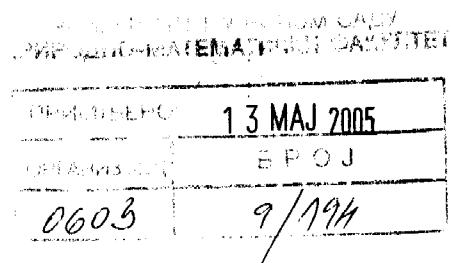




УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ
ФАКУЛТЕТ
ДЕПАРТАМАН ЗА ФИЗИКУ



Ментор:

Јелена Ђурић

Професор др Агнеш Капор

Анализа нових комплексних
једињења мангана методом дифракције
X - зрака на праху

- дипломски рад -

Нови Сад, 2005.

САДРЖАЈ

САДРЖАЈ	1
I УВОД	2
II КОМПЛЕКСНА ЈЕДИЊЕЊА	3
1. Опште карактеристике	3
2. Хронолошки приказ стварања теорије о комплексима	5
Вернерова теорија координације	5
Донорско – акцепторски механизам	5
Метода валентне везе	6
Магнетна својства комплекса	7
Теорија лигандног поља	9
Високоспинска и нискоспинска стања	12
3. Специфичне карактеристике комплекса Mn(III)	14
III КОМПЛЕКСИ МАНГАНА СА МЕШОВИТИМ ЛИГАНДИМА	16
1. Метода дифракције x-зрака на праху	16
Дебај – Шерерова метода	16
Аутоматски дифрактометар за поликристалне узорке	18
2. Структурне карактеристике Mn(acac) ₃	20
3. Синтеза мангана са мешовитим лигандима	21
Синтеза Three-Aqua Sodium Maleate	22
4. Анализа дифрактограма праха	23
IV СТРУКТУРНА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НАТРИЈУМОВОГ КОМПЛЕКСА ..	27
V ЗАКЉУЧАК	34
VI ЛИТЕРАТУРА	35



I УВОД

Хелатни комплекси Mn(III), у новијим истраживањима двокомпонентних водених полиуретанских премаза, добијају значајну улогу због својих специфичних карактеристика.

Проблем водених полиуретанских премаза је споредна реакција изоцијаната са водом, која може да води издавању угљен (IV) – оксида, губитку изоцијанатне функционалности, смањеном сјају. Решење проблема води ка што бољој контроли водене споредне реакције коришћењем катализатора који селективно катализују изоцијанат – полиолну реакцију а не изоцијанат водену реакцију. Комплекси мангана са ацетилацетонатом (acac) показују бољу селективност за изоцијанат полиолну реакцију[1].

Овај дипломски рад се бави анализом једног дела резултата добијених у експерименту, који је имао за циљ добијање квалитетног катализатора за потребну споредну реакцију водених премаза.

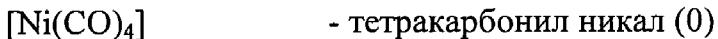
Резултати експеримента тј. узорци су добијени у форми праха, тако да је у раду и приказано истраживање структуре узорка методом дифракције х-зрака на праху користећи постојеће базе података за прах (PDF) или монокристал (FINDTT), као и могућност моделирања дифрактограма праха из познате претпостављене кристалне структуре (PCW32).

II КОМПЛЕКСНА ЈЕДИЊЕЊА

1. Опште карактеристике

Комплексна једињења (комплекси) настају тако што неки атоми, посебно атоми прелазних елемената (метали), иако су већ ушли у хемијски спој везују или координирају у одређеном броју атоме, јоне или молекуле и то у специфичном просторном распореду. За њих је карактеристично да се под одређеним условима могу раставити на простије састојке који могу егзистирати самостално. Веза међу атомима у комплексима је координационе природе па се ова једињења називају и координациона. Комплекси могу бити:

- катјонски $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ - диаминсребро (I) - нитрат
 - анјонски $K_2[HgI_4]$ - калијум - тетрајодомеркурат(II)
 - анјонски и катјонски $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ - тетраминплатина (II) –
тетрахлороплатинат (II)
 - или се могу образовати спајањем неутралних молекула када један од њих има улогу електрон донора, а други електрон акцептора.



Група у правоуглим заградама чини координациону сферу у комплексу. Она се састоји од градитеља комплекса: централног атома и лиганда (атом за који су везани остали атоми у молекулу називају се централним атомом, а атоми везани на централни атом су лиганди). Број лиганада зависи како од њиховог карактера, тако и од својства централног атома, а могу бити једнаки или међусобно различити. Лиганди су најчешће анјони као халогенид-јони (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), хидроксид-јон, OH^- , цијанид-јон, CN^- , тиоцијанат-јон (роданид), NCS^- , анјони оксо-киселина (нитрит, нитрат, сулфат, тиосулфат и др.), па анјони карбоксилних киселина (као ацетат, оксалат и др.). Када је вишеатомски лиганд везан за исти централни атом са два или више атома образујући прстен, формирало једињење се назива хелатним.

Број атома везаних непосредно за централни атом у комплексу је координациони број (КБ). Он зависи од природе централног атома, од његове, електронске конфигурације и величине, али и од координационске способности лиганда (дентантност). Најчешћи координациони бројеви су 4 или 6, али могу бити и 2, 3, 5, 7, 8 и више и они се називају једињења са необичним координационим бројем. Један централни атом може да гради комплексе са различитим КБ углавном у зависности од лиганда. На слици 1 приказани су различити КБ који су охарактерисани одређеним типом координације [2].

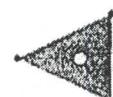
КБ

стереохемија

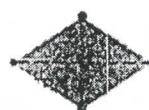
2 линеарна



3 тригонално-планарна



4 тетраедарска



квадратно-планарна



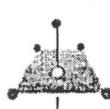
5 тригонално-бипирамидална



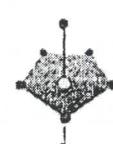
квадратно-пирамидална



6 октаедарска



7 пентагонално-бипирамидална



Слика 1

Као што смо већ рекли веза у комплексима је координациона, а она настаје од слободног електронског пара распоређеног око атома. Прецизније сама веза је ковалентна а парцијални јонски карактер зависи од електронегативности повезаних атома[3]. Као централни атоми у комплексима

се најчешће јављају атоми прелазних и унутрашње прелазних елемената, као и атоми метала надесно у периодном систему. Карактеристика тих атома је непопуњеност s, p, d – орбитала и њихова тежња да их попуне везивањем других јона или молекула који имају слободне електронске парове. С обзиром на магнетска својства комплекса разликујемо нискоспинске и високоспинске комплексе.

2. Хронолошки приказ стварања теорије о комплексима

Вернерова теорија координације

Основе комплекса као засебне групе једињења поставио је швајцарски хемичар Вернер теоријом координације 1893 (зато се ова једињења још називају и координациона) [4]. Он је КБ звао споредном валенцом, а валенцу којом елемент прави обичне, некомплексне спојеве, главном. Значи, комплекс настаје као резултат тенденције метала да засити обе валенце. Вернер је сматрао да главна валенца даје наелектрисање, а споредна структуру јер прави везе усмерене на одређен начин у простору. Геометријски се тај размештај дефинише тако да се централни атом метала узме као центар лица или тела којем се у врховима или угловима налазе координирани атоми. Број врхова или углова тог геометријског лица или тела (координацијског полиедра) једнак је КБ. Тада још није било методе којом би се могао директно одредити размештај атома у комплексу, па је Вернер употребио методу бројања геометријских изомера.

Донорско – акцепторски механизам

Н.В.Сидгвич је први објаснио координацију помоћу Левисове електронске теорије валенце. Метални јон или атом координира друге атоме, јоне или молекуле тако да прими од њих пар електрона. Веза између централног атома и лиганда у комплексу је ковалентна. Она настаје по такозваном донор-акцепторском механизму који претпоставља способност централног атома да прими и способност атома лиганта да преда електроне. Тај механизам је Сидгвич објаснио као тенденцију атома акцептора да постигне атомски број најближег племениног гаса (Показало се да то није законитост али је корисно правило за анализу неких група комплекса).

Метода валентне везе

Усмереност везе у комплексу решава Л. Паулинг применом квантне механике [3]. Паулингова теорија координације је заправо примена методе валентне везе на комплексне спојеве. Локализоване везе између централног атома и атома лиганда, које настају максималним прекривањем њихових орбитала, описује таласна функција састављена од таласних функција поједињих резонантних структура са уделом који одговара минимуму енергије и са расподелом електрона који одговара ступњу јонског (ковалентног) карактера везе. Геометријски размештај лиганда око централног атома доказује усмереност везе каква иначе постоји међу ковалентно везаним атомима у молекулима или у кристалу. За ту усмереност Паулинг налази исто тумачење – хибридизацију орбитала централног атома. (Табела 1.)

Табела 1.

хибридизация	структура
sp	линеарна
sp^2	планарна
sp^3	тетраедарска
d^3s	тетраедарска
dsp^2 sp^2d	квадрат – планарна
dsp^3	триг.бипирамид. (са d_{z^2}) или квадратно – пирамидална (са $d_{x^2-y^2}$)
d^2sp^3 sp^3d^2	октаедарска

Тип хибридизације одређује усмереност везе, а сам облик хибридизације одређен је електронском структуром централног атома али и природом лиганда. Шема попуњавања орбитала металног атома (сликовито ће бити објашњена на примеру Mn(III) касније у тексту) једнозначно одређује грађу комплекса (нпр. никл(II) даје комплекс с планарном квадратном координацијом, настанак

координације је лепо објашњен Паулинговом шемом). Ово објашњење задовољило би у потпуности кад не би били познати никал(II) комплекси још и другог типа. То су комплекси с тетраедарском и октаедарском координацијом. Различито од планарних, који су дијамагнетични, тетраедарски и октаедарски комплекси никла(II) су парамагнетични.

И сам Паулинг је упозорио на значај мерења магнетног сусцептибилитета у анализи комплекса.

Магнетна својства комплекса

У Табели 2. су дати магнетни моменти централног атома прелазног метала добијени мерењем сусцептибилности.

Табела 2.

конфигурација	јон	комплекс	$\mu_{\text{ef}} / \mu_{\text{B}}$	μ_s / μ_{B}	n
d ⁰	Ti ⁴⁺	K ₂ [TiCl ₆]	0	0	0
d ¹	Ti ³⁺	K ₃ [TiF ₆]	1.70	1.73	1
d ²	V ³⁺	V(acac) ₃	2.80	2.83	2
d ³	Cr ³⁺	[Cr(NH ₃) ₆]Br ₃	3.77	3.87	3
d ⁴	Mn ³⁺	K ₃ [Mn(CN) ₆] · 3H ₂ O	3.18	2.83	2
		K ₃ [Mn(C ₂ O ₄) ₃] · 3H ₂ O	4.81	4.90	4
d ⁵	Fe ³⁺	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2.25	1.73	1
		Na ₃ [FeF ₆]	5.85	5.92	5
d ⁶	Fe ²⁺	K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O	0	0	0
		[Fe(NH ₃) ₆]Cl ₂	5.45	4.90	4
	Co ³⁺	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	0	0	0
		Na ₃ [CoF ₆]	5.39	4.90	4
d ⁷	Co ²⁺	K ₂ Ca[Co(NO ₂) ₆]	1.88	1.73	1
		[Co(NH ₃) ₆](ClO ₄) ₂	5.04	3.87	3
		[Co(dipy) ₃](ClO ₄) ₂	4.86	3.87	3
d ⁸	Ni ²⁺	[Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	3.32	2.83	2
	Cu ³⁺	K ₃ [CuF ₆]	2.80	2.83	2
d ⁹	Cu ²⁺	K ₂ CuCl ₄ · 2H ₂ O	1.88	1.73	1

То су карактеристични и добро познати комплекси октаедарске координације која је најбоље испитана. Вредности магнетног момента се добро слаже с бројем неспарених електрона n за конфигурације d^1 , d^2 и d^3 . За конфигурације са четири или више d-електрона не можемо унапред рећи број неспарених електрона, њега открива магнетно мерење. У случају конфигурације d^4 , d^5 и d^6 , где очекујемо ослобађање две d-орбитале као једино решење, појављују се комплекси са 4, са 5, па опет са 4 неспарена d-електрона. Теорија валентне везе претпоставља да у тим случајевима унутрашњи d-електрони не учествују у вези, па ни у хибридизацији, а спољашње d-орбитале учествују. Иако су нивои унутрашњих и спољашњих d-орбитала међусобно дosta размакнути, рачун је показао да је таква хибридизација могућа. Л. Паулинг проширује теорију са претпоставком да постоје ковалентни (учествују унутрашње d-орбитале) и јонски (није потребно учествовање унутрашњих d-орбитала) комплекси. Касније је ублажио крајности своје поделе. Претпоставио је да ипак постоји већи или мањи удео спољашњих d-орбитала, који координационој вези централни атом – лиганд даје јачи или слабији ковалентни карактер, па је комплексе поделио на хиперлигатне (више ковалентне) и на хиполигатне (више јонске). Решење је нађено у теорији лигандног поља, која узима у обзир промене у централном јону изазване близином лиганда. Наелектрисања лиганда ремете расподелу електрона у d-орбиталама централног атома. У слободном јону d-орбитале имају једнаку енергију и оне су петоструко дегенерисане. Под утицајем лиганда њихова се дегенерација укида, а њихов енергијски ниво цепа се на два или више нивоа зависно о размештању лиганда.

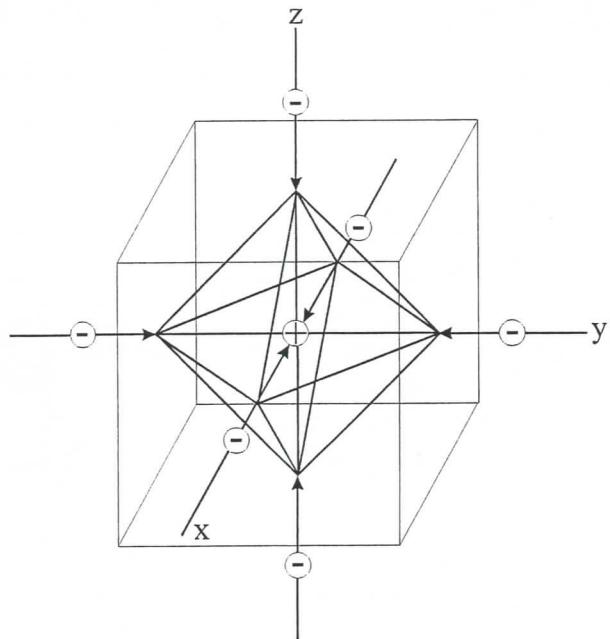
Према томе једина тачна и оправдана подела комплекса на основу магнетских својстава је она која их дели према магнетском моменту централног атома. Једни имају највећи могући број неспарених електрона, па имају и велики магнетни моменат. Други имају највећи могући број спарених електрона па им је магнетни момент мали или једнак нули. Први се зову високоспински, а други нискоспински.

Сви теоријски приступи координације, од оригиналне теорије кристалног поља до методе молекулских орбитала, називају се једним именом теорија лигандног поља.

Теорија лигандног поља

Изглед комплекса, како је увео Х.Бете (1929) теоријом кристалног поља одговара металном катјону који је окружен анјонима у кристалној решетки[4]. Тако метални јон M у октаедарском комплексу $[MX_6]^{n-}$ одговара металном јону у решетки типа натријум – хлорида.

Претпостављамо, dakле, да комплекс настаје тако да се катјону прелазног метала с непопуњеним ($n-1$) d орбиталама приближава шест анјона уздуж оси правоуглог координатног система, како је приказано на слици 2.



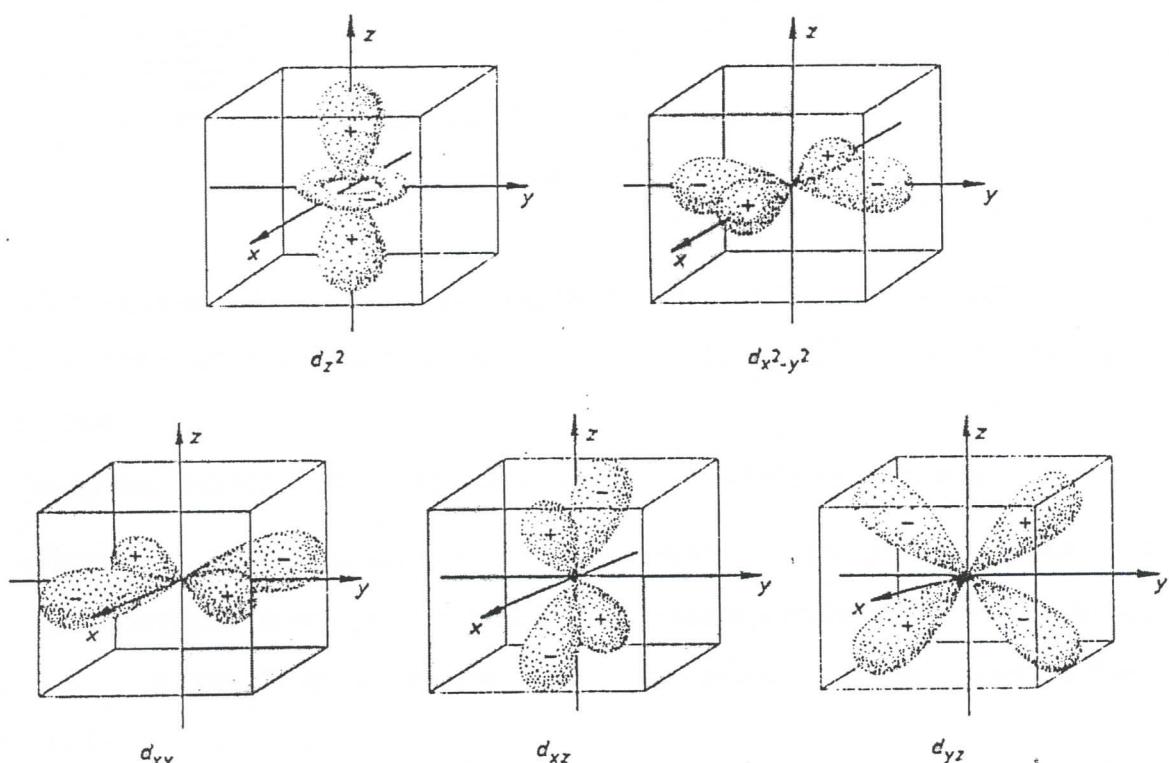
Слика 2.

Анјоне замишљамо као тачкаста наелектрисања. Тих шест негативних наелектрисања размештених у углове октаедра чине електростатичко поље октаедарске симетрије. Кажемо да се централни јон метала налази у октаедарском кристалном пољу. Оно је најчешће уздуж координатних оса, па у смеру оса има и најјаче деловање на електронски облак централног јона.

d – орбитале металног јона у октаедарском електростатичком пољу имају већу енергију него што је имају у слободном јону. Комплекс “настоји” постићи

минимум енергије, па се d – орбитале централног јона оријентишу према лигандима тако да укупно одбијање међу њима буде што мање. У октаедарском комплексу остварује се то размештањем двају d – орбитала ближе лигандима, и трију d – орбитала даље од њих.

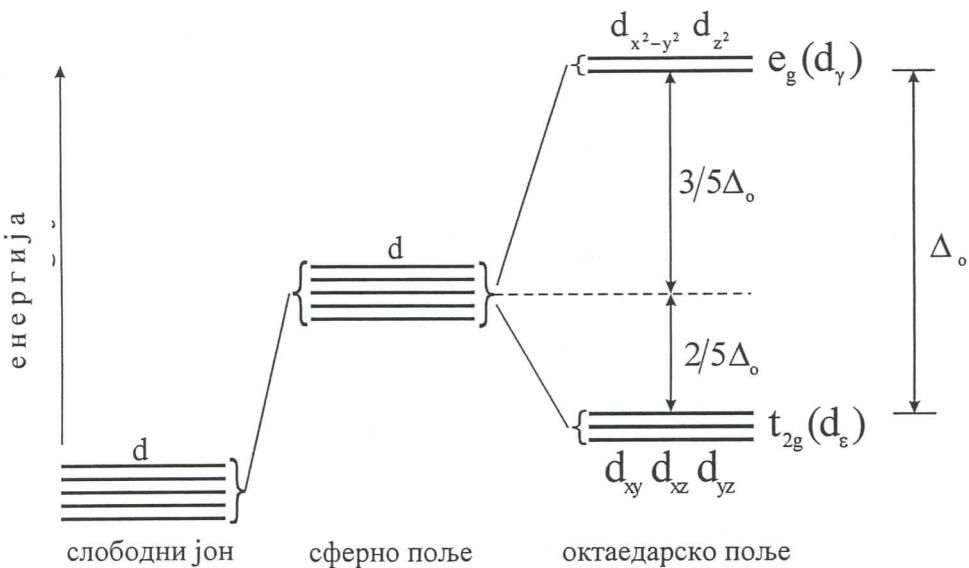
До тог закључка можемо доћи, и без рачуна, помоћу сликовите представе електронског облака d – орбитала на слици 3.



Слика 3.

Према томе, дегенерисани ниво у слободном металном атому, који се састоји од пет d – орбитала једнаке енергије у октаедарском комплексу се цепа у два нивоа: нижи, t_{2g} , с три орбитале, и то d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , ивиши e_g , с две орбитале, и то $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} . Први је троструко, а други двоструко дегенерисан. Ознаке за нивое је увео Р.С.Миликен да би означио симетрију којој припадају.

Шематски приказ цепања нивоа d – орбитала у октаедарском кристалном пољу је дат на слици 4.



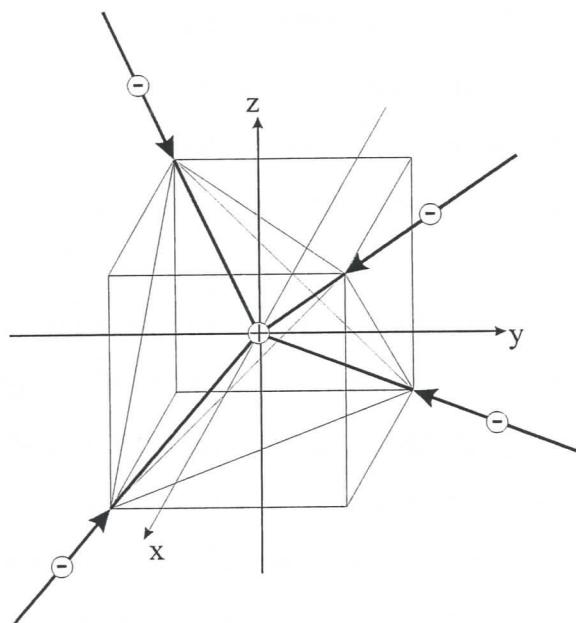
Слика 4.

Сферносиметрично поље само би повисило енергију нивоа, али га не би поцепало, што можемо видети на слици 4. Ниво би остао петоструко дегенерисан.

Међутим октаедарско кристално поље јаче одбија орбитале $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} него орбитале d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , па настају два нивоа: нижи t_{2g} , троструко дегенерисан и виши e_g , двоструко дегенерисан. Релативна висина нивоа одређује се према замишљеном нивоу који би имали свих пет орбитала да је поље сферно симетрично.

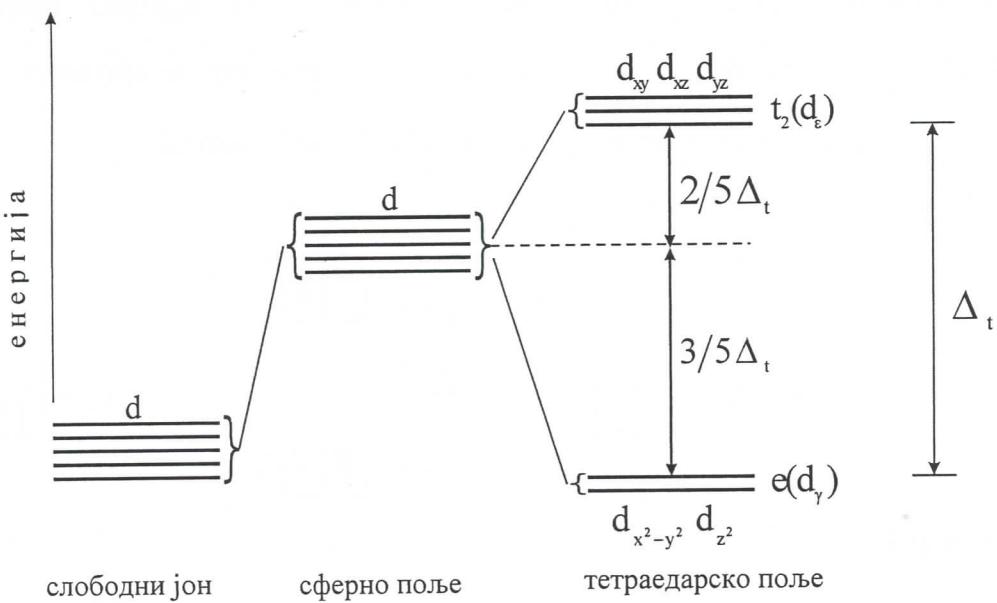
Разлика у енергији између нижег и вишег нивоа t_{2g} и e_g , зове се расцеп или цепање d – орбитала у октаедарском кристалном пољу. Означавамо га са Δ_0 .

На аналоган начин можемо установити цепање d – орбитала у тетраедарском кристалном пољу. На слици 5 видимо да лиганди мање утичу на орбитале d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ него на орбитале d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Због тога прве чине нижи, а друге виши ниво цепања тетраедарским кристалним пољем. Виши ниво, који има ознаку t_2 , троструко је дегенерисан, а нижи ниво, с ознаком e , двоструко је дегенерисан, тј. обрнуто него у октаедарском пољу.



Слика 5.

Ширина цепања у тетраедарском пољу је Δ_t . Она је мања од Δ_o . Тетраедарско поље много мање пертурбира d – орбитале од октаедарског. Тетраедарско цепање је приказано на слици 6 на исти начин као и октаедарско.



Слика 6

Високоспинска и нискоспинска стања

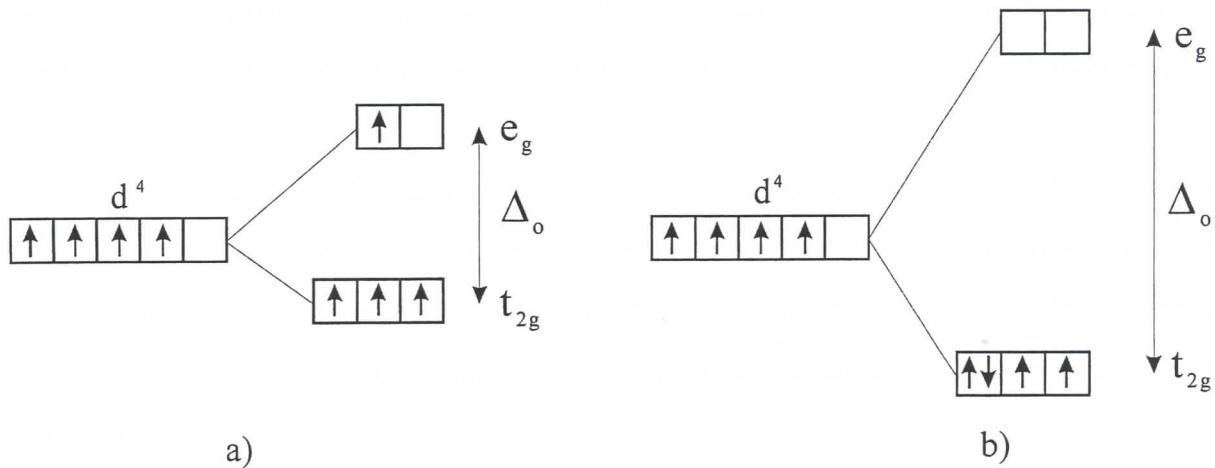
Цепање d – нивоа омогућује d – електронима да заузму нижи или виши ниво. Прелаз електрона из нижег у виши ниво представља апсорпцију светла у

таласном подручју које одговара енергији Δ_o . Велика ширина цепања стабилизира електроне у нижем нивоу. Конфигурације t_{2g} у октаедарском и е у тетраедарском комплексу стабилније су што је ширина цепања већа. Последица је јасна: d – електрони прво попуњавају нижи ниво t_{2g} или e, и тешко се побуђују у виши ниво, e_g или t_2 .

Ако је ширина цепања мала, онда није потребна велика енергија за побуђивање електрона. Међутим та је разлика битна јер она објашњава постојање нискоспинских и високоспинских комплекса.

Код конфигурације d^4 по методи валентне везе нисмо могли унапред рећи да ли је комплекс високоспински. Теорија кристалног поља каже:

- Ако је ширина цепања Δ_o мала и нивои t_{2g} и e_g мало размакнути четврти електрон покорава се Хундовом правилу и заузима виши ниво (слика 7a). Настаје конфигурација са 4 неспарена електрона $t_{2g}^3 e_g^1$, с магнетским монентом у износу од близу 4,90BM (високоспински комплекс).
- Ако је ширина цепања Δ_o велика и нивои t_{2g} и e_g jako размакнути, четврти електрон спарује се с једним електроном у нижем нивоу, па настаје конфигурација с два спарена и два неспарена електрона t_{2g}^4 (слика 7б), са магнетским монентом близу 2,83BM (нискоспински комплекс).



Слика 7

Тако смо лако објаснили разлику између магнетских својстава комплекса $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ датих у табели бр.2.

Према томе, у теорији кристалног поља делимо комплексе на две главне групе:

1. велика ширина цепања Δ , јако кристално поље и
2. мала ширина цепања Δ , слабо кристално поље.

Јако кристално поље узрокује конфигурације са спареним електронима (нискоспинско основно стање), а слабо кристално поље конфигурације с неспареним електронима (високоспинско основно стање).

Остаје питање колико велика треба да буде ширина цепања Δ да електрон заузме нижи ниво, t_{2g} .

Стабилност електронског стања постиже се минимумом електростатског одбијања електрона и максимумом измене. Прво се постиже већом међусобном просторном удаљеношћу електрона, а друго паралелним спиновима ($\uparrow\uparrow$). Према томе спаривање спина ($\uparrow\downarrow$) троши енергију, коју можемо звати енергијом спаривања P . Она се састоји од споменуте две компоненте – електростатске и таласномеханичке.

Будући да је кристално поље одређено лигандима, све зависи о релативној величини енергије спаривања P у поређењу са енергијом цепања Δ_0 .

Када је ширина цепања у кристалном пољу већа од енергије спаривања спина, онда настаје комплекс с нискоспинским основним стањем, а кад је ширина цепања мања од енергије спаривања спина, настаје високоспински комплекс.

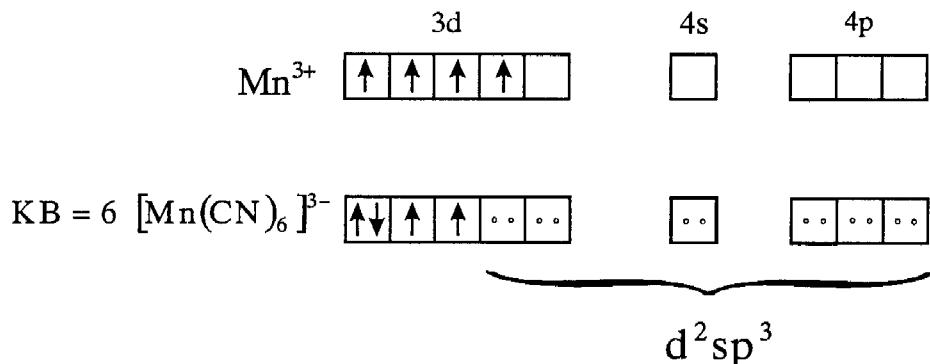
Код оцене енергије спаривања спина треба узети у обзир такође и укупан број d – електрона. Кад је њихов број већи, већа је и измена електрона ($\uparrow\uparrow$), а тиме и енергија измене. Она је негативна тј. са предзнаком који је супротан предзнаку енергије спаривања, па према томе иде у прилог стабилности комплекса.

3. Специфичне карактеристике комплекса Mn(III)

Посебно интереснати за овај дипломски рад су комплекси Mn(III)[9],[10].

Јон Mn^{3+} има електронску конфигурацију валентног нивоа d^4 . Они граде октаедарске комплексе. KB=6.

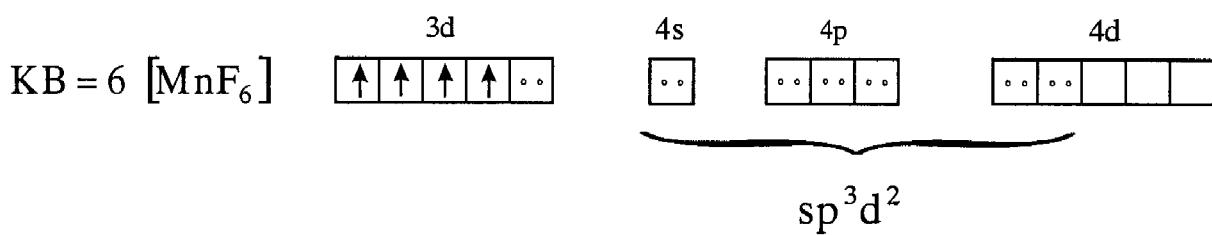
За остваривање октаедарске координације помоћу d^2sp^3 хибридизације метални јон треба да има конфигурацију са две празне d орбитале. Манганов јон не задовољава тај услов. Паулинг је тај проблем превазишао предвиђајући електронску структуру као у шеми на слици 8.



Слика 8

Предложена електронска структура добро тумачи магнетизам јона, има два неспарена електрона.

На следећем примеру приказан је Јан-Телеров ефекат [5]. Он се одражава на геометрију комплекса (сплоштени октаедар). Долази до тетрагоналне дисторзије октаедарске структуре, тачније, настаје тетрагонска структура у којој су четири везе једнаке дужине у истој равни (квадратни распоред четири лиганда) а две везе су нормалне на ту раван, или знатно дуже или краће.



Број неспарених електрона је 4, потребна хибридизација је типа sp^3d^2 . У формирање везе укључују се и $4d^2$ спољашње орбитале. Овај ефекат се јавља због неједнако попуњене d – орбитале.

III КОМПЛЕКСИ МАНГАНА СА МЕШОВИТИМ ЛИГАНДИМА

1. Метода дифракције x-зрака на праху

Методе дифракције са узорком у форми поликристала или кристалног праха су у предности због чињенице да се већина новосинтетисаних једињења може успешно добити у тој форми [6].

Резултате ових метода добијамо у виду дифрактограма. Њиховом анализом можемо добити вредности интезитета међураванских растојања карактеристичних за сваки кристал. То омогућава једнозначну идентификацију кристала.

Ове методе се користе за:

- идентификација кристаличности материјала
- упућује на структуру кристалне решетке (кристални систем и параметри елементалне ћелије)
- одређивање кристалних компоненти у смеси и орјентациони однос истих у узорку

Решавање структуре кристала овим методама је отежано и ређе се примењује.

Две карактеристичне методе дифракције на поликристалном узорку су:

- Дебај – Шерерова метода(филмска метода)
- Аутоматски дифрактограм за поликристалне узорке

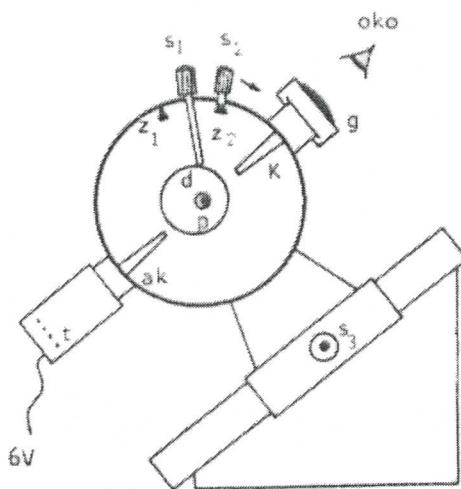
У наставку текста детаљније се описују методе.

Дебај – Шерерова метода

Основне карактеристике Дебај – Шерерове методе су:

- a. монокроматско иницијално X – зрачење
- b. поликристални узорак који се обрће
- c. непокретна цилиндрична филмска камера као детектор

Изглед апаратуре која се користи за Дебај-Шерерову методу дата је на слици 9.



Слика 9.

Помоћу посебне пинцете којом се хвата метални цилиндар, препарат се убацује у камеру у држач d [7]. Камера се ставља на постолje за центрирање узорка. После центрирања узорка, у камеру се ставља филм који се причвршћује зупцима z_1, z_2 . Затим се на камеру постављају колиматор и антиколиматор и поклопац камере. Напуњена камера се поставља на постолje испред прозора рендгенске цеви. Укључује се рендген и систем за ношење узорка који се обрће око осе нормалне на правац упадног зрачења.

Одлике методе:

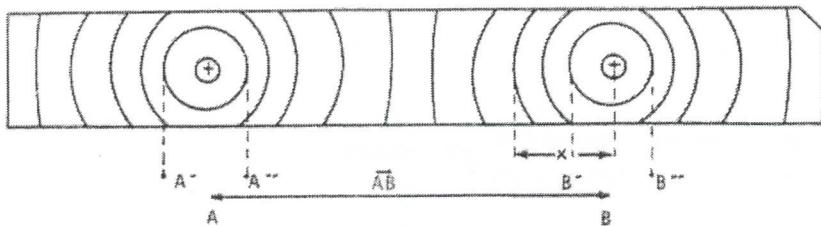
- потребна мала количина материјала
- дужина експонирања је различита (зависи од снаге коришћеног генератора, квалитета филтрирања, успешности препарације узорка, ...) и креће се у интервалу од неколико десетина минута па до више часова
- захтева искуство у идентификацији материјала због компликација које доносе присуства више компоненти у узорку

За одређивање међураванског растојања d користи се Брагова формула

$$2d \sin \theta = n\lambda \Rightarrow d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}.$$

Добијени дифрактограм има изглед као на слици

10.



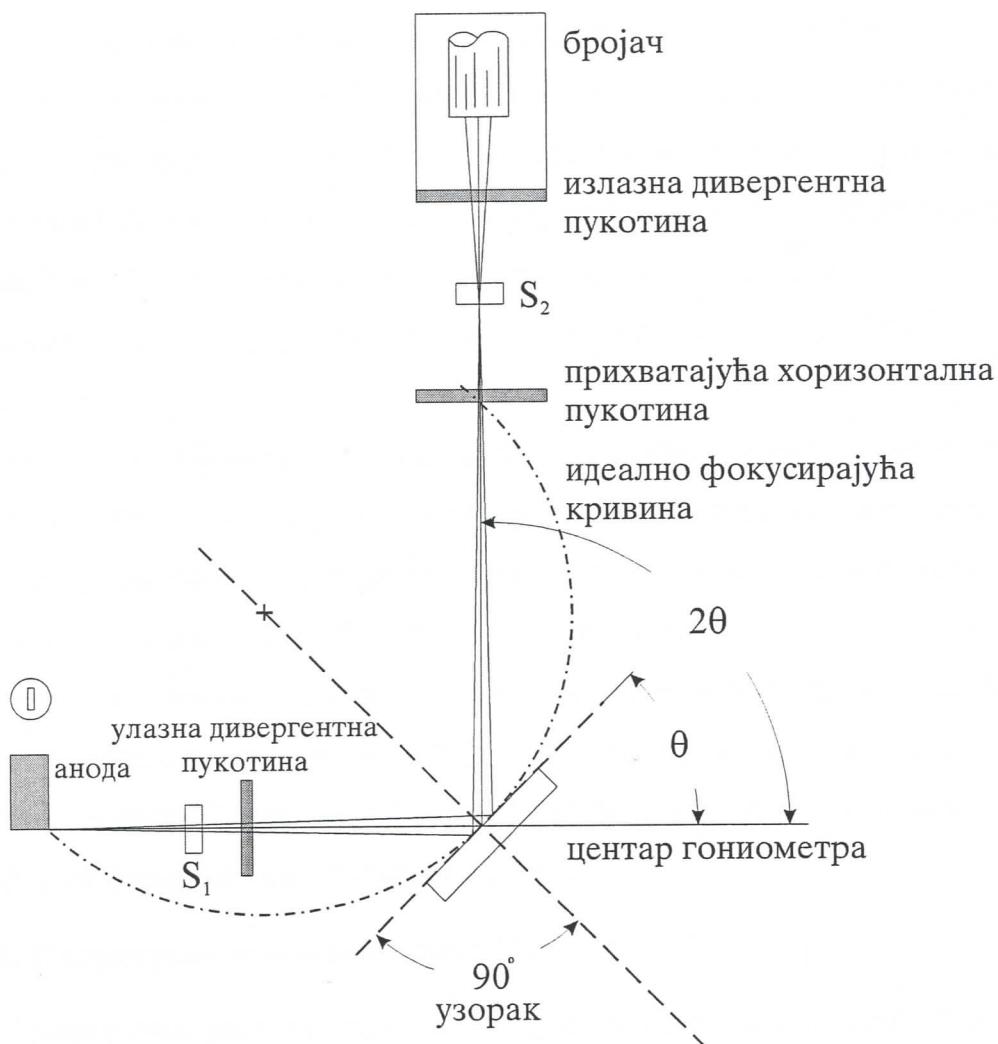
Слика 10.

Израчунавање угла дифракције је врло једноставно, пошто су колиматори и антиколиматор обавезно под углом од 180° тако да добијамо једноставну пропорцију $180:AB=\theta:X$.

Питање одређивања вредности интезитета линија, који ће се користити за нормирање и утврђивање међусобних односа интезитета дифракције за поједине равни, је релативно сложеније. Оно се грубо решава визуелном проценом, а прецизнији приступ захтева фотометрирање зацрњења и одговарајућу пажљиву рачунску обраду.

Аутоматски дифрактометар за поликристалне узорке

Дифрактометар за поликристалне узорке је шематски приказан на доњој слици. Основна разлика у односу на претходно описану Дебај – Шерерову методу је у чињеници да се овде као детектор ефеката дифракције уместо филма користи осетљиви сцинтилациони бројач или у новије време позициони детектор. Преко јонизације коју изазивају фотони расејаних X – зрака, могуће је директно прецизно мерење свих интезитета. Наравно то омогућује да се резултати директно презентују у дигиталној форми, одмах обрађују на жељени начин, или да се преко писача аутоматски приказује и прати спектар расејања у жељеном угловном интервалу.



Слика 11. Шематски приказ аутоматског дифрактограма

Колимисани иницијални сноп X – зрака је монокроматизован посебним апсорpcionим филтерима или монокристалним монокроматорима. Системом пукотина сноп се колимише ка узорку у облику плочице која се налази на специјалном носачу. Носач може да се различитим брзинама обрће око осе која је нормална на правца упадног снопа.

Сцинтилациони бројач се синхроно окреће са обртањем узорка уз услов да је његова угловна брзина двоструко већа. Ово је неопходно јер је из основних поставки Брагових модела дифракције очито да је у случају угла између кристалографске равни и правца упадног зрака чија је вредност θ , актуелно мерење под двоструко већим углом, односно под углом чија је вредност 2θ .

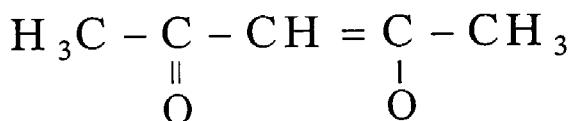
За прецизно израчунавање релевантних међураванских растојања, потребно је искључиво тачно одређивање угла дифракције са хоризонталне осе оваквих дифрактограма, што се одабирањем одговарајућих брзина обртања узорка и бројача и брзина померања папира писача, може учинити са високим степеном тачности. Обрада овако добијених вредности углова дифракције врши се на основу Брагове формуле, аналогно начину како се то чини код Дебај – Шерерове методе.

Интезитет дифракције са сваке кристалографске равни пропорционални су површинама испод кривих које на снимку одговарају појединим пиковима. Тако се на основу вредности ових површина могу директно вршити нормирања и одређивати међусобни односи интезитета дифракције.

Релативно висока тачност одређивања интезитета пружа могућност за процену квантитативног учешћа појединих компоненти у саставу сложеног кристалног узорка. Наиме, са порастом концентрације неке компоненте расте и површина одговарајућих дифракционих пикова.

2. Структурне карактеристике $\text{Mn}(\text{acac})_3$

У уводу овог рада већ смо напоменули да најбољу катализичку активност имају комплекси $\text{Mn}(\text{acac})_3$. Ацетилацетонатски лиганди имају структурну формулу:



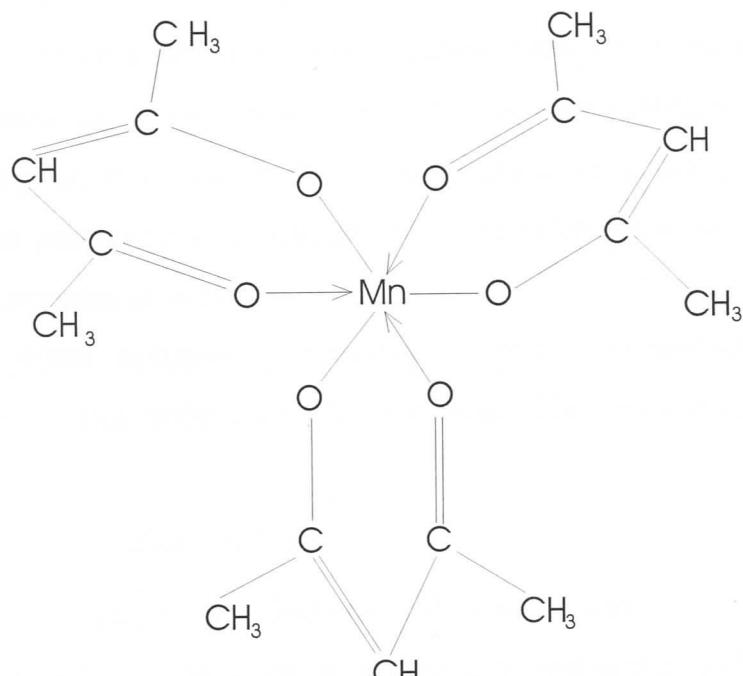
Централни атом је метал а веза са acac лигандом је ковалентна са делимично јонским карактером са минималном ковалентношћу код комплекса Mn(III) и Mn(II). Везивање ових лиганда на централни јон омогућено је постојањем слободних s, p и d орбитала код централног атома. Код комплекса $\text{Mn}(\text{acac})_3$ распоред лиганда око централног јона је октаедарски. Под утицајем електричног поља лиганда, d орбитале се цепају и то на поднивое: један са вишом енергијом e_g , а други са низом t_{2g} . Због неједнаке попуњености e_g и t_{2g} орбитала долази до Јан – Телеровог ефекта. Тада ефекат би требао да повећа

стабилност комплекса $Mn(acac)_3$ док је синтетисани комплекс врло нестабилан и има тамно смеђу боју.

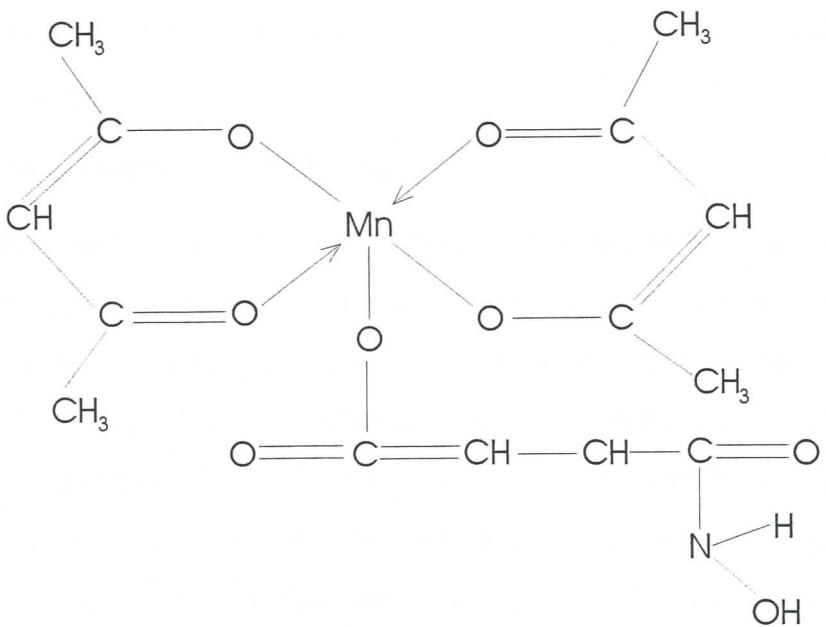
Синтеза нових катализатора на бази металних ацетилацетоната изводе се заменом једног ацетилацетонатног лиганда другим [8]. Каталиничка способност комплекса је одређена његовом грађом и зависи од природе лиганда, па постоји могућност да се путем замене лиганда мења грађа комплекса и његова каталиничка активност.

3. Синтеза мангана са мешовитим лигандима

Почетном комплексу $Mn(acac)_3$ (Слика 12) се мења један (асас) лиганд и уводи киселински лиганд X, који је унашем случају малеинска киселина $Mn(acac)_2X$ (Слика 13), да би се применила селективност за катализу изоцијанат водене реакције у воденом полиуретанском премазу.



Слика 12.



Слика 13.

Отцепљењем киселинског лиганда, долази до формирања водоничних веза са водом и тиме се смањује учествовање воде у споредној реакцији са изоцијанатима, где се издава гасовити угљен-диоксид и долази до стварања рупица и шупљина на филму. Комплекс $\text{Mn}(\text{acac})_2$ се комплексира полиолом а затим са изоцијанатима долази до њихове жељене реакције, а ослобођени $\text{Mn}(\text{acac})_2$ након испарења воде сједињује се са киселинским лигандом и нови катализатор је спреман за нови циклус дејства.

Као споредни продукт у процесу синтезе мангановог комплекса са мешовитим лигандима добија се Na комплекс. Његова синтеза је описана у следећем одељку.

Синтеза Three-Aqua Sodium Maleate

Синтеза “Three-Aqua Sodium Maleate” почиње естерификацијом еквимоларних количина анхидрида малеинске киселине ($0,05\text{M}$) метанолом ($0,05\text{M}$), у апаратури са воденим купатилом и управним кондезатором. Смеса је загревана два сата а затим је додато 10cm^3 $0,5\text{M}$ алкохолног раствора хидроксиламина и 2cm^3 6 M NaOH . Након кључашања реакционе смесе, раствор се охлади и додаје у капима 5cm^3 1M HCl . Предестиловањем азеотропне смесе вода-етанол на $78,150^\circ\text{C}$, раствору је додат ацетилацетонатни комплекс мангана

растворен у бензену. Настаје жуто-маслинаст талог. Прекристалзација је урађена из воденог раствора.

4. Анализа дифрактограма праха

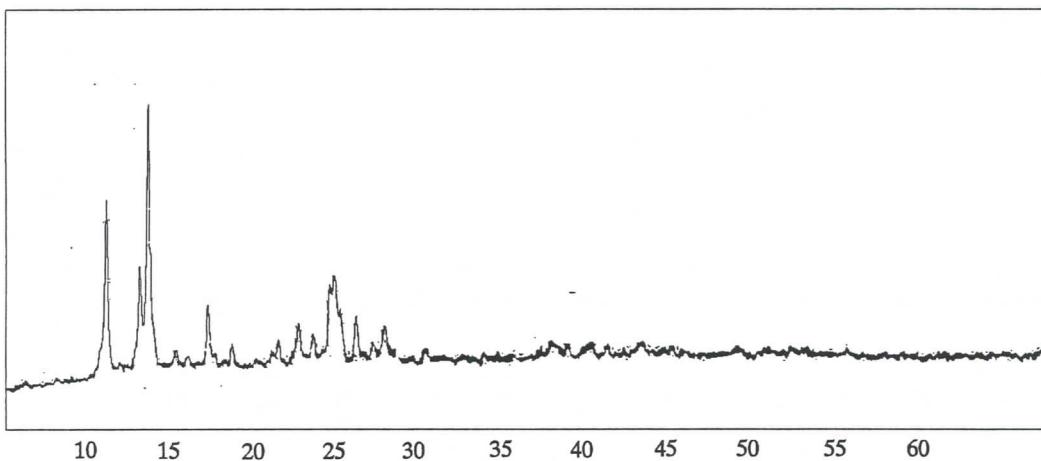
Продукти синтезе добијени су у облику праха и њихова анализа рађена је дифракционом методом X- зрака на праху. Снимљени су дифрактограм полазног комплекса (Слика 14. узорак 1), највероватније нови комплекс Mn са мешовитим лигандом (Слика 15. узорак 2) и дифрактограм новог комплекса који је добијен и у облику монокристала (Слика 17. а), узорак 3). Због тога је код узорка 3 било могуће решити структуру кристала и добијени резултати показују да је то Na комплекс са малеинском киселином (Three-Aqua Sodium Maleate). Услови снимања су: CuK_α зрачење, Ni филтер за монохроматизацију, интервал снимања $2\theta=5\div60^\circ$.

Дифрактограм 1 - Полазни комплекс $\text{Mn}(\text{acac})_3$

Дифрактограм 2 – Нови комплекс мангана са мешовитим лигандом прекристиалисан из метанола

Дифрактограм 3 – Na комплекс (Ново једињење које ће бити описано у следећој глави)

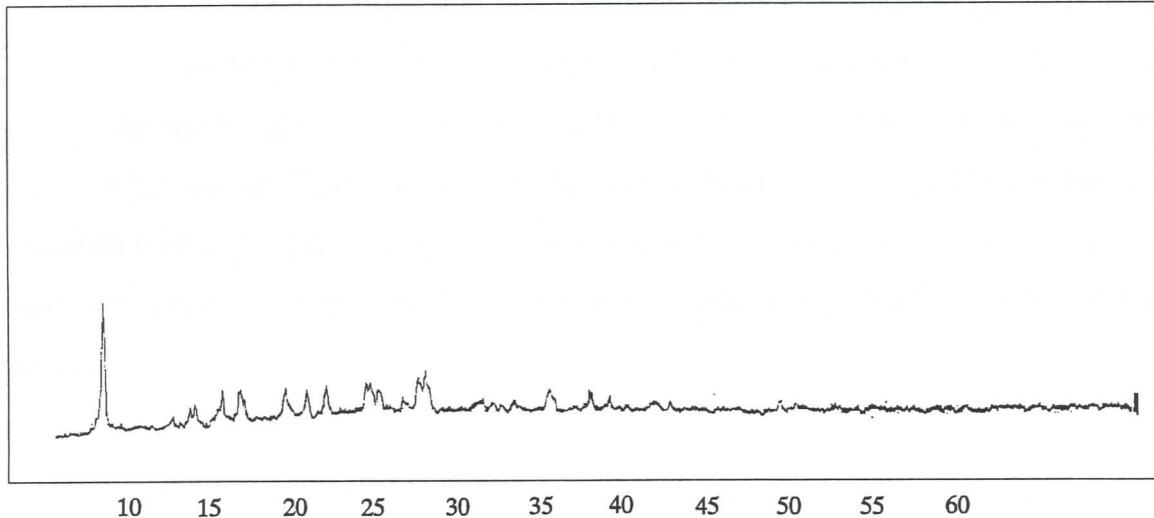
Дифрактограми 1 и 2 су приказани на сликама 14 и 15, заједно са табеларним приказима резултата у табелама 3 и 4.



Слика 14.

Табела 3.

Br_i	$2\Theta [^{\circ}]$	$\Theta [^{\circ}]$	$d [\text{\AA}]$	$\Delta d [\text{\AA}]$
1.	11.2	5.60	7.8998	0.352
2.	13.0	6.50	6.8098	0.261
3.	13.5	6.75	6.5589	0.242
4.	15.0	7.50	5.9060	0.196
5.	15.7	7.85	5.6442	0.179
6.	16.8	8.40	5.2771	0.156
7.	18.2	9.10	4.8742	0.133
8.	20.8	10.40	4.2704	0.101
9.	21.9	10.95	4.0583	0.091
10.	22.7	11.35	3.9171	0.085
11.	23.6	11.80	3.7691	0.079
12.	23.9	11.95	3.7231	0.077
13.	24.2	12.45	3.5758	0.071
14.	25.1	12.55	3.5477	0.069
15.	26.2	13.10	3.4012	0.064
16.	26.6	13.30	3.3510	0.062



Слика 15.

Табела 4.

<i>Br.</i>	$2\Theta[^{\circ}]$	$\Theta[^{\circ}]$	$d[\text{\AA}]$	$\Delta d[\text{\AA}]$
1.	8.40	4.20	10.5258	0.625
2.	12.40	6.20	7.1379	0.287
3.	13.45	6.72	6.5829	0.244
4.	13.75	6.87	6.4400	0.233
5.	15.40	7.70	5.7535	0.186
6.	16.60	8.30	5.3402	0.160
7.	16.75	8.37	5.2927	0.157
8.	19.20	9.60	4.6225	0.119
9.	20.45	10.22	4.3427	0.105
10.	21.60	10.80	4.1140	0.094
11.	23.90	11.90	3.7231	0.077
12.	24.20	12.10	3.6776	0.075
13.	24.65	12.32	3.6114	0.072
14.	24.80	12.40	3.5899	0.071
15.	26.10	13.05	3.4140	0.065
16.	27.10	13.55	3.2903	0.059
17.	27.50	13.75	3.2433	0.058
18.	30.90	15.45	2.8938	0.046
19.	32.80	16.40	2.7303	0.040
20.	34.80	17.40	2.5779	0.036
21.	37.15	18.58	2.4200	0.031
22.	38.40	19.20	2.3440	0.029

Поређењем дифрактограма полазног комплекса $Mn(acac)_3$ (Слика 14, Табела 3) и новосинтетизованог комплекса $Mn(acac)_2X$ (Слика 15 и Табела 4) уочава се значајна разлика у положају и интензитету пикова која указује на сасвим ново једињење. Претраживањем базе података FINDIT и PDF није нађено једињење са сличним дифрактограмом што нас је навело на закључак да се ради о новом једињењу, највероватније очекиваном Mn комплексу са мешовитим лигандом.

I V СТРУКТУРНА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НАТРИЈУМОВОГ КОМПЛЕКСА

У току варијације поступка синтезе комплекса и тражења пута за добијање монокристалног узорка, добијен је узорак 3 чији је дифрактограм приказан на слици 17 а). Овај узорак добијен је и у облику монокристала. Управо због тога извршено је решавање кристалне структуре новосинтетизованог једињење. Пошто потупак решавања кристалне структуре из монокристала излази из оквира овог рада, овде ће бити презентовани само резултати.

Метода решавања кристалне структуре из монокристала захтева снимање интензитета дифракционих рефлекса и компјутерску обраду тих интензитета ради решавања кристалне и молекулске структуре једињења. Применом овог поступка на добијени монокристал утврђено је да се ради о сасвим новом једињење које није комплекс мангана већ комплекс натријума са малеинском киселином која је у процесу синтезе требала да се угради као нови лиганд у $Mn(acac)_3$. Цео поступак синтезе Three-Aqua Sodium Maleate описан је у претходном поглављу и потврђен је поновном синтезом која је дала прашкасти талог чији дифрактограм приказујемо на Слици 17 а).

Подаци о снимању кристала, кристални систем и параметри елементарне ћелије кристала као и поступак утачњавања структуре дати су у Табели 5

Табела 5 Кристални подаци и утачњавање структуре за Three-Aqua Sodium Maleate

Емпиријска формула	$C_4 H_9 Na O_7$
Молекулска тежина (релативна)	192.10
Температура	293(2) K
Таласна дужина снимања	0.71073 Å

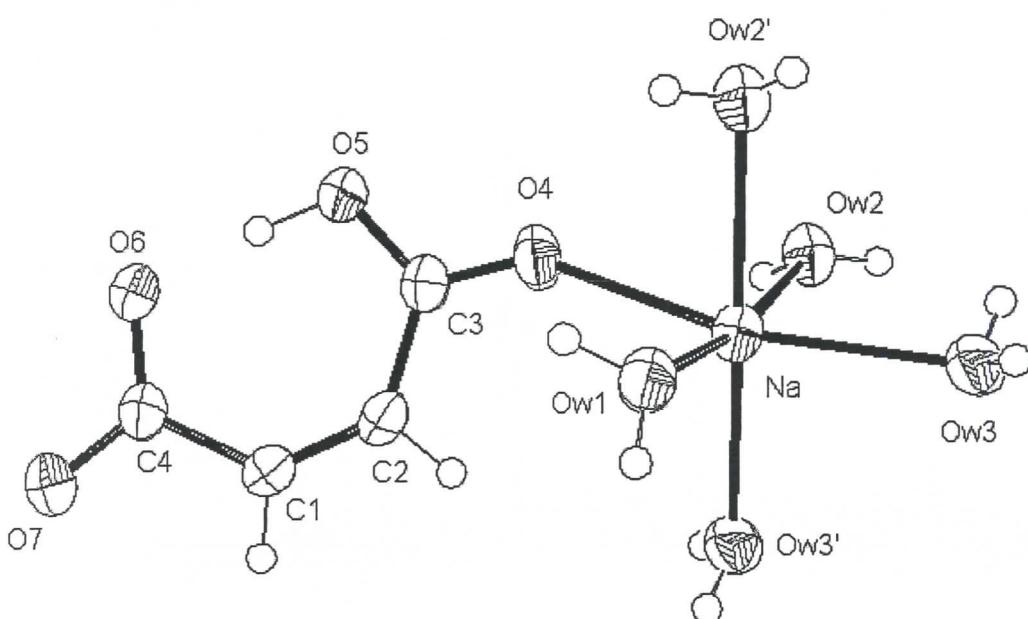
Кристални систем, кристална група	трикилинични, Р-1
Димензије елементарне ћелије	$a = 5.9609(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 104.178(4)^\circ$ $b = 6.3907(16) \text{ \AA}$ $\beta = 91.574(4)^\circ$ $c = 11.231(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 100.241(4)^\circ$
Запремина	407.06 (17) \AA^3
Z, израчуната густина	2, 1.567 Mg/m^3
Апсорциони коефицијент	0.194 mm^{-1}
F(000)	200
Димензије кристала	0.68 x 0.72 x 0.84 mm
Област θ за скупљање рефлекса	3.35 to 27.96 °
Границни Милерови индекси	-7<=h<=7, -8<=k<=8, -14<=l<=8
Број мерених/једнствених рефлекса	2313 / 1715 [R(int) = 0.0397]
Completeness to theta = 27.96	87.6 %
Апсорциона корекција	нема
Метода утачњавања	метода најмањих квадрата
Подаци/ограничења/подаци	1715 / 0 / 146
Goodness-of-fit on F^2	1.009
Коначни R фактор [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0933
R фактор (сви подаци)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0975
Екстинциони коефицијент	0.174(17)
Највећи и најмањи диференцијални пик	0.226 и -0.187 $e.\text{\AA}^{-3}$

Табела 6. Атомске координате($\times 10^4$) и еквивалентних изотропних параметара($\text{\AA}^2 \times 10^3$) за Three-Aqua Sodium Maleate

Atom	X	y	z	U(eq)
Na	2536(1)	5370(1)	9264(1)	37(1)
OW1	2245(2)	8375(2)	8397(1)	42(1)
OW2	3513(2)	2535(2)	10150(1)	41(1)
OW3	1287(2)	6717(2)	11296(1)	42(1)
O(4)	4450(2)	3603(2)	7585(1)	45(1)
O(5)	6206(2)	2852(2)	5890(1)	41(1)
O(6)	5194(2)	2025(2)	3679(1)	41(1)
O(7)	2085(2)	1409(2)	2432(1)	44(1)
C(1)	1604(2)	2337(2)	4550(1)	39(1)
C(2)	2143(2)	2827(2)	5752(1)	38(1)
C(3)	4366(2)	3107(2)	6462(1)	33(1)
C(4)	3061(2)	1890(2)	3483(1)	33(1)
H(21)	0.314(3)	0.224(3)	1.081(2)	54(5)
H(1)	0.009(3)	0.217(3)	0.427(2)	55(5)
H(31)	0.135(4)	0.806(4)	1.159(2)	63(6)
H(2)	0.095(3)	0.292(3)	0.626(2)	51(5)
H(22)	0.324(3)	0.141(3)	0.967(2)	55(6)
H(5)	0.586(4)	0.256(3)	0.501(2)	69(6)
H(32)	0.224(5)	0.649(4)	1.169(2)	83(8)
H(11)	0.316(4)	0.838(4)	0.778(2)	87(7)
H(12)	0.098(4)	0.842(3)	0.812(2)	65(6)

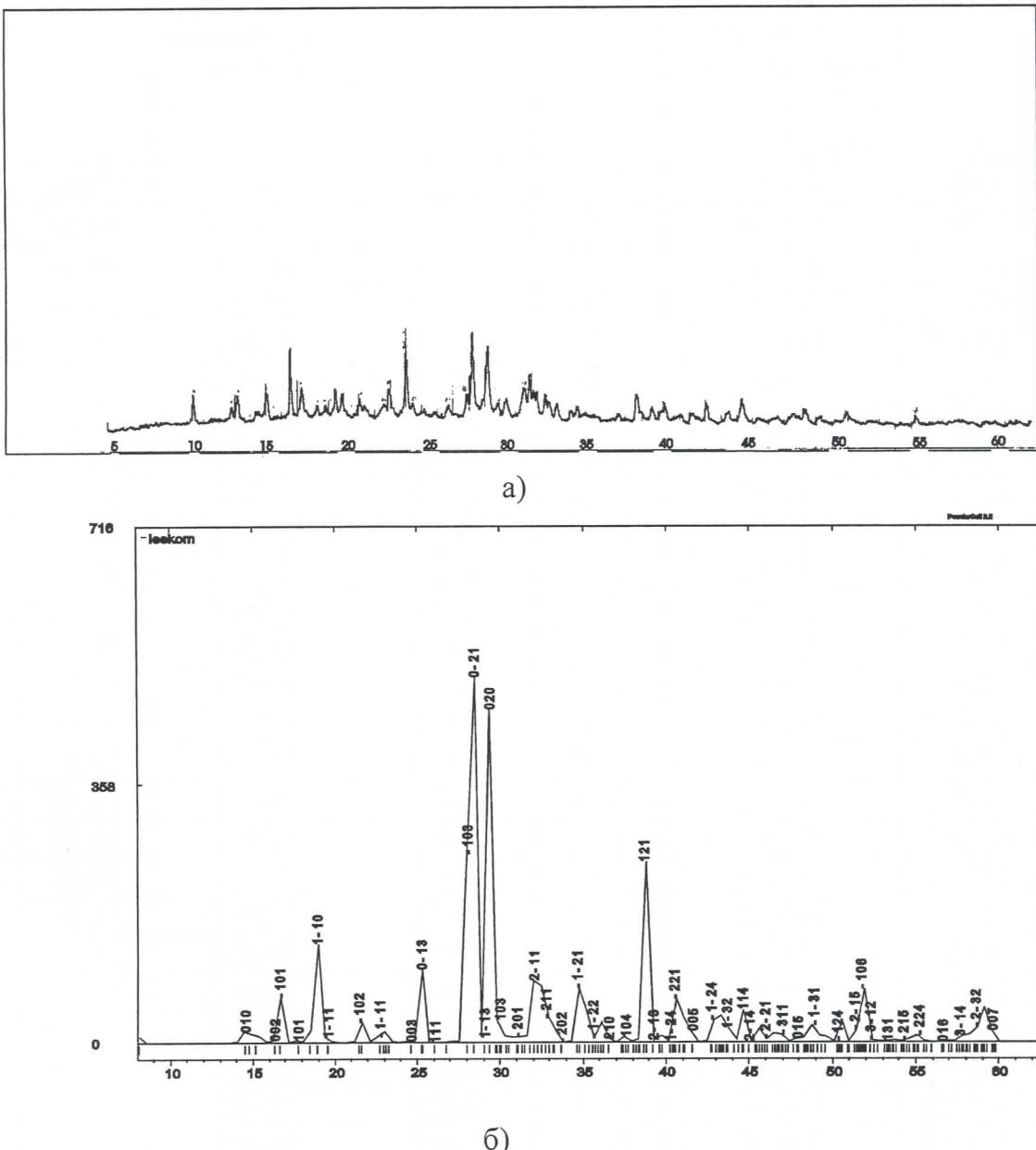
Тродимензионални ORTEP дијаграм решеног једињења је дат на слици 16.

Пошто се наша анализа осталих синтетисаних узорака базирала на снимцима дифракције на праху и пошто постоји дифрактограм Na-комплекса чија је структура решена из монокристала, желели смо да на основу дифрактограма праха потврдимо да се ради о истом једињењу. Једна од могућности је била да се добијене координате атома у елементарној ћелији кристала које су дате у Табели 6. унесу у програм PCW32 који даје слику распореда атома у елементарној ћелији кристала, али исто тако и



Слика 16.

црта могући дифрактограм праха. Слика овог генерисаног дифрактограма дата је на слици 17 б). Дифрактограм је добијен задавањем истих услова снимања као и на дифрактометру који смо користили у експерименту. Поређење положаја пикова и међураванска растојања d , као и одговарајући (hkl) индекси дати су у Табели 7.



Слика 17.

Табела 7.

		<i>Синтетисан узорак</i>			<i>Генерисан дифрактограм из монокристала</i>	
<i>Br.</i>	$2\Theta[^{\circ}]$	$d[\text{\AA}]$	$\Delta d[\text{\AA}]$	hkl	$2\Theta[^{\circ}]$	$d[\text{\AA}]$
1.	14.50	6.1085	0.209	010	14.551	6.0827
2.	16.10	5.5049	0.170	002	16.066	5.4292
3.	16.80	5.2771	0.156	-101	16.657	5.3178
4.	17.80	4.9828	0.139	101	17.735	4.9969
5.	18.30	4.8478	0.131	011	18.400	4.8113
6.	18.90	4.6952	0.123	1-10	18.925	4.6855
7.	19.40	4.5753	0.117	1-11	19.571	4.5721
8.	22.10	4.0220	0.090	-111	21.638	4.1038
9.	22.40	3.9689	0.087	-1-11	22.722	3.9103
10.	23.50	3.7855	0.079	1-12	23.310	3.8129
11.	24.65	3.6114	0.072	012	24.575	3.6195
12.	26.20	3.4012	0.064	111	26.029	3.4205
13.	27.35	3.2608	0.058	-112	26.748	3.3302
14.	27.70	3.2203	0.057	-103	27.987	3.1859
15.	28.65	3.1157	0.053	0-21	28.371	3.1433
16.	29.35	3.0429	0.051	020	29.343	3.0414
17.	29.90	2.9882	0.049	103	29.985	2.9803
18.	31.05	2.8801	0.045	-201	31.044	2.8785
19.	31.35	2.8532	0.044	1-22	31.449	2.8423
20.	31.65	2.8269	0.043	013	31.792	2.8124
21.	31.85	2.8096	0.043	2-11	31.994	2.7951
22.	32.60	2.7466	0.041	021	32.258	2.7728
23.	33.10	2.7063	0.040	-113	33.246	2.6927
24.	34.00	2.6367	0.038	-1-21	34.655	2.5864
25.	34.40	2.6069	0.037	-1-23	35.090	2.5553
26.	38.15	2.3589	0.030	211	38.826	2.3176
27.	39.20	2.2981	0.028	2-22	39.745	2.2661
28.	39.90	2.2593	0.027	-114	40.579	2.2215
29.	42.55	2.1246	0.024	212	42.763	2.1129
30.	43.95	2.0601	0.022	1-32	43.641	2.0724
31.	44.85	2.0208	0.021	0-25	44.656	2.0274
32.	48.75	1.8679	0.018	-1-32	48.806	1.8644
33.	50.40	1.8105	0.017	024	50.383	1.8097
34.	54.70	1.6779	0.014	3-23	54.906	1.6708

Анализом резултата добијених са два дифрактограма можемо закључити да се ради о добром слагању d вредности (у оквиру експерименталне грешке) и да се највероватније ради о истом једињењу.

V ЗАКЉУЧАК

Циљ овог рада је био да се методом дифракције X-зрака покаже могућност идентификовања новосинтетизованих једињења у циљу усмеравања поступка синтезе а у циљу добијања квалитетног селективног катализатора за изоцијанат-полиолну реакцију. Као резултат снимања дифрактограма праха, доказано је да се ради о бар два различита једињења у односу на полазни $Mn(acac)_3$. Једно једињење је добијено и у форми монокристала тако да му је решена кристална и молекулска структура. Показало се да се ради о комплексу Na са три молекула воде и малеинском киселином. Доказано је да је у поступку синтезе могуће добити то једињење јер је синтеза поновљена и снимљени дифрактограм се поклапао са првобитним. Други дифрактограм који се разликовао и од полазног једињења и од Na комплекса, највероватније одговара новом циљном комплексу мангана са мешовитим лиганandom. До тог закључка смо дошли поређењем дифрактограма 2 са постојећим базама података и утврђено је да се ради о новом једињењу. Овај резултат не омогућава да се реши кристална структура новог једињења али је испуњен циљ рада а то је идентификовање различитих продуката синтезе.

V I ЛИТЕРАТУРА

- [1] W.J. Blank, Z.A. He, Ed.T. Hessell, Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts, Program in Organic Coatings, 35 (1999) 19
- [2] Ирена Јакубец: Кристалографски и неки магнетни параметри новосинтетизованог комплекса кобалта, дипломски рад, Нови Сад, 1994.
- [3] L. Pauling : The Chemical Bond, a Brief Introduction to Modern Structural Chemistry, Cornell university Press, Lthoco, New York, 1967.
- [4] Др. Драго Грединић :Молекуле и кристали, Школска књига, Загреб, 1987.
- [5] Kittel C.: Увод у физику чврстог стања, Савремена администрација, Београд, 1970.
- [6] Драгослав М. Петровић, Светлана Р. Лукић: Експериментална физика кондезоване материје, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад 2000.
- [7] Слободан Џарић, Драгослав М. Петровић, Светлана Р. Лукић: Физика чврстог стања, Научна књига, 1990
- [8] Белогородская К. В., Николаев А. Ф., Шиibalович В.Г., Пушкарева Л. И., Особенности механизма полимеризации винильных мономеров в присутствии бис-(ацетилацетонато) карбоксилатов марганца, Высокомолек. соед., Б6, 1979., 449-453
- [9] B.Ray Stults, R.S. Marianelli, V.W. Day, Inorg. Chemistry, 1975, Vd.14., No.4., 722-730
- [10] B.Ray Stults, R.S. Marianelli, V.W. Day, B.L. Tasset, Inorg. Nucl.Chem. Letters, 1973, Vol. 9, 1259-1264

КРАТКА БИОГРАФИЈА АУТОРА



Јелена Ђурић рођена је 10.07.1976. године у Врбасу, Република Србија. Основну школу, као и Гимназију „Жарко Зрењанин”, природно-математички смер завршила је у Врбасу. Природно-математички факултет у Новом Саду, смер дипломирани физичар, уписала 1995. године.



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број:

РБР

Идентификациони број:

ИБР

Тип документације:

ТД

Монографска документација

ТЗ

Текстуални штампани материјал

Врста рада:

ВР

Дипломски рад

Аутор:

АУ

Јелена Ђурић

Ментор:

МН

др Агнеш Капор, редовни професор

Наслов рада:

НР

Анализа нових комплексних једињења мангана
методом дифракције X - зрака на праху

српски (Ћирилица)

ЈП

Језик извода:

ЈИ

српски/енглески

Земља публиковања:

ЗП

Србија и Црна Гора

Уже географско подручје:

УГП

Војводина

Година:

ГО

2005

Издавач:

ИЗ

Ауторски репринт

Место и адреса:

МА

Природно-математички факултет, Трг Доситеја
Обрадовића 4, Нови Сад

Физички опис рада:

ФО

6/35/10/5/18/4/0

Научна област:

НО

Физика

Научна дисциплина:

НД

Физика чврстог стања - кристалографија

Предметна одредница/ кључне

речи:

ПО

Комплексна једињења, Mn(acac)₃, рендгенска

УДК

дифракциона анализа праха, Na-комплекс

Библиотека департмана за физику, ПМФ-а у
Новом Саду

Важна напомена:
ВН

нема

Извод:
ИЗ

Описане су опште карактеристике комплексних једињења и Mn(III). Анализирани су снимљени дифрактограми праха. Утврђено је да се дифрактограм полазног једињења разликује од новосинтетизованих једињења. Један је добијен у монокристалној форми и извршена је његова структурна карактеризација. Други комплекс је добијен само у форми праха и претраживањем база података (PDF) и (FINDTT) утврђено је да се највероватније ради о новом једињењу, очекиваном Mn комплексу са мешовитим лигандом.

. 04. 2005.

Датум прихватања теме од НН

већа:

ДП

Датум одбране:
ДО

. 05. 2005.

Чланови комисије:
КО

Председник:

др Божидар Вујичић, редован професор,
председник

Члан:

др Агнеш Капор, редован професор, ментор
др Соња Скубан, доцент, члан

Члан:

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monograph publication

TR

Textual printed material

Content code:

CC

Final paper

Author:

AU

Jelena Đurić

Mentor/comentor:

MN

Agneš Kapor, Ph. D., full professor

Title:

TI

Analyse of now manganes complexes usening method
diffraction X-ray on powderThe

Language of text:

LT

Serbian (Latin)

Language of abstract:

LA

English

Country of publication:

CP

Serbia and Montenegro

Locality of publication:

LP

Vojvodina

Publication year:

PY

2005

Publisher:

PU

Author's reprint

Publication place:

PP

Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja
Obradovića 4, Novi Sad

Physical description:

PD

6/35/10/5/18/4/0

Scientific field:

SF

Physics

Scientific discipline:

SD

Solid State Physics - Crystallography

Subject/ Key words:

SKW

Complex compound,Mn(acac)₃, Diffraction pattern
analyses, Na-komplexe

UC

Holding data:

HD

Library of Department of Physics, Trg Dositeja
Obradovića 4

Note:

N

none

Abstract:

AB

This paper deal with general characteristic of complex compound and Mn(III). In paper are analized diffraction patterns. It was determinated differnce between starting compounds and new-synthesis compounds. One as a monocrystal form who was structurly determinated. Second in a form of patterns and comparation with our data base (PDF and FINDTT) it was founded new compound, probable Mn complex with mixed ligand.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

. 04. 2005.

Defended on:

DE

. 05. 2005.

Thesis defend board:

DB

President:

Božidar Vujičić, Ph. D., full professor, Faculty of Science and Mathematics, Novi Sad

Member:

Agneš Kapor, Ph. D., full professor, Faculty of Science and Mathematics, Novi Sad

Member:

Sonja Skuban, Ph. D., assistant professor, Faculty of Science and Mathematics, Novi Sad