

Природно-математички факултет  
Радно заједнича заједничких послова  
НОВИ САД

Примљено:	- 7 sept 1994
Орг. јед.	Број
0603	9/163

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
INSTITUT ZA FIZIKU

**FLORIKA ŠUBONJ**

**KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA  
KOMPLEKSA**

**$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$  (L=1-naftoilhidazon acetona)**

**/diplomski rad/**

*Novi Sad, 1994.*

*Ovim putem želim da se zahvalim*

*Dr Agneš Kapor, profesoru na Institutu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na svesrdnoj pomoći oko izbora problema, savladivanju metodike i interpretaciji rezultata;*

*Srđanu Rakiću, asistentu u Laboratoriji za strukturnu analizu kristala na Institutu za fiziku, za pomoć pri eksperimentalnim merenjima i obradi rezultata.*

*Konstantinu Fizešan i Fedoru Skuban na pomoći pri tehničkoj izradi ovog rada.*



# **SADRŽAJ**

<b>UVOD</b>	<b>1</b>
<b>1. KOMPLEKSNA JEDINJENJA</b>	<b>2</b>
<b>1.1. SPOSOBNOST ELEMENATA DA OBRAZUJU KOMPLEKSE U         ZAVISNOSTI OD NJIHOVOG POLOŽAJA U PERIODNOM         SISTEMU</b>	<b>2</b>
<b>1.2. GLAVNA I SPOREDNA VALENCA</b>	<b>4</b>
<b>1.3. DONORSKO-AKCEPTORSKI MEHANIZAM</b>	<b>5</b>
<b>2. MAGNEITNE OSOBINE ČVRSTIH TELA</b>	<b>8</b>
<b>2.1. UVOD</b>	<b>8</b>
<b>2.2. MAGNETNA SVOJSTVA ATOMA</b>	<b>9</b>
<b>2.2.1. ORBITALNI MAGNETNI MOMENT ATOMA</b>	<b>9</b>
<b>2.2.2. SPINSKI MAGNETNI MOMENT ATOMA</b>	<b>11</b>
<b>2.2.3. MAGNETNI MOMENT JEZGRA</b>	<b>12</b>
<b>2.3. KLASIFIKACIJA MAGNETNIH MATERIJALA</b>	<b>12</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNE METODE ZA     ODREĐIVANJE MAGNEITNE     SUSCEPTIBILNOSTI</b>	<b>14</b>
<b>3.1. FARADEJEVA METODA</b>	<b>14</b>
<b>3.2. GIJEVA METODA</b>	<b>16</b>
<b>3.3. EKSPERIMENTALNI RAD</b>	<b>16</b>
<b>3.3.1. IZRAČUNAVANJE DIJAMAGNETNIH KOREKCIJA</b>	<b>18</b>
<b>4. METODE REŠAVANJA KRISTALNE     STRUKTURE</b>	<b>22</b>
<b>4.1. STRUKTURNI FAKTOR</b>	<b>22</b>
<b>4.2. PATERSONOVA FUNKCIJA</b>	<b>23</b>
<b>4.3. METODA TEŠKOG ATOMA</b>	<b>24</b>
<b>4.4. FAKTOR TAČNOSTI</b>	<b>25</b>
<b>4.5. DIREKTNE METODE</b>	<b>25</b>

<b>4.6. FURIJEVA SINTEZA I SUKCESIVNA FURIJEVA SINTEZA</b>	<b>26</b>
<b>4.7. DIFERENTNA FURIJEVA SINTEZA</b>	<b>27</b>
<b>4.8. GENERISANJE POLOŽAJA VODONIKOVIH ATOMA</b>	<b>27</b>
<b>4.9. UTAČNJAVAњE STRUKTURE - METODA NAJMANJIH KVADRATA</b>	<b>29</b>
<b>4.10. EKSPERIMENTALNI RAD</b>	<b>30</b>
<b>4.10.1. ANALIZA DUŽINE HEMIJSKIH VEZA</b>	<b>41</b>
<b>ZAKLJUČAK</b>	<b>43</b>
<b>LITERATURA</b>	<b>44</b>

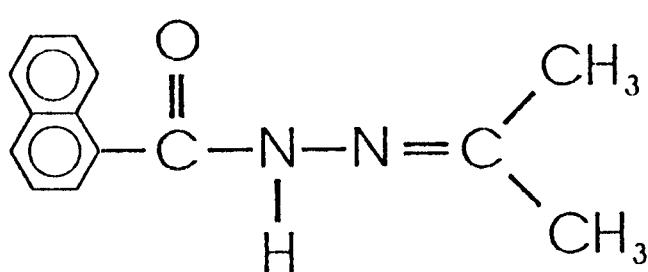
## **U V O D**

U ovom radu je rešavana kristalna i molekulska struktura novosintetizovanog kompleksa bakra. Ujedno je izvršeno i magnetno merenje monokristalnog uzorka koje je trebalo da predvidi stepen koordinacije atoma bakra u kompleksu. Cilj rada je bio da se nedvosmisleno utvrdi struktura jedinjenja i time razjasne neke nedoumice u procesu sinteze i u rezultatu mikroanalize novo sintetizovanog uzorka.

U prvoj fazи analize pretpostavljeno je da se radi o kompleksu  $CuL_2Br_2$  ( $L=C_{14}H_{14}N_2O$ ), što se nije slagalo sa rezultatima mikroanalize. Tek bruto formula  $CuL_2Br_2 \cdot 2CuBr$  koja je dobijena kao rezultat rešavanja strukture kristala potvrdila je rezultate mikroanaliza o procentualnom sastavu bakra u ispitivanom jedinjenju.

Osim kratkog teorijskog uвода o kompleksnim jedinjenjima, ovde je dat pregled i osnova magnetnih merenja i metoda rendgenostruktурне analize. Konačni rezultati o rešenoj strukturi potpuno povezuju sintezu, magnetne osobine i strukturu novosintetizovanog kompleksa bakra i karakterišu ga kao trinuklearni kompleks  $Cu^I_2Cu^{II}(HL)_2Br_4$  ( $HL=1$ -nastoilhidrazon acetona).

Monokristali kompleksa su dobijeni laganim uparavanjem etanolno-acetonskog rastvora  $CuBr_2$  i 1-nastoilhidazona acetona (slika 1).



Slika 1.

Dobijeni su prizmatični tamnozeleni kristali čiji su kristalografski parametri i struktura odredeni metodom rentgenske difrakcije.

## **1. KOMPLEKSNA JEDINJENJA**

### **1.1. Sposobnost elemenata da obrazuju komplekse u zavisnosti od njihovog položaja u Periodnom sistemu**

*Sposobnost elemenata da obrazuju komplekse zavisi od jačine veze između atoma i liganada, a povezano je sa gradom atoma koji interaguju i sa njihovim položajem u Periodnom sistemu.*

*Teško je dati kvantitativnu karakteristiku atoma koji obrazuje kompleks zbog toga što u nekim slučajevima na jačinu veze utiče i sposobnost atoma ka deformisanju. Naprimer, sposobnost deformacije atoma ili jona u nizu F, Cl, Br, I se jako uvećava. Trebalo bi da se u tom nizu povećava jačina veze sa atomom koji obrazuje kompleks. Međutim, ta zakonitost je očuvana samo u slučaju kada se atom koji obrazuje kompleks dovoljno deformiše zbog uzajamne polarizacije atoma.*

*Sposobnost elemenata da obrazuju komplekse po grupama u Periodnom sistemu:*

*I grupa - Alkalni metali, zahvaljujući gradi njihovih atoma, daju jonske veze, dok obrazovanje kovalentnih veza sa N, S itd. je za njih nekarakteristično.*

*Elementri podgrupe bakra kao tipični graditelji kompleksa daju puno najrazličitijih jedinjenja. Izvesnu teškoću predstavlja dobijanje kompleksnih jedinjenja tih metala sa ligandima kao što je žnapr.  $N_2H_4$ , pošto joni metala lako prelaze u slobodne metale. Ako se reakcija dešava na hladnoći i u slabo kiseloj sredini, bakar i srebro daju jedinjenja tipa  $[Cu(N_2H_4)_2X_2]$  i  $[Ag(N_2H_4)X]$ , dok kompleksna jedinjenja zlata sa  $N_2H_4$  nisu mogla biti dobijena.*

*II grupa - U poređenju sa alkalnim metalima, Be, Mg i zemnoalkalni metali poseduju jače izražena svojstva da obrazuju kompleks. Naročito se izdvaja Be, što je povezano sa postojanjem jakog električnog polja kod njegovog jona.*

*III grupa - U ovoj grupi se po hemijskim svojstvima bor jako razlikuje od drugih elemenata. To se objašnjava malim radiusom atoma bora, i jon B ima jako električno polje i poseduje veliku polarizacionu sposobnost. U binarnim jedinjenjima bor pokazuje veliki afinitet prema kiseoniku, a manji prema halogenidima. Te osobine bora se manifestuju i u njegovim kompleksnim jedinjenjima.*

*IV grupa - U Periodnom sistemu pri prelazu od prve ka četvrtoj grupi razlika u sposobnosti ka obrazovanju kompleksa između glavnih i sporednih grupa se smanjuje. Dok u prvoj grupi elementi glavne podgrupe skoro ne poseduju sposobnost da obrazuju komplekse, za razliku od podgrupe bakra, to u četvrtoj grupi, bez obzira na značajnu razliku u hemijskim osobinama između glavne i sporednih grupa, razlika u kompleksnim jedinjenjima tih elemenata je mala i u većini slučajeva oni daju jedinjenja istog tipa.*

*U podgrupi titana sa povećanjem dimenzija centralnog atoma se može povećati i kordinacioni broj i mogu se dobiti jedinjenja tipa  $Me_4LF_8$  i  $Me_5LF_9$ .*

*V grupa - Obrazovanje kompleksnih jedinjenja naročito je karakteristično za elemente podgrupe vanadijuma i najtipičniji su fluoridni kompleksi sastava  $Me[LF_6]$ . Vanadijum daje jone sa oksidacionim stepenom 4, 3 i 2, koji daju raznolika kompleksna jedinjenja.*

*Sa uvećanjem rednog broja elementa dolazi do narastanja metalnog svojstva, što dovodi do povećanja sposobnosti ka obrazovanju kompleksa.*

*VI grupa - Tipični obrazovatelji kompleksa su elementi podgrupe hroma i oni se jako razlikuju od elemenata glavne podgrupe.*

*Za kiseonik i podgrupu sumpora sposobnost ka obrazovanju kompleksa, kao i za podgrupu fosfora, vrlo je oslabljena. To su tipični nemetali i samo kod telura se manifestuju u nekom stepenu metalna svojstva i on u rastvorima jakih kiselina može davati katjone  $Te^{4+}$ . Halogenidna binarna jedinjenja telura su sposobna da daju halogenidne komplekse tipa  $Me[TeX_6]$  gde je X=Cl,Br ili I.*

*Za sumpor i selen je karakteristično obrazovanje jedinjenja sa kiseonikom i fluorom u kojima se ti elementi mogu uzajamno zamenjivati.*

*VII grupa - U toj grupi razlika između glavne i sporednih grupa raste. Za podgrupu halogena obrazovanje kompleksnih jedinjenja je nekarakteristično. Za elemente podgrupe mangana karakterističan je veliki skup oksidacionih stepeni (praktično od 1-7). Jon Mn<sup>2+</sup> daje mnoga jedinjenja.*

*VIII grupa - Za gvožđe su karakteristični različiti acidokompleksi, naročito su čvrsti cijanidni kompleksi. Čvrste cijanidne komplekse daju i kobalt i nikl.*

*Kompleksna jedinjenja platine su još mnogobrojnija i raznovrsnija po sastavu i karakterišu se velikom stabilnošću.*

## **1.2. Glavna i sporedna valenca**

*Osnove kompleksnih jedinjenja postavio je švajcarski hemičar A. Werner (1893) teorijom koordinacije. Prema teoriji koordinacije atomi, posebno atomi metala, mogu da vezuju ili koordiniraju atome, jone ili molekule u određenom broju i prostornom razmeštaju tako da prave kompleksna jedinjenja. Tu sposobnost atoma Werner je nazvao sporednom valencijom. Atom koji čini kompleks je centralni atom, a atomi vezani za njega sporednom valencijom su atomi ligandi.*

*Kompleks [MeL<sub>n</sub>] sadrži centralni atom Me i n liganada L. Ligandi mogu biti jednaki ili različiti. Broj n zavisi od karaktera centralnog atoma i liganada.*

*Ligandi su najčešće anjoni, kao napr. halogenidni joni (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), hidroksidni jon (OH<sup>-</sup>), cijanidni jon (CN<sup>-</sup>), anjoni karboksilnih kiselina i dr. Ligandi mogu biti i katjoni, kao što je nitrozil (NO<sup>+</sup>) i dr. Od neutralnih liganada najčešći su voda, amonijak, ugljen-monoksid, amini, fosfini, arsini, piridin i druga organska jedinjenja.*

*Koordinaciona sposobnost centralnog atoma meri se brojem atoma vezanih neposredno za centralni atom u*

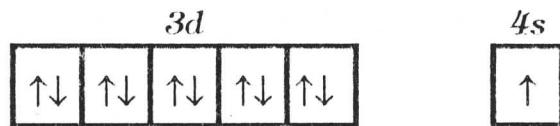
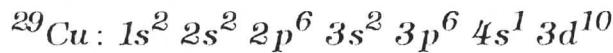
*kompleksu. Taj broj se zove koordinacioni broj. Najčešći koordinacioni brojevi su 4 ili 6, ali su mogući takođe i 2, 3, 5, 7 ili 8. Isti metal se obično javlja sa više koordinacionih brojeva, uglavnom zavisno od liganada. Werner je koordinacioni broj nazivao sporednom valencom elementa. Pod glavnom valencom elementa smatrao je njegovu redovnu valencu, onu kojom element pravi obična nekompleksna jedinjenja. U današnjoj terminologiji glavnoj valenci odgovara oksidacioni stepen centralnog atoma. Naprimer, bakar u stanju  $Cu^{II}$  i kobalt u stanju  $Co^{III}$  imaju glavnu valencu tri, a sporednu šest; gvožđe u stanju  $Fe^{II}$  ima glavnu valencu dva, a sporednu šest itd.*

### ***1.3. Donorsko-akceptorski mehanizam***

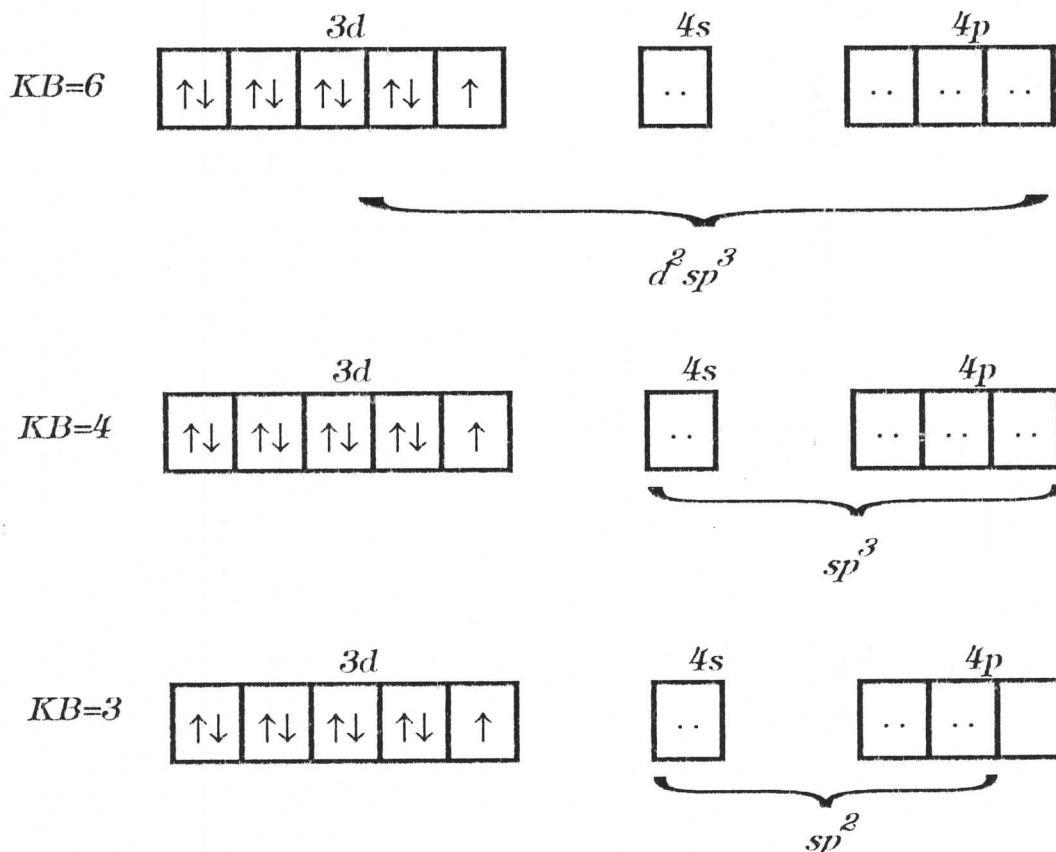
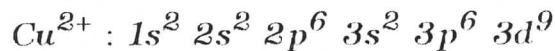
*N.V.Sidgwick (1923) je prvi objasnio koordinaciju pomoću Lewisove elektronske teorije valence. Metalni jon ili atom koordinira druge atome, jone ili molekule tako da primi od njih par elektrona. Tako prenešeni elektronski par od atoma donora na atom akceptoru postaje zajednički donoru i akceptoru. Prema tome, veza između centralnog atoma i liganda u kompleksu je takođe kovalentna veza. Ona nastaje po tzv. donorsko-akceptorskom mehanizmu koji predstavlja sposobnost centralnog atoma da primi elektrone i sposobnost atoma liganda da preda elektrone.*

*Sposobnost atoma akceptoru da primi jedan ili više parova elektrona od atoma donora objasnio je Sidgwick kao tendenciju da nastane ljuska inertnog gasa. Tako je nastalo njegovo pravilo o efektivnom atomskom broju, tj. broju elektrona koji okružuju centralni atom ubrojivši i one preuzete od atoma donora. Po tom pravilu, atom-akceptor teži da mu efektivni atomske broj bude jednak atomskom broju idućeg plemenitog gasa.*

*Donorsko-akceptorski mehanizam se može objasniti popunjavanjem praznih orbitala u atomu metala. Uzmimo, naprimjer, bakar. Elektronska konfiguracija neutralnog atoma bakra je:*



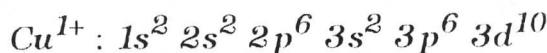
Kod dvostruko jonizovanog atoma bakra elektronska konfiguracija ima sledeći oblik:



Slika 1.1.

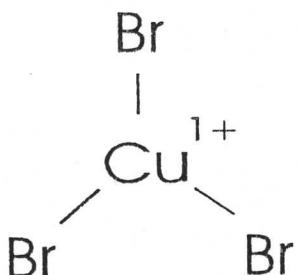
Na slici 1.1. su prikazane mogućnosti hibridizacije perifernih elektronskih nivoa u zavisnosti od koordinacije bakra.

U slučaju jednovalentnog jona bakra:



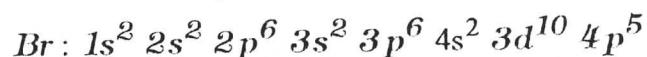
imamo paran broj elektrona u  $3d$  orbitali i, prema tome, i dijamagnetični karakter kompleksa koji sadrži takav jon bakra.

U našem jedinjenju dijamagnetni  $Cu^{1+}$  ima trigonsku koordinaciju u ravni (slika 1.2.).

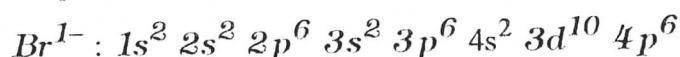


Slika 1.2.

Izuzimajući organski ligand, bakar stupa u koordinaciju sa jonom bromom. Elektronska konfiguracija neutralnog atoma broma je:



dok je za jon broma:



S obzirom da u jedinjenju imamo jedan  $Cu^{2+}$  i dva  $Cu^{1+}$ , elektronska neutralnost je postignuta sa četiri atoma broma  $Br^{1-}$ .

## **2. MAGNETNE OSOBINE ČVRSTIH TELA**

### **2.1. Uvod**

Ako u homogeno magnetno polje jačine  $H$  i indukcije  $B_0 = \mu_0 \cdot H$  stavimo izotropno telo zapremine  $V$ , pod dejstvom polja se telo namagnetiše i stiče magnetni moment  $M$ . Odnos tog momenta i zapremine se naziva magnetizacija tela  $I_m$ :

$$\vec{I}_m = \frac{\vec{M}}{V} \quad (2.1)$$

Magnetizacija je vektorska veličina i u homogenim magneticima ona je usmerena paralelno ili antiparalelno sa vektorom jačine magnetnog polja. Dimenzija za magnetni moment u SI-sistemu je  $\text{Wb} \cdot \text{m}$ , a za magnetizaciju  $\text{Wb/m}^2$ .

Magnetna susceptibilnost se definiše kao koefficijent proporcionalnosti između magnetnog momenta tela  $\vec{M}$  i spoljašnjeg magnetnog polja  $\vec{H}$  u kome se magnetik nalazi /1/:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (2.2)$$

Na osnovu veličine i znaka magnetne susceptibilnosti sva tela možemo podeliti u tri velike grupe:

- a) dijamagnetike,
- b) paramagnetike,
- c) feromagnetike.

Dijamagneti su materijali kod kojih je magnetna susceptibilnost negativna i ona ne zavisi od jačine spoljašnjeg polja i od temperature. Oni nemaju sopstvene permanentne magnetne momente, pa se rezultujući magnetni moment dobija pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja.

Kod paramagneti je magnetna susceptibilnost pozitivna, ali ima malu vrednost i zavisi od temperature. Ta zavisnost je izučena od strane Kirija i glasi /2/:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.3)$$

gde je  $T$  apsolutna temperatura paramagneti, a  $C$  je konstanta određena prirodom paramagneti (Kirijeva konstanta).

*Paramagneti su materijali čiji atomi i molekuli imaju permanentne magnetne momente koji nisu sasvim kompenzovani. Kada se paramagnetik nalazi u spoljašnjem magnetnom polju, magnetni momenti se orijentišu u pravcu polja.*

*Kod feromagnetika je magnetna susceptibilnost pozitivna, međutim za razliku od paramagnetika, ona ima veliku vrednost. To su materijali čiji atomi ili molekuli poseduju nekompenzovane magnetne momente tako da kod njih postoji domeni spontane magnetizacije nezavisno od postojanja spoljašnjeg magnetnog polja.*

## 2.2. Magnetna svojstva atoma

### 2.2.1. Orbitalni magnetni moment atoma

*Atom bilo kog elementa se sastoji od pozitivnog nanelektrisanja - jezgra i od elektronskog oblaka. Za objašnjenje mnogih magnetnih pojava sa dovoljnom aproksimacijom se može koristiti Borova teorija (elektroni koji obrazuju oblak kreću se po određenim orbitama).*

*Svaki takav elektron će obrazovati zatvorenu struju intenziteta /1/:*

$$I = -q \cdot v \quad (2.4)$$

*gde je  $v$  učestanost obrtanja elektrona po orbiti, a  $q$  je nanelektrisanje. Magnetni moment toka je:*

$$M = \mu_0 \cdot I \cdot S = -\mu_0 \cdot q \cdot v \cdot S \quad (2.5)$$

*gde je  $S$  površina orbite, a  $\mu_0$  magnetna permeabilnost vakuuma.*

*Pošto je:*

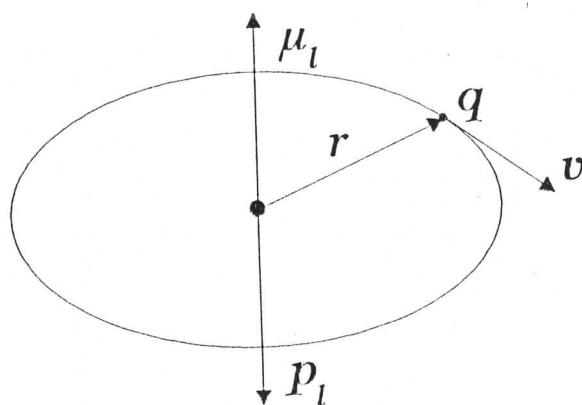
$$S = r^2 \cdot \pi \quad v = \frac{v}{2\pi r} \quad (2.6)$$

*( $v$  - linearna brzina kretanja elektrona po orbiti), onda za magnetni moment elektrona, koji je uslovjen njegovim*

kretanjem oko jezgra, a koji se naziva orbitalni magnetni moment elektrona ( $\mu_l$ ), dobija se:

$$M = \mu_l = \frac{\mu_0 \cdot v \cdot q \cdot r}{2} \quad (2.7)$$

On je usmeren normalno na ravan orbite u saglasnosti sa pravilom zavrtanja (slika 2.1.).



Slika 2.1

Mehanički moment količine kretanja elektrona je:

$$p_l = m \cdot v \cdot r \quad (2.8)$$

On je usmeren suprotno od  $\vec{\mu}_l$ :

$$\vec{p}_l = -\frac{\mu_0 \cdot q}{2m} \cdot \vec{\mu}_l \quad (2.9)$$

U saglasnosti sa zakonima kvantne mehanike  $\vec{p}_l$  i projekcija  $p_{lH}$  na pravac magnetnog polja  $\vec{H}$  mogu uzimati samo diskretne vrednosti:

$$p_l = \hbar \cdot \sqrt{l \cdot (l+1)} \quad (2.10)$$

$$p_{lH} = m_l \hbar \quad (2.11)$$

$l$  - orbitalni kvantni broj i može imati vrednosti  $l=0, 1, 2, 3, \dots, n$ , a  $m_l$  - magnetni kvantni broj čije su vrednosti  $m_l=-l, -(l+1), \dots, 0, \dots, (l+1), l$ , odnosno, ima  $2l+1$  vrednosti.

Zato i magnetni moment  $\mu_l$  i njegova projekcija  $\mu_{lH}$  mogu uzimati samo sledeće diskretne vrednosti:

$$\mu_l = -\frac{\mu_0 \cdot q}{2m} \cdot \hbar \cdot \sqrt{l \cdot (l+1)} = -\mu_B \cdot \sqrt{l \cdot (l+1)} \quad (2.12)$$

$$\mu_{lH} = -\mu_B \cdot m_l \quad (2.13)$$

$$\mu_B = \frac{\mu_0 \cdot q \cdot \hbar}{2m} = 9.27 \cdot 10^{-24} A \cdot m^2 \quad (2.14)$$

$\mu_B$  se naziva Borov magneton. On predstavlja kvant magnetnog momenata i uzima se za jedinicu merenja magnetnih momenata atomskih sistema.

Za složene atome kod kojih se elektronski oblak sastoji od mnogo elektrona, rezultujući magnetni moment se određuje sumiranjem momenata pojedinih elektrona sa uzimanjem u obzir pravila prostornog kvantovanja. Kod potpuno popunjениh elektronskih oblaka magnetni moment je jednak nuli. Zato samo atomi sa delimično popunjениm oblacima mogu posedovati orbitalni moment različit od nule.

### 2.2.2. Spinski magnetni moment atoma

Osim orbitalnog momenta količine kretanja, elektron poseduje sopstveni mehanički moment nazvan  $p_s$ . Iz kvantne mehanike je poznato:

$$p_s = \sqrt{3} \cdot \frac{\hbar}{2} \quad (2.15)$$

a projekcija spina na pravac polja  $\vec{H}$ :

$$p_{sH} = I \frac{\hbar}{2} \quad (2.16)$$

Sa sopstvenim momentom količine kretanja elektrona povezan je i sopstveni magnetni moment  $\mu_s$ , odnosno njegova projekcija na pravac spoljašnjeg primjenjenog magnetnog polja:

$$\mu_{sH} = \pm \mu_B = \pm \frac{\mu_0 \cdot q \cdot \hbar}{2m} = - \frac{\mu_0 \cdot q}{m} \cdot p_{sH} \quad (2.17)$$

(znak "-" odražava negativni karakter nanelektrisanja elektrona).

Kod atoma koji sadrže veliki broj elektrona, spinovi se slazu kao vektori, sa uračunavanjem prostornog kvantovanja. Kao i u slučaju orbitalnih momenata, rezultujući spinski magnetni moment u celini popunjениh oblaka je jednak nuli.

### 2.2.3. Magnetni moment jezgra

Atomska jezgra poseduju spin koji je po redu veličine isti kao i spin elektrona. Pošto je masa jezgra  $10^3$  puta veća od mase elektrona, onda je:

$$\mu_{sII} = \pm \mu_B = \pm \frac{\mu_0 \cdot q \cdot \hbar}{2m_j} = -\frac{\mu_0 \cdot q}{m_j} \cdot p_{sII} \quad (2.18)$$

Magnetni moment jezgra je za tri reda veličine manji od magnetnog momenta elektrona. Zato se, u prvoj aproksimaciji, uticaj magnetnog momenta jezgra na magnetna svojstva tela može zanemariti. To naravno ne znači da ti momenti ne igraju uopšte nikakvu ulogu.

### 2.3. Klasifikacija magnetnih materijala

Pri sumiranju orbitalnih i spinskih magnetnih momenata može doći do potpune njihove kompenzacije i tada će rezultujući moment atoma biti jednak nuli. Ako ne dolazi do takve kompenzacije, atom će posedovati stalni magnetni moment. U saglasnosti sa tim, magnetna svojstva tela će biti različita.

Telo čiji atomi ne poseduju stalni magnetni moment su dijamagnetna. Tela čiji atomi poseduju stalni magnetni moment mogu biti paramagnetna ili feromagnetna.

Paramagnetizam je uslovljen postojanjem kod atoma nepotpunjenih elektronskih oblaka. U saglasnosti sa Paulijevim principom u svakom kvantnom stanju se može nalaziti ne više od dva elektrona sa suprotno usmerenim spinovima. Rezultujući spinski moment elektrona je jednak nuli. Takvi elektroni se nazivaju spareni.

Ako atom ili jon sadrži neparan broj elektrona, to će jedan od njih biti nesparen i atom će u celini posedovati stalni magnetni moment. Pri parnom broju elektrona u atomu moguća su dva slučaja: svi elektroni su spareni i rezultujući

*spinski moment je jednak nuli; dva ili nekoliko elektrona su nespareni i atom poseduje stalni magnetni moment.*

*Magnetni momenti mnogih molekula su jednaki nuli, pošto samo nekoliko od njih sadrže nesparene elektrone. U poslednje se ubrajaju slobodni radikali koji igraju važnu ulogu u proticanju mnogih hemijskih reakcija. Kao primer takvih radikala je: slobodni hidroksil ( $OH$ ), slobodni metil ( $CH_3$ ), slobodni etil ( $C_2H_5$ ) i dr.. Pojava nesparenih elektrona kod molekula i slobodnih radikala čini ih magnetnim.*

### **3. EKSPERIMENTALNE METODE ZA ODREĐIVANJE MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI**

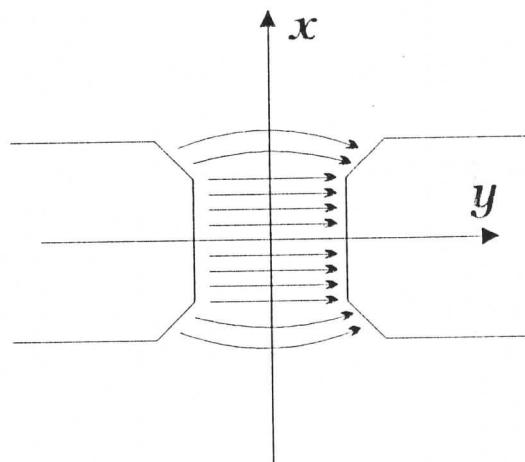
Za merenje susceptibilnosti najčešće se koristi statička metoda koja se zasniva na merenju sile koja deluje na ispitivane uzorke unešene u magnetno polje pomoću osetljivih vaga. Ona se realizuje u dve varijante poznate kao Gijeva i Faradejeva metoda.

#### *3.1. Faradejeva metoda*

Kod ove metode uzorak je tačkast i pričvršćen za neki od uređaja za merenje sile stavlja se u nehomogeno magnetno polje.

Ako postavimo koordinatni sistem kao što je prikazano na slici 3.1., gde je z-osa normalna na ravan crteža, onda će sila  $F$  koja deluje na čitavu zapreminu  $v$  uzorka biti /10/:

$$F = \left( F_x^2 + F_y^2 + F_z^2 \right)^{\frac{1}{2}} = \left[ \left( f_x dv \right)^2 + \left( f_y dv \right)^2 + \left( f_z dv \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$



*Slika 3.1*

gde su komponente  $f_x$ ,  $f_y$  i  $f_z$  date jednačinama:

$$\begin{aligned}f_x &= \frac{1}{2}(k - k_0) \frac{\partial}{\partial x} (H^2) \\f_y &= \frac{1}{2}(k - k_0) \frac{\partial}{\partial y} (H^2) \\f_z &= \frac{1}{2}(k - k_0) \frac{\partial}{\partial z} (H^2)\end{aligned}\quad (3.2)$$

( $k$  - magnetna susceptibilnost uzorka;  $k_0$  - magnetna susceptibilnost sredine).

Za dobijanje nehomogenog magnetnog polja koriste se polni nastavci specijalnog oblika pomoću kojih se može dobiti da je promena polja u pravcu jedne od osa mnogo veća nego u pravcu ostalih dveju osa. U tom slučaju je:

$$\frac{\partial}{\partial x} (H^2) \gg \frac{\partial}{\partial y} (H^2) \quad \frac{\partial}{\partial x} (H^2) \gg \frac{\partial}{\partial z} (H^2) \quad (3.3)$$

Uzorak se stavlja u takav položaj u magnetnom polju za koji će zbog simetrije:

$$\int f_y dv \approx 0 \quad \int f_z dv \approx 0 \quad (3.4)$$

Uz pretpostavku da su ispunjeni uslovi (3.3) i (3.4), iz jednačine (3.1) se dobija:

$$F \approx F_x = \int f_x dv = \frac{(k - k_0)}{2} \cdot \int \left( \frac{\partial H_x^2}{\partial x} + \frac{\partial H_y^2}{\partial x} + \frac{\partial H_z^2}{\partial x} \right) dv \quad (3.5)$$

Ukoliko se  $\frac{\partial H_x^2}{\partial x}$  i  $\frac{\partial H_z^2}{\partial x}$  mogu zanemariti u odnosu na  $\frac{\partial H_y^2}{\partial x}$ , gornja jednačina (uz pretpostavku  $\frac{\partial H_y}{\partial x} = \text{const.}$ ) se svodi na:

$$F \approx F_x = (k - k_0) \cdot v \cdot H_y \cdot \frac{\partial H_y}{\partial x} \quad (3.6)$$

U slučaju kada je  $k \ll k_0$  poslednja jednačina se uprošćava:

$$F = k \cdot v \cdot H_y \cdot \frac{\partial H_y}{\partial x} \quad (3.7)$$

Koristeći pojam masene susceptibilnosti  $\chi$ , uvođenjem relacije:

$$k = \chi \cdot p \quad (3.8)$$

dobijamo konačni izraz za silu koja deluje na uzorak:

$$F = \chi \cdot m \cdot H_y \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \quad (3.9)$$

Ova metoda se odlikuje dosta velikom osetljivošću. Korišćenjem uzorka mase 30-40 mg, može se odrediti susceptibilnost sa osetljivošću od  $10^{-7}$ .

### 3.2. Gijeva metoda

Za razliku od Faradejeve metode, kod ove metode uzorak ispitivane supstance je u obliku cilindrične šipke, konstantnog poprečnog preseka. Tečnosti, rastvori i sprašene supstance stavljaju se u staklene ampule konstantnog poprečnog preseka. Uzorak, obešen o jedan krak osetljivih terazija, stavља se između polova jednog magneta u oblasti gde je polje homogeno.

Ova metoda nije korišćena u radu jer smo imali na raspolaganju relativno malu količinu uzorka, pa je nećemo detaljno opisivati.

### 3.3. Eksperimentalni rad

U eksperimentalnom delu ovog rada korišćena je Faradejeva metoda. Šematski prikaz aparature dat je na slici 3.2. Na uzorak koji se nalazi u nehomogenom polju deluje sila:

$$F = \chi \cdot m \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \quad (3.10)$$

gde je  $H$  jačina magnetnog polja,  $m$  masa uzorka,  $\frac{\partial H}{\partial x}$  gradijent magnetnog polja u datoј tački, a  $\chi$  specifična magnetna susceptibilnost.

Za određivanje magnetne susceptibilnosti potrebno je odrediti силу која делије на узорак, а она је data изразом:

$$F = \Delta m \cdot g = (m' - m'') \cdot g \quad (3.11)$$

gde je  $m'$  masa uzorka u odsustvu magnetnog polja, a  $m''$  masa uzorka u magnetnom polju.

Pri izračunavanju sile treba uzeti u obzir uticaj ampule u kojoj se nalazi uzorak. Iz merenja se dobija da nema promene mase u granicama greške merenja ( $\pm 0,00005\text{ g}$ ), što znači da ampula ima vrlo slab dijamagnetski efekat koji se može zanemariti.

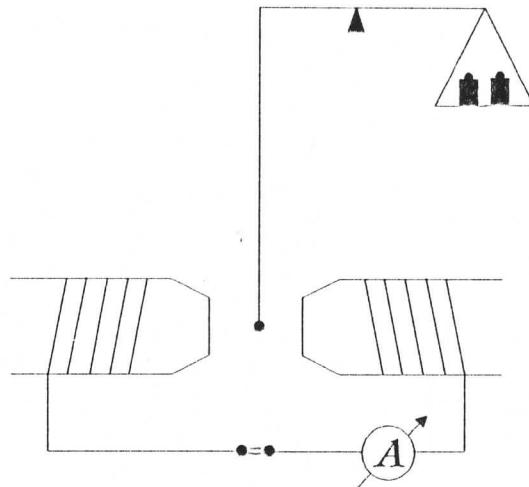
Pošto smo dobili vrednost za силу, u izrazu za  $\chi$  ostaje nepoznata masa uzorka  $m$  koja se dobija merenjem na terazijama.

Vrednosti za gradijent magnetnog polja i jačinu magnetnog polja uzete su iz diplomskog rada /8/ i u tački u kojoj se nalazi uzorak su:  $H = 0.423 \cdot 10^4\text{ Ga}$ , a  $\frac{\partial H}{\partial x} = 0.3133 \cdot 10^6\text{ Ga/m}$  pri struji od  $I = 4\text{ A}$ . Jačina struje se meri instrumentom sa opsegom  $5 \pm 0.05\text{ A}$ .

Pošto su nam poznate sve veličine, vrednost za magnetnu susceptibilnost se određuje iz formule:

$$\chi = \frac{F}{m \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial x}} \quad (3.12)$$

Prvo se izmeri magnetna susceptibilnost standarda. U ovom radu je korišćeno kao standard jedinjenje  $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ . Rezultati ovog merenja su dati u tabeli 3.1.



Slika 3.2.

Tabela 3.1.

	standard	uzorak
	$HgCo(CNS)_4$	$Cu^{II}L_2Br_2 \cdot 2Cu^I Br$
$m[10^{-3}kg]$	0.00985	0.00893
$F[N]$	$1.8933 \cdot 10^{-5}$	$1.8639 \cdot 10^{-6}$
$M_r$	491.846	$962.812 \times 10^{-3}$
$\chi[m^3/kg]$	$14.286 \cdot 10^{-9}$	$1.575 \cdot 10^{-9}$
$\mu_{eff}[\mu_B]$	4.088	1.8992

$$\chi = \frac{F}{m\mu_0 H \frac{\partial H}{\partial x}}$$

$$0,00893$$

$$0,18639$$

$$1,975 \times 10^{-8}$$

Magnetni moment  $\mu_{eff}$  se dobija iz izraza:

$$\mu_{eff} = \frac{2.828}{M} \sqrt{\chi_M \cdot T} = 797,9 \sqrt{\chi_n \cdot T} \quad (3.13)$$

gde je  $\chi_M$  molarna magnetna susceptibilnost i data je izrazom:

$$\chi_M = M \cdot \chi = 1,9 \times 10^{-8} \quad (3.14)$$

( $M$  - molarna masa jedinjenja).  $T$  je absolutna temperatura i u toku merenja ona je iznosila  $T=297,4$  K. Magnetni moment je dat u Borovim magnetonima.

### 3.3.1. Izračunavanje dijamagnetičnih korekcija

Hemijski elementi stupajući u jedinjenje trpe poremećaj svojih elektronskih konfiguracija. Paskalove popravke se odnose na poremećaje elektronskih konfiguracija u molekulu. Za pronađenje dijamagnetične korekcije potrebno je da bude poznata strukturalna formula jedinjenja, odnosno tip valentne veze na osnovu kojeg iz tablica dobijamo vrednost dijamagnetičnih korekcija. Iz literature su nam poznate vrednosti dijamagnetičnog doprinosa za pojedine atome. Te vrednosti za elemente koji ulaze u sastav jedinjenja koje ispitujemo su date u tabeli 3.2.. Sada se može izračunati prvi deo dijamagnetične korekcije koji je u vezi sa doprinosom atoma. Drugi deo je zbog uticaja veza između elemenata.

Vrednosti korekcija usled hemijskih veza su delimično date u tabeli 3.3.

Tabela 3.2.

element	$\chi_A [10^{-6}]$
C	6.0
H	2.93
N	5.55
O	4.6
CuBr	49.0
Br	34.5

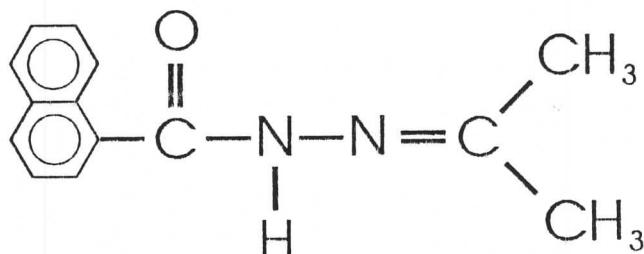
Tabela 3.3.

tip veze	$\lambda [10^{-6}]$
C=O	3.36
C—N	4.85
N—H	5.3
C—C	3.7

Sada možemo izračunati dijamagnetnu korekciju koja je data izrazom:

$$\Delta\chi = \sum_{i=1}^n a_i \cdot \chi_i + \sum_{i=1}^n \lambda_i \quad (3.15)$$

Dijamagnetna korekcija se računa za sastav  $Cu^{II}L_2Br_2 \cdot 2Cu^I Br$ , pri čemu je ligand  $L=1$ -naftoilhidrazon acetona dat strukturnom formulom:



Slika 3.3.

Odavde vidimo da u jedinjenju imamo sledeće elemente: C, H, N i O. Da bi dobili dijamagneti doprinos treba da pomnožimo vrednost za magnetnu susceptibilnost elementa sa brojem atoma tog elementa u jedinjenju:

$$14 \cdot C = 14 \cdot (-6 \cdot 10^{-6}) = -84 \cdot 10^{-6}$$

$$14 \cdot H = 14 \cdot (-2.93 \cdot 10^{-6}) = -41.02 \cdot 10^{-6}$$

$$2 \cdot N = 2 \cdot (-5.55 \cdot 10^{-6}) = -11.1 \cdot 10^{-6}$$

$$1 \cdot O = 1 \cdot (-4.6 \cdot 10^{-6}) = -4.6 \cdot 10^{-6}$$

Kada saberemo ove vrednosti, dobijamo prvi član dijamagnetne korekcije:

$$\sum_{i=1}^n a_i \cdot \chi_i = -140.72 \cdot 10^{-6}$$

Sada ćemo izračunati drugi član dijamagnetne korekcije koji zavisi od tipa veze:

$$1 \times (C=O) = 1 \cdot (-3.36 \cdot 10^{-6}) = -3.36 \cdot 10^{-6}$$

$$2 \times CH_3 = 2 \cdot (-0.85 \cdot 10^{-6}) = -1.7 \cdot 10^{-6}$$

$$1 \times (C-N) = 1 \cdot (-4.85 \cdot 10^{-6}) = -4.85 \cdot 10^{-6}$$

$$1 \times (N-H) = 1 \cdot (-5.3 \cdot 10^{-6}) = -5.3 \cdot 10^{-6}$$

$$3 \times (C-C) = 3 \cdot (-3.7 \cdot 10^{-6}) = -11.1 \cdot 10^{-6}$$

$$2 \times \text{benzene ring} = 2 \cdot (-3.07 \cdot 10^{-6}) = -6.14 \cdot 10^{-6}$$

$$1 \times \begin{array}{c} > \\ C=N-R \end{array} = 1 \cdot (+1.6 \cdot 10^{-6}) = +1.6 \cdot 10^{-6}$$

Kada saberemo ove vrednosti, dobijemo drugi član:

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = -30.85 \cdot 10^{-6}$$

Dijamagnetna korekcija liganda L na osnovu relacije (3.15) je:

$$\Delta \chi_L = -171.57 \cdot 10^{-6}$$

Uzimajući sada u obzir  $2 \cdot L$ , dijamagnetna korekcija za dato jedinjenje iznosi:

$$\Delta \chi_M = 2 \cdot \Delta \chi_L + 2 \cdot \Delta \chi(CuBr) + 2 \cdot \Delta \chi(Br^-) = -510.14 \cdot 10^{-6}$$

(3.16)

*Kada smo izračunali vrednosti dijamagnetskih popravki, sve veličine su nam poznate, pa možemo izračunati magnetni moment jedinjenja iz sledeće formule:*

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_s \cdot \sqrt{\frac{m_s \cdot (F \cdot M + m \cdot H \cdot H' \cdot |\Delta \chi_M|)}{m \cdot F_s \cdot M_s}} = 1.916 \mu_B \quad (3.17)$$

*gde je  $H' = \frac{\partial H}{\partial x}$ . Veličine sa indeksom "s" se odnose na standard, a veličine bez indeksa na uzorak.*

## 4. METODE REŠAVANJA KRISTALNE STRUKTURE

### 4.1. Strukturalni faktor

*Strukturalni faktor predstavlja meru moći rasejavanja X-zračenja po jediničnoj celiji kristala. On je kompleksna veličina i dat je sledećom relacijom /6/:*

$$\mathcal{F}(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp\left(2\pi i \cdot \left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right) \quad (4.1)$$

*gde je N broj atoma po jediničnoj celiji; h, k i l su Millerovi indeksi familije ravni sa koje potiče refleksija zračenja; x, y i z su atomske koordinate unutar elementarne celije, koje su sa absolutnim koordinatama povezane relacijama:*

$$x = \frac{X}{a} \quad y = \frac{Y}{b} \quad z = \frac{Z}{c}$$

*a, b i c su parametri elementarne celije duž odgovarajućih osa.*

*Veličina koja daje odnos amplitude rasejanog zračenja na atomu prema amplitudi zračenja koje bi bilo rasejano na elektronu lociranom u centru atoma, naziva se atomski faktor rasejanja  $f_j$  i on je dat relacijom /9/:*

$$f_j = f_0 \cdot \exp\left(-B \cdot \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)\right) \quad (4.2)$$

*gde je B temperaturni faktor. Atomski faktor rasejanja je bezdimenzionala veličina.*

*Strukturalni faktor se u kompleksnoj notaciji može predstaviti kao:*

$$\mathcal{F}(hkl) = |\mathcal{F}(hkl)| \cdot \exp[i\alpha(hkl)] = A(hkl) + iB(hkl) \quad (4.3)$$

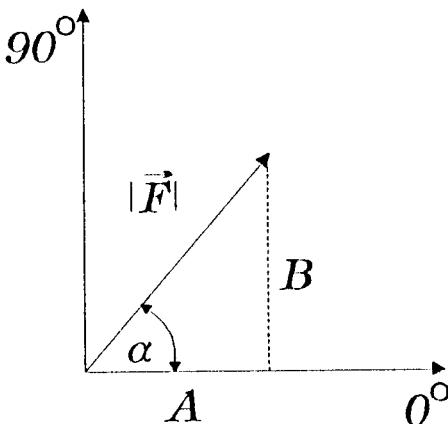
*$|\mathcal{F}(hkl)|$  je amplituda rasejanog talasa, a  $\alpha(hkl)$  je njegova fazsa i definiše stepen u kojem je posmatrani snop u fazi sa ostalim difraktovanim snopovima.*

*Amplituda i fazsa strukturalnog faktora sa na osnovu relacije (4.3) mogu izraziti kao:*

$$|\mathcal{F}(hkl)| = \left(A(hkl)^2 + B(hkl)^2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

$$\alpha(hkl) = \arctg \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad (4.5)$$

Vektorska prezentacija strukturnog faktora da ta je na slici 4.1. Ukoliko su amplitude i faze struktturnog faktora za svaki difrakcioni snop poznate, može se direktno izračunati elektronska gustina unutar jedinične celije na osnovu jednačine /7/:



Slika 4.1.

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l |\mathcal{F}(hkl)| \cdot \cos(2\pi(hx + ky + lz) - \alpha(hkl)) \quad (4.6)$$

Amplitude  $|\mathcal{F}(hkl)|$  mogu direktno da se odrede iz eksperimentalno dobijenih intenziteta  $I(hkl)$ , koji se dobijaju difrakcijom X-zraka na kristalu:

$$|\mathcal{F}_0(hkl)|^2 = \frac{I_0(hkl)}{K \cdot LP} \quad (4.7)$$

gde je  $K$  faktor skale, a  $LP$  Lorenc-polarizacioni faktor. Osnovni problem je što mereni intenziteti refleksa daju samo moduo struktturnog faktora, a ne i njegovu fazu. Postoje više metoda za rešavanje faznog problema i one su podeljene u dve grupe: direktnе i indirektnе metode.

Kod centrosimetričnih kristala faza može da bude samo  $0^\circ$  ili  $180^\circ$ , pa se fazni problem svodi na određivanje znaka "+" ili "-" ispred modula struktturnog faktora u relaciji (4.3).

#### 4.2. Patersonova funkcija

Patersonova funkcija predstavlja sumu proizvoda elektronskih gustina tačaka raspoređenih na krajevima zadatog vektora  $(u, v, w)$  pri njegovom premeštanju po celoj elementarnoj celiji kristala i može se izraziti kao /6/:

$$P(u, v, w) = \int_v \rho(x, y, z) \cdot \rho(x+u, y+v, z+w) dV \quad (4.8)$$

Ako se Patersonova funkcija izrazi preko struktturnog faktora, onda ona ima oblik:

$$p(u, v, w) = V^{-2} \cdot \sum_{hkl} |\mathcal{F}(hkl)|^2 \cdot \cos 2\pi(ku + kv + lw) \quad (4.9)$$

gde su  $u, v, w$  krajevi vektora koji povezuju atome locirane u položajima  $(x, y, z)$  i  $(x+u, y+v, z+w)$ . Prema tome, Patersonova funkcija sadrži u sebi kvadrate modula struktturnih faktora tako da može da nam pruži neku informaciju o položaju atoma i bez poznavanja faze.

Položaji atoma su određeni koordinatama koje predstavljaju razliku položaja dva atoma u paru. Ako u realnom kristalu ima  $n$  atoma, u zamišljenom kristalu ih je  $n^2$  i isto toliko maksimuma.  $n$  od njih se nalazi u koordinatnom početku tako da ih je ukupno  $n^2 - n$ . Prelaz sa koordinata koje određuju međuatomske vektore u Patersonovom prostoru u koordinate atoma u kristalnom prostoru relativno je jednostavan i teškoće se javljaju jedino ako je broj atoma  $n$  veći.

#### 4.3. Metoda teškog atoma

Kada strukturalni motiv sadrži jedan atom koji ima mnogo više elektrona od ostalih, on dominira veličinom struktturnog faktora i naziva se težak atom. Maksimum koji odgovara položaju tog atoma biće najizraženiji, pa se u tom slučaju iz Patersonove sinteze mogu odrediti koordinate teškog atoma. Znajući položaj teškog atoma, možemo odrediti fazu odgovarajućeg struktturnog faktora (relacija (4.3)).

U procesu rešavanja strukture u početnoj sintezi, treba se ograničiti samo na određeni broj najintenzivnijih refleksa i postepeno se povećava njihov broj, kada se odrede i položaji ostalih atoma. Iz mape elektronske gustine nalaze se položaji novih atoma, a sukcesivnom Furijeovom analizom /6/ se određuju koordinate svih atoma. Najbolji rezultati se dobijaju ako je:

$$\frac{\sum Z_i^2}{\sum z_i^2} \approx 1 \quad (4.10)$$

gde su  $Z_i$  redni brojevi teških atoma, a  $z_i$  redni brojevi lakih atoma.

#### 4.4. Faktor tačnosti

Da bi se dobila realna slika o pouzdanosti modela, uvodi se faktor tačnosti:

$$R = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|} \quad (4.11)$$

$F_0$  je vrednost izračunatog, a  $F_0$  vrednost merenog struktturnog faktora. Razlika  $\|F_0\| - \|F_c\|$  pokazuje nam odstupanje, a samim tim i netačnost predloženog modela.

U programima korišćenim za rešavanje struktura izračunava se i težinski faktor tačnosti  $R_w$ , koji je predložio Hamilton /6/:

$$R_w = \left( \frac{\sum_{hkl} W(hkl) \cdot \Delta F^2(hkl)}{\sum_{hkl} W(hkl) \cdot |F_0(hkl)|} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

$W(hkl)$  je težinska funkcija koja po određenim kriterijumima uzima u obzir tačnost merenja intenziteta pojedinih refleksa.

#### 4.5. Direktne metode

Suština direktnih metoda je da se, polazeći od izmerenih intenziteta refleksa, određenim matematičkim metodama, dobije direktna informacija o fazama. Direktne metode se zasnivaju na dve osnovne fizičke postavke:

- elektronska gustina u kristalu je uvek pozitivna;

- elektronska gustina je sastavljena od diskretnih atoma i distribuirana je sfernosimetrično oko atomskih položaja.

Pošto ove metode zahtevaju upoređivanje strukturnih faktora, prevodimo opažene strukturne faktore u normirane strukturne faktore:

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (4.13)$$

Sumiranje se vrši po svim atomima elementarne celije, a  $f_j$  je faktor rasejavanja  $j$ -tog atoma korigovan na temperaturni efekat i efekat ugla difrakcije.

Za praktično izračunavanje, normirani strukturni faktor se obično izražava kao:

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\varepsilon \cdot \langle I \rangle} \quad (4.14)$$

gde je  $\langle I \rangle$  lokalni srednji intenzitet, a  $\varepsilon$  je faktor koji uzima u obzir efekat simetrije prostorne grupe na vrednost  $|F(hkl)|^2$ .

#### 4.6. Furijeova sinteza i sukcesivna Furijeova sinteza

Furijeova sinteza je metoda formiranja mape elektronske gustine na osnovu izračunatih vrednosti strukturnih faktora. Koristi se za nalaženje atoma koji nisu dobijeni direktnom metodom. Jedan od uzroka što se ranije spomenutim metodama ne mogu odrediti položaji svih atoma u jediničnoj celiji leži u pogrešno određenim pojedinim fazama. U tom slučaju se pristupa sukcesivnoj Furijeovoj analizi, koja će na osnovu sve većeg broja tačno određenih faza dati položaje svih atoma, a pored toga će i korigovati ranije određene položaje. Postupak se ponavlja sve dok Furijeova mapa ne pokaže sledeće karakteristike:

- broj maksimuma mora biti jednak broju atoma u pretpostavljenom modelu;

- svaki maksimum treba da ima pravilan oblik;
- prostor između maksimuma treba da bude uniforman u granicama greške.

#### **4.7. Diferentna Furijeova sinteza**

Pri običnoj Furijeovoj sintezi nikada ne računamo beskonačne redove, jer se u praksi uvek meri intenzitet ograničenog broja refleksa. Zbog toga je potrebno izvršiti korekciju izračunate elektronske gustine na doprinos članova reda koji nisu uračunati. Ovakve korekcije se izbegavaju uvođenjem diferentne sinteze:

$$\Delta\rho = V^{-1} \cdot \sum_{hkl} \left( |F_O(hkl)| - |F_c(hkl)| \right) \cdot \exp(i\Phi_c) \cdot \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (4.15)$$

gde je  $\Phi_c$  faza izračunatog strukturnog faktora.

Funkcija  $\Delta\rho$  pokazuje koliko su tačno određeni položaji atoma. Za pogrešno lociran atom u diferentnoj mapi će se pojaviti negativna vrednost elektronske gustine, dok će za tačno određen položaj elektronska gustina biti približno jednaka nuli. Ako u pretpostavljenoj strukturi nije predviđen atom koji u realnoj strukturi postoji, na tom će se mestu pojaviti izraziti maksimum.

Metoda je naročito uspešna u slučaju organskih kristala, kod kojih nema izrazito teških atoma u molekulu.

#### **4.8. Generisanje položaja vodonikovih atoma**

Položaj vodonikovih atoma ne može se uvek odrediti pomoću diferentne Furijeove mape jer je njegov maksimum maskiran usled prisustva težih atoma. Najvažniji nedostatak određivanja položaja vodonikovih atoma iz diferentne mape je sistematska greška koju u sebi nosi metoda određivanja kristalne strukture difrakcijom X-zraka. Ovom metodom se određuje položaj elektronskog oblaka atoma. Kod težih atoma

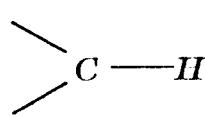
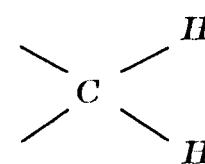
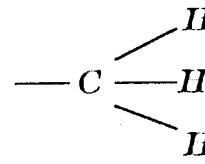
je elektronski oblak sfersosimetričan, pa se njegov centar poklapa sa položajem jezgra. Kod vodonika postoji samo jedan elektron tako da je centar elektronskog oblaka pomeren u odnosu na proton ka težem atomu.

S obzirom na sve ovo, za određivanje položaja atoma vodonika se koristi metoda generisanja, tj. teorijskog izračunavanja položaja atoma vodonika u zavisnosti od atoma za koji se vezuje, a čije su koordinate poznate.

Položaji vodonikovih atoma se mogu i teorijski predvideti, pošto su u organskim jedinjenjima poznate teorijske dužine C—H veza ( $0.108\text{nm}$ ) i ugao koji te veze zaklapaju ( $109.5^0$ ) u  $sp^3$  hibridizaciji.

U slučaju vezivanja vodonika za atom ugljenika, moguće je više geometrijskih rasporeda u zavisnosti od stepena hibridizacije atomskih orbitala ugljenika (tabela 4.1.).

Tabela 4.1.

hibridizacija	tip veze
$sp$	$\text{--- C --- H}$
$sp^2$	 $\text{C} \text{--- H}$ <i>benzolni tip</i>
$sp^3$	
$sp^3$	 $\text{C} \text{--- H}$ <i>metilna grupa</i>

Vodonik se može najčešće generisati i u slučaju vezivanja za atome kiseonika i azota (tabela 4.2.).

Tabela 4.2.

hibridizacija	tip veze
$sp$	$O-H$
$sp^2$	$N-H$
$sp^3$	$N-H$

#### 4.9. Utačnjavanje strukture - metoda najmanjih kvadrata

Metoda najmanjih kvadrata je metoda za precizno utaćnjavanje faktora skale, atomskih koordinata i izotropnih i anizotropnih temperaturnih faktora. Pri utaćnjavanju strukture vrši se minimizacija funkcije:

$$D = \sum_{hkl} W_{hkl} \cdot \left( |F_0| - \left| \frac{1}{k} \cdot F_c \right| \right)^2 \quad (4.16)$$

Sumiranje se vrši po svim opaženim refleksima.  $k$  je faktor skale, a  $W_{hkl}$  je statistička težina merenja koja opisuje pouzdanost merenja.

Diferenciranjem funkcije (4.16) po svakom parametru  $p_j$  ( $j=1, 2, \dots, n$ ) i izjednačavanjem izvoda sa nulom postiže se minimizacija. Na taj način dobijamo  $n$  jednačina oblika:

$$\sum_{hkl} W_{hkl} \cdot \left( |F_0| - \left| \frac{1}{k} \cdot F_c(p_1, p_2, \dots, p_n) \right| \right) \cdot \frac{\partial \left| \frac{1}{k} \cdot F_c(p_1, p_2, \dots, p_n) \right|}{\partial p_j} = 0 \quad (4.17)$$

koje prelaze u  $n$  normalnih jednačina tipa:

$$\sum a_{ij} \cdot \Delta p_i = c \quad (4.17)$$

gde su  $a_{ij}$  koeficijenti dobijeni razvijanjem funkcije  $|F_c|$  u Taylorov red, a  $\Delta p_i$  male promene vrednosti parametara  $p_j$ . U matričnoj notaciji izraz (4.18) dobija oblik:

$$A \cdot \Delta p = c \quad (4.19)$$

gde je  $A$  simetrično kvadratna matrica.

Budući da se Taylorov red funkcije  $|F_c|$  prekida posle linearog člana, najbolje vrednosti parametara se ne mogu dobiti jednim ciklusom utačnjavanja, već se moraju primeniti nekoliko ciklusa da bi došlo do konvergencije.

Određivanje veličina greške za vrednosti parametara  $p_j$  se postiže računanjem standardnih devijacija za svaki parametar pomoću relacije:

$$\delta(p_j) = \left( (\alpha^{-1})_{jj} \cdot \frac{\sum W \cdot \Delta^2}{m-n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.20)$$

gde je  $(\alpha^{-1})_{jj}$  j-ti dijagonalni element u inverznoj matrici  $A$ ,  $m$  je broj opaženih refleksa, a  $n$  broj parametara.

#### 4.10. Eksperimentalni rad

Monokristalni uzorci novosintetizovanog uzorka bakra ispitani su metodama rentgenske difrakcije. kristalografski parametri i intenziteti refleksa izmereni su na automatskom četvorokružnom difraktometru CAD-4. Tamnozeleni prizmatični kristali pripadaju trikliničkom sistemu  $P1$  i parametri elementarne celije i ostali kristalografski podaci dati su u tabeli 4.3.

*Tabela 4.3.*

*EXPERIMENTAL*

*Crystal data*

$\frac{1}{2}[\text{Cu}_3\text{Br}_4\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2]$	$Z = 2$
$M_r = 481.40$	$D_x = 2.007 \text{ Mgm}^{-3}$
<i>Triclinic</i>	$\text{MoK}_\alpha$
$P\bar{I}$	$l = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 7.510(1) \text{ \AA}$	<i>Cell parameters from 25</i>
$b = 9.700(1) \text{ \AA}$	<i>reflections</i>
$c = 11.570(1) \text{ \AA}$	$\theta = 15.96 - 16.89^\circ$
$\alpha = 99.38(1)^\circ$	$\mu = 6.994 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 106.20(1)^\circ$	$T = 294 \text{ K}$
$\gamma = 91.49(1)^\circ$	<i>Dark green, prismatic</i>
$V = 796.4(2) \text{ \AA}^3$	$0.12 \times 0.20 \times 0.24 \text{ mm}$
<i>Data collection</i>	
<i>Enraf-Nonius CAD-4</i>	$\theta_{max} = 31.99^\circ$
<i>diffractometer</i>	$h = -11 - 11$
<i>20/w scans</i>	$k = 0 - 14$
<i>Absorption correction:</i>	$l = -17 - 16$
<i>spherical</i>	<i>3 standard reflections</i>
<i>5788 measured reflections</i>	<i>frequency: 60 min</i>
<i>5505 independent reflections</i>	<i>intensity variation: none</i>
<i>2954 observed reflections</i>	
<i>Criterion: <math>F &gt; 3\sigma(F)</math></i>	
<i>Refinement</i>	
<i>Refinement on F</i>	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.281 \text{ (H3C,y/b)}$
<i>Final R = 0.0509</i>	$\Delta\rho_{max} = 1.81 \text{ e\AA}^{-3}$
<i>wR = 0.0411</i>	$\Delta\rho_{min} = -0.92 \text{ e\AA}^{-3}$
<i>S = 0.318</i>	<i>Atomic scattering factors</i>
<i>2954 reflections</i>	<i>from International Tables</i>
<i>237 parameters</i>	<i>for X-ray Crystallography</i>
$w = 2.3039/\sigma^2(F)$	<i>(1974, Vol. IV, Table 2.2B)</i>

Struktura je rešena direktnom metodom korišćenjem programa SHELX 76. U toku rešavanja strukture utvrđeno je da se jedan atom bakra nalazi u položaju (0,0,0) (u koordinatnom početku elementarne čelije) i da je to ujedno i centar inverzije. Struktura je ustačnjena do konačnog faktora tačnosti  $R=0.0509$  za 2954 refleksa i 237 parametara. Svi relevantni podaci su dati u tabeli 4.3.. U tabeli 4.4. dati su položaji atoma koji pripadaju polovini centrosimetričnog dela molekula ( $\text{Cu}_2\text{ILBr}_2$ ).

*Table 4.4. Non-hydrogen fractional atomic coordinates, equivalent temperature factors ( $\text{\AA}^2$ ) with e.s.d.'s in parentheses*

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
CU1	0(0)	0(0)	0(0)	402(2)
BR2	-679(1)	5232(1)	1544(1)	604(2)
BR3	-2992(1)	1701(1)	-1104(1)	538(2)
CU4	-1118(1)	3758(1)	-421(1)	606(2)
O1	403(5)	-366(4)	-1588(3)	430(9)
N2	2594(6)	1393(5)	-831(4)	378(11)
N3	2170(5)	1510(4)	290(3)	326(10)
C1	1629(7)	410(5)	-1744(4)	344(12)
C2	3103(7)	2470(5)	1161(5)	351(12)
C3	4446(9)	3538(7)	999(6)	487(15)
C4	2875(9)	2538(7)	2406(5)	484(16)
C5	2068(6)	289(6)	-2929(4)	364(13)
C6	2364(8)	1504(7)	-3331(5)	431(15)
C7	2673(8)	1464(7)	-4481(6)	541(17)
C8	2708(8)	205(7)	-5187(5)	500(18)
C9	2418(7)	-1064(6)	-4812(5)	422(15)

*Tabela 4.4. - nastavak*

C10	2465( 9)	-2381( 8)	-5544( 5)	590(20)
C11	2176(10)	-3573( 8)	-5179( 6)	610(18)
C12	1867( 9)	-3569( 7)	-4041( 6)	527(16)
C13	1813( 8)	-2343( 6)	-3296( 5)	428(14)
C14	2078( 6)	-1040( 6)	-3651( 4)	349(13)

U toku utačnjavanja strukture iz diferentne Furijeove mape određeni su položaji atoma vodonika (tabela 4.5.) uključujući i vodonik H2 koji se vezuje za atom azota N2. U poslednjem ciklusu utačnjavanja izotropno su utačnjeni i položaji atoma vodonika, jedino je za metilne vodonike H3A, H3B, H3C, H4A, H4B, H4C i H2 izračunat zajednički temperaturni faktor ( $U=0.0805(85) \text{ \AA}^2$ ).

*Table 4.5. Hydrogen fractional atomic coordinates and isotropic temperature factor with e.s.d.'s in parentheses*

Atom	x/a	y/b	z/c	U ( $\text{\AA}^2$ )
H2	335( 9)	179( 7)	-89( 6)	81( 9)
H3A	501( 9)	416( 7)	183( 6)	81( 9)
H3B	551(10)	321( 7)	114( 7)	81( 9)
H3C	375( 9)	401( 7)	39( 6)	81( 9)
H4A	403( 9)	270( 7)	303( 6)	81( 9)
H4B	206( 9)	348( 7)	250( 6)	81( 9)
H4C	212( 9)	177( 7)	242( 6)	81( 9)
H6	239( 7)	227( 5)	-285( 4)	29(14)
H7	289( 7)	231( 5)	-472( 5)	46(16)
H8	281( 7)	12( 5)	-600( 5)	42(14)
H10	275( 7)	-244( 5)	-621( 5)	51(17)
H11	226( 8)	-435( 6)	-565( 5)	62(20)
H12	165( 7)	-428( 5)	-382( 5)	34(16)
H13	158( 0)	-229( 0)	-252( 0)	50( 0)

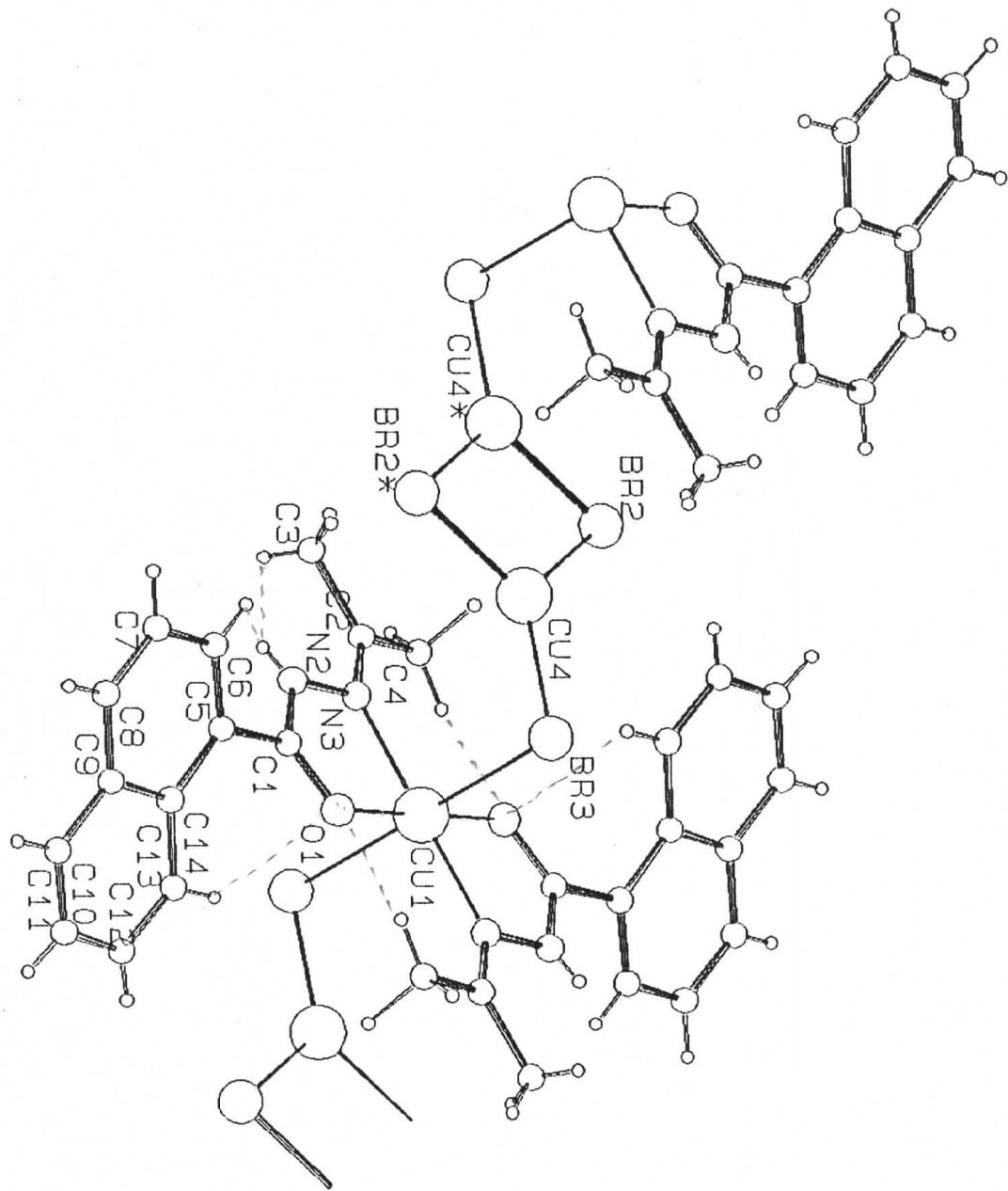
*U tabeli 4.6. dati su anizotropni temperaturski faktori nevodoničnih atoma.*

*Table 4.6. Non-hydrogen anisotropic temperature factors ( $\text{\AA}^2$ ) with e.s.d.'s in parentheses.*

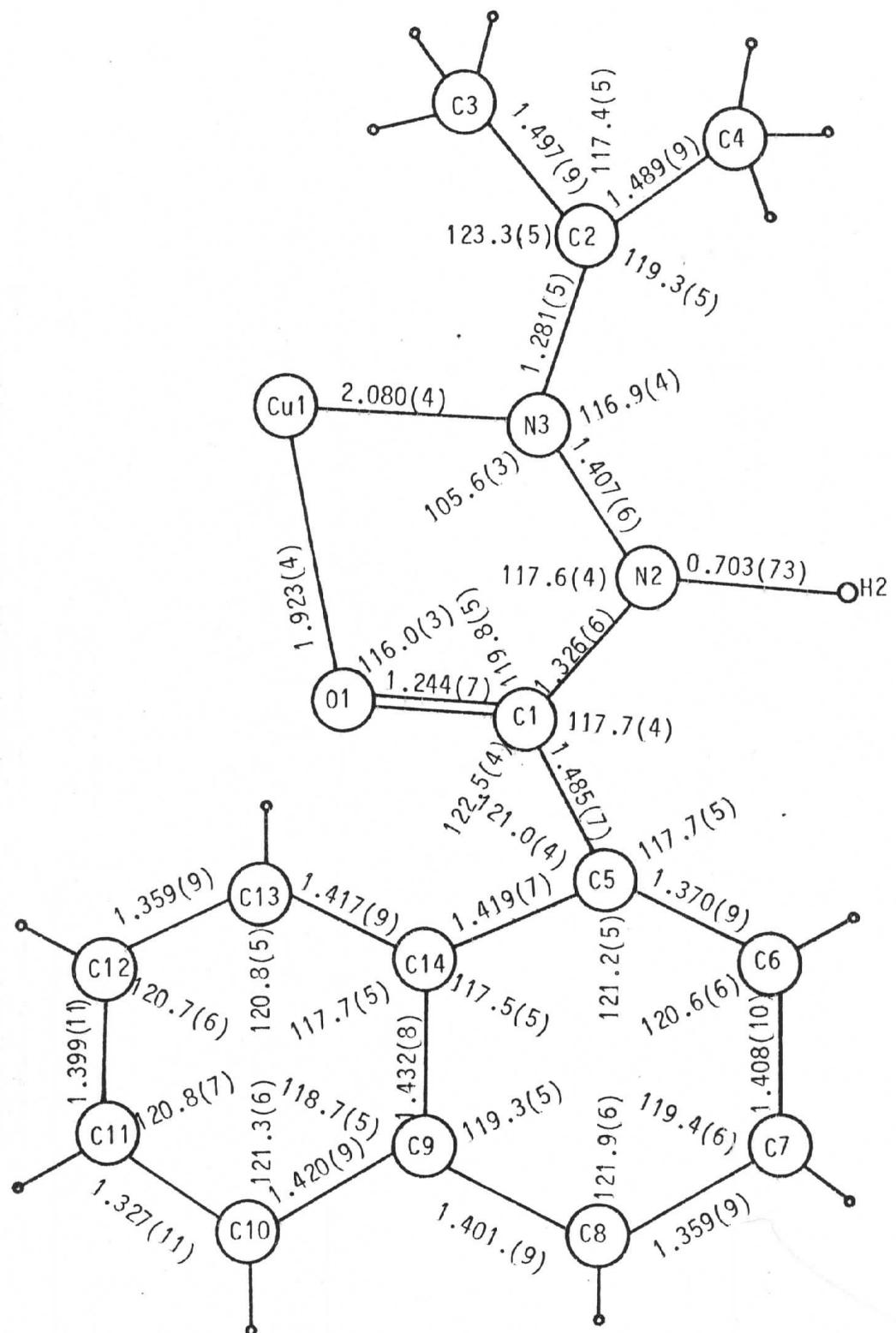
<i>Atom</i>	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U12</i>	<i>U13</i>	<i>U23</i>
CU1	387(5)	517(6)	323(5)	-148(4)	226(4)	-58(4)
BR2	702(5)	655(4)	480(4)	-101(3)	250(3)	56(3)
BR3	404(3)	557(4)	664(4)	-25(3)	205(3)	55(3)
CU4	512(5)	554(5)	721(6)	-38(4)	142(4)	99(4)
O1	375(21)	587(24)	340(20)	-134(18)	204(17)	-37(17)
N2	378(27)	475(29)	318(23)	-67(21)	177(21)	60(20)
N3	309(23)	429(25)	274(21)	15(19)	158(18)	28(19)
C1	283(27)	440(31)	322(27)	-15(23)	129(22)	33(23)
C2	271(27)	416(30)	370(28)	45(22)	97(23)	68(23)
C3	426(36)	580(41)	398(34)	-165(30)	67(29)	46(28)
C4	449(37)	647(42)	330(30)	-109(31)	141(27)	-14(29)
C5	249(26)	603(35)	254(25)	-58(24)	95(21)	88(24)
C6	350(32)	559(39)	403(33)	35(27)	132(26)	97(30)
C7	484(38)	741(47)	506(38)	10(33)	219(31)	292(36)
C8	411(34)	837(49)	306(30)	22(31)	159(27)	162(31)
C9	245(27)	747(41)	267(27)	-1(26)	73(22)	75(27)
C10	593(43)	894(54)	277(31)	-67(37)	213(30)	-51(33)
C11	592(44)	695(49)	474(38)	-11(37)	187(33)	-141(36)
C12	551(40)	561(43)	459(36)	-58(33)	155(31)	62(32)
C13	384(31)	605(38)	287(28)	-41(27)	121(24)	26(26)
C14	227(25)	570(34)	238(25)	-3(23)	67(20)	42(23)

Na osnovu poznavanja položaja svih atoma u elementarnoj čeliji kristala izračunata je geometrija molekula, tj. međuatomska rastojanja i uglovi. Na slici 4.2. dat je prikaz molekula nacrtan pomoću programa PLUTO. Geometrija liganada data je na slici 4.3., dok je na slici 4.4. geometrija Cu<sup>II</sup> u oktaedarskom okruženju i Cu<sup>I</sup> u trigonalnom okruženju. Na osnovu rešene strukture možemo reći da Cu<sup>II</sup> ima oktaedarsko okruženje sa dva bidentatna (N, O) molekula 1-naftoilhidrazona acetona u ekvatorijalnoj ravni, dva bromidna jona u ekvatorijalnoj ravni i dva bromidna jona u aksijalnim položajima. Atomi Cu<sup>I</sup> se nalaze u trigonalno planarnom okruženju koje čine dva mostovna bromida koji povezuju atome Cu<sup>I</sup> i jon broma iz oktaedarskog okruženja Cu<sup>II</sup>. Na taj način se formiraju beskonačni lanci duž b-kristalografskog pravca. Lanci su povezani Van der Waalsovim kontaktima (Br3\*-N2=3.427(5) Å; \* -1+x,y,z) i čine slojeve koji leže paralelno ab-ravni (slika 4.5. i 4.6.).

TITL CU3-BR4-C28-H28-N4-02



Slika 4.2.



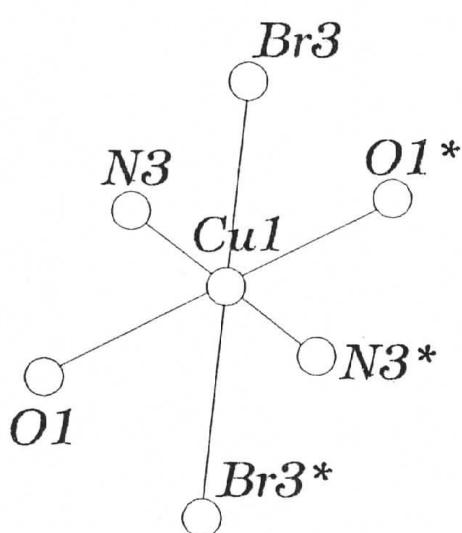
Slika 4.3.

$Cu^{II}$

$\text{Cu}^{II}$ -

$Cu1-Br3$	$2.946(1)$	$O1-Cu1-Br3$	$85.7(1)$
$Cu1-O1$	$1.923(4)$	$N3-Cu1-Br3$	$96.1(1)$
$Cu1-N3$	$2.080(4)$	$O1-Cu1-N3$	$99.0(2)$
$Cu1-Cu4$	$3.839(1)$	$Cu1-Br3-Cu4$	$93.2(0)$

$*) -x, -y, -z$

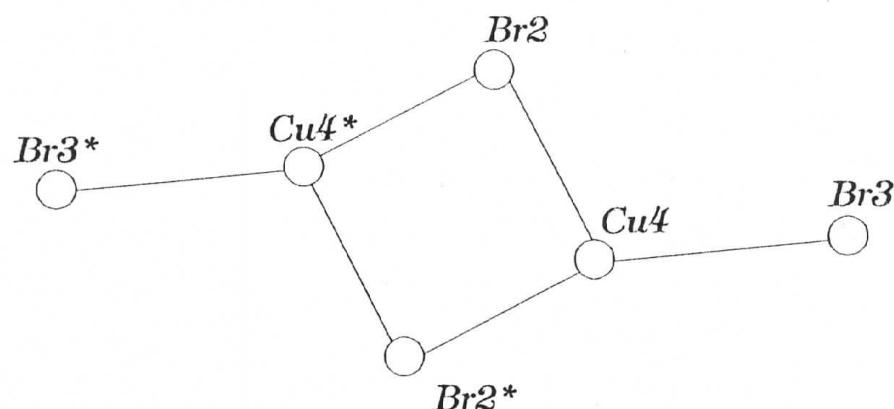


$O1-Cu1-N3$	$81.0(2)$
$O1-Cu1-N3^*$	$99.0(2)$
$O1^*-Cu1-N3^*$	$81.0(2)$
$O1^*-Cu1-N3$	$99.0(2)$
<del><math>Br3^*-Cu1-Br3</math></del>	<del><math>180.0(0)</math></del>
$Br3^*-Cu1-O1$	$94.3(1)$
$Br3^*-Cu1-N3$	$83.9(1)$

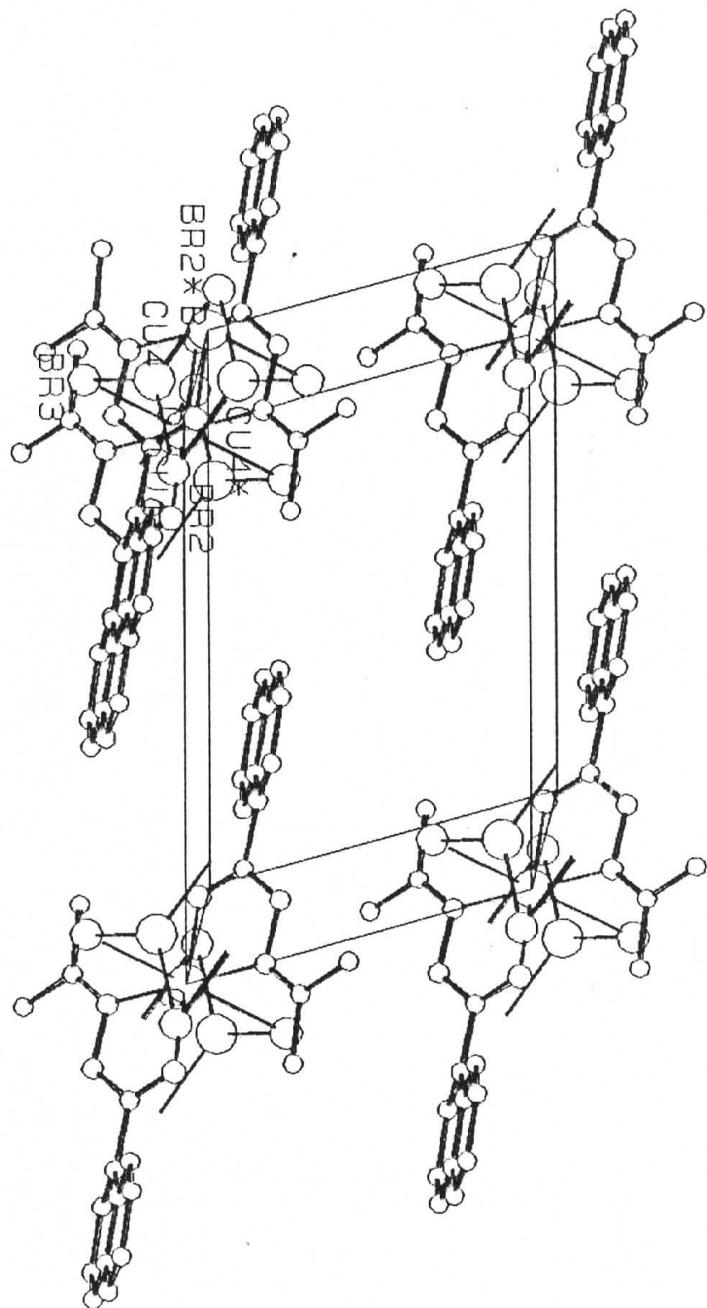
$Cu^I$

$Cu4-Br2$	$2.412(1)$	$Br2-Cu4-Br2^*$	$109.8(1)$
$Cu4-Br2^*$	$2.407(2)$	$Br2-Cu4-Br3$	$124.6(1)$
$Cu4-Br3$	$2.304(1)$	$Br2^*-Cu4-Br3$	$125.6(1)$

$**) -x, 1-y, -z$

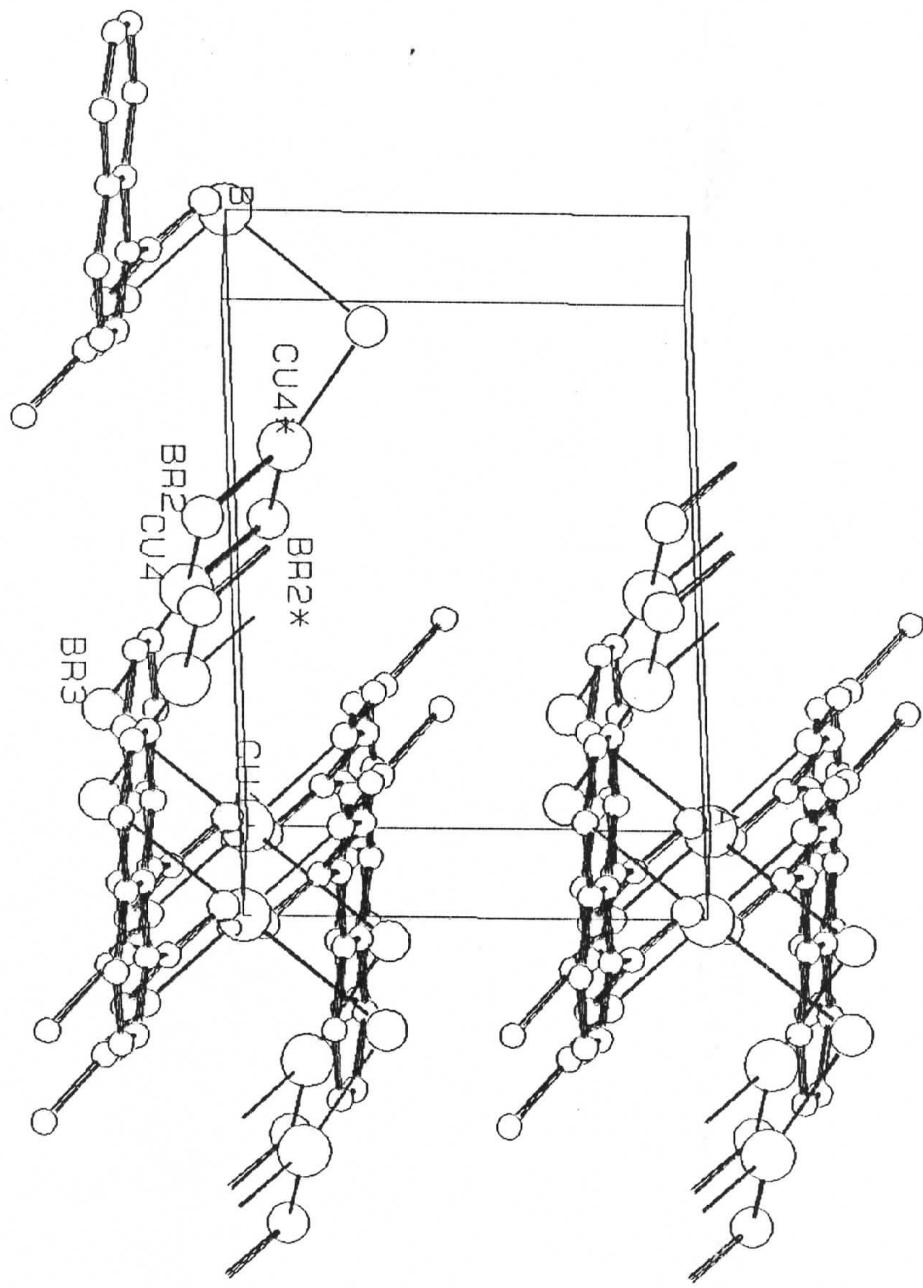


Slika 4.4.



Slika 4.5.

TITL CU3-BR4-C28-H28-N4-02



*Slika 4.6.*

#### 4.10.1. Analiza dužine hemijskih veza

Dužina hemijskih veza i uglovi u organskom ligandu 1-naftoillhidrazona acetona dati su na slici 4.3.. Sve dužine veza slažu se sa teorijskim dužinama hemijskih veza. Donekle kraća vodinična veza N2-H2 (0.703(73) Å) može se pripisati dodatnom privlačnom uticaju elektronskog oblaka rasporedenog duž veza C2-N3-N2.

Što se tiče dužine Cu-Br veze, ona zavisi od koordinacije i kreće se u rasponu od 2.307-2.946. U tabeli 4.7. su date teorijske vrednosti atomskih radijusa i dužina koordinacionih veza.

Tabela 4.7.

radijusi atoma	Cu	Br	O	N	C
kovalentni	0.98	1.14	1 0.66 1 0.55	1 0.70 2 0.60 3 0.55	1 0.77 1.5 0.70 2 0.67 3 0.60
jonski	$Cu^{1+}$ 0.966 $Cu^{2+}$ 0.69	1.82	—	—	—
Van der Valsov	—	1.95	1.40	1.50	1.68
metalni	1.24 (KB=8)	—	—	—	—

koordinacioni broj	Cu -- Br	Cu -- O	Cu -- N
4 - 6	—	1.92	1.98
3 - 6	2.3 - 2.55	1.92	1.98

Ako ih uporedimo sa dužinom Cu-Br veze u našem jedinjenju, može se uočiti dobro slaganje dužine u slučaju trigonalno-planarne koordinacije Cu4 (tabela 4.8.).

Tabela 4.8.

Cu1--Br3	Cu4--Br2	Cu4--Br3	Cu4--Br2*
2.946(1)	2.412(1)	2.304(1)	2.407(2)

Dužina veze Cu1-Br3 je nešto duža od teorijske vrednosti. Ako se uporedi sa dužinama veze u sličnim kompleksnim jedinjenjima /12, 13/, uočava se dobro slaganje. Povećanje dužine ove veze može se pripisati raspodeli elektronskog oblaka oko Br3 koji je u aksijalnom položaju u odnosu na ravan u kojoj Cu2 bidentatno koordinira organski ligand (1-naftoilhidrazon acetona). Dužine bidentatne koordinacije su: Cu1-O1=1.923(4)Å<sup>2</sup> i

$$\text{Cu1-N3}=2.080(4)\text{\AA}^2.$$

## Z A K L J U Č A K

Cilj ovog rada je bio rešavanje kristalne i molekulske strukture novosintetizovanog trinuklearnog kompleksa  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}} \cdot (\text{HL})_2\text{Br}_4$  ( $\text{HL}$  - 1-naftoilhidrazon acetona). S obzirom da u prvoj fazi rešavanja strukture nije bila poznata konačna bruto formula izvršena su magnetna merenja da bi se na osnovu vrednosti magnetnog momenta utvrdila najverovatnija koordinacija atoma bakra.

Rezultati magnetnih merenja izvršenih Faradejevom metodom dali su vrednost  $\mu=1.899 \mu_B$ , što je ukazivalo na oktaedarsku koordinaciju ( $\mu=1.9 \mu_B$ ).

Struktura ispitivanog jedinjenja rešena je direktnom metodom korišćenjem  $n=2954$  observirane refleksije od 5788 izmerenih. Posle više ciklusa izotropnog i anizotropnog utačnjavanja konačni R-faktor je:  $R=0.0509$ ,  $R_{\text{w}}=0.0411$  ( $N_p=237$ ).

Rešavanjem kristalne i molekulske strukture utvrđena je nedvosmisleno konačna bruto i strukturalna formula ispitivanog jedinjenja. Pokazalo se da se jedan atom bakra nalazi u centru inverzije centrosimetrične prostorne grupe  $P\bar{1}$  i da samo jedna polovina pripada stehiometrijskoj jedinici. Za ovaj atom bakra je nađeno oktaedarsko okruženje sa dva bidentatna (N, O) molekula 1-naftoilhidrazona acetona u ekvatorijalnoj ravni i dva bromidna jona u aksijalnim položajima. Preostali atomi bakra su u trigonalno-planarnom okruženju koje čine dva mostovna bromida koji povezuju atome  $\text{Cu}^{\text{I}}$  i jon broma iz oktaedarskog okruženja  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Znajući konačnu strukturalnu formulu ispitivanog jedinjenja, izvršena je dijamagnetna korekcija na vrednost izmerene magnetne susceptibilnosti i dobijena je vrednost  $\mu=1.916 \mu_B$ , što ukazuje na dobro slaganje sa vrednostima u literaturi za oktaedarsko okruženje  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

## LITERATURA

- /1/ Ейфанов Б.И.: Физика тврдоће тела, Висшая школа, Москва, (1977)
- /2/ Kittel Charles: Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena administracija, Beograd, (1970)
- /3/ Carić Slobodan, Petrović Dragoslav, Lukić Svetlana: Fizika čvrstog stanja, eksperimentalne vežbe, Naučna knjiga, Beograd (1990)
- /4/ Гликкина Ф.Б., Ключников Н.Г.: Химия комплексных соединений, Москва, (1982)
- /5/ Grdenić Drago: Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, (1989)
- /6/ Kapor dr Agneš: Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad, (1981)
- /7/ Stanković dr Slobodanka: Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad, (1980)
- /8/ Varga Dura: Diplomski rad, PMF, Novi Sad, (1984)
- /9/ Stančić Milena: Diplomski rad, PMF, Novi Sad, (1993)
- /10/ Žegarac Slobodan: Guy-eva metoda za merenje magnetne susceptibilnosti kristala - analiza odlika ove metode i prikaz prvih rezultata dobijenih na realizovanoj aparaturi, Beograd (1967)
- /11/ Tables des constantes et des numériques 7: Constantes sélectionnées diamagnétique et paramagnétique, Masson & cie éditeurs, (1957)
- /12/ Murray K., Willett R.D.: Bis(tetramethylphosphonium) Hexa-m-bromo-tetrabromotetracuprate(II), Acta Cryst., C47, 2660-2662, (1991)
- /13/ Place H., Willett R.: Bis(II-aminopyridinium) Hexabromodicuprate(II) Diaquatetrabromodicopper(II), Acta Cryst., C50, 862-864, (1994)