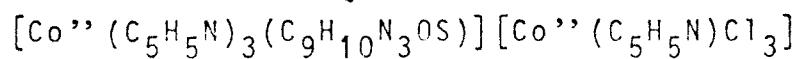


Ред.	20. XII. 1983
Факултет	
Документ	
Број	03/10/57

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
INSTITUT ZA FIZIKU

Mijić K. Mira

KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA  
TRI(PIRIDIN)(S-METILTIOSEMIKARBAZONAT SALICILALDEHIDA)KOBALTA(II)  
TRIHLORO(PIRIDIN)KOBALTATA(II)



(Diplomski rad)

NOVI SAD

1983.

*Zahvaljujem se dr Vladimiru Divjakoviću,  
vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta  
u Novom Sadu, na pruženoj temi i na многим korisnim  
diskusijama i sugestijama u toku izrade ovog diplom-  
skog rada.*

## SADRŽAJ

I	UVOD	1
II	TEORIJSKI DEO	
2.0.	Uvod	4
2.1.	Primena Fourier-ovih redova u rendae- nostruktturnom istraživanju	4
2.2.	Patterson-ova sinteza	10
2.3.	Utačnjavanje rešene strukture i faktor tačnosti	13
III	EKSPERIMENTALNI DEO	
3.0.	Uvod	17
3.1.	Dobijanje kristala i kristalografski podaci	18
3.2.	Rešavanje kristalne strukture	19
3.3.	Opis kristalne strukture	23
IV.	ZAKLJUČAK	30
V.	LITERATURA	32

## I. UVOD

Današnji stupanj razvoja nauke i tehnologije zahteva poznavanje strukture materijala do reda veličine medjuatomskih razmaka. Ovo se još uslovno naziva i fina struktura materije. Pored toga analizira se i tzv. nadmolekularna struktura: to je struktura krupnijih detalja materije (krupnijih od molekula). Kod polimera to su: globule, lamele, sferuliti itd.

Poznavanjem strukture molekula minerala nadjenih u prirodi omogućena je sinteza veštačkih minerala (čistih). Detaljno poznavanje strukture bioloških makromolekula, recimo molekula DNK, odgovornog za nasledje, zatim poznavanje strukture belančevina, hormona, fermenta, antitela i drugih bioloških makromolekula dalo je odgovor na mnoga pitanja iz te oblasti.

Ovde će ukratko biti izneto na koji način i pod kojim uslovima možemo dospevati do medjuatomskih dimenzija, a rendgenostrukturalna analiza kao jedna od mogućnosti biće detaljnije obradjena.

Poznato je da naše oko ne može uočavati detalje nekog predmeta (na daljini jasnog vida) koji su sitniji od  $\sim 0,1\text{mm}$ . Za finije detalje razvili su se instrumenti: lupa, mikroskop, elektronski mikroskop. Rendgenostrukturalna analiza jeste postupak koji dovodi do rezultata ekvivalentnih mikroskopiranju sa velikom moći razlaganja.

Kod običnog mikroskopa postižu se uvećanja reda veličine  $10^3$  (1000 - 2000). To znači da se direktno mogu posmatrati detalji veličine oko  $0,2\text{-}0,3\mu$ . Moć razlaganja mikroskopa može biti prikazana izrazom

$$R = \frac{1}{\Delta} = \frac{K}{\lambda}$$



gde je konstanta  $K$  reda veličine jedinice,  $\lambda$  - talasna dužina, kroz preparat propuštenog zračenja, radi prosvetljavanja prepa, rata, a  $\Delta$  najmanje rastojanje pri kojem se dve tačke preparata mogu još videti razdvojene.

Difrakcija svetlosti na objektivu mikroskopa kojom mikroskopiramo preparat uslovljava zamućenost slike pri maksimalnim uvećanjima.

Treba smanjiti talasnu dužinu propuštenog zračenja pada se poboljša moć razlaganja. Izlazi da bi za "mikroskopiranje" atoma i molekula bilo optimalno koristiti x-zrake ( $\Delta \sim \lambda \approx 1\text{Å}$ ). Ovo je međutim tehnički neizvodljivo jer ne poznajemo način na koji bi se izvelo fokusiranje rasejanog x-zračenja od preparata. Ne postoji, naime, sočiva za x-zrake.

Ako se za prosvetljavanje preparata ipak koriste x-zraci, onda se posle prolaska kroz uzorak dobija slika rasejanja koja je za tečne i amorfne uzorke difuzna, a za kristalne (prah, monokristal) je diskretna. Pri rasejanju na kristalu dobija se difrakcija x-zraka koju registrujemo kao difrakcionu sliku.

Pokazuje se da je moguće uvesti određen matematički formalizam u cilju fokusiranja rasejanog x-zračenja, ali samo u slučaju da je ono rasejano na monokristalu. To znači da je na određen način matematičkim postukom moguće definisati sočiva za x-zrake i tako doći do konačne slike "mikroskopiranog" objekta na nivou medjumolekulskih rastojanja.

Postupak "mikroskopiranja" koristeći "matematička sočiva" moguće je na osnovu važenja sledeće činjenice:

Difrakciona slika je Furije transform strukture kristala. Važi i obratno: struktura kristala je Furije transform difrakcione slike.

Zbog toga, da bi se izveo ovaj postupak rendgenostrukturne analize na nekoj supstanci, ona mora biti prethodno dovedena u čvrstu fazu i to u formu monokristala dovoljno velikih dimenzija ( $\sim 0,1\text{mm}$ ). Ovakav uzorak podvrgava se ozračavanju x-zracima, a pri tome difraktovano zračenje se registruje po intenzitetu i položaju u prostoru. Ovaj skup podataka nas može dovesti

do trodimenzionalne slike odgovarajućih objekata čije dimenziije odgovaraju talasnoj dužini upotrebljenog zračenja -  $\sim 1\text{\AA}$ , a ovi objekti predstavljaju atome i atomske grupe u elementarnoj celiji kristalnog prostora.

## II. TEORIJSKI DEO

### 2.0. UVOD

Rendgenostrukturalna analiza kristala se izvodi u dva dela. U rezultate prvog dela istraživanja spadaju kristalografski podaci (dimenzije i oblik elementarne čelije kristala, simetrija kristalne rešetke, merena i računata gustina kristala i broj stehiometrijskih jedinica u elementarnoj čeliji).

Koristeći ove podatke možemo pristupiti drugom delu istraživanja, određivanja rasporeda atoma ispitivanog kristalnog jedinjenja, odnosno određivanja koordinata svih atoma koji čine elementarnu čeliju, kao i određivanja medjuatomskih rastojanja i uglova, sa što većom tačnošću.

Do rezultata i prvog i drugog dela istraživanja dolazi se analizom i obradom podataka dobijenih difrakcijom rendgenskih zraka na monokristalu.

Postupak rešavanja kristalne strukture odvija se tako što se iz izmerenih integralnih intenziteta difraktovanih zraka, posle potrebnih korekcija, određuju tzv. opažene strukturne amplitudе  $F_o$  koje se upoređuju sa izračunatim strukturnim amplitudama  $F_c$  dobijenim na osnovu prepostavljenog modela strukture.

### 2.1. PRIMENA FOURIER-OVIH REDOVA U RENDGENOSTRUKTURNOM ISTRAŽIVANJU

Za rasejanje x-zraka na atomima supstance odgovorni su elektroni iz omotača. Koncentracija elektrona u kristalu je najveća baš tamo gde se nalaze atomi i zato maksimumi funkcije

Elektronske gustine

(      ) u elementarnoj čeliji kristala odgovaraju koordinata-  
ma atoma.

Za nalaženje raspodele elektronske gustine u elementar-  
noj čeliji koristi se teorema o razvoju periodične funkcije u  
Fourier-ov red.

Elektronska gustina u kristalu, koja predstavlja broj  
elektrona u jedinici zapremine, je trodimenziona periodična  
funkcija koordinata i može se pomoću trodimenzionog Fourier-ov-  
og reda predstaviti na sledeći način

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1)$$

gde je  $V$  zapremina elementarne čelije,  $x, y, z$  su koordinate  
nekе tačke u elementarnoj čeliji, a  $F_{(hkl)}$  je strukturni  
faktor za neki skup indeksa  $(hkl)$ .

Glavni problem, koji znatno komplikuje metod rešavanja  
strukture je u tome što su koeficijenti Fourier-ovog razvoja  
elektronske gustine, strukturni faktori - kompleksne veličine:

$$F_{(hkl)} = |F_{(hkl)}| \cdot e^{i\alpha(hkl)} \quad (2)$$

Iz izmerenih integralnih intenziteta difraktovanog zračenja do-  
bija se samo modul strukturne amplitude  $|F_{(hkl)}|$ , a ne i argu-  
ment  $\alpha$  koji zavisi od faze difraktovanog zračenja.

Integralni intenzitet difraktovanog rendgenskog zrače-  
nja dat je sledećim izrazom

$$I_{(hkl)} = K |F_{(hkl)}|^2 \cdot P(\theta) \cdot L(\theta) \cdot A \quad (3)$$

gde je veličina  $|F_{(hkl)}|$  modul strukturnog faktora,  $P(\theta)$  je  
polarizacioni faktor,  $L(\theta)$  je Lorenz-ov faktor,  $A$  se naziva  
apsorpcioni faktor, a  $K$  je konstanta.

Indeksi  $(hkl)$  su celi brojevi koji određuju pravce  
difrakcionih maksimuma. Strukturni faktori  $F_{(hkl)}$  mogu biti

izračunati iz uslova pozitivne interferencije rendgenskih zraka rasejanih na kristalu i zavise od raspodele odredjenih vrsta atoma u elementarnoj čeliji

$$F_{(hkl)} = \sum_{v=1}^n f_v \cdot e^{2\pi i (hx_v + ky_v + lz_v)} \quad (4)$$

Ovde je  $f_v$  - atomski faktor rasejanja  $v$ -og atoma u elementarnoj čeliji, a  $x_v, y_v, z_v$  su kordinate  $v$ -og atoma. Rendgenski zraci, rasejani na elektronskom omotaču atoma, delimično su defazovani što izaziva slabljenje intenziteta rasejanog zračenja, za sve uglove  $\theta \neq 0$ .

Ovu zavisnost izražava veličina  $f_v = f_v \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$  koja se naziva atomski faktor rasejanja i predstavlja moć rasejanja rendgenskog zračenja jednim atomom. Definiše se kao odnos amplitude talasa rasejanog sa atoma i amplitude talasa rasejanog sa slobodnog elektrona.

Veličina  $2\pi(hx_v + ky_v + lz_v)$  u izrazu (4) predstavlja vrednost početne faze rasejanog zračenja na pojedinim atomima iz elementarne čelije u difrakcionom pravcu  $(hkl)$ . Izraz (4) daje vezu izmedju početnih faza zraka, difrakcionog pravca i koordinata odgovarajućeg atoma.

Modul strukturnog faktora možemo napisati i na sledeći način:

$$|F_{(hkl)}| = \sqrt{\left[ \sum_{v=1}^n f_v \cos 2\pi (hx_v + ky_v + lz_v) \right]^2 + \left[ \sum_{v=1}^n f_v \sin 2\pi (hx_v + ky_v + lz_v) \right]^2} \quad (5)$$

To znači da smo strukturu amplitudu sastavili iz projekcija i amplituda pojedinih atoma, pa je  $|F_{(hkl)}|$  ukupna amplituda čvorova.

Da bi prema izrazu (1) bilo moguće izračunati vrednost elektronske gustine u okolini proizvoljne tačke  $(x, y, z)$  u elementarnoj čeliji, neophodno je poznavanje strukturalnih faktora  $F_{(hkl)}$ , kao koeficijenata Fourier-ovog reda.

Prema izrazu (2) za poznavanje strukturalnih faktora za

svaku trojku indeksa  $(hkl)$ , treba imati podatke o njihovim absolutnim vrednostima  $|F(hkl)|$  i podatke o fazama  $\alpha(hkl)$ . Prvi skup podataka dobijamo na osnovu merenih intenziteta difraktovanog rendgenskog zračenja. Veza izmedju merenih intenziteta  $I(hkl)$  i modula strukturnih faktora  $|F(hkl)|$  data je izrazom (3).

Drugi skup podataka čine, direktnom merenju nepristupačne, faze  $\alpha(hkl)$ . Ako bi faze rasejanog zračenja na neki način bile tačno odredjene, nakon izmerenih intenziteta, bilo bi moguće izračunati sve Fourier-ove koeficijente  $F(hkl)$  u sumi (1), a prema tome i vrednosti za  $\rho(x,y,z)$ . Na mestima gde  $\rho(x,y,z)$  uzima maksimalne vrednosti nalaze se pojedini atomi, te je na taj način omogućeno stvaranje trodimenzione predstave o kristalnoj strukturi.

Određivanje faza strukturnih faktora iziskuje nove teškoće u rendgenskoj analizi kristala, poznate pod imenom "fazni problem". "Fazni problem" može se rešavati direktno i indirektno. Direktni put se sastoji u određivanju početnih faza pojedinih refleksija, polazeći od odnosa njihovih intenziteta. Indirektni način rešavanja faznog problema sastoji se u dobijanju nekih konkretnih podataka o rasporedu nekoliko atoma, i na osnovu toga se računaju strukturni faktori u prvoj aproksimaciji. Sa ovim približnim strukturnim faktorima računa se Fourier-ova sinteza za funkciju elektronske gustine  $\rho(x,y,z)$ . Medju maksimumima ove funkcije nalaze se sem zadatih, još i novi maksimumi. U sledećem koraku, odnosno novoj Fourier-ovoj sintezi, koordinate novih maksimuma se zadaju kao poznate. Ponavljanjem ovog postupka (često su dovoljne dve do tri Fourier-ove sinteze da bi se dobili svi atomi iz elementarne celije) dolazi se do ispravnog modela kristalne strukture koji se dalje utačnjavaju.

Za rešavanje faznog problema ukratko će biti opisano nekoliko metoda.

a) Metoda "probe i pogreške"

Ova metoda je istorijski prva metoda koja se upotrebila za rešavanje kristalne strukture. Kod ove metode se pretpostavi jedan strukturni model i izračuna se faza strukturnog faktora. Iz pretpostavljenog modela se odrede koordinate svih atoma. Pomoću nadjenih koordinata se izračuna strukturni faktor  $|F_C(hkl)|$ , pa se taj iznos uporedi sa merenim vrednostima  $|F_0(hkl)|$ . Stepen slaganja se daje preko R-faktora. Što je manja vrednost R-faktora to je verovatnije da je uzeti strukturni model tačan. Ova metoda danas ima mali praktični značaj pošto može da služi samo za rešavanje prostih struktura.

b) Direktna metoda

Ova metoda je statističkog karaktera i koristi se za rešavanje struktura onih kristala koji imaju atome podjednake težine. Za određivanje početnih faza polazi se od merenih intenziteta pojedinih refleksija. Kod ove metode se sa prihvativom verovatnoćom određuju faze primenom statističke zavisnosti izmedju refleksija.

c) Metoda izomorfne zamene

Ova metoda se dosta koristi za fazno određivanje kod izomorfnih kristala. Ako je već poznata struktura nekog jedinjenja, tada se struktura jedinjenja koje je prvom izomorfno, rešava po toj metodi.

Počiva na tome da se za par izomorfnih kristala, koji se razlikuju samo po vrsti teškog atoma, pažljivo izmere intenziteti svih refleksija i iz Patterson-ove sinteze odredi položaj teškog atoma. Na osnovu veličine intenziteta i poznatog položaja oba teška atoma može se odrediti faza strukturnog faktora. Zbog toga se i kaže da je ovo metoda za eksperimentalno određivanje faze.

d) Metoda teškog atoma

Kada u elementarnoj ćeliji kristala postoji jedan ili više teških atoma, tada se za rešavanje strukture koristi metoda "teškog" atoma. Pod pojmom "težak atom" podrazumeva se atom sa dovoljno velikim rednim brojem. Faze većine intenzivnih strukturalnih faktora su odredjene položajem teškog atoma. Primena ove metode je naročito jednostavna kod struktura sa samo jednim teškim atomom.

Postoji usvojen kriterijum da ako je kvadrat rednog broja teškog atoma približno jednak zbiru kvadrata rednih brojeva lakih atoma, tada se postiže najbolji uspeh u rešavanju strukture.

Približan položaj teških atoma se određuje dosta jednostavno analizom medjuatomske Patterson-ove funkcije (koja je definisana u daljem tekstu). Određeni položaji teških atoma dalje se koriste za približno određivanje faze strukturalnog faktora.

Kako je strukturalni faktor kompleksna veličina, može se izraziti u sledećem obliku

$$F_{(hkl)} = F_{(hkl)}^{(1)} + iF_{(hkl)}^{(2)} \quad (6)$$

gde je  $F_{(hkl)}^{(1)} = \sum_v f_v \cos 2\pi (hx_v + ky_v + lz_v)$   $F_{(hkl)}^{(2)} = \sum_v f_v \sin 2\pi (hx_v + ky_v + lz_v)$  } (7)

odavde sledi

$$\operatorname{tg} \alpha(hkl) = \frac{F_{(hkl)}^{(2)}}{F_{(hkl)}^{(1)}} \quad (8)$$

Uvrštavajući koordinate teških atoma u jednačine (7) možemo naći približne vrednosti  $F_{(hkl)}^{(1)}$  i  $F_{(hkl)}^{(2)}$  i tada prema jednačini (8) naći početne faze većine intenzivnih refleksija. Pomoću dobijenih podataka o početnim fazama možemo izraču-

nati približnu elektronsku gustinu (po formuli (1)).

Položaji najviših maksimuma elektronske gustine odgovaraće ranije zadatim položajima teških atoma. Ostali maksimi- mi koji se pojave odredjuju približne položaje traženih atoma strukture. U sledećem koraku novonadjeni atomi se zadaju kao poznati, pa tako dobijamo još nove maksimume. Tako se polazni model sve više približava realnoj strukturi kristala. Sukcesivno računanje približne elektronske gustine i iznalaženje novih atoma se vrši sve do konačnog modela kristalne strukture. Ovaj metod rešavanja predstavlja tzv. metod sukcesivnih Fourier-ovih redova.

## 2.2. PATTERSON-OVA SINTEZA

Indirektno rešavanje faznog problema zasniva se na računanju trodimenzionalnog Fourier-ovog reda. Ovaj metod je razradio Patterson. U ovom slučaju, kao koeficijenti reda, koriste se kvadратi modula strukturnih faktora  $|F(hkl)|^2$ , koji se dobijaju iz izmerenih intenziteta rendgenskog zračenja.

Trodimenzionalna Patterson-ova funkcija definisana je izrazom:

$$P(u, v, \omega) = V \iiint_{000}^{111} \rho(x, y, z) \rho(x_1, y_1, z_1) dx dy dz \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{gde je } x_1 &= x + u \\ y_1 &= y + v \\ z_1 &= z + \omega \end{aligned}$$

odakle sledi da su  $u, v, \omega$  komponente vektora čiji je početak u tački  $(x, y, z)$ , a kraj u tački  $(x_1, y_1, z_1)$ .

Ako ove koordinate definišu položaje atoma u elementarnoj celiji kristala, tada su obe podintegralne funkcije u relaciji (9) različite od nule, pa je i  $P(u, v, \omega) \neq 0$ , što znači da komponentama medjuatomskih vektora  $(u, v, \omega)$  odgovaraju ekstremumi Patterson-ove funkcije.

Patterson-ova funkcija ima sledeće osobine:

1. Maksimumi Patterson-ove funkcije odgovaraju krajevima medjuatomskih rastojanja. Visine ovih maksimuma srazmerne su proizvodu elektronskih gustina na krajevima medjuatomskih rastojanja, odnosno proizvodu rednih brojeva odgovarajućih atoma.
2. Elementarna ćelija od  $N$  atoma sadrži približno  $N(N-1)$  medjuatomskih vektora, odnosno  $N(N-1)$  maksimuma na Patterson-ovoj mapi.
3. Patterson-ova funkcija se odlikuje složenošću koja raste sa brojem atoma u elementarnoj ćeliji, pa se zbog toga u nekim slučajevima cela struktura se ne može rešiti.
4. Zbog velikog broja maksimuma u Patterson-ovoj funkciji može se dogoditi da se maksimumi poklope, jer sasvim je moguće da se nadju dva vektora ista po veličini i pravcu

Ako se u relaciji (9) zameni izraz za elektronsku gustinu (1) dobija se

$$P(u, v, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{(hkl)}|^2 \cdot e^{2\pi i (hu + kv + l\omega)} \quad (10)$$

Kako je već ranije rečeno, kvadrati modula strukturnih faktora, određuju se neposredno iz intenziteta rendgenskih difrakcija, pa prema tome Patterson-ov red (10) može biti jednoznačno izračunat. U Patterson-ovoj vektorskoj mapi dominiraju maksimumi koji odgovaraju medjuatomskim rastojanjima teških atoma. Maksimumi koji odgovaraju vektorima izmedju lakih atoma teško se mogu prepoznati zbog prisustva fona.

Zbog toga, iz Pattersonove mape određujemo samo položaj teških atoma. Pomoću dobijenih koordinata teških atoma izračunavaju se strukturni faktori  $F_c(hkl)$ , na osnovu kojih se prema jednačini (1) može izračunati Fourier-ova suma elektronske gustine u prvoj aproksimaciji.

U Fourier-ovoj mapi će se sem maksimuma koji odgovaraju zadatim koordinatama teških atoma pojaviti još i novi maksimumi. Sukcesivno ponavlјajući ovaj postupak izračunavanja Fourier-ove sinteze približavamo se realnoj strukturi kristala.

Da bi došli konačno do ispravnog modela strukture, odnosno da bi dobili koordinate svih atoma u elementarnoj čeliji koristi se diferentna Fourier-ova sinteza.

Diferentna Fourier-ova sinteza se definiše kao:

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum (F_{obs} - F_{cal}) \cdot e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} \quad (11)$$

gde je  $\rho_{obs} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum F_{obs} \cdot e^{-2\pi i (hx+ky+lz)}$

elektronska gustina u elementarnoj čeliji računata na osnovu opaženih strukturnih faktora i faza dobijenih utačnjavanjem nepotpune strukture, a

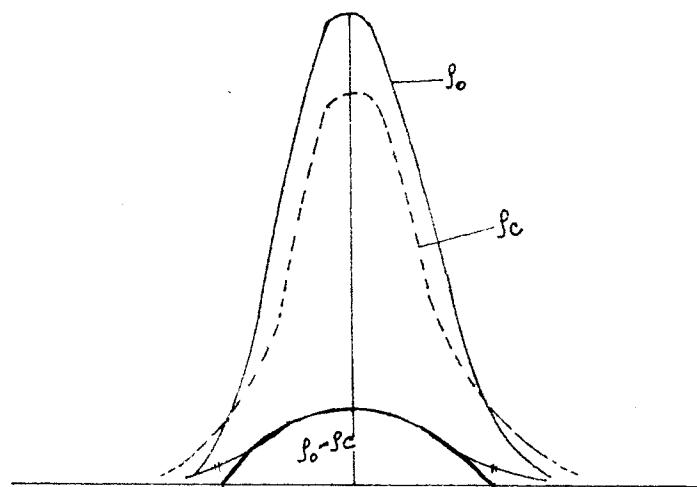
$$\rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum \sum F_{cal} \cdot e^{-2\pi i (hx+ky+lz)}$$

je elektronska gustina u elementarnoj čeliji izračunata na osnovu izračunatih (~~elektronskih~~  
<sup>strukturnih</sup>) faktora i istih faza nepotpune strukture.

Ako je model strukture ( $\rho_{cal}$ ) isti kao i stvarna struktura diferentna Fourier-ova mapa davaće u svim oblastima vrednost nula.

Ako, međutim, u modelu strukture nedostaju neki lakši atomi, npr. atomi vodonika ili je u procesu utačnjavanja modela neki od atoma lociran na pogrešno mesto, diferentna Fourier-ova mapa ukazivaće svojim maksimumima i minimumima na mesta u elementarnoj čeliji gde je potrebno izvršiti povećanje ili smanjenje elektronske gustine. Npr. ako je utačnjena kristalna struktura, a pri tome nisu uzeti u obzir položaji atoma vodonika, onda će diferentna Fourier-ova sinteza ispoljavati maksimume baš na mestima gde ovi atomi vodonika nedostaju, pod uslovom da su merenja strukturnih faktora  $F_{obs}$  izvršena dovoljno precizno.

Ovo je šematski prikazano na slici 1 u jednoj dimenziji gde maksimum od  $(\rho_o - \rho_c)$  ukazuje na mesto duž linije na kome



Sl.1.

treba zadati veću vrednost elektronske gustine nego što predviđa prvobitni model.

### 2.3. UTAČNJAVAњE REŠENE STRUKTURE I FAKTOR TAČNOSTI

Kada su odredjeni položaji svih atoma u elementarnoj celiji, potrebno je izvršiti utačnjavanje njihovih koordinata.

Jedan od metoda utačnjavanja jeste metod najmanjih kvadrata. Sastoji se u tome da se postigne što bolje slaganje modula izračunatih strukturnih faktora  $|F_c(hkl)|$  i modula strukturnih faktora dobijenih merenjem integralnih intenziteta  $|F_o(hkl)|$ . U principu, metod se sastoji u tome da suma

$$S = \sum_{hkl} w_{hkl} [\phi(F_o) - \phi(F_c)]^2 \quad (12)$$

ima najmanju vrednost.

Veličina  $\phi(F_o)$  je zadata, dobijena iz eksperimenta, a veličina  $\phi(F_c)$  zavisi od koordinata atoma koji se utačnjavaju. Veličina  $w_{hkl}$  predstavlja težinski množitelj dodeljen svakoj pojedinačnoj refleksiji  $(hkl)$  i pokazuje relativnu ocenu tačnosti intenziteta. Ako se za  $\phi(F)$  izabere  $|F(hkl)|$  relacija (12) ima oblik:

$$S = \sum_{hkl} \omega_{hkl} [ |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| ]^2 \quad (13)$$

Koordinate atoma za koje je ispunjen uslov da izraz (13) ima najmanju vrednost, predstavljaju tražene koordinate u elementarnoj celiji.

To se matematički može izraziti na sledeći način:

$$\frac{\partial S}{\partial x_v} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial y_v} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial z_v} = 0 \quad v=1, 2, 3, \dots, n. \quad (14)$$

Atomi u kristalu izvode termičke vibracije čija je frekvencija mala u odnosu na frekvenciju rendgenskog zračenja. Uticaj termičkog kretanja na rendgensku difrakciju ogleda se u slabljenju intenziteta difraktovanog zračenja. Teorijski i eksperimentalno je dokazano da usled termičkog kretanja dolazi do promene sposobnosti rasejanja atoma. Rasejavajuća sposobnost atoma koji vrši termičko kretanje može se napisati kao

$$f = f_0 \cdot e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (15)$$

gde je  $B$  izotropni temperaturni koeficijent.

U slučajevima izotropnog termičkog kretanja atoma srednji kvadrat amplitute oscilovanja je isti u svim pravcima i definiše sfernu površinu oko ravnotežnog položaja atoma.

U opštem slučaju, restitucione sile koje vezuju atome u kristalnoj rešeci, zavisne su od pravca, tako da srednji kvadrat amplitute oscilovanja atoma nije u svim pravcima isti. Površina koju opisuje srednji kvadrat amplitute termičkog oscilovanja atoma, biće troosni elipsoid, a temperaturni koeficijent biće tenzor drugog reda.

Izraz za anizotropnu temperaturnu korekciju atomskog faktora rasejanja može biti prikazan na sledeći način

$$f = f_0 \cdot \exp [-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)] \quad (16)$$

gde su

$$b_{11} = \frac{1}{4}B_{11}a^{*2} \quad b_{12} = \frac{1}{4}B_{12}a^{*}b^{*}$$

$$b_{22} = \frac{1}{4}B_{22}b^{*2} \quad b_{13} = \frac{1}{4}B_{13}a^{*}c^{*}$$

$$b_{33} = \frac{1}{4}B_{33}c^{*2} \quad b_{23} = \frac{1}{4}B_{23}b^{*}c^{*}$$

pri čemu su  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  periodi translacije recipročne rešetke, a  $B_{11}$ ,  $B_{22}$ ,  $B_{33}$ ,  $B_{12}$ ,  $B_{13}$ ,  $B_{23}$  su komponente tenzora anizotropskog temperaturnog koeficijenta i izražavaju se u jedinicama  $\text{|\AA}^2|$ .

Ako se istovremeno sa utačnjavanjem koordinata vrši utačnjavanje anizotropskih temperaturnih koeficijenata  $B_{ij}$ , pored uslova (14), potreban je i uslov

$$\frac{\partial S}{\partial B_{ij}} = 0 \quad i,j=1,2,3 \quad (17)$$

Ako se vrši samo izotropno utačnjavanje, onda se pored uslova (14) za utačnjavanje koordinata, dodaje i uslov

$$\frac{\partial S}{\partial B} = 0 \quad (18)$$

Broj podataka (hkl) na osnovu kojih se vrši utačnjavanje metodom najmanjih kvadrata, smatra se da je optimalan ako na svaku promenljivu, koja se utačnjava, dolazi oko deset izmerenih intenziteta.

Kriterijum za pravilan put rešavanja strukture i utačnjavanja koordinata, treba da bude suma svih razlika izmedju  $|F_o|$  i  $|F_c|$  koja se mora sistematski smanjivati. Stepen slaganja strukture sa "pravom strukturon" izražava se izrazom

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (19)$$

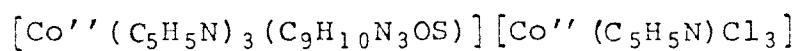
i naziva se R-faktor ili faktor tačnosti.  
Ukoliko je R-faktor manji, utoliko su koordinate atoma tačnije  
odredjene. Veličina R-faktora ne može biti svedena na nulu,  
jer je  $|F_o|$  uvek određen sa nekom greškom, a ne može se tač-  
no izračunati ni faktor  $|F_c|$  zbog nepoznavanja dovoljno tač-  
nih f-krivih atomskih faktora rasejanja. Ako je R-faktor ispod  
0,2 (ispod 20%), kristalna struktura se može smatrati uspešno  
rešenom.

### III. EKSPERIMENTALNI DEO

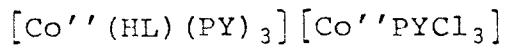
#### 3.0. UVOD

U ovom radu opisano je rešavanje kristalne strukture tri(piridin) (S-metiltiosemikarbazonat salicilaldehida)kobalt(II) trihlora (piridin)kobaltata(II).

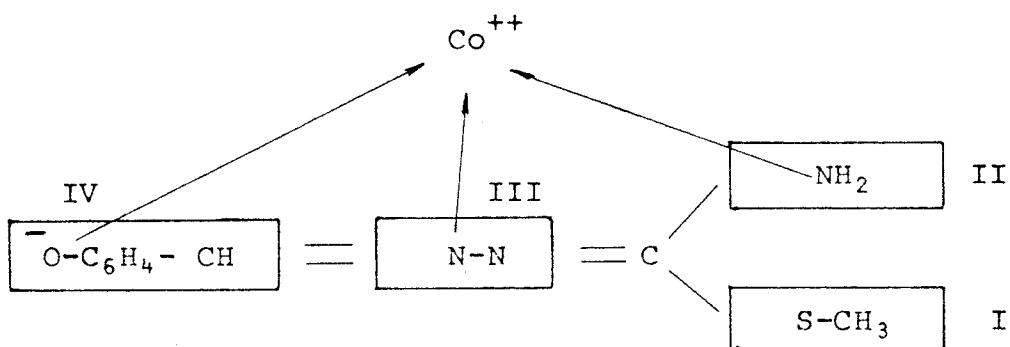
Ovo jedinjenje se pomoću formule može napisati na sledeći način:



ili



gde je (HL) tridentatni (NNO) salicilaldehid S-metiltiosemikarbazonatni ligand. Ovaj ligand može se prikazati u obliku šeme:



I - S-metil grupa

III - hidrazinski ostatak

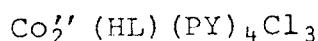
II - NH<sub>2</sub> grupa

IV - salicilaldehid

Tridentatni salicilaldehid S-metilizotiosemikarbazon ligand ( $\text{H}_2\text{L}$ ) čija je formula  $(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(-\text{NH}_2)-\text{SCH}_3)$ , je

električno neutralan i formira komplekse sa nekim prelaznim metalima. Pokazalo se da ovaj tridentatni (NNO) ligand ( $H_2L$ ) reakcijom sa  $Co^{''}$  solima daje oktaedarske bis(ligand) $Co^{''}$  komplekse opšte formule  $[Co(HL)_2] \cdot X \cdot nH_2O$ , gde je  $X=Cl^-, Br^-, J^-, (NO_3)^-, (ClO_4)^-$ , a  $HL=[O-C_6H_4-CH=N-N=C(-NH_2)-SCH_3]^-$  je deprotonizovana forma liganda ( $H_2L$ ). Svi ovi kompleksi su braon boje i dijamagnetni.

Medjutim, reakcijom alkalnog rastvora  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  sa ( $H_2L$ ) i piridinom, formiraju se tamno zeleni paramagnetični kristali, čija je formula na bazi analize elemenata



To je upravo jedinjenje kojem je rešena kristalna struktura u okviru ovog diplomskog rada.

### 3.1. DOBIJANJE KRISTALA I KRISTALOGRAFSKI PODACI

Kristali  $[Co^{''} (C_5H_5N)_3 (C_9H_{10}N_3OS)] [Co^{''}(C_5H_5N)Cl_3]$  dobijeni su tako što je u smesu od 1,2g  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  i 1,0g salicilaldehid S-metilizotiosemikarbazota dodato  $2\text{cm}^3$  piridina i  $10\text{cm}^3$  etanola. Mešanjem i blagim zagrevanjem reagensi su se rastopili i oblikovali su se tamno zeleni, pločasti kristali. Posle hlađenja na sobnoj temperaturi kristali su filtrirani i isprani etanolom i etrom. Prinos je bio 1,2g. Supstanca je rastvorljiva u acetonu, manje rastvorljiva u metanolu i nerastvorljiva u etru.

Rezultati analize elemenata su:

Co 15,28(15,74); C 46,29(46,51); H 4,13(4.04);

N 13,51(13,09); Cl 14,28%(14,20).

Prvobitni oscilacioni i Weisenberg-ovi snimci pokazali su trikliničnu simetriju. Tačne dimenzije elementarne celije dobijene su na difraktometru za monokristal.

Vrednosti parametara i uglova elementarne celije su sledeći:

$$\begin{array}{ll}
 a = 9,005(1)\text{\AA} & \alpha = 100,34(2)^\circ \\
 b = 11,832(7)\text{\AA} & \beta = 92,38(2)^\circ \\
 c = 16,864(8)\text{\AA} & \gamma = 94,27(2)^\circ
 \end{array}$$

Ekperimentalno određivanje gustine kristala vršeno je u smeši bromofora  $\text{CHBr}_3$  i etra  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  metodom lebdenja. Izračunata vrednost gustine  $\rho_c = 1,41 \text{Mgm}^{-3}$  je u dobroj saglasnosti sa merenom gustinom  $\rho_0 = 1,45 \text{Mgm}^{-3}$ . Molekulska težina iznosi  $M = 748,9$  a zapremina elementarne čelije jednaka je  $V = 1760(1)\text{\AA}^3$ . U elementarnoj čeliji nalaze se  $z = 2$  formulske jedinice. Merenje magnetne susceptibilnosti jedinjenja izvršeno je na temperaturi 298K.

Efektivni magnetni moment jedinjenja iznosi  $\mu_{eff} = 3,18 \text{BM}$ ; ( $1 \text{BM} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{JT}^{-1}$ ).

Intenziteti refleksija su mereni na automatizovanom ENRAF-NONIUS CAD-4 difraktometru korišćenjem monohromatskog molibdenskog  $K_\alpha$ -zračenja.  $\lambda_{K\alpha} = 0,791 \text{\AA}$

Od 4385 nezavisnih refleksija snimljenih za  $2\theta \leq 50^\circ$ , 3003 je uzeto kao opaženo [ $I \geq 4\sigma(I)$ ] i nadalje su korišćene za određivanje kristalne strukture i njeno utačnjavanje. Primjenjene su korekcije za Lorenz-ove faktore i efekte polarizacije, ali ne i za apsorpciju.

Statistika intenziteta ukazuje na prostornu grupu  $P1$ , kao najverovatniju.

### 3.2. REŠAVANJE KRISTALNE STRUKTURE

Fazni problem je rešen metodom teškog atoma. Korišćena je trodimenziona Patterson-ova funkcija da bi se odredili položaji dva simetrično nezavisna Co atoma.

Tada je sa koordinatama Co (teškog atoma) izračunata prva Fourier-ova mapa. Posle nekoliko uskcesivnih Fourier-ovih ciklusa mogli smo da lokalizujemo većinu atoma. Korišćena je i difrentna Fourier-ova sinteza pa su tako otkriveni položaji svih atoma, sem atoma vodonika.

Zatim je vršeno utačnjavanje metodom najmanjih kvadrata

i sa izotropskim faktorima tempersture i dobijen je R-faktor od 0,11.

Nesimetrični vibracioni parametri su zatim odredjeni, a dalje utačnjavanje snizilo je R-vrednost na 0,075.

Pozicije svih vodonikovih atoma su odredjene iz diferentne Fourier-ove mape na ovom stadijumu reševanja strukture i njihove koordinate i izotropski temperaturni faktori su uključeni u kalkulaciju sa nepromenjivim vrednostima. Faktori rasejanja atoma i koeficijenti anomalne disperzije uzeti su iz International Tables for X-ray Crystallography (1974). Krajnja vrednost faktora tačnosti bila je 0,063. ( $R = 6,3\%$ ). Konačni atomski parametri su specifirani u tabeli I.

TABELA I

Frakcione koordinate i izotropni temperaturni parametri ( $\times 10^4$ ,  $\times 10^3$  za H)

	x	y	z	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Co(1)	136(2)	3480(1)	2411(1)	2,40(4)
Co(2)	7036(2)	736(1)	7034(1)	3,63(4)
Cl(1)	9187(4)	566(3)	6394(2)	4,70(9)
Cl(2)	7310(4)	2190(3)	8102(2)	5,14(10)
Cl(3)	5954(4)	-899(3)	7329(2)	5,19(10)
S	4593(4)	4144(3)	3610(2)	3,79(9)
O	-1829(8)	3800(6)	2136(4)	2,7(2)
N(1)	2109(10)	3241(7)	2725(5)	2,9(2)
N(2)	2247(10)	5223(7)	3229(5)	2,5(3)
N(3)	841(10)	5049(7)	2817(5)	2,4(2)
N(4)	691(10)	3656(7)	1330(5)	2,7(2)
N(5)	-441(10)	1842(7)	2002(5)	2,7(2)
N(6)	-469(10)	3305(7)	3490(5)	2,7(2)

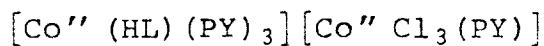
N(7)	5521(10)	1092(7)	6189(6)	3,4(3)
C(1)	2817(10)	4206(10)	3151(6)	2,7(3)
C(2)	5214(10)	5651(11)	3915(8)	4,2(4)
C(3)	154(10)	5926(9)	2745(6)	2,7(3)
C(4)	-1330(10)	5890(9)	2374(6)	2,3(3)
C(5)	-1906(10)	6927(9)	2328(7)	3,0(4)
C(6)	-3332(10)	6965(9)	2018(7)	3,2(4)
C(7)	-4208(10)	5961(10)	1752(7)	3,9(3)
C(8)	-3687(10)	4924(9)	1779(7)	3,4(3)
C(9)	-2215(10)	4874(9)	2114(6)	2,4(3)
C(10)	1970(10)	4249(11)	1208(7)	3,3(3)
C(11)	2310(20)	4417(11)	448(7)	4,5(4)
C(12)	1363(20)	3934(12)	-212(7)	4,7(4)
C(13)	32(20)	3307(11)	-80(7)	4,0(4)
C(14)	-270(10)	3207(10)	687(6)	3,1(3)
C(15)	501(10)	1149(10)	1615(7)	3,3(3)
C(16)	118(20)	-24(10)	1322(8)	4,6(6)
C(17)	-1361(20)	-448(10)	1371(9)	4,4(7)
C(18)	-2326(10)	228(9)	1747(8)	3,8(5)
C(19)	-1843(10)	1363(10)	2067(7)	3,5(3)
C(20)	-55(10)	2438(9)	3845(7)	3,3(3)
C(21)	-410(10)	2344(10)	4618(7)	3,7(3)
C(22)	-1176(10)	3182(11)	5057(7)	3,7(3)
C(23)	-1589(10)	4056(10)	4703(7)	3,5(3)
C(24)	-1255(10)	4118(10)	3947(6)	3,0(3)
C(25)	4048(10)	1036(11)	6276(7)	4,4(4)

C(26)	3037(20)	1281(13)	5713(7)	4,6(4)
C(27)	3495(20)	1528(12)	5058(8)	5,3(4)
C(28)	4989(20)	1605(10)	4898(7)	4,3(4)
C(29)	5959(10)	1368(10)	5485(7)	4,1(4)
H(2A)	629	584	391	5,5
H(2B)	492	590	446	5,5
H(2C)	472	608	355	5,5
H(N <sub>1</sub> )	268	264	268	4,0
H(N <sub>2</sub> )	272	595	352	3,6
H(3)	65	666	295	3,7
H(5)	-129	766	252	4,0
H(6)	-372	771	197	4,3
H(7)	-522	596	154	4,8
H(8)	-432	419	157	4,2
H(10)	266	456	168	4,2
H(11)	322	485	39	5,5
H(12)	164	402	-75	5,5
H(13)	-64	295	-52	4,9
H(14)	-121	285	80	4,1
H(15)	151	148	152	4,3
H(16)	86	-51	106	5,5
H(17)	-166	-125	113	5,6
H(18)	-335	-5	181	4,9
H(19)	-259	186	234	4,1
H(20)	52	187	354	4,4
H(21)	-13	169	485	4,7

H (22)	-144	315	560	4,4
H (23)	-214	466	499	4,5
H (24)	-150	435	343	3,9
H (25)	368	81	677	5,5
H (26)	199	126	579	5,8
H (27)	284	168	461	6,1
H (28)	540	184	440	5,6
H (29)	706	144	540	5,2

### 3.3. OPIS KRISTALNE STRUKTURE

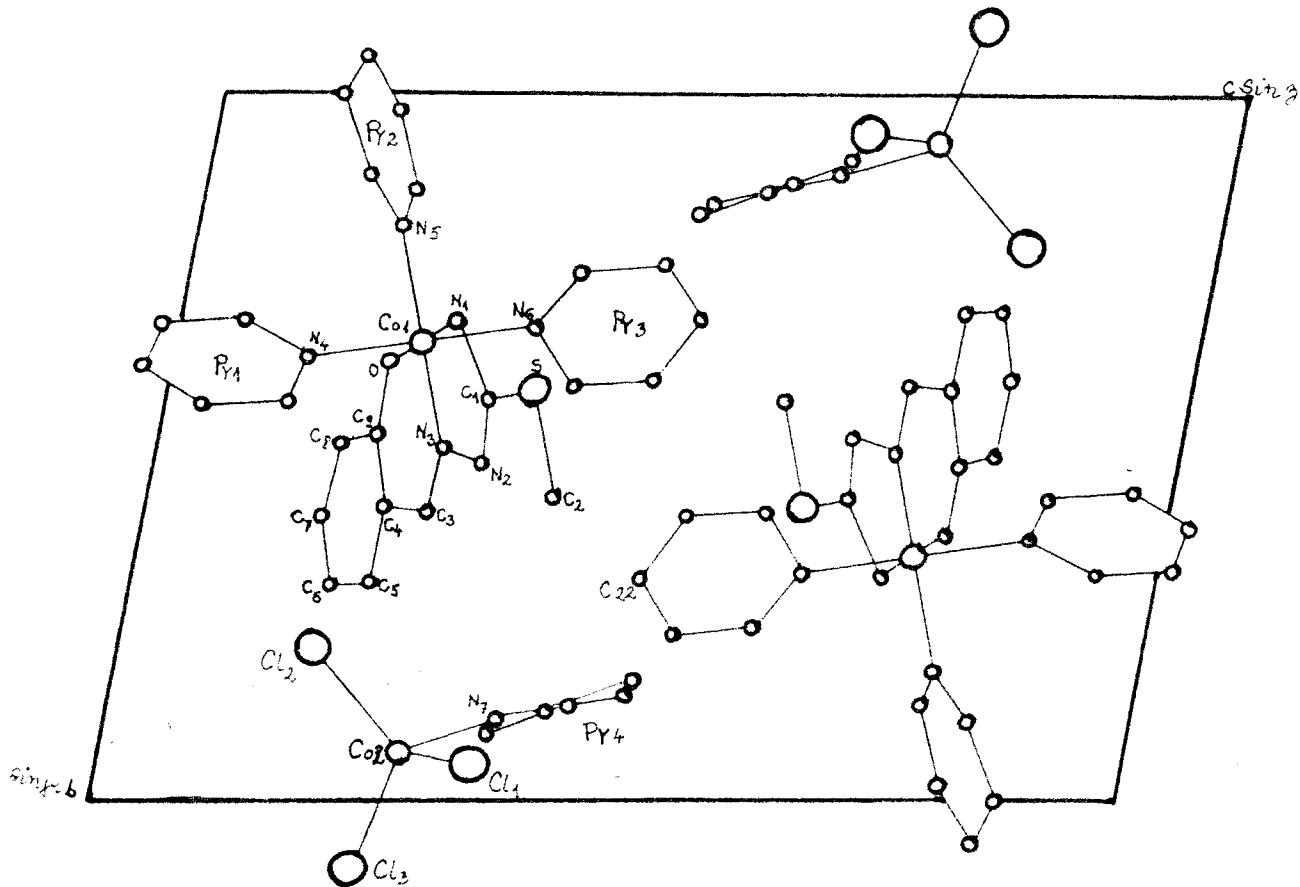
Na bazi analize kristala x-zracima, strukturalna formula jedinjenja u naslovu se može napisati kao



Co atomi imaju dve geometrijske koordinacije u asimetrijskoj jedinici (Sl.2). Kordinacija oko Co'' (1) je malo iskrivljena oktaedarska i uključuje 5N atoma, iz helatnog (HL) liganda 2N atoma i 3N atoma iz piridinske grupe, i jedan kiseonikov atom (O) iz helatnog liganda. Co'' (1) oktaedar je slabo komprimovan duž O-N(1) pravca i uzima mer konfiguraciju.

Za razliku od Co'' (1), Co'' (2) je tetraedarski okružen sa 3 Cl atoma i jednim <sup>N</sup>/<sub>pyridin</sub>.

Ova vrsta kordinacije (3Cl + N) je prvi put pronađena u jednom kompleksu koji sadrži Co kao centralni atom.



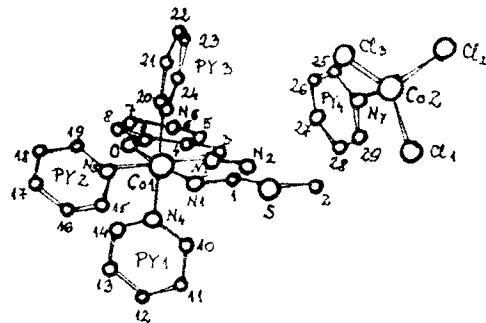
S1.2. Sadržaj jedne elementarne čelije projektovan duž a

Kristalna struktura objašnjava vrednost magnetnog momenta ( $\mu_{eff} = 3,18 \text{ BM}$ ) koja dobro odgovara proseku za  $\text{Co}^{''}$  kompleksa oktaedra niskog spina ( $1,80 - 1,85 \text{ BM}$ ) i tetraedra visokog spina ( $4,4 - 4,8 \text{ BM}$ ).

Helatni ligand  $\text{HL} = [\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(-\text{NH}_2)-\text{SCH}_3]^-$  je negativno nanelektrisan i predstavlja deprotonizovani oblik od  $\text{H}_2\text{L}$ . U ovom jedinjenju ligand se vezuje za  $\text{Co}^{''}$  atom tridentatno i prostire meridijalno, gradeći približno jednu ravan. U izgradnji kompleksnog katjona pored helatnog liganda učestvuju i tri neutralne piridinske grupe. Na taj način ukupno nanelektrisanje katjona je jednostruko pozitivno.

Drugi  $\text{Co}^{++}$  atom, koji pripada kompleksnom anjonu, okru-

žen je sa tri jona  $\text{Cl}^-$  i jednom neutralnom piridinskom grupom. Stoga je ukupno naelektrisanje ovog anjona jednostruko negativno (Sl.3).



Sl.3. Perspektivni crtež kompleksnih jona

Potvrđen je imido oblik za tiosemikarbazidni fragment  $[\cdots \text{N}-\text{N}(-\text{H})-\text{C}(-\text{NH})-\text{SCH}_3]$  liganda, karakterističan za sve S-metil derivate tiosemikarbazida i tiosemikarbazona. Naime, dvostruka veza je delokalizovana duž  $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{N}(2)$  kao što pokazuju vrednosti rastojanja  $\text{C}(1)-\text{N}(1)$  i  $\text{C}(1)-\text{N}(2)$ , koje su približno jednake i izmedju jednostrukih i dvostrukih veza.

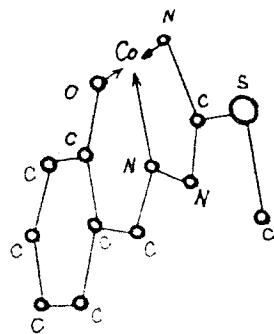
Imido oblik liganda je takođe potvrđen na osnovu položaja H atoma: na diferentnoj Fourier-ovoj mapi oko N(1) postoji samo jedan maksimum koji može odgovarati H atomu. Šta više postoji maksimum na daljini od  $0,97\text{\AA}$  od N(2) što se može pripisati H atomu, po svoj prilici, prenesenom u toku formiranja kompleksa, od  $\text{N}(1)\text{H}_2$  grupe do hidrazina N(2).

Najkraće rastojanje izmedju susednih jona je  $3,37(1)\text{\AA}$  i nalazi se za veze N(2)-C(22) i N(1)-Cl(3), ovo drugo odgovara Van der Valsovoj interakciji.

Medjuatomska rastojanja Co(2)-Cl, Co(2)-N(7) u tetraedarskom negativno naelektrisanom jonu se dobro slažu sa odgovarajućim nadjenjem u strukturama dihlorobis(4-metilpiridina)kobalta(II);  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Rastojanje veze Co(2)-N(7) je nešto duže (oko  $0,1\text{\AA}$ ) u poređenju sa rastojanjem veze odgovarajućeg Co(1)-N(PY) kompleksnog pozitivno naelektrisanog jona.

Vredno je napomenuti da je  $\text{Co}(1)-\text{N}(1)$  rastojanje malo kraće od  $\text{Co}(1)-\text{N}(3)$  i primećena je ista razlika za druge komplekse prelaznih metala S-metilizotiosemikarbazona.

Kao posledica prisjedinjavanja formiraju se petočlani i šestočlani metaloprsteni u kojima odstupanja od najboljih ravni ne prelaze  $0,08\text{\AA}$ . Diedarski ugao izmedju ovih ravni je  $8^\circ$ . Uglovi izmedju prstena benzena i šestočlanog i petočlanog metaloprstena su  $0,3^\circ$ .



Sl.4. Helačni ligand

PY(1) i PY(3) ravni su približno vertikalne jedna prema drugoj i prema najboljoj ravni preko N(1), N(3), N(5) i O. PY(2) prsten formira ugao od  $34,5^\circ$  sa ovom ravni i gotovo je vertikalan na ravan N(1), N(4), N(6) i O.

PY(4) ravan je približno simetrala Cl(2)-Co(2)-Cl(3) uglu dok je Cl(1) lociran blizu te ravni.

TABELA II

Izabrana medjuatomska rastojanja ( $\text{\AA}$ ) i uglovi ( $^\circ$ )

## Oktaedar

$\text{Co(1)-O}$	1,893 (7)
$\text{Co(1)-N(1)}$	1,889 (9)
$\text{Co(1)-N(3)}$	1,911 (8)
$\text{Co(1)-N(4)}$	1,953 (7)
$\text{Co(1)-N(5)}$	1,960 (8)
$\text{Co(1)-N(6)}$	1,963 (7)

$\text{N(1)-Co(1)-O}$	176,8 (5)
$\text{N(3)-Co(1)-N(5)}$	175,9 (6)
$\text{N(4)-Co(1)-N(6)}$	178,6 (6)
$\text{N(1)-Co(1)-N(3)}$	81,6 (6)
$\text{N(1)-Co(1)-N(5)}$	94,4 (6)
$\text{N(3)-Co(1)-O}$	95,4 (5)
$\text{N(5)-Co(1)-O}$	88,6 (5)
$\text{N(4)-Co(1)-N(1)}$	92,2 (6)
$\text{N(4)-Co(1)-N(3)}$	90,1 (6)
$\text{N(4)-Co(1)-N(5)}$	89,4 (6)
$\text{N(4)-Co(1)-O}$	88,9 (5)
$\text{N(6)-Co(1)-N(1)}$	89,1 (6)
$\text{N(6)-Co(1)-N(3)}$	90,2 (6)
$\text{N(6)-Co(1)-N(5)}$	90,4 (6)
$\text{N(6)-Co(1)-O}$	89,8 (5)

## Tetraedar

$\text{Co(2)-Cl(1)}$	2,261 (4)
$\text{Co(2)-Cl(2)}$	2,248 (3)
$\text{Co(2)-Cl(3)}$	2,246 (3)
$\text{Co(2)-N(7)}$	2,052 (9)

$\text{Cl(1)-Co(2)-Cl(2)}$	110,6 (2)
$\text{Cl(1)-Co(2)-Cl(3)}$	115,8 (2)
$\text{Cl(1)-Co(2)-N(7)}$	104,8 (2)
$\text{Cl(2)-Co(2)-Cl(3)}$	113,0 (2)
$\text{Cl(2)-Co(2)-N(7)}$	110,2 (4)
$\text{Cl(2)-Co(2)-N(7)}$	101,5 (4)

## Helatni ligand

S-C(1)	1,76(1)	C(2)-S-C(1)	102,0(9)
S-C(2)	1,80(1)	N(1)-C(1)-N(2)	123(2)
C(1)-N(1)	1,34(1)	N(1)-C(1)-S	119(1)
C(1)-N(2)	1,33(1)	N(2)-C(1)-S	118(1)
N(2)-N(3)	1,40(1)	N(3)-N(2)-C(1)	108(1)
N(3)-C(3)	1,27(1)	Co(1)-N(1)-C(1)	111(1)
C(3)-C(4)	1,45(2)	Co(1)-N(3)-N(2)	116(1)
C(4)-C(5)	1,38(1)	Co(1)-N(3)-C(3)	126(1)
C(4)-C(9)	1,38(1)	Co(1)-O-C(9)	123(1)
C(5)-C(6)	1,37(2)	N(2)-N(3)-C(3)	118(1)
C(6)-C(7)	1,37(2)	N(3)-C(3)-C(4)	125(2)
C(7)-C(8)	1,35(2)	C(3)-C(4)-C(5)	118(2)
C(8)-C(9)	1,43(2)	C(3)-C(4)-C(9)	123(2)
C(9)-O	1,35(1)	C(5)-C(4)-C(9)	119(2)
		C(4)-C(5)-C(6)	121(2)
		C(5)-C(6)-C(7)	120(2)
		C(6)-C(7)-C(8)	121(2)
		C(7)-C(8)-C(9)	120(2)
		C(8)-C(9)-O	115(1)
		C(4)-C(9)-O	126(2)
		C(4)-C(9)-C(8)	119(2)

## Piridin 1

N(4)-C(10)	1,35(2)
C(10)-C(11)	1,38(1)
C(11)-C(12)	1,38(2)
C(12)-C(13)	1,41(2)
C(13)-C(14)	1,36(1)
C(14)-N(4)	1,36(1)

## Piridin 2

N(5)-C(15)	1,33(1)
C(15)-C(16)	1,40(2)
C(16)-C(17)	1,40(2)
C(17)-C(18)	1,33(2)
C(18)-C(19)	1,39(2)
C(19)-N(5)	1,36(1)

## Piridin 3

N(6)-C(20)	1,35(1)
C(20)-C(21)	1,38(1)
C(21)-C(22)	1,37(2)
C(22)-C(23)	1,35(2)
C(23)-C(24)	1,34(1)
C(24)-N(6)	1,38(1)

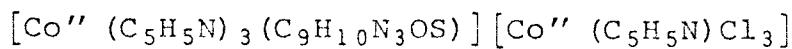
## Piridin 4

N(7)-C(25)	1,34(2)
C(25)-C(26)	1,37(2)
C(26)-C(27)	1,27(1)
C(27)-C(28)	1,38(2)
C(28)-C(29)	1,37(2)
C(29)-N(7)	1,35(1)

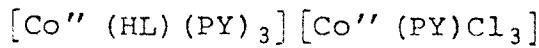
#### IV. ZAKLJUČAK

Ovaj rad obuhvata rešenje kristalne strukture tri(piridin) (S-metiltiosemikarbazonat salicilaldehyda)kobalt(II) trihloro(piridin)kobaltata(II).

Pomoću formule, jedinjenje se može pisati kao:



ili



Jedinjenje kristališe u triklinskoj prostornoj grupi  $\overline{\text{P}1}$  sa sledećim parametrima:

$$\begin{array}{ll} a = 9,005(1)\text{\AA} & \alpha = 100,34(2)^\circ \\ b = 11,832(7)\text{\AA} & \beta = 92,38(2)^\circ \\ c = 16,864(8)\text{\AA} & \gamma = 94,27(2)^\circ \end{array}$$

U elementarnoj čeliji nalaze se  $z = 2$  formalske jedinice.

Izmerena gustina kristala metodom lebdenja iznosi  $\rho_o = 1,45 \text{Mgm}^{-3}$ , i u dobroj je saglasnosti sa računatom gustinom  $\rho_c = 1,41 \text{Mgm}^{-3}$ . Molekulska težina jednaka je 748,9, a zapremina elementarne čelije iznosi  $V = 1760(1)\text{\AA}^3$ . Magnetni moment iznosi  $\mu_{eff} = 3,18 \text{BM}$ . Kristali su tamno zelene boje i paramagneti su.

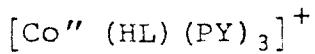
Kristalna struktura je rešena analizom Patterson-ove funkcije metodom "teškog" atoma.

Položaji Co atoma (teških) su pronađeni iz trodimenzionalne Patterson-ove funkcije, dok su položaji ostalih atoma odredjeni izračunavanjem nekoliko Fourier-ovih sinteza diferentne Fourier-

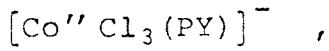
-ove sinteze, na osnovu položaja teških atoma.

Utačnjavanjem metodom najmanjih kvadrata, uzimajući u obzir izotropske <sup>i anizotropske</sup> temperaturske faktore, postignut je faktor tačnosti  $R = 0,063$  (6,3%) za 3003 opažene refleksije. Pri rešenju ove strukture izračunata su i medjumolekulska rastojanja i uglovi.

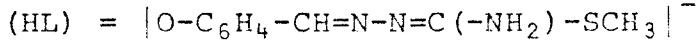
U ovoj kristalnoj strukturi, dva simetrično nezavisna Co atoma imaju različite koordinacije:  
oktaedarski u kompleksnom pozitivno nanelektrisanom ionu



tetraedarski u negativno nanelektrisanom ionu



gde je (HL) tridentatni (NNO) salicilaldehid S-metiltiosemi-karbazonatni ligand i nanelektrisan je negativno.



Ovakva kristalna struktura objašnjava vrednost magnetnog momenta ( $\mu_{eff} = 3,18 \text{ BM}$ ), koja dobro odgovara proseku  $\mu_{eff}$  za Co'' kompleksne oktaedre niskog spina (1,80 - 1,85 BM) i tetraedre visokog spina (4,4 - 4,8 BM).

Najkraće rastojanje izmedju susednih molekula je  $3,37 \text{ \AA}^0$  i nalazi se za veze N(2)-C(22).

## V. LITERATURA

- | 1 | T.L. Blundel and L.N. Johnson, *Protein Crystallography*, Academic Press, 1976 (prevod na ruskom).
- | 2 | Ž. Cetenji, *Diplomski rad*, PMF u Novom Sadu, Institut za fiziku, Novi Sad, 1979.
- | 3 | Savić J. Dragutin, *Diplomski rad*, PMF u Novom Sadu, Institut za fiziku, Novi Sad, 1980.
- | 4 | V. Divjaković, *Magistarski rad*, PMF u Beogradu, Beograd 1974.
- | 5 | Drago Grdević, *Molekule i kristali*, Zagreb 1979.
- | 6 | J.P. Glusker and K.N. Trueblood, *Crystal structure analysis, A primer*, Oxford University Press 1972. (prevod na ruskom)
- | 7 | H. Lipson and W. Cochran, *The determination of crystal structures*, Landau, 1953 (prevod na ruskom).
- | 8 | G. Habermehl, S. Göttlicher, E. Klingbeil, *Röntgenstruktur-analyse organischer Verbindungen*, Heidelberg, 1973.
- | 9.1 | BY V. DIVJAKOVIĆ, V.M. LEOVAC AND B. RIBAR, University of Novi Sad (1981.) AND S.Y. ARGAY AND KÁLMÁN, Hungarian Academy of Sciences, Budapest: Tetrahedral and Octahedral Cobalt(II) in the Structure of Tris(pyridine)(salicylaldehyde s-methylisothiocarbonato)cobalt (II) Trichloro(pyridine)cobaltate (II), *Acta Cryst.* (1982.) B 38, 1438-1441.

