

...	...	12. II. 1982
Ср. Ј-4	Број	...
03	10/6	...

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

MILOŠEV JOVANKA

ISPITIVANJE KOORDINACIJE Cu(II) U KOMPLEKSU
SA PIRIDINOM I S-METILIOSEMIKARBAZONOM

[DIPLOMSKI RAD]

NOVI SAD, 1982.

Zahvaljujem se dr Slobodanu Cariću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu i dr Dragoslavu Petroviću, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na korisnim savetima, sugestijama i pomoći prilikom izrade ovog rada.

S A D R Ž A J

I	U V O D	1
	1.1. DOSADAŠNJA ISPITIVANJA SRODNIH JEDINJENJA	1
	1.2. CILJ ISTRAŽIVANJA I ODABANA METODIKA	2
II	TEORIJSKI DEO	4
	2.1. DIFRAKCIONE METODE ZA ODREĐIVANJE STRUKTURE MONOKRISTALA	4
	2.1.1. Difrakcija na kristalnoj rešeci	4
	2.1.2. Intenzitet difrakcije	4
	2.1.3. Rešavanje faznog problema	6
	2.1.4. Pattersonova metoda	7
	2.1.5. Furijeova sinteza	9
	2.2. OPTIČKE METODE ISPITIVANJA ELEKTRONSKIH PRELAZA	10
	2.2.1. Transparencija i refleksija	10
	2.2.2. Korespondencija izmedju reflektance i apsorbance	11
	2.3. KOORDINACIONI POLIEDRI	12
	2.4. ENERGETSKI SPEKTAR SPOLJAŠNJE ORBITALE Cu(II)	15
III	EKSPERIMENTALNI DEO	20
	3.1. REZULTATI MERENJA NA OSNOVU DIFRAKCIIONIH METODA	20
	3.1.1. Osnovne osobine ispitivanog jedinjenja	20
	3.1.2. Parametri elementarne čelije i broj stehiometrijskih jedinica	21
	3.1.3. Zakoni gašenja i prostorna grupa	23

3.1.4. Merenje intenziteta difrakcije X-zraka	24
3.1.5. Utvrdjivanje položaja Cu(II) na osnovu Pattersonove metode	24
3.1.6. Utvrdjivanje okruženja Cu(II) na osnovu Fourijerove sinteze	26
3.2. REZULTATI MERENJA NA OSNOVU OPTIČKIH METODA	28
3.2.1. Snimanje refleksionog spektra	28
3.2.2. Snimanje apsorpcionog spektra (u rastvoru)	31
3.2.3. Kubelka-Munkova funkcija ispitivanog jedinjenja	35
3.3. ANALIZA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA	35
IV. ZAKLJUČAK	38
V. LITERATURA	39

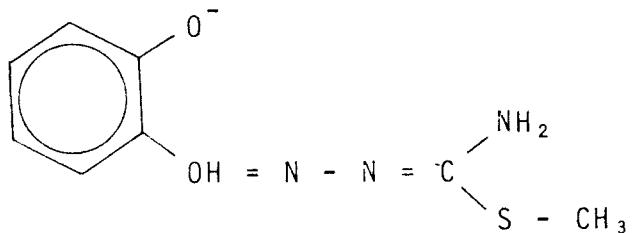
I U V O D

1.1. DOSADAŠNJA ISPITIVANJA SRODNIH JEDINJENJA

Tiosemikarbazoni su derivati tiosemikarbazida, $\text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{C}(=\text{S}) - \text{NH}_2$. Oni mogu da grade veliki broj jedinjenja koja pokazuju osobine antituberkulognog i antikancerogenog, kao i pesticidnog i fungicidnog dejstva.

Kompleksno jedinjenje $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$, koje je ispitivano u ovom radu je novosintetizovano jedinjenje koje spada u grupu koordinacionih jedinjenja Cu(II) sa S-metiltiosemikarbazonom salicilaldehida.

Grupa (HL) u formuli jedinjenja predstavlja S-metiltiosemikarbazid salicilaldehida koji ima oblik:



Pored Cu(II) sa S-metiltiosemikarbazonom salicilaldehida sintetizovani su i kompleksi kobalta, gvoždja, hroma, vanadijuma i nikla [1,2].

Poseban interes za ispitivanje ovakvih jedinjenja je potenciran sa već proverenim antituberkulognim dejstvom nekih veoma srodnih tiosemikarbazona [3].

Niz istraživanja poslednjih nekoliko godina, usmeren je pre svega na strukturne probleme koordinacije S-metiltiosemikarbazona kao liganda [4,5,6,7]. Ona su pokazala da se ligand za razliku od polaznog tiosemikarbazona, uvek iskaže kao trivalentni NNO tipa.

Ispitivanja optičkih i magnetnih osobina [8,9], kao i mehanizma termičke dekompozicije [10], doprinela su tome da se jednoznačno utvrde mehanizmi intraligandnih prelaza, spektara prenosa nanelektrisanja, kao i način uklanjanja degeneracije 3d-nivoa.

1.2. CILJ ISTRAŽIVANJA I ODABRANA METODIKA

Za ispitivanje kompleksnih jedinjenja koristi se više metoda: rentgenostrukturalna analiza, elektronska i infracrvena spektroskopija, metode koje baziraju na analizama magnetnih osobina, i druge.

U okviru ovoga rada su korišćene rentgenostrukturalna analiza i elektronska spektroskopija u varijanti difuzne refleksije.

Rentgenostrukturalna analiza je svakako najefikasnija metoda za ispitivanje stereohemijske konfiguracije kompleksnih jedinjenja, ali je njen korišćenje uslovljeno postojanjem većih i stabilnih monokristala, koje nemamo uvek na raspolaganju.

Metoda elektronske spektroskopije se bavi ispitivanjima u bliskoj infracrvenoj, vidljivoj i ultraljubičastoj oblasti spektra. Ona je vrlo pogodna za ispitivanje kompleksa sa prelaznim metalima, jer se relativno lako detektuju dva značajna tipa prelaza:

1. d-d prelazi, koji su odgovorni za boju jedinjenja i strogo su funkcija geometrije okruženja centralnog jona kao i vrste koordiniranih atoma, ili atomske grupa.

2. prelazi prenosa naelektrisanja, koji su posledica prelaza naelektrisanja sa orbitala liganda na metal, odnosno sa metala na ligand, ili prelaza naelektrisanja unutar liganda.

Refleksiona spektroskopija je posebno pogodna za ispitivanje neprovidnih uzoraka. Ona ima izvesnu prednost u odnosu na ispitivanje apsorpcionih spektara kompleksnih jedinjenja u neutralnom rastvoru jer i neutralni rastvarač može da utiče na osetljive koordinatne veze i da dovede do izmene stereohemijске konfiguracije.

Ovako odabrana metodika, trebala je da obezbedi pre svega, utvrđivanje tačkaste grupe simetrije centralnog jona Cu(II). Na osnovu toga bi se mogao prognozirati način uklanjanja degeneracije 3d-nivoa, što bi predstavljalo osnovni podatak koji bi omogućio punu interpretaciju elektronskog spektra.

II TEORIJSKI DEO

2.1. DIFRAKCIJONE METODE ZA ODREDJIVANJE STRUKTURE MONOKRISTALA

2.1.1. Difrakcija na kristalnoj rešeci

Kristalna rešetka, odnosno kristal predstavlja beskonačno periodično prostranstvo. Kada X-zraci padnu na kristal dolazi do njihove difrakcije na njemu. To je moguće zato što X-zraci imaju talasnu dužinu reda veličine razmaka izmedju identičnih tačaka u kristalnoj rešeci, a imaju i dovoljnu prodornu moć da prodju kroz kristal.

Difrakcija X-zraka je uslovljena sastavom kristala i medjusobnim rasporedom konstituenata, tako da je difrakciona slika koja se dobija odraz unutrašnje strukture kristala. Zbog toga je moguće na osnovu difrakcione slike, tj. medjusobnog rasporeda refleksija i njihovih intenziteta saznati što više o kristalu, a pod određenim uslovima i rešiti njegovu strukturu.

2.1.2. Intenzitet difrakcije

Da bi se odredila veza izmedju strukture kristala

i difraktovanog zračenja potrebno je utvrditi od čega zavisiti intenzitet tog difraktovanog zračenja.

Za neku ravan čiji su Millerovi indeksi (hkl), intenzitet difraktovanog zračenja je dat izrazom:

$$I(hkl) = k |F(hkl)|^2 \quad 2.1.$$

gde je k koeficijent srazmernosti, a $F(hkl)$ je tzv. strukturni faktor (strukturna amplituda) kojim je odredjena amplituda difraktovanog talasa u funkciji vrste atoma na kojima je izvršeno rasejanje, od njihovog uzajamnog rasporeda, kao i od temperature [12].

Koeficijent k se sastoje od nekoliko veličina. Pošto sve difrakcione metode daju vrednosti intenziteta u nekoj proizvoljnoj razmeri u odnosu na absolutne vrednosti tu se sadrži faktor proporcionalnosti koji možemo označiti sa α . Vrednost ove veličine se određuje apsolutizovanjem merne skale. Tu zatim dolazi faktor koji iskazuje zavisnost intenziteta od ugla difrakcije koji se naziva Lorenc-polarizacioni faktor LP.

Pored ovih, tu je i apsorpcioni faktor $A(\theta)$ koji je značajniji za male uglove θ , ali se u većini slučajeva kod brižljivo pripremljenih uzoraka može i zanemariti. Prema tome, može se napisati da je intenzitet [12]:

$$I(hkl) = \alpha \text{ LP } A(\theta) |F(hkl)|^2 \quad 2.2.$$

Određivanje veličina koje čine faktor k je sasvim razradjeno i predstavlja rutinski postupak.

U izrazu za intenzitet najbitnija veličina za karakterisanje strukture kristala je strukturni faktor $F(hkl)$ i on je izraz individualnih osobina svake kristalne strukture. Strukturni faktor je povezan sa koordinatama atoma (x_j , y_j , z_j) relacijom [8]:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N_h} f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad 2.3.$$

gde je f_j atomski faktor rasejanja koji zavisi od vrste i ionizovanosti atoma, difrakcionog ugla, talasne dužine zračenja i temperaturnog uticaja.

2.1.3. Rešavanje faznog problema

Osnovni eksperimentalni podaci koje imamo kod rešavanja kristalne strukture su intenziteti difraktovanih zraka. Oni su povezani sa koordinatama atoma u elektronskoj celiji (x_j, y_j, z_j) preko kvadrata modula strukturnog faktora (relacija (2.1.)), pa se zbog toga iz eksperimentalnih podataka ne može naći početna faza difraktovanih talasa. Strukturni faktor koji je dat relacijom (2.3.) može se izraziti i preko elektronske gustine [8]:

$$F(hk\ell) = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(kx_j + ky_j + kz_j)} \quad 2.4.$$

Uopšteno strukturni faktor se može napisati i na sledeći način:

$$F(hk\ell) = |F(hk\ell)| \cdot e^{i\alpha(hk\ell)} \quad 2.5.$$

Veličina $\alpha(hk\ell)$ koja određuje početnu fazu se ne može odrediti neposredno eksperimentom, čime je onemogućeno direktno rešavanje strukture, odnosno postavlja se "problem faze" [8].

Metode koje daju rešenja ovog problema mogu se podeliti na dve grupe:

a) Indirektne metode se zasnivaju na prelasku na tzv. medjuatomsku funkciju koja je vezana sa primenom Furijevih redova. Kao koeficijenti u redu se javljaju kvadратi modula strukturnog faktora koji su eksperimentalno dostupne veličine. Rezultat sumiranja reda je medjuatomska funkcija čiji maksimumi daju podatke o veličini i orijentaciji vektora koji povezuju atome. Analiza medjuatomske funkcije omogu-

ćava da se odrede položaji "teških" atoma, tj. onih koji imaju redni broj znatno veći od ostalih. Pomoću njih se mogu zatim aproksimativno izračunati strukturni faktori koji omogućavaju izračunavanje Furijeove sume elektronske gustine, čijom se daljom analizom mogu određivati i ostali atomi, odnosno utaćnjavati faze [8].

b) Direktne metode se zasnivaju na tome da je moguće određivanje početnih faza iz odnosa intenziteta [8]. Ove metode se najčešće primenjuju kod centrosimetričnih struktura jer se tu problem početne faze svodi na utvrđivanje znakova strukturnih faktora. Koordinate atoma se zatim mogu lako utvrditi preko relacije za elektronsku gustinu. Maksimalna elektronska gustina određuje koordinate atoma.

2.1.4. Patersonova metoda

Kao što je već rečeno, kristalna struktura se ne može rešiti preko izraza za strukturni faktor jer on ne zavisi samo od intenziteta nego i od početne faze. Međutim, kvadrat modula strukturnog faktora $|F(hkl)|^2$ zavisi samo od intenziteta i može se takodje izraziti preko koordinata atoma. Kako je $|F(hkl)|^2 = F(hkl) F^*(hkl)$, i s obzirom na izraz (2.3.), dobija se [8] :

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

2.6.

Veličine u_{st} , v_{st} i w_{st} su brojno jednak razlici x, y, z koordinate s-tog i t-tog atoma i one predstavljaju komponente vektora povučenog izmedju ova dva atoma. Ako se u gornjem izrazu uvede smena $f_s f_t = g_j$ i umesto dva indeksa s i t uvede jedinstveni indeks j, koji uzima vrednosti iz intervala od 1 do $M = N^2$, dobija se sledeći oblik [8]:

$$|F(hkl)|^2 = \sum_{j=1}^M g_j e^{2\pi i (hu_j + kv_j + \ell w_j)} \quad 2.7.$$

Ova relacija je formalno analogna izrazu za strukturni faktor (2.3.). Zbog te analogije može se uvesti tzv. vektorski prostor u kome će atomi imati koordinate u_j , v_j , w_j i faktor rasejanja g_j . U ovakovom modelu $|F(hkl)|^2$ igra ulogu strukturalnog faktora. Tako je eliminisan problem početne faze, ali je potrebno kasnije preći iz vektorskog u direkstan prostor.

Strukturni faktor je u integralnoj formi dat izrazom (2.4.). Po analogiji se može napisati integralna forma za $|F(hkl)|^2$ u kojoj će kao gustina figurisati medjuatomska funkcija [8]:

$$|F(hkl)|^2 = \int_{V_0} P(uvw) \cdot e^{2\pi i (hu + kv + \ell w)} dV_{uvw} \quad 2.8.$$

gde je sa P_{uvw} označena veličina data izrazom

$$P_{uvw} = \int_V \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dV \quad 2.9.$$

Medjuatomska funkcija P_{uvw} predstavlja srednju vrednost proizvoda elektronske gustine onih tačaka koje se nalaze na krajevima vektora (u, v, w) pri njegovoj translaciji po celoj elementarnoj čeliji [8]. Ova veličina se još naziva i Pattersonova funkcija.

Može se smatrati da je ceo vektorski prostor ispunjen "materijom" koja ima sposobnost rasejanja i čija je gustina $P(u, v, w)$. Ovakav prostor ima niz specifičnih osobina koje utiču na analizu.

Prvo, medjuatomska funkcija ima maksimume u tačkama koje odgovaraju krajevima medjuatomskeih vektora povučenih iz zajedničkog koordinatnog početka. Ukupan broj maksimuma je N^2 od kojih je N smešteno u samom koordinatnom početku. Zbog toga se najintenzivniji maksimum nalazi u koordinatnom početku. Najintenzivniji od preostalih $N(N-1)$ maksimuma odgovaraju vektorima koji spajaju najteže atome. Medjutim, zbog prisust-

va elemenata simetrije može da se javi više jednakih vektora, što dovodi do slaganja maksimuma i otežava rešavanje problema.

Medjuatomska funkcija ima i osobinu univerzalne centrosimetričnosti sa centrom inverzije u koordinatnom početku, što je posledica samog načina uvodjenja vektorskog prostora jer se bilo koja dva atoma mogu povezati sa dva suprotno orijentisana vektora.

Primena medjuatomske funkcije zasniva se na činjenici da različiti atomi imaju različitu sposobnost rasejanja.

2.1.5. Furijeova sinteza

Pattersonovom metodom se mogu obično odrediti koordinate samo najtežeg atoma. Položaj ostalih atoma se može odrediti sledećom fazom istraživanja koja se zasniva na analizi raspodele elektronske gustine.

Na osnovu položaja "teškog" atoma pravi se prvi proračun početnih faza i sa tako odredjenim početnim fazama izračunava se aproksimativna raspodela elektronske gustine prema izrazu [8]:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha(hkl)] \quad 2.10.$$

Ovako izračunata elektronska gustina nosi sa sobom aproksimaciju iz izračunavanja početne faze. Što je relativna dominacija teškog atoma izrazitija, to je izračunata vrednost elektronske gustine tačnija. Iz ovakve raspodele se mogu odrediti položaji sledećih atoma po elektronskoj gustini. To omogućuje tačnije određivanje početne faze u sledećem koraku i tačniju raspodelu elektronske gustine sledeće Furijeove sin-

teze. Tako se mogu naći i položaji lakših atoma, a i preciznije odrediti već locirani. Sukcesivnim Furijeovim sintezama elektronske gustine dolazi do utvrdjivanja položaja svih atoma u elementarnoj celiji.

2.2. OPTIČKE METODE ISPITIVANJA ELEKTRONSKIH PRELAZA

2.2.1. Transparencija i refleksija

Kada snop monohromatskog zračenja intenziteta I_0 pada na supstancu debljine d , on se deli na tri dela:

- reflektovano zračenje intenziteta I_R
- apsorbovano zračenje intenziteta I_A
- propušteno zračenje intenziteta I_T

i pri tome važi Draperov zakon:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad 2.11.$$

Odnosi ova tri intenziteta sa upadnim intenzitetom I_0 definisu veličine:

$$I_R/I_0 = R$$

- refleksiona moć,

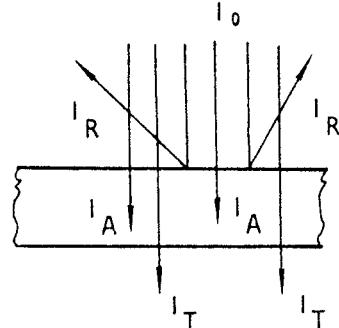
$$I_A/I_0 = A$$

- apsorpciona moć, i

$$I_T/I_0 = T$$

- transparencija.

Za datu supstancu ove tri veličine zavise od talasne dužine upadnog zračenja, temperature i stanja u kome se supstanca nalazi.



Slika 2.1..

Ako se pretpostavi da intenzitet transparentnog zračenja $I_T \rightarrow 0$, odnosno $T \rightarrow 0$, onda je jedino merljiva veličina I_R pa se može vršiti merenje refleksionih spektara uzorka.

Realna refleksija je kombinacija dva ekstremna slučaja:

1. ogledalske - regularne refleksije, i
2. difuzne refleksije.

Ogledalska refleksija, koja je rezultat odbijanja od površine bez prolaska kroz kristal opisuje se Frenelovom formulom [8]:

$$R_{\text{ogl}} = \frac{(n-1)^2 + n^2 |K|^2}{(n+1)^2 + n^2 |K|^2} \quad 2.12.$$

gde je $K = k\lambda/4\pi n$ - koeficijent apsorpcije, k - linijski koeficijent ekstinkcije, n - indeks prelamanja i λ - talasna dužina zračenja.

Difuzna refleksija je rezultata apsorpcije svetlosti od strane supstance i višestrukog rasejanja unutar nje. Difuzno reflektovana svetlost ima izotropnu raspodelu pod uslovom da je veličina čestica sredine reda veličine upadnog zračenja.

2.2.2. Korespondencija izmedju reflektance i apsorbance

Još 1931. godine Kubelka i Munk su dali teoriju difuzne refleksije i transparencija koja i danas ima najveću primenu u praksi. Osnovu teorije Kubelka-Munka čine tri bitne pretpostavke [13]:

1. Lambertov zakon kosinusa se smatra važećim, što znači da se ogledalski rasejano zračenje zanemaruje,
2. Delići ozračenog sloja su statistički ravnomerno rasporedjeni i mnogo su manjih dimenzija od ukupne debljine ispitivanog uzorka,

3. Sloj se difuzno ozračuje.

Imajući u vidu ove prepostavke i posmatrajući difuznu refleksiju kao višestruko rasejanje i apsorpciju, dobija se kao rezultat relacija [13]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv R(R_{\infty}) \quad 2.13.$$

gde je R_{∞} - reflektanca netransparentnog (dovoljno debelog) uzorka, K - koeficijent apsorpcije, S - koeficijent rasejanja. Veličina $F(R_{\infty})$ naziva se Kubelka-Munkova funkcija i ona predstavlja remisionu funkciju za difuznu refleksiju. Ona važi samo uz uslov da je koeficijent rasejanja S blago monotona funkcija od talasnog broja. U tom slučaju $F(R_{\infty})$ predstavlja apsorbancu uzorka jer je ona tada linearna funkcija samo koeficijenta apsorpcije. Reflektanca uzorka R_{∞} se može eksperimentalno odrediti merenjem u odnosu na beli standard čija je reflektanca $R = 1$.

2.3. KOORDINACIONI POLIEDRI Cu(II)

Kompleksna jedinjenja su gradjena od složenih jona ili molekula. Ona nastaju usled sposobnosti nekih atoma da pored toga što su već stupili u hemijsku vezu, mogu da vežu, odnosno koordiniraju nove atome, jone ili molekule u odredjenom broju i prostornom razmeštaju [11]. Sposobnost atoma da ostvare dodatne veze naziva se sporedna valenca. Kompleksna jedinjenja nastaju kao rezultat težnje atoma da zasiti glavnu i sporednu valencu [11].

Atom koji gradi kompleks naziva se centralni atom (jon), a atomi koji su za njega vezani sporednom valencom nazivaju se ligandi. Ligandi su najčešće anjoni i to halogenid-joni (F^- , Cl^- , Br^- , J^-), hidroksid jon (OH^-), anijoni oksokiselina (nitrat, nitrit, sulfat, tiosulfat,...). Kao ligandi

mogu se javiti i katjoni kao što je nitroil (NO^+). Od neutralnih, najčešće su voda, amonijak, igljenmonoksid i dr. [11].

Broj atoma koji su neposredno vezani za centralni atom naziva se koordinacioni broj - KB. On zavisi od elektronske konfiguracije i veličine centralnog atoma i može imati vrednosti 2,3,4,5, i 6, a najčešći su koordinacioni brojevi 4 i 6.

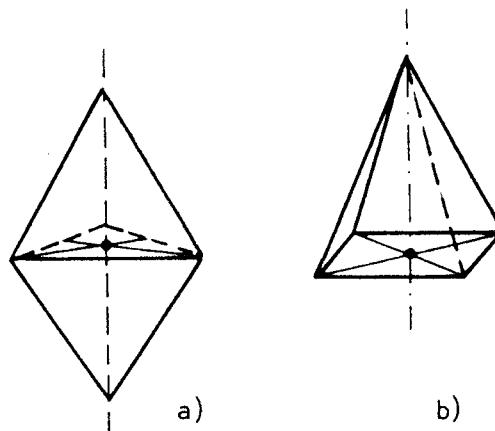
Koordinacija se u prostoru može prikazati tako da se centralni atom (jon) postavi u centar lika ili tela u čijim se temenima ili rogljevima nalaze razmešteni ligandi. Broj temena ili uglova tog geometrijskog lika ili tela (koordinacionog poliedra) odgovara koordinacionom broju.

Cu(II) , čije je kompleksno jedinjenje ispitivano u okviru ovog rada, gradi komplekse sa koordinacionim brojem $\text{KB} = 4, 5$ i 6 .

Sa koordinacionim brojem 4 Cu(II) ostvaruje kvadratno-planarnu koordinaciju. Kompleksi sa ovom koordinacijom su tako gradjeni da atomi liganda čine kvadrat u čijem se središtu nalazi jon Cu(II) . Svih pet atoma je komplanarno - nalazi se u istoj ravni. Ako su atomi liganda različiti, razlikuju se i rastojanja izmedju njih i jona Cu(II) , pa razmeštaj nije u kvadratu već u nekom drugom četvorougлу, ali i dalje ostaje planaran. Može se smatrati da je kvadratno-planarna koordinacija specijalan slučaj oktaedarske koordinacije gde su ligandi duž z-ose potpuno otklonjeni.

Koordinacioni broj 5 karakterišu dve osnovne koordinacije: trigonska bipiramida i četvorostранa piramida. Kod trigonske bipiramide jon Cu(II) je smešten u centar tela, dok je kod četvorostrane piramide smešten u centar osnove (slika 2.2.).

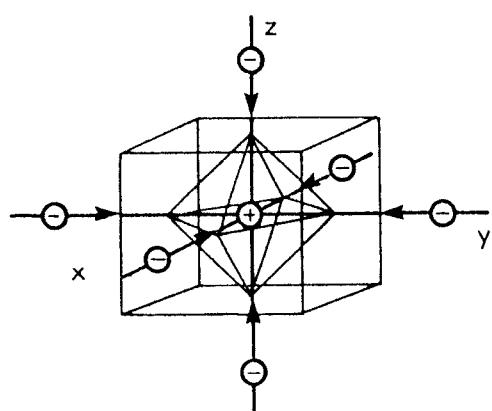
Sa koordinacionim brojem 6, Cu(II) ostvaruje oktaedarsku koordinaciju. To je takva koordinacija gde je centralni jon postavljen u centar pravilnog oktaedra, u čijim su rogljevima smešteni ligandi. Naelektrisanja ovako smeštenih liganda čine elektrostatičko polje oktaedarske simetrije.



Sl. 2.2.: Okruženje sa koordinacionim brojem pet:

- a) trostrana bipiramida
- b) četvorostrana piramida

Centralni jon se tako nalazi u oktaedarskom kristalnom polju (slika 2.3.).



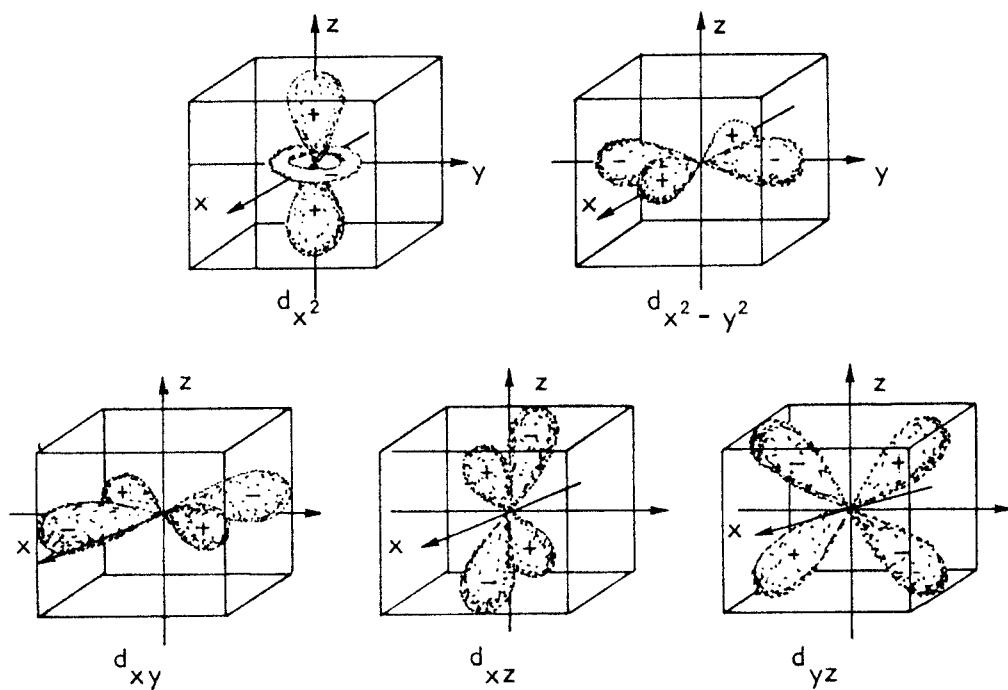
Sl. 2.3.: Oktaedarsko kristalno polje aniona kao tačkastih nelinektrisanja oko centralnog katjona metala

Medjutim, pravilna oktaedarska koordinacija se teško ostvaruje što posebno važi za jon Cu(II). Promenom položaja liganda, najčešće onih duž z-ose, dolazi do deformacije oktaedra. Ako su ova dva liganda dalje od jona Cu(II) nego ostala četiri (što je češći slučaj), onda imamo izduženi oktaedar, a ako su bliže imamo spljošteni oktaedar.

Tako se može reći da Cu(II) umesto KB = 6 ima KB = 4+2 ili KB = 2+4.

2.4. ENERGETSKI SPEKTAR SPOLJAŠNJE ORBITALE Cu(II)

Osnova savremene teorije koordinacije je teorija kristalnog polja ili tačnije teorija ligandnog polja. Ova teorija uzima u obzir promene u naelektrisanju centralnog jona izazvane blizinom liganda. U slobodnom jonu d-orbitale imaju jednaku energiju što znači da je d-nivo petostruko degenerisan. Naelektrisanja liganda utiču na raspodelu elektrona u d-orbitalama centralnog jona. Pod njihovim uticajem ukida se degeneracija d-nivoa - on se cepa na dva ili više nivoa u zavisnosti od razmeštaja liganda.



Sl. 4.: d-orbitale centralnog jona

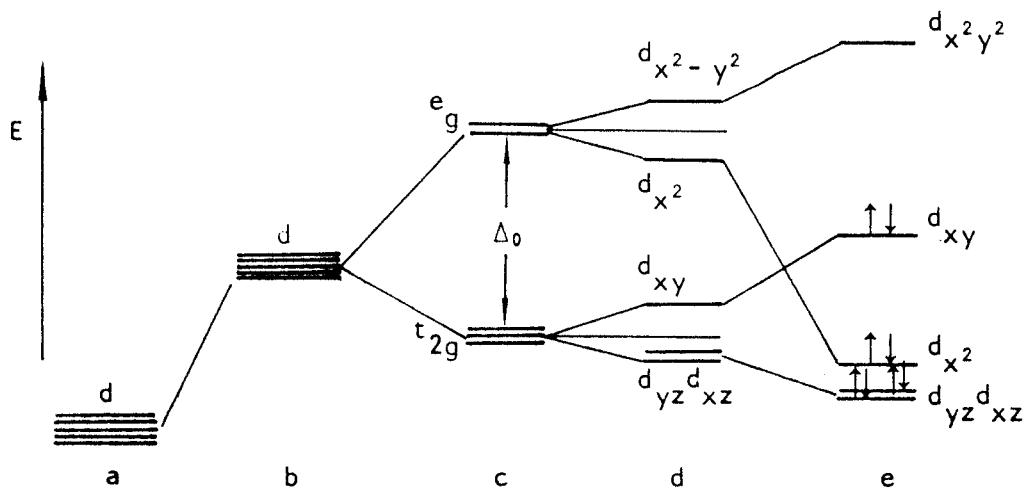
2.4.1. Oktaedarska koordinacija

Za komplekse metala jedna od najčešćih je oktaedarska koordinacija. Kod ove koordinacije centralni jon je okružen sa šest liganda koji su radi jednostavnosti pretstavljeni kao tačkasta nanelektrisanja (sl. 2.3.). Interakcija ligandnog polja i centralnog jona je najjača duž koordinatnih osa. Ligandi svojim nanelektrisanjem više utiču na orbitale d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ jer su one usmerene ka temenima oktaedra, pa su i elektroni u njima najbliži ligandima. Zbog toga je energija orbitala d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ viša od energije orbitala d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} . Time se delimično ukida degeneracija d-nivoa koji se cepta na dva nivoa:

- a) niži t_{2g} nivo koji je trostruko degenerisan, i
- b) viši e_g koji je dvostruko degenerisan.

Energetska razlika izmedju nivoa e_g i t_{2g} nazvana se rascep ili cepanje d-orbitala u oktaedarskom polju, a označava se sa Δ_0 ili $10Dq$. Kada bi polje oko centralnog jona bilo sferno simetrično, d-nivo bi ostao degenerisan ali bi mu energija bila povišena. Relativna visina nivoa u oktaedarskom polju je odredjena prema zamišljenom nivou u sfernosimetričnom polju. Cepanje Δ_0 nije simetrično u odnosu na nivo u sfernem polju već je takvo da je ukupna energija svih elektrona nivoa e_g jednak ukupnoj energiji svih elektrona nivoa t_{2g} (slika 2.5.c.).

U slučaju deformacije pravilnog oktaedarskog okruženja, što je slučaj kod većine kompleksa sa ovakvom koordinacijom, dolazi do daljeg cepanja energetskih nivoa d-orbitala. Ako je oktaedar izdužen duž z-ose orbitala $d_{x^2-y^2}$ prima veću energiju od d_{z^2} , a takođe i d_{xy} od d_{yz} i d_{xz} orbitala. Ako je pak oktaedar sabijen duž z-ose takođe dolazi do cepanja nivoa, ali je njihov raspored suprotan u odnosu na prethodni slučaj (slika 2.5.d.).



Sl. 2.5.: Cepanje nivoa d-orbitala

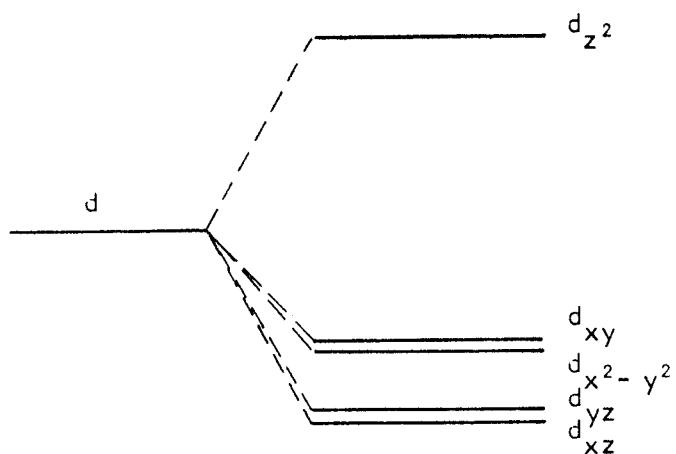
- a) slobodan ion
- b) ion u sfernom polju
- c) cepanje u oktaedarskom polju
- d) cepanje u izduženom oktaedru
- e) cepanje u kvadratno-planarnoj koordinaciji

2.4.2. Kvadratno-planarna koordinacija

Kod kvadratno-planarne koordinacije centralni ion je okružen sa četiri liganda koji su rasporedjeni duž x i y ose. Zbog takvog rasporeda liganda interakcija orbitale duž $d_{x^2-y^2}$ sa ligandnim poljem je maksimalna, pa ona ima najvišu energiju. Uticaj liganda je takođe velik na orbitalu d_{xy} , pa je njena energija mnogo veća od energije drugih dveju t_{2g} orbitala. Pošto duž z-ose nema liganda, d_z^2 orbitala ima najnižu energiju. Tako je uklonjena degeneracija nivoa e_g , a nivo t_{2g} se rasejao na dva nivoa (sl. 2.5.e.).

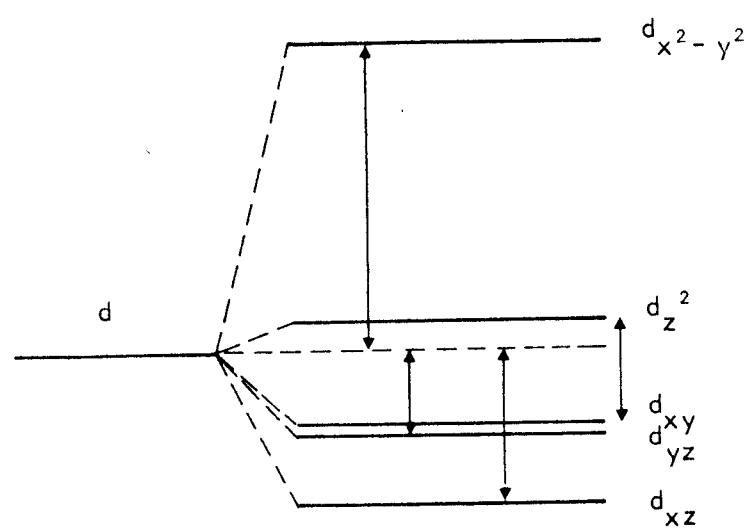
2.4.3. Penta koordinacija

U okruženju trigonalne bipiramide najintenzivnija je interakcija sa d_{z^2} orbitalom, pa ona ima najvišu energiju. Uticaj na orbitale $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} je izraženije nego na orbitale d_{xz} i d_{yz} jer se tri liganda nalaze u horizontalnoj ravni (slika 2.6.)



Sl. 2.6.: Cepanje d-orbitale u okruženju trostrane bipiramide

U okruženju kvadratne piramide najjača je interakcija sa $d_{x^2-y^2}$ orbitalom, tako da ona ima maksimalnu energiju. Nivo d_{z^2} orbitale opada jer se ovde interakcija vrši samo s jedne strane po z-osi, dok orbitale d_{xz} i d_{yz} imaju najnižu energiju (slika 2.7.).



Sl. 2.7.: Tipično cevanje d-orbitale u okruženju kvadratne piramide

III EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. REZULTATI ISPITIVANJA NA OSNOVU DIFRAKCIIONIH METODA

3.1.1. Osnovne osobine ispitivanog jedinjenja

Kompleks $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}] \cdot \text{NO}_3$, dobija se iz metanolnog rastvora kompleksa $[\text{Cu}(\text{HL})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{NO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ i rastvora piridina. Polazni kompleks nastaje mešanjem toplog rastvora $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u metanolu i S-metiltiosemikarbazona salicilaldehida u metanolu [8].

Sintetizovani kompleks je stabilan na vazduhu ali je zapaženo da vremenom gubi monokristalni karakter, pa je za duža ispitivanja zatapan u Lindemanove kapilare.

U sprašenom stanju kompleks ima karekterističnu tamno-zelenu boju.

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

Kompleks pokazuje paramagnetična svojstva sa efektivnim magnetnim momentom $1.84 \mu_B$.

Hemijска formula kompleksа је $\text{CuC}_{14}\text{H}_{15}\text{SN}_4\text{O}_4$, molekulска тежина му је $M = 398.9$, а експериментално одредјена густина $\rho = 1.63 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

3.1.2. Parametri elementarne čelije i broj stehiometrijskih jedinica

Za određivanje osnovnih kristalografskih podataka kompleksa korišćena je difrakcija na monokristalu. Problem je bio u odabiranju pogodnih monokristala jer im je većina uglavnom ispod 0.1 mm.

Pri rentgenskim snimanjima korišćen je generator PW 1120/00 (PHILIPS) sa bakarnom antikatodom i režimom rada 35 kV i 25 mA. Za monohromatizaciju k_{α} linije talasne dužine $\lambda = 0.154$ nm korišćen je nikleni filter debljine 0.012 mm.

Orijentacija kristala je vršena na osnovu probnih oscilatornih snimaka.

Periode a i b elementarne čelije su određene na osnovu oscilatornih snimaka, a perioda c i monoklinski ugao β u kombinaciji sa snimcima nulte slojne linije po metodi Weissenberga.

Za određivanje perioda a i b korišćena je formula koja izražava periodu preko eksperimentalno dostupnih veličina i koja glasi [12]:

$$a = \frac{n\lambda}{2\ell_n} \left((2\ell_n)^2 + R^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.1.$$

gde je R prečnik kamere sa kojom je vršeno snimanje ($R = 57.3$ mm), λ je talasna dužina zračenja sa kojim je vršeno snimanje ($\lambda = 0.154$ nm), n je red slojne linije, a ℓ_n je rastojanje nulte i n-te slojne linije koje je izmereno na oscilatornom snimku.

Tako su dobijene sledeće vrednosti:

$$a = 1.359 \pm 0.004 \text{ nm}$$

$$b = 1.408 \pm 0.006 \text{ nm}$$

Perioda c je određena uporedjivanjem Weissenberg-

ovog snimka nulte slojne linije oko a-ose sa standardnom Weissenbergovom mrežom. Tako su dobijene vrednosti za recipročnu periodu c^* , a pomoću veze $c^* = n\lambda/c \sin\beta$ je izračunata perioda c i dobijena je vrednost:

$$c = 1.726 \pm 0.05 \text{ nm}$$

Pomoću Weissenbergovog snimka određen je takođe i ugao izmedju perioda a i c i on iznosi

$$\beta = 103^\circ \pm 0.5^\circ$$

Broj stehiometrijskih jedinica se može izračunati pomoću izraza:

$$z = \frac{\rho V}{M} N_A \quad 3.2.$$

gde je V zapremina elementarne čelije, ρ eksperimentalna vrednost gustine, M molekulska masa jedinjenja, a N_A Avogadrov broj.

Zapremina elementarne čelije za monoklinski sistem se može izračunati na osnovu perioda elementarne čelije i monoklinskog ugla

$$V = a b c \sin\beta \quad 3.3.$$

Kada se u ovu formulu uvrste vrednosti za periode i ugao dobija se da je zapremina:

$$V = 3.368 \text{ nm}^3$$

Kako je hemijskom analizom utvrđeno da kompleks ima bruto formulu $CuC_{14}H_{15}SN_4O_4$ na osnovu toga izračunata je njegova molekulska težina:

$$M = 398.9$$

Kada su vrednosti za V, ρ , M i N_A uvrštene u izraz (3.2.)

je dobijena vrednost

$$z = 8.29$$

Zaokruživanjem ovog broja na celobrojnu vrednost dobija se da je broj stehiometrijskih jedinica po elementarnoj čeliji

$$z = 8$$

3.1.3. Zakoni gašenja i prostorna grupa

Odredjivanje parametara elementarne čelije je pokazalo da su sva tri parametra različita $a \neq b \neq c$. Takođe je utvrđeno da su uglovi $\alpha = \gamma = 90^\circ$, dok je ugao $\beta = 103^\circ$. Ovako određeni parametri elementarne čelije i karakteristični uglovi pokazuju da ispitivani kompleks pripada monoklinskom sistemu.

Zakoni gašenja su određeni sa Weissenbergovih snimaka nultih i prvih slojnih linija.

indeksi	mogući refleksi
---------	-----------------

$$hkl \quad h+k = 2n$$

$$h0l \quad l = 2n$$

$$0k0 \quad k = 2n$$

Na osnovu zakona gašenja i broja stehiometrijskih jedinica, pomoću internacionalnih tablica [15] utvrđeno je da kristalni kompleks $[Cu(HL)Py]NO_3$ pripada prostornoj grupi C_2/c , a simetrijski položaji su:

x	y	z
$-x$	$-y$	$-z$

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

3.1.4. Merenje intenziteta difrakcije X-zraka

Automatskim četvorokružnim difraktometrom (SIEMENS) izmereni su intenziteti za 2455 refleksija od kojih 2021 sa $I \geq \sigma(I)$. Korišćeno je monohromatsko Mokα zračenje talasne dužine $\lambda = 0.071$ nm.

3.1.5. Utvrđivanje položaja Cu(II) na osnovu Pattersonove metode

Položaj bakra u elementarnoj ćeliji utvrđen je Pattersonovom metodom. Hemijskom analizom je utvrđeno da je bruto formula kompleksa $CuC_{14}H_{15}SN_4O_4$. Takođe je utvrđeno da kompleks pripada prostornoj grupi C_2/c . Kako se položaj atoma može odrediti kao razlika dva medjuatomska vektora u prostoru medjuatomskih funkcija, za datu prostornu grupu su odredjene komponente medjuatomskih vektora, date u tabeli I.

Apsolutni maksimum u koordinatnom početku normiran je na 300. Maksimum intenziteta 75 u prostoru medjuatomskih

TABELA 1.

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

funkcija javio se sa koordinatama:

$$u = 0.5 \quad v = 0 \quad w = 0.93$$

što odgovara medjuatomskom vektoru sa koordinatama:

$$2x \quad 0 \quad \frac{1}{2} + 2z$$

odakle su odredjene x i z koordinate atoma bakra.

Maksimum intenziteta 78 javio se sa koordinatama:

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

što odgovara medjuatomskom vektoru sa koordinatama:

$$u = 0.5 \quad v = \frac{1}{2} - 2y \quad w = 0.5$$

odakle je odredjena y koordinata atoma bakra.

Na taj način je odredjen položaj atoma bakra u elementarnoj ćeliji sa koordinatama:

$$x = 0.075$$

$$y = 0.105$$

$$z = 0.213$$

3.1.6. Utvrđivanje okruženja Cu(II) na osnovu Fourierove sinteze

Sa zadatim položajem atoma bakra računati su strukturni faktori koji su doveli do sledećih vrednosti faktora tačnosti:

za 2021 refleks - 0.607

za 1113 refleksa - 0.442

Na osnovu trodimenzionalne Fourierove sinteze, od-

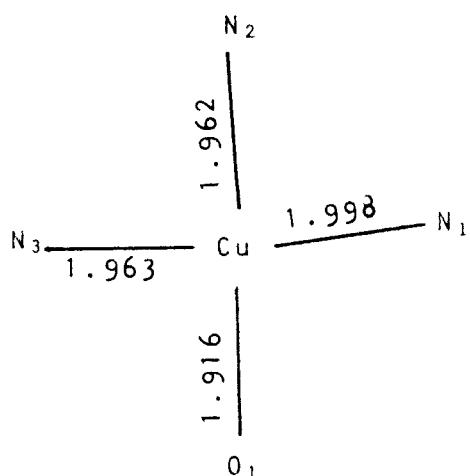
redjeni su položaji atoma iz koordinacionog poliedra:

Atom	x	y	z
N ₁	766(4)	2355(6)	2189(6)
N ₂	1932(4)	897(6)	3244(6)
N ₃	871(4)	-267(5)	2204(6)
O ₁	-326(4)	944(5)	1155(6)

Rentgenostruktturnom analizom odredjeni su i odgovarajući uglovi:

∠ N ₁ - Cu - N ₂	97.0°
∠ N ₁ - Cu - O ₁	90.4°
∠ N ₂ - Cu - N ₃	80.6°
∠ N ₃ - Cu - O ₁	91.9°

Na osnovu ovih položaja atoma i uglova je određeno da kompleksu [Cu(HL)Py]NO₃ odgovara deformisano kvadratno planarno okruženje. Koordinacioni poliedar je prikazan na slici 3.1.



Sl. 3.1.: Kvadratno planarna koordinacija kompleksa [Cu(HL)Py]NO₃

Osnovna ravan koordinacionog poliedra je:

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

Odstupanje atoma od ravni:

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

gde su sa * označeni atomi koji ne pripadaju ravni.

3.2. REZULTATI ISPITIVANJA NA OSNOVU OPTIČKIH METODA

3.2.1. Snimanje refleksionog spektra

Za snimanje difuznog refleksionog spektra u okviru eksperimentalnog rada korišćena je aparatura sastavljena od:

1. svetlosnog izvora
2. filtera
3. monohromatora
4. čelije za difuznu refleksiju
5. fotomultiplikatora
6. jednosmernog ispravljača visokog napona
7. mernog instrumenta

Kao svetlosni izvor za ultraljubičasto područje (do 380 nm) korišćena je vodonična lampa, a u oblasti talasnih dužina od 380 - 1000 nm sijalica sa volframovim vlaknom.

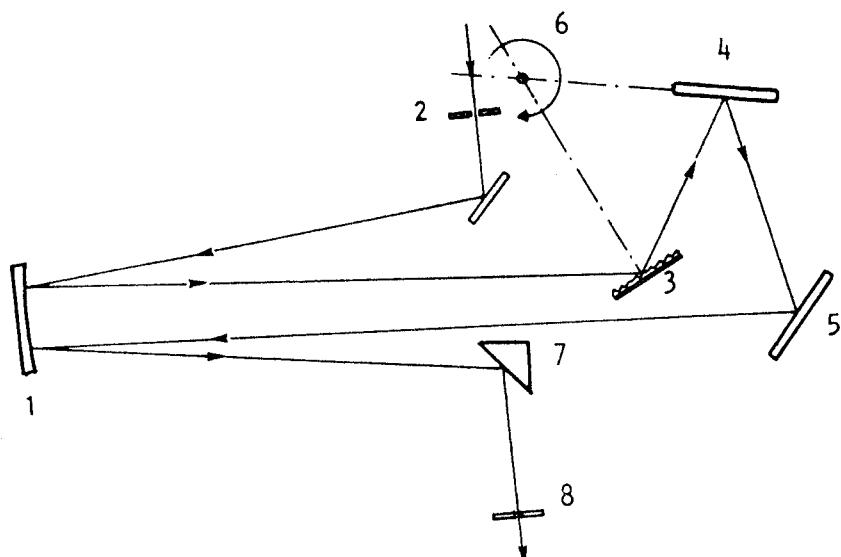
Prilikom merenja korišćeni su sledeći filtri:

UG-1 za interval od 200 - 380 nm

WG-1 za interval od 380 - 680 nm

OG-5 za interval od 680 - 1000 nm.

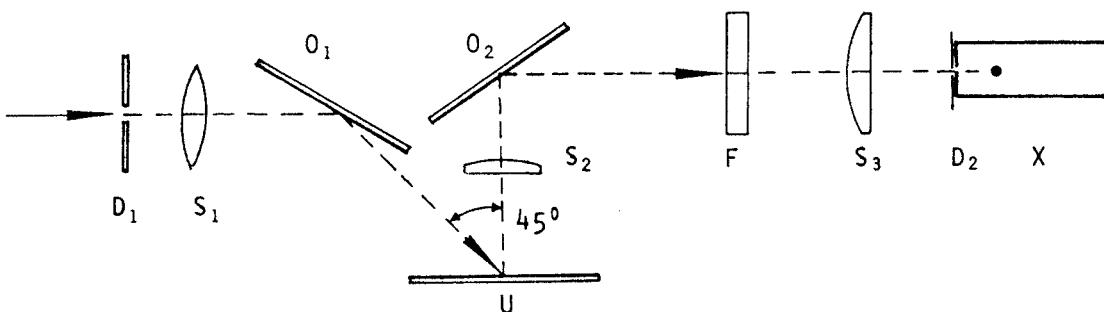
Monohromator SPM-2 je korišćen za monohromatizaciju svetlosti u celom intervalu snimanja od 200 - 1000 nm. To je monohromator sa optičkom rešetkom od 650 zareza po milimetru. Prilikom snimanja otvor izlazne pukotine je iznosio 0.30 mm, što odgovara rezoluciji od $\Delta\lambda = 1.2$ nm. Optička šema monohromatora SPM-2 je data na slici 3.2.



Sl. 3.2.: Šematski prikaz monohromatora SPM-2

1. parabolično ogledalo,
2. ulazna pukotina,
3. disperziona rešetka,
4. Vadsvortovo ogledalo,
5. autokolimatorsko ogledalo,
6. zajednička obrtuća osa za rešetku i Vadsvortovo ogledalo,
7. refleksiona prizma i
8. izlazna pukotina

Refleksiona čelija korišćena kao adapter za merenje difuznog refleksionog spektra bila je geometrijskog tipa $45 R_0$. Kod refleksione čelije ovog tipa uzorak se osvetljava pod uglom od 45° prema normali na njegovu površinu, a reflektovana svetlost se detektuje u pravcu normale. Optička šema refleksione čelije je data na slici 3.3.



Sl. 3.3.: Optička šema refleksione čelije 45 R0

1. Ulazna dijafragma D_1 ,
2. izlazna dijafragma D_2 ,
3. uzorak U ,
4. ogledale O_1 i O_2 ,
5. sociva S_1 , S_2 , S_3 ,
6. filteri boja F i
7. detektora – fotomultiplikatora X

Optički delovi su smešteni u metalno kućište čiji su unutrašnji zidovi zatamnjeni. Sa donje strane kućišta se nalazi otvor prečnika 15 mm na koji se pomoću opruge prislanja uzorak. Tako uzorak naleže na otvor čime se onemogućava prodor spoljašnjeg svetla u kućište.

Kao detektori korišćeni su fotomultiplikatori: EMI 9529B za ultraljubičasto i vidljivo područje i PHILIPS 150 CVP za kraj vidljivog i blisko infracrveno područje (preko 600 nm).

Kao izvor visokog napona za fotomultiplikatorske cevi korišćen je jednosmerni ispravljač BERTRAN ASSOCIATES, model 205-03. Ulazne karakteristike ispravljača su: napon $220 \pm 10\%$ i frekvencija naizmenične struje 50 Hz. Izlazni napon mu je u intervalu od 0 do 3 kV, a jačina struje od 0 do 10 mA. Pri našim merenjima radni napon je iznosio 1 kV.

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

Pripremanje uzorka za snimanje refleksionog spektra

Da bi se prilikom snimanja dobio kvalitetan refleksioni spektar potrebno je brižljivo pripremiti uzorak. To se čini tako što se uzorak u obliku praha utapkava sloj po sloj u plastičnu posudicu sa ciljem da se dobije što homogenija struktura. Gornja površina uzorka se poravnava staklenom pločicom. Treba paziti da se na površini uzorka ne pojave pukotine ili da ne dodje do zagadjenja površine.

Rezultat merenja

Snimanje refleksionog spektra izvršeno je uz pomoć gore opisane aparature. Interval snimanja je bio od 200 do 1020 nm, a korak pri merenju je iznosio 5 nm. Kao beli standard korišćen je MgO. Pomoću relacije 2. odredjena je reflektanca R_∞ uzorka kao funkcija talasne dužine λ , odnosno talasnog broja $\tilde{\nu}$, što je prikazano na grafiku 1.

3.2.2. Snimanje apsorpcionog spektra

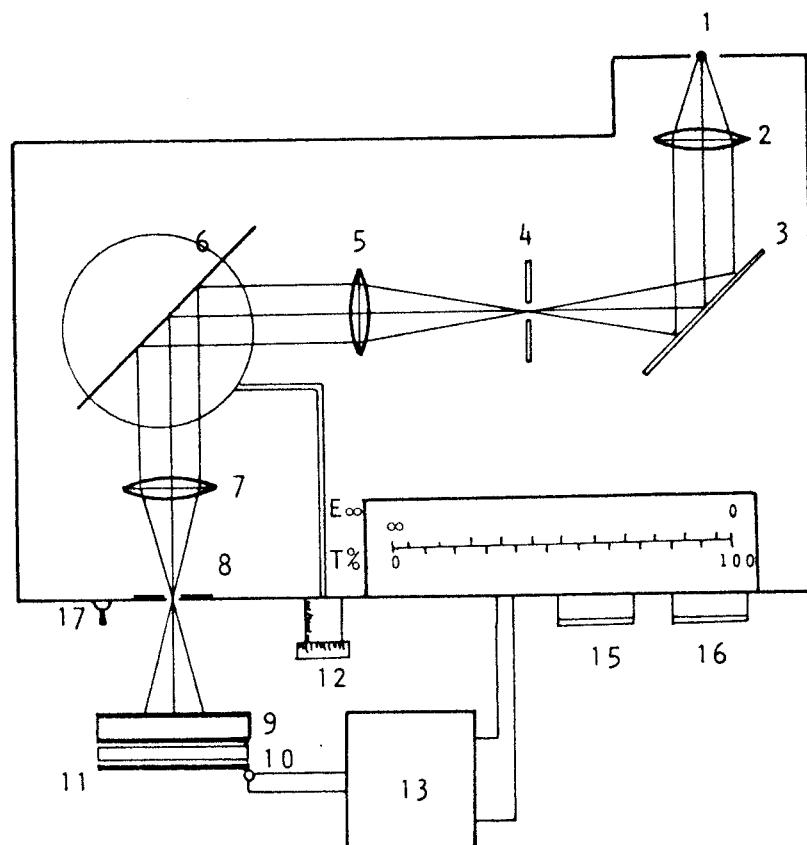
Za snimanje apsorpcionog spektra korišćena je sledeća aparatura:

1. Spekol - glavni aparat (ZEISS, Jena)
2. Stabilizator sa sijalizom spekola 6V/30W
3. magnetni stabilizator napona MK 6/6
4. dodatni deo za merenje ekstinkcije EK1
5. kivete

Spekol je radijacioni spektralni jednokanalni fotometar sa skretnom iglom. Glavni aparat zajedno sa stabilizatorom napona, predodredjen je isključivo za merenje ekstink-

kcije i fotometrijske titracije pomoću sijalice i stabilizovane živine lampe. Monohromator je sa difrakcionom rešetkom čija je preciznost 650 zareza po milimetru. Spektralna širina polovične vrednosti je 11 nm, a interval skale na bubenju dužine talasa od 1 nm. Za ovo merenje je korišćen opseg od 330 - 850 nm.

Šema spekola je data na slici 3.4.



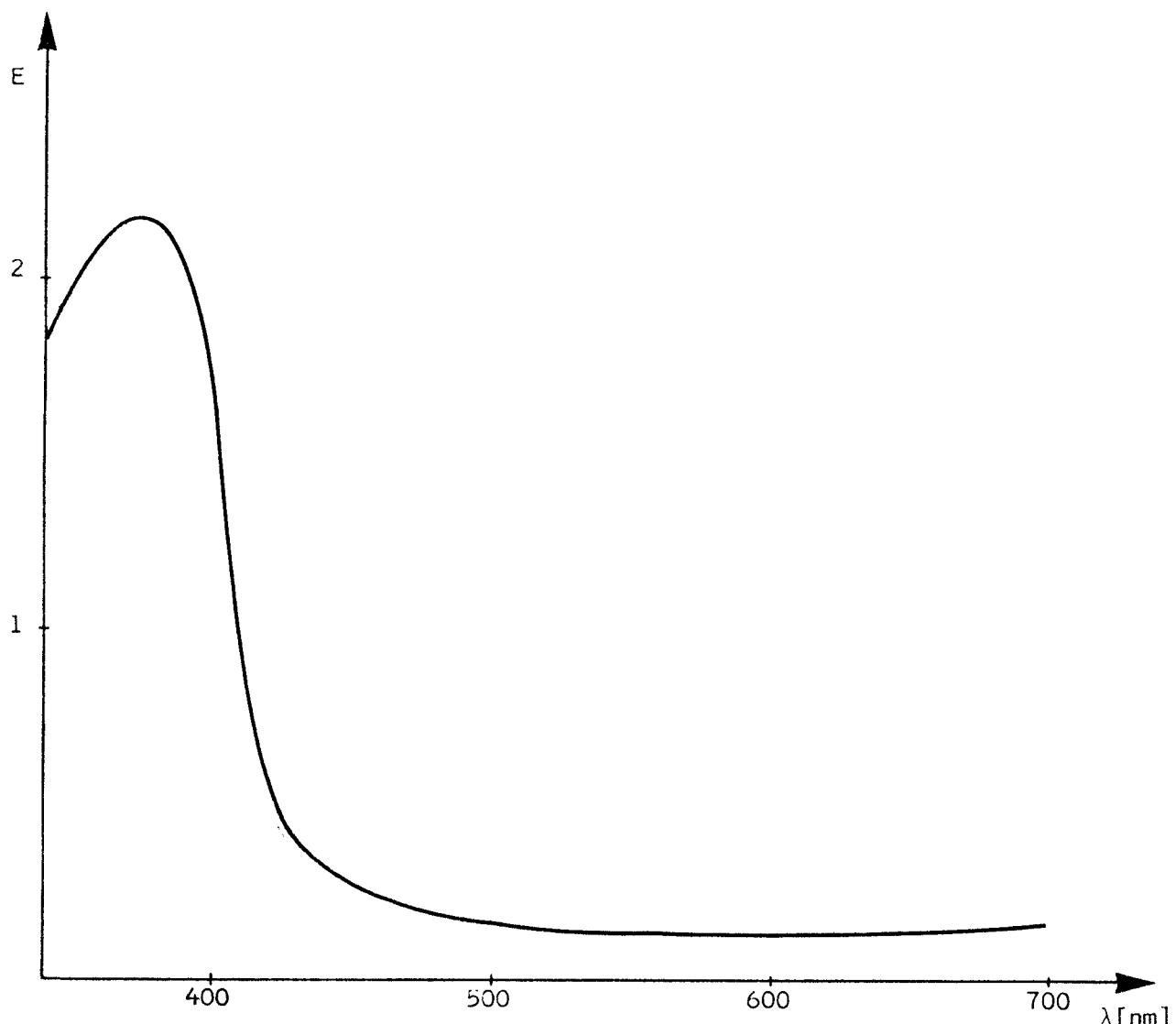
Sl. 3.4.: Šematski prikaz monohromatora SPECOL

1. Izvor svetlosti, 2. kondenzorsko sočivo, 3. ogledalo, 4. ulazni otvor, 5. kolimatoski objektiv, 6. refleksiona rešetka, 7. kolimatoski objektiv, 8. izlazni otvor, 9. uzorak, 10. filter boja, 11. fotoelement, 12. doboš, 13. tranzistorizovani pojačavač
14. skala, 15. dugme za korekciju 100%
16. dugme za korekciju 0, 17. zatvarač

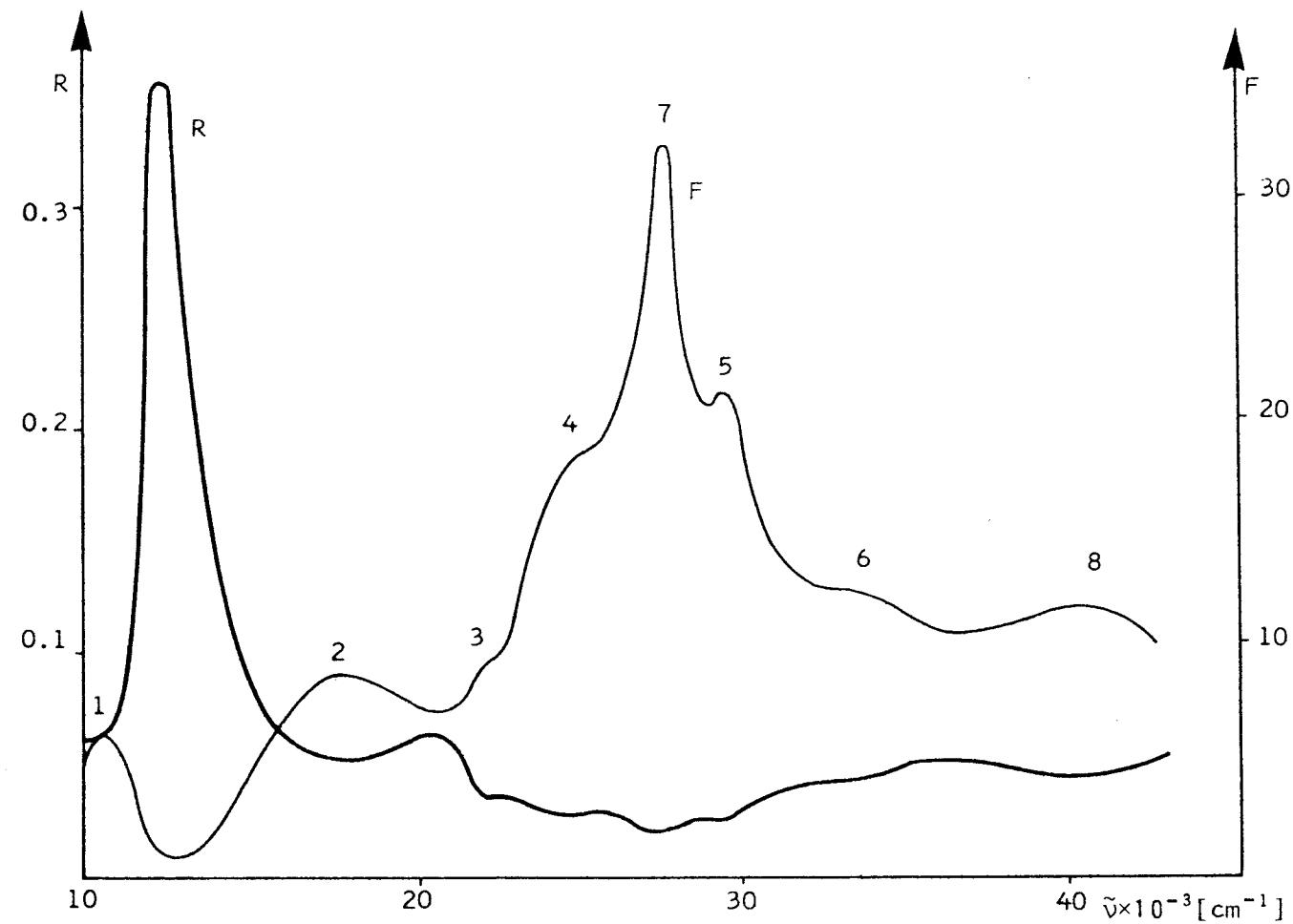
Dodatni deo za merenje ekstinkcije EK1 ima ugrađen selenski fotoelement i odredjen je za merenje ekstinkcije rastvora uzoraka smeštenih u kivete i čija je debljina sloja 1 cm.

Za snimanje ekstinkcije rastvor je pripremljen tako da je proizvoljna količina uzorka rastvorena u proizvoljnoj količini vode. Tako dobijeni rastvor je filtriran i sisan u kivete.

Merenje ekstinkcije je izvršeno na sobnoj temperaturi i normalnom pritisku. Interval snimanja je bio od 335 - 850 nm, sa korakom od 5 nm. Referentni rastvor je bila čista voda. Rezultat merenja je prikazan na grafiku 2.



Grafik 2.: Ekstinkcija uzorka $[Cu(HL)Py]NO_3$



Grafik 1.: Spektar kompleksa $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Py}]\text{NO}_3$

3.2.3. Kubelka-Munkova funkcija ispitivanog jedinjenja

Pošto su u eksperimentu ostvareni uslovi Kubelka-Munkove teorije, na osnovu relacije (2.13) izračunata je apsorbanca uzorka (K-M funkcija) kao funkcija talasne dužine (λ), odnosno talasnog broja ($\tilde{\nu}$). Ovaj rezultat je prikazan na grafiku 1.

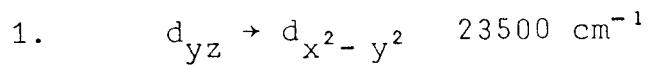
3.3. ANALIZA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

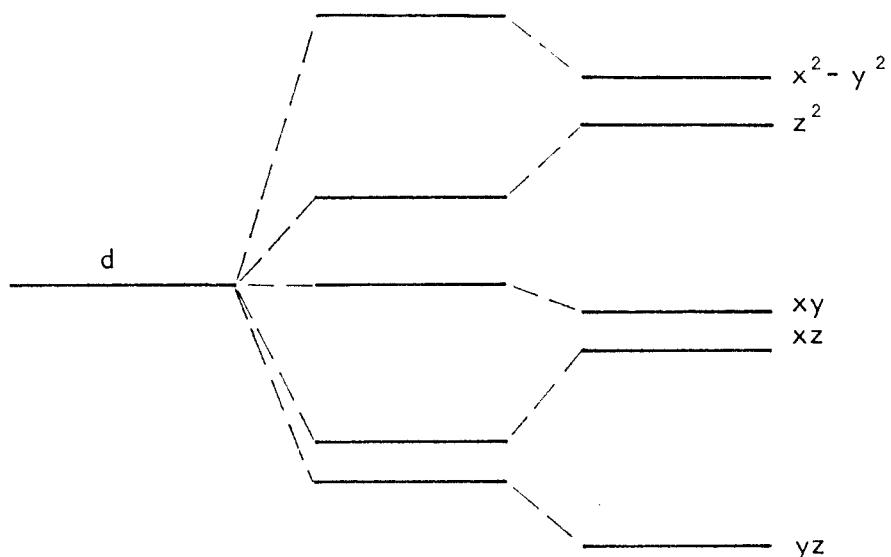
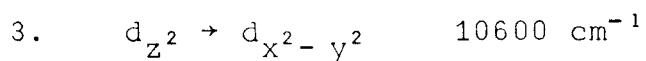
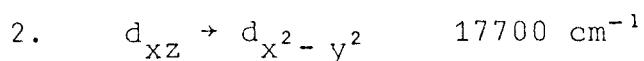
Na slici 3.5. prikazano je okruženje centralnog jona bakra (II). Dok je planarnost prikazanih atoma zadowoljavajuća, sama geometrija se tek sa značajnom aproksimacijom može smatrati da pripada tačkastoj grupi simetrije D_{4h} . Odstupanje od simetrije je uslovljeno pre svega odstupnjem odgovarajućih uglova od 90° , a tek zatim nešto različitim rastojanjima i razlici u nanelektrisanju kiseonika u odnosu na ostale koordinirane atome azota.

Zato je opravdano očekivati da se raspored nivoa posle uklanjanja degeneracije 3d-nivoa uslovljen simetrijom D_{4h} zadržava, ali da se zbog daljeg uticaja snižavanja simetrije obrazuje svih pet razdvojenih nivoa (sl. 3.5.).

Jedino nepopunjeno elektronsko stanje (Cu(II)) je sistem d^9) je u najvišoj $d_{x^2-y^2}$ orbitali, ali ipak moguća su samo tri elektronska prelaza, jer je prelaz $x^2 - y^2 \rightarrow xy$ simetrijski zabranjen [8].

Tako bi se tri trake u vidljivoj oblasti (1,2 i 3 na grafiku 1.) mogle pripisati sledećim d-d prelazima:





Slika 3.6.

Na ovo ukazuje i njihova intenzitet, kao i odsustvo u apsorpcionom spektru (grafik 2.).

Prelazi označeni sa 7 i 8 (grafik 1.) su detektovani i kod slobodnog liganda [16], te se sa sigurnošću mogu pripisati intraligandnim prelazima sa talasnim brojem od

$$27600 \text{ cm}^{-1}$$

$$40200 \text{ cm}^{-1}$$

Preostala tri prelaza (4, 5 i 6) svojim intenzitetom znatno premašuju ostale, a medjusobnim razmacima odgovaraju utvrđenim d-d prelazima. To ukazuje da su oni posledica prelaza nanelektrisanja sa metalnih na ligandne orbi-

tale i njima odgovaraju talasni brojevi od:

$$23800 \text{ cm}^{-1}$$

$$29600 \text{ cm}^{-1}$$

$$34600 \text{ cm}^{-1}$$

Na ovaj način je kompletirana slika šeme molekulskih orbitala kod ovog kompleksa, a što je bilo moguće samo zahvaljujući integralnoj primeni tri metode. Zahvaljujući rentgenostrukturnoj analizi utvrđena je tačkasta grupa simetrije, što je omogućilo utvrđivanje raspodele d-orbitala. Difuzna refleksiona spektroskopija je omogućila detekciju ovih elektronskih dipolnih prelaza, a apsorpciona spektroskopija rastvora je ukazala na karakter nekih od njih. Time je praktično pokazana optimalnost ovako izabranih metoda u cilju ispitivanja tipova jedinjenja.

IV ZAKLJUČAK

Na osnovu rentgenostrukturne analize odabranih monokristalnih formi, odredjena je puna geometrija okruženja centralnog jona Cu(II) u kompleksu $[Cu(HL)Py]NO_3$. Utvrđeno je da je tačkasta grupa simetrije koja odgovara simetriji koordinacionog poliedra, aproksimativno D_{4h} .

Na osnovu apsorpcionih spektara iz rastvora i difuznih refleksionih spektara sprašenih uzoraka, utvrđen je način uklanjanja degeneracije 3d nivoa, kao i elementi vezani za intraligandne prelaze i spektre prelaza nanelektrisanja. Na taj način je ukazano na najverovatniju šemu molekulskih orbitala u reprezentaciji teorije ligandnog polja.

Uspešna realizacija ciljeva ovih ispitivanja je ukažala na optimalnost odabranih metoda u ispitivanju ovakvih kristalnih sistema. Analogna ispitivanja na niskim temperaturama omogućila bi i utvrđivanje efekata fine strukture koji se mogu očekivati kao posledica spin-orbitalnih interakcija i Jan-Telerovog efekta.

V. LITERATURA

1. В.М. Леовац, Н.В. Гербэлэу, М.Д. Ревенко,
Ж.Н.Х., 5 (1978).
2. Leovac, V.M.:
Doktorska teza, PMF u Beogradu (1978)
3. Domagk, G., Behnisch, R., Mietzsch, F. and Schmidt, H.
J. Chem Soc.
4. D. Petrović, S. Carić, V. Leovac and V. Canić,
Cryst. Struc. Comm., 8 (1977).
5. D. Petrović, D. Lazar and V. Leovac,
Z. für Kristall., 148 (1980)
6. Divjaković, V.,
Cryst. Struct. Comm., 7 (1978).
7. В.М. Леовац, Н.В. Гербэлэу, Д. Петрович, В. Дивјако-
вич, Физ. методе в координационой химии, 46 (1980)
8. D. Petrović,
Doktorska teza, PMF u Beogradu (1980)
9. D. Obadović, V. Leovac, D. Petrović and S. Carić,
Zbornik radova PMF u Novom Sadu, 10 (1981)
10. D. Petrović, V. Leovac and M. Avramov,
Zbornik radova PMF u Novom Sadu, 9 (1980)
11. D. Grdenić
Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb (1973)
12. S. Carić
Uvod u fiziku čvrstog stanja (skripta) (1973)
13. J. Prodanov,
Diplomski rad, PMF u Novom Sadu (1979)

14. D. Petrović,
Magistarski rad, PMF u Beogradu, (1976).
15. ***
International Tables of X-Ray Crystallography, Vol. I, The Kynoch Press Birmingham, (1952).
16. S. Carić, D. Petrović and V. Leovac,
Zbornik radova PMF u Novom Sadu, 9 (1978)