

D-348

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET  
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет  
Радна заједница за одничких послова'

Примљено: 1. јула 1996			
Орг. јед.	Број	Датум	Бележак
0603	9/196		

Garić Maja

UTICAJ KRISTALNOG POLJA  
NA ELEKTRONSKE NIVOJE NEKIH  
OKTAEDARSKIH Fe (III) KOMPLEKSA

Diplomski rad

Novi Sad  
1996.

*Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost:*

*Dr Svetlani Lukić, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada na detaljnem pregledu rukopisa i korisnim sugestijama što je doprinelo poboljšanju kvalitata konačne verzije ovog rada.*

*Dr Ani Kozmić Petrović, vanrednom profesoru fizike na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu komentoru, na svesrdnoj pomoći u svim fazama ovog diplomskog rada.*

*Dr Dragoslavu Petroviću, radovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, šefu Laboratorije za eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja na pomoći oko izrade ovog rada.*

*Branislavu Šešumu, tehničkom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći oko izrade grafikona i slika.*

## Sadržaj:

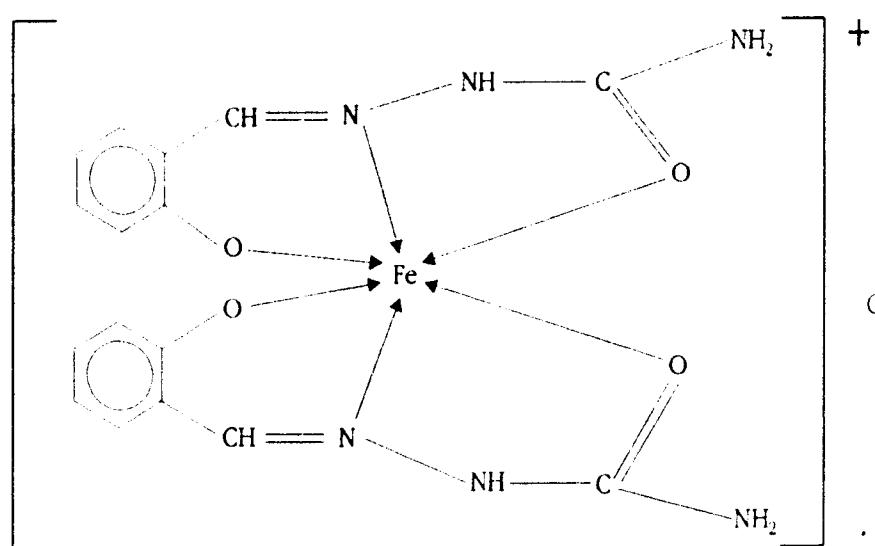
1. Uvod .....	1
2. Uticaj kristalnog polja na 3d nivoe jona prelaznih metala .....	3
2.1. Oktaedarsko okruženje centralnog jona .....	3
2.2. Uticaj kristalnog polja na 3d nivoe sa više elektrona .....	5
2.2.1. Slabo kristalno polje .....	5
2.2.2. Jako kristalno polje .....	6
3. Elementi teorije molekulskih orbitala .....	11
4. Elektronski spektri .....	13
4.1. Spektri kristalnog polja .....	13
4.2. Spektri prenosa naelektrisanja .....	14
5. Difuzioni refleksioni spektri .....	16
5.1. Metode snimanja i obrade podataka .....	16
6. Elektronski spektar liganda .....	19
7. Elektronski spektri kompleksa $\left[\text{Fe}\left(\text{HL}^n\right)_2\right]\text{Cl}$ .....	21
7.1. Intraligandni prelazi .....	25
7.2. Spektri kristalnog polja ( $d$ - $d$ prelazi) .....	25
7.3. Spektri prenosa naelektrisanja u kompleksima $\left[\text{Fe}\left(\text{HL}^n\right)_2\right]\text{Cl}$ ..	31
8. Zaključak .....	34
9. Literatura .....	35

## 1. UVOD

Predmet ovog rada je ispitivanje uticaja kristalnog polja na 3d elektronske nivoe  $\text{Fe}^{+3}$  u kompleksima semikarbazona salicilaldehida, tiosemikarbazona salicilaldehida, S-metilizotiosemikarbazona salicilaldehida.

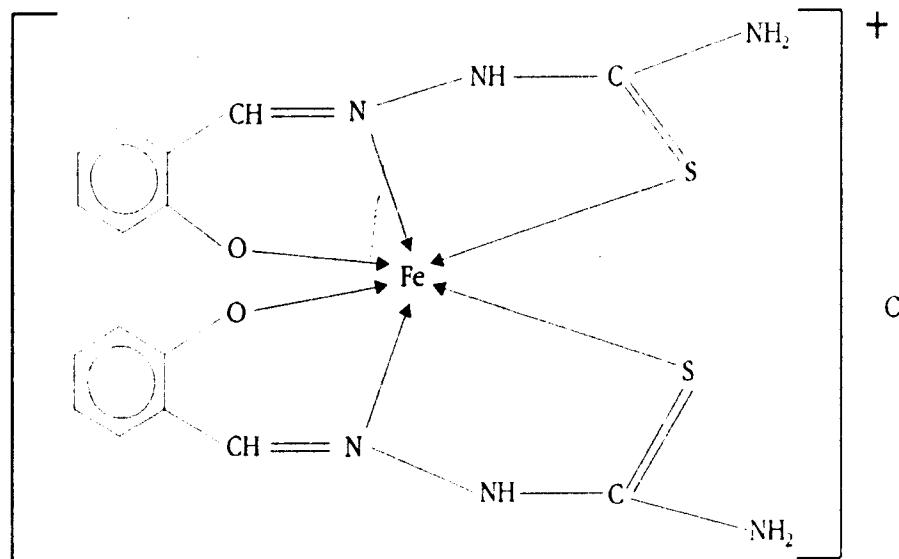
Sa ovim ligandima jon  $\text{Fe}^{+3}$  je formirao sledeće komplekse:

1.

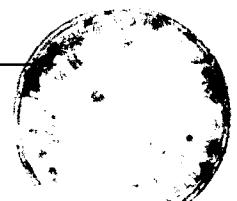


$[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2]^+$  gde je semikarazon salicilaldehida označen sa  $(\text{H}_2\text{L}^1)$

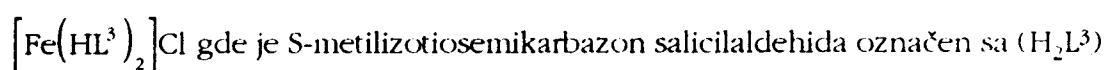
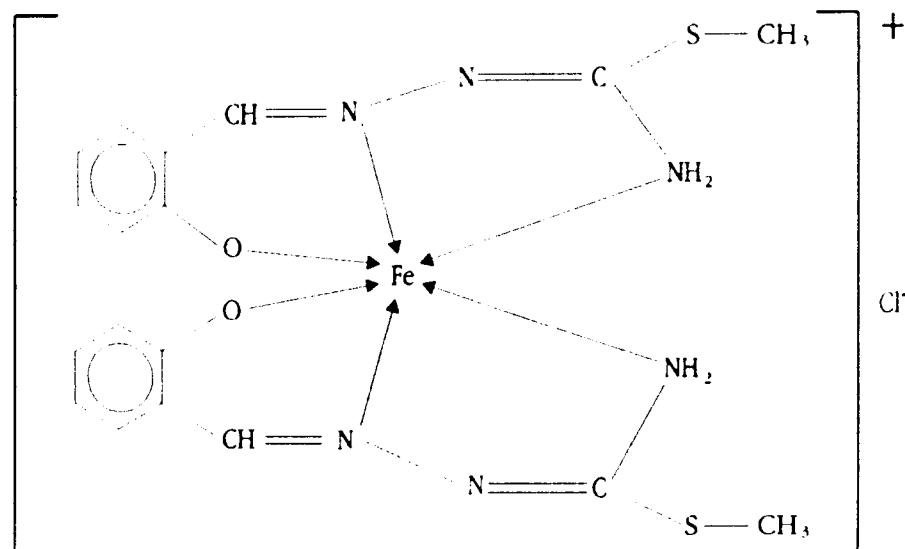
2.



$[\text{Fe}(\text{HL}^2)_2]^+$  gde je tiosemikarazon salicilaldehida označen sa  $(\text{H}_2\text{L}^2)$



3.



Pošto je reč o tridentantnim ligandima očekivana koordinacija je oktaedarska a ostvarila se preko atoma O, N i S koji su stupili u koordinaciju kao što je to ilustrovano u gornjim strukturnim formulama.

$\text{Fe}^{+3}$  predstavlja  $d^5$  sistem. Do pola popunjena d ljeska daje u principu prilično stabilnu konfiguraciju, a jon  $\text{Fe}^{+3}$  je u kompleksu u visokospinskom stanju.

Uticaj kristalnog polja na elektronske nivoe ovog sistema razmatran je na osnovu analize snimljenih difuznih refleksionih spektara.

## 2. UTICAJ KRISTALNOG POLJA NA 3d-NIVOE JONA PRELAZNIH METALA

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

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

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

Uticaj perturbacija kristalnog polja ogleda se u razdvajaju degenerisanih elektronskih stanja centralnog jona. Način uklanjanja degeneracije zavisi od tipa simetrije koordinacionog okruženja. Ako bi ligandni atomi bili sferno simetrično raspoređeni oko centralnog jona izazvali bi samo podizanje d-nivoa za neku vrednost energija  $E_0$  koja se naziva energijom destabilizacije. Pri svakoj drugoj, nižoj simetriji dolazi bar do delimičnog uklanjanja petostrukе degeneracije i razdvajanja d-nivoa.

U slučaju jednog d-elektrona sekularna jednačina za energiju je petog reda i ima oblik 2.2. [1]

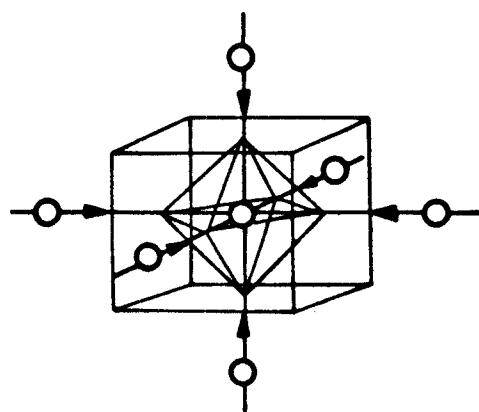
$$\left| V_{mm'} - \epsilon \delta_{mm'} \right| = 0 \quad (m, m' = 2, 1, 0, -1, -2) \quad (2.2.)$$

gde je  $\epsilon$  = energija

### 2.1. Oktaedarsko okruženje centralnog jona

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

Zbog prisutne simetrije mnogi matrični elementi koji figurišu u sekularnoj jednačini (2.2.) jednaki su nuli, dok su ostali međusobno povezani određenim

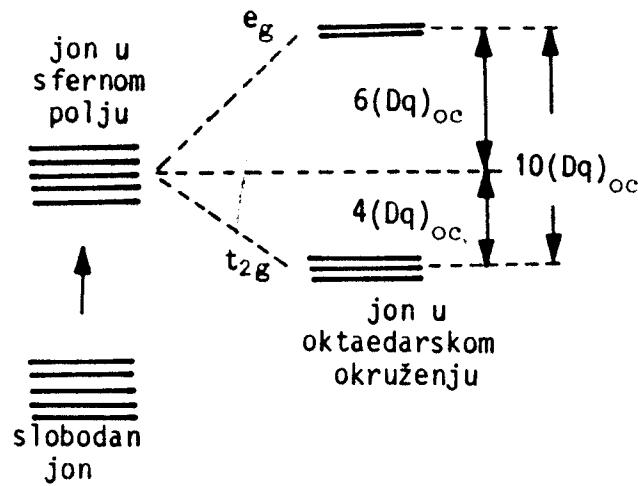


ralacijama. Tako se od pet mogućih vrednosti energije dobijaju samo dve međusobno različite, što znači da se petostruko degenerisana d-orbitala razdvojila na dve od kojih je jedna ostala dvostruko ( $e_g$ ), a druga trostruko degenerisana ( $t_{2g}$ ). Koristeći se oznakama termova za  $O_h$  simetriju važi [2, 3] :

Slika 1. - Raspored ligandnih atoma kod oktaedarskog koordinacionog poliedra

$$^2D \rightarrow ^2T_{2g} + ^2E_g \quad (2.3.)$$

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



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

Razlika energija termova, odnosno veličina njihovog razdvajanja naziva se parametrom kristalnog polja i obeležava sa  $\Delta$  ili  $10D_q$ .

Energije termova mogu se izraziti preko energija destabilizacije i parametara kristalnog polja, pa je:

$$\epsilon(E_g) = E_0 + \frac{3}{5}10D_q \quad (2.4.)$$

$$\epsilon(T_{2g}) = E_0 - \frac{2}{5}10D_q \quad (2.5.)$$

## 2.2. Uticaj kristalnog polja na 3d nivoe sa više elektrona

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

### 2.2.1 Slabo kristalno polje

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

### 2.2.2. Jako kristalno polje

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

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

U nekom kristalnom polju veličina razdvajanja termova ne zavisi samo od parametra polja ( $10D_q$ ) nego i od njihovih početnih položaja koji su određeni sa tri vrste Racah-ovih (Rakovih) parametara A, B i C.

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

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

Tabela 1.- Vrednosti B, C i  $\gamma = \frac{C}{B}$  za neke jone prelaznih metala

Ako se koordinatne ose izraze u jedinicama B može se obrazovati dijagram energetskih nivoa u funkciji samo pomeranja  $10D_q$ .

Energija termova u zavisnosti od jačine kristalnog polja za različite d konfiguracije prikazuju se takozvanim dijagramima Tanabe-Sugano. Oni imaju nekoliko opštih karakteristika:

1. Važe za oktaedarske sisteme, ali se mogu primenjivati i na tetraedarske.
2. Osnovni term je postavljen tako da se poklapa sa apscisnom osom te je njegova energija uzeta za nulli nivo. Ovakvo predstavljanje omogućuje da se iz ordinata krivih direktno nađu energije prelaza za spektre kristalnog polja.
3. Ako se usled promene jačine polja menja osnovno stanje, linije koje predstavljaju termove se lome. Na dijagramima su ovakvi prelazi od slabog na jako polje obeleženi i vertikalnim linijama, a javljaju se kod  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  i  $d^7$  konfiguracija u oktaedarskoj simetriji. Kod ostalih d konfiguracija u oktaedarskom polju osnovni term je isti bez obzira na njegovu jačinu.
4. Horizontalne linije na dijagramima predstavljaju termove čija energija ne zavisi od jačine kristalnog polja. S druge strane, energija termova koji se na dijagramu pojavljuju samo jednom linearno rastu sa porastom veličine  $\Delta$  ( $10D_q$ ). Ako sistem sadrži više termova istog tipa doći će, kao što je ranije već pomenuto, do njihove interakcije, što će se na dijagramu manifestovati krivljenjem odgovarajućih linija.

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

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

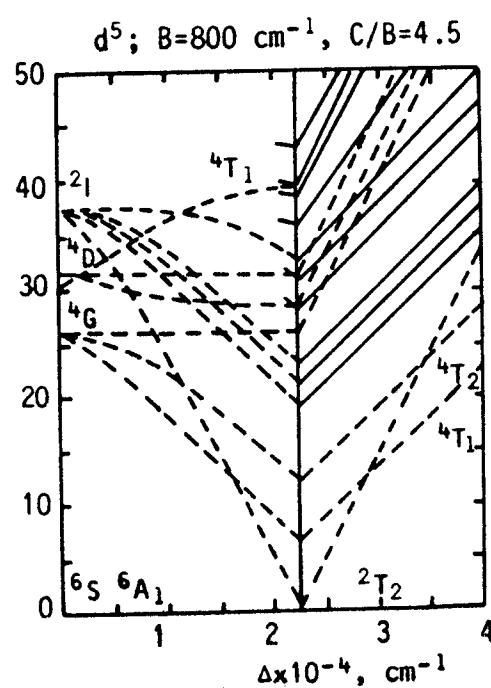
Parametri B i C koji su uzeti u proračunima odnose se na slobodne jone dok je njihova vrednost za jone u kristalnom polju nešto drugačija. Odnos C/B je uzet kao konstanta te je na taj način eliminisan parametar C, a proračun je dobio u opštosti. Međutim pri ubacivanju jona u kristalno polje ne moraju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

U radovima [4, 5, 6] vršeni su pokušaji da se dijagrami usavrše uzimanjem u obzir i spin-orbitalne interakcije.

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

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

Na slici 3. prikazan je dijagram Tanabe-Sugano za  $d^5$  sistem.



Slika 3. - Dijagram Tanabe-Sugano

U tabeli 2. je data energetska matrica za termove  $d^5$  konfiguracije u kubnom polju.

$2T_2(a2F, b2F, a2G, b2G, 2H, 2I, a2D, b2D, c2D)$									
$t_5$	-20D <sub>q</sub> 20B+10C	$3\sqrt{6}B$	$\sqrt{6}B$	0	$-2\sqrt{3}B$	$4B+2C$	$2B$	0	0
$t^4(3T_1)e$		-10D <sub>q</sub> 8B+9C	$3B$	$\sqrt{6}2B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$3\sqrt{6}/2B$	0	$4B+C$	0
$t^4(1T_2)e$		-10D <sub>q</sub> 18B+9C	$3\sqrt{6}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$5\sqrt{6}/2B$	$-5\sqrt{6}/2B$	C	0	0
$t^3(2T_1)e^2(3A_2)$		-16B+8C	$2\sqrt{3}B$	0	0	$-3\sqrt{6}/2B$	$-\sqrt{6}/2B$	0	0
$t^3(2T_1)e^2(1E)$		-12B+8C	$-10\sqrt{3}B$	0	$3\sqrt{2}/2B$	$3\sqrt{2}/2B$	$3\sqrt{2}/2B$	$-2\sqrt{3}B$	
$t^3(2T_2)e^2(1A_1)$		2B+12C	0	$-5\sqrt{6}/2B$	$-5\sqrt{6}/2B$	$-3\sqrt{6}/2B$	$4B+2C$		
$t^3(2T_2)e^2(1E)$		-6B+10C		$-5\sqrt{6}/2B$	$3\sqrt{6}/2B$	$3\sqrt{6}/2B$	-2B		
$t^2(1T_2)e^3(2E)$				$-10D_q-18B+9C$	$3B$	$-\sqrt{6}B$			
$t^2(3T_1)e^3(2E)$					$10D_q-8B+9C$	$-3\sqrt{6}B$			
$te^4$						$20D_q-20B+10C$			
$3T_1(2P, a2F, b2F, a2G, b2G, 2H, 2I)$									
$t^4(3T_1)e$	-10D <sub>q</sub> 22B+9C	$-3B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{6}/2B$	0	C	
$t^4(1T_2)e$		-10D <sub>q</sub> 8B+9C	$3\sqrt{2}/2B$	$3\sqrt{2}/2B$	$15\sqrt{2}/2B$	$5\sqrt{6}/2B$	$4B+C$	0	
$t^3(2T_1)e^2(1A_1)$		$4B+10C$	0	0	$10\sqrt{3}B$	$3\sqrt{2}/2B$	$3\sqrt{2}/2B$		
$t^3(2T_1)e^2(1E)$		-12B+8C	0	0	$-3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$		
$t^3(2T_2)e^2(3A_2)$			-10B+10C	$2\sqrt{3}B$	$15\sqrt{2}/2B$	$15\sqrt{2}/2B$	$-3\sqrt{2}/2B$		
$t^3(2T_2)e^2(1E)$				$-6B+10C$	$5\sqrt{6}/2B$	$5\sqrt{6}/2B$	$-3\sqrt{6}/2B$		
$t^2(1T_2)e^3$					$10D_q-8B+9C$	$-3B$			
$t^2(3T_1)e^3$						$-10D_q-22B+9C$			

Tabela 2. Energetska matrica za  $d^5$  konfiguraciju u kubnem polju.

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

Tabela 2. Energetska matrica za  $d^5$  konfiguraciju u kubnom polju.

### 3. ELEMENTI TEORIJE MOLEKULSKIH ORBITALA

Uticaj koordinacionog okruženja na elektronska stanja centralnog jona može se dobro opisati na bazi teorije MO. Za primenu i proširenje ove teorije na koordinaciona jedinjenja naročito su zaslužni Van Vleck [7, 8], Orgel i Grifits [9].

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

Jednoelektronska molekulska orbitala dobija se kao linearna kombinacija atomske orbitala

$$\Psi_{MO} = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \dots + C_n \Psi_n \quad (3.1)$$

gde koeficijenti  $C_1, C_2, \dots, C_n$  određuju koliki je udeo odgovarajuće atomske orbitali u formiranju molekulske orbitali.

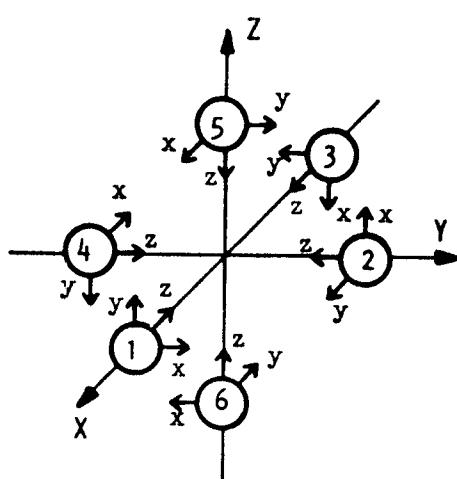
Pri formiranju MO kompleksa uzimaju se  $nd$ ,  $(n+1)s$  i  $(n+1)p$  atomske orbitali metala i linearne kombinacije njima energetski bliskih  $p$  i  $s$  orbitala liganda. Ovakva MO kompleksa može se predstaviti izrazom

$$\Psi = a \Psi_M + b \Phi \quad (3.2.)$$

gde je  $\Psi_M$  atomska orbitala centralnog jona, a  $\Phi$  grupna ligandna orbitala nastala kombinacijom n atomske orbitala liganda datih izrazom (3.1.).

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

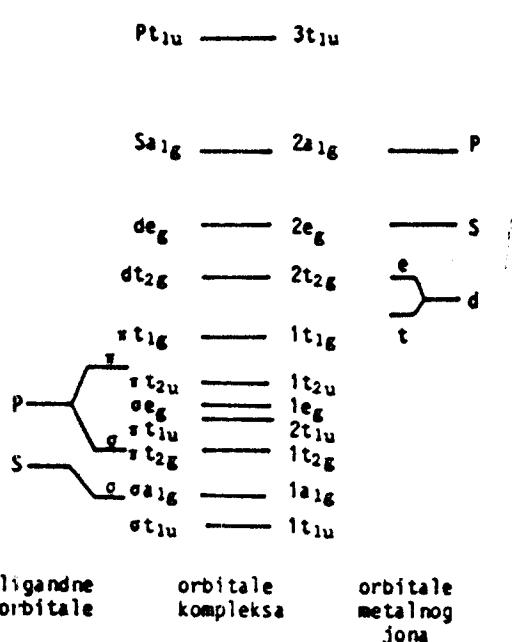
Pri tome se obično kroz centralni atom povlači opšti, a u tačkama gde se nalazi ligandni atomi postavljaju se lokalni koordinatni sistemi. Jedan takav primer za tačkastu grupu  $O_h$  dat je na slici 4.



Slika 4. - Šematski prikaz opšteg i lokalnih koordinatnih sistema za tačkastu grupu  $O_h$

kojima pripadaju po svojim simetrijskim osobinama.

Kombinovati se mogu samo atomske orbitale koje imaju iste simetrijske osobine, odnosno pripadaju istom tipu simetrije, a kom će pripadati i novoformirana molekulska orbitala. Većina elektrona ne učestvuje u formiranju MO nego je lokalizovana u blizini atomskih jezgara. U formiranju MO učestvuju samo spoljašnji, valentni elektroni.



Slika 5. - MO u simetriji  $O_h$

Radi jednostavnijeg proračuna vrši se numerizacija ligandnih atoma, a z ose lokalnih koordinatnih sistema se orijentišu ka centralnom atomu.  $\sigma$  orbitale [10] liganda imaju osnu simetriju u odnosu na z osu ligandnog sistema dok se  $\pi$  orbitale [10] nalaze u ravni normalnoj na tu osu sa orijentacijom duž x i y ose istog sistema. [1]

Atomske orbitale centralnog jona, kao i linearne kombinacije nekih ligandnih orbitala svrstavaju se u tipove simetrije

U simetriji  $O_h$  kombinacije ligandnih orbitala koje pripadaju tipu  $t_{1g}$  odnosno  $t_{2u}$  nemaju analoga kod metalnih orbitala te ne mogu formirati MO. Ove orbitale javljaju se u sistemu kao nevezujuće i ostaju lokalizovane na ligandnim atomima. [11, 12]

Šema formiranja MO za jedan tipičan oktaedarski kompleks data je na Slici 5.

## 4. ELEKTRONSKI SPEKTRI

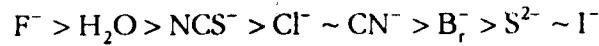
### 4.1. Spektri kristalnog polja

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

Dobru osnovu za interpretaciju spektara kristalnog polja predstavljaju dijagrami Tanabe-Sugano ukoliko se radi o kompleksima gde koordinacioni poliedri imaju neku oktaedarsku simetriju. Na osnovu energija prelaza utvrđenih iz položaja spektralnih traka mogu se odrediti parametri  $10D_q$  i  $B$ . Vrednost ovih parametara zavisi od vrste centralnog jona i od tipa liganda.

Parametar koji karakteriše kompleks je Rakov parametar  $B$ . On odražava međuelektronsku interakciju u sistemu, a takođe zavisi od tipa liganda. U tabeli 3. su date neke vrednosti parametara  $B$  za slobodne jone i njihove komplekse dobijene na osnovu eksperimentalnih podataka.[14] Uočljivo je da je za jone u kompleksima vrednost  $B$  uvek manja nego kad su oni slobodni. Ovo smanjenje parametra  $B$  može se objasniti delokalizacijom elektrona i razmazivanjem elektronskog oblaka što uzrokuje slabljenje elektrostatičkih odbojnih sila. Ako se uvede parametar  $\beta$  kao

odnos  $\beta = \frac{B_{\text{com}}}{B_{\text{ion}}}$  moguće je ligande razvrstati po njegovom porastu u takozvani nefeloksetični red



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

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

Tabela 3. - Vrednost Rakovih parametara B za slobodne jone i jone u kompleksima sa različitim ligandima.

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

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

#### 4.2. Spektri prenosa naelektrisanja (CT - spektri)

Električno dipolni dozvoljeni prelazi, na prvi pogled treba da imaju mnogo jednostavniji teorijski tretman nego oni koji su zabranjeni simetrijskim ili spinskim selepcionim pravilima. Teorijska interpretacija nailazi međutim na teškoće, jer se perturbacioni metod, koji se bazira na pretpostavci da su osnovna i ekscitaciona orbitala lokalizovane na istom atomskom centru, ne može tu primeniti. I

eksperimentalna istraživanja su ponekad veoma otežana, jer su trake ovih spektara uglavnom uvek intenzivne, dosta široke, a dešava se da se nađu u dalekom ultraljubičastom području gde se mešaju sa intraligadnim prelazima.

Korektno analizirani, ovi spektri daju veoma mnogo informacija jer potiču od prelaza između ligadnih i metalnih orbitala od kojih neke bitno učestvuju u hemijskim vezama.

Osnovu za interpretaciju spektra prenosa nanelektrisanja kad je kod koordinacionog poliedra prisutna oktaedarska simetrija predstavlja šema molekulskih orbitala data na Slici 5. U kristalima koji sadrže jone prelaznih metala sve niže orbitale zaključno sa  $t_{1g}$  su popunjene ligadnim elektronima, dok je zaposednutost  $2 t_{2g}$  i  $2 e_g$  orbitala samo delimična i zavisi od broja prisutnih d-elektrona. Ove orbitale imaju uglavnom metalni karakter, popunjavaju se d-elektronima pa trake kristalnog polja odgovaraju jednoelektronskim prelazima  $2 t_{2g} \rightarrow 2e_g$ .

Najviše popunjena ligandna orbitala u grupi  $O_h$  je  $t_{1g}$  i nema analognu orbitalu centralnog jona s kojim bi se prekrivala pri formiranju molekulskih orbitala. Drugi račima ova orbitala je po svojoj prirodi nevezujuća i energetski locirana u kompleksu isto onako kao što je bila u slobodnom ligandu. Prvi prelaz sa prenosom nanelektrisanja  $L \rightarrow M$  tipa dešava se sa ove orbitale i on ima najmanju energiju. S obzirom na nevezujući karakter  $t_{1g}$  orbitala i istu parnost kao  $t_{2g}$ , odnosno  $e_g$  orbitalu, ovi prelazi će biti delimično zabranjeni i davaće trake slabijeg intenziteta, mada još uvek mogu biti jače od traka iz spektra kristalnog polja. Veće energije, a i mnogo većeg intenziteta su prelazi sa  $1 t_{2u}$  orbitalu na  $t_{2g}$  odnosno  $e_g$ . Ovo su dozvoljeni prelazi te treba da daju tipične CT trake.

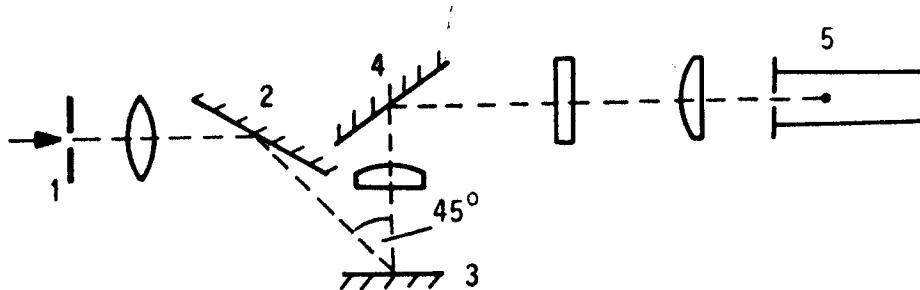
## 5. DIFUZNI REFLEKSIONI SPEKTRI

### 5.1. Metode snimanja i obrade podataka

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

Refleksioni spektri ne pružaju međutim uvek pravu sliku o relativnom odnosu intenziteta pojedinih maksimuma, iz njih je praktično nemoguće dobiti vrednosti ekstinkcionog koeficijenta  $\epsilon$ . Poznavanje reda veličine ekstinkcionog koeficijenta je od značaja za pravilnu identifikaciju spektralnih traka te se zbog toga snimaju apsorpcioni spektri iz kojih se ovi koeficijenti izračunavaju.

Difuzni refleksioni spektri su snimljeni uz pomoć monohromatora SPM-2 (Zeiss-Jena) sa kvarcnom optikom. Pri tome je korišćena čelija za difuznu refleksiju R 45/0. Snimanje je vršeno u intervalu od  $10000$  do  $45000\text{ cm}^{-1}$  sa korakom od  $200\text{ cm}^{-1}$ . U vidljivom području je kao svetlosni izvor korišćena sijalica sa volframovim vlaknom, a za ultraljubičasto područje od  $27000\text{ cm}^{-1}$  vodonična lampa [14]. Optička šema refleksione čelije R 45/0 je data na slici 6.



1. Ulazna dijafragma

2. Ogledalo

3. Uzorak

4. Ogledalo

5. Detektor

Slika 6. - Šema refleksione čelije R45/0

Difuzni refleksioni spektri kompleksa su snimani tako što su uzorci najpre smršljeni u ahatnom avanu, a zatim mešani sa MgO. Ovaj postupak je neophodan kod uzorka koji imaju izrazito tamnu boju kao što je bio slučaj kod svih ispitivanih kompleksa koji su bili crni. Mešanjem sa belim telom se smanjila apsorpcija pa je tako bilo moguće primeniti rezultate teorije difuzne refleksione spektroskopije [15] koja striktno važi samo za slabe apsorbere.

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

Pri snimanju je kao standard korišćem MgO. MgO ima u širokom optičkom intervalu reflektancu blisku jedinici pa se može smatrati belim telom [15].

Koeficijent apsorpcije  $k$  i rasejanja  $s$  povezani su u slučaju difuzne refleksije sa reflektancom beskonačno debelog uzorka sledećom relacijom [16].

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

$F(R_\infty)$  je takozvana Kubelka-Munkova funkcija. Ona je jedna u nizu bitnih relacija dobijenih iz teorije Kubelka-Munka [17], koja se bazira na sledećim predpostavkama:

1. Lambertov zakon kosinusa se smatra važećim (ogledalski rasejano zračenje se zanemaruje).
2. Delići ozračenog sloja su statistički ravnomerno raspoređeni i mnogo su manjih dimenzija od ukupne debljine ispitivanog uzorka.
3. Sloj se difuzno ozračuje.

Kubelka-Munkova funkcija se može izraziti i preko relativne reflektance  $r_\infty$  koja predstavlja odnos reflektance uzorka  $R_\infty^u$  i reflektance standarda  $R_\infty^s$

$$r_\infty = \frac{R_\infty^u}{R_\infty^s}$$

Kubelka-Munkova funkcija važi samo ukoliko je standard praktično belo telo tj. ukoliko je  $R_s^s \approx 1$ . Tada je [18]

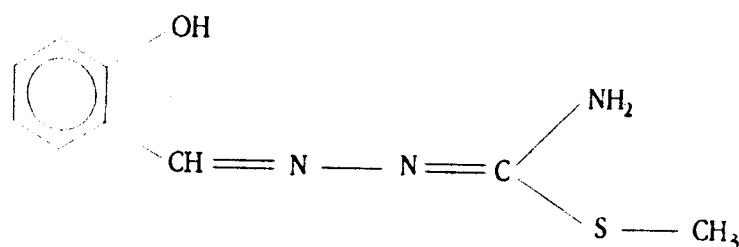
$$F(r_\infty) = \frac{(1 - r_\infty)^2}{2r_\infty}$$

Utvrđeno je da se koeficijent rasejanja veoma sporo menja sa talasnom dužinom ukoliko je veličina delića supstance koja rasejava veća od talasne dužine svetlosti [19]. Iz toga sledi da se  $F(R_\infty)$  tj.  $F(r_\infty)$  ponašaju kao k. To znači da se položaji maksimuma u absolutnim spektrima i položaji maksimuma u spektrima dobijenim difuznom refleksijom, a zatim obrađeni pomoću Kubelka-Munkove teorije poklapa. U praksi se pod beskonačno debelim uzorkom može podrazumevati već uzorak čija debljina iznosi 3-5 mm, što je kod snimanja svih naših spektara bilo ostvareno.

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

## 6. ELEKTRONSKI SPEKTAR LIGANDA

S - metilizotiosemikarbazon salicilaldehida ( $H_2L^3$ ) ima strukturu formulu:

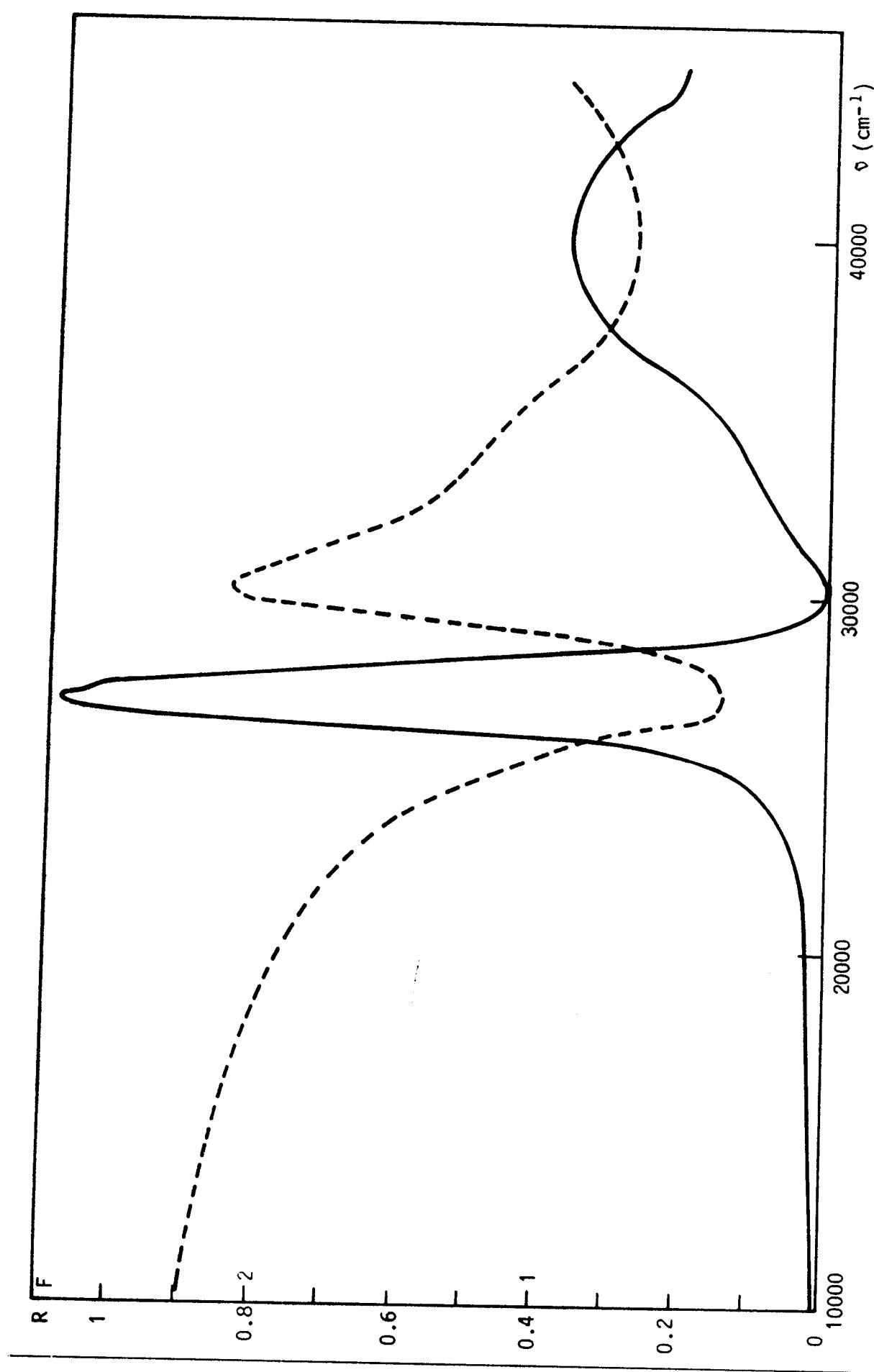


Refleksioni spektri liganda  $H_2L^3$  snimljeni su po metodici opisanoj u poglavљу 5.1. i obrađeni u skladu sa Kubelka-Munkovom teorijom. Snimanje je vršeno na nerazblaženom uzorku s obzirom da je on bio veoma svetle boje. Na slici 7. je prikazan difuzni refleksioni spektar  $H_2L^3$ . Na ordinatama se nalaze relativna reflektanca  $r_\infty$ , odnosno Kubelka-Munkova funkcija  $F(r_\infty)$ , dok su na apscisnoj osi nanete vrednosti  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ .

U refleksionom spektru  $H_2L^3$  pojatile su se dve jasno izdvojene spektralne trake, jedna na  $27700 \text{ cm}^{-1}$ , a druga na  $40000 \text{ cm}^{-1}$ . Kod ove na  $27700\text{-}28000 \text{ cm}^{-1}$  zapaža se "sedlasta" forma pri vrhu što upućuje na zaključak da se ova traka sastoji od dve koje se jako preklapaju tako da se ne mogu praktično razdvojiti. Traka na  $40000 \text{ cm}^{-1}$  u refleksnom spektru ima nešto manji intenzitet i za razliku od prethodne, odlikuje se veome velikom širinom.

Utvrđeno je [20, 21, 22, 23] da kod molekula  $H_2L^3$  - S - metilizotiosemikarbazon salicilaldehida postoji  $p_{\pi} \rightarrow p_{\pi}^*$  interakcija duž celog izotiosemikarbazonskog dela. Delokalizacija  $\pi$  veze koja je ovim uslovljena povezala se sa pojmom  $\pi - \pi^*$  prelaza. Upravo ovom tipu intraligandnih prelaza korenspondirana su oba maksimuma iz refleksionog spektra slobodnog liganda  $H_2L^3$ .

Bilo je za očekivati da su i spektri preostala dva liganda sasvim slični spektrima  $H_2L^3$  s obzirom da je kod njih u pitanju samo zamena atoma azota atomom kiseonika ( $H_2L^1$ ), odnosno sumporom ( $H_2L^2$ ).

Slika 7. - Refleksioni spektar  $\text{H}_2\text{L}^3$

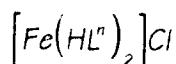
## 7. ELEKTRONSKI SPEKTRI KOMPLEKSA $\left[\text{Fe}(\text{HL}^n)_2\right]\text{Cl}$

Difuzni refleksioni spektri ispitivanih kompleksa  $\text{Fe}^{+3}$  su predstavljeni na slikama i to  $\left[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2\right]\text{Cl}$  na slici 8,  $\left[\text{Fe}(\text{HL}^2)_2\right]\text{Cl}$  na slici 9 i  $\left[\text{Fe}(\text{HL}^3)_2\right]\text{Cl}$  na slici 10.

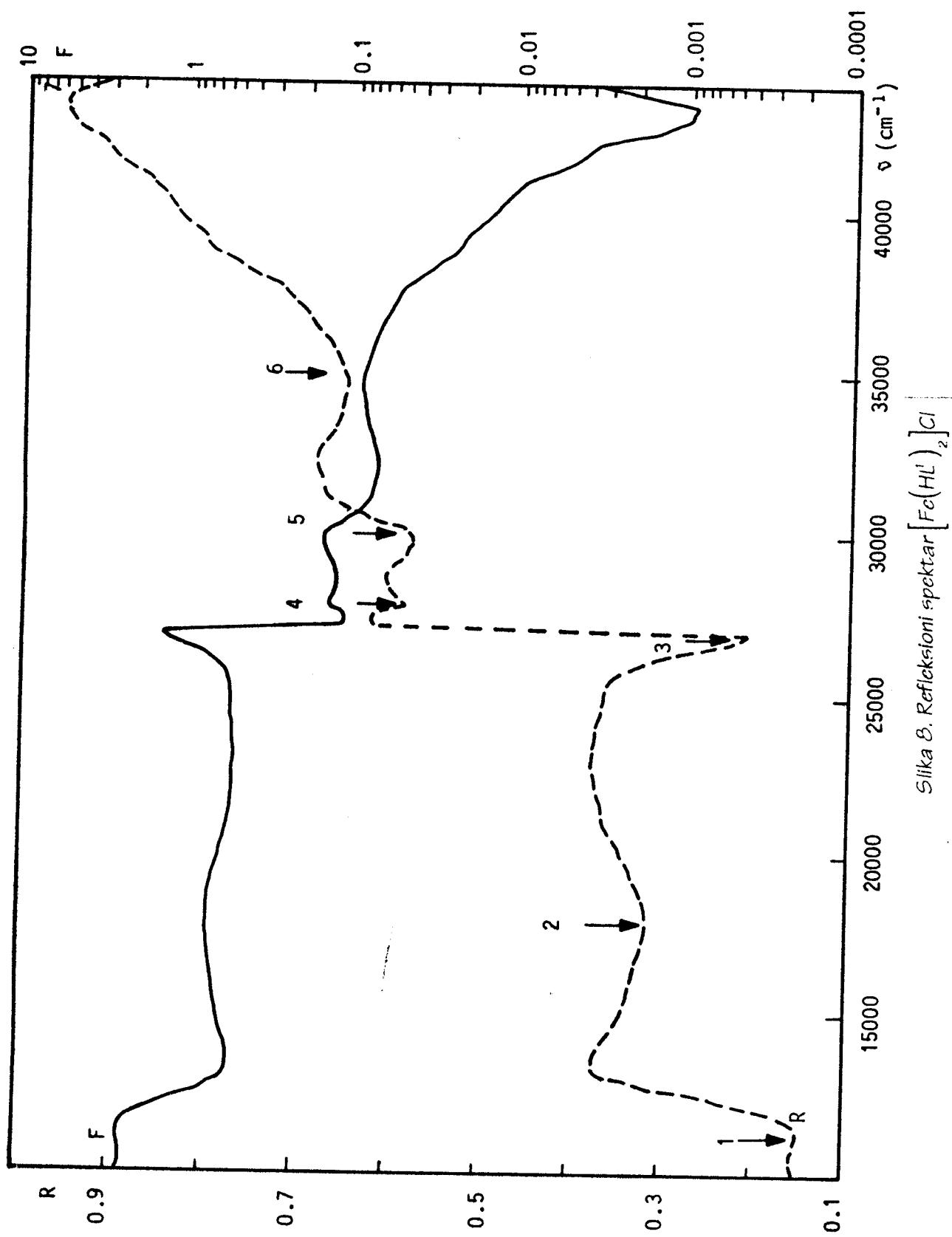
U spektru kompleksa  $\left[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2\right]\text{Cl}$  detektovano je sedam, kod  $\left[\text{Fe}(\text{HL}^2)_2\right]\text{Cl}$  deset, a kod  $\left[\text{Fe}(\text{HL}^3)_2\right]\text{Cl}$  jedanaest maksimuma sa energijama koje odgovaraju talasnim brojevima datim u tabeli 4.

	$\left[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2\right]\text{Cl}$	$\left[\text{Fe}(\text{HL}^2)_2\right]\text{Cl}$	$\left[\text{Fe}(\text{HL}^3)_2\right]\text{Cl}$
	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	11 700	11 300	11 400
2	-	15 800	16 200
3	18 000	17 500	17 800
4	-	23 500	23 000
5	-	25 000	26 000
6	27 000	27 000	27 000
7	28 000	28 000	27 800
8	30 000	30 000	30 000
9	35 000	34 600	36 000
10	-	-	40 000
11	> 45 000	> 45 000	> 45 000

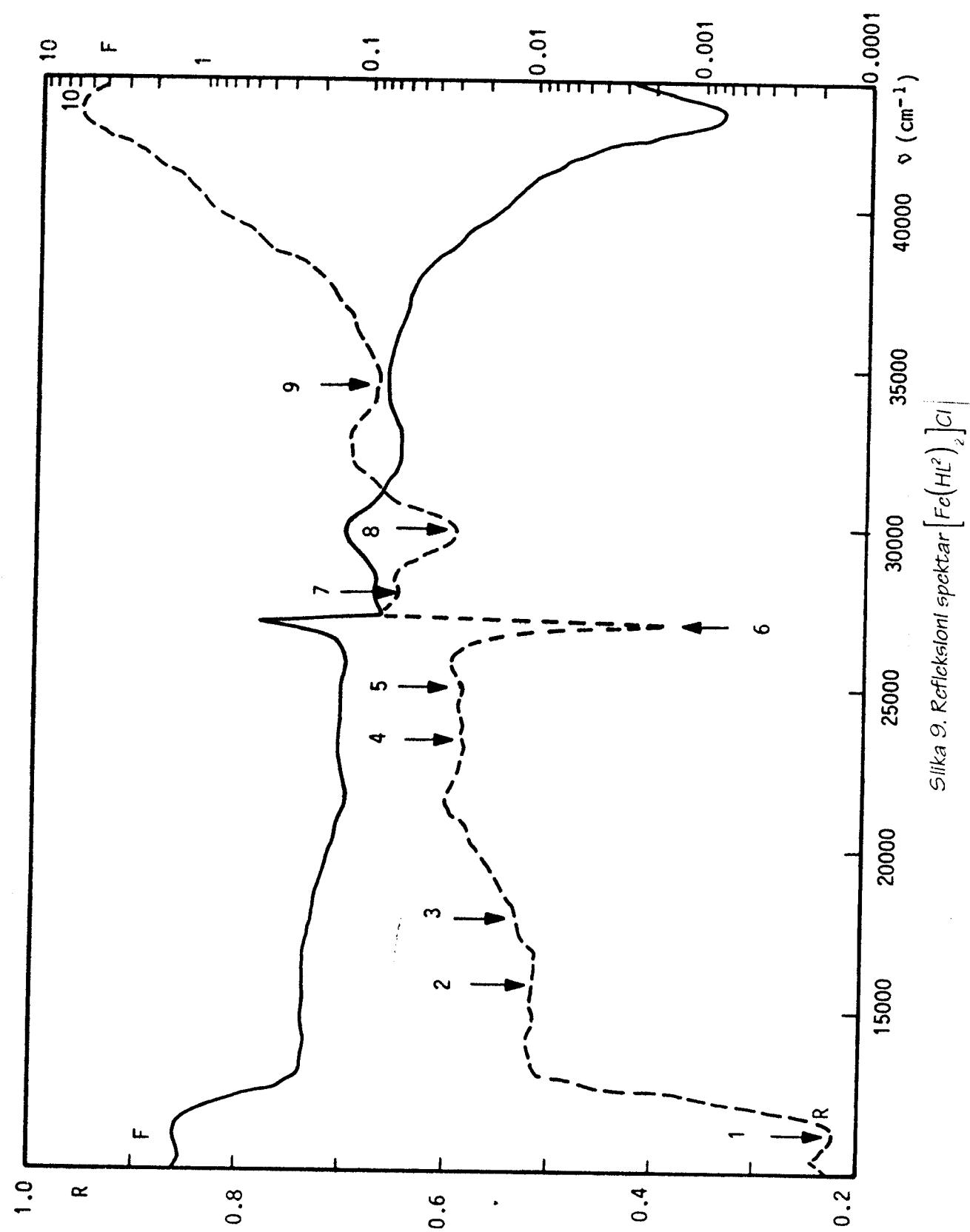
Tabela 4. Registrovani maksimumi na difuzno-refleksionom spektru



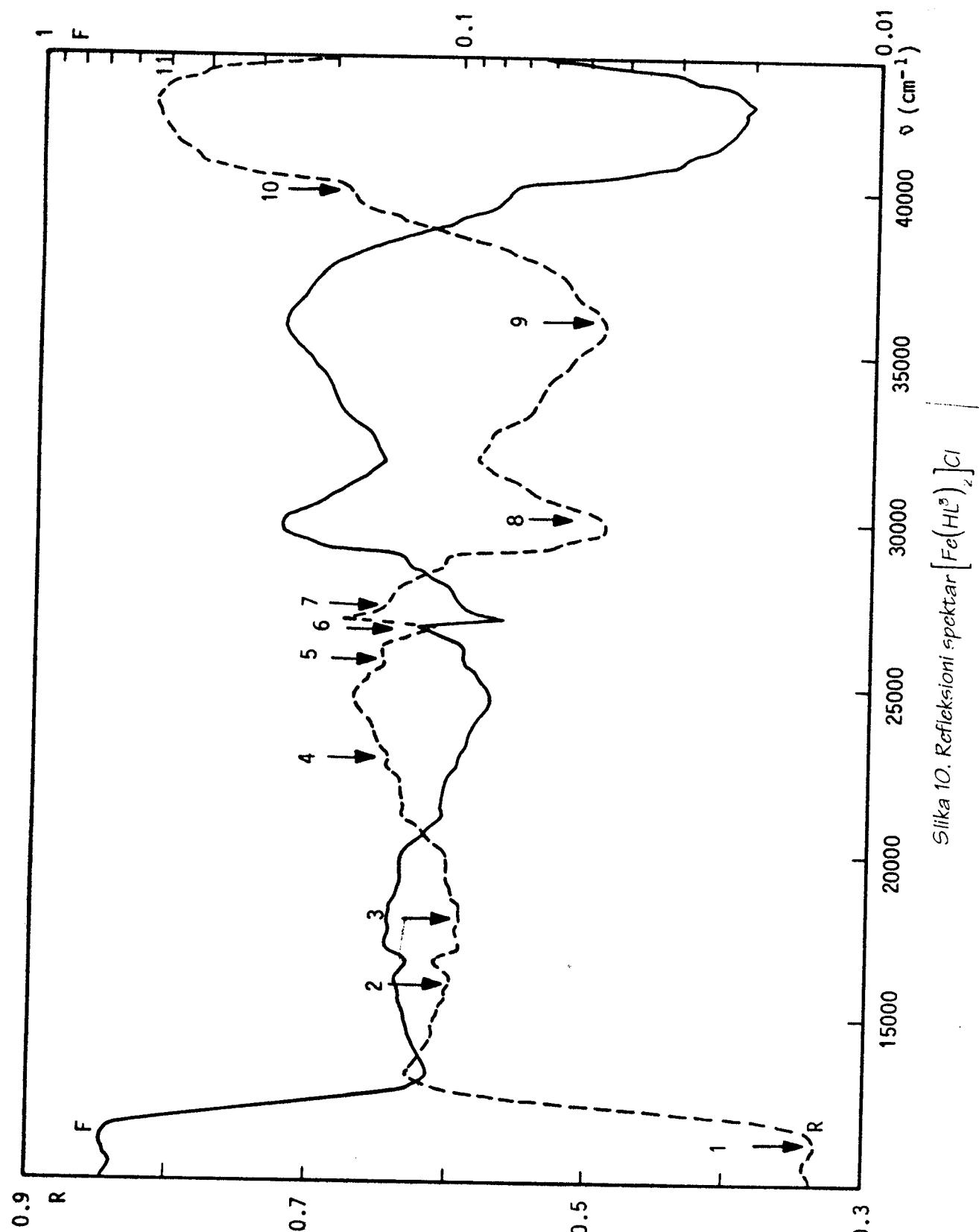
Poređenjem sa refleksionim spektrom slobodnog liganda bilo je moguće izvršiti pridruživanje svih spektralnih traka intraligandnim prelazima (IL), *d-d* prelazima i prelazima sa prenosom nanelektrisanja (CT).



Slika 8. Refleksioni spektar  $[Fe(HL')_2]Cl$



Slika 9. Refleksioni spektar  $[Fe(HL^2)_2]Cl$



Slika 10. Refleksioni spektar  $[\text{Fe}(\text{HL})_2\text{Cl}]$

### 7.1. Intraligandni prelazi

S obzirom da su iz spektra slobodnog liganda  $H_2L^3$  identifikovani maksimumi koji odgovaraju intraligandnim prelazima poredajući ovaj spektar sa spektrima kompleksa najjednostavnije je bilo prvo utvrditi koji od mnoštva njihovih spektralnih traka potiču od IL prelaza. Tako je utvrđeno da se intraligandni prelazi javljaju kod:

1.  $[Fe(HL^1)_2]Cl$  na  $\tilde{\nu}$  27000, 28000  $cm^{-1}$  i na  $> 45000 cm^{-1}$
2.  $[Fe(HL^2)_2]Cl$  na  $\tilde{\nu}$  27000, 28000  $cm^{-1}$  i na  $> 45000 cm^{-1}$
3.  $[Fe(HL^3)_2]Cl$  na  $\tilde{\nu}$  27000, 27800  $cm^{-1}$ , 40000  $cm^{-1}$  i  $> 45000 cm^{-1}$

Upadljivo je podudaranje položaja prve trake, pa čak i njene forme kod svih kompleksa u poređenju sa spektrom slobodnog liganda. Kod nje nije zapaženo praktično nikakvo pomeranje.

Što se tiče položaja drugog intraligandnog maksimuma koji se u slobodnom ligandu  $H_2L^3$  javlja na  $40000 cm^{-1}$  zapaža se da je on prisutan samo u spektru  $[Fe(HL^3)_2]Cl$ . Kod preostala dva kompleksa, kod kojih je ligand imao pomenute varijacije sa atomima kiseonika, odnosno sumpora, ovaj intraligandni maksimum nije identifikovan.

Zamena atoma N atomom O, odnosno S najverovatnije je dovela do takvih promena kod molekulskih orbitala liganda koje su prouzrokovale izostanak navedenog prelaza.

Kod svih kompleksa u oblasti  $\tilde{\nu} > 45000 cm^{-1}$  zapaža se nagli porast apsorpcije što se takođe može protumačiti pojavom intraligandnog prelaza.

### 7.2. Spektri kristalnog polja ( $d-d$ prelazi)

Nakon identifikacije IL traka, ostali spektralni maksimumi mogli su se objasniti ili  $d-d$  prelazima ili prelazima sa prenosom nanelektrisanja.

Kao što je navedeno u ovim jedinjenjima gvožđe je prisutno kao  $Fe^{+3}$  ion čija je elektronska konfiguracija  $d^5$ . Pošto je  $Fe^{+3}$  ion u ovim kompleksima visoko spinski,

[24], analiziran je slučaj slabog polja kada je osnovno stanje  $^6A_1$ . Dijagram Tanabe-Sugano za  $d^5$  konfiguraciju dat je na slici 3. Iz energetske matrice za ovaj sistem uzete su samo energije termova koje se mogu povezati sa  $d-d$  prelazima kod  $Fe^{+3}$  jona. Tako je:

$^6A_1(6S)$	$t^3(^4A_2) e^2(^3A_2)$	-35 B
$^4T_1(G)$	$t^4(^2T_1) e$	-10 Dq -25 B + 6 C
$^4T_2(G)$	$t^4(^3T_1) e$	-10 Dq -17 B + 6 C
$^2T_2(I)$	$t^5$	-20 Dq -20 B + 10 C
$^4A_1(G)$	$t^3(^4A_2) e^2(^3A_2)$	-25 B + 5 C
$^4E_1(G)$	$t^3(^2E) e^2(^3A_2)$	-25 B + 5 C
$^4T_2(D)$		-22 B + 5 C *
$^4E(D)$	$t^3(^4A_2) e^2(^1E_1)$	-21 B + 5 C
$^4T_1(D)$	$t^3(^2T_2) e^2(^1A_1)$	-16 B + 7 C
$^4A_2(F)$	$t^3(^4A_2) e^2(^1A_1)$	-13 B + 7 C

Vrednosti parametara B i C mogu se jednostavno odrediti na osnovu energija prelaza sa osnovnog  $^6A_1$  na neka od pobuđenih stanja.

Vrednosti za B i C se mogu izračunati i iz spektralnih traka koje odgovaraju prelazima

$$^6A_1 \rightarrow ^4T_1(G) \quad ^6A_1 \rightarrow ^4T_2(G)$$

$$^6A_1 \rightarrow ^4T_2(I) \quad ^6A_1 \rightarrow ^4T_2(D)$$

Korišćenjem jednačine (\*) se dobija da je:

$$B = \frac{\tilde{v}(^6A_1 \rightarrow ^4T_2(G)) - \tilde{v}(^6A_1 \rightarrow ^4T_1(G))}{8} \quad (6.1.)$$

$$10D_q = 10B + 6C - \tilde{v}(^6A_1 \rightarrow ^4T_1(G)) \quad (6.2.)$$

ili

$$10D_q = 18B + 6C - \tilde{v}(^6A_1 \rightarrow ^4T_2(G))$$

Na osnovu izračunatih vrednosti parametara  $10D_q$ , B i C može se predvideti gde treba da se pojave pojedine  $d-d$  trake, koristeći pri tome relacije kao što su

$$\tilde{\nu}({}^6A_1 \rightarrow {}^2T_2(I)) = 15B + 10C - 10D_q$$

$$\tilde{\nu}({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)) = 13B + 5C$$

$$\tilde{\nu}({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(D)) = 19B + 7C$$

U sva tri spektra prva traka se javlja u oblasti gde je  $\tilde{\nu}$  nešto veće od  $11000 \text{ cm}^{-1}$  i pridruženo je  $d-d$  prelazu sa osnovnog  ${}^6A_1$  na prvi pobuđeni  ${}^4T_1$  nivo. Drugi  $d-d$  prelaz, identifikovan kao  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  lociran je u snimljenim spektrima na  $\sim 18000 \text{ cm}^{-1}$ .

Na osnovu položaja ovih spektralnih traka, uz korišćenje jednačina 6.1. i 6. 2. izračunati su parametri kristalnog polja  $10D_q$  i Rakov parametar B što je prikazano na narednim stranicama. S obzirom na bliske vrednosti  $\tilde{\nu}$   $d-d$  traka na osnovu kojih su proračunate vrednosti  $10D_q$ , kao što se može zapaziti su slične kod sva tri kompleksa. Ona se kreće oko  $15050$  do  $15800 \text{ cm}^{-1}$ , pa i ako se slabim poljem kod  $d^5$  sistema ( $\text{Fe}^{+3}$ ) smatra ono do  $\sim 22500 \text{ cm}^{-1}$  u poređenju sa  $10D_q$  kod nekih drugih kompleksa  $\text{Fe}^{+3}$  [25] ono je mnogo jače.

Slične vrednosti Rakovog parametra B, odnosno  $\beta$  ukazuju da je kod sva tri ispitivana jedinjenja sličan stepen kovalentnosti hemijskih veza u okruženju. Naime, parametar  $\beta$ , kao što je navedeno, odražava udeo kovalentnog karaktera u hemijskoj vezi. On je kao odnos parametra B u vezanom i u slobodnom jonu utoliko manji ukoliko je kovalentnost veze veća. Može se zaključiti da je u sva tri ispitivana kompleksa kovalentnost veze slična.

Na osnovu vrednosti  $10D_q$  i B izračunate su vrednosti za  $\tilde{\nu}$  nekih drugih mogućih  $d-d$  prelaza. Kad se uporede ove kalkulisane vrednosti sa onim  $\tilde{\nu}$  koje su observirane, vidi se da su u spektrima  $[\text{Fe}(\text{HL}^2)_2]\text{Cl}$  i  $[\text{Fe}(\text{HL}^3)_2]\text{Cl}$  prisutne i trake vezane za prelaze sa  ${}^6A_1$  na  ${}^4A_1(G)$ ,  ${}^4E_1(G)$  i  ${}^4T_2(D)$ . Kod spektra  $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2]\text{Cl}$  nisu međutim observirani ni ovi d-d prelazi ni neki od ostalih mogućih. Verovatno je da su prekriveni IL i CT prelazima.

Maksimumi koji su detektovani na difuzno-refleksionom spektru kompleksa  $[Fe(HL^I)_2]Cl$  dati su u tabeli 5:

$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Tip prelaza
$\tilde{\nu}_1$ 11700	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
$\tilde{\nu}_2$ 18000	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
$\tilde{\nu}_3$ 27000	IL
$\tilde{\nu}_4$ 28000	IL
$\tilde{\nu}_5$ 30000	CT
$\tilde{\nu}_6$ 35000	CT
$\tilde{\nu}_7$ > 45000	IL

Tabela 5. - Detektovani prelazi u refleksionom spektru  $[Fe(HL^I)_2]Cl$

Ove vrednosti su iskorišćene da se izračunaju Rakovi parametri:

$$B = \frac{\tilde{\nu}({}^6A_1 - {}^4T_1) - \tilde{\nu}({}^6A_1 - {}^4T_2)}{8} = \frac{18000 - 11700}{8} \text{ cm}^{-1} = 787.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$C = 4B = 3150 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta = \frac{B}{B_{\text{iona}}^+} = 0.776; \quad B_{\text{iona}}^+ = 1015 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}({}^6A_1 - {}^4T_1) = -10D_q + 10B + 6C = 11700 \text{ cm}^{-1}$$

$$10D_q = 10B + 6C - \tilde{\nu}_1 = 7875 + 6 \cdot 3150 - 11700 \text{ cm}^{-1}$$

$$10D_q = 15075 \text{ cm}^{-1}$$

Kalkulisane vrednosti za ostale *d-d* prelaze

$${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G); {}^4E_1(G) \quad 10B + 5C = 23625 \text{ cm}^{-1} \quad \text{nije observiran}$$

$${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D); \quad 13B + 5C = 25987.5 \text{ cm}^{-1} \quad \text{nije observiran}$$

$${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_{(D)}; \quad 14B + 5C = 26775 \text{ cm}^{-1} \quad \text{zaklonjen IL-om}$$

$${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(D); \quad 19B + 7C = 37102.5 \text{ cm}^{-1} \quad \text{zaklonjen CT-om}$$

U Tabeli 6. su prikazani maksimumi registrovani na difuzno-refleksionom spektru kompleksa  $[Fe(HL^2)_2]Cl$

$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Tip prelaza
$\tilde{\nu}_1$ 11300	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(d-d)$
$\tilde{\nu}_2$ 15800	CT
$\tilde{\nu}_3$ 17500	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(d-d)$
$\tilde{\nu}_4$ 23500	${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1(G) {}^4E_1(G)$
$\tilde{\nu}_5$ 25000	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$
$\tilde{\nu}_6$ 27000	IL
$\tilde{\nu}_7$ 28000	IL
$\tilde{\nu}_8$ 30000	CT
$\tilde{\nu}_9$ 34600	CT
$\tilde{\nu}_{10} > 45000$	IL

Tabela 6. - Detektovani prelazi u refleksionom spektru  $[Fe(HL^2)_2]Cl$

Rakovi parametri za ovaj kompleks imaju sledeće vrednosti:

$$B = \frac{\tilde{\nu}({}^6A_1 - {}^4T_2) - \tilde{\nu}({}^6A_1 - {}^4T_1)}{8} = \frac{17500 - 11300}{8} \text{ cm}^{-1} = 775 \text{ cm}^{-1}$$

$$C = 4B = 3100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta = \frac{B}{B_{jona}^+} = 0.764$$

$$\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}({}^6A_1 - {}^4T_1) = -10D_q + 10B + 6C = 11300 \text{ cm}^{-1}$$

$$10D_q = 10B + 6C - \tilde{\nu} = 7750 + 18600 - 11300 \text{ cm}^{-1}$$

$$10D_q = 15050 \text{ cm}^{-1}$$

Kalkulisane vrednosti za ostale *d-d* relaza

$$^6A_1 \rightarrow ^4T_1(G); ^4E_1(G) \quad 10B + 5C = 23250 \text{ cm}^{-1}$$

$$^6A_1 \rightarrow ^4T_2(D); \quad 13B + 5C = 25575 \text{ cm}^{-1}$$

$$^6A_1 \rightarrow ^4E_{(D)}; \quad 14B + 5C = 26350 \text{ cm}^{-1} \quad \text{nije observiran}$$

(verovatno je preklopljen)

$$^6A_1 \rightarrow ^4T_1(D); \quad 19B + 7C = 36425 \text{ cm}^{-1} \quad \text{zaklonjen CT-om}$$

(preklopljen)

Maksimumi detektovani na difuzno-refleksionom spektru trećeg kompleksa

$[Fe(HL^3)_2]Cl$  su prikazani u Tabeli 7.

$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Tip prelaza
$\tilde{\nu}_1$ 11400	$^6A_1 \rightarrow ^4T_1$
$\tilde{\nu}_2$ 16200	CT
$\tilde{\nu}_3$ 17800	$^6A_1 \rightarrow ^4T_2$
$\tilde{\nu}_4$ 23000	$^6A_1 \rightarrow ^4A_1(G), ^4E_1(G)$
$\tilde{\nu}_5$ 26000	$^6A_1 \rightarrow ^4T_2(D)$
$\tilde{\nu}_6$ 27000	IL
$\tilde{\nu}_7$ 27800	IL
$\tilde{\nu}_8$ 30000	CT
$\tilde{\nu}_9$ 36000	CT
$\tilde{\nu}_{10}$ 40000	IL
$\tilde{\nu}_{11} > 45000$	IL

Tabela 7. - Detektovani prelazi u refleksionom spektru  $[Fe(HL^3)_2]Cl$

Na analogan način raskoši parametri izračunati za ovaj kompleks iznose:

$$B = \frac{\tilde{v}(^6A_1 - ^4T_1) - \tilde{v}(^6A_1 - ^4T_1)}{8} = \frac{17800 - 11400}{8} \text{ cm}^{-1} = 800 \text{ cm}^{-1}$$

$$C = 4B = 3200 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta = \frac{B}{B_{\text{pona}}} = 0.788$$

$$\tilde{v}_1 = \tilde{v}(^6A_1 - ^4T_1) = -10D_q + 10B + 6C = 11400 \text{ cm}^{-1}$$

$$10D_q = 10B + 6C - \tilde{v}_1 = 8000 + 6 \cdot 3200 - 11400 \text{ cm}^{-1}$$

$$10D_q = 15800 \text{ cm}^{-1}$$

Kalkulisane vrednosti za ostale *d-d* relaza

$$^6A_1 \rightarrow ^4T_1(G); ^4E_1(G) \quad 10B + 5C = 24000 \text{ cm}^{-1}$$

$$^6A_1 \rightarrow ^4T_2(D); \quad 13B + 5C = 26400 \text{ cm}^{-1}$$

$$^6A_1 \rightarrow ^4E_{(D)}; \quad 14B + 5C = 27200 \text{ cm}^{-1} \text{ zaklonjen IL-om}$$

$$^6A_1 \rightarrow ^4T_1(D); \quad 19B + 7C = 37600 \text{ cm}^{-1}$$

### 7.3. Spektri prenosa naelektrisanja u kompleksima $[Fe(HL^n)_2]Cl$

Nakon identifikacije intraligandnih traka i maksimuma koji potiču od spektara kristalnog polja, preostale spektralne trake su protumačene kao posledica prelaza sa prenosom naelektrisanja.

To su trake koje se kod svih kompleksa javljaju skoro na istom mestu, tj. vrednosti  $\tilde{v}$  njihovih maksimuma su veoma bliske, što se može videti iz tabele 8.

$Fe(HL^1)Cl$	$Fe(HL^2)Cl$	$Fe(HL^3)Cl$
—	$15800 \text{ cm}^{-1}$	$16200 \text{ cm}^{-1}$
$30000 \text{ cm}^{-1}$	$30000 \text{ cm}^{-1}$	$30000 \text{ cm}^{-1}$
$35000 \text{ cm}^{-1}$	$34600 \text{ cm}^{-1}$	$36000 \text{ cm}^{-1}$

Tabela 8. CT spektri u kompleksima  $[Fe(HL^n)_2]Cl$

Kao što je već rečeno, spektri prenosa naelektrisanja spadaju u dozvoljene električno-dipolne prelaze pa kao takvi imaju veći intenzitet i trebalo bi da se po tome jasno razdvajaju od zabranjenih  $d\text{-}d$  prelaza. Međutim, spektri prenosa naelektrisanja mogu ponekad biti delimično zabranjeni nekim izbornim pravilom što se tada odražava i na njihov intenzitet.

Već je bilo reči o pojavi vezujućih i razvezujućih MO kao i njihovoj podeli na orbitale  $\sigma$ ,  $\pi$  i  $n$  tipa. Vezujuće orbitale se nalaze ispod razvezujućih i po pravilu su  $\sigma$  orbitale locirane ispod  $\pi$  orbitala. Nasuprot njima, razvezujuće orbitale  $\sigma^*$  imaju najveću energiju, dok su nešto stabilnije  $\pi^*$  orbitale. Iznad vezujućih, a ispod razvezujućih orbitala u nekim slučajevima pojavljuju se nevezujuće orbitale  $n$ . Karakteristično je da se nevezujuće orbitale javljaju kod jedinjenja sa heteroatomima kao što su azot, kiseonik, sumpor ili halogen, a koji unose nepodeljene elektronske parove. [26]

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

U našem slučaju su se u okruženju nalazili upravo atomi O, N ili S za koje je utvrđeno da unose nepodeljene elektronske parove i stvaraju nevezujuće orbitale.

U simetriji  $O_h$ , kao što je navedeno, nevezujuća ligandna orbitala pripada tipu  $t_{1g}$  i najverovatnije je da su baš sa nje nastali prenosi naelektrisanja ligand  $\rightarrow$  metal, kojima u CT spektrima odgovara i najmanja energija.

Spektralne trake na  $15800 \text{ cm}^{-1}$  kod  $[\text{Fe}(\text{HL}^2)_2]\text{Cl}$  i na  $16200 \text{ cm}^{-1}$  kod  $[\text{Fe}(\text{HL}^3)_2]\text{Cl}$  protumačene su upravo ovakvim CT prelazima. Što se tiče kompleksa  $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2]\text{Cl}$  kod njega nije jasno izražen maksimum na  $\sim 16000 \text{ cm}^{-1}$  koji je prisutan u spektrima druga dva kompleksa. Međutim velika širina maksimuma 2 ( $>5000 \text{ cm}^{-1}$ ) kao i prisutan minimum u R na  $\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$  (istina slab) ukazuje da i ovde postoji verovatno isti prelaz.

Intenzitet ovih traka se ne razlikuje od intenziteta bliskih *d-d* prelaza, što je i razumljivo s obzirom da potiču od CT-a sa nevezujuće orbitale.

Preostale dve CT trake se javljaju kao sva tri ispitana kompleksa na  $\tilde{\nu} = 30000 \text{ cm}^{-1}$  i oko  $35000 \text{ cm}^{-1}$ , a potiču verovatno od prelaza sa ligandnih  $\pi$  vezujućih orbitala na orbitale metala.

## 7. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitani su elektronski spektri tri kompleksa Fe(III) u kojima se centralni metalni jon nalazio u oktaedarskoj koordinaciji.

Zavisno od liganda i koordinacija je bila heteroatomna, sa atomima N i O, odnosno, S u neposrednom okruženju.

Trake iz difuznih refleksionih spektara interpretirane su kao posledica *d-d* prelaza (spektri kristalnog polja), intraligandnih prelaza i prelaza sa prenosom naelektrisanja.

S obzirom da Fe(III) predstavlja  $d^5$  sistem *d-d* prelazi su zabranjeni i po spinu, ali su i pored toga neke spektralne trake jasno uočljive. Koristeći dijagrame Tanabe-Sugano, odnosno za dati sistem odgovarajuće relacije, proračunati su parametri kristalnog polja  $10D_q$ , Rakovi parametri B i C, kao i parametar  $\beta$ .

Dobijene vrednosti za  $10D_q$  ukazuju da se kod sva tri kompleksa kristalno polje može okarakterisati kao slabo te da se Fe(III) nalazi u visokospinskom stanju. Slične vrednosti za parametre  $10D_q$ , B, C i  $\beta$  ukazuju da varijacije pojedinih atoma u okruženju u ovom slučaju ne menjaju bitno jačinu kristalnog polja, kao ni stepen kovalentnosti hemijske veze. Na osnovu vrednosti parametara  $10D_q$ , B i C proračunate su  $\tilde{\nu}$  za ostale moguće *d-d* prelaze. Neki od njih su i observirani sa vrednostima  $\tilde{\nu}$  koje se dobro slažu sa kalkulisanim. Prisustvo IL i CT traka je zaklonilo, međutim, neke od mogućih *d-d* prelaza te u spektirma nisu identifikovani.

Kod spektara prenosa naelektrisanja takođe nije ispoljena zavisnost položaja spektralnih traka od promene pojedinih atoma u okruženju. Nešto slabiji intenzitet prve CT trake ukazuje da se verovatno radi o prenosu naelektrisanja sa nevezujućih ligandnih orbitala na orbitale centralnog jona.

CT trake većeg intenziteta interpretirane su kao  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelazi elektrona sa liganda na metal.

**8. LITERATURA**

1. Берсукер И.Б.  
Строение и свойства координационных соединений, Изд "ХИМИЯ", Ленинград (1971)
2. Марфунин А.С.  
Введение в физику минералов, Изд. "Недра", Москва (1974)
3. Mc Clure D.  
Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals, Academic press, New York and London
4. Einstein J.C.  
J. Chem. Phys. 34, 1628 (1961)
5. Liehr A.D., Ballhausen C.J.  
Ann. Phys. (N.Y.) 6, 134 (1959)
6. Liehr A.D.  
J. Phys. Chem. 67, 1314 (1963)
7. Van Vleck J.N., A. Sherman  
Rev. Mod. Phys. 7, 167 (1935)
8. Van Vleck J.N.  
J. Chem. Phys. 8, 787 (1935)
9. Grifits J.S.  
J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 229 (1956)
10. Ельяшевич М.А.  
Атомная и молекулярная спектроскопия, Гос. изд. физ. мат. литературы, Москва (1962)
11. Драго Р.  
Физические методы в неорганической химии, Изд. "Мир", Москва (1967)
12. Mc Clure D.  
J. Luminiscence 12/13, 67 (1976)
13. Jørgensen C.K.  
Energy Levels of Complexes and Gascons Inos, Copenhagen (1957)
14. Tables for Conversion of x-ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing, US 680 Washington 1980.

15. Kortüm G., Braun W. and Herzog G.  
Angew. Chem. Inter. Ed. 2, 333 (1963)
16. Кравцов В.Х. и др.  
Координаты Химии. 7, 1569 (1981)
17. Kubelka P. and Munk F.  
Z. Techn. Phys. 12, 593 (1931)
18. Van Vleck J.N.  
J. Phys. Chem. 41, 67 (1937)
19. Kortüm G.  
Z. Naturforsch 19 a, 28 (1964)
20. Ana Kozmidis- Petrović  
Uticaj kristalnog polja na elektronske nivoe vanadijuma u kompleksima sa S-metiltiosemikarbazonima, doktorska disertacija, Novi Sad (1984)
21. D.M. Petrović, V.M. Leovac, S. Lukić  
Z. Kristallogr. 168, 31 (1984)
22. A. Petrović, B. Ribar, D. Petrović, V. Leovac, N. Gerbelin,  
J. Coord. Chem. 11, 239 (1982)
23. Argay Gy., Kalman A., B. Ribar, V.M. Leovac, A.F. Petrović,  
Monatsh. Chem. 114, 1205 (1983)
24. George P. and Mc Clure D.S.  
Prog. Inorg. Chem. 1, 381 (1959)
25. A. Petrović and S. Carić  
Rev. Res. Fac. Sci. Univ. Novi Sad, 13, 13 (1983)
26. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.  
Квантовая органическая химия, Изд. "Мир" Москва (1967).