pokazalo se da bogatstvo njegovih ostvarenih spojeva i raznolikost konfiguracije predstavlja još uvek izvor novih izazova u konačnoj karakterizaciji i modeliranja ovog važnog elementa.

U periodnom sistemu bakar zauzima 29. mesto, sa atomskom težinom 63,54. Atomska konfiguracija mu je  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ . Tako mu je 3d orbitala potpuno popunjena, a u 4s ima jedan elektron [41]. Gubljenjem 4s elektrona, odnosno još jednog ili dva d elektrona, on prelazi u jonska stanja čije su koordinacije i geometrije u jedinjenjima koje gradi date u tabeli I [31].

TABELA I

oksidaciono stanje	koordinacioni broj	geometrija
Cu <sup>1+,d<sup>10</sup></sup>	2	linearna
	3	planarna
	4	tetraedralna

NASTAVAK TABELE I

oksidaciono stanje	koordinacioni broj	geometrija
$\text{Cu}^{II}, d^9$	5	trigonalna bipiramida
	5	kvadratna piramida
	4	distordirani tetraedar
	4	kvadratno planarna
	6	distordirani oktaedar
	6	oktaedar
$\text{Cu}^{III}, d^8$	4	kvadratno planarna
	6	oktaedar

## 2. BAKAR (II) KAO CENTRALNI JON U KOORDINACIONIM JEDINJENJIMA

Koordinaciona (kompleksna) jedinjenja se u osnovi karakterišu postojanjem trodimenzionalne delokalizacije elektronskih stanja nekih centralnih atoma [10]. Ona omogućuje da se uz takve atome mogu vezivati novi atomi, joni ili molekuli u specifičnom prostornom razmešataju. Tu sposobnost, utemeljivač klasične teorije koordinacije A. Werner (1893.) je nazvao sporednom valencijom [55]. Primenom metode valentne veze na ova jedinjenja L. Pauling (1931.) je uveo talasno-mehanički tretman u ovu problematiku, čime je udario temelje modernom tretiranju kompleksnih spojeva.

Atomi ili atomske grupe koje se vezuju za centralni atom nazivaju se ligandi. Ako je ligand vezan za centralni atom sa dva ili više atoma, naziva se helatni.

Broj atoma vezanih neposredno za centralni atom određuju koordinacioni broj.

Jonsko stanje Cu(II) koje je i predmet istraživanja u ovom radu, predstavlja najvažniji i najrasprostranjeniji oblik ovog elementa u njegovim jedinjenjima. Njegovi mogući koordinacioni brojevi, sa tipovima koordinacionih poliedara, dati su u tabeli I.

Pošto je ovo jonsko stanje sa dva elektrona manje nego neutralan bakar, njegova atomska konfiguracija je  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^6 3p^6 3d^9$ . Znači da u spoljašnjoj orbitali ima devet elektrona. Direktno tretiranje osobina kao posledice interakcije i uticaja svih ovih elektrona bi bilo veoma složeno, ali se problem upršćava formalnim tretiranjem sistema  $d^9$  kao jednošupljinskog u odnosu na popunjenu d ljudsku. Tako se svi rezultati sistema  $d^1$ , mogu preneti na ovaj sistem, samo je potrebno izmeniti znake, odnosno inverzno poredjati termove [5, 10, 127]. Tretiranje na ovakav način sa gledišta teorije kristalnog polja, svodi problem na relativno jednostavan slučaj, bez potrebe za uvodjenjem parametara Racaha i dijagrama tipa Tanabe-Sugano, što je neophodno kod više elektronskih sistema.

Tako bi uklanjanje petostrukke degeneracije d-nivoa u zavisnosti od simetrije okruženja moglo da posluži kao konačna slika i model za opisivanje Cu(II) kao centralnog jona i njegovih kompleksa.

Medjutim, punе visoke simetrije kod jona Cu(II) se nikada ne javljaju. Tako je, recimo, heksakoordinacija tipa 4+2 (ili 2+4), ili je trigonalno deformisana. Ovo je posledica uticaja spoljnih faktora cepanja kod ovog jona, a posebno Jan-Telerovog efekta [31, 55, 94].

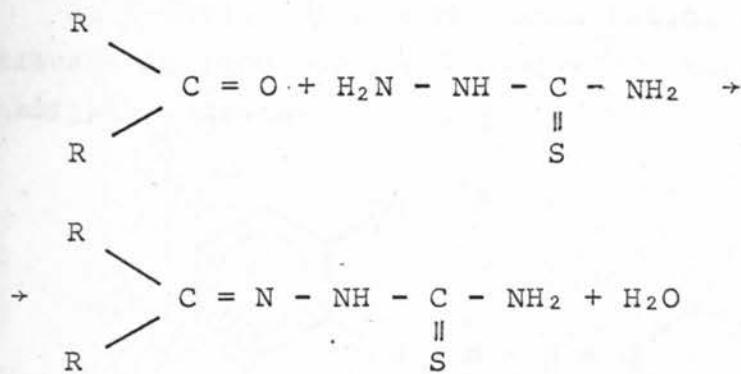
Posebno je interesantna pojava kod kompleksa Cu(II) mogućnost postojanja tzv. distorzione izomerije, kao konkretnog primera specifične plastičnosti koordinacionih poliedara [22, 23 49, 50]. Uspešno objašnjenje ovog efekta bazira na ideji specifične interakcije atoma liganda i centralnog jona sa dvostrukom degenerisanim E - termom [10].

### 3. KOORDINACIONA JEDINJENJA SA S-METILTIOSEMIKARBAZONIMA

#### 3.1. Tiosemikarbazoni

Tiosemikarbazid,  $\text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{C}(=\text{S}) - \text{NH}_2$ , je dobijen prvi put još 1896. godine [47].

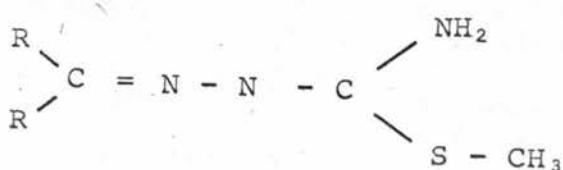
Reakcija dobijanja tiosemikarbazona, kondenzacijom tiosemikarbazida i karbonalnih jedinjenja otkrivena je 1902. godine [48, 105].



Tiosemikarbazoni mogu da grade veliki broj jedinjenja, a visok interes za njihovo proučavanje je potenciran time što se pokazalo da oni imaju antituberkulozna [37], pesticidna [70], fungicidna [8] i antikancerogena [115] dejstva. Ove osobine su posledice sposobnosti tiosemikarbazona da sa mikroelementima koji su neophodni za normalan razvoj bakterija daju vrlo stabilne komplekse, kao i osobenošću retke vodonične veze tipa  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ . Interesantan je podatak da je aktivnost nekih tiosemikarbazona porasla u prisustvu jona  $\text{Cu}(\text{II})$  [114].

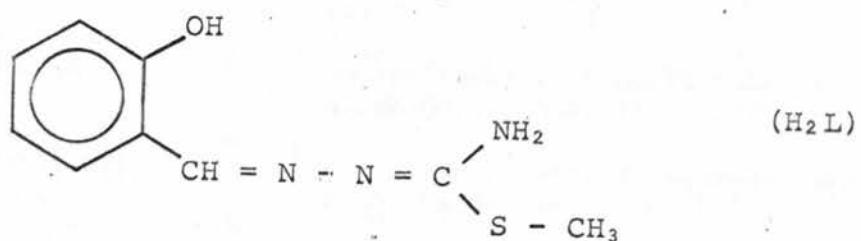
### 3.2. S-metiltiosemikarbazoni

Kod S-metiltiosemikarbazona, na račun prelaska dvostrukih veza C = S kod tiosemikarbazona u jednostruku, za sumpor je vezana metil grupa.

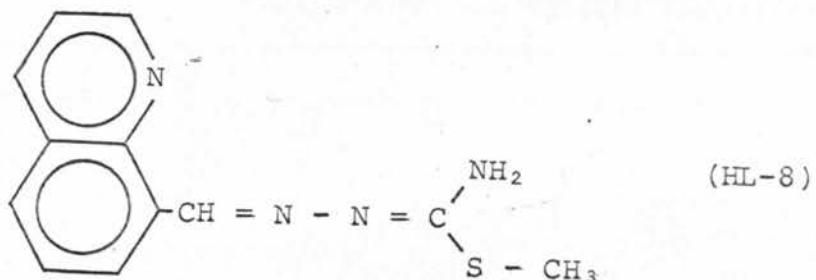


Nedavno je izvršena sinteza kompleksa prelaznih metala sa S-metiltiosemikarbazonom salicilaldehida [85, 86] i S-metiltiosemikarbazonom 8-hinolinaldehida [85].

Sa S-metiltiosemikarbazonom salicilaldehida ( $H_2L$ ), sintetizovani su pored Cu(II) i kompleksi kobalta, gvoždja, hroma, vanadijuma i nikla.



Sa S-metiltiosemikarbazonom 8-hinolininaldehyda (HL-8), pored kompleksa sa Cu(II), sintetizovani su i kompleksi sa niklom.



U ovom radu su ispitivani kristalni kompleksi Cu(II)

koji su dati u tabeli II.

TABELA II

1	$\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}$	chloro-(S-metiltiosemikarbazon salicil-aldehydato)-bakar(II)
2	$\text{Cu}(\text{HL})\text{Br}$	bromo-(S-metiltiosemikarbazon salicil-aldehydato)-bakar(II)
3	$\text{Cu}(\text{HL})\text{ClO}_4$	perhlorato-(S-metiltiosemikarbazon salicilaldehydato)-bakar(II)
4	$[\text{Cu}(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	akva-(S-metiltiosemikarbazon salicil-aldehydato)-bakar(II)-nitrat-hemihidrat
5	$[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}] \text{NO}_3$	piridin-(S-metiltiosemikarbazon salicilaldehydato)-bakar(II)-nitrat
6	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{o-phen})] \text{NO}_3$	ortofenantrolin-(S-metiltiosemikarbazon salicilaldehydato)-bakar(II)-nitrat
7	$[\text{Cu}(\text{L})\text{NH}_3]\text{H}_2\text{O}$	ammin-(S-metiltiosemikarbazon salicil-aldehydato)-bakar(II)-hidrat
8	$\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$	dinitrato-(S-metiltiosemikarbazon-8-hinolinaldehyda)-bakar(II)
9	$[\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{o-phen})] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ortofenantrolin-(S-metiltiosemikarbazon-8-hinolinaldehyda)-bakar(II)-di-perhlorat-monohidrat
10	$\text{Cu}(\text{L-8})(\text{NH}_3)\text{ClO}_4$	ammin-perhlorato-(S-metiltiosemikarbazon-8-hinolinaldehydato)-bakar(II)

#### 4. FIZIČKE METODE ZA ISPITIVANJE KOORDINACIONIH JEDINJENJA

Razumljivo je da se kao najefikasnija metoda u razjašnjavanju stereohemijske situacije javlja rentgenostrukturalna analiza. No ona zahteva, pre svega, postojanje značajnih i stabilnih monokristalnih formi, sa čime se uvek ne raspolaže. Ovaj postupak je i danas, pored značajnih racionalizacija zahvaljujući modernim kompjuterima i automatskim uređajajima za sakupljanje intenziteta, relativno složen i zahteva usku specijalizaciju.

U istraživanjima koordinacionih jedinjenja, široko se koriste kompleksne metode koje čine i elektronska i infracrvena spektroskopija i skup metoda iz grupe analiza magnetnih efekata [144].

U kompleksima sa Cu(II) kao centralnim jonom poslednja grupa metoda je manje efikasna. To je posledica izrazito slabe osetljivosti srednjih paramagnetskih momenata ovog jona na izmenu stereohemijske situacije [106]. Tako su tipične vrednosti za oktaedarsko okruženje 1.9 - 2.0 MB, za kvadratno planarno 1.8 - 1.9 MB, a za tetraedarsko oko 2.2 MB. Tako mala odstupanja (što nije slučaj kod drugih prelaznih elemenata), teško mogu biti indikativna.

Treba istaći da je i verifikovano korišćenje infracrvene spektroskopije moguće samo u kontekstu drugih metoda, jer utvrđivanje koordinovanosti nekih atomskih grupa često nije jednoznačno [102].

Pod elektronskom spektroskopijom se podrazumevaju istraživanja u bliskoj infracrvenoj, vidljivoj i ultravioletnoj oblasti spektra. Ona je u istraživanjima kompleksa sa prelaznim metalima izrazito efikasna, jer se relativno lako detektuju prelazi oba značajna tipa.

1. d - d prelazi, koji su po pravilu odgovorni za

boju jedinjenja i strogo su funkcija geometrije okruženja centralnog jona kao i vrste koordiniranih atoma, ili atomskih grupa.

2. prelazi prenosa naelektrisanja, kojih ima više vrsta (odeljak 6.3.) i posledica su prelaza naelektrisanja sa orbitala liganda na metal, odnosno sa metala na ligand, ili prelaza naelektrisanja unutar liganda.

U ovom radu je korišćena elektronska spektroskopija u varijanti difuzne refleksije. Naime, kod neprovidnih uzoraka često se praktikuje da se apsorpcioni elektronski spektar nalazi kao diferentni, izmedju spektra jedinjenja u neutralnom rastvaraču i samog rastvarača. Kod kompleksnih jedinjenja to ipak krije opasnost izmene stereohemijske konfiguracije i u neutralnom rastvaraču (tipičan je slučaj da iz kvadratno-planarnog rezultuje oktaedarsko okruženje, a do izmene deformisanih kristalnih poliedara dolazi još lakše). To je u principu uslovljeno osetljivošću koordinativnih veza, koje su znatno slabije nego klasične jonske i kovalentne. Refleksiona spektroskopija omogućava snimanje spektara neutralne kristalne supstance, što u potpunosti elemeniše opisane probleme, a odgovarajućom računskom obradom iz ovih se može doći do apsorpcionih spektara.

Pored navedenih, u ispitivanju kompleksnih jedinjenja koriste se, naravno, i neke druge fizičke metode (termogravimetrija,  $\gamma$ -rezonancija, ...), ali kada je u pitanju jon Cu(II), one imaju manji značaj u odnosu na ranije opisane.

## II TEORIJSKI DEO

### 5. JONI PRELAZNIH METALA U KRISTALNOM POLJU

U jedinjenjima čiji su centralni joni sa spoljašnjom d ili f orbitalom, ostvaruje se tip veze sa izrazitim delokalizovanim karakterom elektronskih oblaka. Ovo omogućuje visoku koordinaciju ovakvih centara, koji time automatski predstavljaju tačke simetrije. Sama simetrija zavisiće od vrste nastale delokalizacije, a koja je opet povratno uslovljena vrstom okruženja, odnosno ligandima.

Teorijsko tretiranje ovakvih koordinacionih sistema moguće je uspešno samo sa kvantnomehaničkog stanovišta i to uz ozbiljne teškoće. Široko korišćenje tzv. teorije kristalnog polja je privlačno zbog svoje relativne jednostavnosti, ali tek dopunjene sa stanovišta molekulskih orbitala uspešno tumači složenije probleme. U daljem tekstu biće iznete osnovne postavke i rezultatai ovih teorija, primenjenih u smislu tumačenja pre svega elektronskih spektara kompleksa sa centralnim jednoelektronskim d-jonom.

#### 5.1. Teorija kristalnog polja

Osnove teorije kristalnog polja postavio je 1929. godine H. Bethe [13] rešavanjem problema cepanja termova u polju različite simetrije.

Ova teorija bazira na aproksimaciji da su atomi u kompleksu zadržali svoju individualnost, odnosno da nema kvantnih efekata prekrivanja elektronskih gustina centralnog atoma i liganda. Ligandi se tretiraju kao tačkasta nanelektrisanja koja se smeštaju u rogljeve koordinacionog poliedra. Elektrostatičko polje koje oni stvaraju naziva se kristalno polje i uzrok je uklanjanja degeneracije d (ili f) orbitale centralnog jona [10,94,95].

Tako se dejstvo metal-ligand svodi na njihovu Coulombovu interakciju, bez ulazeњa u detalje elektronske strukture samih liganada. Mada polazne pretpostavke ostavljaju utisak grube aproksimacije, dobijeni rezultati, naročito u kvalitativnom smislu, najčešće su u dobroj saglasnosti sa eksperimentima.

### 5.1.1. Uticaj kristalnog polja na energetsko stanje 3d nivoa

Ne uzimajući u obzir spin-orbitalnu interakciju, hamiltonijan slobodnog jona ima poznati oblik

$$H_0 = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad i \neq j \quad 5.1.1.$$

Prva suma obuhvata kinetičke energije elektrona i njihove potencijalne energije u odnosu na jezgro, dok druga suma uključuje i medjuelektronsku interakciju.

U kristalnom polju na d-elektron deluje staticko polje tačkastih liganda, te se javlja potencijal

$$V = \sum_{j=1}^N \frac{eq}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad 5.1.2.$$

gde je  $q$  - nanelektrisanje liganda.

$\vec{R}_i$  ( $R_i$ ,  $Q_i$ ,  $\phi_i$ ) - radijus vektor  $i$ -tog liganda

$N$  - broj atoma u okruženju

Uz pretpostavku da je uticaj okolnih liganda mnogo slabiji od interakcije unutar centralnog atoma,  $V$  se može tretirati kao perturbacija na energijsko stanje posmatranog elementa.

Matrični element popravke  $Y_{mm'}$  i energija popravke su u vezi preko determinante petog reda [10]

$$\| V_{mm'} - \epsilon \delta_{mm'} \| = 0 \quad 5.1.3.a.$$

$$m, m' = 2, 1, 0, -1, -2$$

Kada se razvije ona ima oblik

$$\begin{vmatrix} V_{22} - \varepsilon & V_{21} & V_{20} & V_{2-1} & V_{2-2} \\ V_{12} & V_{11} - \varepsilon & V_{10} & V_{1-1} & V_{1-2} \\ V_{02} & V_{01} & V_{01} - \varepsilon & V_{0-1} & V_{0-2} \\ V_{-12} & V_{-11} & V_{-11} & V_{-1-1} - \varepsilon & V_{-1-2} \\ V_{-22} & V_{-21} & V_{-20} & V_{-2-1} & V_{-2-2} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

5.1.3.b.

Metrični elementi  $V_{mm'}$  se izračunavaju preko integrala

$$V_{mm'} = \int \psi_m^* V \psi_{Mm'} d\tau \quad 5.1.4.$$

(Veličine sa indeksom i se odnose na ligande, a bez indeksa na centralni atom).

Iz 5.1.4. sledi

$$V_{mm'} = \int \psi_m^* \sum_{i=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} e^{q_i} K_k(r, R) P_k(\cos \gamma_i) \psi_{Mm'} d\tau \quad 5.1.5.$$

pri čemu je kod operatora interakcije kristalnog polja iskorišćen razvoj po polinomima Lagrange-a

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} = \sum_{k=0}^{\infty} K_k(r, R) P_k(\cos \gamma_i) \quad 5.1.6.a.$$

gde je  $K_k(r, R)$  dato sa

$$\begin{aligned} \frac{r^k}{R^{k+1}} & \quad \text{za } r < R \\ \frac{R^k}{r^{k+1}} & \quad \text{za } R < r \end{aligned} \quad 5.1.6.b.$$

a  $P_k(\cos \gamma_i)$  je Lagrange-ov polinom sa argumentom

$$\cos \gamma_i = \cos \theta \cos \theta_i + \sin \theta \sin \theta_i \cos(\phi - \phi_i) \quad 5.1.6.c.$$

U daljem postupku je potrebno talasne funkcije  $\psi_m^*$  i  $\psi_m$ , razdvojiti na radijalni ( $R_{nl}$ ) i uglovni deo ( $Y_e^m$ ), a zatim proizvod poslednjih razložiti u red po sfernim funkcijama [91].

Ovim putem se može doći do konačnog oblika matričnog elementa perturbacije kristalnog polja, koji ima opšti oblik

$$V_{mm} = \sum_{i=1}^N e q_i [A_{mm} \cdot F_k(R_i) Y_i^{m-m'}(\theta_i, \phi_i) + B_{mm} \cdot F_i(R_i) Y_i^{m-m'}(\theta_i, \phi_i) + D_{mm} \cdot F_0(R_i) Y_0^{m-m'}(\theta_i, \phi_i)]$$

5.1.7.

gde su  $A_{mm}$ ,  $B_{mm}$ ,  $D_{mm}$  veličine koje se mogu izračunati preko koeficijenta Klebša-Gordona [128].

Funkcija  $F_k(R_i)$  je data preko pomenute veličine  $K_k(r_i, R_i)$  i radijalnog dela talasne funkcije  $R_{nl}$  izrazom

$$F_k(R_i) = \int_0^\infty K_k(r_i, R_i) R_{nl}^2(r) r^2 dr \quad 5.1.8.$$

Tako je iz opšteg izraza 5.1.5. moguće izračunavanje matričnih elemenata  $V_{mm}$ , za različite simetrije okruženja centralnog jona i korišćenjem 5.1.3. određivanje energije posle perturbacije kristalnog polja.

### 5.1.2. Slučaj oktaedarskog polja

Za oktaedarski tip simetrije ( $O_h$ )\*, karakteristično je da se šest koordiniranih atoma nalaze u rogljevima pravilnog oktaedra, odnosno da je [10]

$$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 \quad 5.1.9.a.$$

$$\theta_2 = \theta_3 = \theta_5 = \theta_6 = \frac{\pi}{2}, \quad \theta_1 = 0, \quad \theta_4 = \pi \quad 5.1.9.b.$$

$$\phi_2 = 0, \quad \phi_3 = \frac{\pi}{2}, \quad \phi_5 = \pi, \quad \phi_6 = 3\frac{\pi}{2} \quad 5.1.9.c.$$

---

\* Neki detalji vezani za simetrije i oznake, kao i oznake termova dati su u prilogu I.

Ako su i svi koordinirani atomi liganda istog nanelektrisanja, tj.

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q_5 = q_6$$

5.1.9.d.

korišćenjem uslova 5.1.9. iz 5.1.5., dobija se

$$V_{21} = V_{20} = V_{2-1} = V_{10} = V_{1-2} = V_{0-1} = V_{0-2} = V_{-1-2} = 0$$

$$V_{22} + V_{2-2} = V_{00}$$

$$V_{22} - V_{2-2} = V_{11}$$

$$V_{22} = V_{2-2}$$

5.1.10.

$$V_{11} = V_{-1-1}$$

$$V_{-22} = V_{-2-2}$$

Prema 5.1.3. moguće su pet vrednosti popravki energije. Međutim, rezultati 5.1.10. daju samo dva različita nivoa

$$\epsilon_1 = \epsilon_4 = V_{00} = eq[6F_0(R) + F_4(R)] \equiv \epsilon(E_g) \quad 5.1.11.a.$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_5 = V_{11} = eq[6F_0(R) - \frac{2}{3}F_4(R)] = \epsilon(T_{2g})$$

5.1.11.b.

Na ovaj način je pokazano da se petostruko degenerisan d-nivo slobodnog atoma u kristalnom polju cepa. Novonastali nivoi su u punoj ovakvoj simetriji takođe degenerisani, dvostruko ( $E_g$ ), odnosno trostruko ( $T_{2g}$ ).

Pošto je  $F_4(R) > 0$  trostruko degenerisan,  $T_{2g}$  nivo će imati nižu energiju u odnosu na  $E_g$ . Ukupna energijska razlika se najčešće obeležava sa  $\Delta$  ili  $10D_q$  i naziva parametrom kristalnog polja [10, 94, 95]. U ovom slučaju on iznosi

$$\Delta = \epsilon(E_g) - \epsilon(T_{2g}) = \frac{5}{3} eq F_4(R)$$

5.1.12.

prema čemu iz 5.1.11. sledi

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

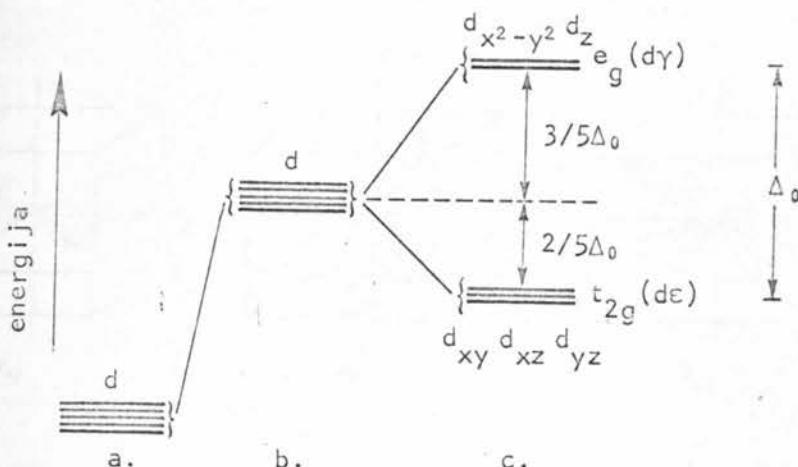
5.1.13.a.

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

5.1.13.b.

gde je  $E_0 = 6eq F_0(R)$ , a odgovara srednjoj energiji odbijanja jednog d-elektrona od šest ligandnih nanelektrisanja q raspoređenih sferno-simetrično i na rastojanju R od centralnog atoma.

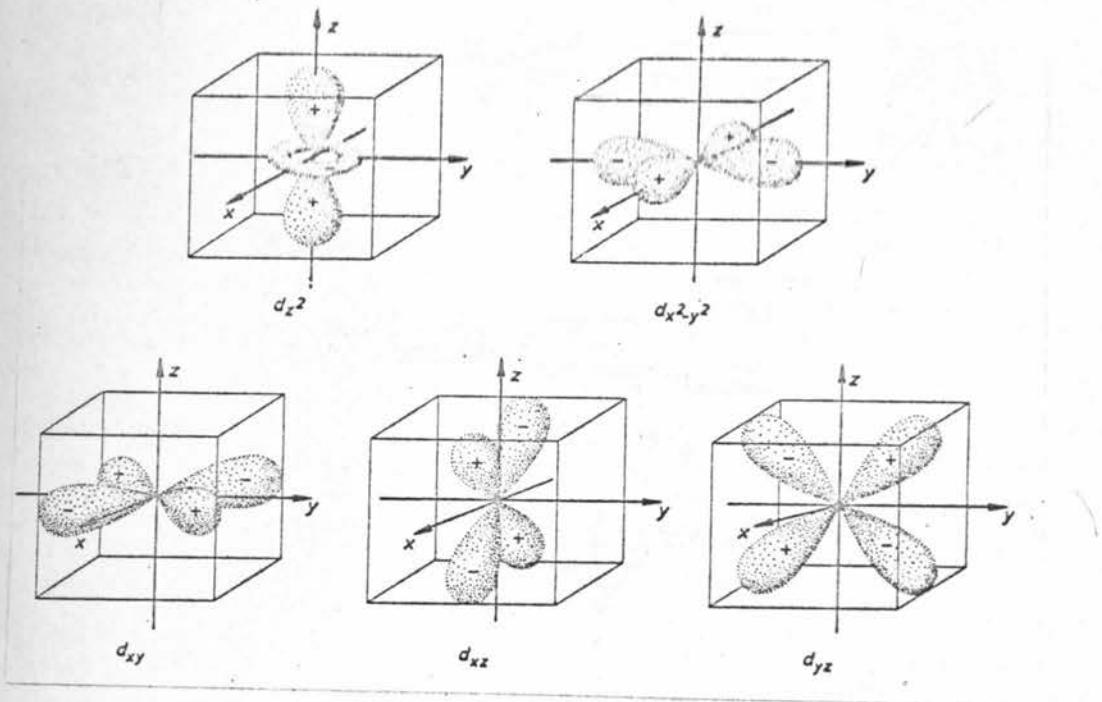
Na sl. 5.1. dat je šematski prikaz cepanja d-nivoa ( $^2D$ -terma) u oktaedarskom kristalnom polju.



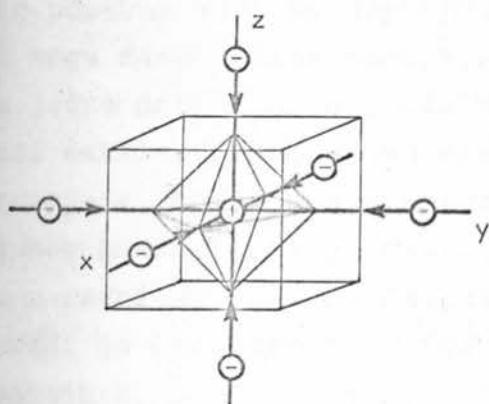
Sl. 5.1.: Cepanje atomskog D-terma u oktaedarskom polju liganda (a - slobodan jon, b - sferno polje, c - oktaedarsko polje)

Cepanje d-nivoa metalnog jona u kristalnom polju može se kvalitativno protumačiti analizom uticaja negativno nanelektrisanih liganda smeštenih u rogljevima koordinacionog poliedra (ovoga puta oktaedra) na uglovnu raspodelu talasne funkcije [4, 31, 55]. Naime, dok su u slobodnom atomu svih pet d-orbitala ekvivalentne, što ima za posledicu petostruku degeneraciju, u zavisnosti od simetrije koordinacionog poliedra, različit je uticaj liganda na svaku orbitalu.

U oktaedarskom polju, (kao što se vidi na sl. 5.3.), ligandi svojim nanelektrisanjem više utiču na orbitale  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$  a manje na orbitale  $d_{xy}, d_{xz}$  i  $d_{yz}$ . Prve dve orbitale su usmerene prema vrhovima oktaedra, elektroni u njima su najbliži ligandima i najviše se odbijaju, pa njihova energija najviše poraste. Ovo odgovara E-terminu sa sl. 5.1., i do njega smo došli egzaktnom primenom teorije kristalnog polja. Analognim

Sl. 5.2.: *d*-orbitale centralnog jona metala

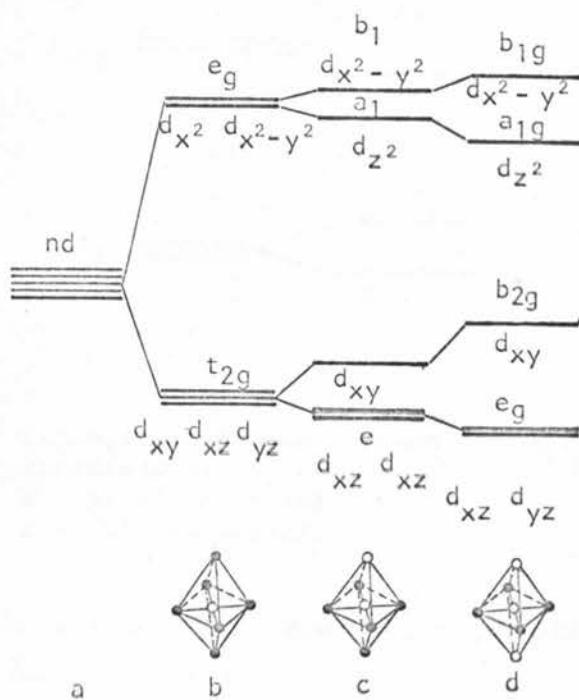
razmatranjem može se doći do zaključka o postojanju tripletnog nivoa niže energije, kao posledice uticaja nanelektrisanja liganda na preostale tri orbitale.



Sl. 5.3.: Oktaedarsko kristalno polje anjona kao tačkastih nanelektrisanja oko centralnog katjona metala

Treba istaći da je celokupno razmatranje sprovedeno uz pretpostavku da se u temenima poliedra nalaze isti ligandi, odnosno da je oktaedarsko okruženje tipa  $[MeX_6]$ . Već postojanje jednog različitog liganda  $[MeX_5Y]$ , snižava simetriju sa  $O_h$  na barem  $C_{4v}$ , a svako sniženje simetrije po pravilu dalje cepta degenerisane nivoe. Sniženje simetrije do  $C_{4v}$  i  $D_{4h}$  ilustrovano je na sl. 5.4.

Medjutim, praktično se puna



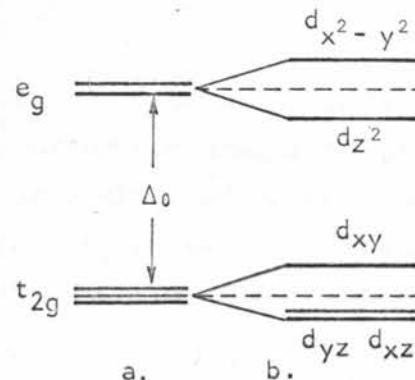
Sl. 5.4.: Cepanje d-orbitala kod oktaedarskog okruženja različite simetrije

- a - sferna simetrija
- b - oktaedar  $[MeX_6]$  -  $O_h$
- c - oktaedar  $[MeX_5Y]$  -  $C_4v$
- d - oktaedar  $[MeX_4Y_2]$  -  $D_{4h}$

oktaedarska simetrija teško realizuje i u sistemima  $MeX_6$  [94], što posebno važi za jon Cu(II). U ovom slučaju devet elektrona se mogu rasporediti samo tako da  $E_g$  nivo sadrži tri elektrona, te jedna orbitala,  $d_{z^2}$  ili  $d_{x^2-y^2}$ , sadrži (za razliku od četiri ostale), samo jedan elektron. U slučaju da je orbitala  $d_{z^2}$  popunjena, oblak dva elektrona će uticati da privlačenje pozitivnog nanelektrisanja centralnog jona bude manje duž z-ose, nego u ravni xy, gde se nalazi popunjena  $d_{x^2-y^2}$  orbitala. Ovo dovodi do deformacije u izduženi oktaedar. Posledica ovoga je i cepanje  $e_g$  orbitale (sl. 5.5.) na viši energetski nivo  $d_{x^2-y^2}$ , jer trpi jači uticaj liganda, i niži energetski nivo  $d_{z^2}$ .

Kao što se vidi, i kod tripletnog stanja se degeneracija delimično ukida, jer je uticaj liganda na orbitalu  $d_{xy}$  nešto jači.

Do istog rezultata bi smo došli izračunavanjem matrič-



Sl. 5.5.: Cepanje d-orbitale u oktaedarskoj koordinaciji

a - pravilan oktaedar  
b - izdužen oktaedar

nih elemenata tipa 5.1.5., sa izmenjenim početnim uslovima  
5.1.9.a. Sada bi narvno imali

$$R_1 \neq R_2 \quad R_1 = R_4 \quad R_2 = R_3 = R_5 = R_6 \quad 5.1.14.$$

Odavde bi preko 5.1.3. došli do četiri različite energije | 10 |.

Da smo u poslednjim razmatranjima o pojавама deformacija pošli od obrnute naseljenosti, odnosno razmatrali slučaj da je  $d_{x^2-y^2}$  orbitala popunjena, istim razmatranjima došli bi do zaključka da će se pojaviti spljošteni oktaedar.

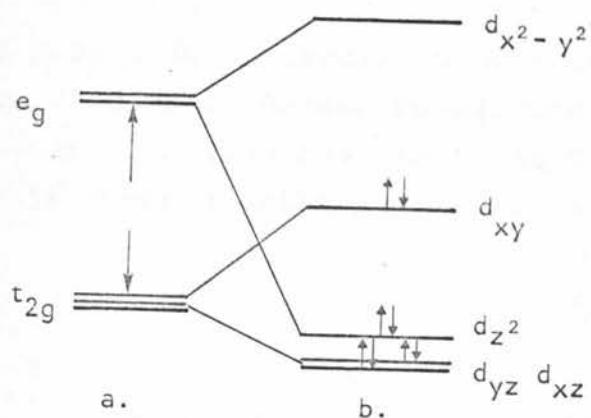
Tako dolazimo do opšteg zaključka da se kod kompleksa sa Cu(II) kao centralnim jonom, koordinacija sa koordinacionim brojem šest, ostvaruje u poliedrima koji su po pravilu izduženi ili spljošteni oktaedri i bez uticaja sekundarnih efekata.

### 5.1.3. Kvadratno-planarno okruženje

Kvadratno-planarno okruženje se može tretirati kao ekstremni slučaj izduženog oktaedra kod kojeg su ligandi duž normale kvadrata potpuno otklonjeni.

U ovom slučaju najjaču interakciju sa ligandima ima orbitala  $d_{x^2-y^2}$ , te je energija odgovarajućeg nivoa u kristal-

nom polju najviša. Nasuprot tome, s obzirom na udaljenost liganda, elektroni  $d_{z^2}$  orbitale imaju daleko nižu energiju nego u slučaju izduženog oktaedra. Situacija sa orbitalama  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  u principu ostaje ista kao i kad su ligandi po z-osi na rastojanjima koja obezbedjuju značajniji uticaj na centralni atom.



Sl. 5.6.: Izvodjenje kvadratne koordinacije  
iz oktaedarskog okruženja  
a - okruženje pravilnog oktaedra  
b - kvadratno-planarno okruženje

Raspored nivoa na sl. 5.6.b. ustvari ukazuje samo na jednu mogućnost (prema [55]). Naime, samo je izvesno da orbitala  $d_{x^2-y^2}$  ima najvišu energiju, a ostali nivoi mogu biti i drugačije međusobno raspoređeni, što zavisi od drugostepeñih detalja izabranog modela. Tako  $d_{z^2}$  orbitala može biti i sa najnižom energijom [109], ali i sa višom energijom od  $d_{xy}$  orbitala [18].

Izračunavanje odgovarajućih matričnih elemenata tipa 5.1.5. relativno se lako nadovezuje na rezultate u slučaju izduženog oktaedra. Potrebno je samo uslove 5.1.14. dopuniti činjenicom da se  $R_1$  može smatrati dovoljno velikim i to iskoristiti pri izračunavanju funkcije  $F_k(R_1)$ . Jasno je da ovo samo uprošćava izračunavanje, ali dovodi do istog rezultata kao kod izduženog oktaedra u pogledu energetskih nivoa, odnosno ukazuje na postojanje tri nedegenerisana i jednog dvostruko degenerisanog stanja.

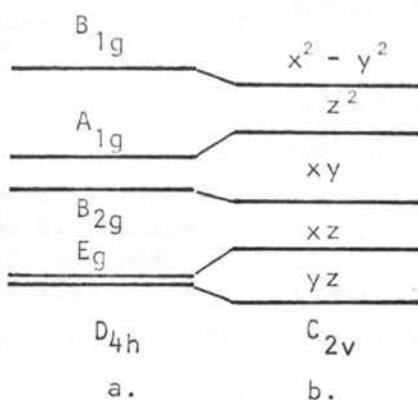
Kao značajan rezultat treba izdvojiti da parametar kristalnog polja kvadratno-planarne koordinacije  $\Delta_d$  iznosi |10|

$$\Delta_d = 1.742\Delta$$

5.1.15.

gde je sa  $\Delta$  označeno odgovarajuće ukupno cepanje u simetriji  $O_h$ .

Šta se dešava ako u okruženju ne učestvuju isti atomi? Praktično se u dosta slučajeva pojavljuje poliedar tipa  $[MeX_3Y]$ . Ovo dovodi do snižavanja simetrije sa  $D_{4h}$  na  $C_{2v}$ , što uzrokuje dalje cepanje prikazano na sl. 5.7. |18|.



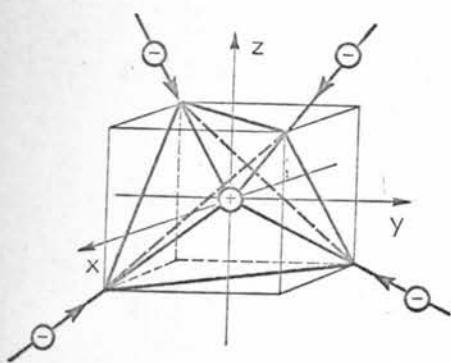
Sl. 5.7.: Cepanje d-nivoa kod kvadratnog okruženja pri prelazu sa simetrije  $D_{4h}$  na  $C_{2v}$

- a - kvadratno okruženje  $[MeX_4] - D_{4h}$
- b - kvadratno okruženje  $[MeX_3Y] - C_{2v}$

U svojim kompleksima Cu(II) često formira okruženje kvadratno-planarne koordinacije |54|. Međutim, treba istaći da se zbog uticaja sekundarnih efekata puna simetrija  $D_{4h}$  teško održava.

### 5.1.4. Tetraedarsko okruženje

Geometrija uticaja tačkastih nanelektrisanja anjona na centralni pozitivan jon u tetraedarskom kristalnom polju ilustrovana je na sl. 5.8.



Sl. 5.8.: Tetraedarsko kristalno polje anjona kao tačkastih nanelektrisanja oko centralnog katjona metala

simetriji ( $T_d$ ):

Očito je najintenzivnije dejstvo liganda usmereno izmedju koordinatnih osa, dakle na orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{xz}$ , dok je interakcija sa  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$  orbitalama slabija. Zbog toga prva grupa čini viši, a druga niži nivo cepanja u tetraedarskom kristalnom polju, kako je to i ilistrovano na sl. 5.9.

Za proračun položaja nivoa treba formulisati sledeće uslove, koji odgovaraju ovoj

$$q_i = q \quad R_i = R \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad 5.1.16.a.$$

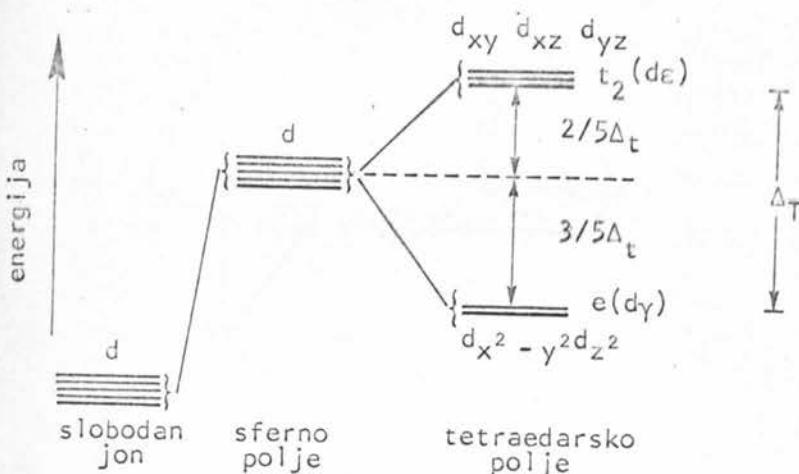
$$\cos\theta_1 = \cos\theta_2 = -\cos\theta_3 = -\cos\theta_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad 5.1.16.b.$$

$$\phi_1 = \frac{\pi}{4} \quad \phi_2 = \frac{3\pi}{4} \quad \phi_3 = \frac{5\pi}{4} \quad \phi_4 = \frac{7\pi}{4} \quad 5.1.16.c.$$

Identičnim postupcima, kao u slučaju simetrije  $O_h$ , dobija se [10]

$$\epsilon(F_2) = eq[4F_0(R) + \frac{8}{27} F_4(R)] \quad 5.1.17.a.$$

$$\epsilon(E) = eq[4F_0(R) - \frac{4}{9} F_4(R)] \quad 5.1.17.b.$$



Sl. 5.9.: Cepanje nivoa d-orbitala u tetraedarskom kristalnom polju

Odatle se može izračunati širina cepanja

$$\Delta_T = \varepsilon(T_2) - \varepsilon(E) = \text{eq } \frac{20}{27} F_4(R) = \frac{4}{9} \Delta \quad 5.1.18.$$

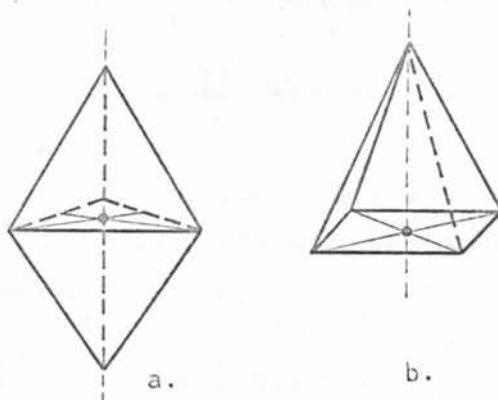
gde je sa  $\Delta$  označeno ukupno cepanje u simetriji  $O_h$  sa istim rastojanjem i nanelektrisanjem koordiniranih anjona.

Kod kompleksa Cu(II) javlja se distorzija tetraedarske konfiguracije. Značajno je da se pri tome tetragonalna simetrija očuvava [109]. Analogno, kao kod oktaedarskih deformacija, distorzija je posledica nesimetričnosti orbitala u tripletnom stanju, jer u sistemu  $d^9$  jedna orbitala mora ostati sa nesparenim elektronom.

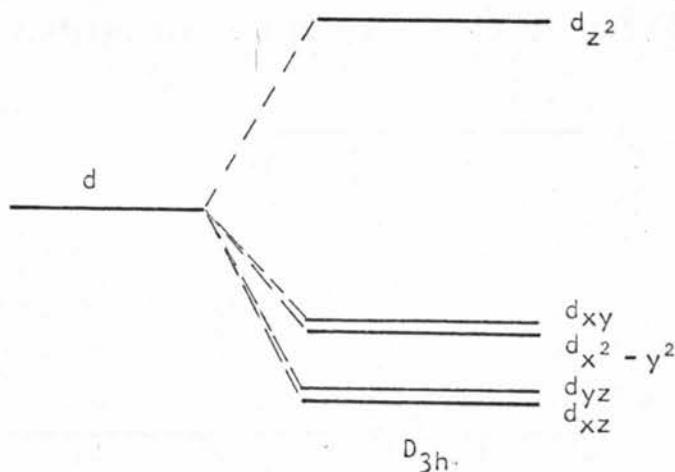
### 5.1.5. Penta okruženje

Okruženje centralnog jona sa koordinacionim brojem pet, javlja se u dva osnovna vida, ilustrovana na sl. 5.10.

U okruženju trostrane bipiramide očito je najintenzivnija interakcija sa  $d_{z^2}$  orbitalom, te ona ima najvišu energiju [108]. Uticaj na orbitale  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{xy}$  je, naravno, izraženije nego na orbitale  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ , jer se tri anjona nalaze u horizontalnoj ravni. Ovo je ilustrovano na sl. 5.11. [ 29 ].



Sl. 5.10.: Okruženje sa koordinacionim brojem pet  
 a - trostrana bipiramida,  $D_{3h}$   
 b - četvorostранa piramida,  $C_{4v}$



Sl. 5.11.: Cepanje d-orbitale u okruženju trostrane bipiramide simetrije  $D_{3h}$

Za izračunavanje položaja nivoa, oblik poliedra diktiра sledeće uslove

$$R_1 = R_i \quad i = 1, 2, 3, 4, 5 \quad 5.1.19.a.$$

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \frac{\pi}{2} \quad \theta_4 = 0 \quad \theta_5 = \pi \quad 5.1.19.b.$$

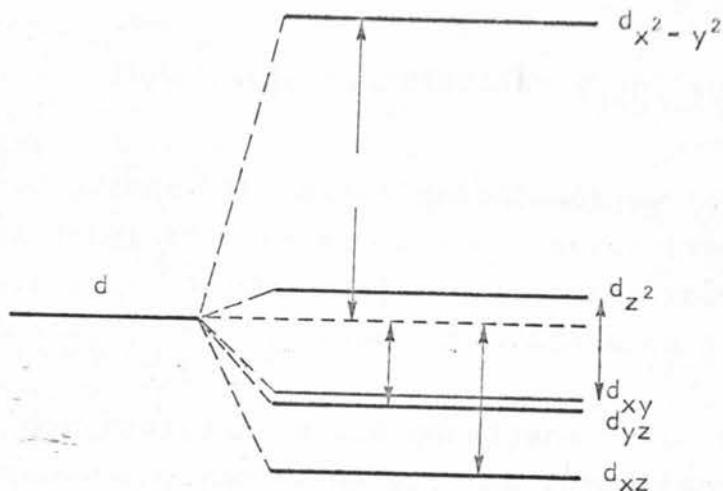
$$\phi_1 = 0 \quad \phi_2 = \frac{2\pi}{3} \quad \phi_3 = \frac{4\pi}{3} \quad \phi_4 = \phi_5 = 0 \quad 5.1.19.c.$$

Preko matričnih elemenata 5.1.5. i determinante 5.1.3. dolazi se do tri različita energijska nivoa (kao na sl. 5.11.) čije je ukupno cepanje |10| :

$$\Delta_0 = 0.979 \Delta \quad 5.1.20.$$

gde je sa  $\Delta$  označen odgovarajući parametar kristalnog polja kod simetrije  $O_h$ .

U okruženju kvadratne piramide, izvesno je da se interakcija sa orbitalom  $d_{x^2-y^2}$  pojačava i to je nivo koji se ovde javlja sa maksimalnom energijom. Takođe, nivo orbitale  $d_{z^2}$  opada jer se ovde interakcija vrši samo sa jedne strane po osi z. Orbitale  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  i dalje trpe najslabiju interakciju, jer se nalaze u vertikalnim ravnima (sl. 5.12.) |143|.



Sl. 5.12.: Tipično cepanje d-orbitale u okruženju kvadratne piramide simetrije  $C_{4v}$

Položaj nivoa  $d_{z^2}$  može da se znatno pomera u zavisnosti od rastojanja liganda koji se nalazi u vrhu piramide.

Za izračunavanje položaja nivoa, treba definisati sledeće uslove, koji odgovaraju anjonima smeštenim u temenima kvadratne piramide.

$$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 \quad R_1 \neq R_5 \quad 5.1.21.a.$$

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = \pi \quad \theta_5 = 0 \quad 5.1.21.b.$$

$$\phi_1 = 0 \quad \phi_2 = \frac{\pi}{2} \quad \phi_3 = \quad \phi_4 = \frac{3\pi}{4} \quad \phi_5 = 0 \quad 5.1.21.c.$$

Ukupno cepanje koje se dobija iznosi  $|10|$

$$\Delta_C = 1.389\Delta \quad 5.1.22.$$

gde je  $\Delta$  kao i do sada, odgovarajući parametar kristalnog polja u okruženju  $O_h$ .

Penta koordinacija se ostvaruje u relativno malom broju slučajeva.

Za penta koordinaciju kompleksa sa Cu(II) karakteristična je pojava izrazite distorzije [63], što uzrokuje cepanje i dupletnih nivoa kod simetrije  $D_{3h}$ .

#### 5.1.6. Formiranje koordinacionog poliedra

Pored prikazanih oblika koordinacije, mogu se ostvarivati i neki drugi tipovi (kubna -  $O_h$ , antiprizma -  $D_{4d}$ , dodekaedar - K), ali imaju daleko manji značaj: Kod kompleksa jona Cu(II), koordinacije sa najvišim simetrijama se i ne pojavljuju.

Pitanje realizacije baš odredjene vrste koordinacije je veoma složeno. Sigurno je da princip formulisan sa "ligandi koordiniraju okolo centralnog jona tako da energija elektrostatičkog odbijanja izmedju njih bude minimalna" [11], (mada ne-osporno tačan), praktično malo doprinosi uspešnim predviđanjima. Naime, ostaje i dalje primaran problem - u kojoj je to koordinaciji energija odbijanja minimalna.

Neki autori pokušavaju da bliže predvide koordinaciju kombinujući dve pretpostavke

1. koordinacioni broj se uvek javlja maksimalno mogućim

2. pravilo formulisano pod 1. ograničeno je uslovom da svaki centralni jon mora biti u direktnom kontaktu sa svakim koordinacionim susedom.

Odatle se čak mogu izvesti minimalni odnosi izmedju jonskih radijusa koji bi omogućili odredjenu koordinaciju, što se pokazalo pravilnim u velikom broju slučajeva. Međutim, kod složenih liganda ovaj princip je dosta teško primeniti i za uspešnije rezultate potrebna je detaljna analiza kako centralnog jona, tako i osobina i ponašanja konkretnih liganda.

#### 5.1.7. Podela kristalnog polja po jačini - slučaj jona sa više d-elektrona

Utvrđeno je da se kristalno polje deli na: slabo, srednje i jako [95]. Klasifikacija je izvršena na osnovu međusobnog odnosa hamiltonijana medjuelektronske interakcije ( $H_{ee}$ ), spin-orbitalne interakcije ( $H_{LS}$ ) i hamiltonijana kristalnog polja ( $H_{KP}$ ).

##### Slabo kristalno polje karakteriše odnos

$$H_{ee} \gg H_{LS} \gg H_{KP}$$

5.1.22.a.

Razdvajanje koje ono uzrokuje iznosi samo  $50 - 400 \text{ cm}^{-1}$  i po pravilu se ne javlja kod 3d elemenata.

##### Srednje kristalno polje karakteriše odnos

$$H_{ee} \gg H_{KP} \gg H_{LS}$$

5.1.22.b.

Razdvajanje koje ono uzrokuje odgovara energiji elektromagnetskog zračenja iz vidljive i bliske infracrvene oblasti. Ovo polje je karakteristično za 3d elemente.

##### Jako kristalno polje karakteriše odnos

$$H_{KP} \approx H_{ee} \gg H_{LS}$$

5.1.22.c.

Ovo polje je karakteristično za 4d elemente, a može se javiti i kod elemenata iz grupe Fe.

Praktično, od interesa kod 3d elemenata su srednje i jako kristalno polje, a sa njime su u neposrednoj vezi i istraživanja tzv. visokospinskih i niskospinskih stanja [55]. Naime, u slabom kristalnom polju širina cepanja je mala, pa više elektronski sistemi, u skladu sa Hundovim pravilom, rasporedjuju se sa maksimalnim brojem nesparenih spinova (visokospinsko stanje). Kod jakih kristalnih polja dešava se da elektroni ostaju na nižem, već popunjrenom nivou sa jednim elektronom, te su u situaciji da po Paulijevom principu moraju zauzeti antiparalelan spin (niskospinsko stanje).

Rečeno je već da jon Cu(II) predstavlja sistem  $d^9$ , te nema mogućnosti za različita spinska stanja. Naime, bez obzira na jačinu kristalnog polja, četiri nivoa su popunjena sa po dva elektrona sparenih spinova, a peti je nesparen i ne postoji druga kombinacija. Isti slučaj je i u sistemu  $d^1$  gde jačina kristalnog polja utiče samo na ukupnu širinu cepanja.

U opštem slučaju sistema  $d^n$  ( $n \neq 1$  i  $9$ ), puna slika ne samo širine cepanja, nego i rasporeda nivoa zavisi od jačine kristalnog polja [94]. Zato je za interpretacije ovakvih sistema potrebno znati punu zavisnost rasporeda nivoa od ukupnog cepanja, što je sadržano u dijagramima tipa Tanabe-Sugano [132]. Posebnu ulogu u opisivanju stanja ovakvih sistema imaju parametri tipa Racah-a [10,12] koji kod jona  $d^1$  i  $d^9$  nemaju značaja.

## 5.2. Teorija molekulskih orbitala

Ponašanje centralnog jona u različite simetrije, moguće je tumaći molekulskih orbitala (MO). Na ovaj način energijska situacija kod kompleksnih i polarnih molekula može se celovitije sagledavati putem u odnosu na teoriju centralnog polja. Tako istaći da ova teorija ima veoma širok učinak, a da će ovde biti izloženi pre svega samo oni elementi koji su osredno vezani za tretiranje problema kod koordinacionih jedinica.

### 5.2.1. Opšte osnove

Počeci izgradnje teorije vezane da se objasne veze u molekulama počinju Hund-a, Hückel-a [64, 99], Müllera [32, 33], Pullmen-a [116] i dr.

Osnovna ideja se sastoji u tome da se veza opisuje jednim molekulskim oblakom redjena kvadratom odgovarajućim. U ovakvoj slici ona odgovara atomska slika prenesena na molekulu. Osim toga, jednocentrične, jer opisuju kretanje elektrona oko barem dva jezgra. Odavde proizilaze nepremostive složenosti u tačnom rešavanju Schrödingerove jednačine. Pored toga što se predpostavlja da u formirajućim MO učestvuju samo valentni, ili čak samo deo valentnih elektrona, Hund i Mülken su predložili približno rešenje poznato kao linearna kombinacija atomskih orbitala (LCAO) [199].

Jednoelektronske molekulске orbitalne se dobijaju kao linearna kombinacija atomskih orbitala

$$\psi_{MO} = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + \dots + C_n \psi_n$$

5.2.1.

zajednim množenjima sa sastavna metode modelovanja. Celovitije sagledavačko je da ova teorija ima veoma širok učinak, a da će ovde biti izloženi pre svega samo oni elementi koji su osredno vezani za tretiranje problema kod koordinacionih jedinica.

Teorije vezane su za rane pokušaje O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i sl. i za imena Mullera [100], a kasnije Caulson-a

u tome da se veza može opisati jednim molekulskim oblakom redjena kvadratom odgovarajućim. U ovakvoj slici ona odgovara atomska slika prenesena na molekulu. Osim toga, jednocentrične, jer opisuju kretanje elektrona oko barem dva jezgra. Odavde proizilaze nepremostive složenosti u tačnom rešavanju Schrödingerove jednačine. Pored toga što se predpostavlja da u formirajućim MO učestvuju samo valentni, ili čak samo deo valentnih elektrona, Hund i Mülken su predložili približno rešenje poznato kao linearna kombinacija atomskih orbitala (LCAO) [199].

gde  $n$  odgovara broju atoma u molekulu sa talasnim funkcijama  $\psi_n$ .

Očito je da koeficijenti  $C_n$  određuju sa kolikim udjelom atomska orbitala učestvuje u formiranju MO.

Proračun se vrši na bazi tzv. sekularne jednačine | 62 | . Njenim rešavanjem dolazi se do vrednosti energije molekulskih orbitala na osnovu kojih se može odrediti skup koeficijenata  $C_1, C_2, \dots, C_n$  i talasna funkcija. S obzirom da je jednačina  $n$ -tog reda, dobijaju se  $n$  vrednosti energija i isto tako skupova koeficijenata za linearnu kombinaciju, pa samim tim i  $n$  molekulskih orbitala.

### 5.2.2. Uslovi formiranja i karakter MO

Da bi neke atomske orbitale mogle da formiraju MO moraju ispunjavati sledeće uslove | 39, 94 | :

1. Atomske orbitale moraju imati bliske energije
2. Prekrivanje atomske orbitala mora biti znatno
3. Kombinovati se mogu samo atomske orbitale iste simetrije

Pri prekrivanju  $s$ ,  $p$  i  $d$  - orbitala, nastaju MO koje se mogu podeliti na dva tipa (sl. 5.13.)

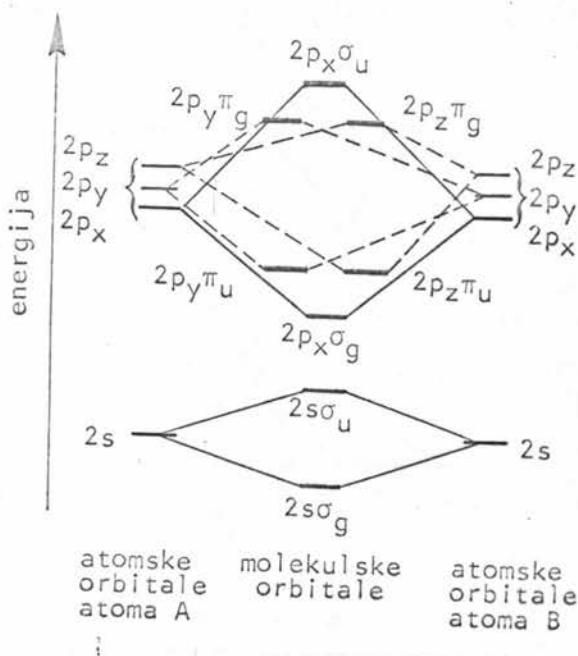
a) Pri čeonom prekrivanju atomske orbitala javljaju se MO sa karakterističnom cilindričnom simetrijom čija se rotaciona osa poklapa sa linijom veze -  $\sigma$  molekulske orbitale.

b) Prilikom bočnog prekrivanja atomske orbitala, MO nemaju cilindričnu simetriju, a pravac prekrivanja je normalan na liniju veze -  $\pi$  molekulske orbitale.

Karakteristično je da atomske orbitale  $s$  - tipa uvek obrazuju  $\sigma$  - vezu.

Od veličine prekrivanja direktno zavisi jačina veze. S obzirom da je prekrivanje kod  $\sigma$  - orbitala uvek veće,  $\sigma$  - veze su čvršće nego  $\pi$  - veze.

U najjednostavnijem slučaju formiranja molekula dvoatomskog jona ( $H_2^+$ , recimo) iz 5.2.1. dobijaju se dve talasne funkcije



Sl. 5.13.

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\psi_1 + \psi_2) \quad 5.2.2.a.$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\psi_1 - \psi_2) \quad 5.2.2.b.$$

gde su  $\psi_1$  i  $\psi_2$  atomske orbitale a S integral prekrivanja [94].

Tako smo od dve atomske orbitale dobili dve molekulске, pri čemu funkcija  $\psi_+$  daje povećanje, a  $\psi_-$  smanjenje elektronske gustine u području izmedju atoma (sl. 5.14.).

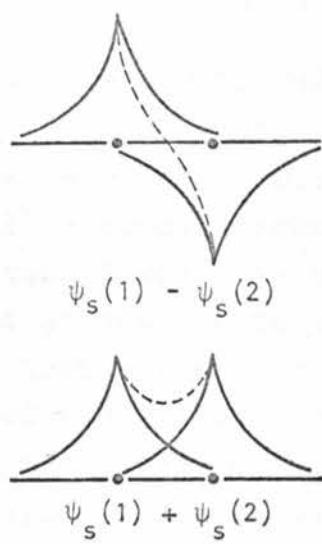
Shodno njihovom karakteru molekulska orbitala  $\psi_+$  se naziva *vezujuća*, a  $\psi_-$  *razvezujuća orbitala*.

Što se tiče njihovih energija, pomoću teoreme varijacija dolazi se do dve odgovarajuće vrednosti ( $E_+$  i  $E_-$ ) koje se mogu napisati u obliku [39] -

$$E_+ = Q + \beta \quad 5.2.3.a.$$

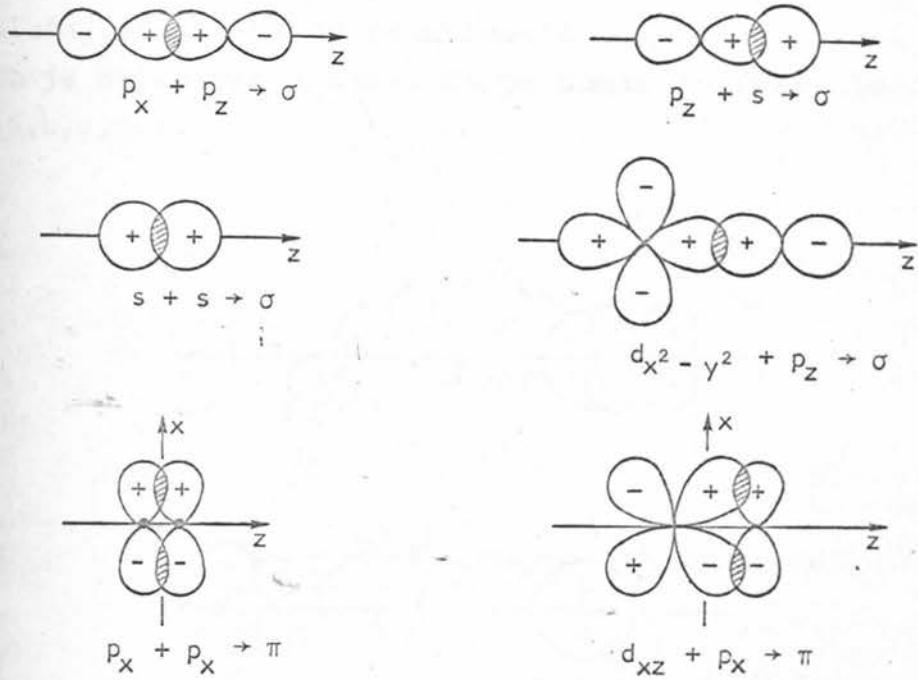
$$E_- = Q - \beta \quad 5.2.3.b.$$

Sa Q je označen Coulomb-ovski integral, a  $\beta$  odgovara



sl. 5.14.

integralu razmene. Ovo je zajedno sa energijama prekrivanja 2p orbitala ilustrovano na sl. 5.15.



sl. 5.15.

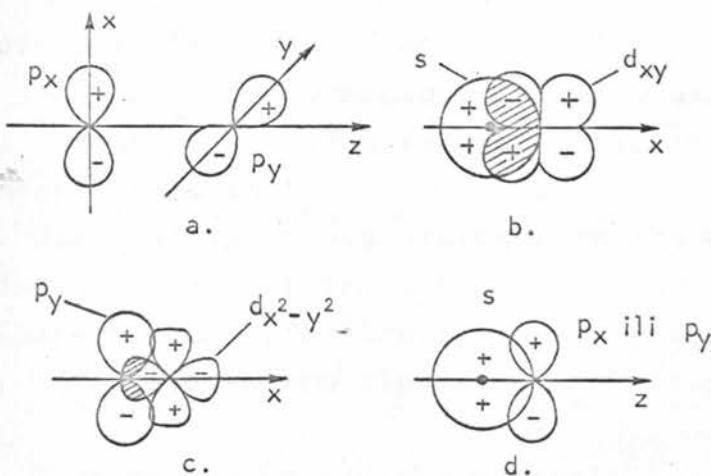
Istaknimo da je energija vezujuće orbitale za  $\beta$  niža, a razvezujuća za  $\beta$  viša od energije atomske orbitale.

Činjenica da vezujućoj orbitali odgovara niža energija logična je posledica specifičnosti da se kod ovakvih orbitala gustina u prostoru izmedju jezgara povećava. To smanjuje njihovo odbijanje i stvara stanje niže energije.

Kod razvezujućih orbitala elektronska gustina izmedju jezgara se smanjuje, odbijanje više dolazi do izražaja i stvara se više energetsko stanje, nego kod atomske orbitale.

Tako se vezujuća orbitala javlja kao faktor stabilnosti u molekulu. Odgovarajuće energetsko stanje se popunjava elektronima po sistemu sparivanja elektrona i u normalnim uslovima ova orbitala je obično popunjena. Za razliku od nje razvezujuće orbitale su prazne ili samo delimično popunjene.

U ukupnoj energetskoj šemi molekula javljaju se i tzv. nevezujuće orbitale. To su atomske orbitale koje ne formiraju molekulske orbitale u smislu formiranja kvalitativno nove orbitala kao posledicu interakcije konstituenata molekula. Javljuju se u slučajevima kada do prekrivanja uopšte ne dolazi (sl. 16.a), ili ako je prekrivanje takvo da je sumarni efekat jednak nuli (sl. 16.b,c,d.).



sl. 5.16.

U šemci molekulskih orbitala značaj imaju samo nevezujuće orbitale prvog tipa, koje potiču od atomskih orbitala valentnih elektrona, jer su druge po pravilu energetski veoma udaljene od položaja molekulskih orbitala.

Nevezujuće orbitale drugog tipa ne ispunjavaju jedan od osnovnih zahteva o formiranju molekulskih orbitala (uslov pod tačkom 3, str.28) u kojoj se izričito zahteva da se kombinovati mogu samo one atomske orbitale koje imaju istu simetriju.

### 5.2.3. Molekulske orbitale kompleksa sa prelaznim 3d metalima

Dosadašnja razmatranja su se odnosila uglavnom na primer molekulskih orbitala kod dvoatomskih molekula, što je relativno jednostavan slučaj. Prilikom formiranja šeme molekulskih orbitala za nelinearan molekul, postupak je znatno složeniji.

Pre svega, treba istaći da se kod nelinearnih molekula unekoliko menja i značenje  $\sigma$  i  $\pi$  orbitala. One ovde karakterišu način prekrivanja, ali ne i simetriju. Naime, ovde je obrazovanje molekula uslovljeno ne simetrijom rotacije, nego tačkom grupom simetrije.

Postupak obrazovanja šeme molekulskih orbitala kod kompleksnih jedinjenja bi se mogao podeliti u više etapa [98]:

1. Odredjuje se tačkasta grupa simetrije molekula, kao i njeni elementi simetrije.

2. Obrazuju se grupne orbitale za atome liganda. Analizira se ponašanje ovih orbitala i atomskih orbitala centralnog atoma pod dejstvom elemenata simetrije tačkaste grupe.

3. Odredjuje se kom tipu simetrije pripada svaka orbitala.

4. Obrazuju se molekulske orbitale kao kombinacije atomskih orbitala centralnog atoma i grupnih orbitala liganda u skladu sa opštim uslovima (poglavlje 5.2.2., tačke 1., 2. i 3.).

Iz opštih uslova sledi da sve orbitale iste simetrije

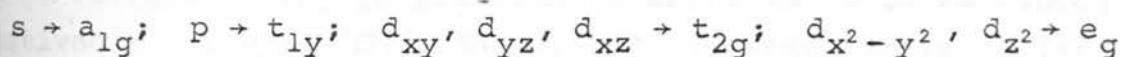
interaguju dajući svoj udeo u molekulskoj orbitali. Veličina ovog udela, pored veličine prekrivanja, zavisi i od razlike energija. Tako se praktično, uračunavaju samo one orbitale čije su energije medjusobno bliske, jer one koje se energetski znatno razlikuju imaju zanemarljiv doprinos.

Molekulske orbitale se po Müllikenu obeležavaju sa A, B, E i T u zavisnosti od tipa simetrije zajedno sa multipletnošću, nose indeks 1 ili 2 u zavisnosti da li su simetrične ili antisimetrične u odnosu na odredjene elemente simetrije, nose indeks g ili u u zavisnosti od parnosti (u prilogu I dati su detaljnije prikazi simetrija i načini obeležavanja). Kada su u pitanju jednoelektronski sistemi (kome u smislu jednošupljinskog modela pripada i Cu(II)), mogu se velika slova za oznake termova zameniti malim. Takodje je uobičajeno da se razvezujuće orbitale označavaju zvezdicom.

Za nalaženje molekulskih orbitala 3d elemenata kao polazne se obično uzimaju orbitale 3d, 4s i 4p | 10, 109, 125 | . Nekada se umesto 4s i 4p orbitala polazi od 3s i 3p | 45 | , ali prvi prelaz izgleda celishodniji jer vezujuća orbitala koja odgovara 3s i 3p je obavezno već popunjena elektronima centralnog jona.

Šta uzeti kao polazne orbitale liganda, predstavlja poseban problem i kod višeatomskih liganda se mora izvršiti posebna analiza. Međutim, izvesno je da su atomske orbitale bliskih energija 3d orbitalama centralnog jona, pa će u primerima koji slede samo one i biti uzete u razmatranje.

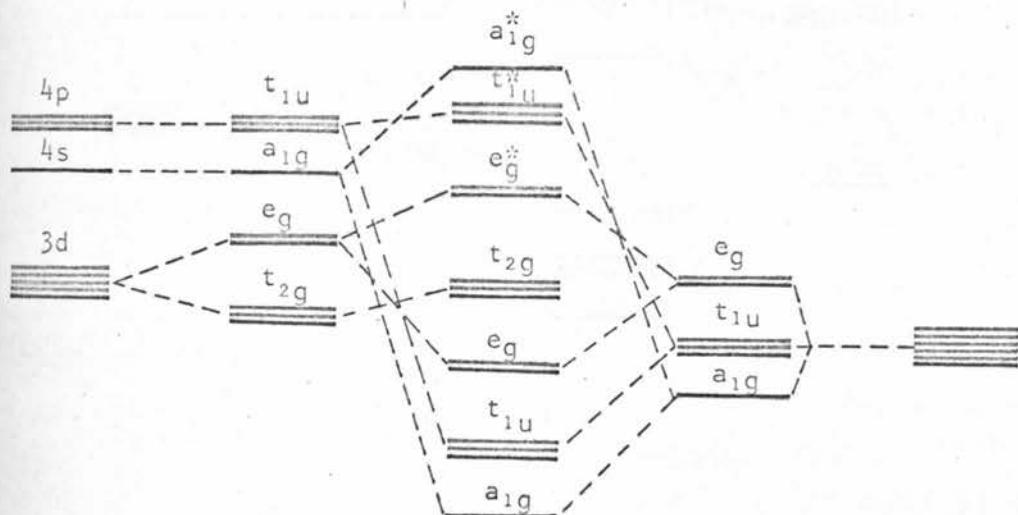
U oktaedarskom okruženju (tačkaste grupe simetrije  $O_h$ ) primenom osnovnih simetrijskih preobražaja dobijaju se orbitale | 94 | .



Iz tabele I (u prilogu II), vidi se da orbitale  $A_{1g}$  i  $e_g$  mogu formirati molekulske orbitale samo preko  $\sigma$ -tipa,  $T_{2g}$  samo  $\pi$ -tipa, a  $T_{1u}$  i  $\sigma$ - i  $\pi$ -tipa.

S obzirom da su  $\pi$  veze slabije u prvoj aproksimaciji bi

se mogla formirati šema data na sl. 5.17. [109], gde su sve molekulske orbitale  $\sigma$ -tipa



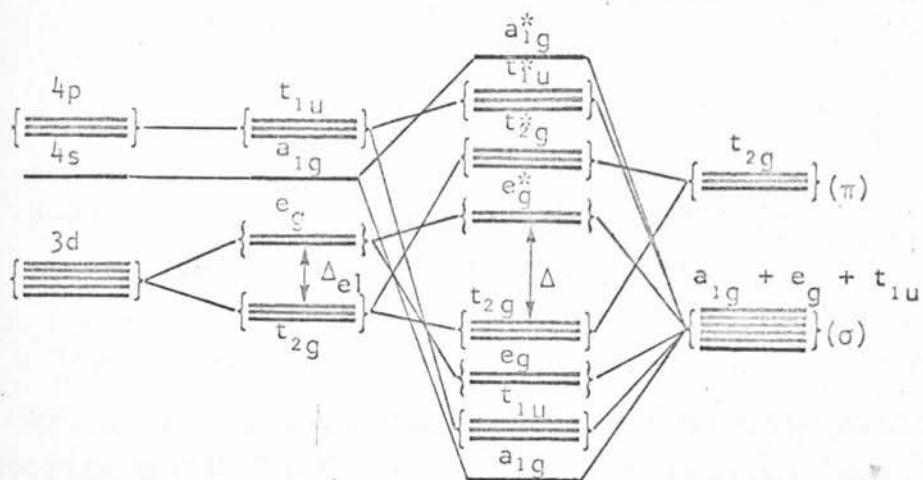
sl. 5.17.

Prema principu primarnog popunjavanja orbitala niže energije, ligandni elektroni popunjavaju sve vezujuće orbitale. Elektroni sa centralnog atoma popunjavaju najpre, u ovakvoj apoksimaciji, nevezujuću orbitalu  $t_{2g}$ , a zatim i razvezujuću  $e_g^*$  itd.

Značajno je primetiti da se u pogledu mogućnosti ostvarivanja prelaza d-d tipa ne javlja ništa novo u odnosu na rezultate teorije kristalnog polja. Tako i razmak izmedju  $t_{2g}$  i  $e_g^*$  odgovara parametru kristalnog polja  $10D_q (\Delta)$ .

Naravno, ako se uzme u obzir i orbitala  $\pi$ -tipa liganda ( $t_{2g}^\pi$ ), šema će biti nešto drugačija jer će se pojaviti i  $t_{2g}^\pi$  molekulske orbitale.

Ovakav slučaj je prikazan na sl. 5.18. i to za slučaj tzv. dativne  $M \rightarrow L$  veze [122]. Naime, ovde je uzeto da je  $t_{2g}^\pi$  nivo liganda iznad odgovarajućeg centralnog jona, što se javlja u slučaju kada su orbitali liganda  $t_{2g}^\pi$  prazni. Ovde se u šemama molekulskih orbitala metal javlja kao donor, a ligand kao akceptor.



sl. 5.18.

Moguć je i obrnut slučaj, da se  $t_{2g}^*(\pi)$  nivo liganda nalazi ispod odgovarajućeg nivoa centralnog jona. U tom slučaju imamo dativnu  $M \rightarrow L$  vezu, jer se vezujuće  $t_{2g}$  orbitale popunjavaju elektronima liganda. Tako se ovde ligand javlja kao donor, a metal kao akceptor.

Karakteristično je smanjenje energetskog razmaka pri prelazu sa dativne  $M \rightarrow L$ , na dativnu  $L \rightarrow M$  vezu. Naime, kako se vidi sa sl. 5.18. kod dativne  $M \rightarrow L$  veze  $\Delta$  odgovara razmaku izmedju  $t_{2g}$  i  $e_g^*$  orbitala. Kod dativne  $M \rightarrow L$  veze  $\Delta$  odgovara razmaku izmedju  $t_{2g}^*$  i  $e_g^*$ . Kako razvezujuća orbitala mora biti na višoj energiji nego odgovarajuća vezujuća, jasno je da je dativna veza  $M \rightarrow L$  stabilnija.

Opšta šema molekulskih orbitala (uzimajući samo  $\sigma$  molekulske orbite za tetraedarsku simetriju ( $T_d$ ) prikazana je na sl. 5.19. [45].

Mogućnosti formiranja orbitala različitog tipa date su u tabeli 2, priloga II.

Primetimo da je razmeštanje d-elektrona centralnog atoma i ovde analogno kao i kod teorije kristalnog polja.

### 5.3. Primenljivost teorije kristalnog polja i molekulskih orbitala

Pri poredjenju osnovnih rezultata teorije kristalnog polja i teorije molekulskih orbitala u kompleksnim jedinjenjima, uočljiva je njihova podudarnost ili sličnost. Ovo se pre svega odnosi na raspored, multipletnost i simetriju termova.

Već nešto dublja analiza, ukazuje da je ova sličnost u odnosu na termove proistekle iz d-orbitala logična posledica načina formiranja molekulskih orbitala. Naime, orbitale centralnog jona u određenoj simetriji uzete su kao posledica tačkaste grupe okruženja, što je u suštini postupak teorije kristalnog polja. S obzirom da su molekulske orbitale kompleksa u najvažnijoj oblasti vezane za fenomene elektronskih spektara, nalaze na granici popunjениh i nepotpunjenih orbitala i da su verne slike termova centralnog jona samo simetrijski uslovljeni sa odgovarajućim ligandnim orbitalama, sličnost rezultata je logična.

U proceni parametara razdvajanja  $\Delta$  (odnosno  $10D_q$ ) vrednosti koje daju obe teorije su gotovo identične (sa ipak nešto boljom saglasnošću rezultata proizašlih iz teorije molekulskih orbitala) [122]. Ovakav zaključak se odnosi i na niz drugih efekata u vezi sa interpretacijom optičkih spektara, tako da je celishodno, gde god je to moguće, koristiti se teorijom kristalnog polja kao znatno jednostavnijom.

Teorija molekulskih orbitala predstavlja nadgradnju nad teoriju kristalnog polja uz uzimanje u obzir efekata prekrivanja elektronskih oblaka. Stoga, teorija molekulskih orbitala mora dovesti do barem toliko dobrih rezultata kao i teorija kristalnog polja (po pravilu i boljih) [94], samo je pitanje celisnosti sprovodenja tako kombinovanog postupka, jer se i ovi rezultati u kvantitativnom smislu najčešće dosta razlikuju od eksperimentalnih.

U takvim okolnostima je veoma aktuelno pitanje primenljivosti i teorije molekulskih orbitala, a u vezi sa tim izdvajanje uzroka koji dovode do nesaglasnosti rezultata sa eksperimentima.

Prvi problem proizilazi iz neophodnosti aproksimativnosti u smislu ograničavanja sistema na bitne interakcije. Tako se uvek praktično pribegava izvlačenju nekih zajedničkih parametara centralnog jona i ostalih konstituenata, što sigurno doveđi do nekih grešaka [10]. U novije vreme čine se napori za iznašenje pogodnijih aproksimacija, koje bi teoriju molekulskih orbitala činile primenljivijom [34].

Postoje i druga pitanja u vezi sa ograničenošću tačnosti, kao što su pitanje adekvatnosti korišćenja jednoelektronskih funkcija u modelu koji se bazira na prekrivanju elektronskih oblaka [10]. Posebno je pitanje kakav je međusoban uticaj liganda, što se nikada ne uzima u obzir [70].

Kako je već rečeno, kompletan proračun molekulskih orbitala bazira na Schrödingerovoj jednačini i talasnim funkcijama molekulskih orbitala kao linearnim kombinacijama atomskih orbitala. Interesantno je da tako egzaktно izveden proračun po metodi Roothaana [121,126], daje manje prihvatljive rezultate od poluempirijskog metoda Mulliken - Wolfsberg - Helmholza [101,142].

Medjutim, teorija molekulskih orbitala u svakom slučaju ima jednu veliku prednost u sveobuhvatnosti u odnosu na teoriju kristalnog polja. Ona se odnosi na činjenicu da se tek u punoj šemi vezujućih, nevezujućih i razvezujućih orbitala, mogu sagledati i prelazi koji nisu d-d tipa, a koji su takođe često prisutni. Radi se o prenosima nanelektrisanja sa d na druge nivoe i obrnuto, o čemu će biti više reči u odeljku koji tretira takozvane spektra prelaze nanelektrisanja (poglavlje 6.).

#### 5.4. Neki sekundarni efekti koji utiču na razdvajanje nivoa

U paragrafima 5.1. i 5.2. ukazano je da osnovni faktor koji utiče na energijske nivoe simetrije okruženja paramagnetičnih jona. Već samo odstupanje od idealne simetrije se može smatrati kao perturbacija bez obzira da li je ono izazvano samom deformacijom koordinacionog poliedra, ili raznolikosti liganada. U ovom paragrafu biće ukazano na još dva faktora koji se mogu razmatrati kao perturbacije u odnosu na najbližu tačku simetriju i imaju vidan značaj u kompleksima sa Cu(II) kao centralnim jonom.

##### 5.4.1. Jahn-Teller-ov efekat

Za komplekse jona Cu(II) je karakteristično da se vrlo teško formiraju koordinacioni poliedri visoke simetrije. Tako su distorzije oktaedra kod bakarnog jona Cu(II) često toliko ekstremne da je koordinaciju bolje smatrati kvadratno-planarnom [31].

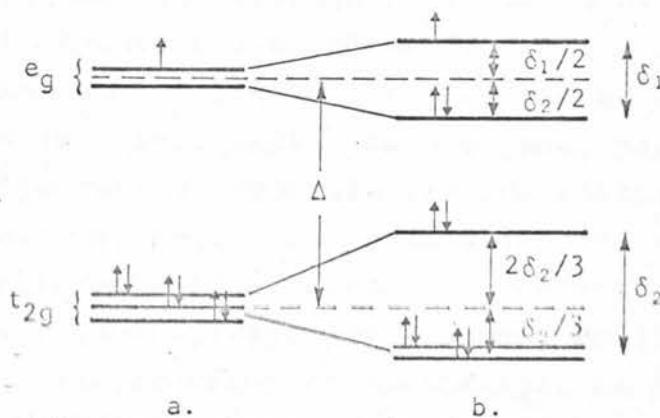
Uzrok ovoj pojavi se nalazi u efektu koji su još 1937. godine formulisali H. Jahn i E. Teller [68]. Oni su postavili teoremu prema kojoj je svaki nelinearan molekulski sistem u degenerisanom stanju nestabilan, pa se podvrgava nekoj vrsti distorziji koja smanjuje njegovu simetriju i razara degenerisano stanje.

Mada je priroda ovog procesa daleko složenija nego što su to sagledavali njegovi prvi teoretičari, njegova egzistencija ni danas nije sporna, ali su detektovane njegove razne forme ispoljavanja.

Dinamički razlog za postojanje ovoga efekta, nameće već jednostavno rezonovanje sa pozicija teorije kristalnog polja. Kao što je bilo pokazano (str. 14.) jon Cu(II) ako se nalazi u centru oktaedra, ukida delimično degeneraciju svoje 3d orbitale obrazovanjem dvostruko degenerisanog  $E_g$  i trostruko degenerisanog

$t_{2g}$  stanja. S obzirom da ima devet d-elektrona, može se smatrati da u jednoj  $e_g$  orbitali postoji šupljina. Neka je recimo baš  $z^2$  ta orbitala, odnosno da je ona samo jednostruko zauzeta. S obzirom da u tom slučaju  $x^2 - y^2$  je dvostruko zauzeta, četiri negativna nanelektrisanja negativnih krajeva dipola u xy ravni će biti zaštićenija od elektrostatičkog privlačenja pozitivnog centralnog jona, nego dva nanelektrisanja na z-osi. Zato se može očekivati da će dva odgovarajuća liganda biti više privučena. Polazeći od pretpostavke da je šupljina u  $(x^2 - y^2)$  orbitali, umesto spljoštenog možemo očekivati izdužen oktaedar. Takođe je moguće da neki nesparen elektron bude na nekoj orbitali koja je linearna kombinacija od  $(x^2 - y^2)$  i  $z^2$ , pa bi i distorzija bila složena iz gornje dve elementarne.

Slučaj oktaedarske distorzije u smislu njegovog izduženja prikazan je na slici 5.19.



Sl. 5.19.

Treba ukazati da se cepanje vrši po pravilu "centra gravitacije" kao i da se realan odnos izmedju cepanja može okarakterisati relacijom

$$\Delta \gg \delta_1 \gg \delta_2$$

Kod  $t_{2g}$  orbitala nema nikakve energije stabilizacije u ovakovom stanju (b), jer je stabilizacija četiri elektrona sa po  $\delta_2/3$ , u potpunosti kompenzovana destabilizacijom dva elektrona sa po  $2\delta_2/3$ . Medjutim, kod  $e_g$  elektrona postoji pozitivna razlika od  $\delta_1/2$ , što i jeste razlog za distorziju.

Ovako uprošćeno razmatranje omogućuje i ispravan zaključak da pored konfiguracije  $t_{2g}^6 e_g^1$  i konfiguracije  $t_{2g}^6 e_g^3$  je podložna Jahn-Teller-ovom efektu, ali ne i konfiguracije  $t_{2g}^6$ ,  $t_{2g}^6 e_g^2$  i  $t_{2g}^6 e_g^4$ . S druge strane, ovakvo razmatranje bi dovelo do predviđanja distorzije i u sistemima sa nesparenim elektronima u  $t_{2g}$  orbitali. Medjutim, ovo se mnogo redje dešava nego kod nesparenih elektrona u  $e_g$  orbitali, što donekle objašnjava mnogo manje vrednosti  $\delta_2$  u odnosu na  $\delta_1$ , odnosno manje stabilizacione energije elektrona  $t_{2g}$  orbitala.

Sa stanovišta teorije molekulskih orbitala, glatko se može objasniti kvantitativan odnos  $\delta_2$  i  $\delta_1$ . Naime,  $e_g$  orbitale ostvaruju vezu metal - ligand  $\sigma$  karaktera, a  $t_{2g}$  orbitale  $\pi$  karaktera. Kako je  $\sigma$  interakcija daleko jača, jasno je da i svaka promena naseljenosti  $e_g$  orbitala zahteva znatno veći iznos stabilizacione energije, nego promena naseljenosti kod  $t_{2g}$  orbitala.

Kvantnomehanički tretman ovog efekta daje rezultate koji kompleksnije osvetljavaju ceo problem. Podjimo od jednačine Schrödingera u adijabatskoj aproksimaciji, za neku simetrijsku konfiguraciju jezgara, okarakterisane odgovarajućim normalnim koordinatama  $Q_\alpha^0$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, N$ ) |10|.

$$|\hat{H}_Y + V(q, Q)| \phi(q, Q) = \epsilon(Q) \phi(q, Q)$$

Koordinata jezgra figuriše kao parametar, te za svako fiksirano  $Q$ , dobija se skup rešenja sopstvenih vrednosti  $\epsilon_k(Q)$  i sopstvenih funkcija  $\phi_k(q, Q)$ .

Ako postoji elektronska degeneracija, predpostavimo da se dobijaju dva rešenja u blizini tačaka  $Q_\alpha^0$ , sa dva, naravno, je-

dnaka adijabatska potencijala  $\epsilon_1(Q_\alpha^0) = \epsilon_2(Q_\alpha^0)$  kojima odgovara-ju dve elektronske funkcije  $\psi_1$  i  $\psi_2$ .

Razložimo u red energiju uzajamnog delovanja elektro-na i jezgra  $V(q, Q_\alpha)$  u blizini tačke  $Q_\alpha^0$ .

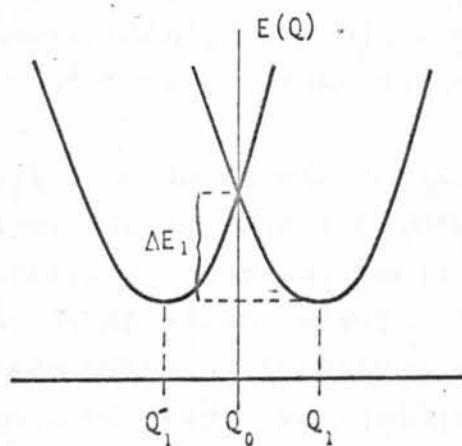
$$\begin{aligned} V(q, Q_\alpha) &= V(q, Q_\alpha^0) + \sum_{\alpha} \left[ \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right]_0 (Q_\alpha - Q_\alpha^0) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial Q_\alpha^2} \right]_0 (Q_\alpha - Q_\alpha^0)^2 + \dots \end{aligned} \quad 5.4.2.$$

S obzirom na malu vrednost razlike  $Q_\alpha - Q_\alpha^0$ , mogu se zanemariti svi članovi dalji od linearnih.

Da bi adijabatski potencijal u tački  $Q_\alpha^0$  imao minimum, potrebno je da svi matrični elementi linearnih članova izgradje-nih od funkcija  $\psi_1$  i  $\psi_2$  budu jednaki nuli

$$\int \psi_1^* \left[ \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right]_0 \psi_2 d\tau \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N) \quad 5.4.3.$$

Razmatrajući posebno sve tačkaste grupe simetrije, mo-že se pokazati da u svakom od njih gde postoji degenerisana stanja, postoje i takva pomeranja  $Q$  da integral 5.4.3. bude raz-likit od nule. Slučaj dvostrukog degeneracije je prikazan na sl. 5.20.



sl. 5.20.

Znači,  $Q_0$  ne predstavlja minimum energije, nego  $Q_1$  i  $Q_2$ , jer su energetski povoljniji za  $\Delta E_1$ , što bi odgovaralo  $\delta_1/2$  u klasičnom razmatranju.

Pokazalo se [110] da se kod dvostruko degenerisanog E-terma javlja i dvostruka degeneracija normalnog oscilovanja, a kod trostruko degenerisanog T-terma, dvostruka ili trostruka degeneracija oscilovanja.

Dublja analiza pokazuje [11] da se sve ne može svesti na "nestabilnost jezgara", nego najstrože govoreći, bitna je samo otsutnost minima adijabatskog potencijala. Tako je pokazano da je moguć ovakav efekat i kod linearnih mnogoatomskih molekula [90], a što je Renner predviđao [120] još pre nego što su Jahn i Teller izveli teoremu za nelinearne slučajeve.

Treba napomenuti da se Jahn-Tellerov efekat odnosi i na slučajeve spinske degeneracije [69] (izuzev za dvostruku degeneraciju za sistem sa spinom  $s = \frac{1}{2}$ ).

Na kraju ovog razmatranja moglo bi se izdvojiti sledeće činjenice koje se odnose na Jahn-Tellerov efekat:

1. Sama Jahn-Tellerova teorema predviđa da se kod degenerisanih stanja mora javiti neka distorzija, ali ne daje никакve informacije u pogledu tipa i veličine deformacije.

2. Da bi se predviđala veličina distorzije, mora se sprovesti detaljan kvantno-mehanički proračun za energiju celog kompleksa, a takvi proračuni su izuzetno složeni.

3. Pored orbitalnog, postoji i spinski Jahn-Tellerov efekat, ali je on znatno manji, tako da nema značaja za optičke spektre.

4. Postoji pravilo da ako neiskriviljena konfiguracija ima centar simetrije, zadržava ga i deformisana.

5. Eksperimentalno utvrđivanje postojanja Jahn-Tellerovog efekta skopčano je sa nizom teškoća, što obavezuje na posebnu opreznost prilikom ovakvih istraživanja. Pre svega, deformacija može da potiče i od drugih spoljašnjih faktora, ali Jahn-Tellerov efekat može da bude veoma mali. Takodje je moguće da se deformacija ne odigra u statičkom, nego samo u dinamičkom smislu. U drugom slučaju ni rentgenostruktturna analiza neće ukazati da je došlo do deformacije.

#### 5.4.2. Spin-orbitalna interakcija

Efekat sprezanja spinskog i orbitalnog momenta ima značaja i kod tretiranja spektara 3d elemenata. Međutim, neke osobitosti ukazuju da je ipak ovaj efekat ovde sekundarnog značaja.

Najpre treba istaći da se ovakvo sprezanje najčešće tretira preko dva osnovna, reklo bi se i ekstremna tipa. Kod lakih elemenata (sa rednim brojem do 30) [39] realizuje se tzv. Russell-Saundersovo sprezanje, gde interaguju ukupni spinski i ukupni orbitalni momenti. Ovaj efekat izaziva cepanje reda  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Kod težih atoma efekat spin-orbitalne interakcije može dostići red veličine osnovnih elektronskih prelaza i tretira se kao jji sprezanje pojedinačno spregnutih orbitalnih i spinskih momenata elektrona.

Očito je da 3d elementi spadaju u prvu grupu atoma (pa i Cu(II), mada je on blizu procenjene granice), te se može zaključiti da se ovde efekat kristalnog polja i spin-orbitalne interakcije razlikuju za red veličine. Ova razlika omogućava da se u kvantno-mehaničkom tretmanu spin-orbitalna interakcija tretira kao perturbacija na termove kristalnog polja [10,94] sa operatorom

$$\hat{H}_{SO} = \lambda (\hat{\vec{L}}, \hat{\vec{S}})$$

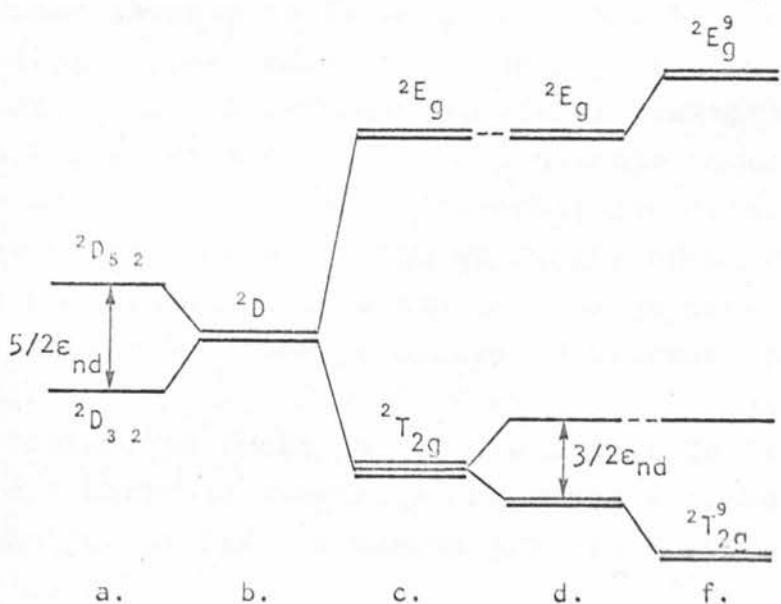
$\lambda$  - se naziva konstantom spin-orbitalnog dejstva i karakteriše dati jon, odnosno atom.

Nekada se veličina spin-orbitalnog dejstva izražava i preko jednoelektronskog parametra  $\xi_{3d}$ , koji odgovara sili medju-sobnog dejstva spinskog i orbitalnog momenta jednoga elektrona date konfiguracije [94]. Ovaj parametar je uvek pozitivan i vezuje sa  $\lambda$  relacijom

$$\lambda = \pm \frac{\xi}{2s}$$

$\lambda$  je negativno za popunjene d-orbitale manje od polovine (do 4 elektrona), za 5 elektrona je nula, a preko polovine (gde spada i Cu(II) kao  $d^9$  sistem), pozitivno.

Na sl. 5.21. je ilustrovan dijagram uticaja spin-orbitalne interakcije kao perturbacije na oktaedarsko kristalno polje kod jona sa termom  $^2D$  (što odgovara Cu(II)) [40].



Sl. 5.21.: Dijagram uticaja spin-orbitalne interakcije kao perturbacije na oktaedarsko kristalno polje kod jona sa termom  $^2D$   
 a - slobodan jon sa spin-orbitanom interakcijom, b - slobodan jon, c - jako oktaedarsko polje, d - jako oktaedarsko polje plus slaba spin-orbitalna interakcija, f - jako oktaedarsko polje plus srednja spin-orbitalna interakcija

Pored cepanja nivoa u slučaju polja visoke simetrije (što najčešće na sobnim temperaturom dovodi do širenja apsorbione trake, a pri niskim temperaturama i do pojave fine strukture titra), spin-orbitalna interakcija izaziva i druge efekte od kojih su najvažniji [94]:

- slabljenje značaja pravila izbora u odnosu na multiplitetnost po spinu,
- izmena magnetnog susceptibiliteta u odnosu na nespinsku vrednost

- izmena vrednosti g-faktora

Uticaj spin-orbitalne interakcije na elektronske spektre kod jona Cu(II) je eksplicitno uzet u teorijskim istraživanjima [88, 87]. Eksperiment sa  $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [112] na temperaturi  $88^\circ\text{K}$  je naizgled gotovo savršeno potvrdio predviđanja. Ipak, čini se da uticaj spin-orbitalne interakcije kod Cu(II) treba primiti sa dosta rezerve.

Naime, izvesno je da se u prvoj aproksimaciji razdvajaju samo T-termovi, E-termovi tek u drugoj, a D se uopšte ne razdvajaju. Jak uticaj Jahn-Teller-ovog efekta praktično onemogućuje okruženje visoke simetrije, pa je i pitanje mogućnosti obrazovanja T-termova i bez uticaja spin-orbitalne interakcije veoma problematično. U pomenutom slučaju sa  $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nedostajali su rezultati rentgenostrukturne analize, pa je presmelo tvrditi prisustvo  $\text{O}_h$  simetrije (mada je okruženje sigurno sa šest identičnih atoma).

Verovatno je realnije kod tretiranja Cu(II) posmatrati simultan uticaj sniženja simetrije okruženja i efekat spin-orbitalne interakcije, pa čak i u takvom prilazu tretirati ovaj drugi kao sekundaran.

## 6. ELEKTRONSKI SPEKTRI KRISTALNIH KOMPLEKSA PRELAZNIH METALA

Teorija kristalnog polja i teorija molekulskih orbitala daju predstavu o ponašanju energijskih nivoa metalnog jona u ligandnom okruženju, odnosno opisuju rezultujuće stanje energijskih nivoa u kristalnom kompleksu. Ovo omogućuje interpretaciju odgovarajućih elektronskih spektara, koji se s obzirom na osnovno područje koje pokrivaju često nazivaju i optičkim spektrima čvrstog stanja.

Elektronski spektri kristalnih kompleksa sa 3d elementima posledica su ostvarivanja prelaza različitih tipova [4].

1. Prelazi izmedju nivoa koji su nastali razdvajanjem degenerisanih 3d-orbitala metalnog jona u kristalnom polju. Oni su poznati kao prelazi d-d tipa.

2. Prelazi sa prenosom nanelektrisanja sa nivoa ligandnog na nivoe metalnog karaktera i obrnuto.

3. Prelazi izmedju d i p, odnosno d i s nivoa metalnog jona.

4. Prelazi vezani za ekscitacije unutar samog liganda.

Treba napomenuti da je ovakva podela dosta uslovna, ali da odražava i kvalitativne razlike koje se javljaju kod odgovarajućih spektara.

### 6.1. Elektronski prelazi i izborna pravila

Optički prelaz izmedju osnovnog stanja (energije  $E_1$  i talasne funkcije  $\psi_1$ ) i pobudjenog stanja (energije  $E_2$  i talasne funkcije  $\psi_2$ ) karakteriše se sa [39, 94] :

1. Frekvencijom prelaza ( $\nu$ ), odredjenom razlikom energije osnovnog i pobudjenog stanja

$$\hbar\nu = E_2 - E_1$$

6.1.1.

2. Intenzitetom prelaza ( $I$ ), koji je potvrđen talasnim funkcijama osnovnog i pobudjenog stanja i odgovarajućim dipolnim momentom prelaza ( $M$ ) prema izrazu

$$I = \int \psi_1 M \psi_2^* d\tau$$

6.1.2.

Apsorpcione trake u optičkim spektrima kristala se mogu veoma razlikovati po intenzitetu.

U nultoj aproksimaciji teorije zračenja reč je o električnom dipolnom zračenju sistema [41]. Ona zadovoljava ukoliko je talasna dužina zračenja ( $\lambda$ ) mnogo veća od amplitude oscilovanja sistema, odnosno njegovih dimenzija.

Za atome i molekule ovo je uglavnom ostvareno, pa kod njih primarnu ulogu igra električno dipolno zračenje [12].

Ukoliko se uzme u obzir da dimenzije sistema ipak nisu beskonačno male u odnosu na talasnu dužinu, treba uzeti u obzir i magnetno zračenje, kao i električna zračenja višeg reda (kvadrupolno, oktapolno).

U oblasti optičkih spektara odnos verovatnoće magnetnog i električnog dipolnog prelaza je reda veličine  $10^{-6}$ , a električnog kvadrupolnog i električnog dipolnog čak reda veličine  $10^{-7}$  [41]. Odavde bi proizilazilo da realan praktičan značaj imaju samo električni dipolni prelazi. Međutim, kako će kasnije biti objašnjeno, u određenim uslovima oni mogu biti zabranjeni, te se tada mora voditi računa i o ostalim tipovima zračenja.

Zabranjenost nekog prelaza, odgovara vrednosti jednakoj nuli za integral dat izrazom 6.1.2. [10, 94].

Da bi se to utvrdilo potrebno je talasne funkcije osnovnog i pobudjenog stanja transformisati prema tipovima simetrije odgovarajuće tačkaste grupe. Dipolni moment prelaza razlaže se

na komponente po koordinatnim osama koje se zatim prevode u tipove simetrije na isti način kao orbitale  $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$  kod teorije kristalnog polja.

Da bi prelaz bio dozvoljen potrebno je da proizvod tipova simetrije dobijenih transformacijom talasnih funkcija i dipolnog momenta daje tip simetrije  $A_1$ , odnosno

$$\psi_1 \times M \times \psi_2 = A_1$$

6.1.3.

Ovo je uslovljeno time što je  $A_1$  jedini tip koji se u odnosu na sve operacije simetrije nikada ne javlja kao antisimetričan.

Ako je proizvod 6.1.3. različit od  $A_1$ , uvek će se naći u integralu 6.1.2. po celom prostoru operacija simetrije koja će svaku veličinu generisati još jednom, ali sa suprotnim znakom. Tako će intenzitet biti jednak nuli, odnosno drugačije rečeno, prelaz zabranjen.

Pošto prilikom ostvarivanja prelaza dipolni momenat menja znak, a  $A_1$  je parna veličina,  $\psi_1$  i  $\psi_2$  se moraju razlikovati po parnosti. Ovo pravilo izbora je poznato kao *Loporteovo pravilo izbora* [45], a odnosi se i na magnetno i na kvadrupolno zračenje. Međutim, kod njih je pravilo izbora posledica održavanja znaka magnetnog, odnosno kvadrupolnog momenta, te dozvoljava prelaze izmedju orbitala iste parnosti.

Tako bi se pravila izbora po parnosti mogla napisati u vidu

dipolno zračenje  $g \xrightarrow{?} u$

magnetno zračenje . }  $g \xrightarrow{?} g$        $u \xrightarrow{?} u$   
 kvadrupolno zračenje }

Mada je ovo izborni pravilo, kao što se vidi, alternativno, s obzirom na dominantan intenzitet dipolnog zračenja, praktično se ostvaruju samo prelazi izmedju orbitala različite parnosti.

Podsetimo se da je kod d i s orbitala pozitivno naelektrisanje rasporedjeno centrosimetrično, što nije slučaj sa orbitalama f i p (slika 5.2.) tako da su prve dve parne, a druge dve neparne. Takvo izborni pravilo po parnosti zabranjuje prelaze tipa d-d, p-p, s-s, d-s i f-p, a dozvoljava prelaze tipa s-p, p-d i d-f. Kod atomskih spektara ovo pravilo je striktno ispunjeno i izostaju prelazi izmedju orbitala koje u odnosu na orbitalni kvantni broj ne ispunjavaju uslov da je  $\Delta\ell = \pm 1$ . Međutim, u kristalima, kako će to nešto kasnije biti detaljnije razmatrano, postoji niz faktora koji utiču na slabljenje izbornog pravila po parnosti, što direktno utiče na povećanje verovatnoće za ostvarivanje ovakvih prelaza.

Što se tiče spina atoma, njegovo kristalno polje ne narušava, te su *izborna pravila po spinu* opšta i važe za atome u kristalnom polju, isto kao i za slobodne atome [109].

Ovo pravilo takodje sledi i iz izraza 6.1.3. Uz aproksimiranje spin-orbitalne interakcije talasne funkcije je moguće predstaviti kao proizvode funkcija prostornih koordinata i spinskih promenljivih. Dipolni moment prelaza ne zavisi od spina, te se spinske funkcije mogu izdvojiti u poseban faktor - integral tipa 6.1.2. Zbog ortogonalnosti spinskih funkcija integral će biti različit od nule samo u slučajevima kada su spinske funkcije osnovnog i pobudjenog stanja jednake. To znači da se prelaz može ostvariti samo izmedju stanja iste multipletnosti (s), te se izborni pravilo po spinu može zapisati u obliku

$$\Delta s = 0$$

Napomenimo da kod Cu(II) značaj ima samo pravilo izbora po parnosti, jer kako je navđeno u poglavljiju 5.1.7., kod ovog jona nisu moguće pojave visokospinskih i niskospinskih stanja. Praktično, s obzirom da je sistem d<sup>9</sup> uvek iste multipletnosti, spinsko pravilo izbora je uvek ispunjeno.

Pravilo izbora po parnosti za Cu(II) važi u formi u kojoj je ovde ono i izloženo, dok kod više elektronskih atoma treba voditi računa da je parnost stanja definisana parnošću

zbira orbitalnih kvantnih brojeva elektrona [4].

Napomenimo još da postoji mala verovatnoća za prelaze pri kojima bi se pobudjivalo više od jednog elektrona. Zato neki autori, pored pravila izbora po parnosti i spinu, formulišu i treće pravilo izbora koje zabranjuje prelaze sa pobudjivanjem više elektrona [39].

### 6.2. Apsorpcione trake spektara 3d elemenata u kristalnom polju

Kako se može sagledati iz dosada izloženog, nivoi paramagnetcnog jona ugradjenog u kristal, pružaju kao posledicu cepanje degenerisanih stanja, a u skladu sa izbornim pravilima više mogućnosti za elektronske prelaze u poredjenju sa slobodnim atomima. Odgovarajući spektri imaju izvesne specifične karakteristike koje se pre svega ogledaju u intenzitetu i širini apsorpcionih traka.

#### 6.2.1. Intenzitet apsorpcionih traka

Intenzitet spektralne trake se karakteriše preko tzv. sile oscilatora ( $f$ ) koja se može izraziti kao

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \psi_1 M \psi_2 d\tau \quad 6.2.1.$$

gde su  $m$  i  $e$  masa, odnosno nanelektrisanje elektrona, a  $c$  brzina svetlosti. Pod integralom figurišu talasne funkcije osnovnog i pobudjenog stanja, kao i momenat prelaza.

Sam naziv "sila oscilatora" potiče od klasičnog modela u kome su se prelazi tretirali preko oscilatornih sistema [41].

Sili oscilatora je moguće izraziti i u nešto drugačijem vidu, tako da se ona može odrediti na osnovu eksperimentalno dostupnih veličina iz merenja apsorpcionih spektara

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \epsilon dv \quad 6.2.2.$$

gde je  $\epsilon$  - molarni apsorpcioni koeficijent, a integrisanje se vrši po vrednostima frekvencije ( $v$ ).

Aproksimativno se za jedinstven simetričan pik, sile oscilatora  $f$  može izračunavati prema obrascu

$$f = 4.6 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\max} \cdot \Delta v_{1/2}$$

6.2.3.

gde je  $\epsilon_{\max}$  - maksimalna vrednost molarnog apsorpcionog koeficijenta, a  $\Delta v_{1/2}$  poluširina trake izražena u vrednostima jedinice frekvencije.

Medjutim, određivanje veličine  $f$  na osnovu eksperimentalnih podataka, a prema obrascima 6.2.2. i 6.2.3., moguće je relativno tačno izvršiti samo kod apsorpcionih spektara rastvora i to u slučajevima malih koncentracija. Kod apsorpcionih spektara rastvora većih koncentracija i kod transparentnih spektara, relacije predstavljaju grubu aproksimaciju, dok su za refleksione spektre praktično neprimenljive.

U tabeli III su pregledno date veličine sile oscilatora i koeficijenti ekstinkcije za različite tipove elektronskih prelaza i u slučajevima egzistencije različitih pravila izbora.

TABELA III

*Red veličine sile oscilatora i koeficijenta ekstinkcije u maksimumu trake, za različite tipove elektronskih prelaza*

	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 kvadrupolni	dozvoljeni po spinu zabranjeni po spinu	$10^{-7}$ $10^{-10}$
5	Magnetni dipolni	dozvoljeni po spinu zabranjeni po spinu	$10^{-6}$ $10^{-9}$
			1 $10^{-3}$

Zapaža se da su uvedljivo najintenzivniji elektronski prelazi dozvoljeni i po parnosti i po spinu. Ovim prelazima u spektrima koordinacionih jedinjenja odgovaraju pre svega spektri sa prenosom naelektrisanja.

Ako postoji zabrana po parnosti (što je kod d-d prelaza evidentno), intenzitet se smanjuje i za nekoliko reda veličine, što je značajna činjenica u identifikaciji vrste elektronskih prelaza.

Napomenimo još da ponašanje monokristalnih formi njih simetrija u odnosu na polarizovanu svetlost ima jednu specifičnost koja do sada nije spominjana. S obzirom na evidentnu anizotropiju ovakvih sistema, pri promeni međusobne orijentacije kristalografskih osa i ravni polarizacije svetlosti menja se i apsorpcioni spektar uzorka [4, 39]. Ovakva ispitivanja imaju nov kvalitet jer omogućuju izvodjenje zaključaka i o tipu simetrije elektronskih prelaza. Istaknimo da se proučavanje ovog dihroizma ne može vršiti difuznom refleksionom spektroskopijom, jer ona zahteva korišćenje polikristalnih uzoraka.

#### 6.2.2. Širina apsorpcionih traka - uticaj temperature

Proučavanjem uticaja temperature utvrđeno je da se ona javlja kao bitan faktor u definisanosti spektralne trake. Ovo se može očekivati jer temperatura utiče na razmak paramagnetcnog jona i liganda. Temperaturni uticaj se sa ovim ne iscrpljuje jer postoji još niz efekata preko kojih temperatura indirektno utiče na spektralne trake.

Čini se da je najdirektniji uticaj temperature na širinu trake, uslovjen stvaranjem neodredjenosti u razmaku termova, kao posledicom toplotnih oscilacija koje neprekidno menjaju geometriju koordinacionog okruženja. S obzirom da parametar  $D_q$  zavisi od petog stepena rastojanja izmedju centralnog jona i liganda ( $D_q \approx 1/r^5$  [94]), može se očekivati značajan efekat usled ovakvih oscilacija.

Nov kvalitet ovakvom efektu daju tzv. vibronski prelazi vezani za centralni jon. Naime, centralni jon takodje uče-

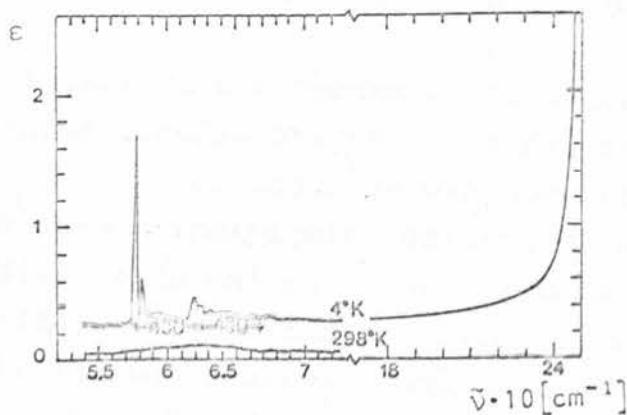
stvuje, u topotnom kretanju rešetke, te prelaz elektrona sa jednog na drugi term može biti praćen prelazom jona iz jednog u drugo oscilatorno stanje. Tako se mogu javiti složeni prelazi pri kojima se energija čisto elektronskog prelaza umanjuje ili uvećava za vrednost razmenjenih fonona. Kako je moguće postojanje niza oscilatornih stanja kod jona sa bliskim energijama, moguć je i niz bliskih vibronskih prelaza, koji se detektuju kao trake odredjene širine.

Sekundarni efekti koji utiču na razdvajanje nivoa (poglavlje 5.3.) takođe se javljaju kao faktori od značaja za širinu spektralnih traka. Naime, kako je već ukazano, *sniženje simetrije okruženja, spin-orbitalna interakcija i Jahn-Tellerov efekat* javljaju se kao perturbacije na dejstvo liganda posmatranih u idealnom simetrijskom rasporedu prema nekoj tačkastoj grupi. Sve ove perturbacije imaju zajedničku karakteristiku da razdvajaju još uvek prisutna degenerisana stanja na posebne ali relativno bliske nivoe. Na višim temperaturama zbir neodređenosti bliskih linija je veći od medjusobnog energetskog propresa, tako da se u spektru javlja samo jedna traka uvećane širine.

Evidentan je efekat sužavanja spektralnih traka sa snižavanjem temperature, ali kod 3d elemenata efekat je značajan tek na veoma niskim temperaturama koje su nekada bliske temperaturama tečnog helijuma (kao što je to slučaj kod smeše CuO i SnO) što je prikazano na sl. 6.1. | 138 | i gde se na sobnoj temperaturi pikovi praktično nisu ni nazirali.

Iz poslednjih razmatranja sledi zahtev da detekcija cepanja usled sekundarnih efekata ima šanse samo na niskim temperaturama.

Temperatura ima uticaj i na promenu položaja spektralnih traka. Naime, temperature svojim pomenutim uticajem na rastojanja izmedju centralnog jona i liganda menja vrednosti parametra  $D_q$ , te tako direktno utiče na talasni broj maksimuma spektralne trake. Da li će se energija termova uvećavati ili smanjivati zavisi od konkretne zavisnosti energije terma od parametra  $D_q$  | 103 |, ali te promene su po pravilu male i praktično nemaju veći značaj.



Sl. 6.1.

*Apsorpcioni spektar smeše CuO i SnO [138]*

### 6.3. Spektri prenosa naelektrisanja

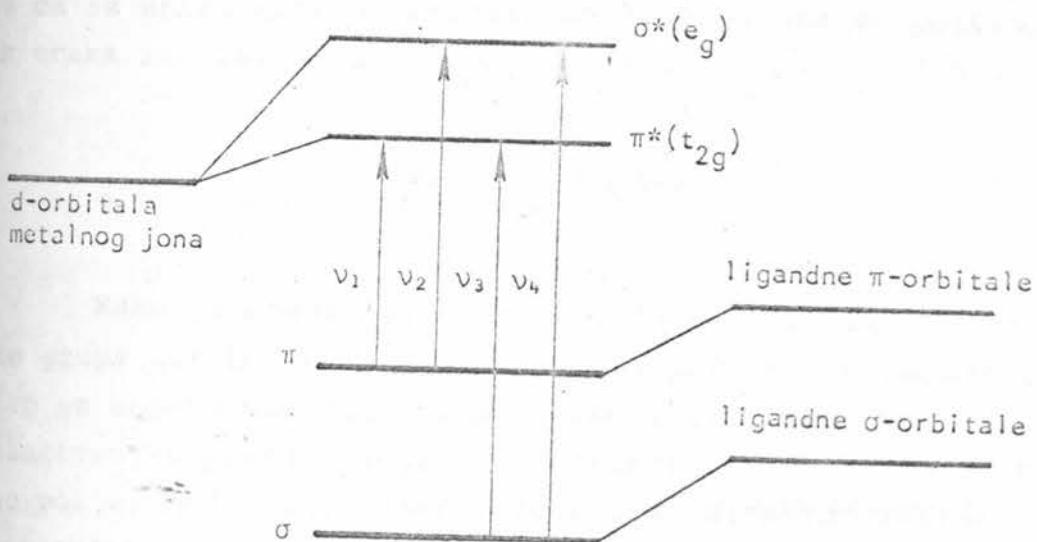
U užem smislu, ovi spektri su vezani za prelaze sa ligandnih orbitala na orbitale centralnog jona ili obratno. U slici koju daje teorija molekulskih orbitala ne može se govoriti o orbitalama koje striktno odgovaraju centralnom jonu, ali se upotrebljavaju termini za orbitale "pretežno metalnog" ili "pretežno ligandnog" karaktera, čime se želi ukazati na njihovo poreklo. Pod spektrom prenosa naelektrisanja podrazumevali bi se efekti vezani za prelaze sa pretežno metalnih na pretežno ligandne orbitale.

S obzirom da kod kompleksa 3d elemenata, ligandi po pravilu donose elektrone koji popunjavaju niže orbitale (dativna veza - poglavlje 5.2.3..), slika postaje jasnija jer se prenos naelektrisanja odvija izmedju vezujućih i nevezujućih ili razvezujućih orbitala.

S obzirom da se ovi prelazi odigravaju izmedju orbita-

la koje po poreklu imaju različite orbitalne brojeve, oni su dozvoljeni i po parnosti, tako da je po pravilu intenzitet ovih spektara relativno veoma velik u odnosu na druge tipove (tabela III ).

Treba istaći da u najvećem broju slučajeva ne postoji egzaktna saglasnost izmedju eksperimentalnih rezultata i onoga što se teorijski može predvideti za ove spektre. Moglo bi se reći da teorija samo principijelno objašnjava nastanak i poreklo ovih spektara, te se najčešće koristi samo uprošćene šeme molekulskih orbitala, koje uzimaju u obzir samo najbliže orbitale pretežno ligandnog karaktera, uopšteno okarakterisane  $\sigma$  i  $\pi$  tipa. Za slučaj oktaedarske koordinacije (sl. 6.2.) tako bi se mogla očekivati četiri načina prenosa nanelektrisanja kojima bi odgovarale četiri frekvencije ( $v_1, v_2, v_3, v_4$ ) [31].



Sl. 6.2.: Šema molekulskih orbitala u slučaju oktaedarske koordinacije

Ovi energetski prelazi odgovaraju, po pravilu, većim vrednostima energije u odnosu na prelaze d-d tipa i obično padaju u ultraljubičastu spektralnu oblast, ili u oblast koja se graniči sa vidljivom. Međutim, prelaz tipa  $v_1$  pada u vidljivo

područje [71,72]. Isto tako, prelaz tipa  $v_2$  je veoma slabog intenziteta, što zajedno pokazuje da identifikacija linija koje pripadaju ovom spektru nije uvek jednostavna. Pomenimo da se zbog veličine energetske razlike prelaz tipa  $v_4$  najčešće i ne ostvaruje.

Otežavajući faktor u identifikaciji ovih spektara može biti i pojava linija nastalih kao posledica prelaska između d i p orbitala metalnog jona. Ovo su takođe dozvoljeni prelazi po parnosti i mogu biti veoma slični linijskim spektrima prenosa nanelektrisanja.

U širem smislu pod spektrima prelaza nanelektrisanja podrazumevaju se i apsorpcione trake koje se mogu pripisati tzv. intraligandnim prelazima [4]. Ovo je vezano za složene ligande koji se sastoje od poliatomskih grupa gde se mogu aktivirati prelazi izmedju molekulskih orbitala čisto ligandnog karaktera. Njihova efikasna identifikacija zasniva se na pristupu da se snimi spektar nezavisnog liganda jer se položaji ovih traka zadržavaju i u kompleksima sa paramagnetenim jonima.

#### 6.4. Spektri d-d tipa

Kako je pokazano, u zavisnosti od tipa simetrije tačkaste grupe okruženja centralnog jona, petostruko degenerisani d-nivo se cepta stvarajući tako, barem u principu, mogućnosti za elektronske prelaze koji bi indirektno karakterisali kristalno polje. Međutim, ovakvi prelazi su direktno zabranjeni Loportovim pravilom izbora po parnosti i ne bi se smeli odigravati.

Eksperimenti pokazuju da se spektri d-d tipa javljaju, iako znatno slabijeg intenziteta od onih koji su posledica prelaza u skladu sa izbornim pravilom po parnosti. Kod slobodnih atoma strogo se javljaju samo one spektralne trake čija je pojava u saglasnosti sa izbornim pravilom po parnosti, odakle se može izvesti zaključak da u realnom kristalu dolazi do slabljenja Loportovog pravila [10,39,94,109]. Za ovo slabljenje postoji

dva osnovna razloga

a) Odsustvo centara simetrije koordinacionog okruženja

Odsustvo centara simetrije direktno slabi izborne pravilo po parnosti, jer je sam pojam parnosti vezan za njegovo postojanje. Ovako centrosimetričnost, odnosno necentrosimetričnost gubi smisao, pa i rezultati koji su iz ovakvih pretpostavki proizašli ne mogu više striktno važiti. Ovo najbolje ilustruje povećanje intenziteta spektara tetraedarske koordinacije u odnosu na koordinaciju pravilnog oktaedra.

b) "Mešanje" d i p orbitala

Ovo "mešanje" orbitala se može posmatrati sa više aspekata [39].

Prvi pristup se zasniva na analizi efekta snižavanja simetrije osnovne tačkaste grupe. Pri tome su d i p orbitale medjusobno hibridizovane, te su prelazi izmedju d orbitala sa različitim stepenom p karaktera. Tako se narušava parnost d-nivoa i intenzitet raste s obzirom da su d-p prelazi dozvoljeni. Naravno, on je proporcionalan stepenu "mešanja" i odgovarajuće vrednosti koeficijenta  $\epsilon$  su izmedju 20 i 50 [39].

Kod punih simetričnih konfiguracija, takodje se javljaju trake koje odgovaraju d-d prelazima, a sa tipičnim vrednostima koeficijenta  $\epsilon \approx 5 - 25$ . Ovaj mehanizam se objašnjava činjenicom da i u ovakvim konfiguracijama, barem neki molekuli, kao posledicu nesimetričnih oscilacija u nekom određenom trenutku utiču na delimično sniženje simetrije. To sada omogućuje opisanu interakciju izmedju d i p orbitala i ovakvi prelazi su znači, delimično dozvoljeni u tzv. elektronsko-oscilatornom vidu [88].

Dasadašnja razmatranja su podrazumevala "mešanje" sopstvenih orbitala centralnog jona. Kovalentni efekti izmedju d-orbitale centralnog jona i p-orbitale liganda deluju na isti način. To se ogleda i u činjenici da ukoliko je kovalentnost više izražena, veći je i intenzitet d-d prelaza [94].

Pomenimo da spin-orbitalna interakcija slabi izborni pravilo po spinu, na čemu se nećemo zadržavati jer kako je rečeno, ovo pravilo nema značaja kod jona tipa  $d^9$  kakav je jon Cu(II).

Ostvareni prelazi  $d-d$  tipa daju apsorpcione trake koje leže u bliskom infracrvenom, vidljivom i redje u ultravijetnom delu spektra. Tako oni najčešće određuju boju kompleksa.

Za osnovna tumačenja ove teorije najčešće je dovoljna teorija kristalnog polja. Za sisteme  $d^1$  i  $d^9$  dovoljan je pristup izložen u poglavljiju 5.4., dok je za ostale sisteme tipa  $d^n$  potreban nešto složeniji pristup, uz upotrebu dijagrama tipa Tanabe-Sugano.

7. PROUČAVANJE OPTIČKIH SPEKTARA  
 ČVRSTIH TELA METODOM DIFUZNE  
 REFLEKSIONE SPEKTROSKOPIJE

Transmisiono proučavanje optičkih spektara kristalnih supstanci praktično nema veći značaj. To se posebno odnosi na komplekse sa paramagnetskim jonima, kod kojih kao što je rečeno, po pravilu postoji intenzivna apsorpcija u vidljivom delu spektra. Ako bi i postojala zadovoljavajuća transparencija, ona je vezana za monokristalne forme [103]. Kristalizacija monokristalnih formi dovoljnih dimenzija je opet posebno složen i često nerešiv problem.

Zato se kao alternativa javlja proučavanje spektara rastvora kristalne supstance u pogodnom neutralnom rastvaraču. Ovaj pristup je po definiciji indirektan i kao takav krije u sebi niz kritičnih momenata, koji mogu da dovedu do pogrešnih rezultata. Istaknimo posebno da je kod koordinacionih jedinjenja koja imaju vrlo osetljive kohezione veze, pojam *neutralnog rastvarača* gotovo samo teorijski. Svako tretiranje uzorka daje velike mogućnosti za izazivanje raznih promena u ispitivanom kompleksu.

Analiza refleksionih spektara nije opterećena ni sa jednim od pomenutih problema. Na ovaj način se mogu ispitivati kristalne supstance u datom stanju bez potrebe za bilo kakvim aktivnim tretiranjem u postupku pripreme uzorka. Varijanta difuzne refleksije ima posebne prednosti jer ne zahteva nikakve teško ostvarljive preuslove u pogledu stepena monokristaličnosti i oblika ispitivanih površina.

### 7.1. Osnovi teorije difuzne refleksije

U interakciji elektromagnetskog zračenja sa nekom supstancom, pored transmisionog i apsorbovanog dela upadnog intenziteta, javlja se i reflektovani deo ( $I_R$ ), koji u svom odnosu sa upadnim intenzitetom ( $I_0$ ) definiše reflektancu (R)

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad 7.1.1.$$

Svaka realna refleksija je kombinacija dva ekstremna slučaja

1. ogledalska - regularna refleksija
2. difuzna refleksija

Prvi proces nastaje na glatkoj površini i reflektanca je data izrazom

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2\gamma^2}{(n+1)^2 + n^2\gamma^2} \quad 7.1.2.$$

gde su  $n$  i  $\gamma$  indeksi prelamanja i apsorpcije datog uzorka, a u funkcionalnoj su zavisnosti i od talasne dužine.

Karakteristično je da su regularna refleksija i apsorpcija direktno proporcionalne [94, 111].

Drugi proces, difuzna refleksija, odlikuje se izotropnom raspodelom reflektovanog zračenja i javlja se u čistoj formi pri uslovu da je veličina delića sredine reda veličine talasne dužine upadnog zračenja. Ovde izotropija raspodele rezultira iz višestrukog odbijanja i apsorpcije na gusto pakovanim česticama dovoljno debelog sloja.

Treba napomenuti da izotropna raspodela može nastati i kao posledica ogledalske refleksije u sredinama kod kojih je veličina delića mnogo veća od talasne dužine zračenja. Ova refleksija se naziva pseudodifuznom i nije pogodna za spektrosko-

pska istraživanja | 82 |.

Počeci primene difuzne refleksione spektroskopije datiraju još iz dvadesetih godina ovoga veka i vezani su za industrije boja, papira i tekstila | 140 |.

Može se odmah reći da strogo teorijsko rešenje problema difuzne refleksione spektroskopije ne postoji, ali su još 1931. godine Kubelka i Munk dali fenomenološku teoriju | 84 | koja do današnjih dana nije prevazidjena | 103 |, i koja predstavlja izvanrednu osnovu za čvrše povezivanje karakteristika sredine i difuzno-refleksionih spektara.

Pre svega treba istaći da se teorija Kubelka i Munka zasniva na sledećim pretpostavkama:

1. Lambertov zakon kosinusa se smatra važećim, što znači da se ogledalski rasejano zračenje zanemaruje.
2. Deliči ozračenog sloja su statistički ravnomerno rasporedjeni i mnogo su manjih dimenzija od ukupne dužine ispitivanog uzorka.
3. Sloj se difuzno ozračuje.

Na bazi ovih pretpostavki, a tretirajući pojavu difuzne refleksije kao višestruko rasejanje praćeno apsorpcijom | 82, 140 |, mogu se dobiti analitički izrazi koji povezuju reflektancu ( $R$ ) i transparenciju ( $T$ ) sa koeficijentom apsorpcije ( $K$ ) i koeficijentom rasejanja ( $S$ ) interagujuće sredine. Niz značajnih relacija dobijenih ovakvim postupkom dato je u tabeli , a kao praktično najvažnija javlja se relacija

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad 7.1.3.$$

gde je sa  $R_\infty$  označena reflektanca dovoljno debelog uzorka.

Veličina  $F(R_\infty)$  naziva se *remisionom ili Kubelka-Munkovom funkcijom*. Ona ima fundamentalan značaj jer direktno povezuje refleksione i apsorpcione osobine, odnosno omogućuje određivanje apsorpcionog koeficijenta ( $K$ ) na osnovu merenja difuzne refleksije ( $R$ ).

Na prvi pogled izgleda da koeficijent rasejanja ( $S$ ),

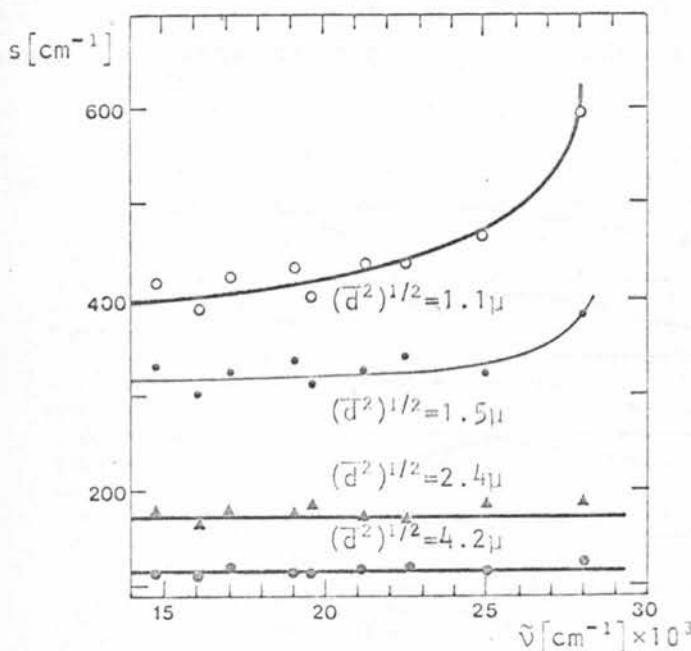
## TABELA IV

 NEKE RELACIJE KOD DIFUZNE SPEKTROSKOPIJE  
 PREMA TEORIJI KUBELK-MUNKA

$R = f(sd, R_g, R_\infty)$	$R = \frac{1 - R_g(a + b \operatorname{ctgh} bsd)}{a - R_g + b \operatorname{ctgh} bsd}$
$R_0 = f(sd, R_\infty)$	$R_0 = \frac{1}{a + b \operatorname{ctgh} bsd}$
$T = f(sd, R_\infty)$	$T = \frac{b}{a \sinh bsd + b \cosh bsd}$
$sd = f(R, R_g, R_\infty)$	$sd = \frac{1}{b} \left( \operatorname{ctgh}^{-1} \left( \frac{a - R}{b} \right) - \operatorname{ctgh}^{-1} \left( \frac{a - R_g}{b} \right) \right)$
$sd = f(R_0, R_\infty)$	$sd = \frac{1}{b} \operatorname{ctgh} \left( \frac{1 - aR_0}{bR_0} \right)$
$sd = f(T, R_\infty)$	$sd = \frac{1}{b} \left( \sinh^{-1} \frac{b}{T} - \sinh^{-1} b \right)$
$R_g = f(T, R_\infty)$	$R_g = a - (T^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}$
$T = f(R_0, R_\infty)$	$T = ((a - R_0)^2 - b^2)^{\frac{1}{2}}$
$R_\infty = f(R_0, T)$	$a = \frac{1 + R_0^2 - T^2}{2R_0}$
$R = f(R_0, R_g, R_\infty)$	$R = \frac{R_0 - R_g(2aR_0 - 1)}{1 - R_0R_g}$
$R_0 = f(R, R_g, R_\infty)$	$R_0 = \frac{R - R_g}{1 - R_g(2a - R)}$
$R_\infty = f(R, R_0, R_g)$	$a = \frac{1}{2} \left[ R + \frac{R_0 - R + R_g}{R_0R_g} \right]$
$R = f(R_0, T, R_g)$	$R = R_0 + \frac{T^2 R_g}{1 - R_0 R_g}$
$T = f(R, R_0, R_g)$	$T = [(R - R_0)(1/R_g - R_0)]^{\frac{1}{2}}$
$R = f(R_1, R_0, R_g)$	$R = \frac{R_0(1 - R_g) + R_1 R_g(1 - R_0)}{1 - R_0 R_g}$
$R_1 = f(R, R_0, R_g)$	$R_1 = \frac{R - R_0 + R_0 R_g(1 - R)}{R_g(1 - R_0)}$

 $R$  - reflektanca sa uzorka $R_g$  - reflektanca sa podloge $R_0$  - reflektanca sa idealno crne podloge $R_1$  - reflektanca sa idealno bele podloge $R_\infty$  - reflektanca sa uzorka dovoljne debljine da nema transparen-cije $T$  - transmitanca

može da stvara dosta teškoća, jer bi maksimumi Kubelka-Munkove funkcije mogli biti i posledica minimuma ove veličine, jednako kao i maksimuma koeficijenta apsorpcije. Međutim, pokazalo se pre svega na bazi mnogobrojnih eksperimenata [ 78 ] , da je koeficijent S neprekidna funkcija od  $\lambda$ , bliska konstanti ili bar monotona funkcija u dosta širokim intervalima. Tako veličina S stvara praktične teškoće u određivanju vrednosti veličine K, ali ne i u otkrivanju tačaka njenih ekstremiteta.



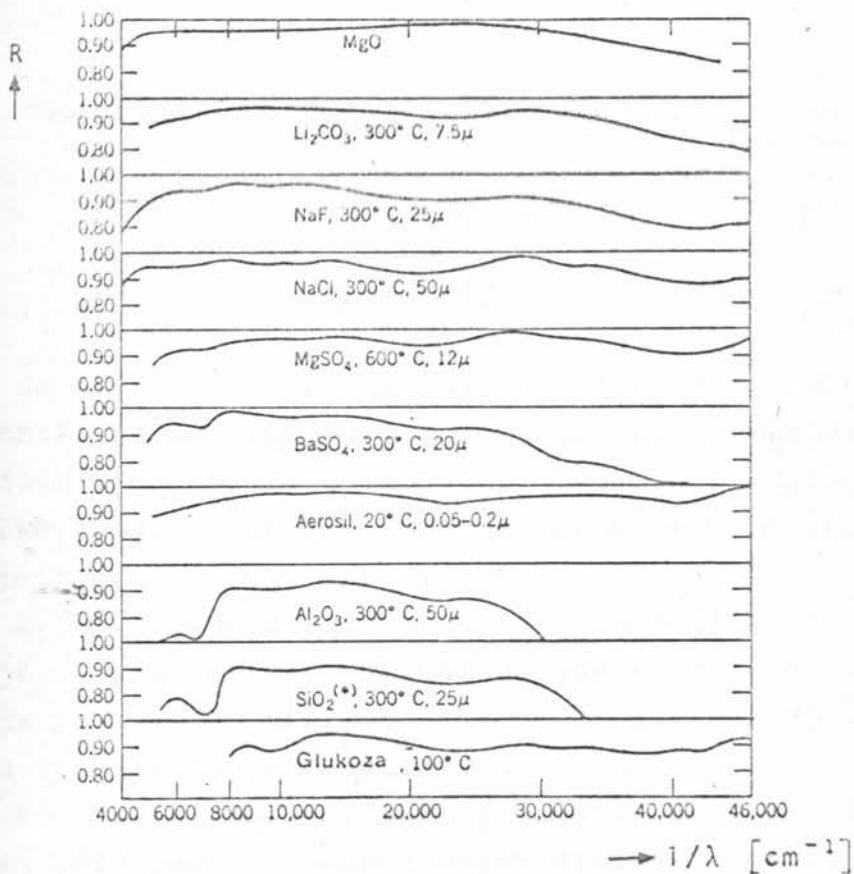
7.1.: Zavisnost koeficijenta rasejanja od talasnog broja za različite efektivne dijametre čestica prazeodimskog stakla za optičke filtre

Strogo govoreći, koeficijent rasejanja utiče na pomeranje maksimuma remisione funkcije, ali je ono, (pogotovo kod manjih vrednosti talasnih brojeva), praktično zanemarljivo [ 79 ].

Veličina zrna, naravno, ima značajniji uticaj na koeficijent rasejanja, što se vidi na primeru sa sl. 7.1. [ 78 ]. Međutim, pažljive analize su pokazale da i kod finih kristalnih praškova pomeranje maksimuma ne prelazi  $150 \text{ cm}^{-1}$ , a tolika greška se u ovakvima merenjima najčešće može tolerisati.

## 7.2. SNIMANJE SPEKTARA DIFUZNE REFLEKSIJE

Merenje apsolutne vrednosti reflektance je praktično neizvodljivo. Zato se refleksioni spektri određuju relativnom metodom u odnosu na supstance koje se mogu smatrati belim standardima, odnosno da im je reflektanca približno jednaka jedinici. Na slici 7.2. prikazane su u funkciji od talasnog broja reflektance nekih supstanci koje se najčešće koriste kao standardi.



Sl. 7.2.: Apsolutna difuzna reflektanca nekih belih standarda

Očito je da ove reflektance uobičajenih standarda nisu jednake baš jedinici, kao i da imaju nekakvu funkcionalnu zavisnost od talasne dužine. Međutim, ova odstupanja su bez većeg značaja, pogotovo kod onih supstanci koje se najčešće koriste.

U praksi se reflektovano zračenje kvantitativno karakteriše intenzitetom struje za ispitivanu supstancu ( $I_u$ ) i za beli standard ( $I_s$ ), odnosno iz njihovog odnosa može se naći veličina koja karakteriše difuznu reflektancu uzorka [11]. Može se smatrati da  $I_s$  odgovara inicijalnom zračenju ( $I_0$ ). Ovo je aprosimativno u istom smislu koliko je opravdano smatrati izabrane standarde za bela tela. Tako se dobija veličina

$$r_\infty = \frac{R_{\infty u}}{R_{\infty s}} \sim \frac{I_u/I_0}{I_s/I_0} = \frac{I_u}{I_s} \quad 7.2.1.$$

Remisiona funkcija (7.1.3.) praktično se izračunava kao

$$F(r_\infty) = \frac{(1-r_\infty)^2}{2r_\infty} \quad 7.2.2.$$

Da bi iz remisione funkcije korektno moglo da se analizira ponašanje apsorpcionog koeficijenta, eksperimenti moraju ispunjavati uslove koji slede iz osnovnih pretpostavki fenomenološke teorije Kubelke i Munka. Ovde će biti razmotreno ostvarivanje nekih od ovih uslova.

a) Prvi problem se odnosi na obezbeđivanje izrazite dominacije difuzne refleksije nad ogledalskom. Ovde se značajnim javlja pravilo da ukoliko je koeficijent apsorpcije veći, regularna refleksija je relativno jača [81].

Povećanje udela difuzne refleksije kod slabijih apsorbera se može postići smanjivanjem dimenzija čestica. Naime, sa smanjenjem dimenzija čestica, jača višestruko rasejanje, što kod slabijih apsorbera dovodi do povećanja intenziteta zračenja rasejanog unazad, što pozitivno utiče na udeo difuznog zračenja.

Kod jakih apsorbera, debljina prostiranja je relativno mala, pa se i smanjenjem dimenzija postižu slabiji efekti. Ovde se situacija popravlja razblaženjem uzorka sa belim standardima koji se u određenom odnosu mešaju ili se adsorpcijom spajaju. Uticaj bele komponente se uvek relativno jednostavno može oduzeti pri kvantitativnim procenama refleksije, odnosno apsorpcije, a na položaj ekstrema razblaživanje praktično ne utiče.

U proceni kojem tipu apsorbera pripada uzorak treba biti veoma oprezan, jer on može biti različit u zavisnosti od posmatranog intervala talasnih dužina [103].

b) Pokazalo se da prvobitni zahtev fenomenološke teorije o potrebi obaveznog difuznog ozračavanja nije tako čvrst [80]. Naime, sva tri standardna postupka ozračavanja i detekcije daju uglavnom identične rezultate. Radi se o sledeće tri varijante:

1. Uzorak se fotometričnom (Ulbrichtovom kuglom) difuzno ozračuje, a detekcija se vrši u pravcu koji je normalan na površinu uzorka ( $dR_0$ ).

2. Uzorak se ozračuje pod uglom od  $45^\circ$ , a detekcija se vrši u pravcu normalnom na površinu uzorka ( $45R_0$ ).

3. Uzorak se ozračuje iz pravca normale na površinu, a difuzno preuzima.

Treba ipak istaći da u slučajevima slabije reflektance geometrija  $dR_0$ -daje vrednosti koje su u boljoj saglasnosti sa Kubelka-Munkovom teorijom nego druge dve varijante. Razlog leži u povoljnijoj medjusobnoj distribuciji difuzne i ogledalske refleksije u slučaju ako je inicijalno zračenje već difuzne prirode. U slučajevima sa visokim vrednostima za  $R$  ovo nema značaja jer je deo ogledalske refleksije zanemarljiv [82].

c) Posebnu pažnju treba obratiti na debljinu preparata. Ona treba da obezbedi uslov za ostvarenje odsustva transparentnosti, odnosno  $R = R_\infty$ . Potrebna debljina zavisi od apsorpcionih

osobina, ali je praksa pokazala da minimalna vrednost po pravilu nije manja od 2 mm.

d) Presovanje uzorka treba tako izvesti da se dobije ravna površina, ali bez sjaja. Sjajna površina povećava udio ogledalske refleksije, a sa druge strane neravnine bi negativno uticale na prinos difuzne refleksije, jer bi prividno pojavljivale apsorpciju.

Obezbedjivanje navedenih uslova (a, b, c i d) po pravilu osigurava eksperimentalne rezultate koji se preko teorije Kubelka-Munka mogu iskoristiti za uspešnu analizu apsorpcionih karakteristika.

Često se u obradi eksperimentalnih rezultata prikazuje zavisnost  $\log F(r_\infty)$  od talasne dužine ili talasnog broja. Prema 7.1.3. to odgovara

$$\log F(r_\infty) = \log x - \log s \quad 7.2.3.$$

Ovakvo pretstavljanje direktnije odgovara rezultatima koji se dobijaju na osnovu merenja transparencije, jer se pojavljuje apsorpcioni spektar translatorno pomeren za vrednost  $\log s$ . Međutim, i direktno predstavljanje remisione funkcije ima svojih prednosti, jer se tako izrazitije javljaju ekstremi koji odgovaraju elektronskim prelazima.

### 7.3: Mogućnosti i primene refleksione spektroskopije

Poslednjih godina naglo se povećala primena refleksione spektroskopije. Zaostajanje u korišćenju ove metode bilo je uslovljeno time što je relativno kasno stala u red pouzdanih metoda, a što je bilo posledica teškoće u formiranju bar fomenoloških teorija.

Danas ona ima široku primenu u industriji keramičkih materijala, stakla, tekstila, analitičkoj hemiji, ispitivanju

hrane i veštačkih djubriva, papira [140], tehnologiji i kalicraciji boja, kinetici hemijskih reakcija [111], a posebno u spektroskopiji fizike čvrstog stanja.

Ova metoda se izrazito mnogo koristi pri proučavanju infracrvenih spektara poluprovodnika [103], optičkih spektara čistih jonskih kristala i jonskih kristala sa primesnim centrima [82]. Veoma je pogodna i za proučavanje efekata dejstva kristalnog polja u kompleksnim jedinjenjima, te je i u eksperimentalnom delu ovog rada korišćena kao osnovna metoda kod ispitivanja koordinacionih jedinjenja Cu(II) sa S-metiltiosemikarbazonima.

Kao što je već istaknuto, ovakav pristup kod ispitivanja kompleksa ima niz prednosti.

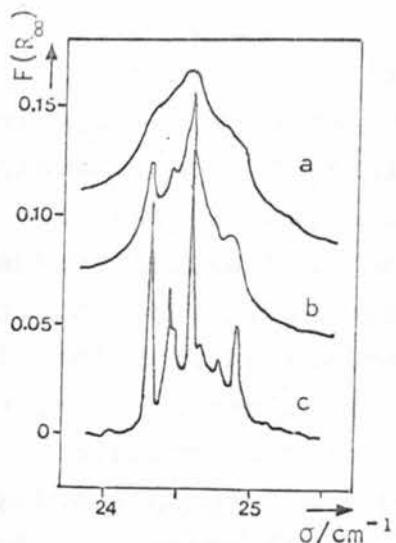
Pre svega, ova metodika je univerzalna jer nema strogih zahteva u pogledu transparentnosti i rastvorljivosti uzorka. Ona tretira supstancu u čvrstom stanju i nema alternacije u apsorpcionoj spektroskopiji rastvora prilikom proučavanja efekata kristalnog polja na paramagnetne jone. Naime, ovde se kao bitan momenat javlja koordinacioni broj i simetrija okruženja, koji se ne moraju održati u rastvoru.

Refleksioni spektri pružaju mogućnosti za izučavanje fine strukture kristalnih kompleksa jer tretiraju supstancu sa nenarušenim razmacima metal-ligand [103]. Treba istaći da su ovakva ispitivanja moguća samo na niskim temperaturama, gde je deformisanost spektralnih linija odredjenija (o čemu je bilo reči u prethodnoj glavi). Kao ilustracija definisanosti spektralnih linija u rastvoru i refleksionom spektru na različitim temperaturama, date su tri krive na sl. 7.3. Kriva a) je spektar apsorpcije  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  u vodenom rastvoru, kriva b) predstavlja spektar  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  na sobnoj, a c) na temperaturi tečnog azota.

Dok se na spektru rastvora spektralne trake tek naslućuju, reemisiona funkcija na sobnoj temperaturi na njih jasno ukazuje, a tek snimanje na niskim temperaturama ukazuje na detaljniju distribuciju traka.

Može se izvesti zaključak da se refleksionom spektroskopijom dolazi do definisanijeg spektra nego iz snimanja ap-

sorpcije u neutralnom rastvaraču. Takodje se može primetiti da je za detekcije rezolucija iz domena spin-orbitalnih interakcija i Jahn-Tellerovog efekta potrebno značajno sniženje temperaturе uzorka.



Sl. 7.3.: Spektri  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  [103]

- apsorpcioni spektar u vodenom rastvoru
- korespondirana reemisiona funkcija refleksionom spektru uzorka na sobnoj temperaturi
- korespondirana reemisiona funkcija refleksionom spektru uzorka na temperaturi tečnog azota

## 8. RENTGENOSTRUKTURNA ANALIZA

Metode rešavanja strukture kristala na osnovu difrakcije X-zraka predstavljaju danas razradjenu metodološku oblast sa mnogobrojnim varijantama, koje se razlikuju kako po pristupu, tako i po osobenošću tehničkih rešenja. Osnovna podela sa gledišta osobenosti u zahtevu kristalnih formi bi dovela do dve grupe metode; one koje kao osnovne eksperimentalne činjenice koriste rezultate difrakcije na kristalnom prahu, i one koje kao osnovne eksperimentalne činjenice koriste rezultate difrakcije na monokristalu. S obzirom da metode prve grupe praktično mogu da dovedu do rezultata kompletne strukture samo u specijalnim slučajevima, metode na osnovu difrakcije na monokristalima su daleko efikasnije i elementi teorije koji će biti izloženi odnose se, pre svega, na ovakve pristupe.

### 8.1. Opšti pristupi rešavanju struktura

Rešavanje kristalne strukture, u najopštijem smislu, se zasniva na postojanju funkcionalne veze izmedju koordinata atoma u elementarnoj ćeliji ( $x_i, y_i, z_i$ ) sa intenzitetom difraktovanog zračenja ( $I$ ), koji je eksperimentalno merljiva veličina. Odатле bi mogao proizići zaključak da je u principu potrebno izmeriti barem onaj broj nezavisnih intenziteta, koliko ima ukupno atomskih koordinata u elementarnoj ćeliji, pa se mogu postaviti rešljivi algebarski sistemi. Međutim, situacija je znatno složenija. Naime, pomenuta veza izmedju intenziteta i koordinata je preko kvadrata modula strukturne amplitude ( $F$ ) i za neku ravan čiji su Miller-ovi indeksi ( $hkl$ ), ima oblik

$$I(hkl) = k |F(hkl)|^2$$

8.1.1.

a) *Indirektne metode* se u raznim varijantama zasnivaju na prelasku na tzv. medjuatomsku funkciju koja u Fourier-ovom razvoju kao koeficijente sadrži kvadrate modula strukturne amplitude, tj. eksperimentalno dostupne veličine [20, 76, 118, 119]. Iz ovakvih analiza je najčešće moguće odrediti položaje atoma koji najbitnije utiču na elektronsku gustinu, tj. onih koji većinom svog rednog broja znatno premašuju ostale. U bakarnim kompleksima sa S-metiltiosemikarbazonima, tu ulogu ima bez sumnje sam jon Cu(II), tako da se njegov položaj uspešno pronalazio ovom metodom. Pomoću ovako odredjenog položaja "teškog" atoma, sada se mogu aproksimativno izračunati strukturne amplitude koje omogućavaju izračunavanje Fourier-ove sume elektronske gustine, čijom se daljom pažljivom analizom mogu određivati položaji i ostalih atoma, odnosno utaćnjavati faze.

b) *Direktne metode* se zasnivaju na tome da je moguće određivanje početnih faza iz odnosa intenziteta [57, 58, 59, 60, 118]. Postavljanjem odgovarajućih medjusobnih relacija koje su najčešće u obliku nejednačina, statističkom obradom je moguće naći najverovatnije faze. Kod centrosimetričnih struktura, problem je jednostavnije prirode i svodi se samo na određivanje znaka strukturnih amplituda.

Preim秉stvo direktnih metoda je u prevazilaženju potrebe da postoji neki odlučujuće teži atom. Treba istaći da se ove metode razlikuju medjusobno samo u početnom stadiumu, a da se od prelaska na sukcesivne Fourier-ove sinteze, one poklapaju.

## 8.2. Metod medjuatomske funkcije

Polazeći od izraza 8.1.2. i odgovarajućeg konjugovanog, može se dobiti da je

$$|F(hkl)|^2 = F_{hk} F_{hk}^* = \sum_{s=1}^N \sum_{t=1}^N f_s f_t^* \cdot e^{2\pi i (hu_{st} + kv_{st} + lw_{st})}$$

8.2.1.

Veličine  $u_{st}$ ,  $v_{st}$  i  $w_{st}$  su brijno jednake razlici  $x$ ,  $y$ , odnosno z koordinate s-tog i t-tog atoma, tako da odgovaraju komponentama vektora povučenog izmedju ta dva atoma.

Ukoliko se umesto indeksa s i t uvede jedinstven indeks j koji će uzimati vrednosti iz intervala od 1 do  $M = N^2$ , izraz 8.2.1. se može napisati kao

$$|F(hkl)|^2 = \sum_{j=1}^{M^2} g_j \cdot e^{2\pi i (hu_j + kv_j + \ell w_j)} \quad 8.2.2.$$

gde je sa  $g_j$  označen proizvod atomskeih faktora rasejanja.

Poslednja relacija je u potpunosti analogna sa 8.1.2. što ukazuje na mogućnost uvođenja tzv. vektorskog prostora u kome će položaj atoma biti određen vektorima čije su komponente  $u_j$ ,  $v_j$  i  $w_j$ , a faktor rasejanja je veličina  $g_j$  [118]. U ovakvom modelu  $|F(hkl)|^2$  igra ulogu strukturne amplitute i s obzirom na njegovu mogućnost određivanja komponenti vektora u ovom prostoru, odnosno  $u_j$ ,  $v_j$  i  $w_j$ . Tako je u ovom prilazu eliminisan problem početne faze, ali ostaje zadatak da se naknadno iz vektorskog predje u direktan prostor.

Da smo pošli od integralnog oblika 8.1.3., analogno bi došli i do izraza

$$|F(hkl)|^2 = \int_{V_0} P(uvw) \cdot e^{wi(hu + kv + \ell z)} dv_{uvw} \quad 8.2.3.$$

gde je sa  $P_{uvw}$  označena veličina koja je jednaka

$$P(uvw) = \int_V \rho(xyz) \rho(x+u, y+v, z+w) dV$$

Funkcija  $P(uvw)$  predstavlja srednju vrednost proizvoda elektronske gustine onih tačaka koje se nalaze na krajevima vektora  $(u, v, w)$  pri njegovoj translaciji po celoj elementarnoj celiji (zapremini  $V_0$ ).

Ova veličina je poznata pod imenom međjuatomska ili Patterson-ova funkcija, pa se i prostor međjuatomskih funkcija

često naziva Patterson-ovim [89].

U ovakvom pristupu se ceo vektorski prostor može smatrati ispunjen "materijom" koja ima sposobnost rasejanja, a njena gustina je  $P(uvw)$ . Naravno da ovako formiran prostor ima niz svojih specifičnih osobina čije je detaljno poznavanje neophodno za njegovo uspešno korišćenje.

Pre svega, treba zapaziti da raspodela medjuatomske funkcije ima maksimume u tačkama koje odgovaraju krajevima medjuatomskih vektora povučenih iz zajedničkog koordinatnog početka. Ukupan broj maksimuma je  $N^2$ , od čega je čak  $N$  smešteno u samom koordinatnom početku. Posledica ovoga je redovna pojava najintenzivnijeg maksimuma u koordinatnom početku, što naravno ne doprinosi rešavanju problema.

Najintenzivniji od preostalih  $(N-1)N$  maksimuma, u principu, odgovaraju vektorima koji spajaju najteže atome. Međutim, prisustvo elemenata simetrije može da prouzrokuje pojavu nastanka više jednakih vektora, što dovodi do slaganja maksimuma i jačanje nekih intenziteta, što u osnovi već znatno komplikuje situaciju.

Medjuatomska funkcija ima i osobinu univerzalne centrosimetričnosti sa centrom inverzije u koordinatnom početku, nezavisno od karaktera realne prostorne grupe. Ova osobina je logična posledica samog načina uvodjenja vektorskog prostora, jer se bilo koja dva atoma mogu povezati sa dva suprotno orijentisana vektora. Ostali elementi simetrije koji se javljaju su uvek u određenoj vezi barem sa opštim osobinama simetrije realne kristalne rešetke, odnosno strukture.

Efektivna primena raspodele medjuatomske funkcije, kako je implicitno već napomenuto, bazira pre svega na činjenici da je nejednaka sposobnost rasejanja različitih atoma koji ulaze u sastav jedinjenja. Takvo prisustvo "teškog" atoma znatno uproščava analizu Patterson-ove raspodele. Pod "teškim" atomom se podrazumeva onaj atom u strukturi čiji je redni broj dovoljno veći nego kod drugih atoma u jedinjenju, a samim tim mu je i sposobnost rasejanja najveća. Međutim, kriterijum pomenute "dovoljnosti" je veoma sporan. Najčešće se smatra da je neophodan mini-

mum da je kvadrat rednog broja "teškog" atoma jednak zbiru kvadrata ostalih, ali u određenim konstelacijama taj kriterijum može biti kako preslab, tako i prejak.

U svakom slučaju, u povoljnim uslovima, opravdano se može predpostaviti da najintenzivniji maksimumi Patterson-ove raspodele van koordinatnog početka odgovaraju vektorima koji spajaju najtežje atome. Nakon određivanja  $u$ ,  $v$  i  $w$ , u principu nije teško naći i  $x$ ,  $y$  i  $z$  - koordinate atoma u elementarnoj čeliji.

### 8.3. Određivanje položaja lakših atoma

Kako je već istaknuto, podaci dobijeni iz raspodele Patterson-ove funkcije omogućuju obično da se odrede koordinate samo najtežeg atoma. Određivanje položaja ostalih atoma je zadatak sledeće faze istraživanja, a ona se zasniva na analizi raspodele elektronske gustine.

Naime, na osnovu položaja "teškog" atoma pravi se prvi proračun početnih faza. Sa tako određenim početnim fazama izračunava se aproksimativna raspodela elektronske gustine prema izrazu:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k \sum_\ell |F(hkl)| \cdot \cos[2\pi(hx + ky + \ell z) - \alpha(hkl)]$$

#### 8.3.1.

Naravno da ovako izračunata elektronska gustina nosi sa sobom aproksimaciju iz izračunavanja početne faze, te je i njena vrednost tačnija ukoliko je relativna dominacija teškog atoma izrazitija. U svakom slučaju iz ovakve raspodele je moguće odrediti položaje barem sledećih atoma po elektronskoj gustini. To će omogućiti u sledećem koraku tačnije određivanje početne faze, verniju raspodelu elektronske gustine sledeće Fourier-ove sinteze, pa nalaženje i drugih nešto lakših atoma, kao i preciznije određivanje položaja već lociranih atoma. Tako se sukcesivnim Fourier-ovim sintezama elektronske gustine dolazi do utvrđivanja položaja svih atoma u elementarnoj čeliji.

Broj potrebnih ciklusa je uslovljen tačnošću polaznih

podataka i osobinama ispitivane strukture. Naime, brzina dolaženja do kompletног rezultata se znatno razlikuje kod rešavanja centrosimetričnih i necentrosimetričnih struktura.

Kod centrosimetričnih struktura problem odredjivanja početne faze se svodi samo na pitanje znaka i razvijen oblik izraza 8.1.2. sadrži samo kosinusne članove. Verovatnoća za njihovo pogrešno odredjivanje je mala i realno bi uticala samo u slučajevima kada je suma uticaja odbačenih članova reda veća od vrednosti uzete u obzir. Uzimanje već samog "teškog" atoma obično ispunjava ovaj zahtev. Posle lociranja i ostalih atoma ova opasnost praktično ne postoji, jer po pravilu ostaju neodredjene koordinate onih atoma čija je sposobnost rasejanja najmanja.

Kod necentrosimetričnih struktura početna faza zavisi od odnosa sinusne i kosinusne komponente strukturne amplitude preko izraza |118|

$$\operatorname{tg} \alpha_{hkl} = \frac{F_B(hkl)}{F_A(hkl)} \quad 8.3.2.$$

gde je:

$$F_A(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + \ell z_j) \quad 8.2.2.a.$$

$$F_B(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + \ell z_j) \quad 8.3.2.b.$$

Dobijena elektronska gustina može da pokazuje znatna odstupanja od realne, tako da proces utačnjavanja faze mora da se sprovodi daleko pažljivije. To naravno utiče na brzinu i tačnost dolaženja do konačnih rezultata, ali se u sledećoj fazi konačnog utačnjavanja i kod struktura bez centra inverzije uspešno modelira raspodela elektronskih gustina.

8.4. Utačnjavanje strukture  
metodom najmanjih kvadrata

Za rešavanje niza specifičnih problema potrebno je veoma precizno odrediti međuatomска rastojanja. Relativno grubo određivanje koordinata sukcesivnim Fourier-ovim sintezama u tu svrhu nije dovoljno, te je potrebno još tačnije odrediti mesto atomima u elementarnoj celiji.

Metode najmanjih kvadrata u rešavanju ovoga problema se zasniva na ideji da se maksimalno usaglase vrednosti modula strukturnih amplituda izračunatih na osnovu koordinata sa onima koje su dobijene na osnovu eksperimenta [30]. Na taj način se ovom metodom mogu pored koordinata atoma utačnjavati i njihovi temperaturni faktori.

U tu svrhu se obrazuje funkcija ( $\phi$ ) prema obrascu

$$\phi = \sum_{hkl} \omega_{hkl} [|F_e(hkl)| - |F_c(hkl)|]^2 \quad 8.4.1.$$

$\omega_{hkl}$  su "težinski" koeficijenti koji karakterišu tačnost merenja intenziteta pojedinih refleksija, a  $|F_e(hkl)|$  i  $|F_c(hkl)|$  moduli strukturnih amplituda dobijenih iz merenja, odnosno računatih na osnovu utvrđenih koordinata.

Očito je da što je veća usaglašenost eksperimentalnih i računskih vrednosti, vrednost funkcije  $\phi$  je manja. Tako se koordinate atoma koje odgovaraju minimumu ove funkcije mogu smatrati tačnim, a određene su uslovima

$$\frac{\partial \phi}{\partial x_j} = 0 \quad 8.4.2.a.$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y_j} = 0 \quad 8.4.2.b.$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z_j} = 0 \quad 8.4.2.c.$$

Da bi se dobio obrazac za koerkciju, recimo x-koordinate, napišimo jednačinu 8.4.2.a. u razvijenom obliku

$$\sum_{hkl} \left\{ \omega_{hkl} \left[ |F_e(hkl)| - |F_c(hkl)| \right] \frac{\partial |F_c(hkl)|}{\partial x_j} \right\} = 0$$

### 8.4.3.

Ako se formulisani strukturni faktor razvije u Tajlov red i zanemare viši izvodi od prvog, iz 8.4.3. dobijamo

$$\begin{aligned}
 & \sum_{hk\ell} \left\{ \omega_{hk\ell} \left[ |F_C| - |\bar{F}_C| \right] \left( \frac{\partial |F_C|}{\partial x_j} \right)_a \right\} = \\
 & = \sum_{s=1} \left\{ \sum_{hk\ell} \omega_{hk\ell} \left[ \left( \frac{\partial |F_C|}{\partial x_s} \right)_a \delta x_s + \left( \frac{\partial |F_C|}{\partial y_s} \right)_a \delta y_s + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + \left( \frac{\partial |F_C|}{\partial z_s} \right)_a \delta z_s \right] \left( \frac{\partial |F_C|}{\partial x_j} \right)_a \right\} \quad 8.4.4.
 \end{aligned}$$

Analogne jednačine se mogu napisati i za  $y_i$  i  $z_i$ .

Ako se predje na opštu promenljivu  $x$ , koja sada uzima indekse od 1 do  $3N$ , jednačine se mogu napisati u obliku

$$A_{11} \delta x_1 + A_{12} \delta x_2 + \dots + A_{1,3N} \delta x_{3N} = A_1$$

$$A_{21} \delta x_1 + A_{22} \delta x_2 + \dots + A_{2,3N} \delta x_{3N} = A_2$$

Digitized by srujanika@gmail.com

$$A_{3N,1}\delta x_1 + A_{3N,2}\delta x_2 + \dots + A_{3N,3N}\delta x_{3N} = A_{3N}$$

8.4.5.

gāe su

$$A_{sj} = A_{js} = \sum_{hkl} \left( \frac{\partial |F_C|}{\partial x_j} \right)_a \left( \frac{\partial |F_C|}{\partial x_s} \right)_a$$

$$A_{jj} = \sum_{hkl} \omega_{hkl} \left( \frac{\partial |F_C|}{\partial x_j} \right)^2$$

$$A_j = \sum_{hkl} \omega_{hkl} \left( |F_e| - |F_c| \right) \left( \frac{\partial |F_c|}{\partial x_j} \right)_a$$

Rešavanje sistema 8.4.5. ima principijelnih teškoća, s tim što je to ipak najčešće glomazan sistem sa  $3N$  promenljivih. Međutim, ako se želi utačniti i temperaturna popravka, uslovima 8.4.2. se mora pridodati i uslov

$$\frac{\partial F}{\partial B} = 0 \quad 8.4.6.$$

Ovakav uslov dovodi do tzv. izotropne temperaturne popravke, koja pretpostavlja sfernu distribuciju elektronskog omotača atoma.

Kod anizotropsnog utačnjavanja atoma, parametri koji zahtevaju popravku bi bili koordinate i šest komponenti temperaturnih faktora koji određuju orijentaciju elipsoida topotnih oscilacija za svaki atom posebno. To zahteva devet uslova tipa 8.4.2., što uvećava sistem 8.4.5. na  $9N$ . S obzirom da po svakom parametru prilikom utačnjavanja mora postojati dovoljan broj eksperimentalnih vrednosti, anizotropna utačnjavanja zahtevaju relativno velik broj izmerenih intenziteta.

### 8.5. Faktor tačnosti

Iz dosada izloženog, može se zaključiti da se celim postupkom konačnog rešavanja strukture, u matematičkom smislu pokušava što više usaglasiti merene i računate vrednosti strukturalnih amplituda. Ta ideja je posebno prisutna u formiranju izraza tipa 8.4.1., odakle je razradjena metoda utačnjavanja.

Najčešće se kriterijum valjanosti formirane strukturne situacije procenjuje na bazi sledećeg izraza [130]

$$R = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|} \quad 8.5.1.$$

Ovaj faktor se naziva *faktor tačnosti*, ili jednostavno R-faktor.

Jasno je da se teži postizanju što manjoj vrednosti izraza 8.5.1., ali je vrlo teško dati opšti kriterijum koja vrednost faktora tačnosti garantuje ispravnost strukturne posavke. Neki autori smatraju da je kritična vrednost 0,20 [118], drugi pooštravaju do 0,15, pa čak i do 0,10 [119], a praksa pokazuje da se i poslednja vrednost može postići u ne baš sasvim ispravnim varijantama.

Zato se može zaključiti da faktor tačnosti predstavlja odličnu i potrebnu orijentaciju, ali da se u nekim fazama rešavanja strukture mora voditi računa i o drugim indikacijama.

### III EKSPERIMENTALNI DEO

Mada spadaju u eksperimentalna istraživanja, optički apsorpcioni spektri i infracrveni spektri nisu prikazani u ovom delu, nego su u cilju razumljivijih tumačenja dati sa interpretacijom i diskusijom eksperimentalnih rezultata.

#### 9. SINTEZA I OSNOVNE FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE ISPITIVANIH KOMPLEKSA

##### 9.1. Sinteza ispitivanih jedinjenja

Slobodan ligand ( $H_2L$ ), dobijen je iz smeše topnih rastvora S-metiltiosemikarbazida-hidrogen jodida u vodi i salicilaldehida u etanolu. Radi neutralizacije dodavan je topni rastvor  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  u vodi [85].

Jedinjenja  $Cu(HL)Cl$ ,  $Cu(HL)Br$  i  $Cu(HL)ClO_4$  nastaju reakcijom topnih alkoholnih rastvora bakar(II) soli i S-metiltiosemikarbazona salicilaldehida. Kompleks  $[Cu(HL)H_2O]NO_3 \cdot 0.5 H_2O$  nastaje mešanjem toplog rastvora  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$  u metanolu i S-metiltiosemikarbazona salicilaldehida u metanolu. Polazeći od metanolnog rastvora poslednjeg kompleksa i rastvora piridina i ortofenantrolina, dobija se  $[Cu(HL)Py]NO_3 \cdot 0.5 H_2O$ , odnosno  $Cu(HL)(o\text{-}phen)NO_3$ . Reakcijom istog metanolnog rastvora i vodenog rastvora amonijaka dobija se  $Cu(L)NH_3 H_2O$  i vodenog rastvora i vodenog rastvora amonijaka dobija se  $Cu(L)NH_3 H_2O$ .

| 26, 85, 86 | .

Koordinaciono jedinjenje  $\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$  dobijeno je pri reakciji smeše toplih rastvora  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  u etanolu i S-metiltiosemikarbazona 8-hinolinaldehida. Na analogan način sa odgovarajućom soli dobija se i  $[\text{Cu}(\text{HL-8})\text{H}_2\text{O}] (\text{ClO}_4)_2$ , koji u alkoholnom rastvoru sa ortofenantrolinom daje  $\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{o-phen})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a u vodenom rastvoru amonijaka stvara  $\text{Cu}(\text{L-8})\text{NH}_3 \cdot \text{ClO}_4$ , | 26, 85 | .

## 9.2. Osnovne fizičko-hemijske osobine

Sintetizovani kompleksi su stabilni na vazduhu. Zapazio je da uzorci  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$  i  $[\text{Cu}(\text{L})\text{NH}_3]\text{H}_2\text{O}$  vremenom na vazduhu gube monokristalni karakter, te su za duža ispitivanja bili zatapani u Lindemanove kapilare.

U sprašenom stanju svi kompleksi imaju karakterističnu tamno-zelenu boju. Male su tvrdoće, a gustina im se kreće od  $1.50 \text{ g/cm}^3$  do  $1.80 \text{ g/cm}^3$ .

Dobro se rastvaraju u metanolu i dimetilformamidu, a slabo u vodi.

Pokazuju paramagnetična svojstva, sa efektivnim magnetnim momentima (u magnetonima Bora), koji su dati u tabeli IV | 85, 86 | .

TABELA IV

kompleks	$\mu_{\text{eff}} [\mu_B]$
$\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}$	1.91
$\text{Cu}(\text{HL})\text{Br}$	1.80
$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{o-phen})]\text{NO}_3$	1.89
$[\text{Cu}(\text{HL})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$	1.91
$[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$	1.84
$\text{Cu}(\text{HL})\text{ClO}_4$	1.01
$[\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{o-phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.89
$\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$	1.92
$[\text{Cu}(\text{L})\text{NH}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.84
$\text{Cu}(\text{L-8})\text{NH}_3 \cdot \text{ClO}_4$	1.90

## 10. ISPITIVANJE KOMPLEKSA PRIMENOM DIFRAKCIJE X - ZRAKA

### 10.1. Utvrđivanje kristalnog karaktera difrakcijom x-zraka na kristalnom prahu

U cilju utvrđivanja kristalnog karaktera sintetizovanih jedinjenja, vršena su difraktometrijska snimanja difracijom x-zraka na kristalnom prahu. Korišćen je visokonaponski generator PW 1130/00 (PHILIPS) sa bakarnom antikatodom čije je zračenje monohromatizovano niklenim filterom ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ ) i difraktometrijski sistem PW 1965/50 (PHILIPS).

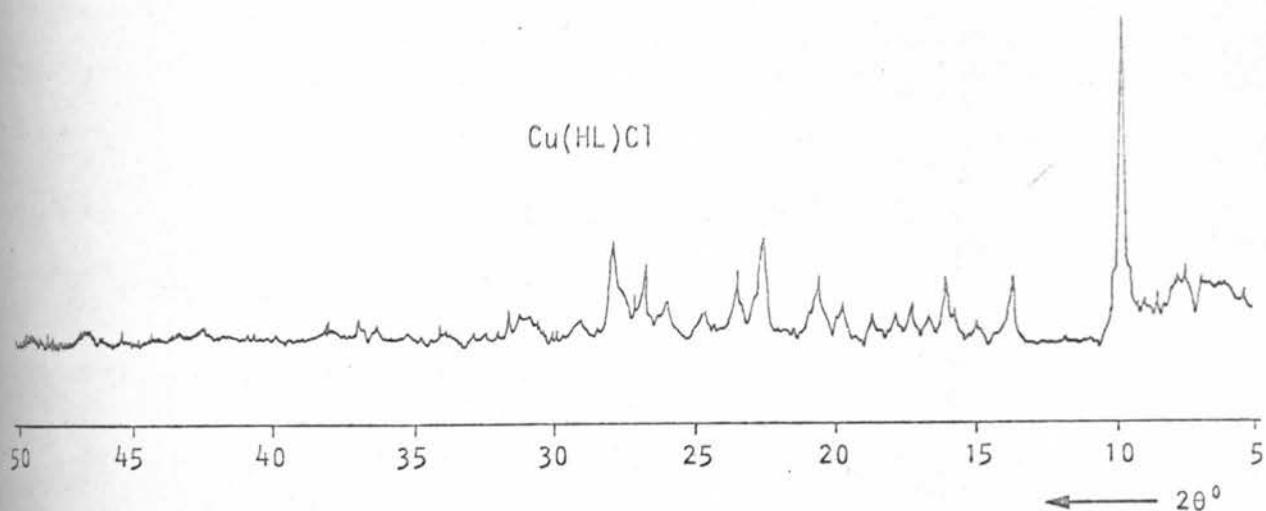
Dobijeni difraktometri su obradjeni u smislu određivanja parametara medjuravanskih rastojanja i relativnih intenziteta. Ovi parametri su dati u tabelama V - XIV.

Na osnovu difraktograma kristalnog praha jasno je da su sintetizovani kristalni uzorci, difraktometrijske moći tipične za jedinjenja ovakve vrste.

Ovako obradjeni difraktogrami mogu imati važnu funkciju u jednoznačnoj identifikaciji kompleksa i njegovog kristalnog stanja, tokom i posle tretiranja drugim metodama.

Poredjenjem difraktograma Cu(HL)Cl i Cu(HL)Br može se izvesti zaključak o njihovoj izostrukturnosti, koja ipak ne ide do izomorfizma.

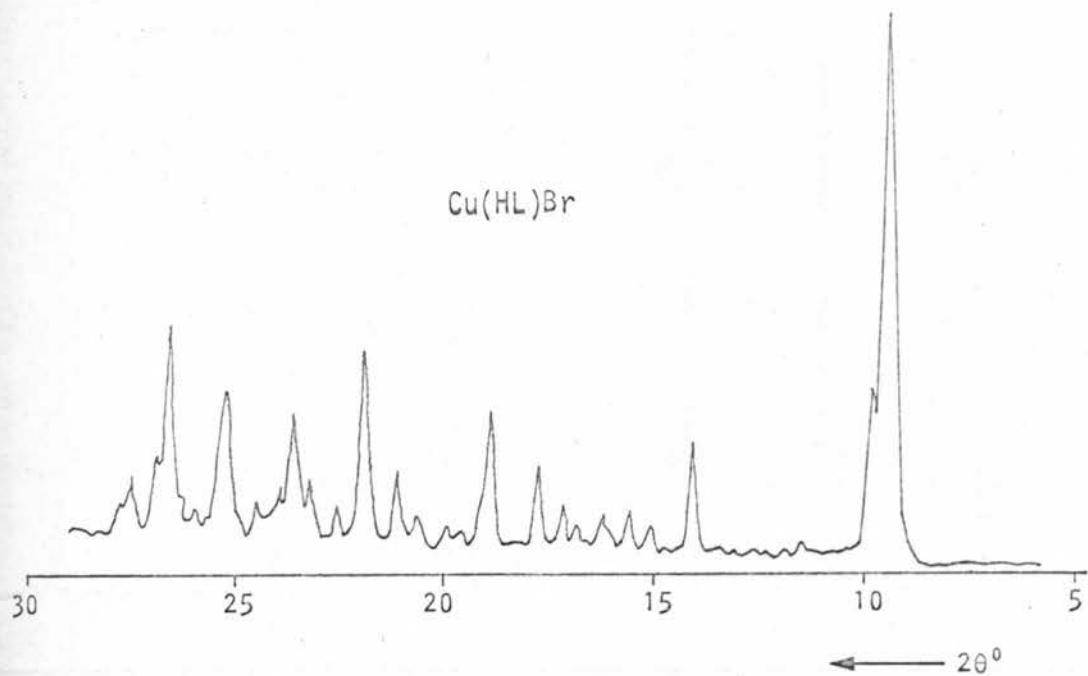
Kao opšti zaključak nameće se složenost kristalnih struktura i odsustvo visokih simetrija, što onemogućuje neke druge odredjenije zaključke na osnovu difraktograma kristalnog praha.

$\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}$ 

S1. 10.1.

TABELA V

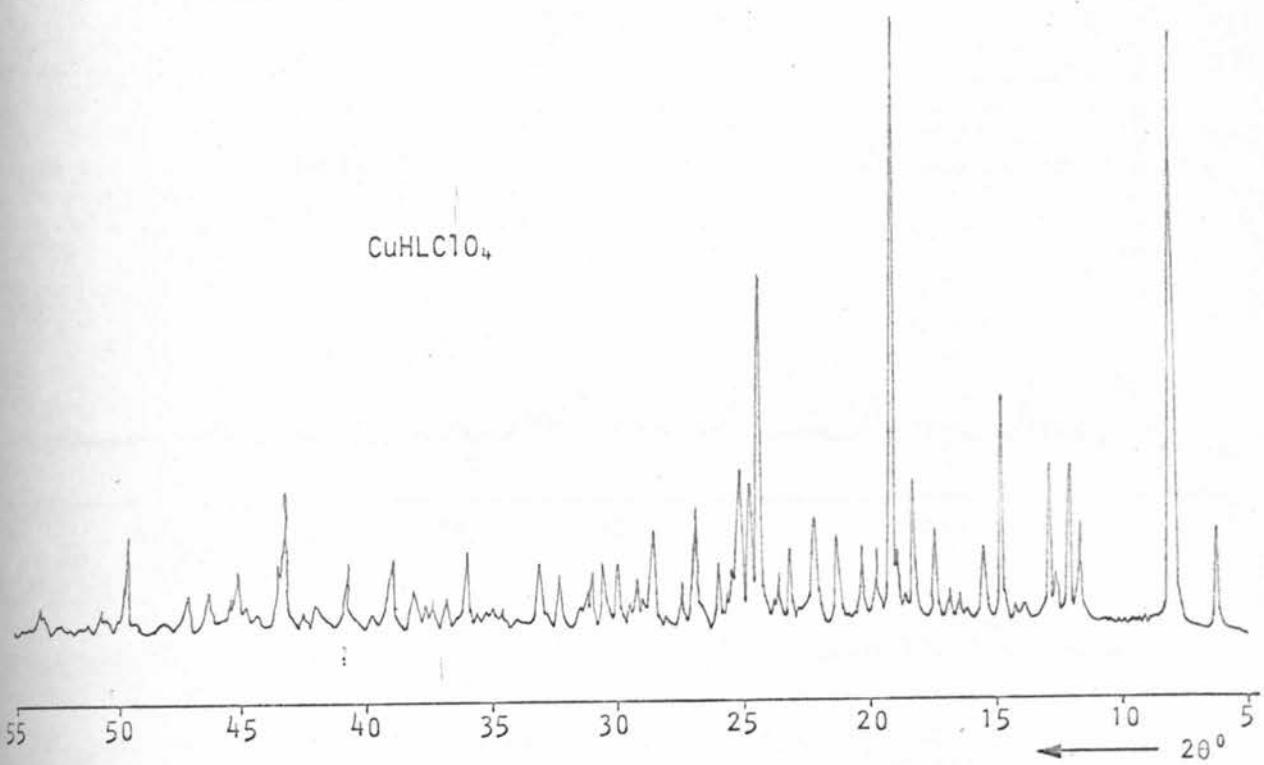
$2\theta$ ( $^\circ$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
9.75	9.07	100
13.70	6.46	19
15.10	5.86	5
15.75	5.62	10
16.30	5.43	20
16.70	5.30	7
17.30	5.12	7
17.80	4.98	6
18.30	4.72	6
19.15	4.47	14
20.75	4.28	34
22.60	4.03	30
23.55	3.78	22
24.80	3.59	11
24.80	3.59	11



S1. 10.2.

TABELA VI

$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	I
9.40	9.40	100
14.00	6.32	19
15.00	5.90	4
15.60	5.67	6
16.20	5.47	15
17.15	5.17	6
17.70	5.01	17
18.70	4.74	32
20.95	4.24	8
21.80	4.07	30
22.50	4.03	5
23.60	3.78	38
26.65	3.34	47
27.50	3.24	20

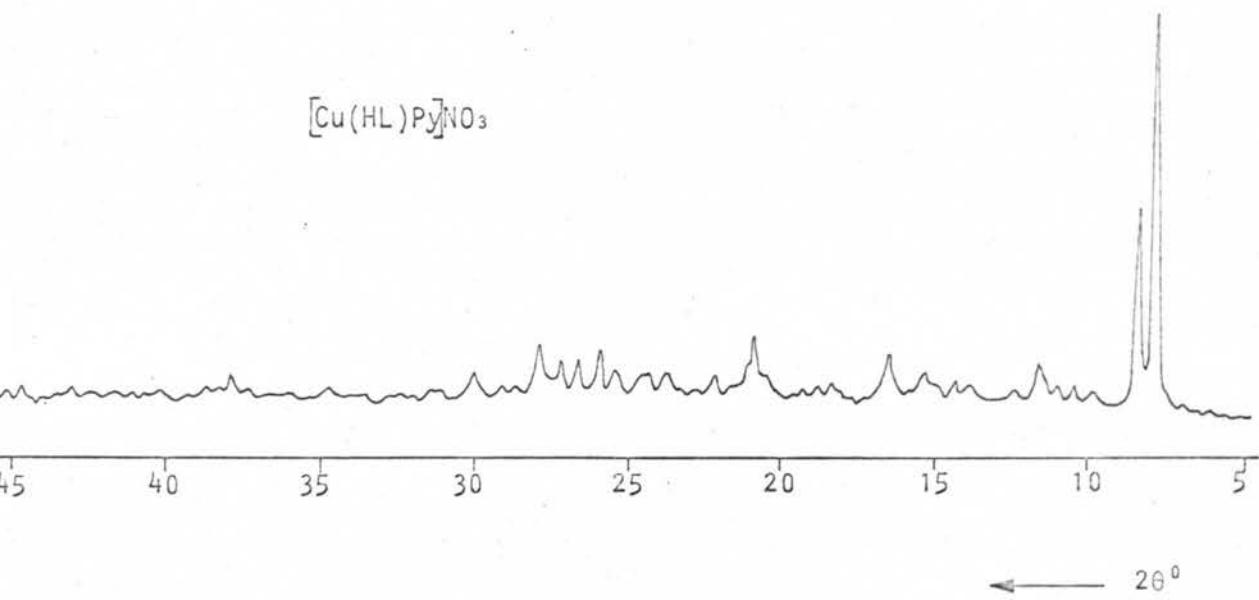


S1. 10.3.

TABELA VII

$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d (Å)	I	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d (Å)	I	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d (Å)	I
6.1	14.48	24	23.8	3.74	5	36.8	2.44	8
8.0	11.04	50	24.25	3.67	100	37.3	2.41	6
11.7	7.56	19	24.7	3.60	27	37.6	2.39	6
12.1	7.31	30	25.0	3.56	40	38.0	2.37	11
12.6	7.02	8	25.4	3.50	18	38.9	2.31	12
12.9	6.86	30	25.9	3.44	16	40.6	2.22	15
13.8	6.41	5	26.8	3.32	25	41.9	2.15	6
14.8	5.98	49	27.4	3.25	10	43.2	2.09	33
15.5	5.71	18	28.6	3.12	18	43.4	2.08	17
16.6	5.34	5	28.9	3.09	7	44.7	2.03	5
17.4	5.09	22	29.2	3.06	7	45.1	2.01	11
18.3	4.84	34	29.9	2.99	10	45.4	2.00	5
18.9	4.69	16	30.6	2.92	15	46.2	1.96	8
19.1	4.64	30	30.9	2.89	10	47.0	1.93	9
19.6	4.53	16	31.2	2.86	6	49.5	1.84	21
20.2	4.40	12	32.2	2.78	11			
21.2	4.19	22	33.1	2.70	17			
22.15	4.02	30	34.5	2.60	33			
23.0	3.86	16	34.8	2.58	5			
23.5	3.78	10	35.6	2.49	17			

$[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}] \text{NO}_3$

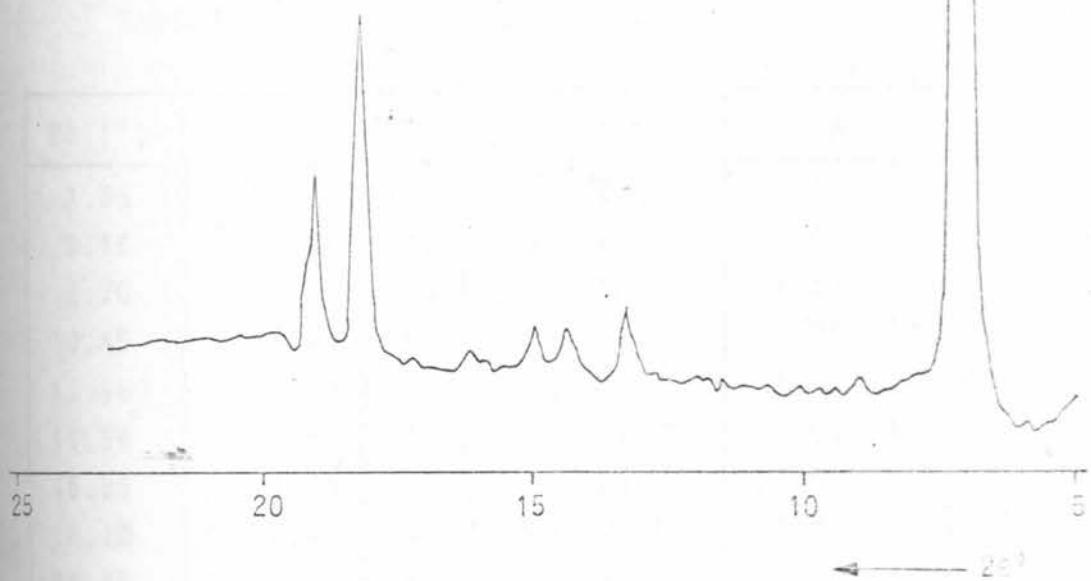
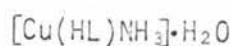


SL. 10.4.

TABELA VIII

$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
7.84	11.27	100
8.42	10.49	51
9.98	8.85	7
10.50	8.42	7
11.10	7.96	8
11.72	7.54	20
13.80	6.76	9
14.30	6.19	9
15.26	5.80	11
16.40	5.40	19
17.40	4.82	6
19.34	4.58	5
20.50	4.33	11

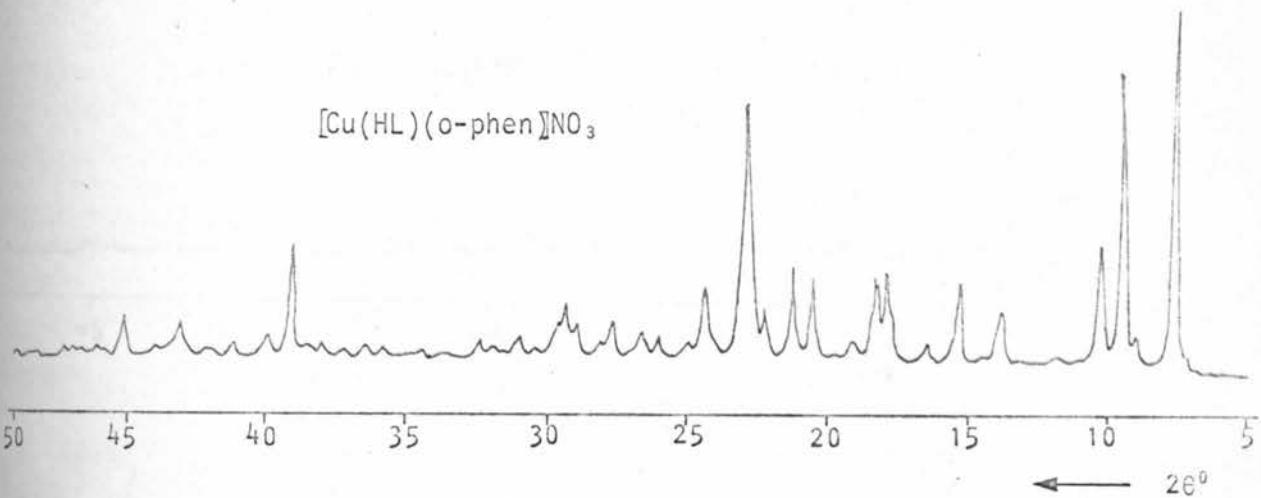
$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
20.88	4.25	17
21.08	4.21	14
22.14	4.01	9
23.70	3.75	11
23.82	3.73	8
24.40	3.64	8
24.60	3.61	8
25.40	3.50	13
25.90	3.44	14
26.72	3.33	14
27.20	3.27	11
27.92	3.19	17
30.02	2.97	9
37.92	2.37	8



SL. 10.5.

TABELA IX

$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d ( $\overset{\circ}{\text{A}}$ )	I	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d ( $\overset{\circ}{\text{A}}$ )	I	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d ( $\overset{\circ}{\text{A}}$ )	I
7.20	12.27	100	23.20	3.83	5	31.05	2.88	14
18.20	4.87	20	23.45	3.79	30	37.80	2.38	17
19.00	4.67	9	24.30	3.66	20	39.40	2.29	11
20.00	4.44	6	25.90	3.44	7	40.60	2.22	12
21.50	4.13	6	26.55	3.35	68			

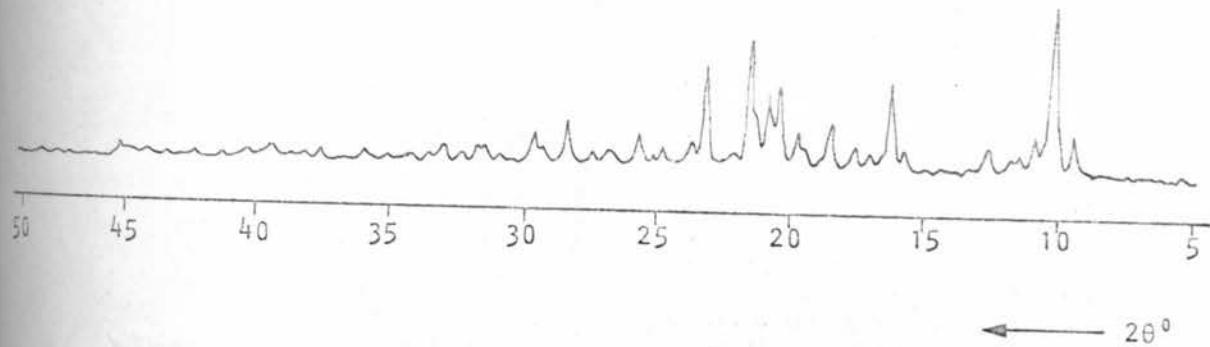


SL. 10.6.

TABELA X

$2\theta$ ( $^\circ$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
7.85	11.26	100
9.15	9.66	20
9.70	9.11	83
10.45	8.46	68
13.95	6.33	24
15.55	5.69	22
16.55	5.35	8
18.10	4.89	35
18.40	4.81	45
19.15	4.63	8
20.60	4.30	28
21.15	4.17	24
22.90	3.88	100

$2\theta$ ( $^\circ$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
24.35	3.65	29
26.10	3.41	5
26.70	3.33	6
27.85	3.20	14
29.00	3.07	12
29.35	3.04	31
29.70	3.00	12
31.05	2.87	6
39.10	2.30	33
40.10	2.24	8
41.20	2.18	7
48.15	2.09	17
45.25	2.00	17



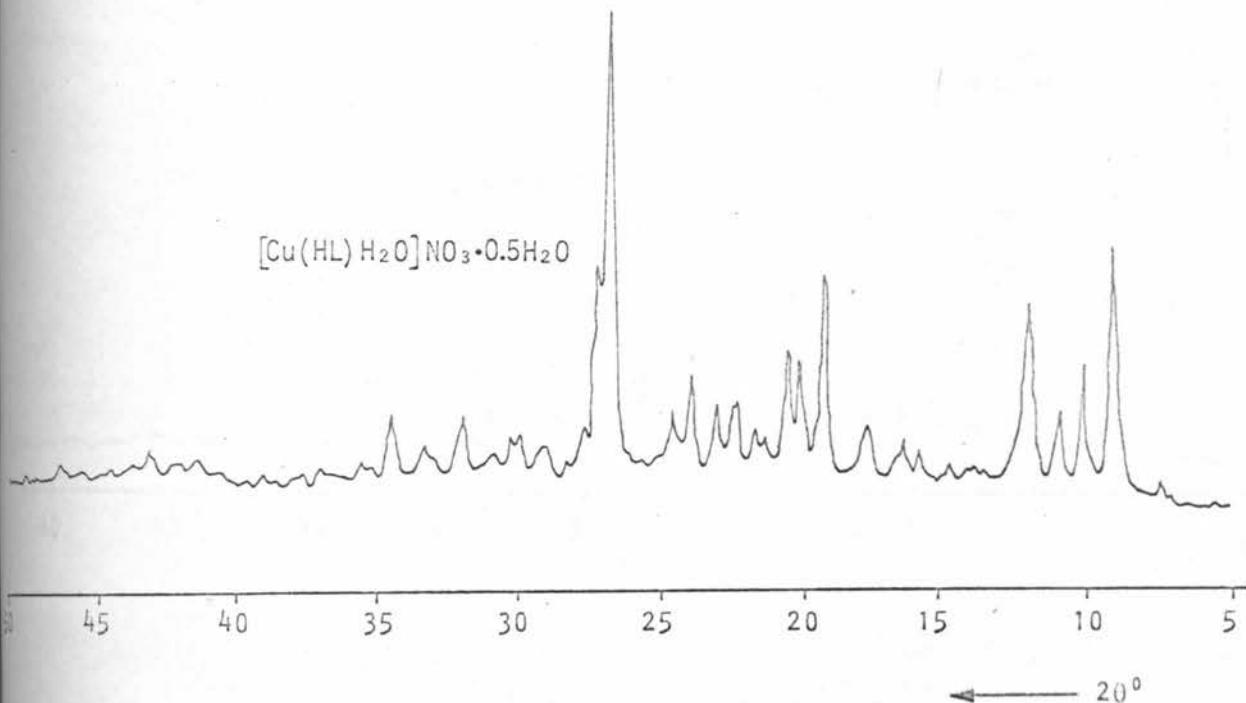
SL. 10.7.

TABELA XI

$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
5.44	16.23	5
9.57	9.22	35
10.30	8.58	100
11.00	8.03	37
11.55	7.64	29
11.89	7.44	15
12.70	6.96	29
15.89	5.57	21
16.35	5.41	67
17.10	5.18	14
17.68	5.01	21
18.60	4.76	34
19.50	4.54	22
19.80	4.48	42
20.50	4.32	62
20.95	4.23	89
21.60	4.11	95
22.10	4.01	20
23.29	3.81	71
23.78	3.73	31
24.88	3.57	21
25.10	3.53	15
25.72	3.46	26
26.89	3.31	24
27.40	3.25	17

$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
28.40	3.13	40
29.33	3.04	22
29.62	3.01	30
31.00	2.88	14
31.48	2.83	24
31.71	2.82	19
32.37	2.76	12
33.00	2.71	27
33.60	2.66	12
34.18	2.62	13
35.10	2.55	7
36.00	2.49	13
37.60	2.39	14
38.25	2.35	10
39.50	2.27	17
40.36	2.23	16
41.40	2.17	6
42.55	2.13	8
43.40	2.08	6
44.20	2.04	8
44.73	2.02	7
45.21	2.00	17
48.95	1.85	56
53.60	1.70	10

$[\text{Cu}(\text{HL})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

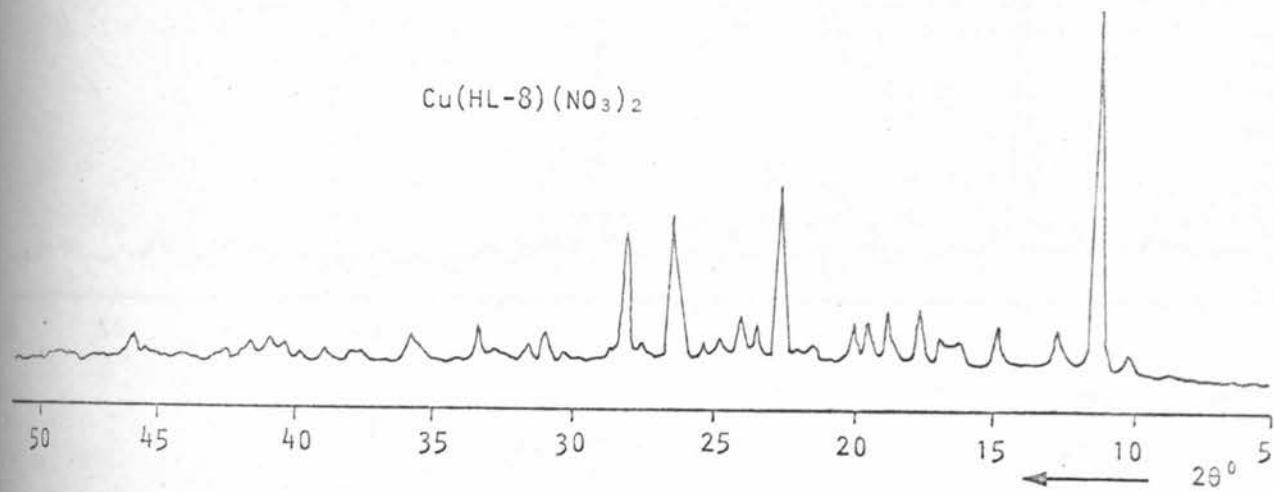
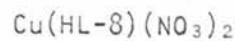


SI. 10.8.

TABELA XII

$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	I
9.20	9.60	40
10.20	8.66	20
11.05	8.00	13
12.15	7.28	42
15.90	5.56	5
16.45	5.38	8
17.80	4.97	13
19.15	4.62	30
20.10	4.41	23
20.60	4.30	30
21.30	4.16	7
21.70	4.09	8

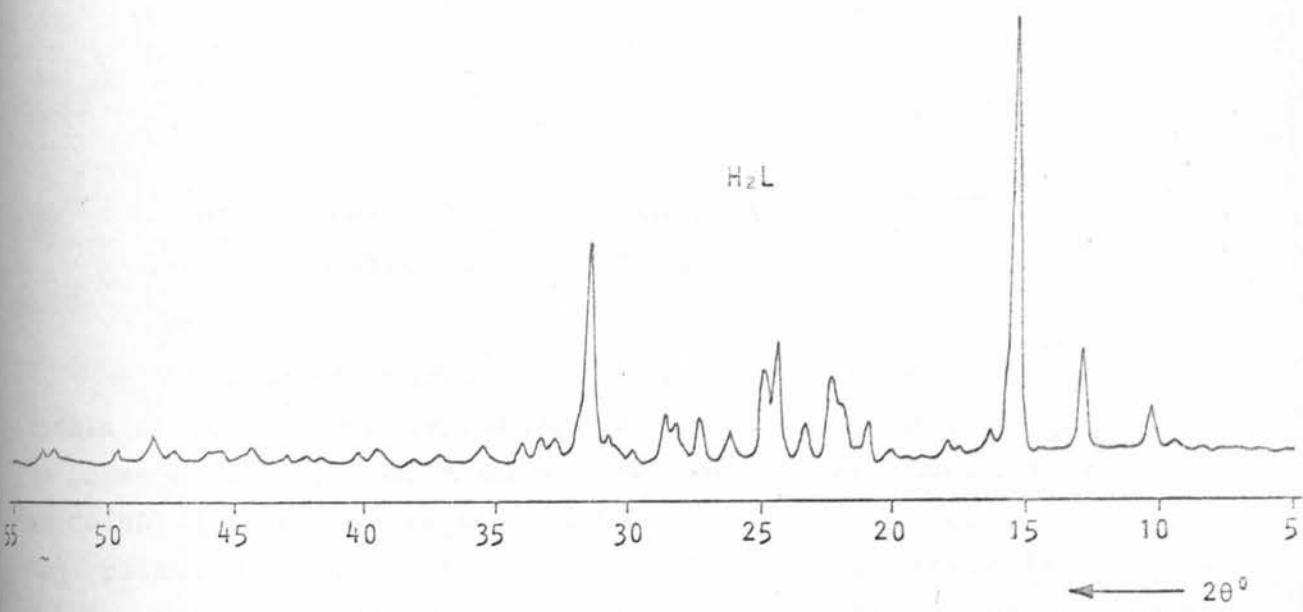
$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	I
22.30	3.98	10
22.95	3.87	12
23.80	3.73	15
24.55	3.62	12
26.65	3.35	100
27.60	3.22	10
29.00	3.07	10
29.90	2.98	9
30.30	2.94	9
32.00	2.79	13
33.30	2.68	7
34.55	2.59	12



SL. 10.9.

TABELA XIII

$2\theta$ ( $^\circ$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I	$2\theta$ ( $^\circ$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
10.15	8.69	7	24.05	3.69	9
11.25	7.85	100	26.35	3.37	51
12.65	6.98	14	28.15	3.16	34
14.75	5.99	11	30.95	2.79	8
16.20	5.46	12	33.35	2.68	10
16.80	5.27	12	35.80	2.50	20
17.60	5.03	17	40.30	2.23	10
18.70	4.74	13	40.80	2.20	15
19.40	4.57	11	41.50	2.17	7
20.00	4.43	11	45.40	1.99	6
22.50	3.94	52	45.80	1.97	11
23.40	3.70	9			



sl. 10.10.

TABELA XIV

$2\theta$ ( $^\circ$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
10.50	8.42	10
13.20	6.70	23
15.60	5.68	100
16.50	5.37	7
21.20	4.19	9
23.55	3.77	7
24.55	3.62	26
24.90	3.57	17
26.40	3.37	7
27.40	3.25	8

$2\theta$ ( $^\circ$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
28.30	3.15	9
28.75	3.10	11
30.75	2.90	11
31.55	2.83	54
32.80	2.73	6
33.40	2.68	7
35.50	2.53	8
39.50	2.28	5
44.30	2.04	7
48.10	1.89	11

## 10.2. Kristalografski podaci monokristalnih formi

Već su mikroskopska posmatranja habitusa uzoraka ukazivala da će kod većine uzoraka biti teško pronaći monokristalne forme dimenzija većih od 0.1 mm. Ovo se ne odnosi na kompleksne Cu(HL)Cl, Cu(L)NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O i Cu(HL-8)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, i slobodan ligand H<sub>2</sub>L koji relativno lako kristališu u pogodnim monokristalnim formama. Čak i uzorci koji svojim habitusom i tretmanom polarizacione spektroskopije nisu ukazivali na odsustvo monokristalne građe, na rentgenskim snimcima su najčešće otkrivali forme sraslaca. Kod Cu(HL)Br, Cu(HL)ClO<sub>4</sub>, [Cu(HL)H<sub>2</sub>O]NO<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, [Cu(HL-8)·(o-phen)][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O i Cu(L)NH<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub>, ni posle prekrstalizacije i upornog traganja nisu pronadjeni uzorci koji bi omogućili određivanje punih kristalografskih parametara. Kristalografski podaci za ostale uzorke dati su u tabelama (XV - XX).

### 10.2.1. Odredjivanje parametara elementarne celije, eksperimentalne gustine, broja stehiometrijskih jedinica i rentgenske gustine

#### a. Odredjivanje parametara elementarne celije

Pri rentgenskim snimanjima korišćen je generator PW 1120/00 (PHILIPS) sa bakarnom antikatodom i režimom rada 35 kV i 25 mA. Za monohromatizaciju K<sub>α</sub> linije talasne dužine  $\lambda = 1.54178\text{Å}$  korišćen je nikleni filter debljine 0.012 mm.

Orijentacija kristala je vršena na osnovu oscilatornih snimaka. Konačno fino doterivanje je vršeno korišćenjem snimaka sa duplim eksponiranjem posle 180°, a u odnosu od 45° na ladjice goniometrijske glave na kojoj je postavljen uzorak.

Prva perioda je, po pravilu, određivana na osnovu os-

cilatornih snimaka, a ostale u kombinaciji sa snimcima nulte slojne linije po metodi Weissenberga.

Konačne vrednosti za sve uzorke, izuzev slobodnog liganda  $H_2L$ , utvrđene su posle skupljanja intenziteta automatskim difraktometrom.

*b. Merenje gustine kristala*

Za ispitivanje eksperimentalne gustine korišćeni su uzorci odabrani polarizacionim mikroskopom.

Testiranja su pokazala da uzorci plivaju u bromoforu, a tonu u etru. S obzirom da obe ove tečnosti ne reaguju sa ispitivanim jedinjenjima, a međusobno se mešaju, korišćene su za određivanje gustine kristala metodom lebdenja.

Sama gustina izospecifičnog rastvora određena je pikkometrijski.

*c. Određivanje broja stehiometrijskih jedinica po elementarnoj čeliji i rentgenske gustine*

Na osnovu perioda elementarne čelije i na osnovu karakterističnih uglova u datom kristalografskom sistemu, moguće je izračunati zapreminu elementarne čelije ( $V$ ) [66].

$$V = 2abc \{ \sin \alpha - \sin(\alpha-\beta) \sin(\alpha-\gamma) \}^{1/2} \quad 10.2.1.a.$$

$2\gamma = \alpha + \beta + \gamma \quad (\text{triklinični sistem})$

$$V = a b c \sin \beta \quad (\text{monoklinični sistem}) \quad 10.2.1.b.$$

$$V = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (\text{heksagonalan sistem}) \quad 10.2.1.c.$$

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

Gustina izražena preko veličina koje karakterišu elementarnu čeliju ima oblik

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z M}{VN_A}$$

10.2.2.

gde je  $M$  molekulska masa jedinjenja,  $Z$  broj molekula po elementarnoj čeliji, a  $N_A$  Avogadrov broj.

Odatle je

$$Z = \frac{\rho V}{M} N_A$$

10.2.3.

Koristeći za  $\rho$  eksperimentalnu vrednost gustine, iz izraza (10.2.3.) dobija se broj veoma blizak celom broju koji karakteriše broj stehiometrijskih jedinica po elementarnoj čeliji.

Ako se ovako zaokružen broj  $Z$  smatra poznatim, i koristeći se istom vezom iz izraza (10.2.3.) odredi nova vrednost  $\rho$ , dobija se tzv. rentgenska gustina.

## TABELA XV

KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA  $\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$ 

hemijkska formula	$\text{CuC}_{12}\text{N}_6\text{SO}_6\text{H}_{12}$
molekulska težina	$M = 431,63$
kristalografski sistem	triklinski
parametri elementarne ćelije	$a = 8.380(3) \text{ \AA}^0$
	$b = 11.366(4) \text{ \AA}^0$
	$c = 8.831(3) \text{ \AA}^0$
	$\alpha = 91.50(3) {}^\circ$
	$\beta = 97.37(4) {}^\circ$
	$\gamma = 107.80(4) {}^\circ$
zajemima elementarne ćelije	$V = 792.33 \text{ \AA}^3$
izmerena gustina	$\rho_M = 1.78 \text{ g/cm}^3$
izračunata gustina	$\rho_X = 1.80 \text{ g/cm}^3$
broj molekula u elementarnoj ćeliji	$Z = 2$
broj elektrona u elementarnoj ćeliji	$F(000) = 364$
zakoni gašenja	nema
prostorna grupa	$P\bar{T}$
simetrijski položaji	X Y Z -X -Y -Z

## TABELA XVI

## KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA Cu(HL)Cl

hemijska formula	CuClC <sub>9</sub> SN <sub>3</sub> OH <sub>10</sub>
molekulska težina	M = 307.13
kristalografski sistem	triklinični
parametri elementarne čelije	a = 10.261(4) Å b = 11.025(3) Å c = 12.249(6) Å α = 96.4 (2) <sup>°</sup> β = 111.35(2) <sup>°</sup> γ = 112.46(2) <sup>°</sup>
zапремина elementarne čelije	V = 1137 Å <sup>3</sup>
izmerena gustina	ρ <sub>M</sub> = -
izračunata gustina	ρ <sub>X</sub> = 1.80 g/cm <sup>3</sup>
broj molekula u elementarnoj čeliji	Z = 2
broj elektrona u elementarnoj čeliji	F(000) = 310
zakoni gašenja	nema
prostorna grupa	P <sub>1</sub>
simetrijski položaji	X Y Z -X -Y -Z

## TABELA XVII

KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{o}-\text{phen})]\text{NO}_3$ 

hemijačka formula	$\text{CuC}_{21}\text{N}_6\text{SO}_4\text{H}_{18}$
molekulska težina	$M = 513.99$
kristalografski sistem	monoklinski
parametri elementarne čelije	$a = 13.055(3) \text{ \AA}^0$
	$b = 9.722(4) \text{ \AA}^0$
	$c = 17.633(4) \text{ \AA}^0$
	$\beta = 103.03(3)^\circ$
zapremina elementarne čelije	$V = 2180.3 \text{ \AA}^3$
izmerena gustina	$\rho_M = 1.56 \text{ g/cm}^3$
izračunata gustina	$\rho_X = 1.56 \text{ g/cm}^3$
broj molekula u elementarnoj čeliji	$Z = 4$
broj elektrona u elementarnoj čeliji	$F(000) = 1064$
zakoni gašenja	$hkl: \text{nema}$ $0k0: k=2n$ $h0l: h+l=2n$
prostorna grupa	$P2_{1/n}$
simetrijski položaji	X Y Z $\bar{X}$ $\bar{Y}$ $\bar{Z}$ $\frac{1}{2} - X$ $\frac{1}{2} - Y$ $\frac{1}{2} - Z$ $\frac{1}{2} + X$ $\frac{1}{2} - Y$ $\frac{1}{2} + Z$

## TABELA XVIII

KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}] \text{NO}_3$ 

hemidska formula	$\text{CuC}_{14}\text{H}_{17}\text{SH}_4\text{O}_{4.5}$
molekulska težina	$M = 450.53$
kristalografski sistem	monoklinski
parametri elementarne čelije	$a = 19.385(9) \text{ \AA}$ $b = 15.069(8) \text{ \AA}$ $c = 13.701(7) \text{ \AA}$ $\beta = 119.65^\circ(4)$
zapremina elementarne čelije	$V = 3473.3 \text{ \AA}^3$
izmerena gustina	$\rho_M = 1.63 \text{ g/cm}^3$
izračunata gustina	$\rho_X = 1.66 \text{ g/cm}^3$
broj molekula u elementarnoj čeliji	$Z = 8$
broj elektrona u elementarnoj čeliji	$F(000) = 2160$
zakoni gašenja	$hkl: h+k = 2n$ $h0l: l = 2n$ $0k0: k = 2n$
prostorna grupa	$C_{2/c}$
simetrijski položaji	$x \quad y \quad z$ $\bar{x} \quad \bar{y} \quad \bar{z}$ $\bar{x} \quad y \quad \frac{1}{2} - z$ $x \quad \bar{y} \quad \frac{1}{2} + z$

## TABELA XIX

KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA Cu(L)NH<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O

hemijkska formula	CuC <sub>9</sub> H <sub>13</sub> SN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
molekulska težina	M = 304.64
kristalografski sistem	trigonalan
parametri elementrane čelije	a = b = 30.459(12) <sup>0</sup> Å c = 7.240(3) Å γ = 119.946(25) <sup>0</sup>
zajemna elementarnačelija	V = 5817.02 Å <sup>3</sup>
izmerena gustina	ρ <sub>M</sub> = 1.98 g/cm <sup>3</sup>
izračunata gustina	ρ <sub>X</sub> = 2.09 g/cm <sup>3</sup>
broj molekula u elementarnoj čeliji	Z = 18
broj elektrona u elementarnoj čeliji	F(000) = 2808
zakoni gašenja	hkil: - h + k + l = 3n hn2πl: l = 3n hπ0l: h + l = 3n
prostorna grupa	R3m
simetrijski položaji	x y z      y x-y z      y-x x z x y z      y x-y z      y-x y z x+1/3, y+2/3, z+2/3      y+1/3, x-y+2/3, z+2/3      y-x+1/3, x+2/3, z+2/3 -1/3, -2/3, 2/3      y+1/3, x-y+2/3, z+2/3      y-x+1/3, y+2/3, z+2/3 x+2/3, y+2/3, z+1/3      y+2/3, x-y+1/3, z+1/3      y-x+2/3, x+1/3, z+1/3 -2/3, -1/3, 1/3      x+2/3, x-y+1/3, z+1/3      y-x+2/3, y+1/3, z+1/3

## TABELA XX

KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA H<sub>2</sub>L

hemiska formula	C <sub>9</sub> Sn <sub>3</sub> OH <sub>11</sub>
molekulska težina	M = 209.1
kristalografski sistem	monoklinski
parametri elementarne čelije	a = 5.169(4) Å b = 16.853(10) Å c = 11.367(5) Å β = 92.476(6)°
zajemna elementarne čelije	V = 989.35 Å <sup>3</sup>
izmerena gustina	ρ <sub>M</sub> = -
izračunata gustina	ρ <sub>X</sub> = 1.45 g/cm <sup>3</sup>
broj molekula u elementarnoj čeliji	Z = 4
broj elektrona u elementarnoj čeliji	F(000) = 440
zakoni gašenja	hkℓ: nema 0k0: k = 2n h0ℓ: h + ℓ = 2n
prostorna grupa	P2 <sub>1/n</sub>
simetrijski položaji	x y z -x -y -z
	$\frac{1}{2} - x \quad \frac{1}{2} + y \quad \frac{1}{2} - z$
	$\frac{1}{2} + x \quad \frac{1}{2} - y \quad \frac{1}{2} + z$

### 10.3. Rešavanje strukture

Rešavanje svih struktura je vršeno na osnovu difrakтомetrijskih merenja intenziteta difrakcije X-zraka na monokristalnim uzorcima.

Intenziteti su korigovani za vrednosti Lorentz-polariзacionog faktora, ali korekcija na apsorpcione efekte nije vršena. Za atomske faktore rasejanja koriшћene su vrednosti iz Internationalnih tablica [67].

#### 10.3.1. Struktura $\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$

##### a. Merenje intenziteta difrakcije i karakteristike prostorne grupe

Sa odabranog monokristalnog uzorka mereni su intenziteti difrakcije automatskim četvorokružnim difraktometrom firme "SIEMENS". Potvrđen je trikliničan kristalografski sistem određen filmskim metodama, utačnjeni parametri elementarne ћelije (Tabela XV) i sakupljeni intenziteti 2979 nezavisnih refleksa.

Već samo lociranje kristala u trikliničan sistem sveđe je problem određivanja prostorne grupe na opredeljenje izmedju necentrosimetrične  $P_1$  i centrosimetrične  $\bar{P}1$ . S obzirom na odsustvo zakona gašenja u obe prostorne grupe, opredeljivanje je moguće samo posredno. Sigurno je da bi Wilsonova statistika normalizovanih strukturnih faktora [67] dala jednoznačan odgovor, ali je opredeljenje u ovom slučaju izvršeno na drugi način. Naime, u jedinjenju su prisutna dva teža atoma - bakar i sumpor. U slučaju postojanja centra inverzije, oko koordinatnog početka bi bila rasporedjena dva atoma bakra vezana centrom inverzije ( $B$  i  $B'$ ) i

dva atoma sumpora vezanih centrom inverzije ( $S$  i  $S'$ ). U Pattersonovoj mapi bi se pojavila tri maksimuma koji odgovaraju razlici položaja  $BB'$ ,  $BS'$  ( $B'S$ ) i  $SS'$ . S obzirom da je drugi maksimum dvostruki [93], a da bakar ima baš oko dva puta više elektrona od sumpora, prvi i drugi maksimum trebalo bi da su približno istog intenziteta. S obzirom da je Patterson-ova mapa pokazala baš ovu predvidjenu osobenost, jednoznačno je utvrđena prostorna grupa  $P\bar{I}$ .

Ovo se moglo očekivati i na osnovu rezultata da svakoj elementarnoj ćeliji pripadaju dve stehiometrijske jedinice. Ako bi se u tom slučaju radilo o necentričnoj prostornoj grupi, ta dva molekula bi morala biti neekvivalentna, što se retko dešava.

#### *b. Lokalizacija teškog atoma*

Kompleks ima bruto formulu  $CuC_{12}N_6SO_6H_{12}$ , što je utvrđeno hemijskom analizom. Iz nje se može sagledati da brojem elektrona u svom atomskom omotaču bakar upadljivo dominira. To je ukazalo da se njegov položaj u elementarnoj ćeliji može odrediti metodom "teškog atoma".

U diskusiji oko prostorne grupe već su ukazane neke osobenosti Patterson-ove raspodele u ovom slučaju, koje su izazvale neke komplikacije, iako su komponente medjuatomskih vektora (tabela XXI) relativno jednostavne.

Naime, nalaženje maksimuma u trodimenzionalnoj sintezi odgovaralo bi vrednostima  $2x$ ,  $2y$ ,  $2z$  teškog atoma, ali kao što je ranije izanalizirano, u ovom slučaju treba očekivati tri približno jednakaka maksimuma, koji su i nadjeni.

S obzirom da se za bilo koji od njih može predpostaviti da odgovara medjuatomskoj funkciji izmedju dva bakra i da odgovarajućim položajem atoma strukture sva tri maksimuma u sve tri kombinacije algebarski izgledaju korektne, dalje rešavanje strukture nastavljeno je u tri varijante položaja teškog atoma. Interesantno je da je u svakoj varijanti Fourier-ova sinteza oko

teškog atoma formirala molekul, ali u samo jednoj varijanti do kraja i sa logičnim rastojanjima. To je položaj izведен iz maksimuma intenziteta 75 (u odnosu na normiranih 300 i koji se, naravno, javio u koordinatnom početku), odnosno koordinatama bakra

$$x = 0.485$$

$$y = 0.220$$

$$z = 0.155$$

TABELA XXI

P̄1		x y z	ȳ ȳ ȳ
x	u =		2ȳ
y	v =		2ȳ
z	w =		2ȳ
ȳ	u =	2x	
ȳ	v =	2y	
ȳ	w =	2z	

c. Određivanje koordinata lakših atoma

U konačno utvrđenoj varijanti sa zadanim teškim atmom računati su strukturni faktori koji su dali R-faktor

za 1305 refleksa 0.592

za 789 refleksa 0.404.

Prva trodimenzionalna Fourier-ova sinteza je ukazala na položaj atoma sumpora, a sledeća i na sve ostale atome, sem vodonika. Tako su utvrđeni položaji 26 atoma (jednog atoma bakra, jednog sumpora, šest kiseonika, šest azota i dvanaest ugljenika), koliko se na osnovu hemijske analize i očekivalo u molekulu.

Vrednosti R-faktora su bile

za 1933 refleksa 0.301  
za 1117 refleksa 0.212

što se na ovom stadijumu rešavanja strukture moglo smatrati zadovoljavajućim.

#### *d. Utačnjavanje strukture*

Prvi ciklus utačnjavanja položaja atoma metodom najmanjih kvadrata i sa izotropnim temperaturnim faktorima smanjio je vrednost R-faktora na 0.107. Sledeća dva ciklusa izotropnog utačnjavanja dovela su do vrednosti faktora tačnosti 0.927, odnosno 0.897.

Utačnjavanje sa anizotropnim temperaturnim faktorima vršeno je sa 1933 refleksa. Tri ciklusa su svela vrednosti faktora tačnosti sa 0.108 na 0.052. Ovako utačnjene vrednosti date su u tabeli XXII.

Sa vrednostima iz tabele XXII izračunata je diferentna Fourier-ova sinteza koja nije ukazivala na postojanje još nekih atoma, čime se struktura konačno može smatrati rešenom.

Faktor tačnosti za svih 2979 refleksa je iznosio 0.069, odnosno 6.9%.

#### *e. Opis kristalne strukture*

Kompletan molekul kompleksa Cu(HL-8)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sa izračunatim rastojanjima, uglovima i odgovarajućim standardnim devijacijama prikazan je na sl. 10.11.

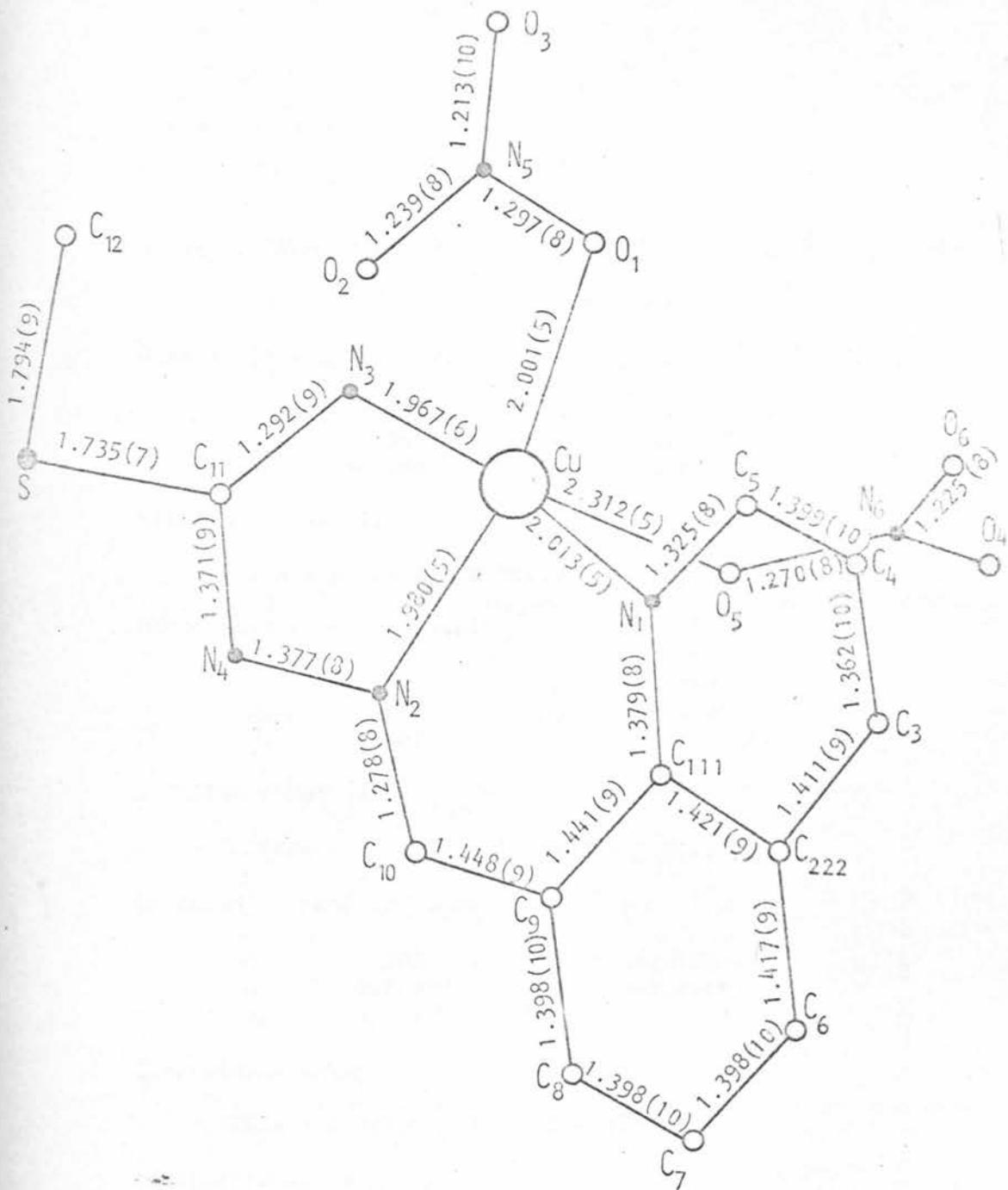
Centralni jon, bakar (II), ima koordinacioni broj 5 i nalazi se nešto izdignut u odnosu na kvadratnu osnovu distorzione kvadratne piramide koju čine koordinirani atomi. Kvadratnu osnovu čine tri atoma azota (iz 8-hinolinaldehida, hidrazinskog ostatka i NH - grupe) i kiseonik iz jedne NO<sub>3</sub> grupe. U vrhu pira-

TABELA XXXII

ATOMSKE KOORDINATE I ANIZOTROPNI TEMPERATURNI PARAMETRI ( $\times 10^{-4}$ )

Anizotropni temperaturni parametri su dati u obliku:  $\exp\{-(\mathbf{b}_{11} h^2 + \mathbf{b}_{22} k^2 + \mathbf{b}_{33} l^2 + \mathbf{b}_{12} hk + \mathbf{b}_{13} hl + \mathbf{b}_{23} kl)\}$

atom	x	y	z	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
Cu	4953(1)	2225(1)	1540(1)	91(1)	44(1)	92(2)	61(1)	-15(1)	-5(1)
S	249(2)	1114(2)	8113(2)	70(2)	41(2)	105(4)	37(1)	-66(3)	-20(2)
O <sub>1</sub>	5608(6)	711(4)	2027(6)	96(6)	35(7)	103(9)	62(3)	5(8)	11(6)
O <sub>2</sub>	3470(7)	463(5)	3274(7)	109(8)	81(9)	125(9)	51(5)	42(9)	-10(8)
O <sub>3</sub>	5362(9)	984(6)	6879(9)	299(9)	53(9)	197(9)	104(4)	106(9)	79(9)
O <sub>4</sub>	9460(6)	3680(5)	9332(6)	93(7)	80(9)	98(9)	78(4)	52(9)	62(7)
O <sub>5</sub>	6984(6)	3230(5)	69(6)	64(6)	108(8)	106(9)	95(4)	4(9)	63(7)
O <sub>6</sub>	9096(7)	2908(5)	1490(6)	135(7)	128(9)	90(9)	169(4)	-2(4)	81(7)
N <sub>1</sub>	6260(6)	3303(4)	3416(6)	66(7)	27(7)	68(9)	39(3)	5(8)	-2(7)
N <sub>2</sub>	3669(6)	3402(4)	1061(6)	56(6)	33(7)	62(9)	34(3)	-4(8)	-1(7)
N <sub>3</sub>	3321(7)	1283(5)	9795(7)	89(7)	41(8)	86(9)	65(4)	-50(9)	-1(7)
N <sub>4</sub>	7724(6)	7097(5)	34(7)	61(7)	42(8)	88(9)	49(3)	-29(9)	-27(7)
N <sub>5</sub>	4534(8)	30(5)	2833(7)	132(9)	30(9)	90(9)	28(4)	-7(9)	12(8)
N <sub>6</sub>	8524(6)	3261(5)	303(7)	71(7)	42(8)	81(9)	57(4)	-5(9)	5(7)
C <sub>111</sub>	6412(7)	4535(5)	3689(7)	63(7)	28(9)	64(9)	27(4)	19(9)	2(8)
C <sub>222</sub>	2445(8)	4760(6)	5045(7)	60(8)	37(9)	59(9)	15(4)	4(9)	-1(7)
C <sub>3</sub>	8444(9)	4646(6)	5977(8)	76(9)	53(9)	77(9)	36(5)	2(9)	-18(9)
C <sub>4</sub>	8197(8)	3412(6)	5718(8)	88(9)	53(9)	76(9)	56(5)	-15(9)	-7(8)
C <sub>5</sub>	7125(8)	2787(6)	4404(8)	89(8)	43(9)	68(9)	68(4)	-12(9)	2(8)
C <sub>6</sub>	2235(8)	3484(6)	4774(8)	90(9)	39(9)	73(9)	23(5)	24(9)	-2(8)
C <sub>7</sub>	3196(9)	2908(6)	5721(8)	114(9)	32(9)	90(9)	39(4)	44(9)	-4(8)
C <sub>8</sub>	4367(8)	3616(5)	6931(8)	87(9)	32(9)	86(9)	37(4)	49(9)	20(8)
C <sub>9</sub>	4599(7)	4859(5)	7243(7)	64(7)	31(9)	56(9)	38(4)	18(9)	14(7)
C <sub>10</sub>	4023(8)	4532(5)	1556(8)	75(8)	35(9)	65(9)	50(4)	12(9)	10(8)
C <sub>11</sub>	2113(8)	1740(5)	9369(8)	77(9)	32(9)	72(9)	32(4)	3(9)	-2(8)
C <sub>12</sub>	9465(9)	280(7)	2631(9)	137(9)	55(9)	184(9)	83(5)	-112(9)	-96(9)



Sl. 10.11.: Medjuatomska rastojanja kod molekula  $Cu(HL)(NO_3)_2$

mide se nalazi kiseonik iz druge  $\text{NO}_3^-$  grupe.

Metodom najmanjih kvadrata su izračunate "najbolje" ravni za bazis koordinacionog poliedra, nitratnih ravni, hinoskog prstena i S-metiltiosemikarbazidne ravni (tabela XXIII).

Na slikama 10.12. i 10.13. prikazane su projekcije elementarne ćelije duž b-ose, odnosno c-ose.

## TABELA XXIII

## OSNOVNA RAVAN KOORDINACIONOG POLIEDRA

$$0.7084X + 0.1838Y - 0.6806Z = 2.3067$$

Odstupanje atoma od ravnih

$O_1$	-0.047	$N_3$	0.056
$N_1$	0.047	$Cu$	0.173*
$N_2$	-0.055	$O_5$	2.473*

## NITRATNA RAVAN (1)

$$0.4295X + 0.1941X + 0.7485Z = 3.5139$$

Odstupanje atoma od ravnih

$O_1$	0.001	$N_5$	-0.003
$O_2$	0.001	$Cu$	-0.233*
$O_3$	0.001		

## NITRATNA RAVAN (2)

$$-0.0943X + 0.8777Y + 0.3891Z = 2.6915$$

Odstupanje atoma od ravnih

$O_4$	0.003	$N_6$	-0.008
$O_5$	0.003	$Cu$	-0.334*
$O_6$	0.003		

## QUINOLINSKA RAVAN

$$0.7745X + 0.0270Y - 0.6810Z = 2.0523$$

Odstupanje atoma od ravnih

$N_1$	0.058	$C_5$	0.092
$C_{111}$	0.030	$C_6$	0.045
$C_{222}$	0.032	$C_7$	0.008
$C_3$	-0.024	$C_8$	-0.046
$C_4$	-0.066	$C_9$	-0.047

## METILTIOSEMIKARBAZIDNA RAVAN

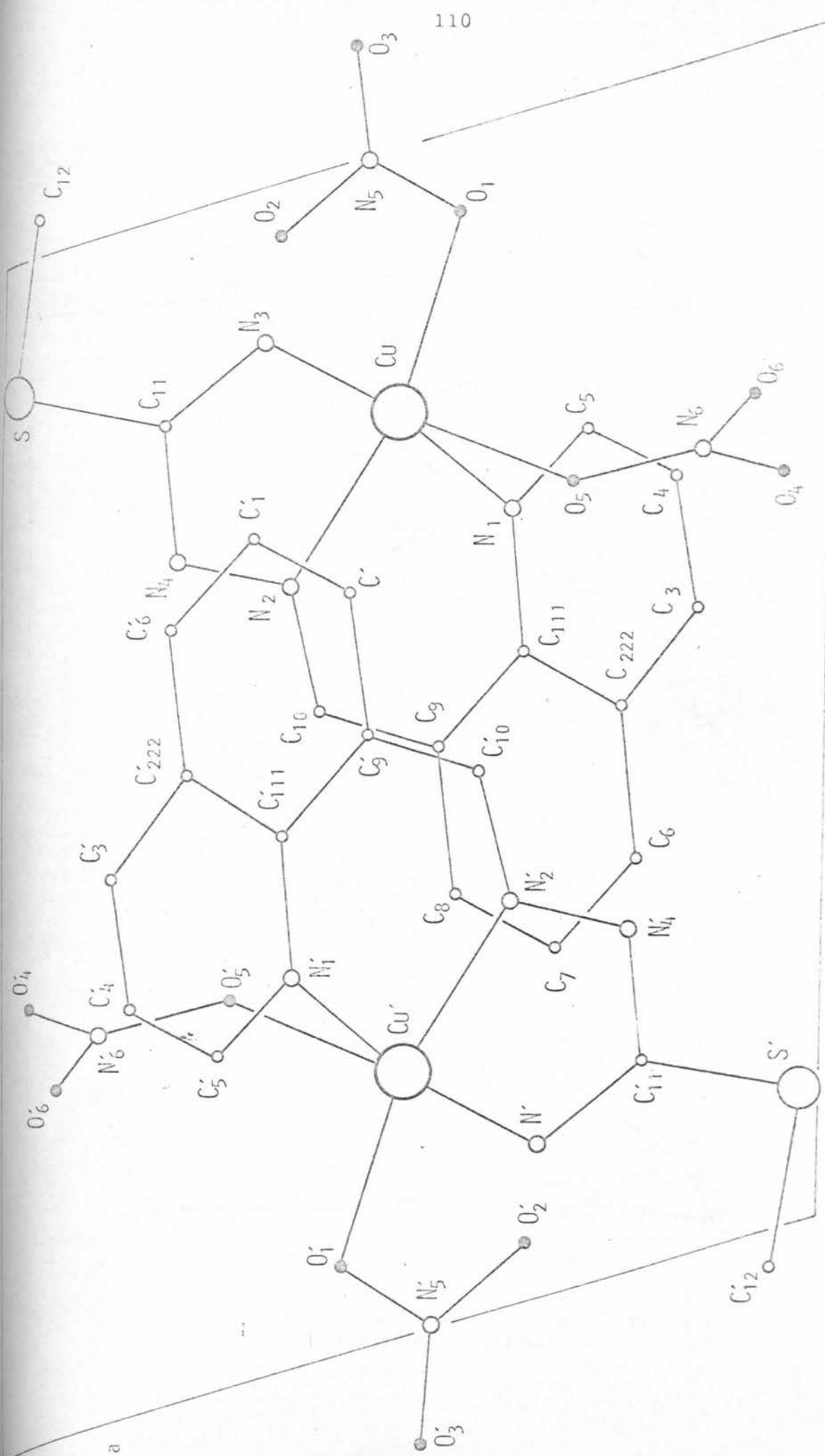
$$-0.4625X - 0.3336Y + 0.8188Z = -1.9492$$

Odstupanje atoma od ravnih

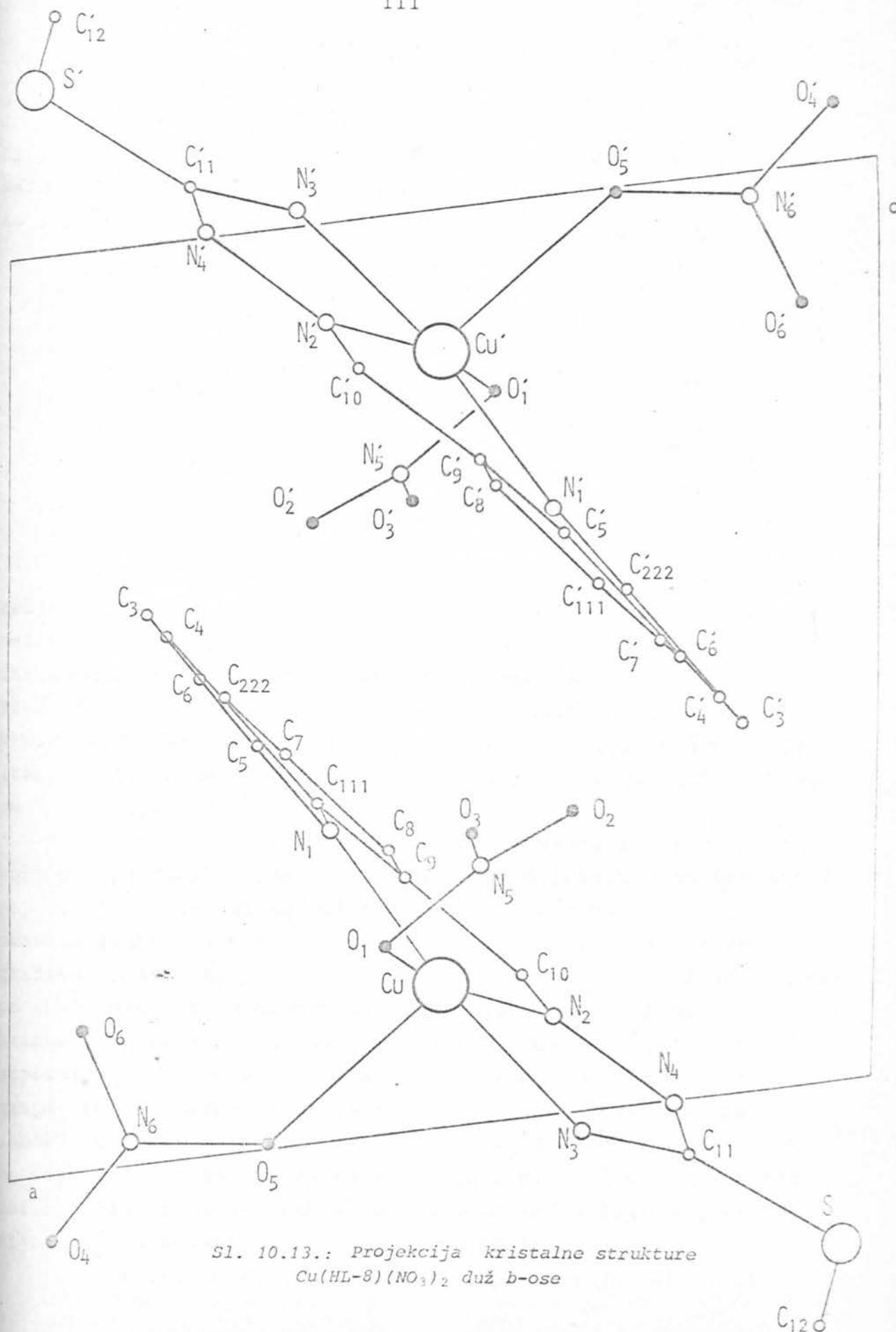
$N_2$	0.045	$C_{12}$	-0.054
$N_3$	0.027	$S$	0.066
$N_4$	-0.058	$Cu$	0.299*
$C_{11}$	0.014		

NAPOMENA: Sa \* su označeni atomi koji ne čine ravan

b



SI. 10, 12.: Projekcija kristalne strukture  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{dihClO}_4$



Sl. 10.13.: Projekcija kristalne strukture  
 $\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$  duž  $b$ -ose

Izračunavanje medjuatomskih rastojanja izmedju različitih molekula je pokazalo da se kristalno pakovanje ostvaruje samo pod uticajem Van der Waals-ovih sila. Na ovo grubo sugerise i projekcija sa sl. 10.13.

#### 10.3.2. Struktura $\text{Cu}(\text{HL})(\text{o-phen})\text{NO}_3$

##### a. Merenje intenziteta difrakcije i karakteristike prostorne grupe

Parametri elementarne čelije i prostorna grupa su odredjeni filmskom metodom. Sa odabranog monokristalnog uzorka mereni su intenziteti difrakcije automatskim četvorokružnim difraktometrom "PHILIPS PW 1100". Korišćeno je monohromatsko  $\text{CuK}_\alpha$  zračenje. Difraktometrijskim merenjima potvrđen je monoklinski kristalografski sistem i utačnjeni parametri elementarne čelije (tabela XVII). Izmereno je ukupno 2814 refleksija, od kojih 2711 sa  $I \geq 2\sigma(I)$ .

Odsustvo sistematskih zakona gašenja kod refleksija opštег tipa  $(hkl)$  ukazalo je da se radi o primitivnoj elementarnoj čeliji. Sistematska gašenja kod svih refleksija tipa  $(0k0)$  ukazala su na prisustvo helikoidne ose drugog reda duž kristalografskog pravca  $b$ , a sistematska gašenja kod svih refleksija tipa  $(h0l)$  ukazala su na prisustvo klizeće ravni duž dijagonale kristalografskih pravaca  $a$  i  $c$ . Ovakva prostorna grupa se može zapisati kao  $P2_1/n$  i nije sistematizovana medju 230 prostornih grupa prema Internacionalmim tablicama [66]. Ustvari, pogodnim izborom osa  $P2_1/n$  se može prevesti u  $P2_1/c$  [77]. Međutim, ovde to nije radjeno jer bi zahtevalo novo indiciranje svih izmerenih refleksija, te je struktura dosledno do kraja rešavana sa simetrijom koja odgovara prostornoj grupi  $P2_1/n$ .

Bitno je da u prostornoj grupi postoje četiri simet-

rijski ekvivalentna položaja, što odgovara broju stehiometrijskih jedinica po elementarnoj čeliji, izračunatim na osnovu eksperimentalne gustine. To upućuje da su svi molekuli međusobno ekvivalentni, odnosno da je asimetrična jedinica definisana već sa jednim molekulom.

b. Lokalizacija teškog atoma

Hemijском analizом је потврђено да комплекс има  
брuto формулу  $CuC_{21}N_5SOH_{18}$ . Lociranje bakra у елементарној челији извршено је Patterson-овом методом на бази компонената међуатомских вектора за просторну групу  $P2_1/n$  датим у табели XXIV.

TABELA XXIV

$P2_1/n$	x	y	z	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$	$1/2 - x$	$1/2 + x$	$1/2 - y$	$1/2 + y$	$1/2 - z$	$1/2 + z$
x u					-2x		1/2-2x		1/2			
y v					-2y			1/2		1/2-2y		
z w					-2z		1/2-2z		1/2			
$\bar{x}$ u		2x					1/2		1/2+2x			
$\bar{y}$ v		2y					1/2+2y		1/2			
$\bar{z}$ w		2z					1/2		1/2+2z			
$1/2 - x$ u		-1/2+2x		-1/2					2x			
$1/2 + y$ v		-1/2		-1/2-2y					-2y			
$1/2 - z$ w		-1/2+2z		-1/2					2z			
$1/2 + x$ u		-1/2		-1/2-2x		-2x						
$1/2 - y$ v		-1/2+2y		-1/2		2y						
$1/2 + z$ w		-1/2		-1/2-2z		-2z						

Maksimum intenziteta 250 (u odnosu na absolutni maksimum u koordinatnom početku koji je нормиран на 700) јавио се са координатама:

$$u = 0.946$$

$$v = 0.500$$

$$w = 0.110$$

što odgovara medjuatomskom vektoru sa koordinatama

$$1/2+2x \quad 1/2 \quad 1/2+2z.$$

Odatle su odredjene komponente x i z "teškog atoma". Maksimum intenziteta 265 javio se sa koordinatama

$$u = 0.50$$

$$v = 0.25$$

$$w = 0.50$$

što odgovara medjuatomskom vektoru sa koordinatama

$$1/2 \quad 1/2 + 2y \quad 1/2$$

odakle je odredjena koordinata y teškog atoma.

Na taj način je izvršeno lociranje atoma bakra u elementarnoj ćeliji sa koordinatama:

$$x = 0.723$$

$$y = 0.375$$

$$z = 0.305$$

#### c. Određivanje koordinata lakših atoma

Sa zadanim teškim atomom računati strukturni faktori dali su faktor tačnosti R

za 1589 refleksija 0.544

za 899 refleksija 0.371

Trodimenzionalna Fourier-ova sinteza ukazala je na položaj sumpora kao sledećeg atoma po elektronskoj gustini. Interesantno je da se vrednost faktora tačnosti sa atomom sumpora čak pogoršala za 4%. Kako se kasnije pokazalo, položaj je ipak bio ispravan, ali se njegov pozitivan uticaj manifestovao tek u sklopu šireg molekulskog motiva.

Druga Fourier-ova sinteza omogućila je lociranje i svih ostalih atoma, tako da su odredjena ukupno položaji 33 atoma (jednog bakra, jednog sumpora, četiri kiseonika, šest azota i dvadesetjednog ugljenika).

Vrednost R-faktora sa svim ovim atomima je iznosila  
za 1589 refleksija 0.358  
za 899 refleksija 0.238

što se na ovom stadijumu rešavanja strukture moglo smatrati zadovoljavajućim.

#### *d. Utačnjavanje strukture*

Izotropno utačnjavanje je vršeno sa 1288 refleksija metodom najmanjih kvadrata. Sa četiri ciklusa izvršeno je utačnjavanje sa početne vrednosti faktora tačnosti od 0.217 do konačne 0.081.

Utačnjavanje sa anizotropnim temperaturnim faktorima vršeno je sa 2711 refleksija. Tri ciklusa su početnu vrednost faktora tačnosti od 0.105 dovela do konačne vrednosti od 0.69. Ovako utačnjene vrednosti date su u tabeli XXV.

Sa vrednostima iz tabele XXV izračunata je diferentna Fourier-ova sinteza, koja nije ukazivala na postojanje još nekih atoma, čime se struktura može smatrati konačno rešenom.

Faktor tačnosti za svih 2814 refleksija je iznosio 0.074, odnosno 7,4%.

#### *e. Opis kristalne strukture*

Kompletan molekul  $[Cu(HL)(o\text{-}phen)]NO_3$ , sa izračunatim rastojanjima i uglovima i odgovarajućim standardnim devijacijama prikazan je na sl. 10.14.

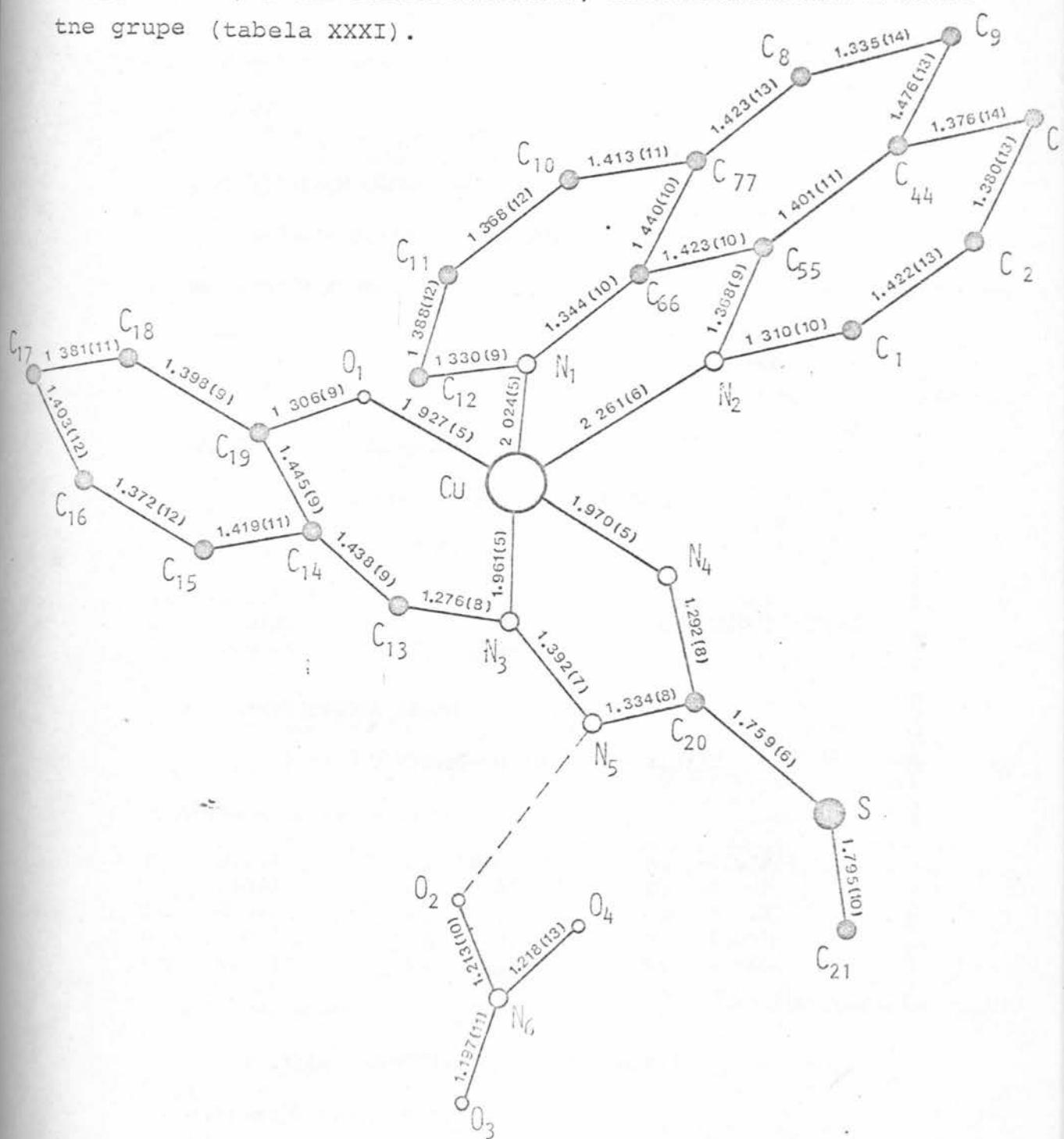
Bakar (II) i ovde ima koordinacioni broj 5 i okružen je rogljevima koordinacionog poliedra koji ima oblik deformisane kvadratne piramide. Deformisanu kvadratnu osnovu čine tri atoma azota (iz o-fenantrolina, hidrazinskog ostatka i NH-grupe)

TABLE A ATOMSKE KOORDINATE I ANIZOTROPNI TEMPERATURNI PARAMETRI (  $\times 10^4$  )  
 Anizotropni temperaturni parametri su dati u obliku:  $\exp\{-b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl\}$ 

atom	x	y	z	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
Cu	7250(1)	3768(1)	3041(1)	53	101	29	-6	25	3
S	479(1)	1543(2)	2855(1)	47	112	29	-24	4	-4
O <sub>1</sub>	7807(5)	2076(7)	3535(4)	63	92	25	7	29	8
N <sub>1</sub>	8290(5)	3876(10)	2348(5)	43	82	27	11	19	13
N <sub>2</sub>	6497(7)	147(13)	1251(6)	50	89	30	-16	21	9
N <sub>3</sub>	6102(4)	3763(5)	3592(3)	41	92	25	3	17	-1
N <sub>4</sub>	6325(4)	5165(5)	2428(3)	44	95	27	-4	13	5
N <sub>5</sub>	5294(4)	4670(5)	3273(3)	38	117	32	-1	22	5
C <sub>13</sub>	9540(5)	349(7)	2345(4)	43	79	24	16	7	8
C <sub>20</sub>	1422(5)	1675(6)	2261(3)	61	206	54	-69	49	-25
C <sub>1</sub>	6380(6)	710(9)	562(4)	80	129	32	-51	-19	44
C <sub>2</sub>	5552(8)	1644(9)	253(6)	115	133	52	-61	-54	61
C <sub>3</sub>	4853(8)	1952(10)	710(7)	88	140	71	-10	-36	37
C <sub>44</sub>	4963(6)	1378(8)	1437(6)	54	104	68	2	-8	-11
C <sub>55</sub>	5791(5)	453(7)	1695(4)	40	82	46	5	4	-23
C <sub>66</sub>	9069(5)	4796(7)	2568(4)	45	90	34	32	33	31
C <sub>77</sub>	5222(5)	101(8)	2928(5)	47	124	54	-24	36	-54
C <sub>8</sub>	4403(7)	1089(10)	2676(7)	59	160	83	17	38	-75
C <sub>9</sub>	4281(6)	1684(9)	1979(7)	52	142	83	66	23	-34
C <sub>10</sub>	9613(6)	4409(7)	1350(5)	89	173	45	107	82	69
C <sub>11</sub>	8835(6)	3445(9)	1154(4)	89	168	30	98	49	40
C <sub>12</sub>	8191(5)	3228(7)	1671(4)	67	111	27	38	35	6
C <sub>14</sub>	6064(5)	3121(7)	4216(4)	52	108	27	-14	30	4
C <sub>15</sub>	6746(7)	1516(9)	5271(4)	90	151	27	-49	34	18
C <sub>16</sub>	7368(7)	452(10)	5618(5)	95	150	33	-12	13	41
C <sub>17</sub>	8130(6)	9938(8)	5244(4)	86	119	29	-13	7	17
C <sub>18</sub>	7643(6)	1588(7)	4187(4)	55	81	20	-24	12	-1
C <sub>19</sub>	8264(5)	502(6)	4555(4)	67	98	28	-13	-3	6
C <sub>21</sub>	6833(5)	2104(6)	4552(3)	59	107	25	-5	31	13
O <sub>2</sub>	3370(5)	3585(7)	3432(4)	96	207	73	-82	97	-84
O <sub>3</sub>	2181(5)	3379(10)	4030(5)	134	379	81	-240	133	-136
O <sub>4</sub>	3647(7)	4263(13)	4581(18)	141	471	89	-155	36	-168
N <sub>6</sub>	3062(5)	3715(7)	4028(4)	80	157	42	-55	52	-42

i jedan atom kiseonika iz salicilaldehida. U vrhu piramide se nalazi drugi atom azota iz ortofenantrolina.

Metodom najmanjih kvadrata su izračunate "najbolje" ravni za bazis koordinacionog poliedra, S-metiltiosemikarbazidne ravni, ravni salicilaldehida, ortofenantrolina i nitratne grupe (tabela XXXI).



Sl. 10.14.: Medjuatomska rastojanja kod molekula  $\text{Cu}(\text{HL})(\text{o-phen})\text{NO}_3$

## TABELA XXVI

## OSNOVNA RAVAN KOORDINACIONOG POLIEDRA

$$0.4029X + 0.6225Y + 0.5628Z = 8.9552$$

Odstupanje atoma od ravnih

$N_1$	0.081	$O_1$	-0.084	$N_3$	0.096
$Cu$	0.156*	$N_4$	-0.093	$N_2$	2.352*

## S-METILTIOSEMIKARBAZIDNA RAVAN

$$0.3689X + 0.7198Y + 0.4897Z = 8.6811$$

Odstupanje atoma od ravnih

$N_3$	-0.008	$N_4$	0.076	$N_5$	-0.036
$C_{20}$	-0.016	$C_{21}$	0.078	$S$	-0.093
$Cu$	0.073*				

## SALICILALDEHIDNA RAVAN

$$0.5579X + 0.6587Y + 0.3659Z = 9.2770$$

Odstupanje atoma od ravnih

$C_{14}$	-0.015	$C_{15}$	0.008	$C_{16}$	0.004
$C_{17}$	-0.010	$C_{18}$	0.003	$C_{19}$	0.009
$O_1$	0.021*	$N_3$	-0.105*		

## o-FENANTROLINSKA RAVAN

$$-0.5240X + 0.7390Y - 0.2946Z = -4.1157$$

Odstupanje atoma od ravnih

$C_1$	0.018	$C_9$	0.019	$C_2$	-0.038
$C_{10}$	0.009	$C_3$	-0.057	$C_{11}$	-0.051
$C_{14}$	-0.016	$C_{12}$	-0.034	$C_{55}$	0.019
$N_1$	0.011	$C_{66}$	0.026	$N_2$	0.051
$C_{77}$	0.018	$Cu$	0.285*	$C_8$	0.025

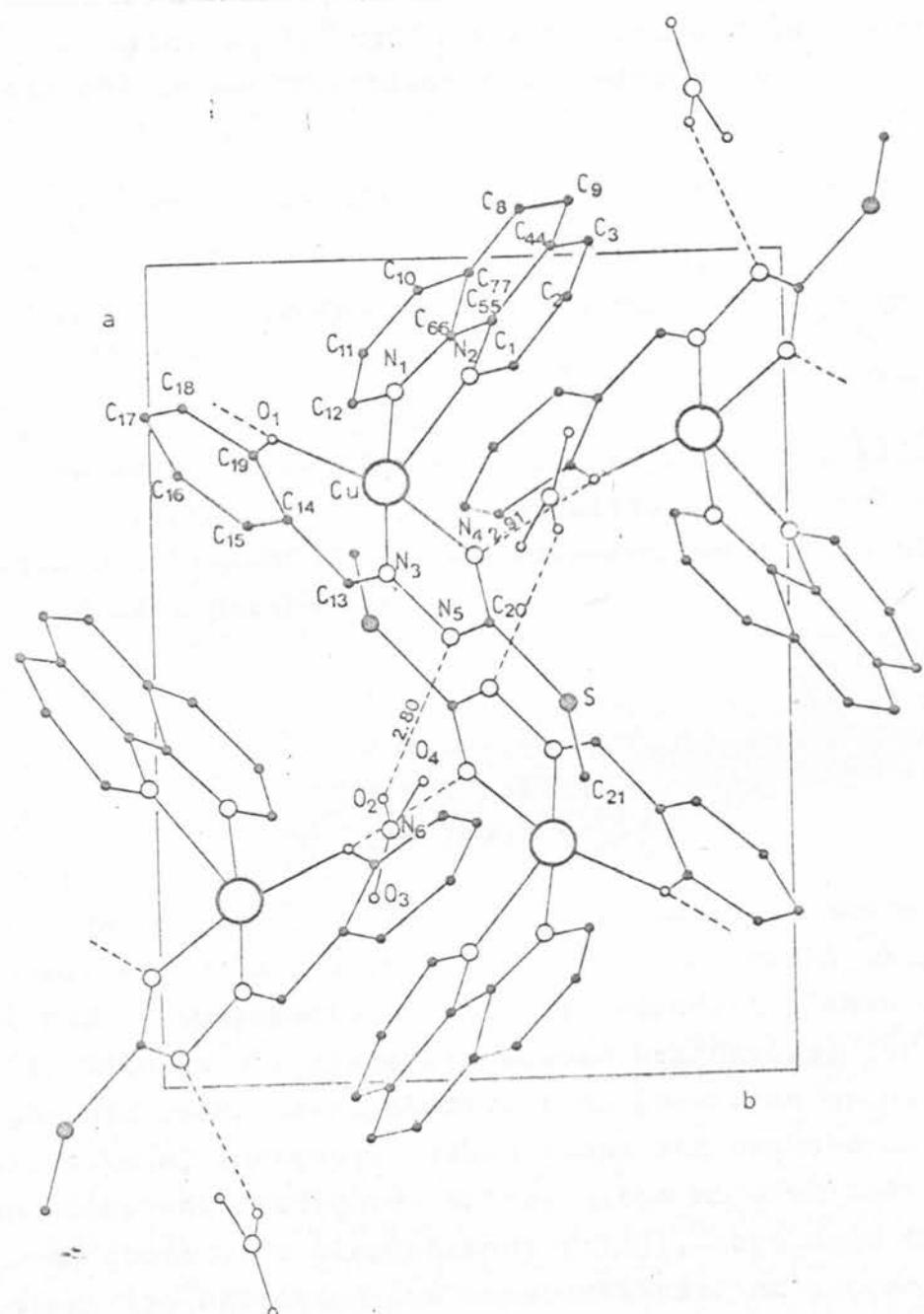
## NITRATNA RAVAN

$$-0.2824X + 0.9058Y - 0.2441Z = 0.4300$$

Odstupanje atoma od ravnih

$O_2$	0.007	$O_3$	0.007	$O_4$	0.007
$N_6$	-0.022	$Cu$	-1.094*		

NAPOMENA: Sa \* su označeni atomi koji ne čine ravan



Sl. 10.15.: Projekcija elementarne čelije kompleksa  $\text{Cu}(\text{HL})(\text{o-phen})\text{NO}_3$  duž c-ose kristalografskog sistema

Na slici 10.15. prikazana je projekcija elementarne čelije duž c-ose kristalografskog sistema.

### 10.3.3. Struktura $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$

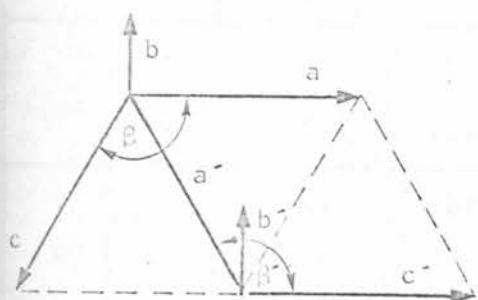
#### a. Merenje intenziteta difrakcije i karakteristike prostorne grupe

Parametri elementarne čelije su odredjeni filmskom metodom. Tako utvrđena elementarna čelija ne odgovara vrednostima datim u tabeli XVIII. Naime, filmskom metodom su dobijene sledeće vrednosti parametara

$$\begin{aligned} a &= 13.701 \text{ \AA}^0 \\ b &= 15.069 \text{ \AA}^0 \\ c &= 17.315 \text{ \AA}^0 \\ \beta &= 103.73^\circ \end{aligned}$$

Ove vrednosti su potvrđene i utaćnjene posle difraktometrijskog snimanja i dale su za broj stehiometrijskih jedinica, na bazi eksperimentalne gustine, vrednost blisku celom broju - 8. Tako je sve izgledalo sasvim standardno, jer su i zakoni gašenja jednoznačno ukazivali na prostornu grupu  $\text{A}_2/\text{a}$ . Međutim, pokušaj lociranja teškog atoma Patterson-ovom metodom nije dao očekivane rezultate. Naime, ništa nije ukazivalo na položaje osam atoma Cu u elementarnoj čeliji, nego samo četiri, ali je simetrija Patterson-ove mape ukazivala na zapreminsку centriranost elementarne čelije. S obzirom da se zapreminske centrirane strukture uopšte ne javljaju u monoklinskim sistemima, adekvatna prostorna grupa u Internationalnim tablicama nije postojala | 66 | . S obzirom na pokazanu tendenciju refleksa da su značajnijeg intenziteta samo oni kod kojih je  $h+k+l = 2n$ , struktura je do izotropnog utaćnjavanja rešavana u nestandardnoj grupi sa karakteristikama standardne  $\text{A}_2/\text{a}$ , ali koja je dodatnim simetrijskim preobražajem zapreminske centrirana.

U želji da se struktura ipak reši u standardnoj prostornoj grupi, izvršene su transformacije elementarne čelije u smislu određivanja novih parametara  $a$  i  $b$ , kao što je to prikazano na sl. 10.16.



$$a' = [a^2 + c^2 - 2accos(180 - \beta)]^{1/2}$$

$$b' = b$$

$$c' = a$$

$$\beta' = 180 - \beta + \text{arc cos} \frac{a'^2 + c'^2 - a^2}{2a'c}$$

sl. 10.16.

Ovim postupkom se prešlo na površinski centriranu monoklinsku prostornu grupu  $C_2/c$ , iste zapremine, a već izmereni intenziteti su samo preindeksirani kao

$$h' = h + l$$

$$k' = k$$

$$l' = h$$

Automatskim četvorokružnim difraktometrom "SIEMENS" izmereni su intenziteti za 2455 refleksija od kojih 2021 sa  $I \geq \sigma(I)$ . Korišćeno je monohromatsko  $\text{MoK}_\alpha$  zračenje talasne dužine  $\lambda = 0.710 \text{ \AA}$ .

#### b. Lokalizacija teškog atoma

Hemijskom analizom je utvrđeno da kompleks ima bruto formula  $\text{CuC}_{14}\text{H}_{15}\text{SH}_4\text{O}_4$ . Lociranje bakra u elementarnoj čeliji je izvršeno Patterson-ovom metodom na bazi komponenata medjuatomskih vektora za prostornu grupu  $C_2/c$ , datim u tabeli XXVII.

Maksimum intenziteta 75 (u odnosu na absolutni maksimum u koordinatnom početku koji je normiran na 300), javio se sa sledećim koordinatama u prostoru medjuatomskih funkcija

TABELA XXVII

$c_2/c$	x y z	$\bar{x} \bar{y} \bar{z}$	$\bar{x}$ y $1/2+z$	$\bar{x}$ $\bar{y}$ $1/2+z$	$1/2+x$ $1/2+y$ z	$1/2-x$ $1/2-y$ $\bar{z}$	$1/2-x$ $1/2+y$ $1/2-z$	$1/2+x$ $1/2-y$ $1/2+z$
x			- 2x	- 2x	0	$1/2$	$1/2-2x$	$1/2-2x$
y			- 2y	0	- 2y	$1/2$	$1/2-2y$	$1/2$
z			- 2z	$1/2-2z$	$1/2$	0	$1/2-2z$	$1/2$
$\bar{x}$	2x			0	2x	$1/2+2x$	$1/2$	$1/2+2x$
$\bar{y}$	2y			2y	0	$1/2+2y$	$1/2$	$1/2+2y$
$\bar{z}$	2z			$1/2$	$1/2+2z$	2z	0	$1/2$
$\bar{x}$	2x	2x			2x	$1/2+2x$	$1/2$	$1/2+2x$
y	0	2y			0	$1/2$	$1/2-2y$	$1/2$
$1/2-z$	$-1/2+2z$	$-1/2$			$2z$	$-1/2+2z$	$-1/2$	$2z$
x	0	- 2x	- 2x			$1/2$	$1/2-2x$	$1/2$
$\bar{y}$	2y	0	2y			$1/2+2y$	$1/2$	$1/2+2y$
$1/2+z$	$-1/2$	$-1/2-2z$	- 2z			$-1/2$	$-1/2-2z$	0
$x+1/2$	$-1/2$	$-2x-1/2$	$-2x-1/2$	$-1/2$			$-2x$	$-2x$
$y+1/2$	$-1/2$	$-2y-1/2$	$-1/2$	$-1/2-2y$			$-2y$	$0$
z	0	- 2z	$1/2-2z$	$1/2$			$-2z$	$1/2-2z$
$1/2-x$	$2x-1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2+2x$	2x		0	$2x$
$1/2-y$	$2y-1/2$	$-1/2$	$-1/2+2y$	$-1/2$	2y		$2y$	0
$\bar{z}$	2z	0	$1/2$	$1/2+2z$	2z		$1/2$	$1/2+2z$
$1/2-x$	$-1/2+2x$	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2+2x$	2x	0		$2x$
$1/2+y$	$-1/2$	$-1/2-2y$	$-1/2$	$-1/2-2y$	0	$-2y$		$-2y$
$1/2-z$	$-1/2+2z$	$-1/2$	0	2z	$-1/2+2z$	$-1/2$		$2z$
$1/2+x$	$-1/2$	$-1/2-2x$	$-1/2-2x$	$-1/2$	0	$-2x$	$-2x$	
$1/2-y$	$-1/2+2y$	$-1/2$	$-1/2+2y$	$-1/2$	2y	0	$2y$	
$1/2+z$	$-1/2$	$-1/2-2z$	- 2z	0	$-1/2$	$-1/2-2z$	$-2z$	

$$u = 0.15 \quad v = 0 \quad w = 0.93$$

što odgovara medjuatomskom vektoru sa koordinatama

$$2x \quad 0 \quad 1/2 + 2z$$

Odatle su odredjene koordinate x i z atoma bakra.

Maksimum intenziteta 78 javio se sa sledećim koordinatama u prostoru medjuatomskih funkcija:

$$u = 0.5 \quad v = 0.30 \quad w = 0.5$$

što odgovara medjuatomskom vektoru sa koordinatama:

$$u = 0.5 \quad v = 1/2 - 2y \quad w = 0.5$$

odakle je odredjena koordinata "teškog" atoma - y.

Na taj način je izvršeno lociranje atoma bakra u elementarnoj ćeliji sa koordinatama

$$x = 0.075$$

$$y = 0.105$$

$$z = 0.213$$

#### c. Određivanje koordinata lakoših atoma

Sa zadatim položajem atoma bakra, računati su strukturalni faktori, koji su doveli do sledećih vrednosti faktora tačnosti

za 2021 refleks 0.607

za 1113 refleks 0.442

Posle dve sukcesivne trodimenzionalne Fourier-ove sinteze, odredjeni su približni položaji svih atoma, sem vodonika, ionih koji pripadaju nitratnoj grupi (jedan bakar, jedan sumpor, jedan kiseonik, četiri azota i četrnaest ugljenika).

Vrednosti R-faktora su bile:

za 1646 0.352

za 1113 0.284

*d. Utačnjavanje strukture*

Posle jednog ciklusa izotropnog utačnjavanja sa 1113 refleksija faktor tačnosti je smanjio svoju vrednost na 0.205.

Tada je napravljena diferentna Fourier-ova sinteza iz koje su odredjeni položaji atoma koji pripadaju  $\text{NO}_3$  grupi. Sa ova četiri atoma, pet ciklusa izotropnog utačnjavanja dove- la su do vrednosti R-faktora za 1646 refleksija od 0.114.

Anizotropno utačnjavanje je vršeno korišćenjem 2005 nezavisnih refleksija i tri ciklusa su dovela do konačnog faktora tačnosti od

za	2021	refleksa	8.4%
za	1117	refleksa	7.1%

Ovako utačnjene vrednosti koordinata i anizotropnih temperaturnih faktora su date u tabeli XXVIII.

*e. Opis kristalne strukture*

Kompletan molekul sa izračunatim rastojanjima i uglo-vima i odgovarajućim standardnim devijacijama je prikazan na slici 10.17.

Bakar (II) ima ovde koordinacioni broj četiri i nalazi se u centru deformisanog kvadrata kojeg čine tri atoma azota ( $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{N}_3$ ) i jedan kiseonikov atom ( $\text{O}_1$ ). Dva atoma azota ( $\text{N}_2$  i  $\text{N}_3$ ) su iz S-metiltiosemikarbazidnog dela (hidrazinskog ostatka i  $\text{NH}$ -grupe), dok treći atom azota ( $\text{N}_1$ ) pripada piridinskom prstenu. Koordinovani atom kiseonika je iz salicilaldehidskog dela.

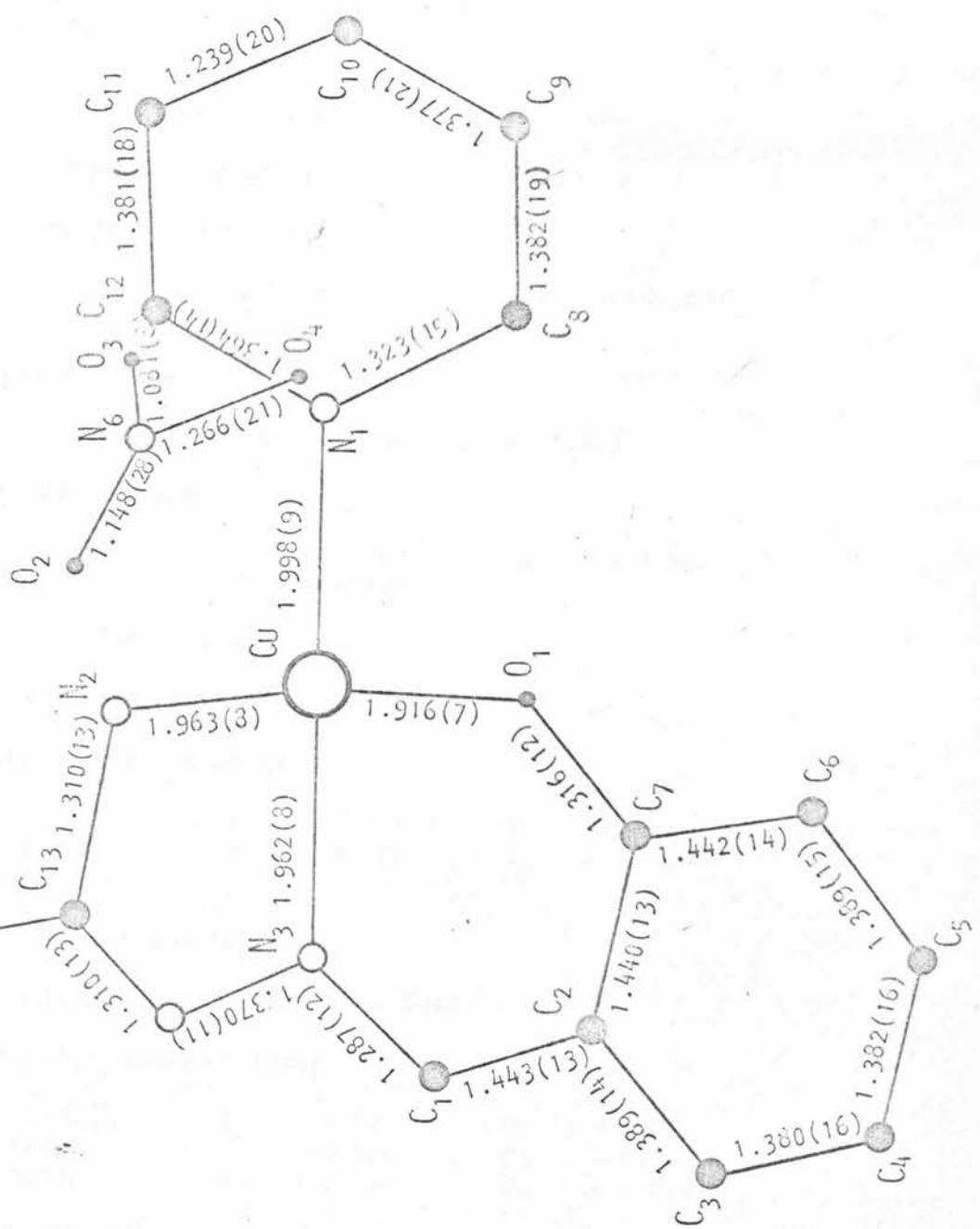
Prisutna  $\text{NO}_3$  grupa nije koordinovana za centralni atom, ali je vodoničnom vezom  $\text{N} - \text{H} \dots \text{O}$  vezana za ostali deo moleku-la.

Odstupanja položaja atoma od najboljih ravni za koordinacioni poliedar, nitratnu grupu, S-metiltiosemikarbazidnog,

TABELA XXVIII

ATOMSKE KOORDINATE I ANIZOTROPNI TEMPERATURNI PARAMETRI ( $\times 10^4$ )Anizotropni temperaturski parametri su dati u obliku:  $\exp\{-\{b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}\}^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl\}$ 

atom	x	y	z	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
C1	790(1)	1029(1)	2203(1)	28(1)	30(1)	61(1)	- 3(1)	42(1)	- 2(1)
S	3161(1)	- 214(2)	4334(2)	27(1)	54(1)	87(2)	8(2)	38(2)	- 12(3)
N1	766(4)	2355(6)	2189(6)	32(2)	33(4)	79(5)	- 9(5)	52(5)	- 21(7)
N2	1932(4)	897(6)	3244(6)	28(2)	39(4)	70(5)	- 6(5)	49(4)	- 5(7)
N3	871(4)	- 267(5)	2204(6)	27(2)	36(4)	63(4)	3(5)	48(4)	- 14(7)
N4	1616(4)	- 572(6)	2947(6)	27(2)	45(4)	74(5)	13(5)	49(5)	15(8)
O1	- 326(4)	994(5)	1155(6)	28(2)	36(3)	76(4)	- 3(4)	30(4)	- 15(6)
O4	3569(10)	2469(9)	2317(13)	108(8)	100(10)	191(14)	- 41(14)	76(16)	- 23(19)
O3	3014(10)	2589(11)	3145(16)	125(7)	191(12)	530(18)	- 117(15)	345(15)	- 446(20)
O2	3892(16)	1585(15)	3453(22)	198(17)	196(16)	331(28)	164(27)	178(35)	227(35)
N6	3488(8)	2191(9)	3136(13)	62(5)	52(6)	211(14)	- 40(10)	81(13)	14(16)
C1	330(5)	- 830(6)	1582(7)	31(3)	29(4)	57(5)	- 10(5)	46(5)	- 13(7)
C2	- 474(5)	- 589(7)	772(6)	27(2)	39(4)	44(5)	2(6)	36(5)	6(8)
C3	- 981(5)	- 1269(7)	134(8)	32(3)	38(4)	69(6)	- 8(6)	48(6)	- 22(8)
C4	- 1752(6)	- 113(8)	- 697(8)	35(3)	53(6)	76(6)	- 13(7)	51(6)	- 15(11)
C5	- 2018(5)	- 246(8)	- 928(7)	27(3)	69(6)	47(5)	- 5(7)	39(5)	- 5(10)
C6	- 1540(5)	466(7)	- 327(8)	30(3)	49(5)	61(5)	10(7)	47(5)	3(9)
C7	- 753(5)	314(7)	560(6)	29(2)	40(4)	42(4)	- 3(6)	37(4)	- 13(7)
C8	1241(6)	2815(8)	3100(9)	49(3)	46(5)	128(8)	- 25(7)	106(7)	- 36(11)
C9	1244(7)	3732(9)	3115(11)	69(4)	48(6)	194(10)	- 36(9)	162(8)	- 58(13)
C10	749(7)	4159(9)	2122(12)	65(4)	37(6)	205(12)	- 1(8)	153(10)	- 11(13)
C11	285(7)	3716(8)	1224(11)	44(3)	34(5)	151(9)	5(7)	93(8)	29(12)
C12	274(6)	2800(7)	1224(9)	52(3)	30(5)	141(7)	12(6)	130(6)	14(10)
C13	2164(5)	67(7)	3444(7)	24(2)	45(5)	44(5)	- 1(6)	33(5)	4(8)
C14	3145(7)	- 1399(9)	4534(10)	34(4)	49(6)	99(8)	15(8)	29(9)	27(12)



Sl. 10.17.: Medjuatomska rastojanja kod molekula  $[Cu(HL)Py]NO_3$

salicilaldehidni i piridinski deo dati su u tabeli XXIX.

Na slici 10.18. prikazana je projekcija elementarne celije duž kristalografske a-ose.

## TABELA XXIX

## OSNOVNA RAVAN KOORDINACIONOG POLIEDRA

$$- 0.6435X - 0.0276Y + 0.9831Z = 1.9084$$

Odstupanje atoma od ravni

$N_1$	- 0.012	$N_3$	- 0.014	$Cu$	0.013*
$N_2$	0.013	$O_1$	0.013*		

## NITRATNA RAVAN

$$- 0.643X - 0.028Y + 0.983Z = 1.914$$

Odstupanje atoma od ravni

$O_2$	- 0.008	$O_3$	- 0.009	$O_4$	- 0.004
$N_6$	0.021	$Cu$	- 3.88*		

## S-METILTIOSSEMIKARBAZIDNA RAVAN

$$- 0.662X + 0.050Y + 0.977Z = 1.846$$

Odstupanje atoma od ravni

$N_2$	0.085	$N_3$	- 0.031	$N_4$	- 0.016
$C_{13}$	- 0.006	$S$	- 0.117	$C_{14}$	0.084
$Cu$	0.167*				

## SALICILALDEHIDNA RAVAN

$$- 0.739X - 0.105Y + 0.944Z = 1.755$$

Odstupanje atoma od ravni

$C_7$	- 0.002	$O_1$	0.048	$Cu$	- 0.202*
$C_1$	- 0.051	$C_2$	0.016	$C_3$	0.025
$C_4$	0.031	$C_5$	- 0.024	$C_6$	- 0.044

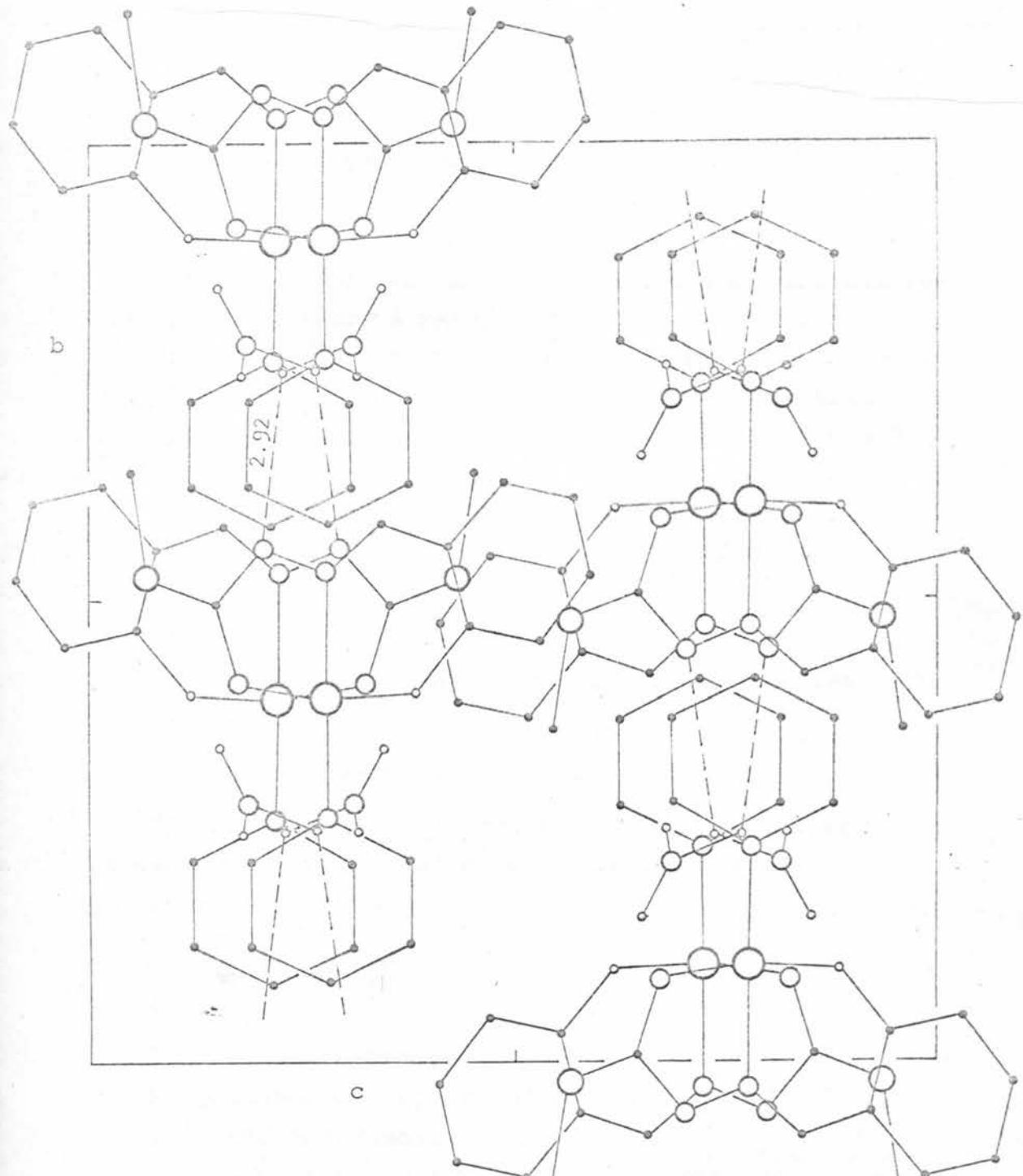
## PIRIDINSKA RAVAN

$$0.967X - 0.009Y - 0.699Z = - 0.692$$

Odstupanje atoma od ravni

$N_1$	- 0.002	$C_8$	0.011	$C_9$	- 0.012
$C_{10}$	0.005	$C_{11}$	0.003	$C_{12}$	- 0.005
$Cu$	0.049*				

NAPOMENA: Sa \* su označeni atomi koji ne čine ravan



S1. 10.18.: Projekcija elementarne  
ćelije duž a-ose kristalografskog  
sistema kompleksa  $[Cu(HL)Py]NO_3$

## 11. ELEKTRONSKI SPEKTRI

U cilju određivanja d-d prelaza i spektara prenosa nanelektrisanja, kao osnovna metoda korišćena je difuzna refleksiona spektroskopija. S obzirom na neprozirnost uzoraka, male prinose monokristalnih formi, kao i principijelne osetljivosti koordinacionih jedinjenja, ova se metoda prirodno nametala kao najracionalnija.

Kao dodatne informacije, ili u cilju komparacije korišćeni su i apsorpcioni spektri rastvora i infracrveni spektri kompleksa prepariranih sa KBr.

### 11.1. Snimanje difuznih refleksionih spektara

#### a) Osnovna postavka uređaja

Za snimanje difuznih refleksionih spektara korišćen se sistem sastavljen od sledećih osnovnih komponenti:

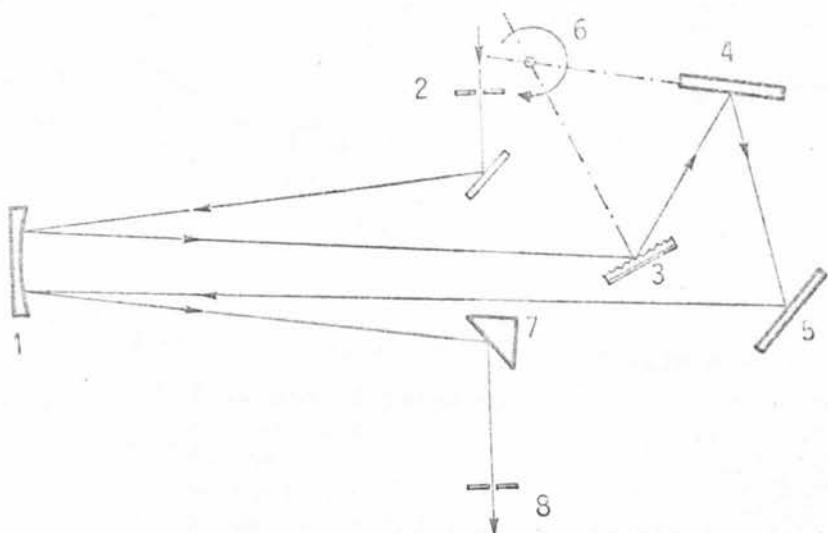
1. svetlosni izvor
2. filter
3. monohromator
4. čelična za difuznu refleksiju
5. fotomultiplikator
6. jednosmerni ispravljač visokog napona
7. merni instrument.

Kao svetlosni izvor za ultraljubičasto područje (do 3800 Å) korišćena je vodonična lampa, a u oblastima većih talasnih dužina sijalica sa volframovim vlaknom.

Pri merenjima su sukcesivno korišćeni sledeći filtri:

UG-1	za interval od	2000 - 3800	Å
WG-1	za interval od	3800 - 6800	Å
OG-5	za interval od	6800 - 10000	Å

Kao izvor monohromatske svetlosti u celom intervalu od  $2000 - 10000 \text{ \AA}$  (odnosno  $45000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$ ) korišćen je monohromator SPM-2 (Zeiss, Jena) sa optičkom rešetkom od 650 zarezova po milimetru. Njegova optička šema je data na sl. 11.1. | 134 | . Prilikom snimanja otvor izlazne pukotine je iznosio 0.30 mm, što odgovara rezoluciji od  $\Delta\lambda = 12 \text{ \AA}$ .

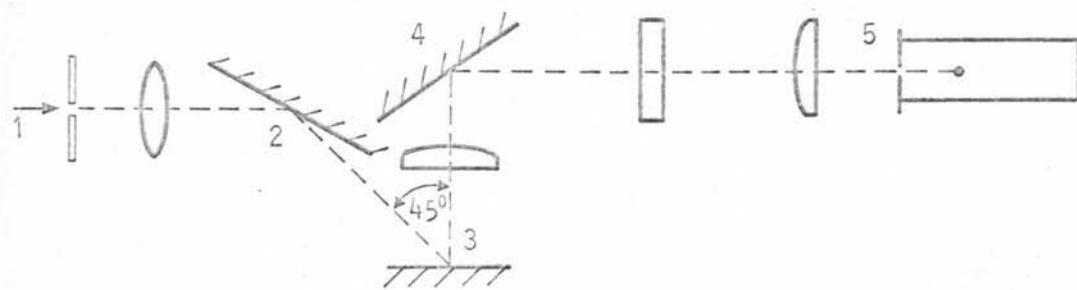


Sl. 11.1.: Optička šema monohromatora SPM-2

1. parabolično ogledalo
2. ulazna pukotina
3. refleksiona rešetka
4. Vadsvortovo ogledalo
5. autokolimaciono ogledalo
6. zajednička obrtna osa za rešetku i Vadsvortovo ogledalo
7. refleksiona prizma
8. izlazna pukotina

Refleksiona čelija korišćena kao adapter za snimanje difuzne spektroskopije bila je geometrijskog tipa  $45^\circ R_0$ . Pojedinačna snimanja sa čelijom geometrijskog tipa  $dR_0$  dala su iste rezultate, što se s obzirom na povoljan praškast oblik uzorka moglo i očekivati. Optička šema korišćene refleksione čelije kod koje se uzorak osvetljava pod uglom od  $45^\circ$  prema normali

na njegovu površinu, a rasejana svetlost detektuje u pravcu normale, data je na sl. 11.2. [135]. Optički delovi su smešteni u metalno kućište sa zatamnjениm unutrašnjim stranama zidova. Sa donje strane kućišta se nalazi otvor prečnika 15 mm. Na njega se u specijalnom držaču, pomoću opruge, prislanja uzorak tako da dobro naleže na otvor, te onemogućuje prođor spoljašnjeg svetla u kućište.



Sl. 11.2.: Optička šema refleksione čelije R-45/0

- 1. ulazna dijafragma
- 2. ogledalo
- 3. uzorak
- 4. ogledalo
- 5. detektor (fotomultiplikator)

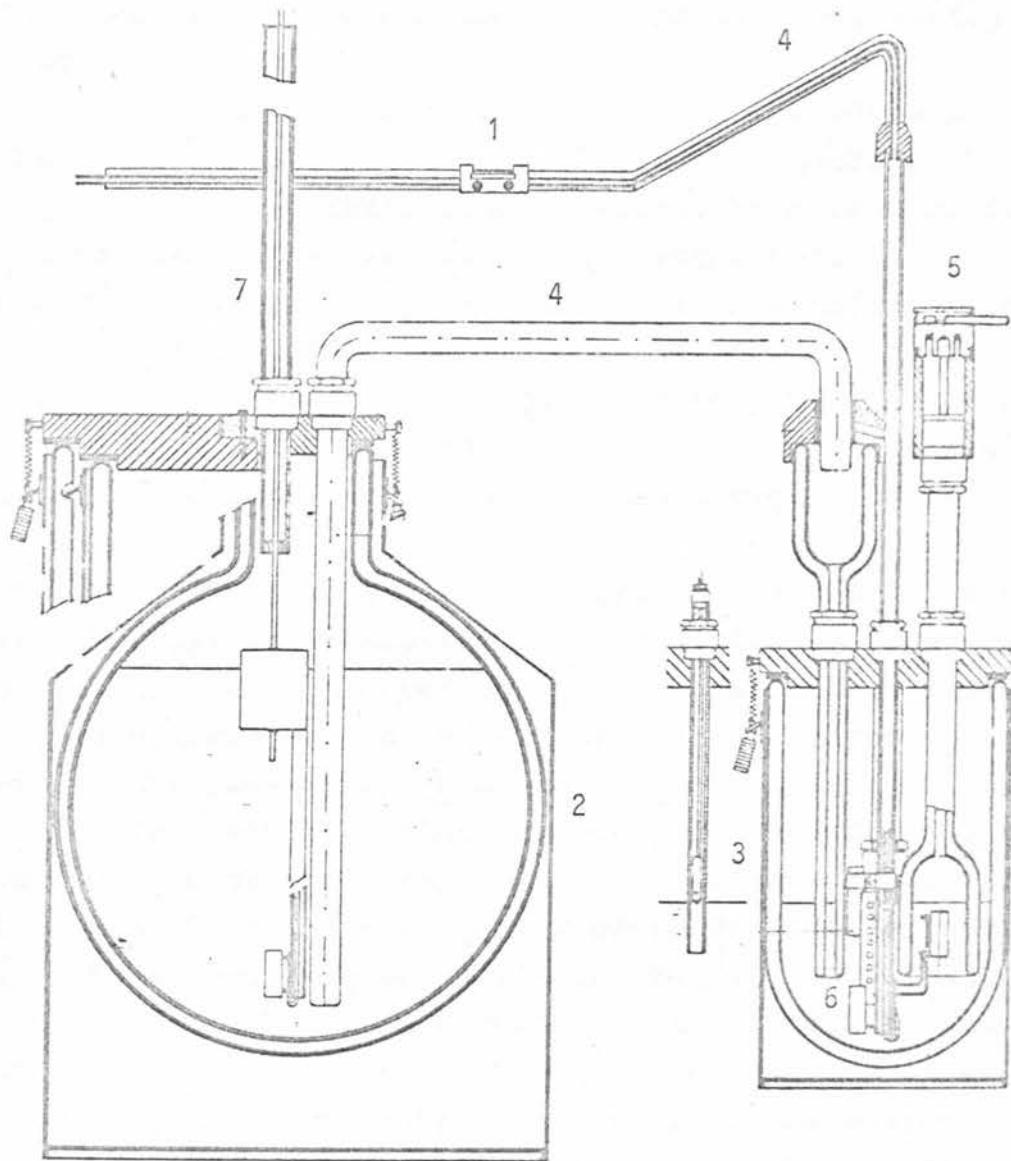
Kao detektori korišćeni su fotomultiplikatori: EMI 9529B za ultravioletno i vidljivo područje i PHILIPS-150CVP za kraj vidljivog i blisko infracrveno područje (preko 6000 Å).

Kao izvor visokog napona za fotomultiplikatorske celine korišćen je jednosmerni ispravljač "Bertan Associates", model 205-03. Njegove ulazne karakteristike su: napon  $220 \pm 10\%$  i frekvencija naizmenične struje 50-60 Hz, dok se na izlazu može dobiti odabrani jednosmeran napon u intervalu od 0 do 3000 V i struje jačine od 0 do 10 mA. Korišćeni radni napon je po pravilu iznosio 1 kV i predstavljao je najoptimalniji odnos između osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora.

Struja fotomultiplikatora je merena univerzalnim mernim instrumentom tipa PHILIPS DC microvoltmeter PM 2436/06. On ima veoma pogodne performanse za ovakva merenja jer mu je strujni opseg od 1 A do 10 pA.

b. Snimanje na niskim temperaturama

Za snimanje na niskim temperaturama korišćen je sistem firme "ENRAF NONIUS" FR 524-K, adaptiran za hladjenje uzorka u refleksionoj čeliji  $45R_0$ . Hladjenje se vršilo parama tečnog azota. Na sl. 11.3. prikazan je kompletan sistem [65].



Sl. 11.3.: Sistem za hladjenje parama tečnog azota  
 1. kućište za hladjenje uzorka, 2. osnovni kontejner za tečni azot, 3. radni kontejner, 4. kriostatske cevi, 5. termostat, 6. grejač, 7. pokazivač nivoa tečnog azota

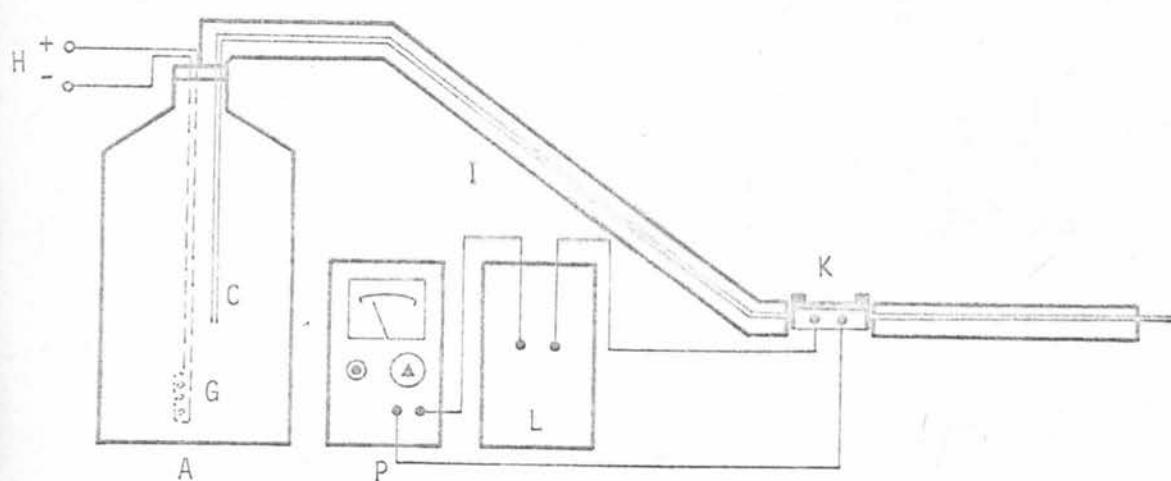
Sistem omogućava da se regulacijom režima rada grejača u radnom kontejneru proizvoljno bira temperatura na izlazu kriostatskih cevi, sve do temperatura bliskih tački ključanja azota. Ta temperatura se može kontrolisati merenjem napona Ni-Cr termopara čiji je vrh smešten baš na izlazu kontejnerskih cevi. Kada nivo azota u radnom kontejneru opadne ispod optimalne vrednosti, obezbedjeno je automatsko dopunjavanje iz osnovnog kontejnera.

Izlazna usta kriostatskih cevi priključena su na specijalno izradjenu bakarnu komoru, čija se geometrija uklapa u postolje standardnih refleksionih čelija. Praktično se direktno na bakarnoj komori nalaze ispitivani uzorci koji se sad mogu snimati standardnim postupkom. Radi dobijanja tačnije temperature samog uzorka u spoljašnji zid komore je utisnut drugi termopar od bakar-konstantana. Drugi par termopara je smešten u mešavinu leda i vode, tako da se merenjem elektromotorne sile i korišćenjem kalibracione krive [61] mogla procenjivati temperatura uzorka.

U ovakvoj konstelaciji sistem je omogućavao stabilnu situaciju na željenoj temperaturi za više časova rada. Međutim, gubici na kućištu su i pored specijalnih teflonskih izolatora bili dosta veliki, tako da se sam uzorak nije mogao ohladiti do temperature bliske ključanju azota.

Niže temperature uzorka su postizane originalnim uređajem, koji je prikazan na sl. 11.4. U kontejneru (B) se nalazi tečni azot koji isparava u prostor prema čepu, te se stvara nadpritisak koji potiskuje tečnost kroz cev (C). Zahvaljujući grejaču (G) moguće je postići dovoljan pritisak koji će istisnuti tečnost do bakarne komore (A) na kojoj se nalazi uzorak.

Uzorak se, naravno, hlađi na račun zagrevanja azota koji se u gasnom stanju otpušta u okolinu. Bakarna komora se svojom geometrijom uklapa u refleksionu čeliju, što kao i u prethodnoj verziji omogućuje standardno snimanje uzorka. Termopar od bakar-konstantana, čiji se jedan kraj nalazio u smeši leda i vode (L) omogućavao je, preko merenja napona instrumentom (P), stalnu kontrolu temperature.

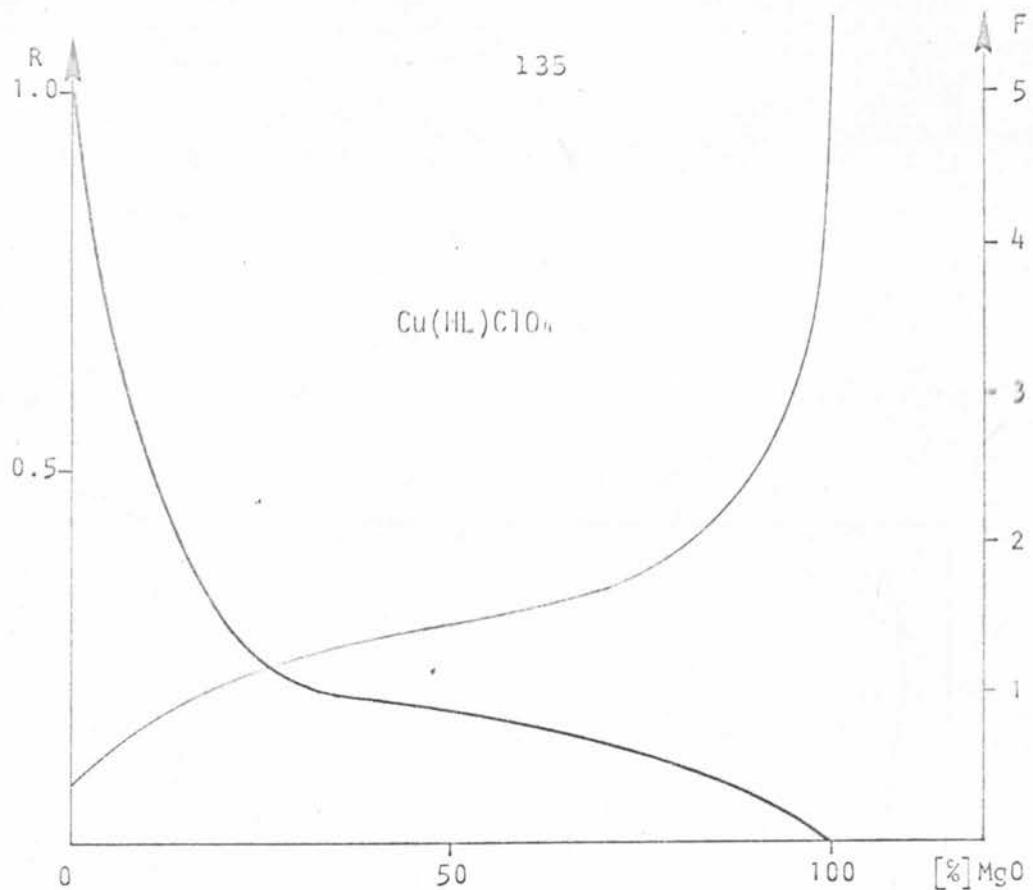


Sl. 11.4.: A - Dewear-ov sud sa tečnim azotom  
 I - izolacija  
 K - kućište za hladjenje uzorka sa termoparom  
 H - izvor jednosmerne struje za grejanje azota  
 L - posuda sa ledom (referentna  $0^{\circ}\text{C}$ )  
 P - DC-MICROMETER za merenje niske temperature (na mV skali)  
 C - cev za protok azota  
 G - grejač

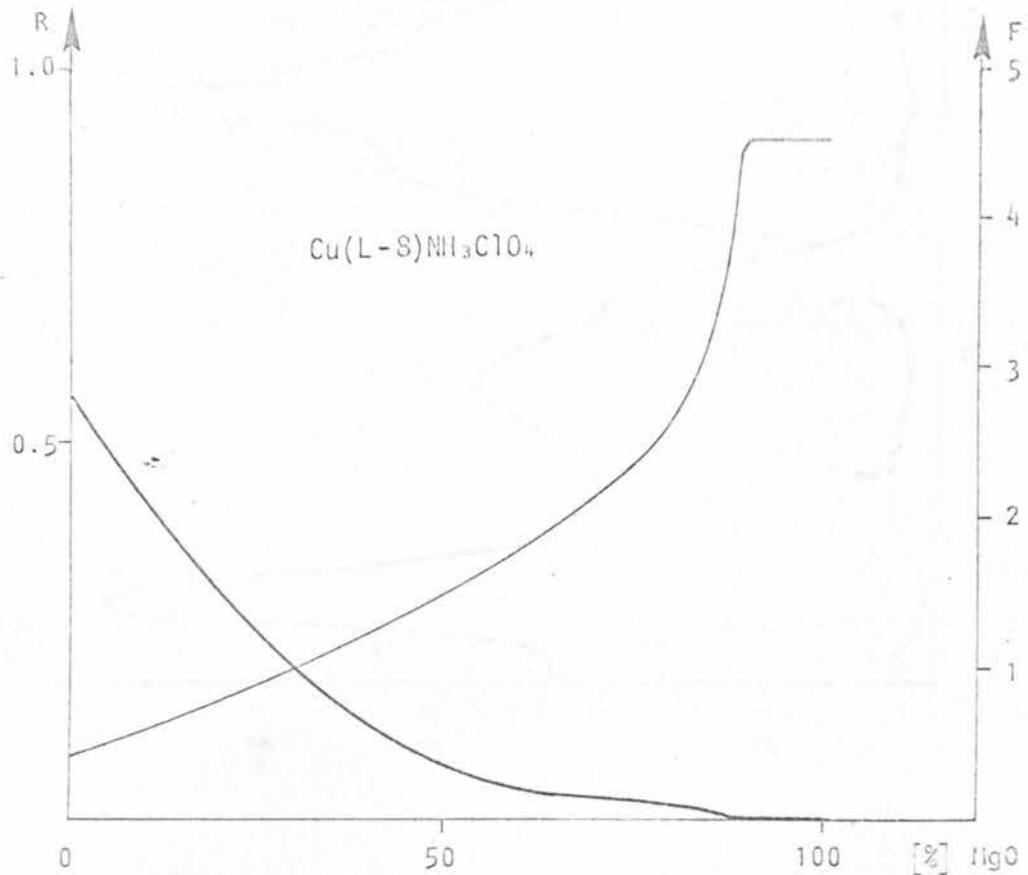
Na ovaj način postizane su temperature veoma bliske tački ključanja tečnog azota. Međutim za razliku od prethodnog rešenja, termička stabilnost je bila znatno slabija, tako da se fluktuacije temperatura tokom merenja nisu mogle smanjiti ispod  $10^{\circ}\text{C}$ .

#### 11.4.2. Difuzni refleksioni spektri ispitivanih uzoraka

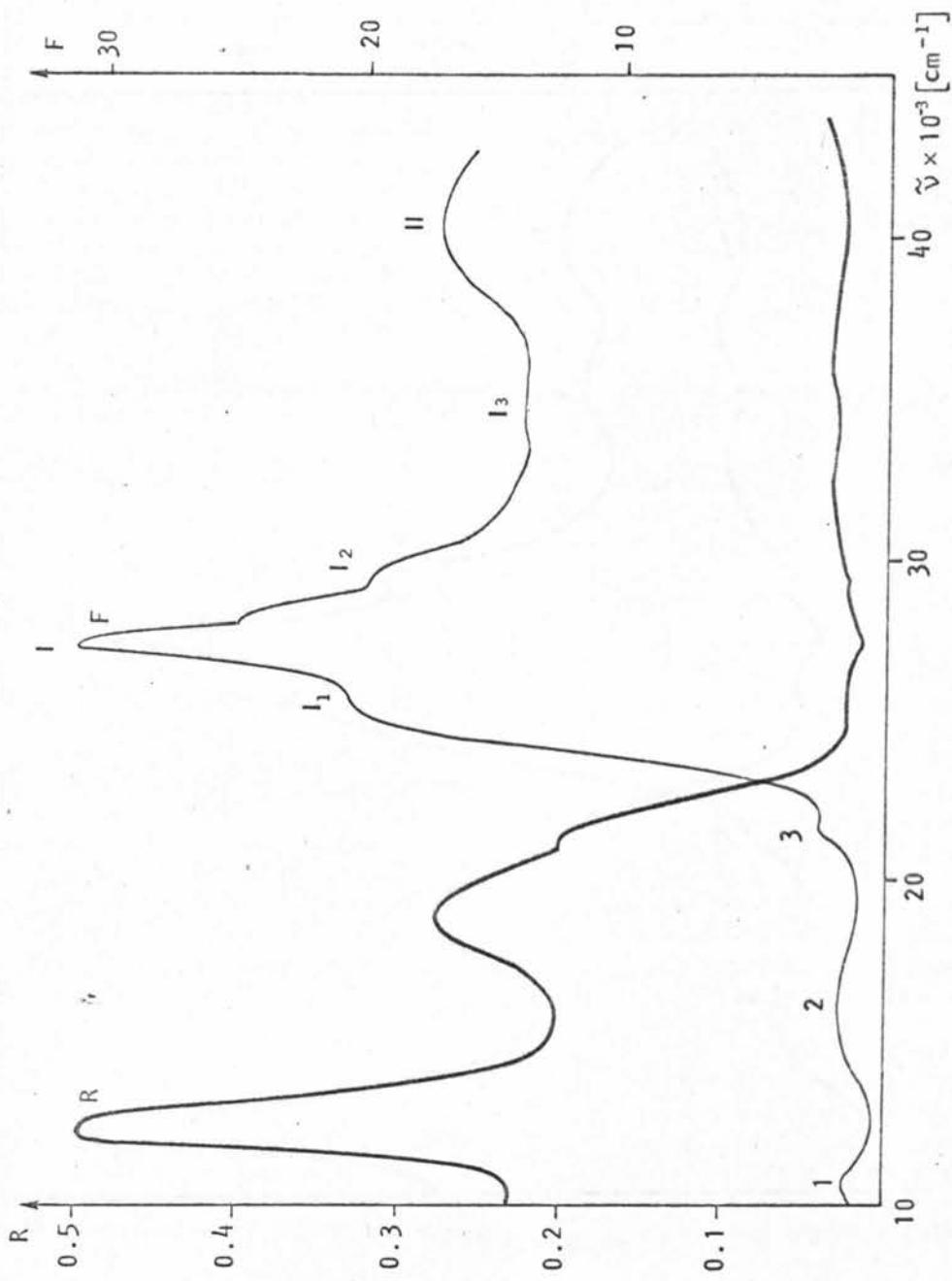
Difuzni refleksioni spektri su snimani sa uzorcima u nerazblaženom stanju jer su testiranja prilikom mešanja sa MgO kao belim telom pokazala da se radi o apsorberima srednje klase. Naime, kao što se može videti sa grafičkih prikaza, već 50% MgO smanjuje vrednosti funkcije F u maksimumu apsorpcije ispod jedinice (sl. 11.5.), odnosno 30% MgO u maksimumu refleksije (sl. 11.6.).



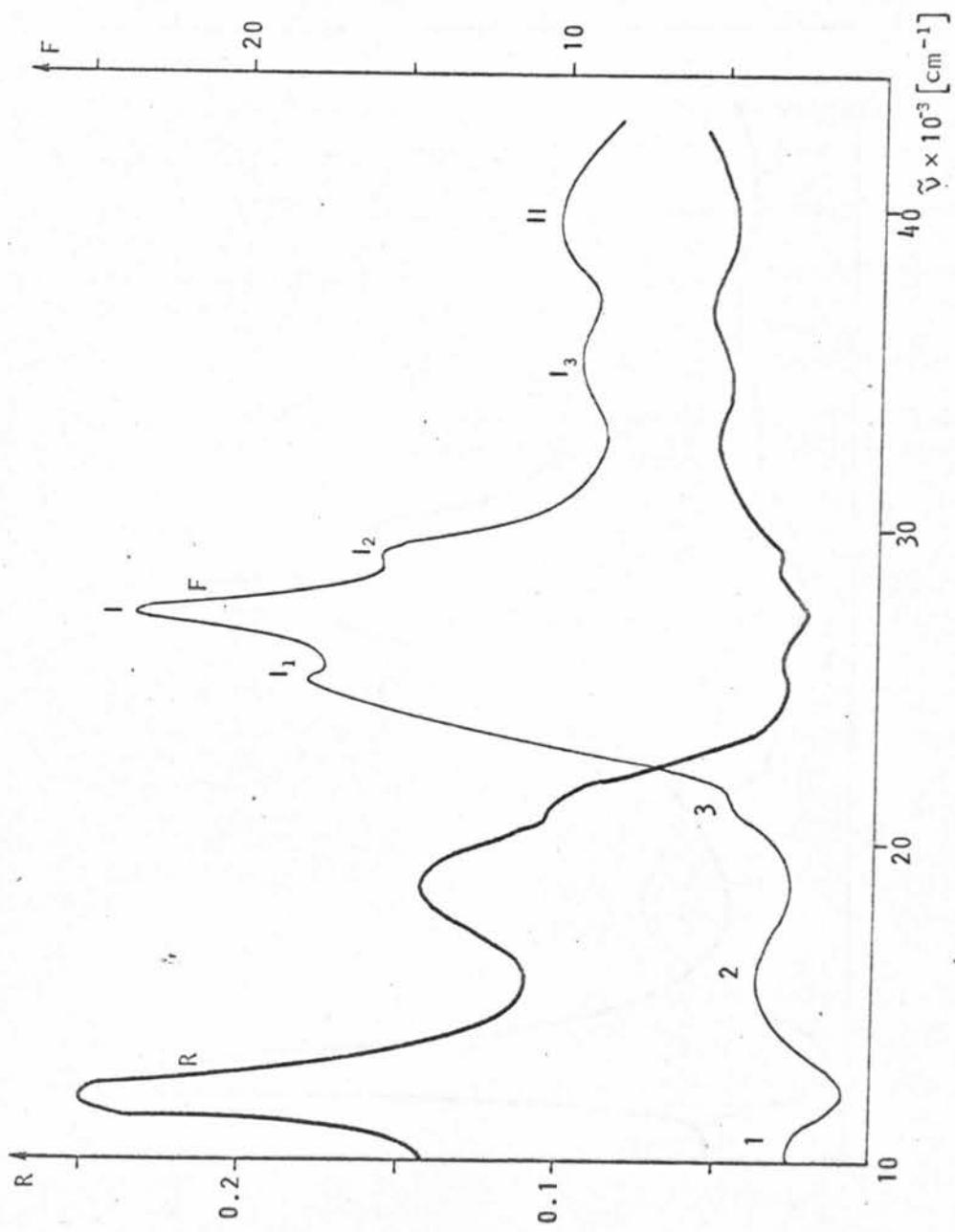
Sl. 11.5.:  $F$  i  $R$  u funkciji od koncentracije  $\text{MgO}$  na  $10000 \text{ cm}^{-1}$



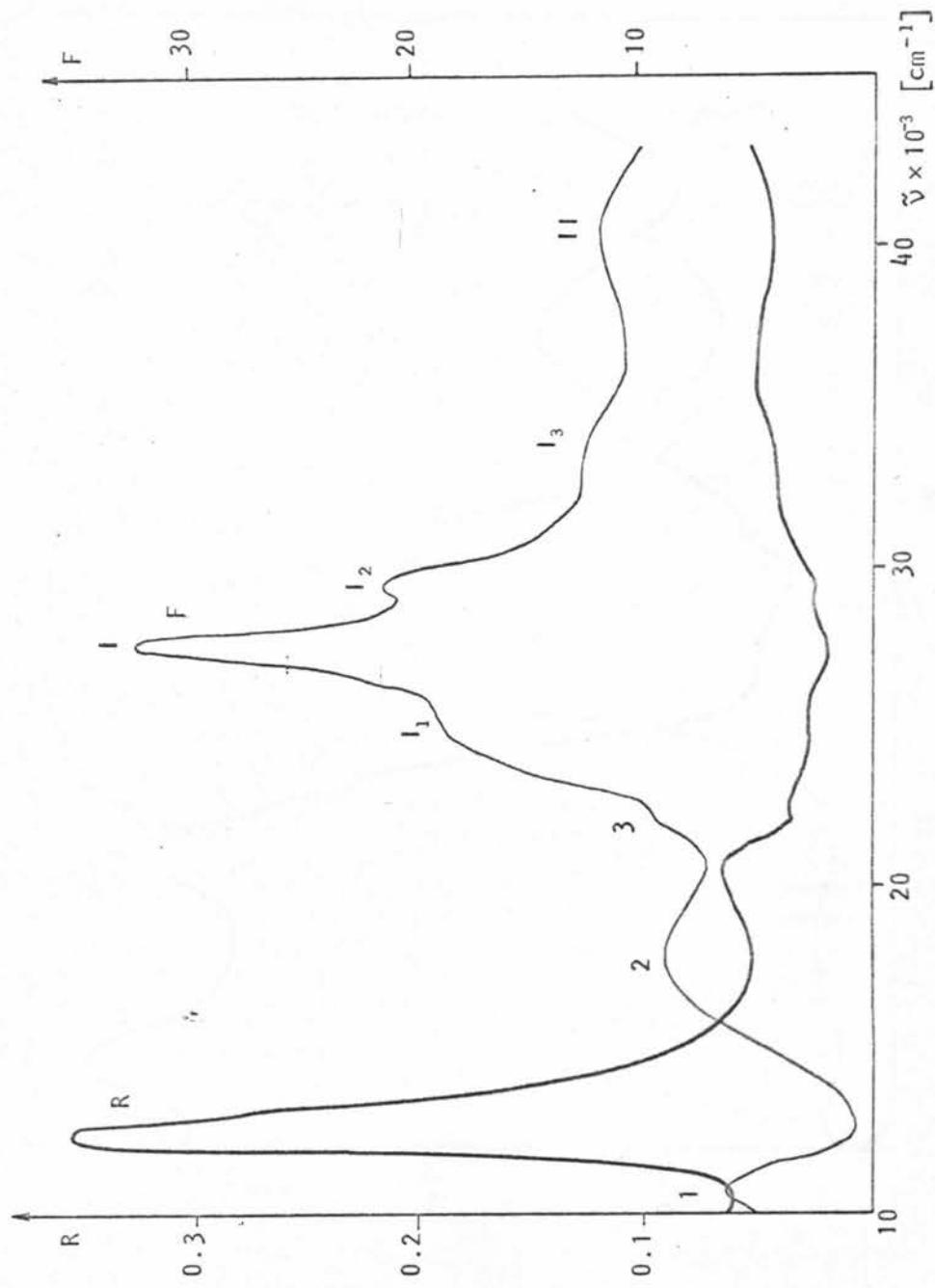
Sl. 11.6.:  $F$  i  $R$  u funkciji od koncentracije  $\text{MgO}$  na  $18000 \text{ cm}^{-1}$



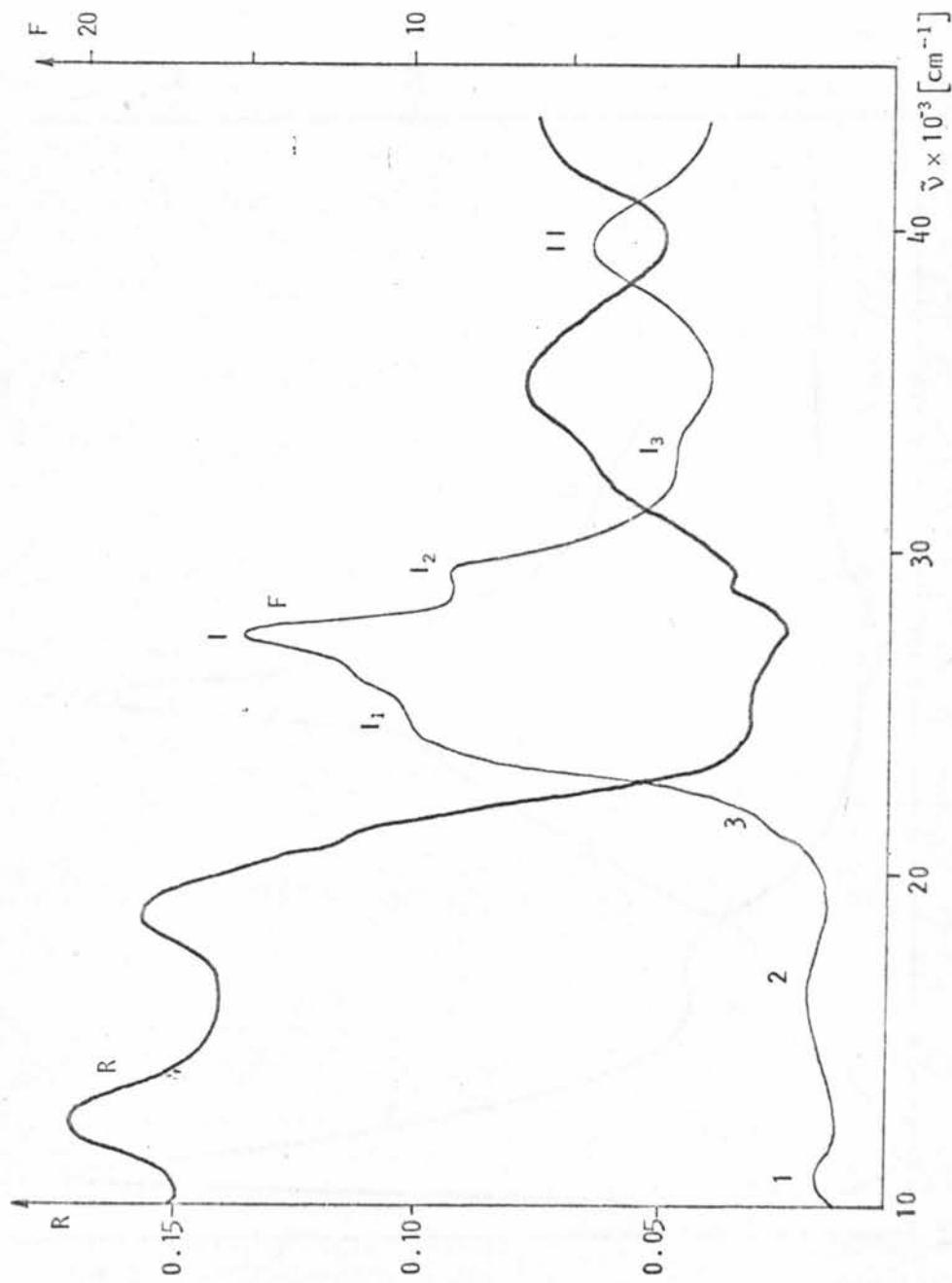
Sl. 11.7.: Spektar kompleksa Cu(HL)Cl



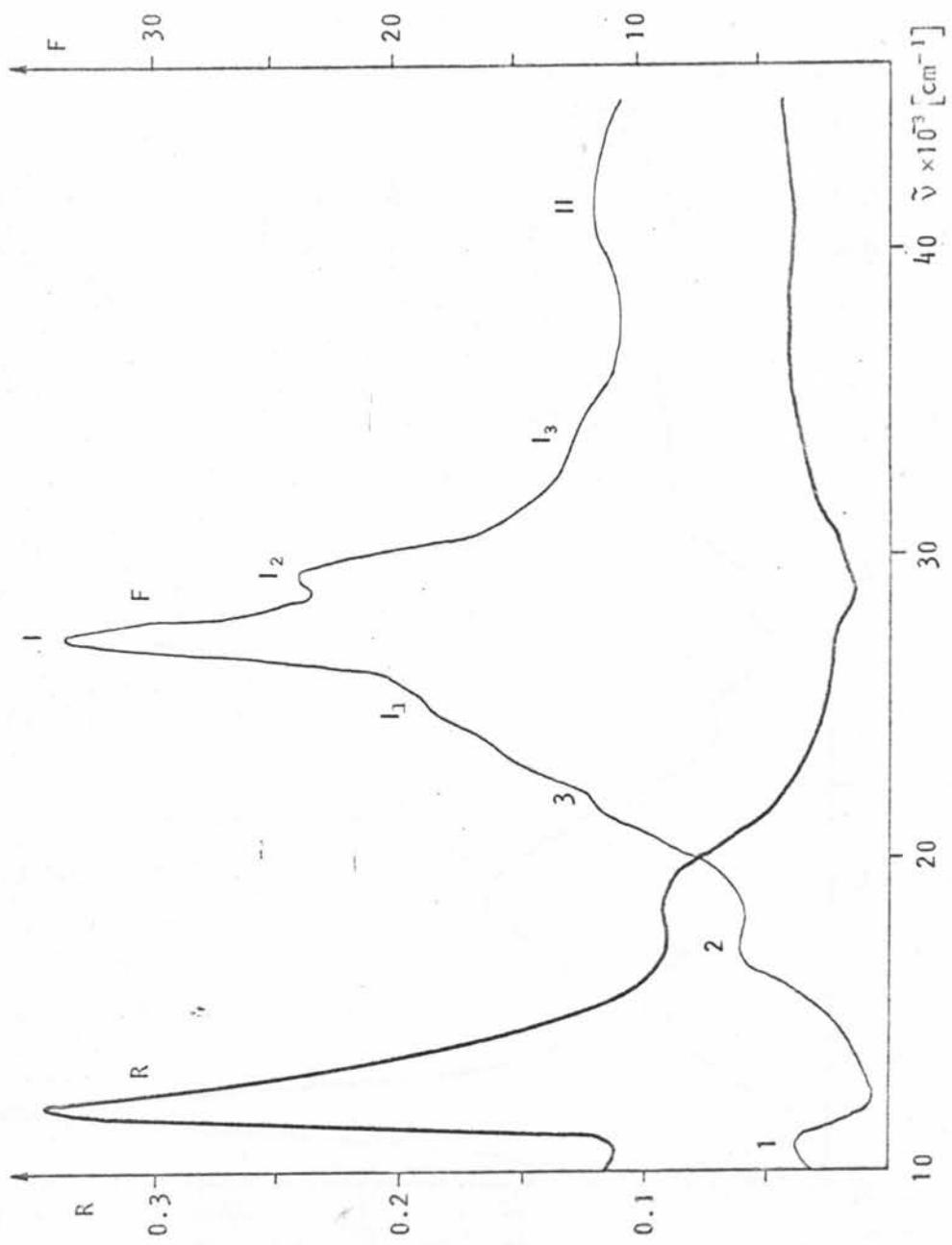
Sl. 11.8.: Spektar kompleksa  $\text{Cu}(\text{HL})\text{Br}$



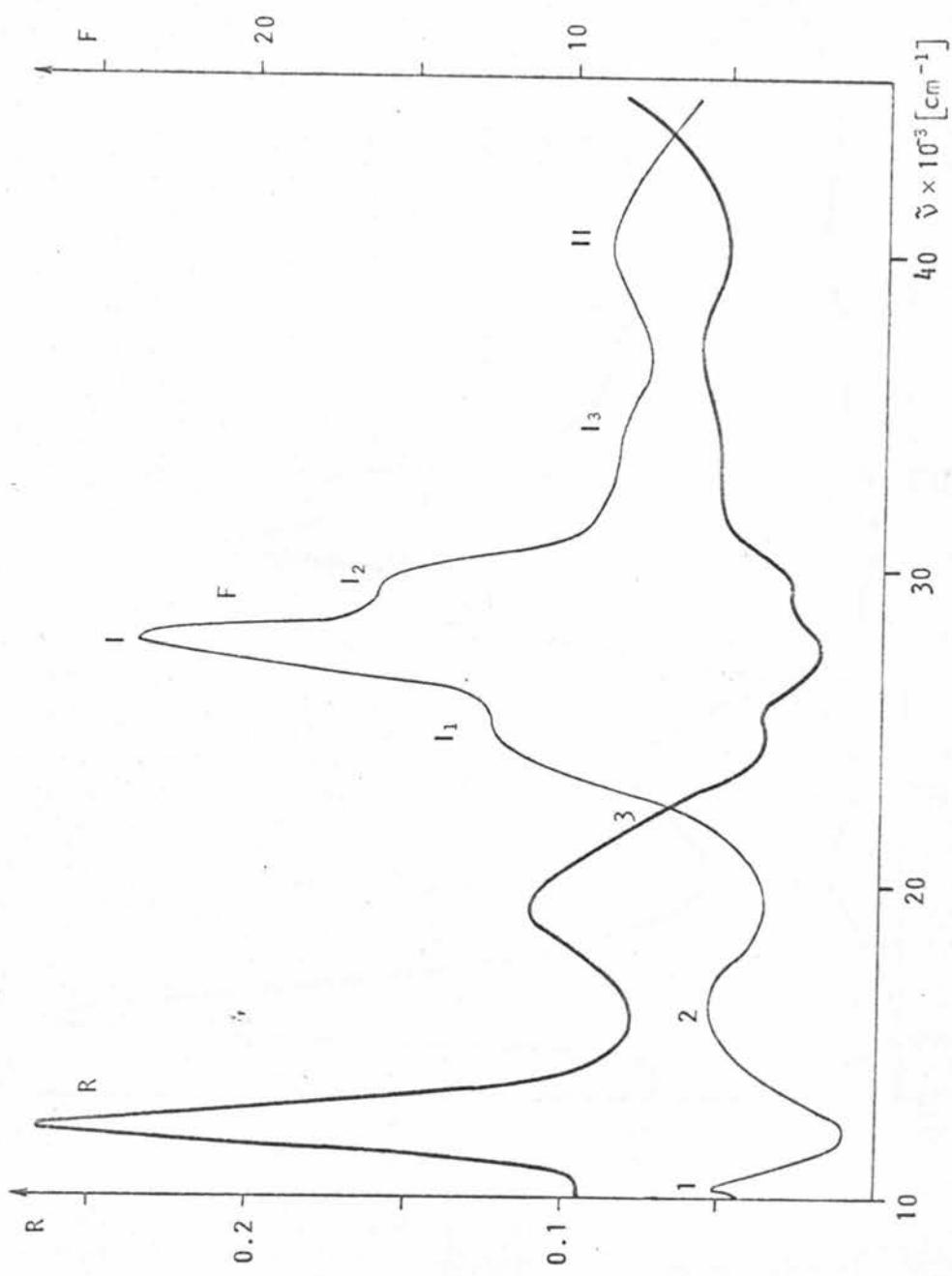
S1. 11.9.: Spektar kompleksa  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}] \text{NO}_3$



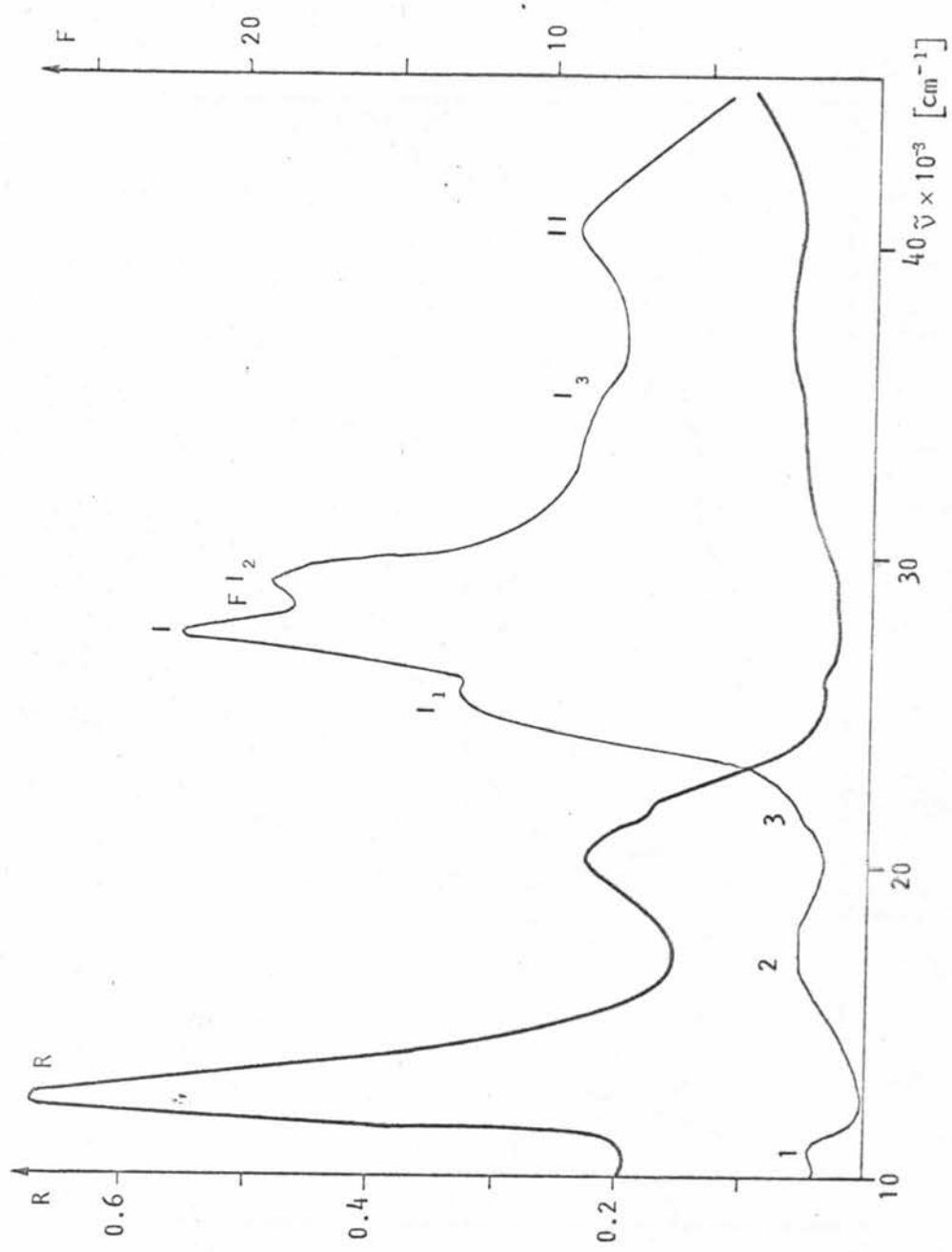
Sl. 11.10.: Spektar kompleksa  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{o-phen})]\text{NO}_3$



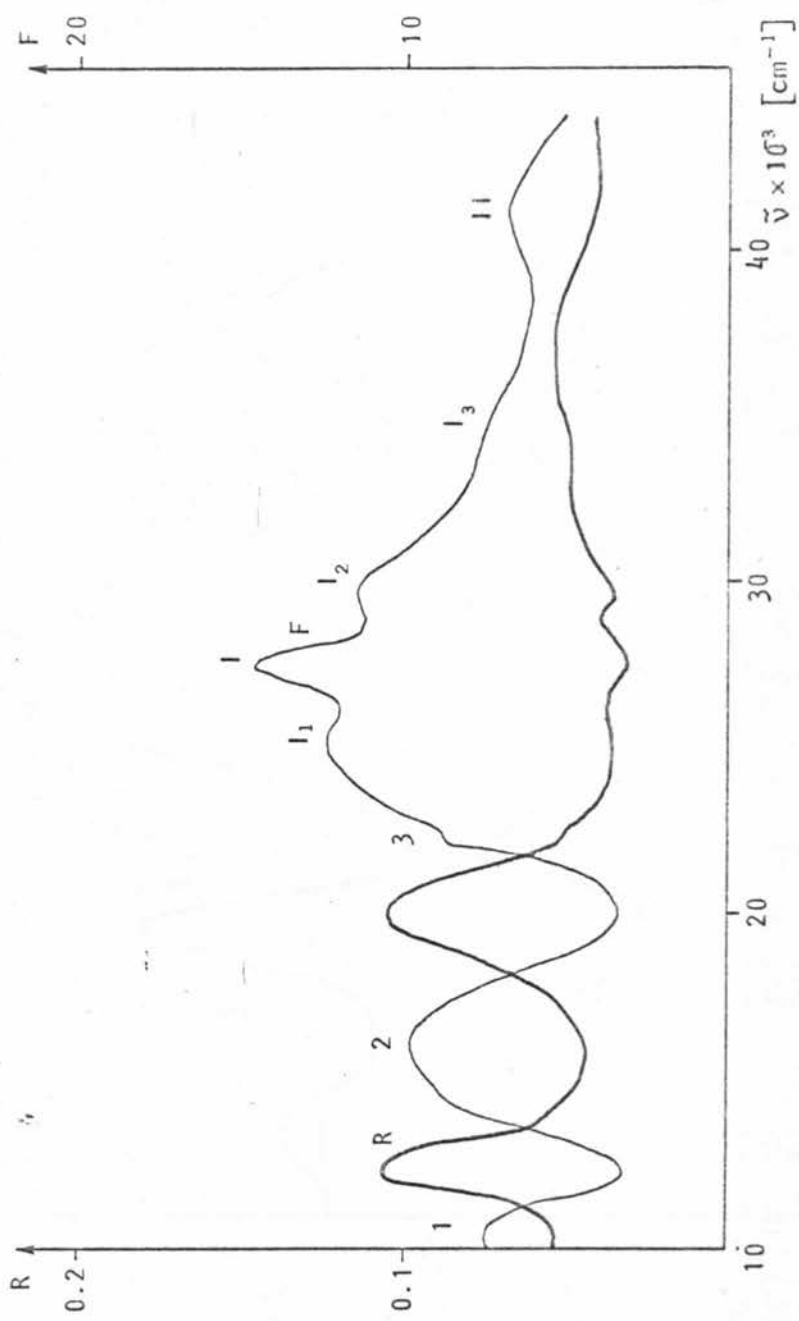
Sl. 11.11.: Spektar kompleksa  $[\text{Cu}(L)\text{NH}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$



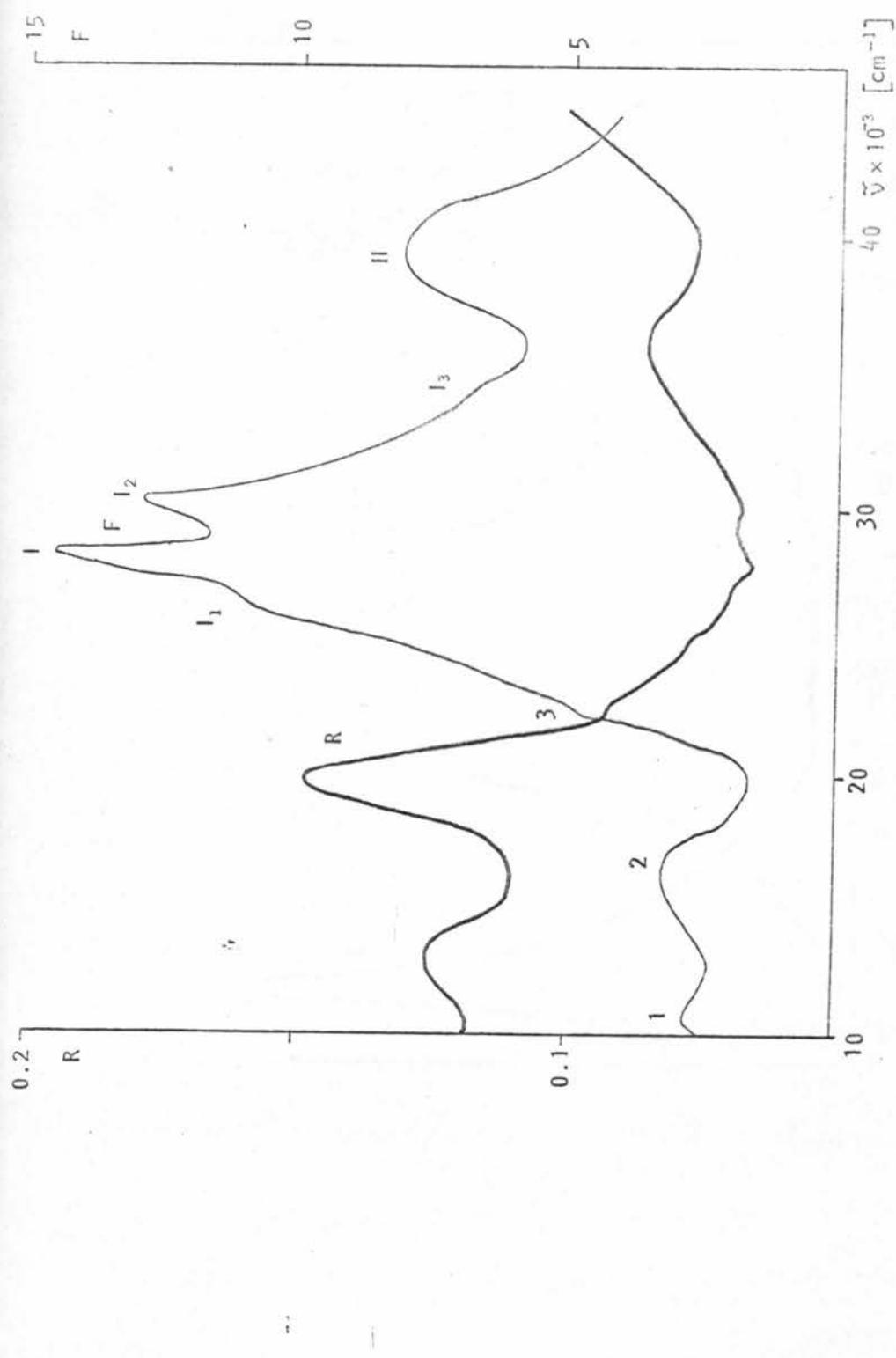
Sl. 11.12.: Spektar kompleksa  $\text{Cu}(\text{HL})\text{ClO}_4$



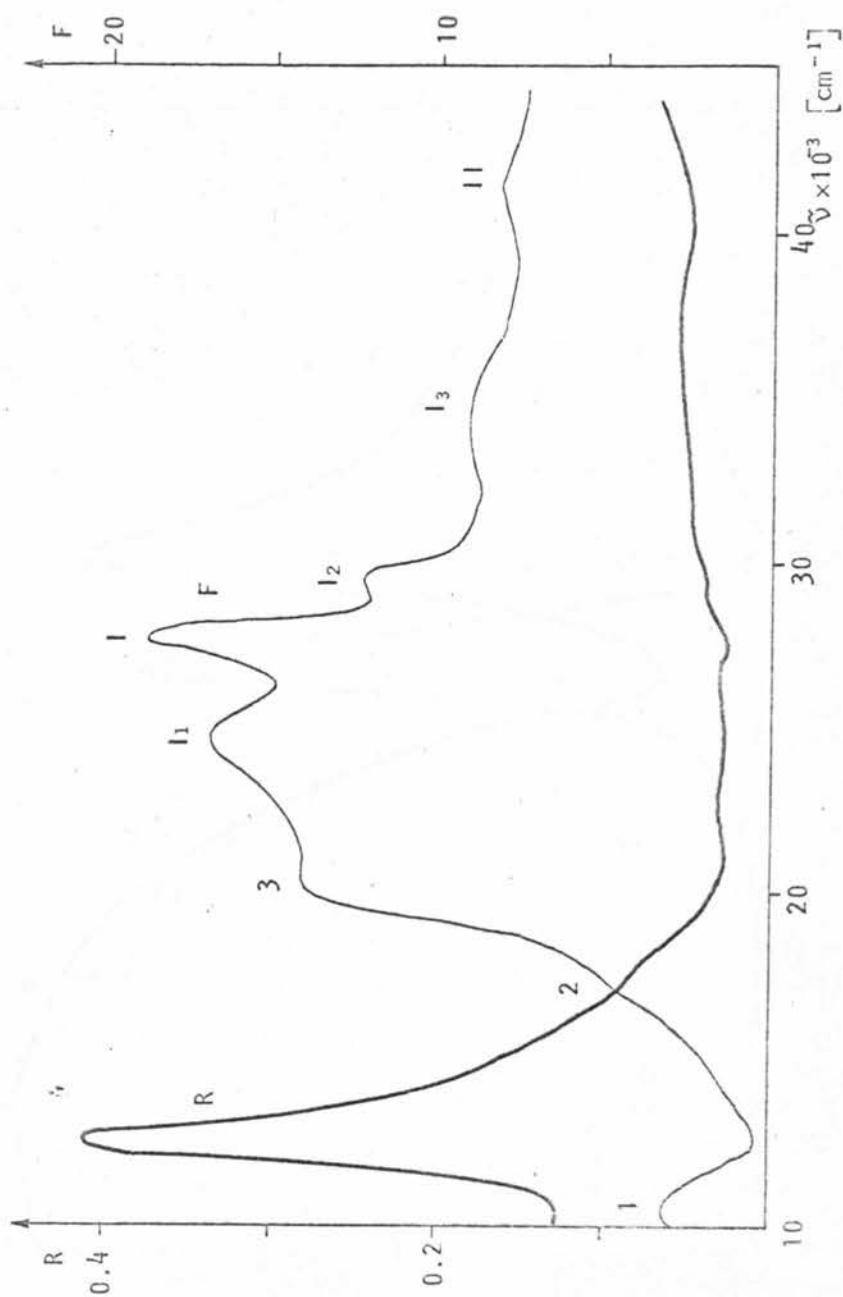
Sl. 11.13.: Spektar kompleksa  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$



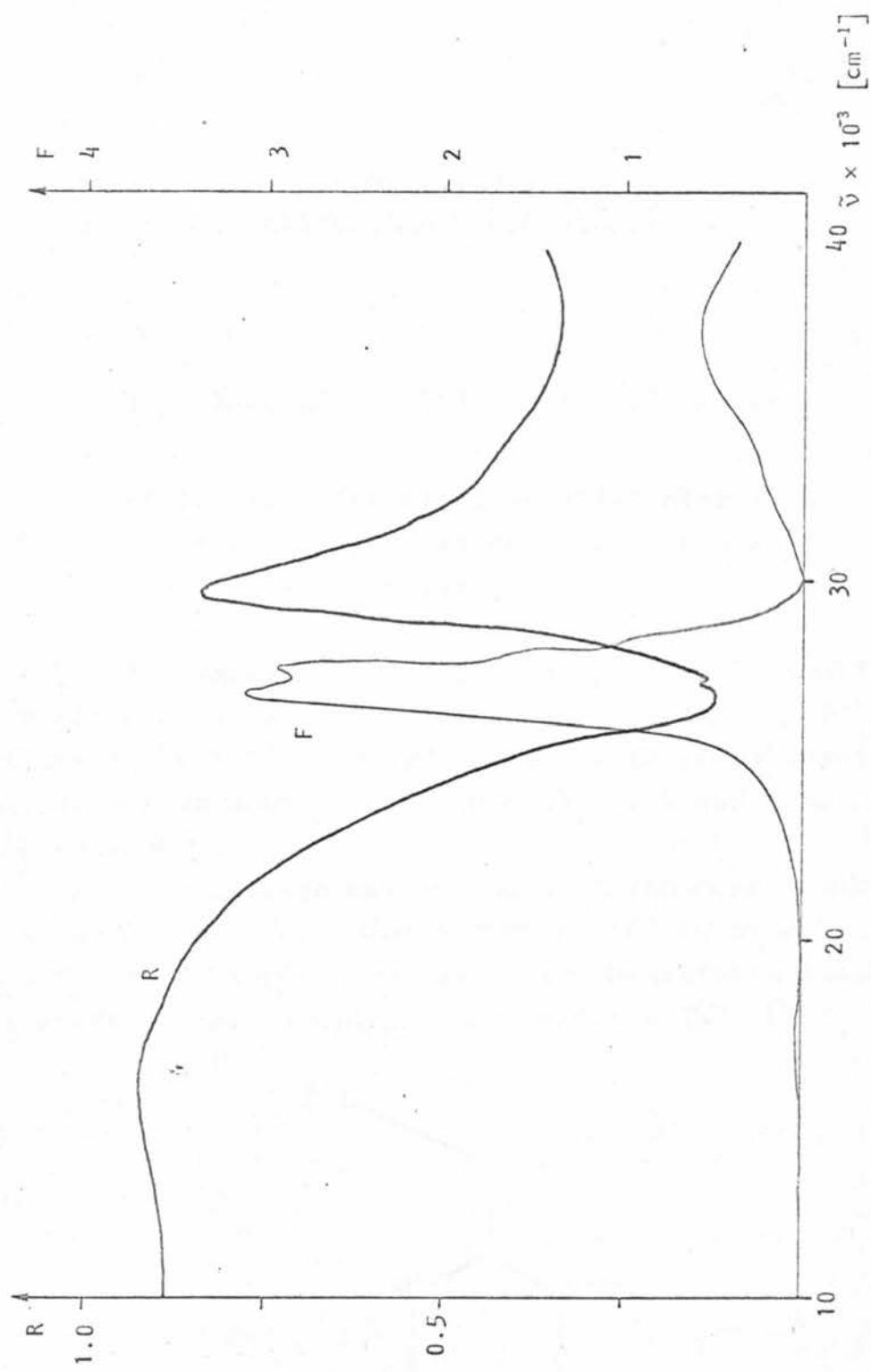
S1. 11.14.: Spektar kompleksa  $\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$



Sl. 11.15.: Spektar kompleksa  $[\text{Cu}(\text{HL}-\varepsilon)(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



sl. 11.16.: Spektar kompleksa  $\text{Cu}(\text{L}-8)\text{NH}_3(\text{ClO}_4)$



Sl. 11.17.: Spektar složenog liganda  $H_2L$

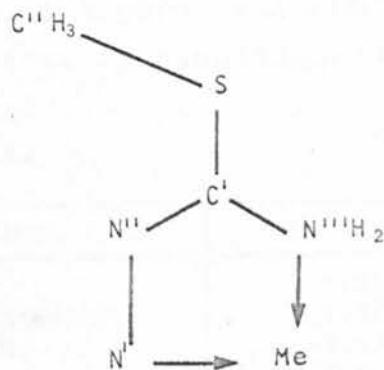
## IV      INTERPRETACIJA I DISKUSIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

### 12. ANALIZA STEREOHEMIJSKIH SITUACIJA

#### 12.1. Karakteristike S-metiltiosemikarbazona kao helatnog liganda u kompleksima sa Cu(II)

Tiosemikarbazonski ligandi po pravilu koordiniraju sa jonom metala uz učešće atoma sumpora [ 25 , 43 ]. Malik i Philips (1974.) su na osnovu spektralnih istraživanja zaključili da sumpor učestvuje u koordinaciji i kod S-metiltiosemikarbazona [ 92 ].

Istraživanja obuhvaćena ovim radom su egzaktno pokazala da je takav zaključak pogrešan, jer se S-metiltiosemikarbazidni deo u kompleksima javlja kao bidentatan ligand preko dva atoma azota; iz hidrazinskog ostatka ( $N''$ ) i  $NH_2$ -grupe( $N'''$ ).



sl. 12.1.

Na to nedvosmisleno ukazuju rentgenska istraživanja  $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{o-phen})]\text{NO}_3$  i  $\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$  (slike P-II.1., 10.17., 10.14., i 10.11.).

S-metiltiosemikarbazidni deo zadržava visoku planarnost (tabele XXIII, XXVI, XXIX), a atom sumpora je, po pravilu sa najvećom devijacijom. Kod kvadratno-planarnih okruženja se može zapaziti da se i atom metala nalazi u istoj ravni.

Interesantni su rezultati u odnosu na distance  $\text{C}' - \text{N}''$  i  $\text{C}' - \text{N}''' \text{H}_2$ . S obzirom da je u polaznom ligandu veza  $\text{C}' - \text{N}''$  dvostruka, a  $\text{C}_1 - \text{N}''' \text{H}_2$  jednostruka, moglo bi se očekivati da će prvoj odgovarati znatno kraće dužine. Međutim, kako se vidi iz tabele XXX, rastojanja su ili vrlo bliskih vrednosti, ili se rastojanje  $\text{C}' - \text{N}'''$  javlja čak i kao kraće. To upućuje na zaključak o delokalizaciji te grupe veza, o egzistenciji rezonantnog stanja na tom delu prstena. To upućuje na pretpostavku da učešće atoma N''' u koordinaciji uslovljava slabljenje njegove veze sa vodonicima, te se jedan delokalizuje ka atomu N''. Tako bi oba ova azota gradila NH grupe, na što upućuju i vodonične veze N - H ... O kod  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{o-phen})]\text{NO}_3$  i  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$ . Napomenimo da je isti efekat zapažen prilikom stvaranja kompleksa ovog liganda sa nekim drugim prelaznim metalima [35, 36].

Kompletan S-metiltiosemikarbazon salicilaldehida (HL) se javlja kao tridentatni tipa NNO, posredstvom azota iz hidrazinskog ostatka i pomenute NH grupe i kiseonika iz salicilaldehidnog dela.

Takodje se i S-metiltiosemikarbazon 8-hinolinaldehida javlja kao tridentatni ligand, ali NNN tipa, pri čemu je treći koordinovani atom azota iz hinolinaldehidnog dela.

TABELA XXX

kompleks	$\text{C}' - \text{N}'''$	$\text{C}' - \text{N}$
$\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}$	1.35	1.30
$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{o-phen})]\text{NO}_3$	1.37	1.29
$[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$	1.33	1.29
$\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$	1.31	1.31

## 12.2. Utvrđivanje strukturnih formula

Hemijske analize uzoraka daju bruto formulu iz koje se ne može uvek jednoznačno doći do sagledavanja struktturnog rasporeda atoma u molekulu, s obzirom na mogućnost različite koordinacije u odnosu na centralni jon.

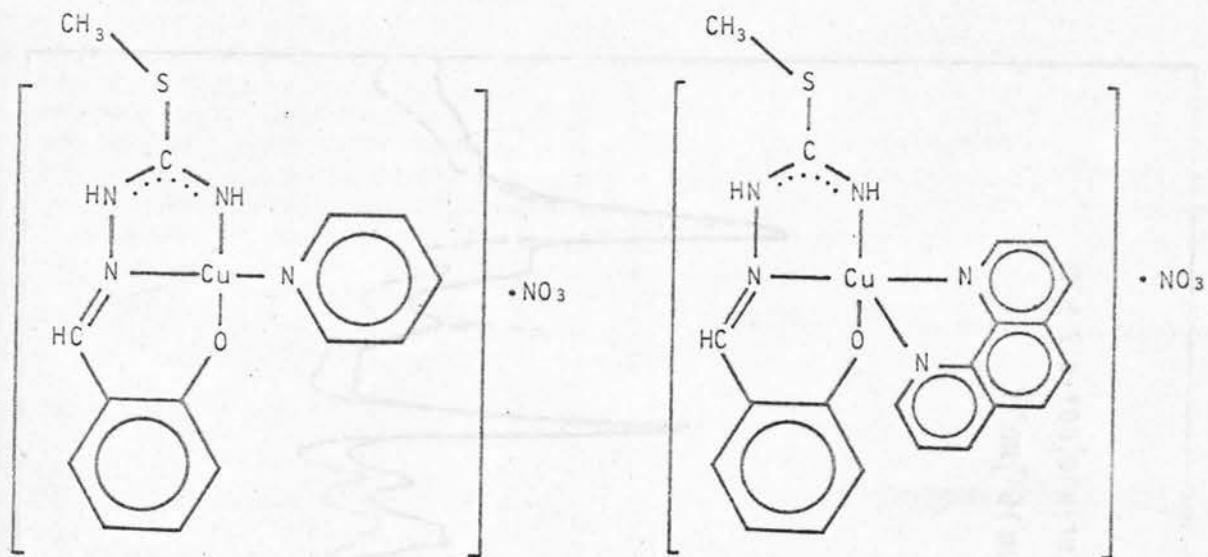
Pokazalo se da su elektronski spektri indikativni u smislu odredjivanja koordinacionog broja, bez obzira što tačkasta grupa simetrije nije nikada viša od  $C_{2v}$ . Međutim, u zavisnosti od osnovnog tipa više simetrije iz koje se može smatrati da je proizašla konačna, položaj orbitala  $yz$  se pokazao kao osetljiv. Tako se iz odgovarajućeg  $d-d$  prelaza mogao odrediti broj neposrednih suseda.

S obzirom na složenost, ni ovaj podatak nije najčešće bio dovoljan, jer je postojalo bar dve kombinacije. Zato su za sve komplekse koji nisu razrešeni difrakcionim metodama snimani infracrveni spektri u odgovarajućim područjima za konstituente čija se koordinovanost ispituje.

Na slikama 12.2., 12.3., 12.4. i 12.5. date su strukturne formule kompleksa koje su razrešene difrakcionim ispitivanjem monokristalnih formi.

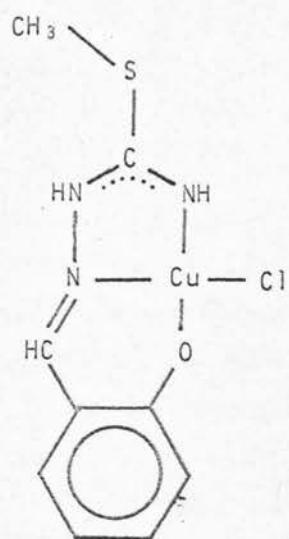
Analizom difraktograma praha  $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}$  i  $\text{Cu}(\text{HL})\text{Br}$  (slika 10.1. i slika 10.2.), može se zaključiti da se radi o dva izostruktura kompleksa, što ne dovodi do punog izomorfizma, ali se sa sigurnošću može zaključiti da su strukturne formule analogne.

Pošto refleksioni elektronski spektar jedinjenja  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{H}_2\text{O}] \text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ukazuje na kvadratno-planarno okruženje bakra, postojale su dve mogućnosti u smislu zauzimanja četvrtog koordinacionog mesta, pored tridendatnog liganda HL. Trebalo se, naime, opredeliti da li je koordinovana nitratna grupa ili

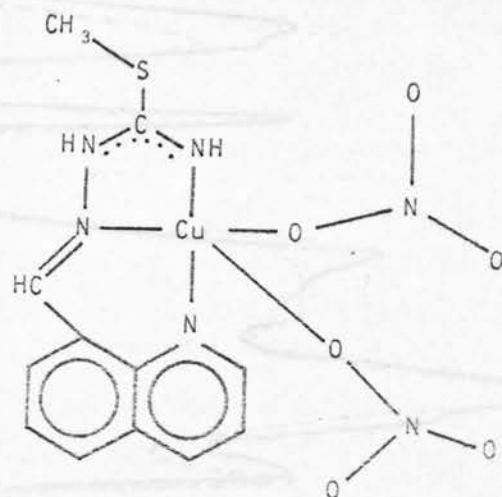


Sl. 12.2.: Strukturna formula  
 $\text{Cu}(\text{HL})\text{PyNO}_3$

Sl. 12.3.: Strukturna formula  
 $\text{Cu}(\text{HL})(o\text{-phen})\text{NO}_3$



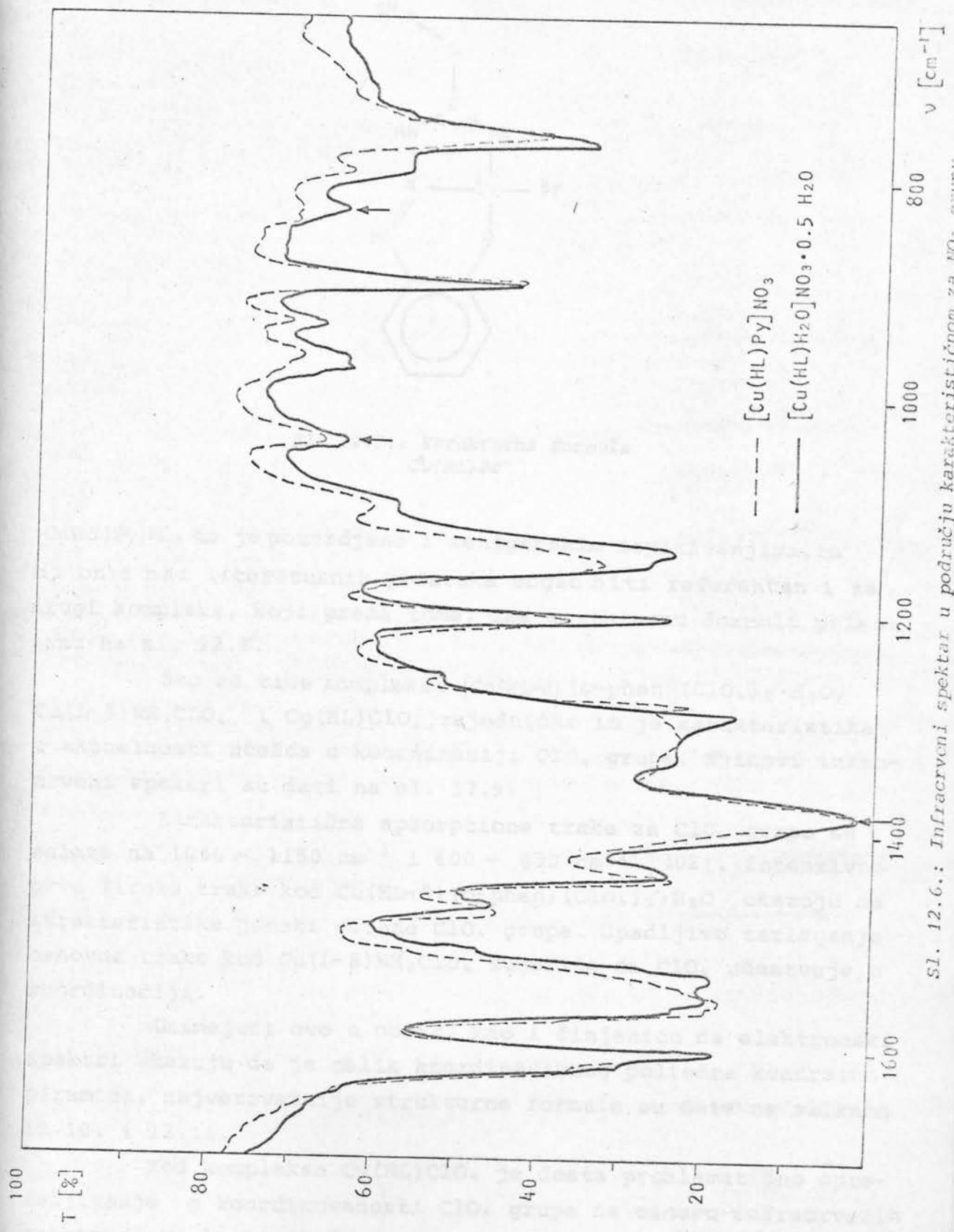
Sl. 12.4.: Strukturna formula  
 $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}$



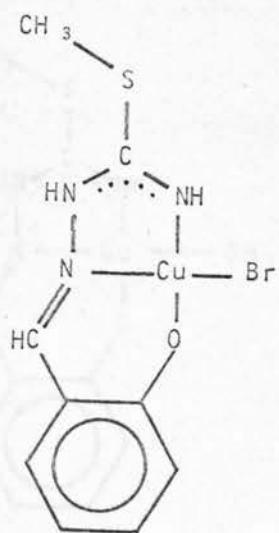
Sl. 12.5.: Strukturna formula  
 $\text{Cu}(\text{HL-S})(\text{NO}_3)_2$

molekul vode. Na sl. 12.6. dati su infracrveni spektri jedinjenja  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$  i  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Nema sumnje da položaji osnovnih karakterističnih traka na  $1385 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1042 \text{ cm}^{-1}$  i  $827 \text{ cm}^{-1}$ , ukazuju na jonski karakter nitratne grupe kod oba jedinjenja | 102 |. Za kompleks



Sl. 12.6.: Infracrveni spektar u području karakterističnom za  $NO_3^-$  grupu



Sl. 12.7.: Strukturalna formula  
 $Cu(HL)Br$

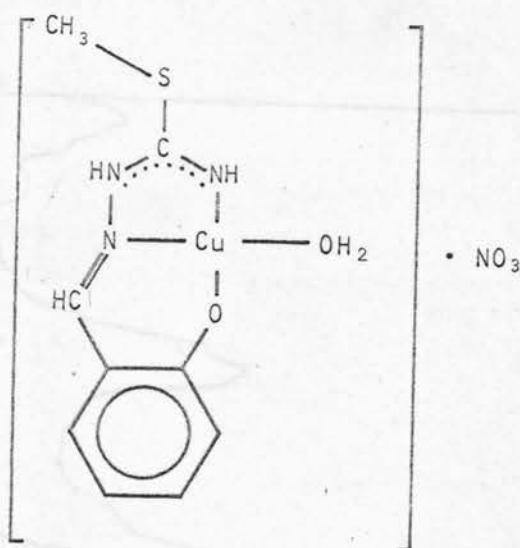
$[Cu(HL)Py]NO_3$  to je potvrđeno i rentgenskim ispitivanjima, te bi on i bez literaturnih podataka mogao biti referentan i za drugi kompleks, koji prema tome, ima strukturalnu formulu prikazanu na sl. 12.8.

Što se tiče kompleksa  $[Cu(HL-8)(o\text{-}phen)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $Cu(L-8)NH_3ClO_4$  i  $Cu(HL)ClO_4$ , zajednička im je karakteristika u aktuelnosti učešća u koordinaciji  $ClO_4^-$  grupe. Njihovi infracrveni spektri su dati na sl. 12.9.

Karakteristične apsorpcione trake za  $ClO_4^-$  grupu se nalaze na  $1040 - 1150 \text{ cm}^{-1}$  i  $600 - 630 \text{ cm}^{-1}$  [102]. Intenzivne prve široke trake kod  $Cu(HL-8)(o\text{-}phen)(ClO_4)_2 \cdot H_2O$  ukazuju na karakteristike jonski vezane  $ClO_4^-$  grupe. Upadljivo razlaganje osnovne trake kod  $Cu(L-8)NH_3ClO_4$  sugerije da  $ClO_4^-$  učestvuje u koordinaciji.

Uzimajući ovo u obzir, kao i činjenicu da elektronski spektri ukazuju da je oblik koordinacionog poliedra kvadratna piramida, najverovatnije struktурне formule su date na slikama 12.10. i 12.11.

Kod kompleksa  $Cu(HL)ClO_4$  je dosta problematično opredeljivanje o koordinovanosti  $ClO_4^-$  grupe na osnovu infracrvenih spektara. Moglo bi se dosta kritički gledati na zaključak da

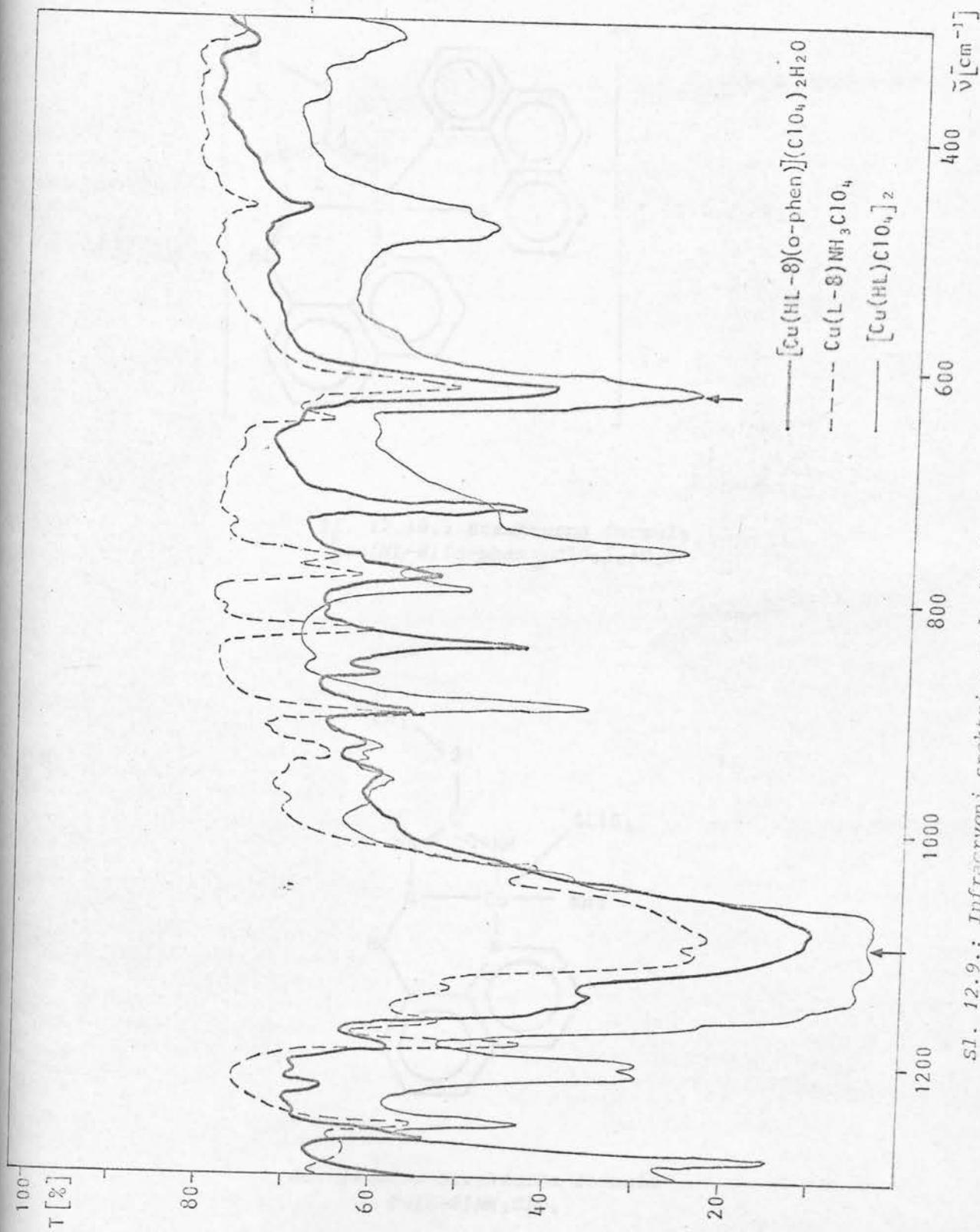


Sl. 12.8.: Strukturalna formula  
 $[Cu(HL)H_2O]NO_3$

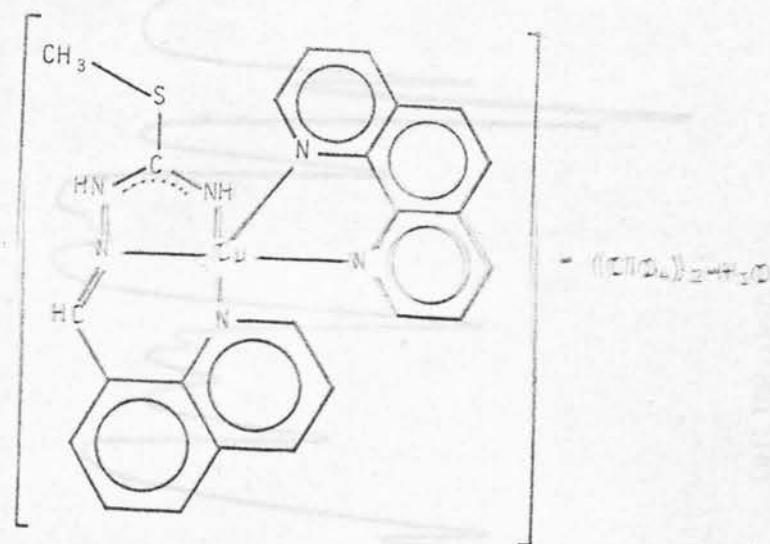
Širenje traka verovatno ukazuje na koordinovanost. Elektronski spektar ne ukazuje ni na deformisano kvadratno okruženje, ali takav položaj karakteristične trake bi mogao biti posledica i jednog drugog efekta. Naime, vrednost magnetnog momenta od samo  $1.01 \mu B$ , ukazuje da su atomi bakra međusobno kuplovanici, što verovatno ima uticaj i na pomeranje molekulskih orbitala. Ovo kuplovanje se sreće u literaturi [16, 129], i polazeći od ovakvih razmatranja, najverovatnija strukturalna formula je data na sl. 12.12.

Kompleks  $[Cu(L-8)NH_3] \cdot H_2O$  pokazuje karakteristike deformisanog kvadratno-planarnog okruženja. Na slici 12.12. prikazan je infracrveni spektar ovog kompleksa.

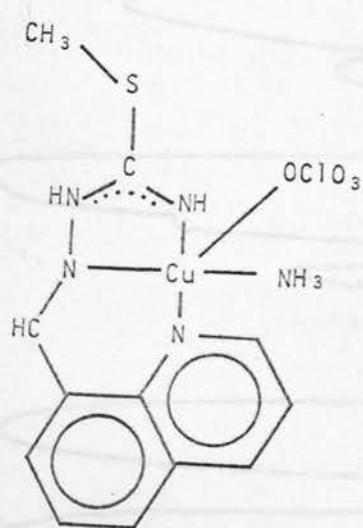
Za koordinovanu  $NH_3$  grupu karakteristično je da se absorpcioni pik, koji se inače javlja na  $950 \text{ cm}^{-1}$ , drastično pomera na interval  $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  [102]. Pojava upadljivog pika na  $1357 \text{ cm}^{-1}$  sa slike 12.12. daje osnova da se  $NH_3$  grupa smatra koordinovanom, te je odgovarajuća strukturalna formula prikazana na sl. 12.14.



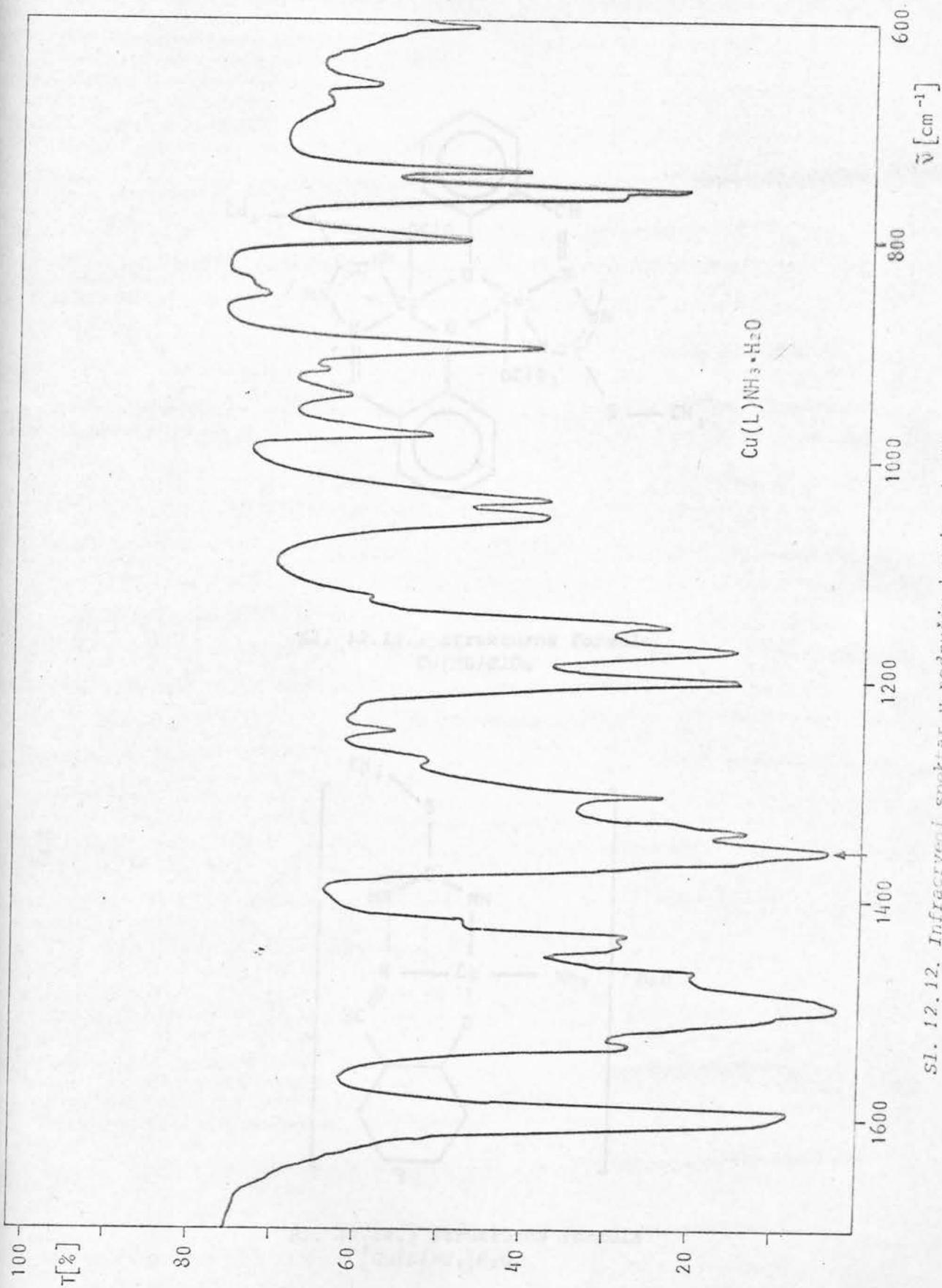
Sl. 12.9.: Infracrveni spektri u području karakterističnog za  $\text{ClO}_4^-$  grupu



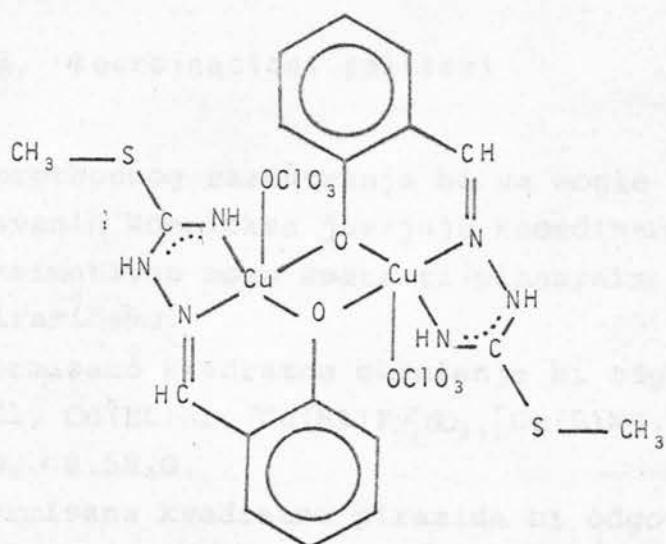
Sl. 12.10.: Strukturna formula  
 $[Cu(HL-8)(o\text{-}phen)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$



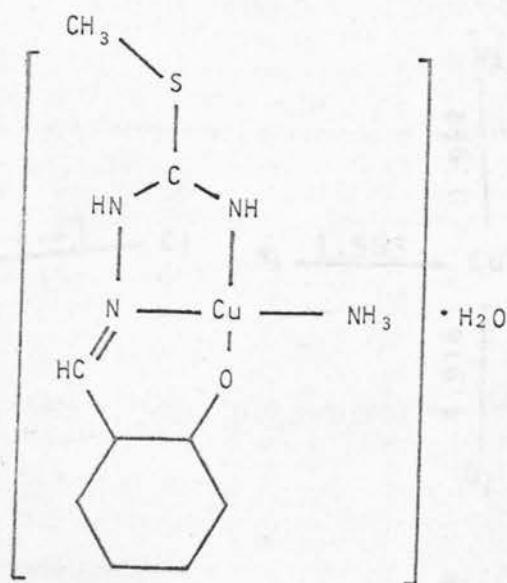
Sl. 12.11.: Strukturna formula  
 $Cu(L-8)NH_3ClO_4$



Sl. 12. Infraredni spektar u području karakterističnom za  $\text{NH}_3$  grupu



Sl. 12.13.: Strukturna formula  
 $Cu(HL)ClO_4$



Sl. 12.14.: Strukturna formula  
 $[Cu(L)NH_3]H_2O$

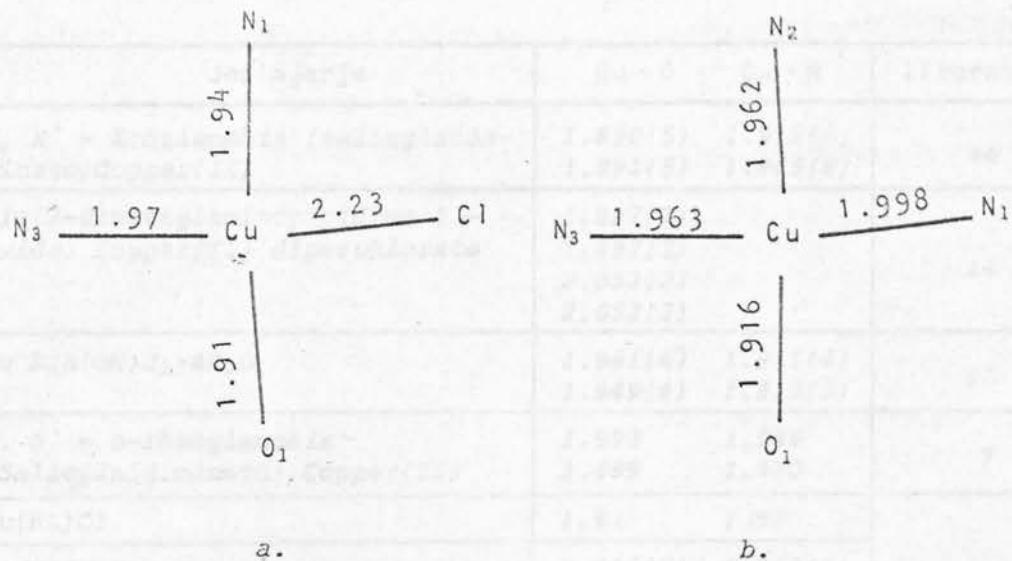
### 12.3. Koordinacioni poliedri

Iz prethodnog razmatranja bi se moglo zaključiti da se kod ispitivanih kompleksa javljaju koordinacioni poliedri koji se aproksimativno mogu smatrati planarnim kvadratima ili kvadratnim piramidama.

Deformisano kvadratno okruženje bi odgovaralo kompleksima  $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}(\text{HL})\text{Br}$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{L})\text{NH}_3]\text{H}_2\text{O}$  i  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Deformisana kvadratna piramida bi odgovarala kompleksima  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{o-phen})]\text{NO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{L-8})\text{NH}_3\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{o-phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Cu}(\text{HL})\text{ClO}_4$ . Poslednji kompleks ima specifičnost da se u ravni osnove piramide međusobno kupuju atomi Cu(II).

Rentgenska istraživanja su dala i detaljne podatke o nekim koordinacionim poliedrima. Oni su prikazani na sl. 12.15. a u tabeli XXXI su dati odgovarajući uglovi.



Sl. 12.15.: Kvadratno-planarna koordinacija utvrđena rentgenostrukturnom analizom; a.  $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}$  i b.  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$

TABELA XXXI

Uglovi kod kvadratno-planarne koordinacije utvrđeni rentgenostruktturnom analizom

$\text{Cu(HL)Cl}$	A*	B	$[\text{Cu(HL)Py}] \text{NO}_3$	
$\text{N}_3 - \text{Cu} - \text{N}_1$	82	81	$\text{N}_1 - \text{Cu} - \text{N}_2$	97.0
$\text{N}_3 - \text{Cu} - \text{O}_1$	91	90	$\text{N}_1 - \text{Cu} - \text{O}_1$	90.4
$\text{O}_1 - \text{Cu} - \text{Cl}$	94	92	$\text{N}_2 - \text{Cu} - \text{N}_3$	80.6
$\text{N}_1 - \text{Cu} - \text{Cl}$	94	96	$\text{N}_3 - \text{Cu} - \text{O}_1$	91.9

\* U strukturi  $\text{Cu(HL)Cl}$  su nadjena dva različita molekula

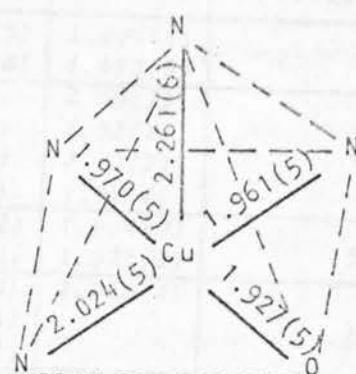
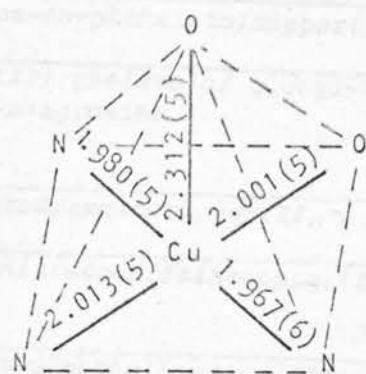
Iz tabele XXXII se može zaključiti da su dobijene vrednosti za dužinu koordinacionih veza u saglasnosti sa literaturnim podacima.

TABELA XXXII

Rastojanja Cu-O i Cu-N kod kvadratno-planarnih kompleksa Cu(II)

Jedinjenje	Cu - O	Cu - N	Literatura
$N, N' - \text{Ethylenebis(salicylaldiminato) Copper(II)}$	1.890(5) 1.891(5)	1.918(6) 1.945(6)	44
$\text{Bis}(2\text{-dimethylaminopiridine 1-oxide) Copper(II) diperchlorate}$	1.897(2) 1.897(2) 2.052(2) 2.052(2)		14
$\text{Cu Biu(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.961(4) 1.949(4)	1.911(4) 1.913(5)	16
$N, N' - o\text{-Phenylenebis(Salicylaldiminato) Copper(II)}$	1.902 1.889	1.946 1.970	7
$\text{Cu(HL)Cl}$	1.91	1.96	
$\text{Cu(HL)PyNO}_3$	1.916(7) 1.998(9) 1.963(8)	1.962(8) 1.998(9) 1.963(8)	

Na sl. 12.16. prikazani su rentgenski utvrđeni koordinacioni poliedri oblika deformisane kvadratne piramide, a u tabeli XXXIII su dati odgovarajući uglovi.



a.

b.

Sl. 12.16.: Koordinacioni poliedri tipa kvadratne piramide utvrđeni rentgenostruktturnom analizom: a.  $\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$  i b.  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{o-phen})]\text{NO}_3$

TABELA XXXIII

Uglovi kod poliedara tipa kvadratne piramide utvrđeni rentgenostruktturnom analizom

$\text{Cu}(\text{HL-8})(\text{NO}_3)_2$		
O <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>1</sub>	97.7
O <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>2</sub>	164.1
O <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>3</sub>	89.8
O <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>5</sub>	102.0
N <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>2</sub>	90.6
N <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>3</sub>	169.1
N <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>5</sub>	91.2
N <sub>2</sub>	- Cu - N <sub>3</sub>	80.3
N <sub>2</sub>	- Cu - N <sub>5</sub>	91.3
N <sub>3</sub>	- Cu - N <sub>5</sub>	95.0

$[\text{Cu}(\text{L})(\text{o-phen})]\text{NO}_3$		
O <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>1</sub>	94.6
O <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>2</sub>	96.0
O <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>3</sub>	91.5
O <sub>1</sub>	- Cu - O <sub>4</sub>	163.6
N <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>2</sub>	78.6
N <sub>1</sub>	- Cu - N <sub>3</sub>	172.3
N <sub>1</sub>	- Cu - O <sub>4</sub>	92.6
N <sub>2</sub>	- Cu - N <sub>3</sub>	105.5
N <sub>2</sub>	- Cu - O <sub>4</sub>	99.9
N <sub>3</sub>	- Cu - O <sub>4</sub>	80.3

Iz tabele XXXIV se može sagledati da su dobijene vrednosti dužina koordinacionih veza u saglasnosti sa literaturnim podacima.

TABELA XXXIV

Cu-O i Cu-N RASTOJANJA U BAZIČNOJ RAVNI PENTAKOORDINIRANIH KOMPLEKSA CU(II)

jedinjenje	Cu-O	Cu-N	literatura
Diammine-(o-phthalato)copper(II)	1.988(5) 1.971(6)	1.997(8) 1.992(6)	14
Copper(II) chelate of glycyl-L-leucyl-L-tyrosine	1.95(2) 1.95(2) 2.00(2) 1.94(2)	2.00(2) 1.92(2) 2.02(2) 1.98(2)	46
Carbonatodiamminecopper(II)	1.989(2) 1.986(2)	1.984(2) 1.971(2)	96
Triaquanitratocaffeinecopper(II) nitrate	1.978(4) 1.969(3) 1.952(4)	2.010(4)	15
N(carbamoylmethyl)salicylidene-iminatoaquacopper(II) sulfate	1.999(8) 1.984(8) 1.915(8)	1.926(8)	131
Monoaquobis( $\mu$ -N(2-diethylaminoethyl)3-aminopropanolato-O)mono-perchloratodicopper(II)	1.938(6) 1.915(6) 1.953(6) 1.935(5)	1.978(7) 1.981(6) 2.077(7) 1.972(8)	137
Bis(2-nitroacetophenonato)-(2,6-dimethylpyridine)copper(II)	1.995(6) 1.893(6) 1.880(5)	2.004(7)	17
Acetato-(2-pyridylmethanolato)copper(II) monohydrate	1.968(2) 1.915(2) 1.908(2) 1.951(2) 1.930(2) 1.932(2)	1.989(2) 1.987(2)	28
2,2'-bipyridylglycinytochloro copper(II) dihydrate	1.96(1)	2.03(1) 2.03(1) 2.01(1)	104
Bis(1,10-phenanthrolinefthiourea-copper(II) perchlorate monohydrate		2.087(4) 2.080(4) 2.003(5) 1.983(5)	44
(Glycylglycinyto)(aquo)(9-methyladenine)copper(II) tetrahydrate	1.963	2.023 2.021 1.917	75
Nitrato-diaquo-bis(1,3-dimethyl-2,6-dioxopurine)copper(II) nitrate	1.996(3) 1.948(3)	2.006(3) 1.965(3)	73
Glutarato( $N,N,N',N'$ -tetramethylethyl-ethylenediamine)copper(II)	1.988(7) 1.941(7)	2.049(9) 2.040(9)	113
Oxalato(1,3-diamino-2-propanol)copper(II)	1.982(4) 1.961(5)	1.997(5) 1.976(5)	74

## NASTAVAK TABELE XXXIV

jedinjenje	Cu-O	Cu-N	literatura
Copper(II) sodium carbonate trihidrate	1.92 1.97 1.98 1.99		19
Copper(II) di-2-introso-1-naphtholate monohydrate	1.988 1.978	1.976 1.971	83
Catena- -isothiocyanato-CN'-pyridyl-methylene-N"-salicyloylhidrazinato - N,N',O) copper(II)	1.98	1.92 1.94 1.98	38
Chloro-(2,7,12-trimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),2,11,3,15-pentaene)copper(II) nitrate dihydrate		1.88(2) 1.95(2) 2.00(2) 2.01(2) 2.02(2) 2.01(2) 1.96(2) 2.00(2)	21
Cu(HL-8)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.001(5)	2.004(5) 1.979(5) 1.958(6)	
[Cu( <i>o</i> -phen)]NO <sub>3</sub>	1.927(5)	1.961(5) 1.970(5) 2.024(5)	

Kod kvadratno-planarnih okruženja Cu(II) leži u osnovnoj ravni sa odstupanjem manjim od 0.02 Å.

U slučaju kad je poliedar kvadratna piramida, centralni atom je "povučen" prema vrhu poliedra za maksimalno 0.15 Å.

Atomi koji zauzimaju vrhove piramide u koordinacionim poliedrima se takođe nalaze na rastojanjima koja su u granicama odgovarajućih vrednosti koja se sreću u literaturi i kreću se u intervalu od 2.195 - 2.380 Å [19, 83, 21].

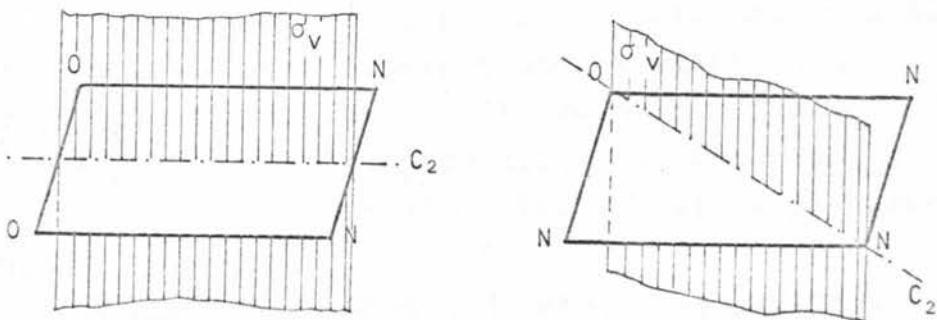
Posebno je zanimljivo što se kao koordinacioni poliedari u jednom slučaju nije pojavio deformisani oktaedar, koji se najčešće javlja kod kompleksa Cu(II). Prema do sada rešenim strukturama čak 90% poliedara ima ovakav oblik [117]. Uzrok ove specifičnosti verovatno treba tražiti u osobenostima osnovnog liganda, koji u procesu kristalizacije tako efikasno deformiše elektronski oblak za to podložnog jona Cu(II), da onemogu-

ćuje interakciju sa konstituentima koji bi se pojavili sa suprotne strane.

Činjenica da koordinacioni poliedri i u slučajevima okruženja sa identičnim atomima pokazuju značajne distorzije se mogla očekivati. Naime, poznato je kako je u teorijskom delu rada istaknuto, da je jon Cu(II) veoma podložan Jahn-Tellerovom efektu, usled čijeg uticaja dolazi do sniženja simetrije. Postavlja se jedino pitanje dokle se simetrija snižava, da li do  $C_2$  ili samo do  $C_{2v}$ .

Kako će nešto kasnije biti pokazano, detektovan broj apsorpcionih pikova kod svih kompleksa odgovara onome što bi prema pravilima izbora proizašlo iz simetrije  $C_{2v}$ .

Aproksimativno, ovo bi se lakše moglo prihvatići kod kvadratno-planarnih okruženja, gde je kako se vidi sa sl. 12.17. i u kombinaciji dve vrste atoma, moguća egzistencija ose drugog reda sa vertikalnom ogledalskom ravni.



Sl. 12.17.: Prikaz elemenata simetrije  $C_{2v}$  u slučaju kvadratno-planarno raspoređene dve vrste atoma

Da bi se ovakvo gledište odnosilo i na slučaj kvadratne piramide, potrebno je zanemariti uticaj atoma iz njenog vrha, što obzirom na njegovu znatnu udaljenost ima osnove.

### 13. INTERPRETACIJA SPEKTARA S-METIL-TIOSEMIKARBAZONA SALICILALDEHIDA

Refleksioni spektar osnovnog liganda i njemu odgovarajući apsorpcioni spektar dobijen nakon obrade po Kubelk-Munkovoj teoriji [84, 140], prikazan je na sl. 11.17.

Ligand  $H_2L$  spada u klasu tiosemikarbazonskih jedinjenja kod kojih su nadjene apsorpcione trake u vidljivom i bližem UV delu spektra. U tab. XXXV i XXXVI su dati položaji traka karakterističnih za tiosemikarbazone kod nekih njihovih zasićenih, odnosno nezasićenih jedinjenja.

Traka koja leži u području većih talasnih dužina ima dosta veliku vrednost ekstinkcionog koeficijenta  $\epsilon$  i sa sigurnošću se može pripisati  $\pi - \pi^*$  prelazima. Traka u UV području (na oko  $40\ 000\ cm^{-1}$ ) je nešto nižeg ekstinkcionog koeficijenta, te bi odgovarala ili  $n \rightarrow \sigma^*$  prelazima ili manje verovatnim  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelazima.

U spektru liganda  $H_2L$  takođe se javljaju dve apsorpcione trake i to na

I	$27\ 500\ cm^{-1}$	- jača
II	$38\ 500\ cm^{-1}$	- slabija

U odnosu na položaj odgovarajućih traka iz tabela i obe ove trake su nešto pomerene ka crvenom delu spektra.

S-metiltiosemikarazon salicilaldehid ( $H_2L$ ) ima, kao i drugi tiosemikarbazoni, spregnute azometinske grupe  $> C = N -$  i auksohromnu  $- NH_2$  grupu. No pored toga, u ovom ligandu je prisutna i auksohromna  $- OH$  grupa.

Azometinska grupa spada u takozvane hromofore, u koje spadaju i još neke atomske grupe (kao  $> C = C <$ ,  $> C = O$ ,

TABELA XXXV

Apsorpcioni maksimumi tiosemikarbazona prostih  
karbonilnih jedinjenja

Karbonilno jedinjenje	$\nu_{max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon_{max}$	$\nu_{max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon_{max}$
aceton	43800	228,5	7100	36900	271	21200
metiletiletil-keton	43600	229,5	8100	36900	271	22000
metilheks-silketon	43500	230,0	7800	36800	271,5	23200
cikloheksan	43600	229,5	7900	36800	272	23400
3-metilcikloheksan	43600	229,5	8400	36600	273	24300
4-metilcikloheksan	43900	228	8300	36800	271,5	24400
acetaldehid	43600	229,5	6800	37000	270,0	20400
propinaldehid	43700	229	6200	37000	270	20600

TABELA XXXVI

Apsorpcioni maksimumi  $\alpha,\beta$ -nezasićenih karbonilnih  
jedinjenja tiosemikarbazona

Karbonilno jedinjenje	trake tiosemikarbazona					
	$\nu_{max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon_{max}$	$\nu_{max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon_{max}$
karbon	40800	245	8400	33200	301,5	24700
butiliden aceton	40700	246	10100	33200	301,5	36000
piperiton	40800	245	13500	33100	302	32000
iron	40500	247	10200	33200	301	32000
$\alpha$ -jonon	40300	248	9900	33100	302,5	36000
2-etilheksan-2-aldehid	40800	245	9200	33200	301	33000

- N = N -, > C = S, itd.) a karakteriše ih nezasićenost i prisustvo višestruke veze [127,133].

U organskim jedinjenjima često dolazi do sprezanja ovakvih grupa, te nastaju složeniji linijski ili višeciklični sistemi. Postoji povezanost izmedju dužine i forme ovih sistema i elektronskih spektara koji ih karakterišu. Tipično je da je povećanje dužine sistema praćeno pomeranjem apsorpcionih traka ka crvenom delu spektra. Ovaj efekat moguće je protumačiti na osnovu modela slobodnog elektrona [133]. Dešava se, međutim, da se bez obzira na porast dužine lanca veza zapaža pomeranje ka manjim, umesto ka većim talasnim dužinama [116].

Ovakve pojave, kao i uticaj rasporeda višestrukih veza na položaj spektralnih traka mogu se objasniti nakon proračuna energije prelaza na osnovu teorije molekulskih orbitala [62].

Veliki uticaj na energiju elektronskih prelaza imaju auksochromne grupe koje se u molekulu vezuju kao zamena vodonikovom atomu. One mogu imati elektronski karakter kao - NH<sub>2</sub>, - OH, - SH, halogeni elementi i drugi, ili elektroakceptorski kao na primer: - NO<sub>2</sub>, - NO, - CHO itd.).

Uvodjenje ovakvih grupa u molekul izaziva "crveno" pomeranje spektralnih traka vezanih za  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelaze [62].

Poznato je da ukoliko postoji više elektronskih grupa u molekulu, može se primeniti pravilo aditivnosti veličinu pomeranja apsorpcione trake. Ovo je i eksperimentalno utvrđeno u nekoliko slučajeva [116].

Na osnovu toga, prisustvo - OH grupe, kao i eventualan specifičan raspored ostalih atomskegrupa kod H<sub>2</sub>L izaziva pojavu apsorpcionih traka na nešto većim talasnim dužinama nego u slučaju nekih drugih tiosemikarbazona iz tabele XXXV i XXXVI. Po analogiji sa spektralnim trakama ovih tiosemikarbazona, apsorpciona traka I kod H<sub>2</sub>L (na 27500 cm<sup>-1</sup>) odgovarala bi interligandnom  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelazu. Apsorpciona traka II u ovom spektru (na 38500 cm<sup>-1</sup>) mogla bi biti korespondirana nekom manje dozvoljenom  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelazu, ali je s obzirom na njenu energiju, a i dosta mali intenzitet u odnosu na traku I, verovatnije da odgovara intraligandnom n  $\rightarrow$  σ\* prelazu.

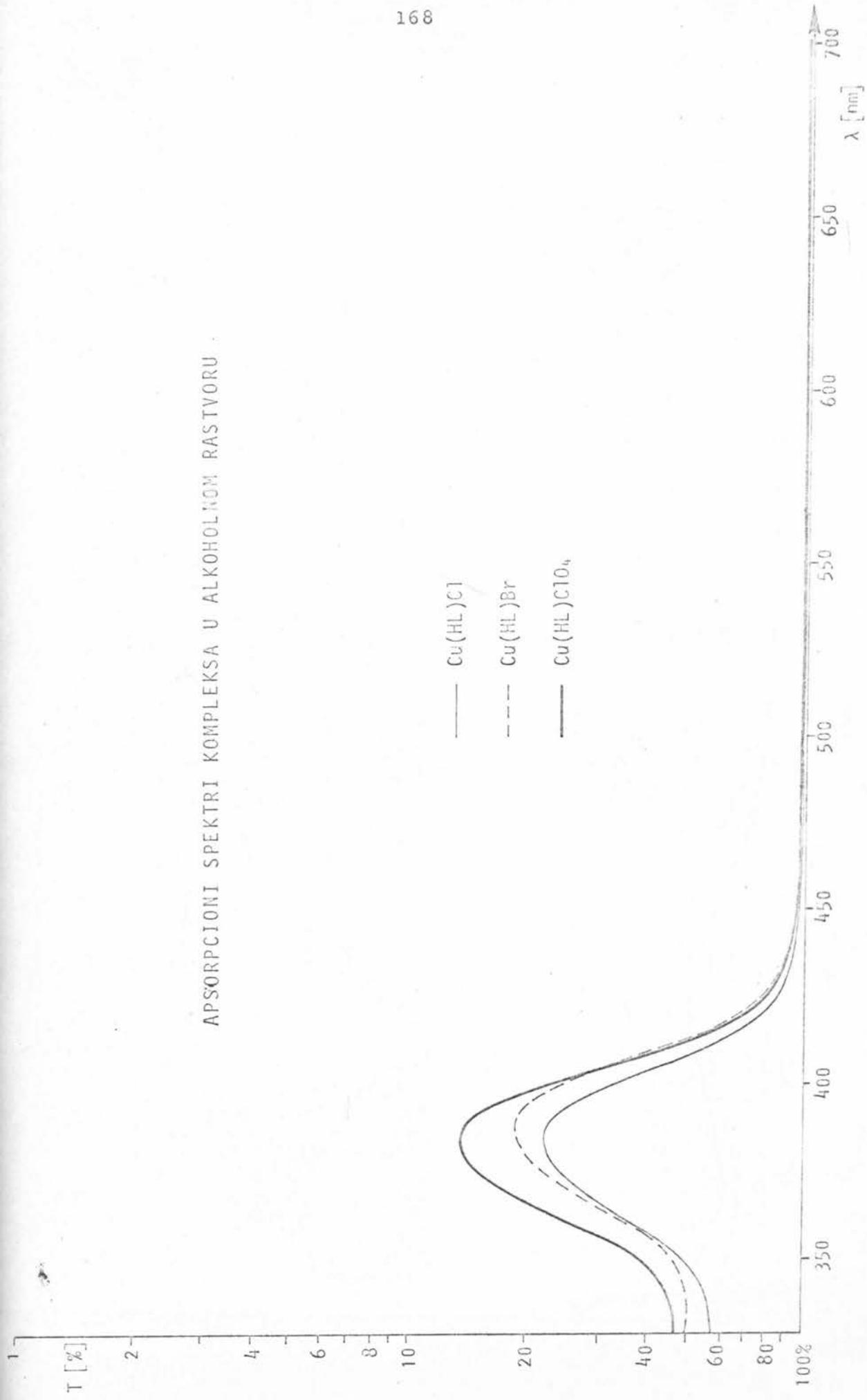
14. UKLANJANJE DEGENERACIJE 3d  
NIVOA KOD JONA Cu(II)

14.1. Opšte osobine elektronskih spektara

Na osnovu obaveznog uklanjanja degeneracije 3d nivoa u kristalnom polju, kao i razmatrane osobine polaznog liganda, mogla se očekivati složenost elektronskih spektara ovakvih kompleksa. Spektri prikazani na sl. 11.7.-11.16. pokazali su složenost, kako zbog broja, tako i usled velikih razlika u intenzitetima i širinama apsorpcionih pikova.

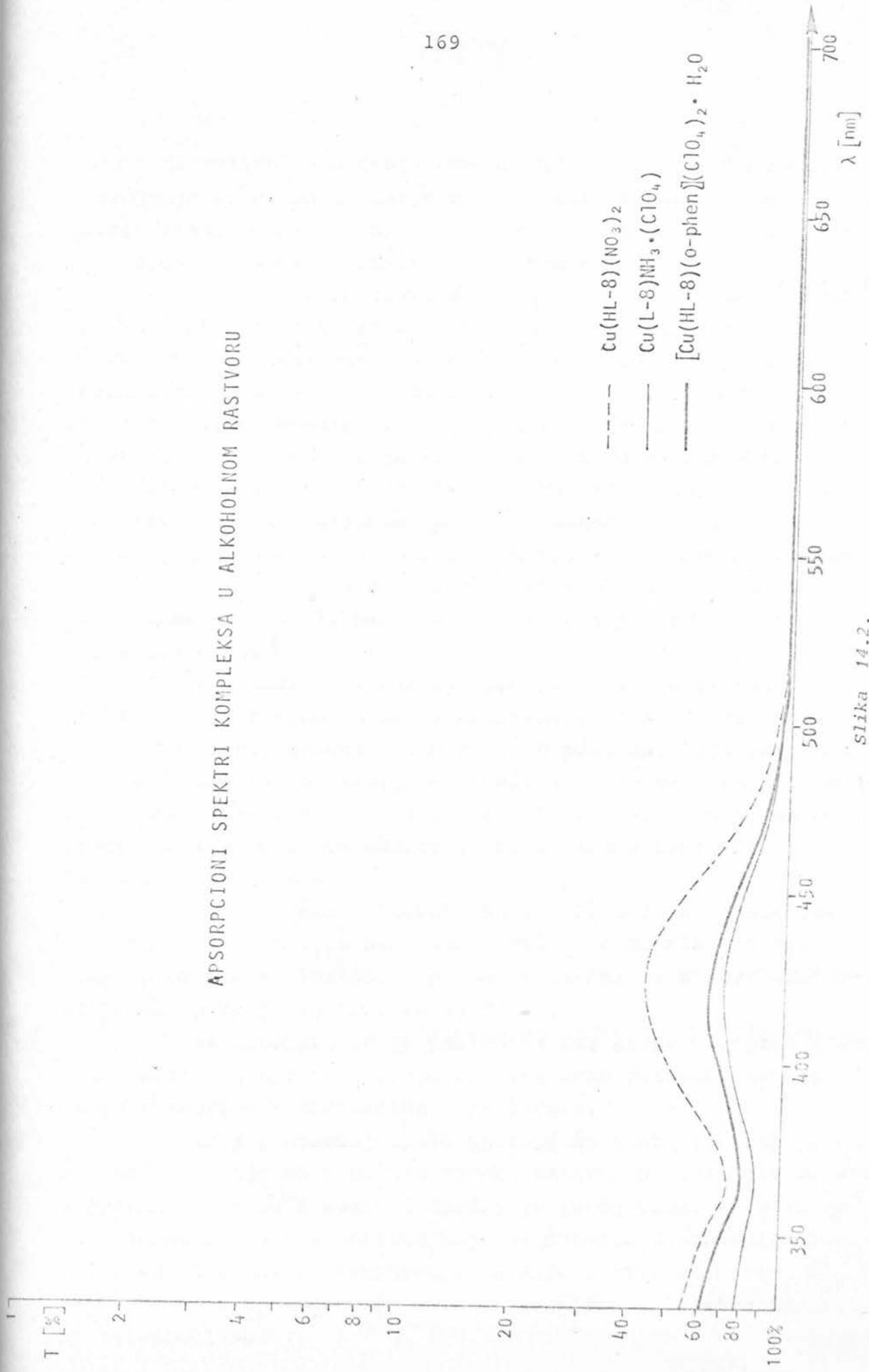
U potrebnom sistematičnom prilazu interpretaciji ovih spektara kao najracionalnija prva faza, nameće se analiza apsorpcionih spektara kompleksa u alkoholnom rastvoru, od kojih su najreprezentativniji dati na sl. 14.1 i 14.2. Spektri su snimljeni na UV-VIS spektrofotometru "UNICAM SP-800" u intervalu od 2000 do 8000 Å, ali je na slikama prikazan samo interval koji ukazuje da ovom metodom nije moguće detektovati ni jedan apsorpcioni pik u vidljivom delu spektra. Razlog za ovo može biti višestruk. Pre svega, u vidljivom delu spektra se očekuju samo d - d prelazi, koji postaju delimično dozvoljeni samo slabljnjem Laportovih pravila, pod uticajem kristalnog polja. Može se očekivati da i neutralan rastvarač destruktivno deluje na relativno slabe koordinacione veze, potencira pravila zabrane i doprinosi vraćanju d<sup>-</sup>nivoa ka degenerisanom stanju. Sa druge strane, i termičke oscilacije "razvlače" ionako slabe pikove d - d prelaza. Očito je da ovakvi uticaji nemaju bitnijeg značaja za intraligandne prelaze, koji su se javili u intervalu od 3500 do 4500 Å ( $28500 - 22250 \text{ cm}^{-1}$ ) i odgovaraju prelazu I sa sl. 10.17. korespondiranog apsorpcionog spektra osnovnog liganda. Eventualna transliranja ovog pika usled uticaja rastvarača, sigurno ne

## APSORPCIONI SPEKTRI KOMPLEKSA U ALKOHOLNOM RASTVORU



Slizka 14. 1.

APSORPCIONI SPEKTRI KOMPLEKSA U ALKOHOLNOM RASTVORU



mogu biti tolika da ometaju ovakvu više kvalitativnu analizu. Poredjenje spektara u rastvoru, sa spektrima kompleksa u kristalnom stanju, ukazuju da sve apsorpcione pikove iz vidljivog dela spektra treba pripisati d - d prelazima.

Spektri u rastvoru su omogućili i procenu vrednosti ekstinkcionog koeficijenta apsorpcionog pika I, što omogućava da se i unutar refleksijom dobijenih prelaza grubo proceni ovaj parametar. Kako je istaknuto u teorijskim razmatranjima, ovo kod refleksione spektroskopije nije direktno moguće, a vrednosti ekstinkcionog koeficijenta su takodje veoma značajni za karakterizaciju elektronskog prelaza. Na taj način se vrednosti ekstinkcionog koeficijenta za pikove označene sa I,  $I_1$ ,  $I_2$  i  $I_3$  kreće u intervalu od  $6050 - 15500 \text{ cm}^{-1}$ , dok bi trakama označenim sa 1, 2 i 3 odgovarale od deset do stotinu puta manje vrednosti. Traka označena sa II, menja vrednosti u dijapazonu izmedju ove dve grupe traka.

Polazeći od svega izloženog, moglo bi se zaključiti da je sasvim izvesno da trake označene sa I i II predstavljaju posledicu intraligandnih elektronskih prelaza, koji su detektovani i u samostalno snimljenom spektru osnovnog liganda. Pomeranje maksimuma trake II sa  $38500 \text{ cm}^{-1}$  ka  $40500 \text{ cm}^{-1}$ , se može protumačiti pomeranjem odgovarajuće ligandne orbitale prilikom formiranja kompleksa.

Grupe traka označenih sa  $I_1$ ,  $I_2$  i  $I_3$  su posledica prenosa nanelektrisanja sa razdvojenih 3d orbitala centralnog jona na orbitale liganda, a d - d prelazima bi odgovarali apsorpcioni pikovi označeni sa 1, 2 i 3.

Za interpretaciju poslednje dve grupe prelaza, suštinski značaj ima opredeljivanje za efektivno prisutnu tačkastu grupu simetrije koordinacionih poliedara.

Broj i položaj traka ukazuje da treba tragati za elementom simetrije koji bi bio aproksimativno prihvatljiv za sve komplekse, jer su i spektri upadljivo istog tipa. Kako je već bilo komentarisano u odeljku koji se odnosio na koordinacione poliedre, kao najprihvatljivija se nameće simetrija tipa  $C_{2v}$ , pa će ovde biti razmotreno kako bi se njeno prisustvo odrazило na pravilo izbora.

Tačkasta grupa  $C_{2v}$  sadrži osu drugog reda  $C_2(z)$  i dve ogledalske ravni koje kroz nju prolaze:  $\sigma_v(xz)$  i  $\sigma_v(yz)$ .

Orbitale se u ovoj grupi transformišu kao nedegenerirani tipovi simetrije koji mogu biti simetrični, odnosno asimetrični u odnosu na rotaciju oko ose  $C_2$ .

U tabeli XXXVII je dat način transformisanja atomskih d i p orbitala u tipove simetrije tačkaste grupe  $C_{2v}$ .

TABELA XXXVII

Tipovi simetrije tačkaste grupe  $C_{2v}$ 

$C_{2v}$	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A	+1	+1	+1	+1	$d_{z^2}, d_{x^2 - y^2}, p_z$
A	+1	+1	-1	-1	$d_{xy}$
B	+1	-1	+1	-1	$d_{xz}, p_x$
B	+1	-1	-1	+1	$d_{yz}, p_y$

Da bi prelaz izmedju dva terma bio dozvoljen potrebno je da integral  $\int \psi_1 p_2 \psi_2^* dt$  bude različit od nule (odeljak 6.1.), odnosno da proizvod podintegralnih funkcija daje tip simetrije  $A_1$ .

Kod dipolnog elektronskog prelaza komponente momenata prelaza p transformišu se kao atomske orbitale  $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$ , te im u grupi  $C_{2v}$  odgovaraju sledeći tipovi simetrije (tabela XXXVIII):

$$\begin{aligned} p_x &\rightarrow B_1 \\ p_y &\rightarrow B_2 \\ p_z &\rightarrow A_1 \end{aligned}$$

Proizvodi  $\psi_1 \times \psi_2^*$  za različita stanja mogu se naći direktnim množenjem svih tipova simetrije u ovoj tačkastoj grupi. Rezultati ovakvog množenja dati su u tabeli XXXVIII.

Da bi se našle vrednosti integrala prelaza (jednačina 6.1.2.) potrebno je rezultate iz tabele pomnožiti sa tipovima

simetrije u koje su se transformisale komponente momenta prelaza, tj. sa  $B_1$ , odnosno  $B_2$ , odnosno  $A_1$ .

TABELA XXXVIII

Proizvod tipova simetrije u  $C_{2v}$

$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$
$B_1$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$
$B_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$

Postupak se može, međutim, krajnje uprostiti s obzirom da samo proizvod dva identična tipa simetrije daje vrednost  $A_1$ .

Na osnovu ovakvog množenja sačinjena je tabela XXXIX u kojoj je dato po kojim su pravcima dozvoljeni prelazi između određenih stanja (termova).

TABELA XXXIX

Dozvoljeni prelai u tačkastoj grupi  $C_{2v}$

$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_1$	z	-	x	y
$A_2$	-	z	y	x
$B_1$	x	y	z	-
$B_2$	y	x	-	z

Treba napomenuti da pojam pravca prelaza ima značaj kada se radi sa polarisanom svetlošću, dok kod nepolarisane on gubi smisao, a bitno je samo da li je prelaz dozvoljen ili ne.

Iz prethodne tabele se generalno može zaključiti da bez obzira iz koje više simetrije dolazimo do  $C_{2v}$ , odnosno koji će se nivo pojaviti kao osnovni, treba očekivati ukupno tri d - d prelaza.

Očito je da bi to odgovaralo našem slučaju, ali je ipak bilo indicija za jednu dilemu. Naime, traka označena sa 2, ima relativno veliku širinu, što bi moglo da ukaže da se u njoj kriju dva bliska prelaza, koja se u simetriji  $C_{4v}$  javlja-ju kao dublet. Snižavanje simetrije od  $C_{4v}$  do  $C_{2v}$  bi tako omogućilo četiri d - d prelaza, sa verovatnoćom da dva od njih ostaju relativno bliska. U cilju provere ovakve mogućnosti, izdvojen apsorpcioni pik 2 je sniman kod nekih uzoraka sa vrlo osetljivim korakom na niskim temperaturama, gde bi trebalo očekivati da se eventualno postojanje dva bliska prelaza svakako pokaže. Na sl. 14.3. je prikazan kritičan deo spektra kod uzorka  $[Cu(HL) \cdot H_2O]NO_3 \cdot 0.5H_2O$  sniman na temperaturi  $81^{\circ}K$ .

Upadljivo je sužavanje trake i bolja definisanost njenog maksimuma, ali nema indicija o postojanju njene složeno-sti.

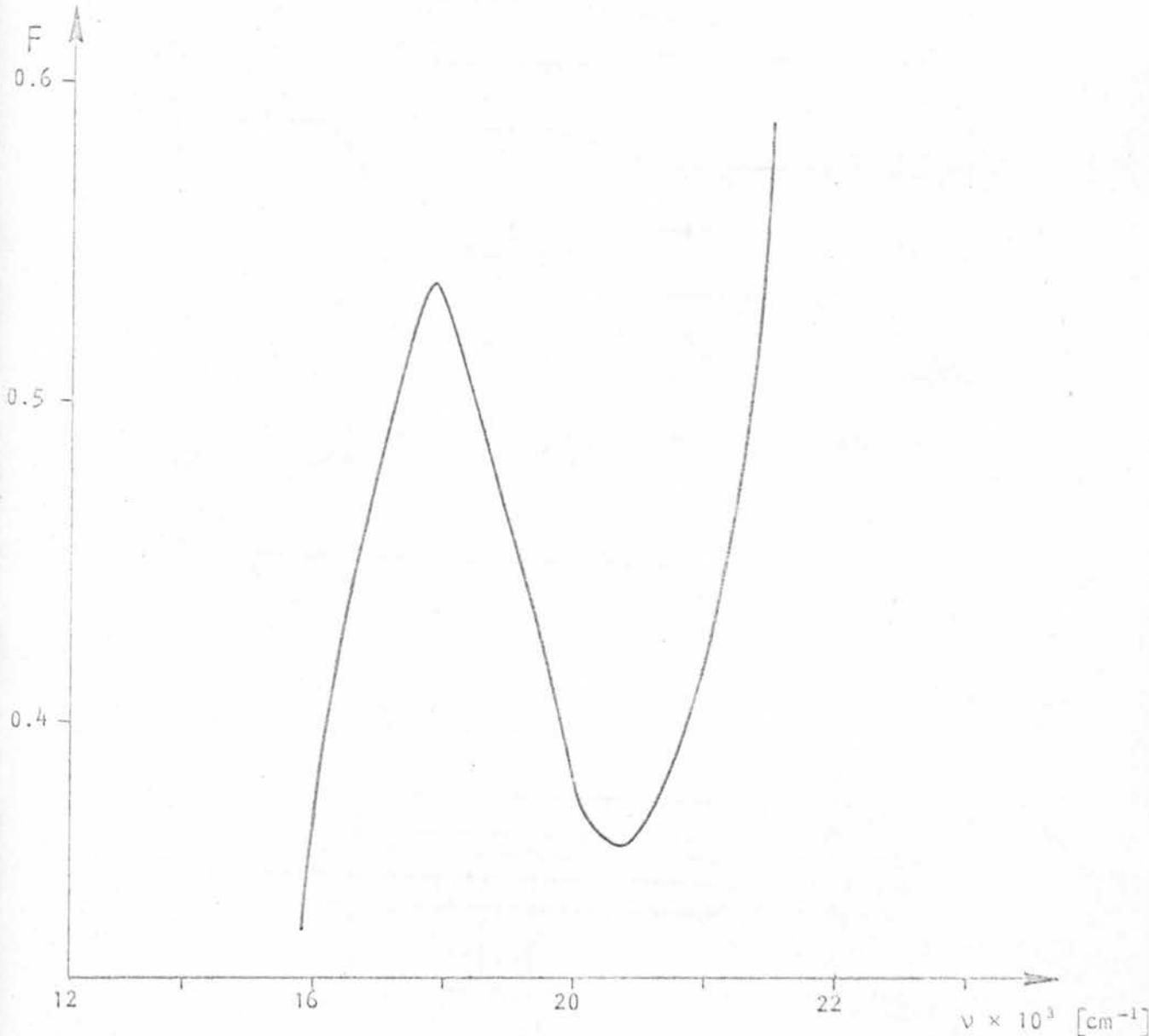
Tako se konačno simetrija  $C_{2v}$  javlja kao jedino pri-hvatljivo rešenje za ove tipove kompleksa, uz specifičnosti koje će biti posebno komentarisane.

#### 14.2. Okruženje sa koordinacionim brojem četiri

Uticaj sniženja simetrije na d-orbitale sa jednim elektronom, prilikom prelaska sa  $D_{4h}$  na  $C_{2v}$ , ilustrovan je na sl. 14.4.

S obzirom da je Cu(II), kako je to istaknuto ranije, sistem sa devet d-elektrona, pa se može smatrati kao jednošupljinski, i za njega se može u simetriji  $C_{2v}$  koristiti šema sa sl. 14.4., ali će redosled redjanja orbitala biti suprotan.

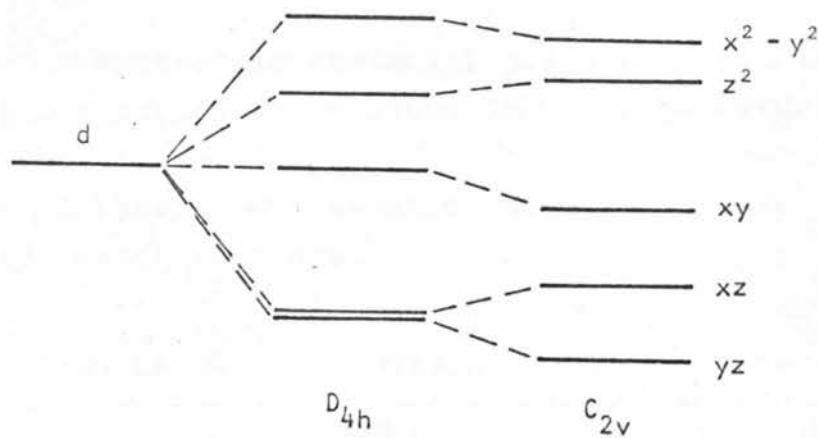
Kombinacijom ovih orbitala centralnog jona i molekul-skih orbitala liganda (uzimajući u obzir samo eksperimentalno



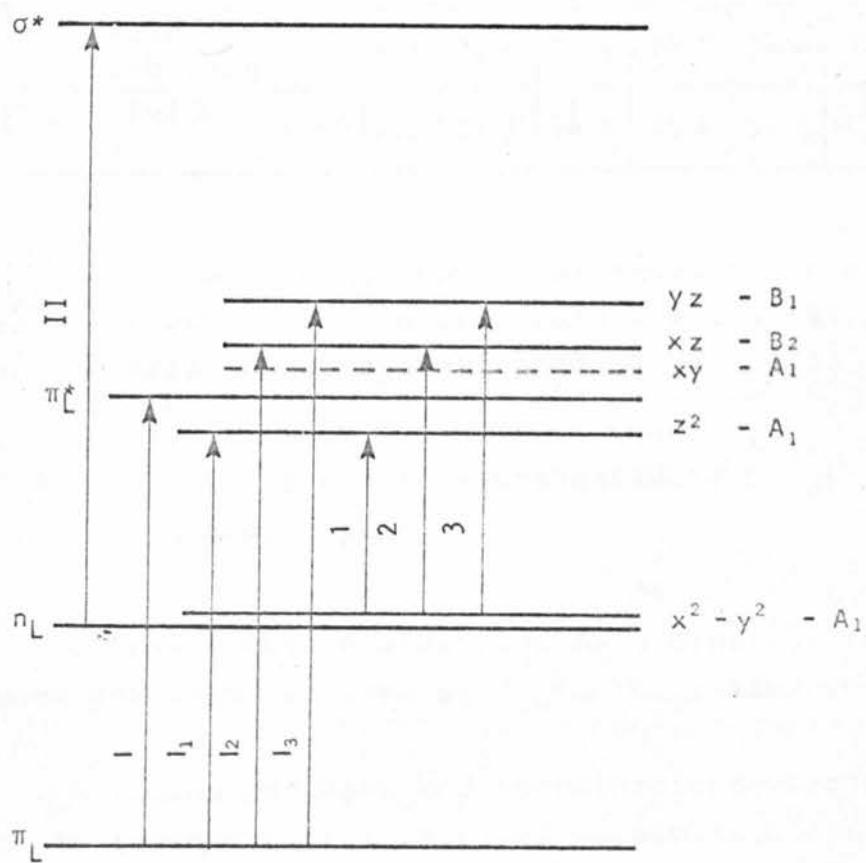
Sl. 14.3.: Prelaz  $B_1 \rightarrow A_1$  kod kompleksa  
 $[Cu(HL)H_2O]NO_3 \cdot 0.5 H_2O$  na  
temperaturi od  $81^0K$

detektovane), može se napraviti najverovatnija šema molekulskih orbitala kompleksa, koja je data na sl. 14.5.

Prelaz sa nevezujuće  $n_L$  orbitale na d-nivoe je veoma malo verovatan, a zbog bliskosti sa orbitalom  $x^2 - y^2$  njegov uticaj bi se verovatno manifestovao kroz širenje traka 1, 2 i 3.



Sl. 14.4.: Uticaj sniženja simetrije na  $d$ -orbitale prilikom prelaska sa  $D_{4h}$  na  $C_{2v}$



Sl. 14.5.: Šema molekulskih orbitala kvadratno-planarnih kompleksa

U ovakvoj konstelaciji prelazu  $\pi_L \rightarrow A_1 (x^2 - y^2)$  bi odgovarala energija ispod  $10000 \text{ cm}^{-1}$ , te je razumljivo zašto on nije detektovan.

U tabeli XL su date vrednosti za sve prelaze kvadratno-planarnih kompleksa.

TABELA XL

FREKVENCIJE PRELAZA ( $10^3 \times \text{cm}^{-1}$ )

kompleks		d-d prelazi			prenos naelektrisanja			intraligan- dni prelazi	
		1	2	3	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	I	II
1	Cu(HL)Cl	10.1	15.8	21.9	25.2	29.4	33.9	27.4	40.2
2	Cu(HL)Br	10.3	15.6	22.1	25.2	29.4	34.0	27.5	40.2
3	[Cu(HL)P <sub>Y</sub> ]NO <sub>3</sub>	10.6	17.7	23.5	23.8	29.6	34.6	27.6	40.2
4	[Cu(HL)H <sub>2</sub> O] • NO <sub>3</sub> • 0.5H <sub>2</sub> O	10.5	17.4	23.4	24.4	29.9	34.6	27.7	40.5
5	[Cu(L)NH <sub>3</sub> ] • H <sub>2</sub> O	10.4	17.6	23.3	24.4	29.4	34.5	27.6	40.8

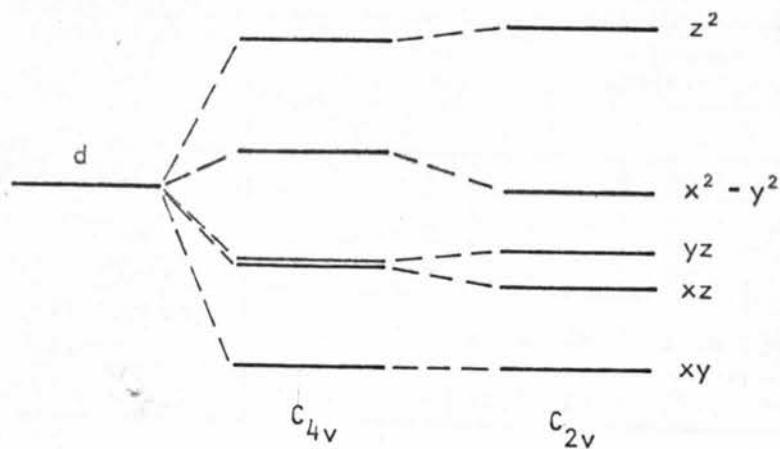
Zapazimo da medjusobna udaljenost traka I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> i I<sub>3</sub> odgovara medjusobnoj udaljenosti traka 1, 2 i 3, što još na jedan način sugerije o ispravnosti šeme sa sl. 14.5.

#### 14.3. Okruženja sa koordinacionim brojem pet

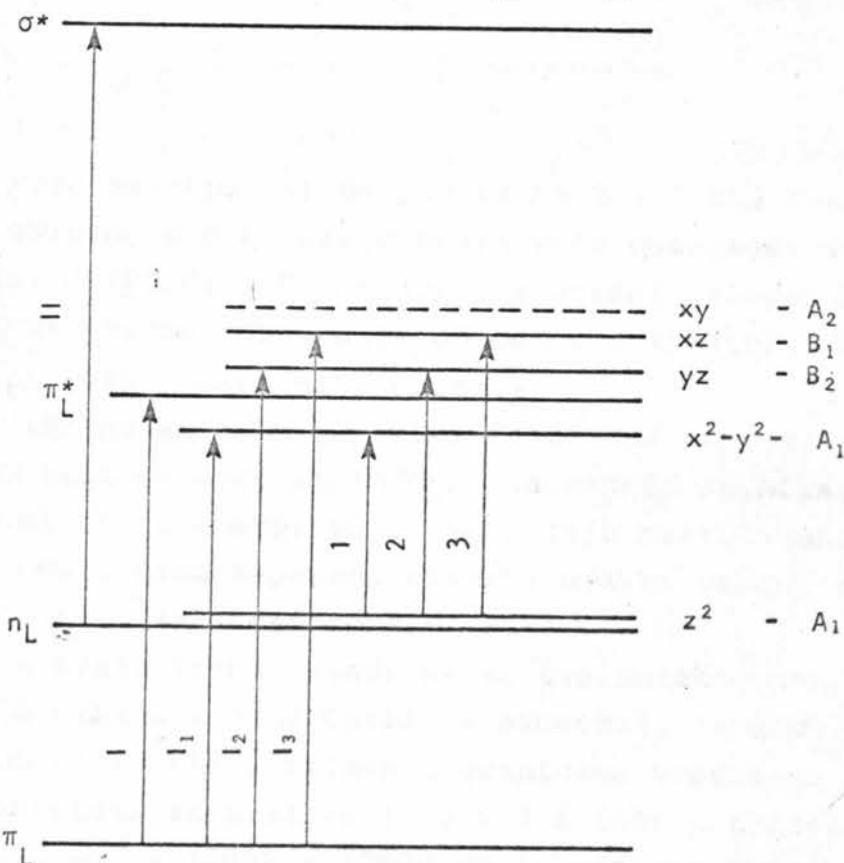
Uticaj sniženja simetrije na d-orbitale sa jednim elektronom prilikom prelaska sa C<sub>4v</sub> na C<sub>2v</sub>, ilustrovan je na sl. 14.6.

Analogno postupku kod koordinacionog broja četiri formiran je najverovatniji raspored molekulskih orbitala i prikazan na sl. 14.7.

U tabeli XLI su date vrednosti za sve detektovane prelaze kod kompleksa čiji je koordinacioni poliedar oblika kvadratne piramide.



Sl. 14.6.: Uticaj sniženja simetrije na  $d$ -orbitale prilikom prelaska sa  $C_{4v}$  na  $C_{2v}$



Sl. 14.7.: Šema molekulskih orbitala kompleksa sa okruženjem kvadratne piramide

TABELA XLI FREKVENCIJA PRELAZA ( $10^3 \times \text{cm}^{-1}$ )

kompleks	d-d prelazi			prenos naelektrisanja			intraligandni prelazi	
	1	2	3	$I_1$	$I_2$	$I_3$	I	II
1 $[\text{Cu(HL)}(\text{o-phen})]\text{NO}_3$	10.4	15.9	21.6	24.9	30.1	34.2	27.7	39.9
2 $\text{Cu(HL)}\text{ClO}_4$	10.3	15.9	21.8	24.6	29.7	34.1	27.6	40.4
3 $\text{Cu(HL-8)}(\text{NO}_3)_2$	10.2	15.8	22.3	25.1	30.0		27.4	40.6
4 $[\text{Cu(HL-8)}(\text{o-phen})] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.4	15.6	21.8	24.8	29.6	34.1	27.6	39.5
5 $\text{Cu(L-8)}\text{NH}_3\text{ClO}_4$	10.4	16.4	22.0	24.8	29.6	34.3	27.7	40.4

\* \* \*

Može se zapaziti da prelazima 2 i 3 kod kvadratno-planarnih okruženja odgovaraju nešto veće energije. Izuzetak su kompleksi  $\text{Cu(HL)}\text{Cl}$  i  $\text{Cu(HL)}\text{Br}$ , gde uticaj halogenih elemenata izaziva drastično odstupanje od osnovne simetrije  $D_{4h}$ , koja izaziva u principu maksimalna cepanje.

Takodje se može zapaziti da u ovako aproksimativnim pristupima, koji su ovde korišćeni, ne zapaža se nikakav efekat u slučajevima ako u koordinaciji zamenjuju mesta atomi kiseonika i azota. Tako nisu zapaženi nikakvi efekti vezani za izmenu liganda NNO ( $\text{H}_2\text{L}$ ) sa ligandom NNN (HL-8).

Na kraju treba istaći da se sva detektovana pomeranja u cepanju 3d orbitala jona Cu(II) u simetriji tipa  $C_{2v}$ , data u tabelama XL i XLI, nalaze u granicama vrednosti koje se sreću u literaturi za prelaze 1, 2 i 3 i leže u oblastima od  $10000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $13000 - 17000 \text{ cm}^{-1}$ , odnosno  $18000 - 22000 \text{ cm}^{-1}$  [2, 18, 24, 25, 112].

## ZAKLJUČAK

U radu je kompleksno ispitivano deset koordinacionih jedinjenja bakra (II) sa S-metiltiosemikarbazonom salicilaldehida, odnosno S-metiltiosemikarbazonom 8-hinolinaldehida. Pri tome su korišćene metode rentgenske difrakcije, infracrvene, apsorpcione i refleksione spektroskopije, kao i rezultati merenja srednjih magnetnih momenata i hemijskih analiza.

Razrešene su strukturne formule svih jedinjenja i utvrđeni koordinacioni poliedri. Pokazalo se da su koordinacije relativno retke geometrije za jon Cu(II) - oblika deformisanih kvadratnih piramida i planarnih kvadrata. Odsustvo tipične distgovane oktaedarske koordinacije se može pripisati specifičnošću osnovnog liganda u smislu njegovog dejstva na jednošupljinski 3d orbitalu centralnog jona.

Pojava relativno niskih simetrija je onemogućila dublju analizu za jon Cu(II) karakteristične podložnosti Jahn-Teller-ovom efektu, ali je sa druge strane totalnim uklanjanjem degeneracije d nivoa pružila veliko bogatstvo elektronskog spektra, te i mogućnosti za detaljniju analizu opštih pravila izbora u ovakvim sistemima.

Pokazano je da se efektivno prisutna simetrija kod svih uzoraka može svesti na  $C_{2v}$  u pogledu reperkusija na simetrije orbitala, ali da su u rasporedu nivoa prisutne karakteristike nešto viših simetrija, koje aproksimativno odgovaraju tačkastim grupama simetrije  $C_{4v}$  i  $D_{4h}$ , odnosno karakterističnim elementima za kvadratnu piramidu i planaran kvadrat.

Pored d-d prelaza, detektovani su i kvantitativno odredjeni prelazi intraligandnog tipa, i oni koji odgovaraju spektrima prenosa naelektrisanja. U tom delu istraživanja su posebno došle do izražaja prednosti refleksione spektroskopije u ispitivanju kompleksnih jedinjenja, koja je posebno u varianti na niskim temperaturama pružila daleko suptilnije informacije nego apsorpciona i infracrvena spektroskopija.

Na osnovu kompletnih analiza, formirane su najverovatnije šeme molekulskih orbitala u reprezentaciji teorije ligandnog polja.

Svi rezultati, medjuatomska rastojanja i uglovi dobijeni rentgenostrukturnim istraživanjima, položaji i pomeranje karakterističnih infracrvenih frekvencija, položaji apsorpcionih traka kod spektralnih istraživanja rastvora, kao i vrednosti energija prelaza i intenziteti elektronskih spektara, pokazali su visoku saglasnost sa literaturnim podacima za ranije ispitana slična jedinjenja.

## PRILOG I

OZNAKE TIPOVA SIMETRIJE - TERMOVA PREMA  
MÜLLIKAN-U | 100 |

1. Prema stepenu degeneracije termovi mogu biti:

- a. nedegenerisani A i B,
- b. dvostruko degenerisani E,
- c. trostruko degenerisani T.

Sa A se obeležavaju oni nedegenerisani tipovi simetrije čiji se znak ne menja pri rotaciji oko glavne ose simetrije.

Sa B se obeležavaju nedegenerisani tipovi simetrije čiji se znak menja pri rotaciji oko glavne ose simetrije.

2. Simetrični termovi u odnosu na rotaciju oko ose  $C_2$  normalne na glavnu osu  $C_n$ , ili ako takve ose nema, u odnosu na refleksiju od ogledalske ravni  $\sigma_v$ , koja prolazi kroz glavnu osu, indeksiraju se sa 1 uz označe A, B i T, dok se asimetrični termovi karakterišu indeksom 2. Tako su, npr.

$A_1, B_1, T_1$  - simetrični  
 $A_2, B_2, T_2$  - asimetrični

3. U odnosu na prisutan centar simetrije termovi mogu biti simetrični i tada se indeksiraju sa - g, kao i asimetrični, kada se indeksiraju sa - u.

$A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$  - su simetrični u odnosu na centar simetrije

$A_{lu}$ ,  $A_{2u}$ ,  $B_{lu}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_u$ ,  $T_{lu}$ ,  $T_{2u}$  - su asimetrični u odnosu na centar simetrije

Indeksi u i g uz oznaku terma izostaju kod onih tačkastih grupa gde nema centra simetrije.

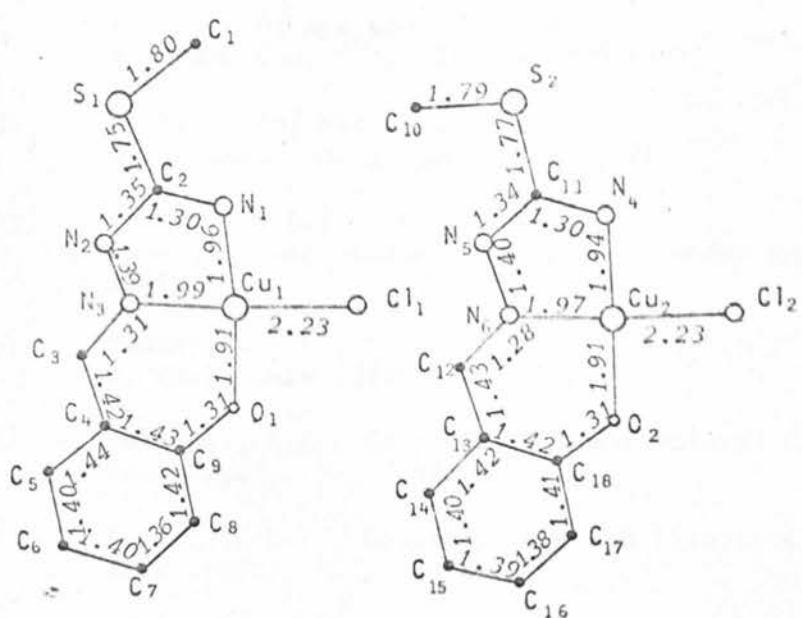
4. Simetrični termovi u odnosu na refleksiju u ravni  $\sigma_h$  koja je normalna na glavnu osu obeležavaju se sa prim ('), dok se asimetrični termovi obeležavaju oznakom sekund (""). Tako su npr.

$A'$ ,  $B'$  - simetrični u odnosu na  $\sigma_h$

$A''$ ,  $B''$  - asimetrični u odnosu na  $\sigma_h$ .

## PRILOG II

## PROJEKCIJA STRUKTURE Cu(HL)Cl



Slika P - II.1.

## LITERATURA

- [1] Adams, D.M.:  
*Inorganic Solids*, J. Wiley and Sons, London-New York-Sydney-Toronto (1974)
- [2] Ajayi, S.O. and Goddard D.R.:  
*J. Chem. Soc. (A)*, 2673 - 2676 (1971).
- [3] Asai, T. and Kiriyma:  
*Bull. Chem. Soc., Japan*, 46, (1973).
- [4] Bartolo, D.B.:  
*Optical Interactions in Solids*, J. Wiley and Sons, New York (1968)
- [5] Becker, C.A.L., Meek D.W., and Dunn, T.M.:  
*J. Phys. Chem.*, 3588-3598, (1967).
- [6] Belicchi, M.F., Gasparri, G., and Palezzi C.:  
*Acta Cryst.*, 90, (1976)
- [7] Belicchi, M.F., Gasparri, G., and Palezzi C.:  
*Acta Cryst.*, 901, (1976).
- [8] Benus, B.G., Gingras, B.A., and Bayley, C.N.:  
*Appl. Microbiolog*, 8, (1961).
- [9] Берсунер, И.Б.:  
*Т.Э.Х.*, 2, (1966).
- [10] Берсунер, И.Б.:  
Строение и свойства координационных соединений, Ленинград, (1971).
- [11] Берсунер, И.Б.:  
*Журн. Структ. химии*, 16, (1975).
- [12] Бете, Г.:  
Квантовая механика, "Мир", Москва, (1965).

- [13] Bethe, H.:  
*Ann. der Phys.*, B. 3, № 1-2, (1929).
- [14] Biagini, C., Guastini, C.A. Musatti and Nardelli, M.:  
*Acta Crystallog.*, B. 26, 1836 - 1843, (1970).
- [15] Biagini, C., Chiesi-Villa, C.A., Gaetani-Manfredoti A., Guastini, C.:  
*Cryst. Struct. Comm.*, 1, 363 - 369, (1972).
- [16] Birker, W.L. and Beurskeus P.T.:  
*Cryst. Struct. Comm.*, 3, 403, (1974).
- [17] Bonamico M., Dassy G., Fares V. Scaramuzza:  
*Cryst. Struct. Comm.*, 3, 633 - 636, (1974).
- [18] Борисова А.П., Игонина П.В., Стамшов И.Ф., Исмаилов Д.И.:  
Журн. неорг. химии, 7, (1975).
- [19] Brotherton P.D., and White A.N.:  
*J. Chem. Soc.*, 2338 - 2340, (1973).
- [20] Buenger M.J.:  
*Crystal Structure Analysis*, J. Wiley and Sons, New York, (1960).
- [21] Caira R., Nassimbeni L.R., and Wolley P.L.:  
*Acta Cryst.*, B, 31, (1975).
- [22] Cakajdova I., Hanic F.:  
*Acta Cryst.*, 11, (1958).
- [23] Cakajdova I., Hanic F.:  
*Acta Cryst.*, 12, (1959).
- [24] Campbell M.J., and Grzeskowiak R.:  
*J. Chem. Soc. (A)*, 396 - 401, (1967).
- [25] Campbell, M.J.:  
*Coord. Chem. Rev.*, 15, 279 - 319, (1975).
- [26] Carić S., Petrović D., Lazar D., and Leovac V.:  
*Zeit. für Kristal.*, 148, (1978).
- [27] Ciampolini M., and Nardi N.:  
*Inorg. Chem.*, Vol. 6., № 3, 445 - 449, (1967).
- [28] Choong W., and Stephenson N.C.:  
*Cryst. Struct. Comm.*, 4, 275 - 280, (1975).
- [29] Clifford A., Becker L.:  
*J. Phys. Chem.*, 72, 10, (1968).
- [30] Cochran W.:  
*Acta Cryst.*, 1, 138, (1948).

- [31] Cotton F.A., and Wilkinson G.:  
*Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley, London, (1972).
- [32] Coulson C.A.:  
*Proc. Roy. Soc.*, 91, (1951).
- [33] Coulson C.A., Langlet-Hggius H.C.:  
*Proc. Roy. Soc.*, 43, (1974).
- [34] Деткин М.Е.:  
 Основы теории молекулярных орбиталы, "Наука", Москва, (1975).
- [35] Divjaković V., Leovac V.:  
*Cryst. Struct. Comm.*, 7, 689 - 692, (1978).
- [36] Divjaković V.:  
*Saopštenje na III Kongresu Jugoslovensko-italijanskog centra za kristalografiiju, Parma*, (1979).
- [37] Domagk G., Behnisch R., Mietzsch F., and Schmidt H.:  
*Naturwissenschaften*, 33, (1946).
- [38] Domiano P., Musatt A., Nardelli M., Pelizz C., and Predieri G.:  
*J. Chem. Soc., Dalton*, 2357 - 2360, (1975).
- [39] Drago R.S.:  
*Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Publ. Comp., New York - London, (1965).
- [40] Dunn T.M.:  
*The Visible and Ultra-violet spectra of Complex Compounds, Modern Coordination Chemistry, chapter 4*, J. Wiley and Sons, New York - London - Sydney, (1967).
- [41] Ельяшевич М.А.:  
 Атомная и молекулярная спектроскопия, Москва, (1962).
- [42] Фан Тун, Турта Н.И., Гэрбелэу Н.В.:  
*Журн. неорг. химии*, 10, 2756 - 2761, (1977).
- [43] Фан Тун:  
 Исследование координационных соединений железа (II), никеля и меди с некоторыми тиосемикарбазонами, Кандидатская диссертация, Нишинев, (1977).
- [44] Ferari M.B., Gaspari G.F., and Montinero A.:  
*Cryst. Struct. Comm.*, 4, 577 - 582, (1975).
- [45] Figgis B.N.:  
*Introduction to Ligand Fields*, J. Wiley and Sons, New York - London - Sydney, (1966).
- [46] Franks W.A., and D. van der Helm:  
*Acta Crystallogr.*, B.27, 1299 - 1310, (1970).

- [47] Freund M., Schander A.:  
*Ber.* 29, 2500, (1896).
- [48] Freund M., Schander A.:  
*Ber.* 35, 2602, (1902).
- [49] Gažo J., Bersuker I.B., Garoj J. et al.:  
*Coord. Chem. Rev.*, 19, 253, (1957).
- [50] Ганюш П.:  
Журн. неорг. химии, 22, 2936, (1977).
- [51] Герасимов В.И. и др.:  
Кристаллография, 21, 399 - 401, (1976).
- [52] Gillespie R.J.:  
*Molecular Geometry*, Reinold Company, New York, (1972).
- [53] Ginderow D., and Cesbon F.:  
*Acta Crys. B*. 35, (1979).
- [54] Гринберг А.А.:  
Введение в химию комплексных соединений, "Химия", Ленинград, (1971).
- [55] Grdenić D.:  
*Molekuli i kristali*, Zagreb, (1973).
- [56] Hamilton W.C. and Iberis J.A.:  
*Hydrogen bonding in Solids*, New York - Amsterdam, (1968).
- [57] Harker D., and Kasper J.S.:  
*J. Chem. Phys.*, 15, 882 - 884, (1947).
- [58] Hauptman H., and Karle J.:  
*Phys. Rev.*, 80, 244 - 248, (1950).
- [59] Hauptman H., and Karle J.:  
*The solution of the phase problem*, An. Crys. assoc. Monograph., № 3, Michigan, (1953).
- [60] Hauptman H.:  
*Acta Cryst.*, A. 31., 680 - 687, (1975).
- [61] \*\*\*  
*Handbook of Chemistry and Physics*, 55th edition, (1974-1975), CRC Press.
- [62] Хигаси К., Баба Х. и Рембаум А.:  
Квантовая органическая химия, "Мир", Москва, (1967).
- [63] Hoskins B.F. and Whillans F.D.:  
*Coord. Chem. Rev.*, 9, 365 - 388, (1973)

- [64] Hüchel E.:  
*Grundzug der Theorie Ungesättiger und Aromatischer Verbindungen, Verlag Chemie, Berlin (1938).*
- [65] \*\*\*  
*Instruction manual for universal low temperature device, Sciences instruments, (1974).*
- [66] \*\*\*  
*International Tables for X-Ray Cristallography, Vol. I, The Kynoch Press Birmingham, Edited by N.F. Henry and K. Lansdale, (1952).*
- [67] \*\*\*  
*International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham, Engladrn, (1962).*
- [68] Jahn H.A., Teller E.:  
*Proc. Roy. Soc., 161, 220, (1937).*
- [69] Jahn H.A.:  
*Proc. Roy. Soc., 164, 117, (1937).*
- [70] Johnson C.W., Joyner J.W., and Perry R.P.:  
*Antibiotics and Chemotherapy 2, 636, (1952).*
- [71] Jørgenson C.K.:  
*Mol. Phys., 2, 309, (1959).*
- [72] Jørgenson C.K.:  
*Adv. Chem. Phys., 5, 33, (1963).*
- [73] Kindberg B.L., Griffith E.A.H. et al.:  
*Cryst. Struct. Comm., 6, 677 - 680, (1976).*
- [74] Kivekäs R.:  
*Cryst. Struct. Comm., 6, 483 - 487, (1977).*
- [75] Kistenmacher T.J., Marzilli L.G. and Szalda D.J.:  
*Acta Cryst., B. 32, 186 - 194, (1976).*
- [76] Нитайгородский А.И.:  
 Теория структурного анализа. Академия наук СССР, Москва, (1957).
- [77] Kohlhaas R, und Otto H.:  
*Röntgen - Strukturn analyse von Kristallen, Berlin, (1955).*
- [78] Kortüm G., Braun W., and Herzog G.:  
*Angew. Chem. Inter., Ed. 2., 333, (1963).*
- [79] Körtum G. and Oelkrug D.:  
*Z. Naturforsch, 16.a., 28, (1964).*

- [80] Kortüm G. and Scheyer G.:  
*Z. Naturforsch.*, 11.a., 1018, (1956)
- [81] Kortüm G. and Vogel J.:  
*Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 18, 230, (1958).
- [82] Kortüm G.:  
*Reflectance Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, (1969).
- [83] Korvantranta J. and Saarinen H.:  
*Acta Chem. Scand.*, A.29., 861 - 865, (1975).
- [84] Kubelka P., and Munk F.:  
*Z. Techn. Phys.*, 12, 593, (1931).
- [85] Leovac V.M.:  
*Sinteza i ispitivanje koordinacionih jedinjenja 3d-elemenata sa S-metiltiosemikarbazidom i S-metiltiosemikarbazonima*, Doktorska disertacija, Novi Sad, (1978).
- [86] Леовац В.М., Гэрбэлэу Н.В., Ревенко М.Д.:  
*Журн. неорг. химии*, 5, 1272 - 1277, (1978).
- [87] Liehr A.D.:  
*J. Phys Chem.*, 64, 43, (1960).
- [88] Liehr A.D. and C.J. Ballhausen:  
*Phys. Rev.*, 106, 1161, (1957).
- [89] Lipson H. and Cochran W.:  
*The determination of Crystal Structures*, G. Bell and Sons LTD, London, (1953).
- [90] Longnet H.C.:  
*Higgins Advances in Spectroscopy*, New York, (1961).
- [91] Любовский Т.Я.:  
*Теория групп и её применение в физике*, Гостехиздат, (1957).
- [92] Malik M.A., and Phillips D.J.:  
*Aust. J. Chem.*, 27, 1133, (1974).
- [93] Мамедов Х.С., Белов Н.В.:  
*ДАН СССР*, 104, 3, 462, (1956).
- [94] Марфунин, А.С.  
*Введение в физику минераллов*, Москва, (1974).
- [95] Mc Clure D.S.:  
*Solid State Physics*, Vol. 9., 399, (1959).
- [96] Meyer B.H. Singh., Hatfield E., and Hodgson D.J.:  
*Acta Crystallograph.*, B.28, 1607 - 1613, (1972).

- [97] Menrier G., Svenson C., and Carpy A.:  
*Acta Cryst.*, B.32, 2664 - 2667, (1976).
- [98] Murrell J.N., Kettle S.F.A. and Tedder J.M.:  
*Valence theory*, J. Wiley and Sons, London - New York - Sydney, (1965).
- [99] Mulliken R.S.:  
*Phys. Rev.*, 40, 55, (1932).
- [100] Mulliken R.S. et al.:  
*J. Am. Chem. Soc.*, 63, 41, (1941).
- [101] Mulliken R.S.:  
*J. Chem. Phys.*, 23, 1833 - 1841, (1955).
- [102] Накамото К.:  
Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, "Мир", Москва, (1966).
- [103] Napijalo Milena:  
*Optički spektri jona prelaznih žd metala u kristalima kompleksnih jedinjenja*, Doktorska disertacija, Beograd, (1978).
- [104] Neitzel C.J. and Desiderato R.:  
*Cryst. Struct. Comm.*, 4, 333 - 336, (1975).
- [105] Neuberg C., Neumann W.:  
*Ber.* 35, 2049, (1902).
- [106] Нейдинг А.В.:  
Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов, Москва, (1970).
- [107] Николаева Л.Е., Анамова Н.Н., Тархова Т.Н.:  
Кристалохим. неорг. соединений, 129 - 150, (1976).
- [108] Norgett M.J., Thornely J.N.M., and Venanzi L.M.:  
*J. Chem. Soc. (A)*, 4. 540 - 545, (1967).
- [109] Orgel L.E.:  
*An. Introduction to Transition - Metal Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York - London, (1961).
- [110] Öpik U., Pryce M.H.L.:  
*Proc. Roy. Soc. A*, 238, 425, (1965).
- [111] Pajić M.:  
*Jugoslovenski simpozijum fizike kondenzovane materije, plenarno predavanje*, Dubrovnik, (1976).
- [112] Papalardo R.:  
*J. Molec. Spectr.*, 6., 554 - 571, (1961).

- [113] Pajunen A. and Pajunen S.:  
*Cryst. Struct. Comm.*, 6, 413 - 416, (1977).
- [114] Petering H.G., Buskirk H.H., Crim J.A., G.J. von Giessen:  
*Pharmacologist*, 5, 271, (1963).
- [115] Petering H.G., Buskirk H.H., and Underwood G.E.:  
*Cancer Res.*, 64, 367, (1964).
- [116] Pullman B., Pullman A.:  
*Les Theories Electroniques de la Chemie Organique*, Paris, (1952).
- [117] Порай - Кошиц М.А., Гилинская Э.А.:  
*Кристаллохимия*, Академия наук СССР, (1966).
- [118] Порай - Кошиц М.А.:  
*Практический курс рентгеноструктурного анализа*, Изд. Мос. Унив., Москва, (1960).
- [119] \*\*\*  
*Прямые и Патероновские методы расшифровки кристаллических структур*, Акад. наук Молдавской ССР, Кишинев, (1972).
- [120] Renner R.:  
*Z. Phys.*, 92, 172, (1957).
- [121] Roothaan C.C.:  
*Rev. Mod. Phys.*, 23, 69, (1951).
- [122] Schläfer H.L. and Liemann G.:  
*Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley - Interscience, London, (1969).
- [123] Sirkin J.K., Djatkina ..:  
*Hemijksa veza i struktura molekula*, Gradjevinska knjiga Beograd, (1957).
- [124] Seidel H., Viswanathan K., Johannes W., and Ehrhardt H.:  
*Z. Anorg. Chem.*, 410, 138 - 148, (1974).
- [125] Seits F., and Turnbull ..:  
*Solid State Physics*, Academic Press, New York and London, (1959).
- [126] Слэтер Д.Т.:  
*Электронная структура молекул*, "Мир", Москва, (1965).
- [127] Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф.:  
*Кристаллография* 9, 622 - 628, (1964).
- [128] Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф.:  
*Теория оптических спектров ионов переходных металлов*, "Наука", Москва, (1977).

- [129] Svedung D.H.:  
*Acta. Chem. Scand.*, 23, 2865 - 2878, (1975).
- [130] Stout G.H., and Jensen L.H.:  
*X-Ray Structure determination the MacMillan Company*, New York, (1966).
- [131] Tamura H., and Ogawa K.:  
*Cryst. Struct. Comm.*, 1, 103 - 106, (1973).
- [132] Tnabe Y., Sugano S.:  
*J. Phys. Soc. Japan*, V 9, 753, (1954).
- [133] Теренин А.Н.:  
Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, Ленинград, (1967).
- [134] \*\*\*  
*Uputstvo za upotrebu "Spiegelmonochromator SPM-2"*, Veb Carl Zeiss - Jena, (1961).
- [135] \*\*\*  
*Uputstvo za upotrebu "Spokol"*, Veb Carl Zeiss, Jena, (1960).
- [136] Van Ingen Schenau, A.D., Verschoor G.C. and R.A.G. de Graaff:  
*Acta Cryst.*, B 32, 1127 - 1132, (1976).
- [137] Villa A.C., Coghi C., Manfredotti A.G., and Gustini C.:  
*Cryst Struct. Comm.*, 3, 543 - 546, (1974).
- [138] Weakliem H.A.:  
*J. Chem. Phys.*, 36, 8, 2117 - 2140, (1962).
- [139] Weber .: *Optičke metode*, Farmaceutsko društvo Hrvatske, Zagreb, (1958).
- [140] Wendlandt W. and Hect H.:  
*Reflectance Spectroscopy*, J. Wiley and Sons, New York - London - Sydney, (1966).
- [141] West D.X., Pavković S.F. and Brown J.N.:  
*Acta Cryst. B*. 36, 143 - 145, (1980).
- [142] Wolfsberg M., and Helmholtz L.:  
*J. Chem. Phys.*, 20, 837, (1952).
- [143] Wood J.S.:  
*Progress in Inorg. Chem*, 16, 227, (1972).
- [144] Яцимирский Н.Т. и др.:  
Проблемы координационной химии, Киев, (1977).

## ABSTRACT

We examined ten copper (II) complexes with S-methyl-thiosemicarbazones of salicylaldehyde and 8-quinolinealdehyde.

The methods of x-ray diffraction, infrared and reflectance spectroscopy, and the results of mean magnetic moment measurements and chemical analyses were used.

Structural formulae of all compounds and coordinative polyhedrons around the central ion were determined. It was found that the geometrical coordinations had the form of deformed planar squares and square pyramids. Spectroscopic analyses indicated that the effectively present point symmetry group may be converted to  $C_{2v}$ .

Besides d-d transitions, the transitions of intraligand type and charge transfer spectrum were detected and quantitatively determined. These results were the basis for the formation of most probable models of molecular orbitals.

The results of interatom distances determined by x-ray diffraction as well as the results of spectroscopic analyses agree with the literature data on this subject.