

Пра	14. 4. 1989.		
Орг. јединица	Број	Починак	Заделност
03	105/9		

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
Институт за физику

Mr. REFIK FAZLIC

РЕНДГЕНОСТРУКТУРНА ИСПИТИВАЊА И ФИЗИЧКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ
КОМПЛЕКСА НЕКИХ ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА СА ЛИГАНДИМА КОЈИ
САДРЖЕ ГИДРАЗОНСКУ ГРУПУ

-ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА-

Нови Сад, 1989

Ova disertacija je radena u Laboratoriji za rendgenostruktturnu analizu Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, Računarskom centru Elektrotehničkog fakulteta u Tuzli, VTOZD Kemija in kem. tehnologija u Ljubljani, Zavodu za opću i anorgansku kemiju u Zagrebu i Institutu za anorgansku hemiju Univerziteta u Gottingenu. Želim ovim povodom da se zahvalim svim radnim ljudima Instituta, a posebno članovima Laboratorije koji su mi omogućili nesmetan rad i koristenje opreme i literature. Takođe se zahvaljujem članovima Laboratorije za fiziku curstog stanja i Laboratorije za neorgansku hemiju PMF u Novom Sadu na pomoći u ispitivanju odgovarajućih osobina kristala.

Osjećam posebno zadovoljstvo da se ovom prilikom mogu najsrađnije zahvaliti mentoru, profesoru dr Valadimiru Divjakoviću na kontinuiranoj pomoći, stručnim savjetima i korisnim sugestijama od predlaganja teme, do izrade i konačnog publikovanja rezultata.

Isto tako posebnu zahvalnost dugujem profesoru dr Vukadinu Leoucu sa Instituta za hemiju koji je sintetizovao kristale, učestvovao u koncipiranju teme i u toku izrade uvejek nalazio vremena za dragocjenе diskusije i savjete iz ove problematike.

Zahvaljujem se akademiku dr Beli Ribaru koji je pratilo izradu ove disertacije i korisnim savjetima pomagao u rješavanju nekih problema koji su se pojavljivali u toku rada.

Na kraju želim da se zahvalim svim članovima kolektiva Elektrotehničkog fakulteta u Tuzli koji su, iako i sami sa skromnim materijalnim mogućnostima, izduvili sredstva potrebna da se ovaj rad uspješno okonča.

Autor

S A D R Z A J

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	
2.1. FIZIČKE OSNOVE RENDGENOSTRUKTURNE ANALIZE	4
2.1.1 Interakcija X-zračenja sa supstancijom	4
2.1.2 Vektor rasijanja \vec{S} i recipročni prostor	6
2.1.3 Strukturni faktor $F(\vec{S})$	8
2.1.4 Strukturni faktor atoma (atomski faktor rasijanja)	10
2.1.5 Strukturni faktor molekule	13
2.1.6 Strukturni faktor elementarne čelije i kristala	17
2.1.7 Difrakcija na jednodimenzionom kristalu	20
2.1.8 Difrakcija na dvodimenzionom i trodimenzionom kristalu	24
2.1.9 Polarizacioni faktor	29
2.1.10 Lorencov faktor (faktor integralnosti)	32
2.1.11 Temperaturni faktor (faktor Deby-Waller-a)	35
2.1.12 Apsorpcioni faktor i ekstinkcija	39
2.1.13 Svođenje reletivnih intenziteta na apsolutnu skalu (skala faktor)	44
2.1.14 Bragg-ov zakon difrakcije	47
2.2 PRIMJENA FOURIER-OVE TRANSFORMACIJE ZA ODREĐIVANJE RASPODJELE ELEKTRONSKIE GUSTINE U KRISTALU	51
2.2.1 Fourier-ova sinteza	51
2.2.2 Rješavanje strukture kristala Fourier-ovom analizom	52

2.3. FAKTOR POUZDANOSTI R	57
2.4. FAZNI PROBLEM I NJEGOVO RJEŠAVANJE	58
2.4.1 Patterson-ova metoda - metoda teškog atoma	59
2.4.2 Direktne metode	65
2.4.2.1 Primjena nejednakosti	66
2.4.2.2 Metode zasnovane na vjerovatnosnim relacijama	70
2.5. ZAVRŠNO UTAČNJAVAĆANJE STRUKTURE	78
2.6. MOĆ RAZLAGANJA I ANALOGIJA SA MIKROSKOPOM	82
 3. E K S P E R I M E N T A L N I D I O I D I S K U S I J A R E Z U L T A T A	
 3.1. KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA AKVA- (1-NAFTOILHIDRAZON ACETILACETONATO) BAKRA(II), $\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})$	92
3.1.1 Kristalografski podaci i fizičke karakteristike	92
3.1.1.1 Određivanje kristalografskih podataka i zapreminske mase	92
3.1.1.2 Termička analiza	97
3.1.2. Rješavanje i utačnjavaćanje kristalne strukture	99
3.1.3. Diskusija rezultata	105
3.1.3.1 Koordinacija atoma bakra(II)	106
3.1.3.2 Konformacija i konfiguracija kompleksnih molekula	113
3.1.3.3 Medumolekularni kontakti i pakovanje molekula	115
 3.2. KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA AKVA-bis(2-FUR- ALDEHID S-METILIZOTIOSEMIKARBAZON) KOBALT(II)- DIPERHLORATA, $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$..	118
3.2.1 Kristalografski podaci i fizičke karakteristike	118
3.2.1.1 Određivanje kristalografskih podataka i zapreminske mase	118

3.2.1.2 Magnetske osobine kristala i specifična provodljivost rastvora	121
3.2.1.3 Termička analiza kristala	122
3.2.2. Rješavanje i utačnjavanje kristalne strukture	124
3.2.3. Diskusija rezultata	129
3.2.3.1 Koordinacija atoma kobalta(II)	129
3.2.3.2 Konformacija i konfiguracija helatnog liganda	134
3.2.3.3 Pakovanje kompleksnih katjona i ClO_4^- anjona	137
 3.3. KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA bis(ACETIL-ACETON) [TETRAKIS(S-METILIZOTIOSEMIKARBAZONATO)] DINIKLA(II), $\text{Ni}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{S}_4)$	139
3.3.1 Kristalografski podaci i fizičke karakteristike	139
3.3.1.1 Određivanje kristalografskih podataka i zapreminske mase kompleksa $\text{Ni}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{S}_4)$	140
3.3.1.2 Termička ispitivanja i ispitivanja kristalnog praha	143
3.3.2. Rješavanje i utačnjavanje kristalne strukture	151
3.3.3. Diskusija rezultata	158
3.3.3.1 Koordinacija atoma nikla(II)	159
3.3.3.2 Konformacija i konfiguracija helatnog liganda	164
3.3.3.3 Pakovanje molekula u kristalu	167
 3.4. KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA bis(AZIDO) 2,6-DIACETILPRIDIN bis(S-METILIZOTIOSEMIKARBAZONATO) ŽELJEZA(III), $\text{Fe}(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{S}_2)(\text{N}_3)_2$	169
3.4.1 Određivanje kristalografskih podataka i zapreminske mase	169
3.4.2. Rješavanje i utačnjavanje kristalne strukture	172
3.4.3. Diskusija rezultata	176

3.4.3.1 Koordinacija atoma željeza(III)	178
3.4.3.2 Koordinacija i konformacija helatnog liganda	181
3.3.3.3 Pakovanje kompleksnih molekula	184
4. ZAKLJUČAK	186
5. LITERATURA	190

1. U V O D

Hidrazoni, kao jedna od klasa organskih jedinjenja i tiosemikarbazoni kao podklasa hidrazona, te njihovi metalni kompleksi već duži niz godina su predmet proučavanja mnogih autora. Razlog ovome je činjenica da su navedena jedinjenja interesantna ne samo sa teorijskog, već i sa praktičnog stanašta, obzirom da su mnoga od njih našla i praktičnu primjenu (medicina, hemija, tehnika i dr.) [1-3].

Analiza literaturnih podataka pokazuje da u novije vrijeme vrlo brzo raste broj jedinjenja sa hidrazonskim strukturama koje se izučavaju difrakcionim metodama, među kojima je svakako najznačajnija metoda difrakcije X-zraka.

Predmet ove disertacije su rendgenostrukturalna ispitivanja novosintetizovanih kompleksa prelaznih metala sa takode novosintetizovanim polidentatnim hidrazonskim i S-alkilizotiosemikarbazonskim ligandima i to:

- kompleksa bakra(II) sa 1-naftoilhidrazonom acetilacetona, formule $[\text{Cu}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]$,
- kompleksa kobalta(III) sa S-metilizotiosemikarbazonom 2-furaldehida, formule $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$,
- kompleksa nikla(II) sa $[\text{tetrakis}(\text{S}-\text{metilizotiosemikarbazonom})] \text{bis}(\text{acetilacetona})$, formule Ni_2L i
- kompleksa željeza(III) sa $\text{bis}(\text{S}-\text{metilizotiosemikarbazonom})$ 2,6-diacetylpiridina, formule $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{N}_3)_2]$.

Određivanje kristalnih i molekulskih struktura pomenutih kompleksa rendgenostruktturnom analizom omogućava saznanja o načinu koordinacije novih organskih liganada, tipu koordinacionog poliedra, jonskom stanju centralnog metalnog jona, a time i saznanja o strukturi kompleksa kao cjeline. Ovakva jednoznačna saznanja omogućavaju i dalje prodore u sintezi složenijih jedinjenja toga tipa.

Osim metoda difrakcije X-zraka na monokristalu, za karakterizaciju navedenih jedinjenja, koriste se i difrakcija na prahu, zatim podaci magnetnih mjerjenja, termička analiza i dr.

* * *

Rezultati ispitivanja struktura koje su predmet ove disertacije su djelimično objavljeni u sljedećim radovima i saopštenjima:

1. Fazlić, R., Češljević, V., Divjaković, V., "Crystal Data of Fe(III) and Ni(II) Complexes with Quinquedentate Ligand 2,6-Diacetylpyridine bis(S-Methylisothiosemicarbazone)", Zbornik radova PMF Novi Sad, Sekcija za fiziku, 16, (1986)
2. Leovac, M.V., Divjaković, V., Fazlić R., Engel, P., "Transition Metal Complexes with Thiosemicarbazide Based-Ligands, Part IX. Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes with 2-Furaldehyde S-Methylisothiosemicarbazone; Crystal and Molecular Structure of Aqua-bis(2-Furaldehyde S-Methylisothiosemicarbazone)Cobalt(II)-Diperchlorate", Transition Met. Chem., (primljeno za štampu)
3. Divjaković, V., Leovac, M. V., Fazlić, R., "The Crystal and Molecular Structure of Co(II) Complex with Furfural S-Methylthiosemicarbazone", God. Jugosl. cent. kristalogr., 20, 101 (1985)

4. Fazlić, R., Divjaković, V., Engel, P., "The Crystal and Molecular Structure Aqua(Acetylacetone 1-Naphthoilhidrazonato) Copper (II)", Tenth European Crystallographic Meeting-Collectted Abstracts, Wroclaw, 203 (1985)
5. Divjaković, V., Leovac, M.V., Fazlić, R., Argay, Gy., Kalman, A., "The Crystal and Molecular Structure of bis (Acetylacetone) [Tetrakis(S-Methylisothiosemicarbazone)] Dinikel(II)", God. Jugosl. cent. kristalogr., 12, 78 (1987)
6. Fazlić, R., Divjaković, V., "Crystal Data of Fe(III) and Ni(II) Complexes with Quiquedentate Ligand 2,6-Diacetylpiridine bis(S-Methylisothiosemicarbazone)", XXII konferencija Jugoslovenskog centra za kristalografiiju, Mostar (1987)

2. TEORIJSKI DIO

2.1. FIZIČKE OSNOVE RENDGENOSTRUKTURNJE ANALIZE

U ovom dijelu iznijedemo fizikalne osnove određivanja kristalnih struktura metodom difrakcije X-zračenja, u onom obimu koji je neophodan za razumijevanje postupaka u drugom dijelu, gdje će se opisati rješavanje konkretnih struktura.

Da bi se shvatila fizikalna priroda difrakcije rendgenskog zračenja treba znati kako ono interaguje sa atomima i kakva je zakonitost rasporeda atoma u kristalnom prostoru.

2.1.1 Interakcija X-zračenja sa supstancijom

Kada X-zračenje nailazi na supstanciju, mogući su procesi elastičnog (Rayleigh-ovog) i neelastičnog (Comptonovog) rasijanja, fluorescencija i apsorpcija [4].

U klasičnoj fizici se smatra da X-zračenje dovodi elektrone u atomu do oscilovanja istom frekvencijom kao što je i njegova frekvencija, a da tada takav elektron zrači X-zrake iste frekvencije u svim pravcima (izuzimajući liniju duž koje se vrši oscilovanje). Fazna razlika između zračenja rasijanog elektronom i upadnog zračenja je π , i ona se održava konstantnom. Kažemo da su upadno i rasijano zračenje koherentni.

Govoreći rječnikom kvantne mehanike, kvant X-zračenja se odbija od atoma bez promjene frekvencije, pa se za ovaj proces kaze da je elastično rasijanje.

Compton-ovsko rasijanje, kao posljedica interakcije fotona X-zračenja sa slabo vezanim elektronima u kristalima, može se zanemariti u poređenju sa elastičnim rasijanjem. Osim toga, elektroni u atomu se nalaze u kretanju, pa se na svakom uglu rasijanja pojavljuje Dopler-ov efekat, tj. pojavljuju se rasijani talasi koji nisu koherentni. Ovakvi talasi zbog toga ne daju efekte interferencije, već prouzrokuju samo difuzni sum u svim pravcima.

Ukoliko X-zračenje ima energiju koja je blizu energije potrebne za izbacivanje elektrona sa nekog unutrašnjeg energijskog nivoa, dolazi do intenzivne apsorpcije upadnog zračenja i ionizacije atoma. Pri popunjavanju upraznjenog energijskog nivoa, elektronima sa viših energijskih nivoa, dolazi do emitovanja karakterističnog X-zračenja tih atoma. Ta pojava se naziva fluorescencija [5].

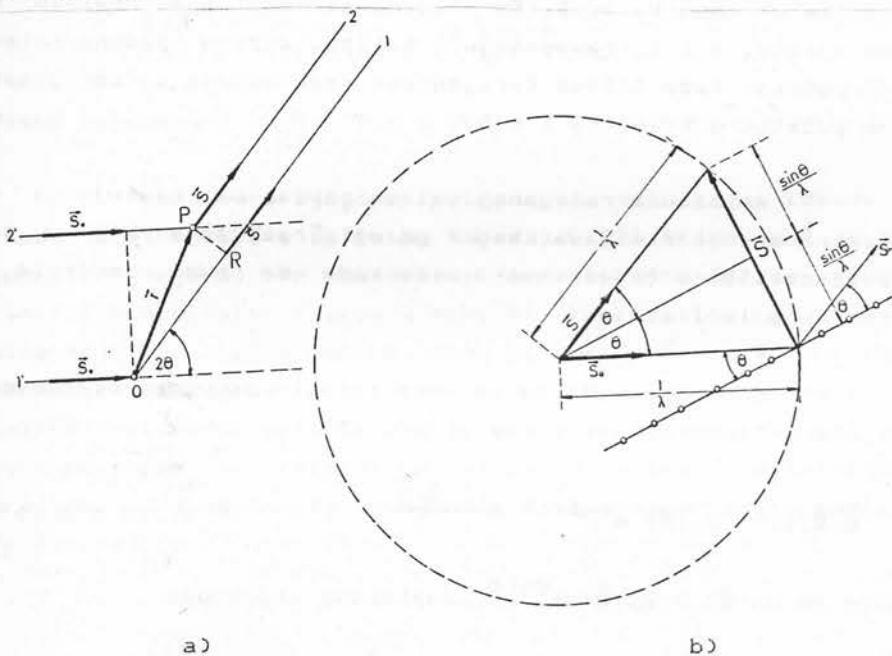
Kako između apsorpcije i emisije postoje različiti vremenski razmaci, emitovano zračenje ima slučajne vrijednosti faza, pa je i takvo zračenje nekoherentno i ne pokazuje efekte interferencije. Ono samo stvara dodatni difuzni sum. U ispitivanju monokristala bira se talasna dužina upadnog zračenja koja ne izaziva intenzivne efekte fluorescencije.

Apsorpcijom X-zračenja nazivamo složenu pojavu u kojoj se energija zračenja pretvara u prvom redu u toplotu ili troši na hemijsko ili mehaničko razaranje. U ovom procesu se ne proizvodi rasijano X-zračenje.

Odsada ćemo razmatrati samo koherentno rasijanje, ukoliko ne bude posebno naglašeno.

2.1.2 Vektor rasijanja \vec{S} i recipročni prostor

Neka snop monohromatskog X-zračenja talasne duzine λ nailazi na objekat koji sadrži dva elektrona. Ako se početak koordinatnog sistema postavi na jedan elektron, položaj drugog elektrona se tada može odrediti radius-vektorom \vec{r} (Sl. 2.1.2.1 a).



Sl. 2.1.2.1

Smjer prostiranja upadnog X-zračenja određen je jediničnim vektorom \vec{s}_0 , a izabrani smjer u kome se registruje rasijano zračenje, jediničnim vektorom \vec{s} . Polovina ugla između smjera prostiranja upadnog i izabranog smjera rasijanog zračenja obilježava se sa θ (zbog kasnijeg povezivanja sa refleksijom od ravni). Ugao 2θ se naziva ugao rasijanja.

Elektromagnetski talas koji emituje elektron iz koordinatnog početka u smeru jediničnog vektora \vec{s} može se predstaviti u kompleksnom obliku

$$\tilde{E}(\vec{R}, t) = E_0(\vec{R}) e^{2\pi i(\nu t - \frac{\vec{s} \cdot \vec{R}}{\lambda}) + \delta}$$

gdje realni dio od $\tilde{E}(\vec{R}, t)$ predstavlja vrijednost jačine električnog polja u tački na rastojanju R od koordinatnog početka u trenutku t ; $E_0(\vec{R})$ vrijednost amplitude talasa na tom mjestu, ν i λ frekvenciju i talasnu dužinu upadnog talasa i δ početnu fazu talasa (vrijednost faze talasa u koordinatnom početku u trenutku $t = 0$).

Amplituda rasijanog talasa zavisi od rastojanja od elektrona koji rasjava, kao i od ugla rasijanja 2θ . O toj zavisnosti biće riječi nešto više kada se bude govorilo o faktoru polarizacije.

Uobičajeno je da se, koristeći osobine eksponentijalnog člana gornji izraz piše u obliku

$$\tilde{E}(\vec{R}, t) = \tilde{E}_0(\vec{R}) e^{2\pi i(\nu t - \frac{\vec{s} \cdot \vec{R}}{\lambda})} \quad \dots (2.1.2.1)$$

gdje je $\tilde{E}_0(\vec{R}) = E_0(\vec{R}) e^{2\pi i \delta}$ kompleksna amplituda.

Talas koji u istom smjeru rasjava elektron koji je u tački \vec{r} , bice

$$\tilde{E}(\vec{R}, t) = \tilde{E}_0(\vec{R}) e^{2\pi i(\nu t - \frac{\vec{s} \cdot \vec{R}}{\lambda}) + \phi} \quad \dots (2.1.2.2)$$

gdje je ϕ fazna razlika u odnosu na talas iz koordinatnog početka.

Sa slike (2.1.2.1 a) se vidi da je ta fazna razlika

$$\phi = 2\pi \frac{\overline{OR} - \overline{AP}}{\lambda} = 2\pi \frac{\vec{s} \cdot \vec{r} - \vec{s}_0 \cdot \vec{r}}{\lambda} = 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r} \quad (2.1.2.3)$$

gdje je sa \vec{s} obilježen vektor

$$\vec{s} = \frac{\vec{s}}{\lambda} - \frac{\vec{s}_0}{\lambda}$$

Ovaj vektor se naziva vektor rasijanja [6]. Sa slike 2.1.2.1.b. se vidi da moduo vektora \vec{s} zavisi od ugla θ

$$|\vec{s}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Treba napomenuti da je $0 \leq \theta \leq \pi/2$.

Prema tome njegova vrijednost se kreće između 0 (kada su vektori \vec{s} i \vec{s}_0 istog smjera) i $2/\lambda$ (kada su \vec{s} i \vec{s}_0 suprotnog smjera). On ima dimenzije recipročne dužine. Ako se zamisli koordinatni sistem u komē bi koordinatne ose imale dimenzije recipročne dužine, onda bi vektor \vec{s} bio vektor koji odreduje položaj tačke u takvom prostoru. Takav prostor se naziva recipročni prostor. Njegove ose se biraju tako da one budu povezane sa kristalnim osama direktnog (kristalnog) prostora. Ta veza biće navedena i diskutovana nešto kasnije [p.2.1.14].

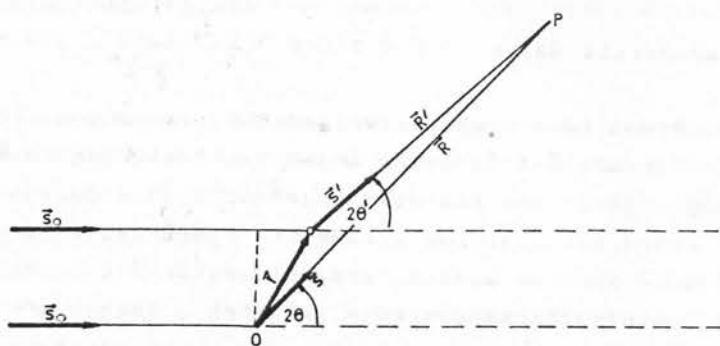
2.1.3. Strukturni faktor $\tilde{F}(\vec{s})$

Strukturni faktor nekog rasijavajućeg objekta $\tilde{F}(\vec{s})$ definiše se kao odnos rezultujuće kompleksne amplitude talasa rasijanog ovim objektom i kompleksne amplitude talasa koji bi rasijavao u tom smjeru jedan elektron kad bi se nalazio u koordinatnom početku.

Neka je dat model koji se sastoji samo od jednog

elektrona koji je u položaju \vec{r} u odnosu na koordinatni početak (Sl. 2.1.3.1).

Ako su izvor i detektor X-zračenja daleko u poređenju sa $|\vec{r}|$, tada se sa dosta tačnosti može tvrditi da su uglovi rasijanja $2\theta' = \arccos \frac{\vec{s} \cdot \vec{s}_0}{|\vec{s}| |\vec{s}_0|}$ elektrona iz \vec{r} , i ugao rasijanja, kada bi se elektron nalazio u koordinatnom početku, $2\theta = \arccos \frac{\vec{s} \cdot \vec{s}_0}{|\vec{s}| |\vec{s}_0|}$, međusobno jednaki. Tada će talas koji rasijava ovaj elektron biti prema (2.1.2.1)



Sl. 2.1.3.1.

$$\tilde{E}'(\vec{R}, t) = \tilde{E}_0(\vec{R}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} e^{2\pi i (\nu t - \frac{\vec{s} \cdot \vec{R}}{\lambda})} \quad \dots (2.1.3.1)$$

Odnos amplitudе ovog talasa $\tilde{E}_0(\vec{R}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}}$ i talasa koji bi rasijavao elektron koji bi bio u koordinatnom početku $\tilde{E}_0(\vec{R})$ predstavlja strukturni faktor ovog modela i bice dat izrazom

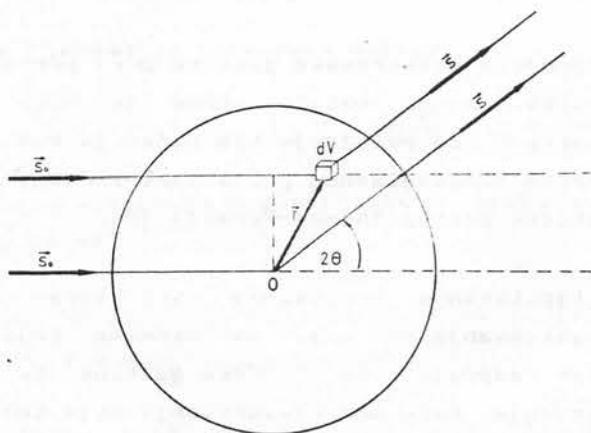
$$\tilde{F}(\vec{s}) = e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} \quad \dots (2.1.3.2)$$

2.1.4. Strukturalni faktor atoma (atomski faktor rasijanja)

Amplitudu talasa $E_0(\vec{R})$ koji bi rasijavao jedan elektron iz koordinatnog početka u smjeru jediničnog vektora \hat{s} možemo proračunati na osnovu kvantomehaničkog razmatranja interakcije fotona X-zračenja i elektrona. Ako se u koordinatnom početku nalazi više elektrona oni će svi rasijavati u fazi, pa će amplituda rasijanog talasa biti proporcionalna broju elektrona [4].

Ukoliko se u koordinatnom početku nalazi atom, tada će se X-zračenje rasijavati na elektronskom omotaču. Ako je energija fotona X-zračenja velika u poređenju sa energijom veze svakog elektrona, svi elektroni će rasijavati sa pomakom u fazi za π .

Kako se elektroni kreću u elektronskom omotaču, u uočenom elementu zapremine atoma dV u okolini tačke čiji je položaj određen vektorom \vec{r} (sl. 2.1.4.1), u toku vremena, u



Sl. 2.1.4.1

srednjem, boraviće određen broj elektrona, odnosno postojaće

odredena elektronsk gustinu $\rho(\vec{r})$. Može se smatrati da se elektronska gustina kontinuirano raspodjeljuje.

Talas rasijan ovim elementom zapreminskega nanelektrisanja u smjeru jediničnog vektora \hat{s} , imaje amplitudu proporcionalnu broju elektrona, tj. $\rho(\vec{r})dV$ [7], ali će se razlikovati u fazi od talasa koji bi u tom smjeru rasijavao jedan elektron koji bi se nalazio u centru atoma (koordinatnom početku).

Strukturni faktor ovog elementa zapreminskega nanelektrisanja bi prema (2.1.3.2) bio [8]

$$\tilde{F}(\hat{s}) = \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \hat{s} \cdot \vec{r}} dV$$

Strukturni faktor čitavog atoma dobio bi se sumiranjem strukturalnih faktora svih elemenata, tj integracijom

$$\tilde{F}_a(\hat{s}) = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \hat{s} \cdot \vec{r}} dV \quad \dots (2.1.4.1)$$

gdje se integracija vrši po čitavoj zapremini atoma.

Raspodjela elektronske gustine $\rho(\vec{r})$ poznata je tačno za atom vodonika, a za ostale atome se mogu naći samo približne funkcije. Za nalaženje tih funkcija kod lakih atoma se koristi metod samosaglasnog polja Hartree-Foka, a za teže atome statistički prilaz Thomas-Fermija [9].

U ispitivanju kristalnih struktura difrakcijom X-zračenja rasijavanje se vrši na atomima koji medusobno djeluju, pa je raspodjela elektronske gustine zavisna i od tog međudjelovanja. Kako moć razlučivanja nije toliko velika da bi se mogli razlikovati detalji te raspodjele, to se može uzeti da je ona sferno simetrična. U tom slučaju je $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$, pa se, orijentisuci z -osu u smjeru vektora rasijanja \hat{s} , može pisati

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}_a(\vec{s}) &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta \, d\theta \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} dr = \\
 &= 2\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 dr \int_0^{\pi} e^{2\pi i s_r \cos \theta} \sin \theta \, d\theta = \\
 &= 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 \frac{\sin 2\pi s_r}{2\pi s_r} dr = f(s)
 \end{aligned}
 \quad \dots (2.1.4.2)$$

Vidi se da je $f(s)$ realna veličina. Ona se naziva atomski faktor rasijanja ili atomski form-faktor [6].

Kako je moduo vektora rasijanja $|\vec{s}| = \frac{2\sin \theta}{\lambda}$ to će približna vrijednost atomskog faktora rasijanja zavisiti od $\sin \theta / \lambda$. (Kaže se približna jer se talasne funkcije atoma mogu dobiti samo kao približne).

Za realne atome se radikalna raspodjela elektronske gustine može aproksimirati Gausovom raspodjelom

$$\rho(r) = ZN e^{-kr^2}$$

pa se nakon rješavanja integrala dobija

$$f(s) = Z e^{-\frac{\pi^2 S^2}{k}}$$

gdje je Z broj elektrona u elektronskom omotaču atoma (ili ionizovanog atoma).

Vidi se da za $S=0$ (to znači da je $\vec{s}=\vec{0}$ i rasijanje se posmatra u smjeru upadnog talasa)

$$f(s) = Z \quad \dots (2.1.4.3)$$

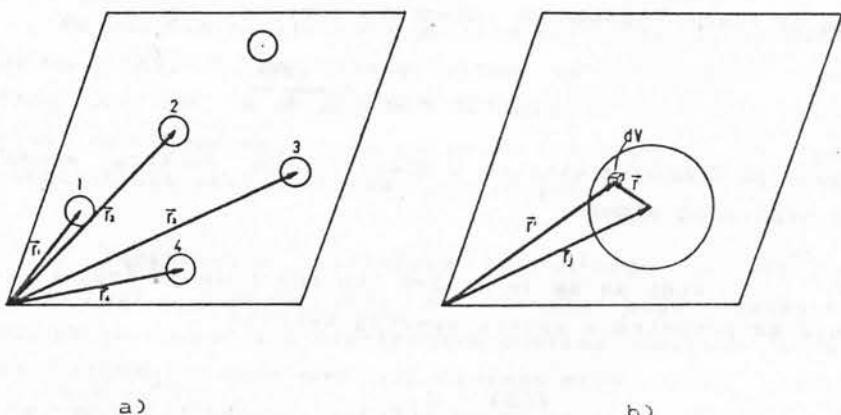
tj. atomski faktor rasijanja u smjeru upadnog zračenja je jednak broju elektrona u elektronskom omotaču [8]. Može se

takođe zaključiti da atom sa sfernom raspodjelom elektronske gustine uglavnom rasijava u smjeru upadnog zračenja, a da sa porastom ugla rasijanja moć rasijanja brzo opada (Sl. 2.1.11.1) [10].

Faktori atomskog rasijanja su proračunati za većinu atoma u zavisnosti od intenziteta vektora rasijanja \vec{S} i mogu se naći u III tomu Internacionalnih kristalografskih tablica [11].

2.1.5. Strukturni faktor molekula

Atomi se mogu grupisati u molekule koji se rasporeduju po elementarnoj ćeliji kristala, a samim tim i po kristalnom prostoru u cjelini. U tom smislu molekul se može razmatrati kao dio prostora sa neprekidno raspodijeljenom elektronskom gustinom koja ima maksimum u okolini centara atoma i "razrjeđenja" između njih.



Sl. 2.1.5.1

S druge strane molekul se može predstaviti i kao

skup diskretnih sfernih atoma od kojih svaki ima svoj faktor rasijanja f_j , a čiji je centar elektronske gustine u odnosu na izabrani koordinatni početak određen vektorom \vec{r}_j .

Strukturni faktor jednog atoma koji je pomjerен iz koordinatnog početka u tačku \vec{r}_j može se naći na sljedeći način: Sa sl.2.1.5.1.b vidi se da je položaj tачke u čijoj okolini smo uočili element zapremine dV , unutar elektronskog oblaka, dat vektorom $\vec{r}' = \vec{r}_j + \vec{r}$, gdje je \vec{r} vektor položaja uočenog elementa u odnosu na centar atoma \vec{r}_j .

Zamjenom u (2.1.4.1) dobija se

$$\tilde{F}_{aj}(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}_j + \vec{r}) e^{2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{r}_j + \vec{r})} dV_j$$

gdje se integracija vrši po zapremini j -tog atoma.

Kako je \vec{r}_j konstanta, može se pisati

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{aj}(\vec{S}) &= e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j} \int \rho(\vec{r}_j + \vec{r}) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}} dV_j = \\ &\quad (V_j) \\ &= f_j(S) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j} \end{aligned} \quad \dots (2.1.5.1.)$$

gdje je sa f_j obilježen atomski faktor rasijanja j -tog atoma [6].

Izraz $\rho(\vec{r}_j + \vec{r})$ predstavlja raspodjelu elektronske gustine u zapremini j -tog atoma. Prema tome integral predstavlja atomski faktor rasijanja j -tog atoma.

Iz (2.1.5.1) se vidi da će se kompleksna amplituda talasa koji rasijava atom koji nije u koordinatnom početku, razlikovati od one koju bi rasijavao taj atom kada bi bio u koordinatnom početku, samo u fazi za $2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j$.

Strukturni faktor molekule dobice se kao zbir struktturnih faktora pojedinih atoma koji ulaze u njen sastav

$$\tilde{F}_m(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N \tilde{F}_{aj}(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_j(S) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j} \quad \dots (2.1.5.2)$$

gdje je N broj atoma u molekuli [8].

Ukoliko bi se elektronska gustina u prostoru u kome se nalazi molekul shvatila kao kontinuirana funkcija $\rho_m(\vec{r})$, i on postavio u koordinatni početak, njegov strukturni faktor bi se prema (2.1.4.1) mogao iskazati kao

$$\tilde{F}_m(\vec{S}) = \int_V \rho_m(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}} dV \quad \dots (2.1.5.3)$$

gdje se integracija vrši po čitavom prostoru u kome se nalazi molekul.

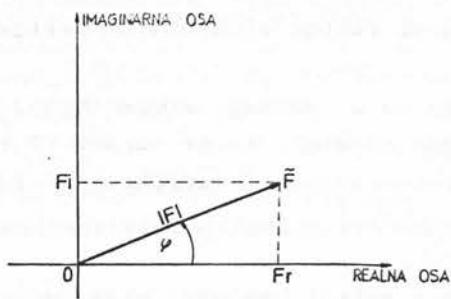
Često se izraz (2.1.5.2) naziva "algebarska", a (2.1.5.3) "integralna" forma za strukturni faktor molekule [7].

Strukturni faktor atoma ili molekula je kompleksna veličina koja se može predstaviti u eksponencijalnom obliku

$$\tilde{F} = |\tilde{F}| e^{i\varphi} \quad \dots (2.1.5.4)$$

gdje je $|\tilde{F}|$ amplituda struktturnog faktora ili strukturna amplituda, a φ faza. Isto tako ova veličina se može predstavljati i pomoću zbiru realnog i imaginarnog dijela tj. kao vektor struktturnog faktora

$$\tilde{F} = \tilde{F}_r + i\tilde{F}_i \quad \dots (2.1.5.5)$$

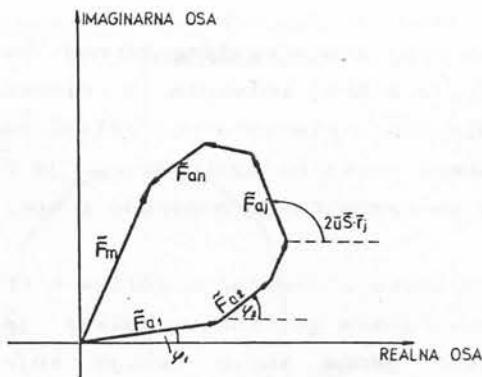


Sl. 2.1.5.2

Koristeći ovakvo predstavljanje, strukturni faktor molekule

$$\tilde{F}_m(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N \tilde{F}_{aj}(\vec{S})$$

se može predstaviti grafički u kompleksnoj ravni kao zbir vektora strukturalnih faktora atoma koji ulaze u njen sastava (sl.2.1.5.3.).



Sl. 2.1.5.3.

2.1.6. Strukturni faktor elementarne čelije i kristala

Ukoliko se u jednoj elementarnoj čeliji kristala nalazi samo jedan molekul, to će izrazi (2.1.5.2) i (2.1.5.3) predstavljati istovremeno i strukturni faktor elementarne čelije.

Ako se u čeliji nalazi više molekula, tada će strukturni faktor elementarne čelije biti dat izrazom (2.1.5.2), samo što će N predstavljati broj atoma u čeliji. Ukoliko su sile među atomima u molekulu znatno jače od međumolekularnih sila tako da molekul zadržava svoju individualnost, kao što je slučaj kod molekularnih kristala (jedinjenja kakva se ispituju u ovom radu), to se strukturni faktor elementarne čelije kristala može dati kao zbir strukturalnih faktora molekula.

$$\tilde{F}_c(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N \tilde{F}_{aj}(\vec{S}) = \sum_{k=1}^Z \sum_{i=1}^{N_k} \tilde{F}_{ajk}(\vec{S}) = \sum_{k=1}^Z \tilde{F}_{mk}(\vec{S}) = Z \tilde{F}_m(\vec{S}) \quad (2.1.6.1)$$

gdje je N ukupan broj atoma u elementarnoj čeliji, N_i broj atoma u molekuli, a Z broj molekula u elementarnoj čeliji. Kako je broj molekula u elementarnoj čeliji mali, to se može smatrati, ne gubeci ništa na opštosti, da je $\tilde{F}_c(\vec{S}) = \tilde{F}_m(\vec{S})$, što će se u daljem razmatranju ponekada i koristiti.

Sadržaj svake elementarne čelije u kristalu, a time i raspodjela elektronske gustine u čeliji je uvek ista. Strukturni faktor jedne takve čelije koja se nalazi u koordinatnom početku bio bi $\tilde{F}_c(\vec{S})$, a svaka druga čelija bi rasijavala sa pomakom u fazi koji bi zavisio od njenog položaja u kristalu. Ta faza se može dati izrazom $2\pi\vec{S} \cdot \vec{R}_k$. Vektor položaja \vec{R}_k se računa u odnosu na koordinatni početak izabrane elementarne čelije. Taj vektor položaja se može

izraziti pomoću elementarnih translacija \vec{a} , \vec{B} i \vec{c} , na sljedeći način

$$\vec{R}_k = m\vec{a} + n\vec{B} + p\vec{c}$$

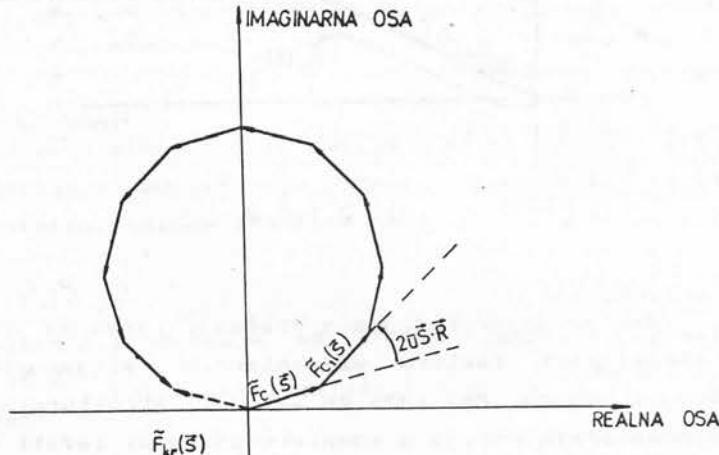
gdje su m , n i p cijeli brojevi.

Prema tome, strukturni faktor kristala bice

$$\begin{aligned}\tilde{F}_{kr}(\vec{S}) &= \sum_{k=0}^{T-1} \tilde{F}_c(\vec{S}) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{R}_k} = \\ &= \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{p=0}^{P-1} \tilde{F}_c(\vec{S}) e^{2\pi i (m\vec{S} \cdot \vec{a} + n\vec{S} \cdot \vec{B} + p\vec{S} \cdot \vec{c})} = \\ &= \tilde{F}_c(\vec{S}) \sum_{m=0}^{M-1} e^{2\pi i m\vec{S} \cdot \vec{a}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i n\vec{S} \cdot \vec{B}} \sum_{p=0}^{P-1} e^{2\pi i p\vec{S} \cdot \vec{c}} \quad \dots (2.1.6.2)\end{aligned}$$

gdje su M , N i P brojevi elementarnih celija u kristalu u smjeru \vec{a} , \vec{B} i \vec{c} , respektivno, a T ukupan broj elementarnih celija u kristalu.

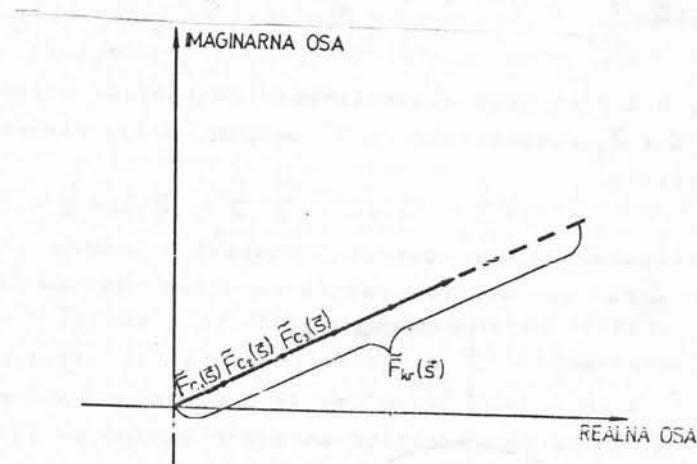
Predstavljajući gornji rezultat pomoću vektora amplituda mora se voditi računa o tome da se vektori



S1. 2.1.6.1

amplituda dvaju susjednih elementarnih celija razlikuju u fazi za $2\pi\vec{S} \cdot \vec{R}$, gdje je \vec{R} vektor položaja koordinatnog početka jedne elementarne celije u odnosu na koordinatni početak susjedne. Za proizvoljno izabrani smjer u kome rasijava kristal, rezultujući strukturni faktor kristala bi se mogao predstaviti kao na Sl. 2.1.6.1.

Sa slike vidimo, da će sa porastom broja elementarnih celija u kristalu u opštem slučaju, strukturni faktor kristala, po veličini biti približno jednak strukturonom faktoru jedne elementarne celije (što je po redu veličine jednako strukturonom faktoru jedne molekule) 8|. Tolike vrijednosti se ne mogu eksperimentalno opažati.



Sl. 2.1.6.2

Ako je smjer rasijanog zračenja takav da je razlika faza strukturnih faktora elementarnih celija nula ili cjelobrojni umnožak 2π , tada će vektori strukturnih faktora svih elementarnih celija u kompleksnoj ravni lezati na jednom pravcu i sabirati se (Sl. 2.1.6.2.)

Tada će amplituda strukturnog faktora kristala biti jednaka $|\tilde{F}_{kr}(\vec{S})| = T |\tilde{F}_c(\vec{S})|$, gdje je T broj elementarnih celija u kristalu, a $|\tilde{F}_c(\vec{S})|$ amplituda strukturnog faktora jedne celije (pribлизно jednaka amplitudi strukturnog faktora molekule) koja se nalazi u koordinatnom početku, što se može eksperimentalno mjeriti.

2.1.7. Difrakcija na jednodimenzionom kristalu

Za lakše razumijevanje uslova koje treba da ispunе vektori \vec{S} i \vec{R}_k , da bi se X-zračenje koje rasijavaju pojedine elementarne celije u kristalu u smjeru \vec{z} pojačavalo, razmotrimo difrakciju na "jednodimenzionom kristalu" koji predstavlja jedan pravolinijski niz elementarnih celija perioda \vec{a} .

Strukturni faktor takvog kristala bi prema (2.1.6.2) bio

$$\tilde{F}_{kr}(\vec{S}) = \sum_{m=0}^{M-1} \tilde{F}_c(\vec{S}) e^{2\pi i m \vec{S} \cdot \vec{a}} = \tilde{F}_c(\vec{S}) \sum_{m=0}^{M-1} e^{2\pi i m \vec{S} \cdot \vec{a}} \quad \dots (2.1.7.1)$$

gdje je M broj elementarnih celija u nizu, $\tilde{F}_c(\vec{S})$ strukturni faktor celije u koordinatnom početku. Suma (2.1.7.1) se često naziva interferenciona funkcija [4].

Lako je vidjeti da suma (2.1.7.1) predstavlja sumu geometrijske progresije sa prvim članom 1, poslednjim $e^{2\pi i (M-1) \vec{S} \cdot \vec{a}}$ i količnikom susjednih članova $e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{a}}$, pa se može pisati

$$\sum_{m=0}^{M-1} e^{2\pi i m \vec{S} \cdot \vec{a}} = \frac{1 - e^{2\pi i M \vec{S} \cdot \vec{a}}}{1 - e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{a}}} = \frac{e^{\pi i M \vec{S} \cdot \vec{a}} (e^{-\pi i M \vec{S} \cdot \vec{a}} - e^{\pi i M \vec{S} \cdot \vec{a}})}{e^{\pi i \vec{S} \cdot \vec{a}} (e^{-\pi i \vec{S} \cdot \vec{a}} - e^{\pi i \vec{S} \cdot \vec{a}})} = \\ = e^{\pi i (M-1) \vec{S} \cdot \vec{a}} \frac{\sin \pi M \vec{S} \cdot \vec{a}}{\sin \pi \vec{S} \cdot \vec{a}} \quad \dots (2.1.7.2)$$

Imenilac će se mijenjati od 0 do 1 kada se $\vec{S} \cdot \vec{a}$ bude mijenjalo od 0 do $1/2$. U tom istom intervalu brojilac će tako oscilovati između 0 i 1. Ako se pusti da $\sin n \vec{S} \cdot \vec{a}$ teži 0, a to je kada $\vec{S} \cdot \vec{a}$ teži 0, može se sinusna funkcija razviti u red i zadržati samo prve članove u razvoju, pa se dobija

$$\frac{\sin M \pi \vec{S} \cdot \vec{a}}{\sin \pi \vec{S} \cdot \vec{a}} \approx \frac{M \pi \vec{S} \cdot \vec{a}}{\pi \vec{S} \cdot \vec{a}} = M \quad \dots (2.1.7.3)$$

Ovo će biti ispunjeno i svaki put kada je

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = h, \text{ gdje je } h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \dots (2.1.7.4)$$

Ovo pokazuje da će se zračenje rasijano jednodimenzionim kristalom pojačavati samo u određenim smjerovima.

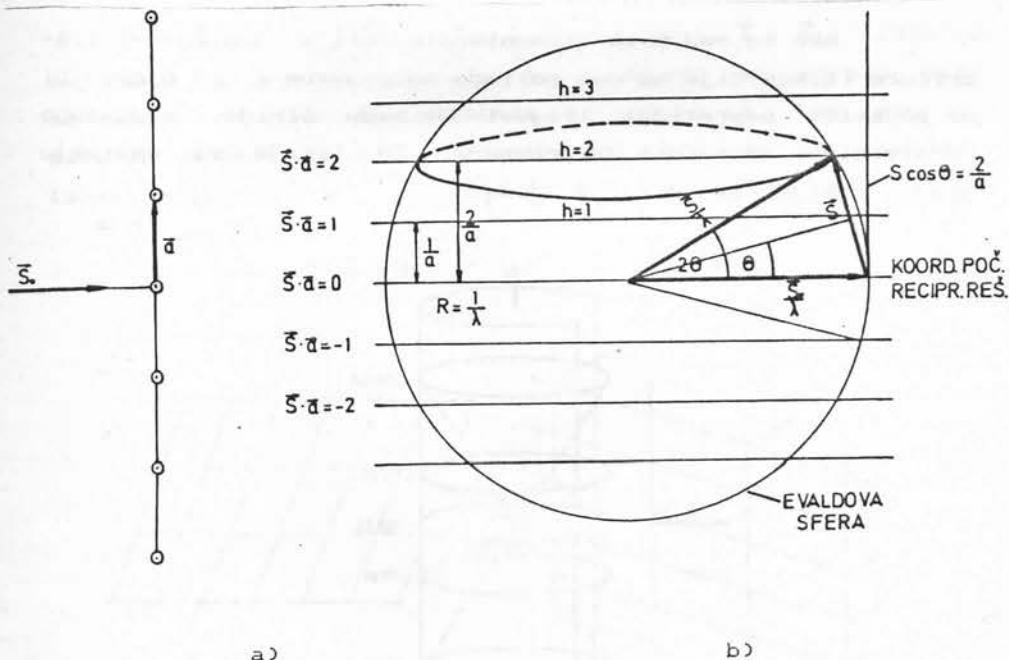
Uslov $\vec{S} \cdot \vec{a} = 0$, ako je \vec{a} fiksirano, znači da vektor rasijanja \vec{S} leži u ravni koja je normalna na vektor elementarne translacije \vec{a} i prolazi kroz koordinatni početak.

Za npr. $\vec{S} \cdot \vec{a} = 2$ dobice se $|\vec{S}| \cos \theta = 2/a$, a to znači da vektor \vec{S} može biti bilo koji vektor koji se završava na ravni normalnoj na \vec{a} koja se nalazi na rastojanju $2/a$ od koordinatnog početka, tj. da mu je projekcija na smjer \vec{a} jednaka $2/a$ (Sl 2.1.7.1 b). Uopšte uslov $\vec{S} \cdot \vec{a} = h$ označava da će se vektori \vec{S} završavati na paralelnim ravnima koje su normalne na \vec{a} i nalaze se na međusobnom rastojanju $1/a$ $|\vec{S}|$.

Kako se u eksperimentima obično koristi upadno monohromatsko zračenje sa određenim \vec{S}_0 , to nameće još jedano ograničenje na vektor rasijanja \vec{S} .

Neka X-zračenje talasne dužine λ pada na jednodimenzionalni kristal kao na sl. 2.1.7.1 a. Ovakvim međusobnim položajem \vec{s}_0 i \vec{s} smjerovi u kojima će se rasijano zračenje pojačavati biće potpuno određeni mogućim vrijednostima vektora rasijanja \vec{s} .

Vektor \vec{s} (sl. 2.1.2) spaja kraj vektora \vec{s}_0/λ sa krajem vektora \vec{s}/λ (sl. 2.1.2.1b i 2.1.7.1b). Ako se konstruise sfera poluprečnika $1/\lambda$, i postave počeci jediničnih vektora \vec{s} i \vec{s}_0 u centar sfere, onda će krajevi vektora \vec{s}_0/λ i \vec{s}/λ lezati na toj



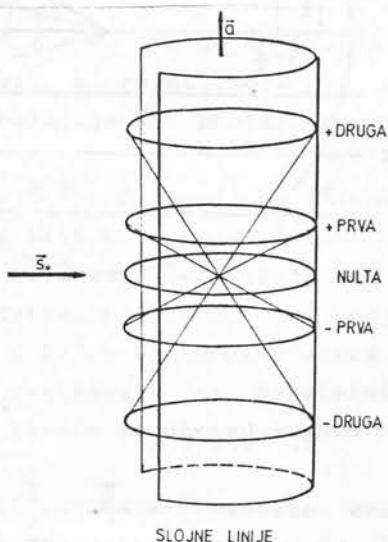
Sl. 2.1.7.1

sferi, pa će i krajevi vektora $\vec{s} = \frac{\vec{s}}{\lambda} - \frac{\vec{s}_0}{\lambda}$, koji ima početak u tački gdje \vec{s}_0/λ prodire sferu, lezati takođe na površini sfere. Ta sfera se naziva Ewald-ova sfera ili sfera

rasijanja ili refleksiona sfera [4,6].

Od ranije poznati uslov |p 2.1.2| da se kraj vektora \vec{s} uvijek mora nalaziti na površini Ewald-ove sfere, kao i uslov da se kraj ovog vektora mora nalaziti u ravni normalnoj na \vec{a} , koja je na rastojanju h/a od koordinatnog početka (centra sfere), dovodi do toga da će se krajevi mogućih vektora rasijanja \vec{s} za neko dato h nalaziti na kružnici u toj ravni. Ovo opet znači da će se rasijani talasi pojačavati u smjerovima \vec{s}/λ koji polaze iz koordinatnog početka (centra sfere rasijanja-centra kristala) i prolaze kroz tačke na kružnicama koje predstavljaju presjeke Ewald-ove sfere i ekvidistančnih ravni normalnih na \vec{a} . Svi ti vektori će lezati na jednom konusu otvora $\pi=40^\circ$.

Ako se red ovih elementarnih celija obavije cilindričnim filmom čija se osa poklapa sa pravcem a , na njemu bi se pojavile neprekidni tragovi u vidu linija, međusobno paralelnih i normalnih na pravac a . Te linije se nazivaju slojne linije (Sl. 2.1.7.2) [12].



Sl. 2.1.7.2

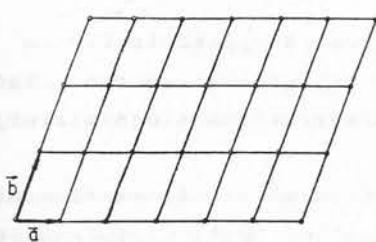
Još jednom treba podvući, da ona mjesto u kojima će se konstatovati maksimalno pojačanje rasijanog zračenja, u recipročnom prostoru jednodimenzionog kristala predstavljaju kružnice u ravnima određenim cijelim brojem h . Ovo predstavlja difrakcionu sliku jednodimenzionog kristala.

2.1.8 Difrakcija na dvodimenzionom i trodimenzionom kristalu

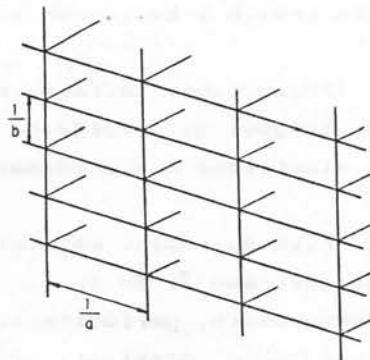
Neka je dat kristal sastavljen od jednog sloja elementarnih celija poredanih u jednoj ravni (Sl. 2.1.8.1a).

Vektori elementarnih translacija su \vec{a} i \vec{b} i leže u toj ravni. U opštem slučaju ovi vektori ne moraju biti međusobno normalni. Periodičnost u smjeru \vec{a} , kao što je pokazano u odjeljku 2.1.7, doveće do toga da se rasijani talasi pojačavaju u smjerovima za koje je zadovoljen uslov

$$\vec{s} \cdot \vec{a} = h \quad h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



a)



b)

Sl. 2.1.8.1

tj. strukturni faktor, a time i intenzitet rasijanog zračenja, imaje vrijednosti različite od nule na skupu paralelnih ravnih normalnih na \vec{B} koje su na međusobnom rastojanju 1/a.

Periodičnost u smjeru \vec{B} doveće do toga da se intenzivno rasijano zračenje može registrovati samo ako je

$$\vec{S} \cdot \vec{B} = k \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

tj. na paralelnim ravnima normalnim na \vec{B} i na međusobnim rastojanjima 1/b.

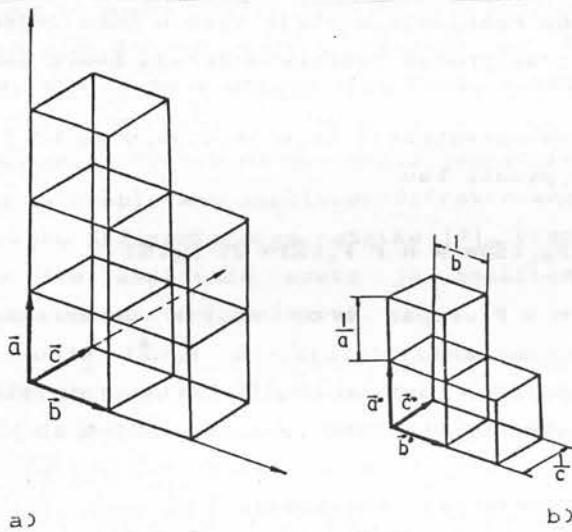
Kako istovremeno treba da budu zadovoljena oba navedena uslova, to će biti moguće samo na presjecima skupih ravnih. Zaključuje se da strukturni faktori velikih amplituda za takav kristal mogu nastati samo na onim mjestima za koje se vektor rasijanja \vec{S} završava na pravama u presjeku skupih ravnih. Imajući u vidu opšti uslov da se vektori rasijanja svojim krajem moraju nalaziti i na Ewald-ovoj sferi [p 2.1.2], difrakciona slika rasijanja na dvodimenzionom kristalu dobice se u vidu tačaka na mjestima prodora pomenutih pravih i Ewald-ove sfere.

Prema tome, na filmu koji bi se postavio kao na Sl. 2.1.7.2, tragovi difrakcije će se registrovati u vidu tačaka koje su simetrično rasporedene na pozicijama slojnih linija.

Kako su realni kristali trodimenzionalni, sa elementarnim translacijama \vec{a} , \vec{B} i \vec{C} ; koje u opštem slučaju nisu međusobno okomite, periodičnost u svakom pravcu uslovjavala bi da se može očekivati da strukturni faktori velikih amplituda nastaju samo u skupovima paralelnih ravnih normalnih na dati smjer, koje su na međusobnom rastojanju jednakom recipročnoj vrijednosti intenziteta elementarnih translacija. Kako istovremeno moraju da budu zadovoljena sva tri uslova

$$\begin{aligned}\vec{s} \cdot \vec{a} &= h \quad h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ \vec{s} \cdot \vec{b} &= k \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \dots \dots \text{(2.1.8.1)} \\ \vec{s} \cdot \vec{c} &= \ell \quad \ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\end{aligned}$$

to će se struktturni faktori sa velikim amplitudama nalaziti u presjeku tih ravnih, odnosno biće to skup tačaka u recipročnom prostoru.



Sl. 2.1.8.2

Uslovi (2.1.8.1) se nazivaju Laue-ovi uslovi [13]. Ovaj skup tačaka u recipročnom prostoru definiše recipročnu rešetku (čvornu rešetku) trodimenzionog kristala.

Elementarne translacije u recipročnoj rešetki označavaju se sa \vec{a}^* , \vec{b}^* i \vec{c}^* . Moduli ovih vektora su $1/d_{100}$, $1/d_{001}$ i $1/d_{001}$, respektivno, gdje su d_{hkl} odgovarajuća meduravanska rastojanja u kristalu.

Prema tome, struktturni faktori velikih amplituda kod trodimenzionog kristala mogu nastati samo u onim smjerovima za koje se vektori rasijanja \vec{s} završavaju u

tačkama recipročne rešetke (čvorovima). Položaj čvora u takvoj rešetki je određen sa tri cijela broja hkl , te svaki vektor \vec{S} možemo predstaviti kao

$$\vec{S} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \quad \dots (2.1.8.2)$$

Uz uslov da se vektor rasijanja \vec{S} mora završavati i na Ewald-ovoј sferi, za dati položaj kristala i upadnog snopa \vec{s}_0 , intenzivno rasijanje nastaje samo u onim smjerovima \vec{S} za koje čvorovi recipročne rešetke dodiruju Ewald-ovu sferu.

Prema razmatranju koje je dovelo do (2.1.7.3), može se (2.1.6.2) pisati kao

$$\tilde{F}_{kr}(\vec{S}) = M N P \tilde{F}_c(\vec{S}) = ZT \tilde{F}_m(\vec{S}) \quad \dots (2.1.8.3)$$

gdje je $T = M N P$ ukupan broj celija u kristalu, Z broj molekula u elementarnoj celiji, a $\tilde{F}_c(\vec{S})$ strukturni faktor elementarne celije, odnosno $\tilde{F}_m(\vec{S})$ strukturni faktor molekule iz koordinatnog početka dati izrazima (2.1.6.1) i (2.1.5.2) |8|

$$\tilde{F}_{c,m}(\vec{S}) = \sum_{j=1}^{N, N_1} f_j(\vec{S}) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j} \quad \dots (2.1.8.4)$$

gdje je N ukupan broj atoma u elementarnoj celiji, a N_1 broj atoma u molekulama.

Vektor položaja atoma \vec{r}_j u elementarnoj celiji može se dati pomoću vektora elementarnih translacija na sljedeći način

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \quad \dots (2.1.8.5)$$

gdje su x_j , y_j i z_j frakcione koordinate atoma u odnosu na koordinatni početak u elementarnoj celiji i po apsolutnoj vrijednosti su između 0 i 1.

Uvrštavanjem u (2.1.8.4), i uzimajući u obzir Laue-ove uslove, za strukturni faktor elementarne čelije se dobije

$$\tilde{F}_c(hk\ell) = \sum_{j=1}^N f_j(s) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)} \quad \dots (2.1.8.6)$$

Kako je svaki vektor rasijanja \vec{s} potpuno određen sa tri cijela broja, to smo ovdje u zagradi uz \tilde{F}_c umjesto \vec{s} stavili $hk\ell$, što će se u daljem toku često koristiti.

Jednačina (2.1.8.6) se naziva jednačina strukturnog faktora i daje kompleksnu amplitudu difraktovanog X-zračenja u zadanom čvoru $hk\ell$ recipročne rešetke [8]. (Kao jedinica za izražavanje ove amplitude uzeta je amplituda rasijanja elektrona iz koordinatnog početka).

Kako je intenzitet rasijanog zračenja proporcionalan kvadratu modula amplitute, tj. kvadratu strukturnog faktora elementarne čelije (molekule), a ovaj zavisi od rasporeda atoma u čeliji, onda će i intenzitet izmjereno zračenja u jednom određenom smjeru zavisiti od tog rasporeda, tj. od strukture kristalne čelije (molekulke). Iz tog razloga je i dobio ime strukturni faktor.

Ovdje treba još jednom da se istakne da je diskretna priroda difrakcione slike uslovljena trodimenzionom kristalnom rešetkom objekta koji rasijava, a da je intenzivnost difraktovanog zračenja u određenom smjeru, tj. u čvoru recipročne rešetke odredena sadržajem i rasporedom atoma u jednoj elementarnoj čeliji.

Prema tome, ako bi se znale tačno frakcione koordinate svih atoma u elementarnoj čeliji, tada bi se mogli proračunati intenziteti rasijanog zračenja u svim smjerovima,

odnosno dobiti difrakciona slika trodimenzionalnog kristala.

U praksi je problem obrnut. Eksperimentalno se mjere intenziteti rasijanog zračenja u određenom broju difrakcionih pravaca i na osnovu toga treba da se odredi raspored atoma u elementarnoj celiji, tj. da se riješi kristalna struktura. Zbog toga što se iz izmjerenoj intenziteta rasijanog zračenja može odrediti samo moduo strukturnog faktora (strukturna amplituda), to ostaje kao glavni problem u rendgenostrukturnoj analizi problem određivanja faza strukturnih faktora - fazni problem [14].

Ako se odrede faze strukturnih faktora, može se Fourier-ovom transformacijom strukturnih faktora računati raspodjela elektronske gustine u elementarnoj celiji i na osnovu toga odrediti položaje svih atoma u njoj, tj. riješiti kristalna struktura datog jedinjenja.

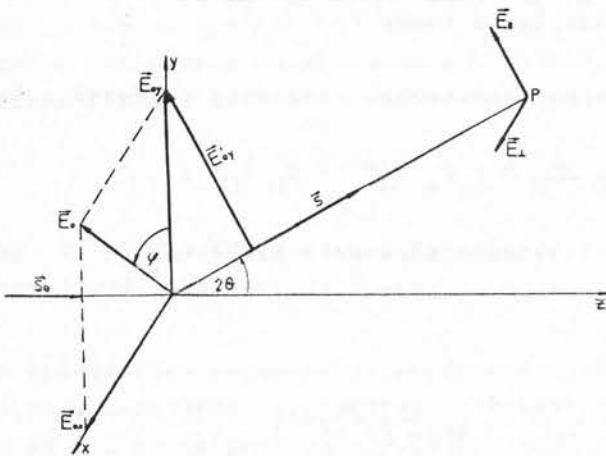
2.1.9. Polarizacioni faktor

U dosadašnjem razmatranju nisu se uzimali u obzir neki faktori koji utiču na izmjereni intenzitet rasijanog zračenja. Prvo će se razmotriti polarizacioni faktor.

Neka na elektron nailazi nepolarizovano zračenje duž pravca z-ose (Sl.2.1.9.1).

Vektor električnog polja \vec{E} upadnog talasa može se razložiti na komponente E_{oy} i E_{ox} od kojih će svaka izazivati oscilovanje elektrona, pa prema tome i rasijani talas u tački P.

Iz teorije proizilazi da kompleksna amplituda vektora rasijanog zračenja u tački P, normalna na ravan u



Sl. 2.1.9.1

kojoj leže \vec{s}_0 i \vec{s} (ravan yz), ne zavisi od ugla rasijanja i data je relacijom [15]

$$\begin{aligned}\tilde{E}_1(\vec{R}) &= \tilde{E}_x(\vec{R}) = E_0 e^{i\frac{eZ}{4\pi\varepsilon_0 R m c^2}} e^{2\pi i \delta} = \\ &= E_0 \frac{e^Z}{4\pi\varepsilon_0 R m c^2} \sin \varphi e^{2\pi i \delta} \quad \dots (2.1.9.1)\end{aligned}$$

gdje je E_0 amplituda upadnog talasa, a δ faza s kojom rasijava elektron.

Kompleksna amplituda rasijanog zračenja u tački P , koja leži u YZ ravni zavisi od ugla rasijanja i data je relacijom

$$\tilde{E}_1(\vec{R}) = E_0 e^{i\frac{eZ}{4\pi\varepsilon_0 R m c^2}} e^{2\pi i \delta} = E_0 \frac{e^Z}{4\pi\varepsilon_0 R m c^2} \cos 2\theta \cos \varphi e^{2\pi i \delta} \quad \dots (2.1.9.2)$$

gdje E_0 predstavlja komponentu amplitude upadnog talasa normalnu na pravac prostiranja rasijanog talasa, a koja leži u YZ ravni. Komponenta električnog polja u smjeru \vec{s} ne

doprinosi zračenju u tački P.

Intenzitet elektronom rasijanog zračenja u tački P bice

$$I'_{el} = \frac{c \epsilon_0}{2} (\tilde{E}_\perp \tilde{E}_\perp^* + \tilde{E}_{||} \tilde{E}_{||}^*) \quad \dots (2.1.9.3)$$

Uvrštavanjem (2.1.9.1) i (2.1.9.2) i uzimajući u obzir da zvjezdica označava konjugovano kompleksnu vrijednost, dobija se

$$I'_{el} = \frac{c \epsilon_0}{2} E_0^2 \frac{e^4}{4\pi\epsilon_0 R^2 m^2 c^4} (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 2\theta) \quad \dots (2.1.9.4)$$

Kako u nepolarizovanom upadnom zračenju ugao φ može biti od 0 do π , to će srednja vremenska vrijednost intenziteta elektronom rasijanog zračenja biti

$$I_{el} = I_0 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0 R m c^2)^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad \dots (2.1.9.5)$$

gdje je $I_0 = \frac{c \epsilon_0}{2} E_0^2$ intenzitet upadnog zračenja, a uzima se da je srednja vremenska vrijednost $\sin^2 \varphi = \cos^2 \varphi = 1/2$.

Prema tome intenzivnost rasijanog zračenja zavisi od ugla rasijanja 2θ . Množitelj

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad \dots (2.1.9.6)$$

se naziva polarizacioni faktor.

Kako se rasijanje X-zračenja na kristalu događa na elektronima atomskog omotača, to će ovaj faktor ulaziti i u opšti izraz za intenzitet zračenja koje rasijava kristal.

Ovakav oblik se koristi pri korekciji intenziteta nulte slojne linije. Za ostale slojne linje, kao i u slučaju

da je upadno zračenje djelimično polarizovano pri monohromatizaciji putem refleksije od etalonskog kristala, moraju se u polarizationom faktoru izvršiti dodatne korekcije [16,17].

2.1.10 Lorencov faktor (faktor integralnosti)

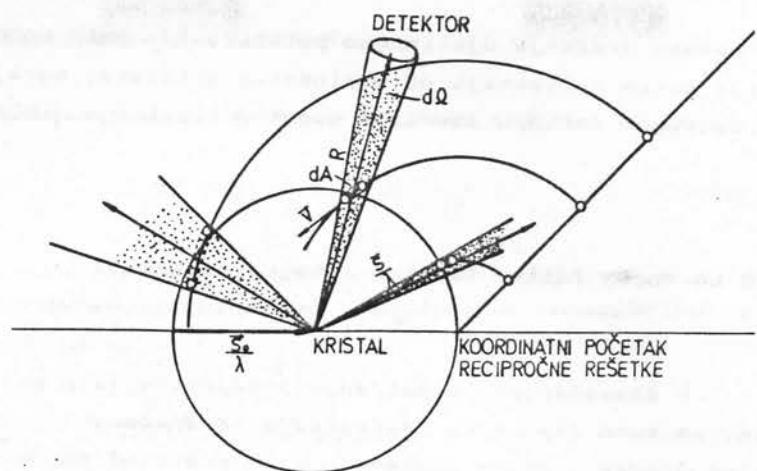
U dosadašnjem razmatranju predpostavljalо se da je kristal na kome se vrši difrakcija X-zračenja u cijelini pravilno graden i da se proteže u svim pravcima do u beskočnost.

Realni kristali imaju mozaičnu strukturu, kao i konačne dimenzije. To dovodi do toga da ovakav kristal rasijava tako, da se maksimalan intenzitet rasijanog zračenja registruje u smjeru koji određuje vektor rasijanja \vec{S} , ali će se registrovati zračenje i u uglovima između $\theta - \Delta\theta$ i $\theta + \Delta\theta$. Ovo ima za posljedicu da čvorovi recipročne rešetke, u kojima se završavaju vektori \vec{S} koji određuju moguće smjerove rasijanja neće biti tačke već moraju imati određenu zapreminu.

Prema tome, ono što se registruje kao rasijano zračenje, bice zračenje rasijano na svim uglovima u navedenom intervalu, tj. predstavljaće integralni intenzitet.

Pri obrtanju kristala registrovace se zračenje u onom vremenskom intervalu dok čvor recipročne rešetke svojom zapreminom presijeca površinu sfere rasijanja.

Sa Sl.2.1.10.1 vidi se da će ti uglovi u kojima se registruje rasijano zračenje zavisiti od ugla rasijanja, odnosno od toga za koji čvor recipročne rešetke se mjeri intenzitet rasijanja.



Sl. 2.1. 10. 1

Kako je intenzitet zračenja na mjestu detektora I (srednja vrijednost energije koja u jedinici vremena prođe kroz jedinicu površine normalne na smjer prostiranja talasa), to će energija koja uđe u brojač za vrijeme dt , dok kristal boravi u položaju za reflektovanje biti

$$dE = I dt R^2 d\Omega \quad \dots (2.1.10.1)$$

gdje je $d\Omega$ prostorni ugao, a R rastojanje od kristala do brojača.

Ukupna energija koja uđe u brojač dok se vrši registracija biće

$$E = \int_0^t \int_0^{\Delta\Omega} I dt R^2 d\Omega \quad \dots (2.1.10.2)$$

gdje je t ukupno vrijeme koliko kristal provede u položaju za reflektovanje, a $\Delta\Omega$ prostorni ugao u kome se raspoređuje energija datog refleksa.

Rješavanjem ovog integrala za nultu slojnu liniju, i kada je upadno zračenje normalno na osu rotacije kristala, za energiju zračenja koju registruje brojač pri jednom prolazu kristala kroz položaj rasijanja dobija se [4]

$$E = I_0 \lambda^3 \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m c^2} \right)^z \frac{n^2 V_{kr}}{\omega} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{1}{\sin 2\theta} |\tilde{F}_c(hk\ell)|^2 \quad \dots (2.1.10.3)$$

gdje je I_0 intenzitet upadnog zračenja, n broj elementarnih celija po jedinici zapreminе kristala, V_{kr} zapremina kristala i ω brzina njegovog rotiranja.

Koristeći (2.1.9.5) može se izraz (2.1.10.3) napisati kao

$$E = I_{el} \lambda^3 \frac{n^2 V_{kr}}{\omega} \frac{1}{\sin 2\theta} |\tilde{F}_c(hk\ell)|^2 \quad \dots (2.1.10.3a)$$

Iz izraza (2.1.10.3a) se vidi da je energija koju registruje brojač proporcionalna jednom novom faktoru

$$L = \frac{1}{\sin \theta} \quad \dots (2.1.10.4)$$

Taj faktor proporcionalnosti se naziva Lorencov faktor ili faktor integralnosti.

Energija E se skoro uvijek mjeri na relativnoj skali, pa se i $|\tilde{F}_c(hk\ell)|^2$ dobija na relativnoj skali.

Za druge slojne linije i druge orijentacije upadnog snopa i ose rotacije, Lorencov faktor se računa po drugačijim relacijama [7].

Prema tome, integralni intenzitet refleksa (2.1.10.3) možemo pisati

$$E = K L P |\tilde{F}_c(hk\ell)|^2 \quad \dots (2.1.10.5)$$

ili

$$\frac{E \omega}{I_0} = K' L P |\tilde{F}_c(hk\ell)|^2 \quad \dots (2.1.10.6)$$

gdje su K i K' veličine koje sadrže konstante. Izraz na lijevoj strani (2.1.10.6) zavisi od eksperimentalnih uslova, ali je isti za sve reflekse u jednoj seriji mjerjenja na četverokružnom difraktometru. Desna strana predstavlja karakteristiku izabranog refleksa i naziva se integralana intenzivnost difrakcionog maksimuma datog monokristala.

2.1.11. Temperaturni faktor (faktor Deby-Waller-a)

Atomi na kojima se rasijava X-zračenje u kristalima nalaze se u neprekidnom oscilovanju oko svog ravnotežnog položaja. Frekvencija oscilovanja atoma (reda 10^{13} Hz) je mnogo manja od frekvencije električnog polja u X-zračenju (reda 10^{18} Hz), pa će ovo pomjeranje izazvano termalnim kretanjem doprinositi da atomi, rasijavaju sa nekom faznom razlikom, iako bi, kad bi mirovali u ravnotežnom položaju, u posmatranom smjeru rasijavali u fazi. To dovodi do toga da intenzitet rasijanog zračenja u izabranom smjeru slabí [18].

Kako su termalne oscilacije atoma zavisne od jačine sila kojima su oni medusobno povezani, to će u kristalima sa jakim homeopolarnim vezama uticaj termalnog kretanja na slabljenje intenziteta biti mnogo manji nego kod kristala sa slabijim van der Waals-ovim vezama. Kompleksi prelazni metala koji su ispitivani u ovom radu zauzimaju mjesto između ta dva karakteristična slučaja.

Trenutni položaj j -tog atoma koji osciluje može se odrediti vektorom položaja $\vec{r}_j = \vec{r}_j + \Delta \vec{r}_j$ (u odnosu na koor-

dinatni početak u elementarnoj celiji) pa bi njegov strukturni faktor prema (2.1.5.1) bio

$$\tilde{F}_{aj}(\vec{s}) = f_j(\vec{s}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{r}_j + \Delta \vec{r}_j)} = f_j(\vec{s}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j} e^{2\pi i \vec{s} \cdot \Delta \vec{r}_j} \quad \dots (2.1.11.1)$$

Kako je

$$\vec{s} \cdot \Delta \vec{r}_j = |\vec{s}| \Delta r_j \underset{\text{pr } \vec{s}}{=} \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \xi_j,$$

gdje je sa ξ_j označena projekcija trenutne vrijednosti pomjeranja atoma od ravnotežnog položaja u pravcu vektora rasijanja. To ustvari predstavlja trenutno rastojanje atoma od ravni koja reflektuje X-zračenje u izabranom smjeru (u Brag-ovojoj interpretaciji).

Prema tome strukturni faktor atoma koji osciluje mogao bi se napisati kao

$$\tilde{F}_{aj}(\vec{s}) = f_j(\vec{s}) T_j e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j} \quad \dots (2.1.11.2)$$

gdje je sa $T_j = e^{2\pi i \frac{\sin \theta}{\lambda} \xi_j}$ obilježen faktor koji iskazuje uticaj termalnog oscilovanja atoma na njegov strukturni faktor.

Svaka elementarna celija sadrži posmatrani atom j , ali će u različitim celijama njegovo pomjeranje od ravnotežnog položaja biti različito, pa bi se mogla uzeti srednja vrijednost ovog koeficijenta. Za skup od N elementarnih celija to bi se moglo izračunati kao

$$T_j = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e^{2\pi i \frac{\sin \theta}{\lambda} \xi_{jn}} \quad \dots (2.1.11.3)$$

Kako atomi neprekidno mijenjaju svoje položaje u prostoru, a njihov broj je veliki, onda se ova srednja vrijednost za skup svih atoma uvjek može smatrati i kao srednja

vremenska vrijednost ovog koeficijenta za svaki atom ove vrste u nekom dužem vremenskom intervalu.

Prema tome strukturalni faktor atoma koji osciluje može se dati relacijom

$$\tilde{F}_{aj}(\vec{S}) = f_j(\vec{S}) T_j e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j} \quad \dots \dots (2.1.11.4)$$

što predstavlja srednju vremensku vrijednost strukturalnog faktora atoma j-te vrste u ispitivanom kristalu.

Gustina vjerovatnoće da se atom koji osciluje nađe na rastojanju ξ_j od ravni koja reflektuje data je Gauss-ovom raspodjelom [7]

$$P(\xi_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{\xi^2}}} e^{-\frac{\xi^2}{2\overline{\xi^2}}}$$

gdje je $\overline{\xi^2}$ srednja vrijednost kvadrata projekcije otklona atoma od ravnotežnog položaja na pravac vektora \vec{S} (udaljenost od ravni koja reflektuje).

Ako atomi pri oscilovanju zadržavaju sfersnu simetriju, tj. mogu oscilovati podjednako slobodno u svim pravcima, to se srednja vrijednost temperaturnog koeficijenta nakon izračunavanja dobija [19]

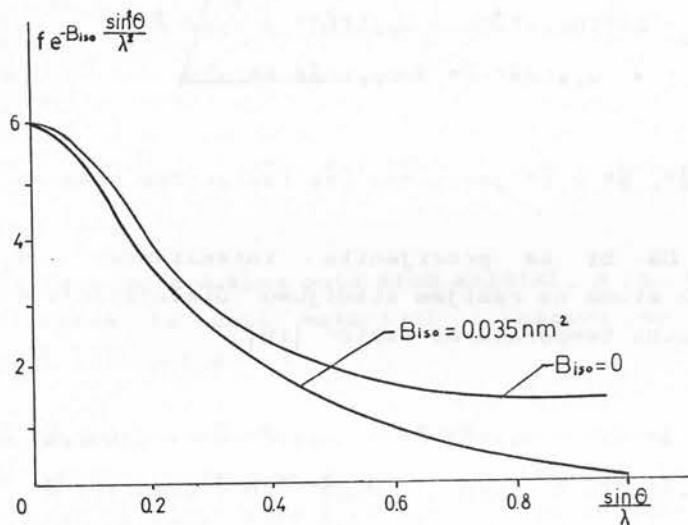
$$T_j = e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} = e^{-\frac{B_j}{4} |\vec{S}|^2} \quad \dots \dots (2.1.11.5)$$

gdje je $B_j = 8\pi^2 \overline{\xi^2} = 8\pi^2 U_j$ i često se naziva izotropni temperaturni faktor. On karakteriše smanjenje intenziteta rasijanog zračenja u smjeru \vec{S} uslijed termalnih oscilacija.

Na osnovu ovog razmatranja, atomski faktor rasijanja atoma koji osciluje može se dati kao

$$f_j = f_{obj} e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad \dots (2.1.11.6)$$

gdje je f_{obj} strukturni faktor atoma koji miruje. Odavdje se vidi da termalno oscilovanje dovodi do eksponencijalnog smanjenja atomskog faktora rasijanja sa porastom $\sin \theta / \lambda$ (Sl. 2.1.11.1) [10].



Sl. 2.1.11.

Obično se u rendgenostrukturalnoj analizi na početnom stadijumu uzima da je temperaturni faktor isti za sve atome i obilježava se sa B . On se može odrediti dok još nema nikakvih podataka o koordinatama atoma u elementarnoj celiji [19].

U završnom stadijumu utačnjavanja položaja atoma treba uzeti u obzir da svaki atom ima svoj sopstveni izotropni temperaturni faktor te i njega treba utačnjavati za svaki atom u izotropnoj aproksimaciji.

Isto tako, na završnom stadijumu utačnjavanja strukture mora se uzeti u obzir da atomi ne mogu podjednako

slobodno da osciluju u svim pravcima, pa se izotropni temperaturni faktori zamjenjuju anizotropnim, koji predstavljaju elipsoide oscilovanja u recipročnom prostoru, koji se opisuju sa šest parametara: $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{23}, U_{13}$ i U_{12} . Umanjenje intenzivnosti rasijanog zračenja se karakteriše |20| množiteljem

$$T_{hkl} = e^{-2\pi^2(U_{11}h^2\vec{a}^{*2} + U_{22}k^2\vec{b}^{*2} + U_{33}\ell^2\vec{c}^{*2} + U_{23}k\ell\vec{b}^{*}\cdot\vec{c}^{*} + U_{13}h\ell\vec{a}^{*}\cdot\vec{c}^{*} + U_{12}hk\vec{a}^{*}\cdot\vec{b}^{*})} \quad \dots (2.1.11.6)$$

gdje su \vec{a}^{*} , \vec{b}^{*} i \vec{c}^{*} jedinične ose recipročne rešetke.

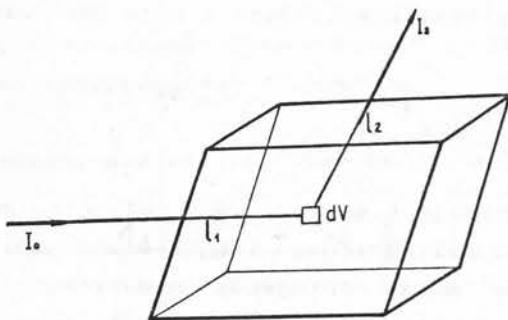
Da bi se procijenila intenzivnost oscilovanja pojedinih atoma na ranijem stadijumu utačnjavanja koristi se ekvivalentni temperaturni faktor |19|

$$U_{eq} = [U_{11}(\vec{a}^{*}\cdot\vec{a})^2 + U_{22}(\vec{b}^{*}\cdot\vec{b})^2 + U_{33}(\vec{c}^{*}\cdot\vec{c})^2 + 2(U_{12}\vec{a}^{*}\cdot\vec{b}^{*}\vec{a}\cdot\vec{b}\cos\gamma + U_{13}\vec{a}^{*}\cdot\vec{c}^{*}\vec{a}\cdot\vec{c}\cos\beta + U_{23}\vec{b}^{*}\cdot\vec{c}^{*}\vec{b}\cdot\vec{c}\cos\alpha)] / 3 \quad \dots (2.1.11.7)$$

2.1.12. Apsorpcioni faktor i ekstinkcija

Intenzitet rasijanog zračenja koje registruje detektor oslabljen je uslijed apsorpcije X-zračenja pri prolazu kroz kristal. Treba uzeti u obzir da će intenzitet zračenja da oslabi od ulaska u kristal do rasijanja na određenoj elementarnoj celiji (molekuli), kao i pri prolazu rasijanog zračenja od mesta rasijanja do izlaska iz kristala (Sl. 2.1.12.1).

Intenzitet se smanjuje po eksponencijalnom zakonu



Sl. 2.1.12.1

$I = I_0 e^{-\mu \ell}$, gdje je ℓ duzina puta kroz kristal, a μ konstanta karakteristična za dati materijal i naziva se linearни koeficijent apsorpcije.

Intenzitet rasijanog zračenja elementom zapreminе dV bice proporcionalan njegovoј veličini i intenzitetu zračenja koje na njega pada $I_{\ell_1} = I_0 e^{-\mu \ell_1}$, pa se može pisati

$$dI_s^* = K I_{\ell_1} dV = K I_0 e^{-\mu \ell_1} dV \quad \dots (2.1.12.1)$$

Intenzitet registrovanog zračenja bice još manji zbog toga što ovo rasijano zračenje putuje kroz kristal na dužini ℓ_2 do izlaska, pa će se registrirati

$$dI_s = K I_0 e^{-\mu(\ell_1 + \ell_2)} dV \quad \dots (2.1.12.2)$$

Čitav kristal će davati intenzitet rasijanog zračenja na mjestu detektora

$$I_s = \int_{(V_{kr})} K I_0 e^{-\mu(\ell_1 + \ell_2)} dV \quad \dots (2.1.12.3)$$

gdje se integracija vrši po čitavoj zapremini kristala.

Odnos ovog intenziteta i intenziteta difraktovanog zračenja koje bi davao kristal kada ne bi bilo apsorpcije, predstavlja apsorpclioni koeficijent i biće dat relacijom

$$A = \frac{1}{V_{kr}} \int e^{-\mu(\ell_1 + \ell_2)} dv \quad \dots (2.1.12.4)$$

Ovaj koeficijent se može lako računati za kristale koji se izbruse do cilindričnog ili sfernog oblika. I za ostale oblike se danas primjenom numeričkih metoda i kompjutera mogu računati apsorpclioni koeficijenti, ali je potrebno tačno poznavati oblik da bi se koeficijent izračunao sa dovoljnom tačnošću.

Kako se pokazalo u praksi, izostavljanje korekcije na apsorpciju kod organskih jedinjenja nema ozbiljnijih uticaja na tačnost određivanja položaja atoma.

Linearni koeficijent apsorpcije je brojno jednak relativnoj promjeni intenziteta na jedinici dužine puta kroz kristal [dimenzije m^{-1}].

Uobičajeno je da se apsorpcija karakteriše i preko relativne promjene intenziteta u sloju supstance koji sadrži jedan g supstance po kvadratnom centimetru - maseni koeficijent apsorpcije $\mu_m = \mu/D$ [$m^2 kg^{-1}$], ili preko relativne promjene intenziteta u sloju koji sadrži jedan atom po kvadratnom centimetru - atomski koeficijent apsorpcije $\mu_a = \mu_m A/N_A$ [m^2], gdje je D gustina kristala, A atomska masa elementa i N_A Avogadrov broj. Ovaj koeficijent zavisi od talasne dužine zračenja i rednog broja elementa [21].

Kako kristali, koji su u ovom radu ispitivani, predstavljaju organska jedinjenja čije su molekule sastavljene od više vrsta atoma, to se može definisati i molekularni koeficijent apsorpcije kao suma

$$\mu_{\text{mol}} = \sum_{i=1}^s n_i \mu_{ai}$$

gdje je n_i broj atoma i-te vrste, a μ_{ai} njihov atomski koeficijent apsorpcije.

Maseni koeficijent apsorpcije za jedinjenje

$$\mu_m = \frac{N_A}{M} \mu_{\text{mol}} = \frac{N_A}{M} \sum_{i=1}^s n_i \mu_{ai} \quad \dots (2.1.12.5)$$

gdje je M molekulska masa jedinjenja.

Linearni koeficijent apsorpcije jedinjenja može se tada dobiti kao [12]

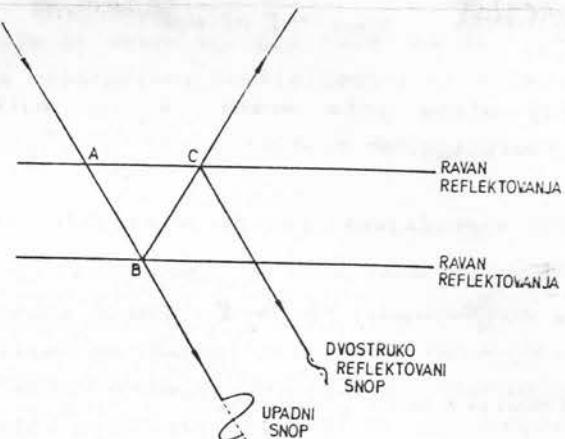
$$\mu = D \mu_m = D \frac{N_A}{M} \sum_{i=1}^s n_i \mu_{ai} \quad \dots (2.1.12.6)$$

Prema tome, linearni koeficijent apsorpcije za dati kristal može se odrediti i prije poznавања kristalne strukture, ako se zna hemijski sastav jedinjenja.

Za organska jedinjenja čije su strukture određivane u ovom radu nisu vršene korekcije na apsorpciju jer je linearni koeficijent apsorpcije bio relativno mali (Vidjeti tabele sa kristalografskim podacima).

Još dva efekta dovode do slabljenja zračenja pri prolasku kroz kristal [19].

Ukoliko se zračenje reflektuje od jedne ravni u unutrašnjosti idealnog dijela kristala, tada će reflektovani talas promijeniti fazu za $\pi/2$ i naći na susjednu ravan pod istim uglom θ i od nje se ponovo reflektovati sa promjenom faze za $\pi/2$. On produžava u smjeru u kome je išao i prvobitni, ali se od njega razlikuje u fazi za π (Sl.2.1.12.2).



Sl. 2.1.12.2

Pri interferenciji dolazi do slabljenja prvobitnog snopa. Do tog slabljenja dolazi samo kada je kristal u položaju koji zadovoljava Bragg-ov uslov. Taj efekat se naziva primarna ekstinkcija (ekraniranje).

Što snop dublje prodire u kristal to on više slabi uslijed interferencije sa visestruko reflektovanim talasima, što slabi intenzitet refleksa od tog skupa ravni.

Ovaj efekat je najviše uočljiv za jake reflekse pri malim uglovima θ . Kako su realni kristali gradići od blokova u kojima su atomi pravilno raspoređeni, lako je zaključiti da će ovaj efekat dolaziti manje do izrazaja ukoliko je kristal idealan u manjoj oblasti, tj. ukoliko se smanjuje veličina blokova.

Sekundarna ekstinkcija se sastoji u tome da primarni snop slabi uslijed refleksije energije na pojedinim blokovima, tako da blokovi kristala koji su dublje u kristalu pogoda snop slabijeg intenziteta. Ovaj efekat je sličan apsorpciji i može se uračunati dodajući u linearни koeficijent apsorpcije

jedan član koji je različit od nule samo za položaje koji zadovoljavaju Bragg-ove uslove refleksije . Procjene i uračunavanje efekata ekstinkcije su veoma slozene [22,23].

2.1.13. Svodenje relativnih intenziteta na absolutnu skalu (skala faktor)

Intenzitet rasijanog zračenja je proporcionalan kvadratu amplitude rasijanog zračenja na mjestu gdje se registruje. Kako je amplituda kristalom rasijanog talasa proporcionalna struktturnom faktoru elementarne čelije (izraženom u jedinicama amplitude rasijanog talasa od jednog elektrona u koordinatnom početku) to će intenzitet rasijanog talasa biti proporcionalan kvadratu amplitude struktturnog faktora $|F_c(\vec{S})|^2 = F_c(\vec{S}) \cdot \tilde{F}_c^*(\vec{S})$, te se, uzimajući u obzir faktoare navedene ranije [p. 2.1.9, 2.1.10, 2.1.11, 2.1.12], može pisati

$$I(hk\ell) = \& L P T A |F_c(hk\ell)|^2 \quad \dots (2.1.13.1)$$

gdje je $\&$ član koji sadrži sve konstante dobijene pri izvodenju relacije (2.1.10.4).

Ako se izmjereni intenziteti podijele Lorenc-polarizacionim faktorom (LP) i apsorpcionim faktorom (A), dobiće se korigovani intenziteti

$$I_{cor}(hk\ell) = \frac{I(hk\ell)}{\& L P A} = |F_c(hk\ell)|^2 e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad \dots (2.1.13.2)$$

Kada se nekom od metoda odrede koordinate atoma u elementarnoj čeliji, tada se mogu izračunati intenziteti rasijanog zračenja svih refleksa. Pokazuje se da postoji razlika između izračunatih i izmjerениh (opaženih) intenziteta.

Opaženi intenziteti predstavljaju relativne vrijednosti intenziteta. Da bi se od tih opaženih relativnih vrijednosti dobile absolutne vrijednosti intenziteta, treba ih pomnožiti sa nekim faktorom K^2 koji će ih dovesti na istu skalu. Vrijednost K se naziva skala faktor.

Taj faktor se može odrediti na sljedeći način: pomnoži se strukturni faktor sa njegovom konjugovano-kompleksnom vrijednošću

$$\begin{aligned}\tilde{F}_c(\vec{S}) \cdot \tilde{F}_c^*(\vec{S}) &= \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j f_k e^{2\pi i \vec{S}(\vec{r}_k - \vec{r}_j)} = \\ &= \sum_{j=1}^N f_j^2 + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j f_k e^{2\pi i \vec{S}(\vec{r}_k - \vec{r}_j)} \dots (2.1.13.3)\end{aligned}$$

gdje prim u drugom članu označava da se sumiranje vrši po svim j i k izuzev $j=k$, a zatim nade srednja vrijednost kvadrata modula struktturnih faktora.

Ako se nade srednja vrijednost lijeve i desne strane (2.1.13.3) u nekom malom intervalu $S = \frac{\sin \theta}{\lambda}$, dvostruka suma sa mješovitim proizvodima će se anulirati zbog toga što eksponencijalni članovi mogu biti i pozitivni i negativni, pa ostaje

$$\langle |\tilde{F}_c(hk\ell)|^2 \rangle = \langle \sum_{j=1}^N f_j^2 \rangle \dots (2.1.13.4)$$

Opažene srednje vrijednosti kvadrata modula struktturnih faktora treba mnoziti sa skala faktorom K^2 da bude jednake sa računatim vrijednostima:

$$K^2 \cdot \langle |\tilde{F}_c(hk\ell)|_o^2 \rangle = \langle |\tilde{F}_c(hk\ell)|^2 \rangle \text{ ili}$$

$$K^2 \langle |\tilde{F}_c(hk\ell)|_o^2 \rangle = \langle \sum_{j=1}^N f_j^2 \rangle \dots (2.1.13.5)$$

Uzme li se da je $f_j = f_{0j} e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ gdje je

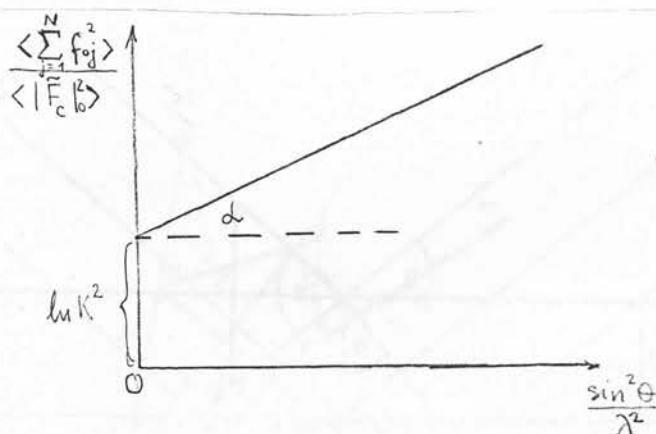
f_{0j} faktor atomskog rasijanja atoma koji ne vrši termalne oscilacije, a B izotropni temperaturni faktor isti za sve atome, može se pisati

$$K^2 \left\langle \left| F_c(hk\ell) \right|^2 \right\rangle = e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \left\langle \sum_{j=1}^N f_{0j}^2 \right\rangle \quad \dots (2.1.13.6)$$

Logaritmiranjem se dobija

$$\ln K^2 + 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \ln \left\langle \sum_{j=1}^N f_{0j}^2 \right\rangle \quad \dots (2.1.13.7)$$

Računajući vrijednost desne strane u izabranim intervalima $\sin^2 \theta / \lambda^2$ može se nacrtati prava čiji je tangens nagibnog ugla prema osi $\sin^2 \theta / \lambda^2$ jednak dvostrukoj vrijednosti izotropnog temperaturnog faktora, a odsječak na osi koja je data izrazom na desnoj strani predstavlja $\ln K^2$ (Sl 2.1.13.1).



Sl. 2.1.13.1.

Danas se primjenom računara ovi koeficijenti lako određuju za svaki atom metodom najmanjih kvadrata i

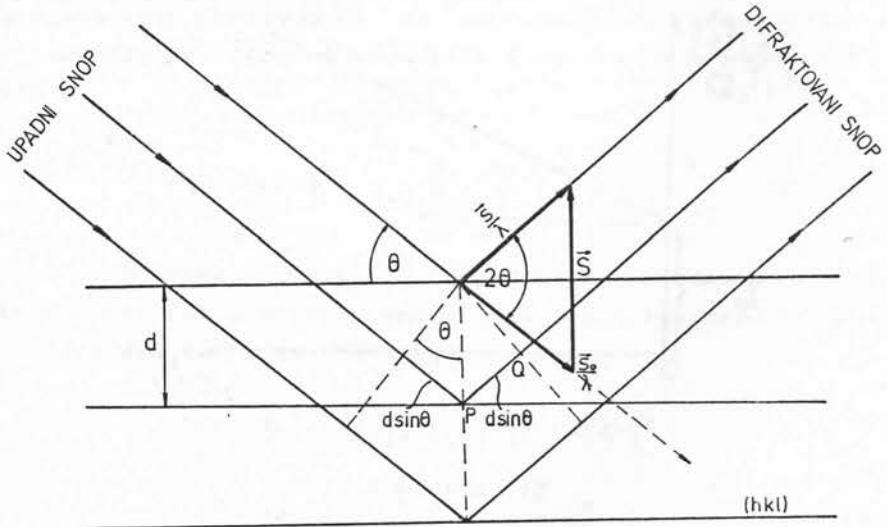
utačnjavaju pri utačnjavanju koordinata atoma u svakom ciklusu.

2.1.14. Bragg-ov zakon difrakcije

U samom razvoju rendgenostruktурне analize Bragg-ova interpretacija uslova difrakcije je odigrala veoma značajnu ulogu, u prvom redu zbog toga što je bila veoma očigledna.

U kristalu se mogu postaviti skupovi međusobno paralelnih ravnih u kojima leže atomi koji ulaze u sastav kristala. Jedan takav skup ravnih je određen indeksima ravnih $(hk\ell)$. Te ravnini presijecaju ivice elementarne celije kristala u tačkama koje su na međusobnom rastojanju a/h po osi \vec{a} , b/k po osi \vec{b} i c/ℓ po osi \vec{c} .

Prema Bragg-u X-zračenje koje pada na kristal reflektuje se od atomske ravnih (Sl. 2.1.14.1). Naime, za svaki difraktovani snop postoji u kristalu serija ravnih $(hk\ell)$ prema kojoj su upadni i difraktovani snop X-zraka postavljeni pod istim uglom, tj. u međusobnom su položaju kao kod refleksije.



Sl. 2.1.14.1

Ako se sa θ obilježi ugao sjaja (klizanja), vidimo da će X-zrak "reflektovan" od ravnih $(hk\ell)$ biti skrenut za ugo 2θ u odnosu na svoj prvobitni pravac prostiranja.

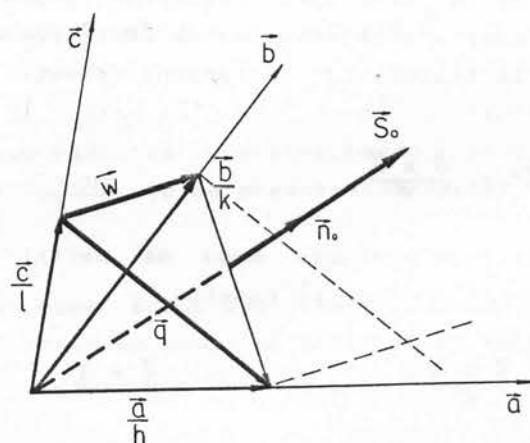
Da bi se talasi "reflektovani" od susjednih ravnih međusobno pojačavali, potrebno je da putna razlika medu njima bude cijeli broj talasnih dužina

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \dots (2.1.14.1)$$

d je meduravansko rastojanje za seriju ravnih $(hk\ell)$, a n cijeli broj ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Odavdje se vidi da će se intenzivno difraktovano zračenje moći registrirati samo u smjerovima pod određenim uglem θ .

Neka je data jedna atomska ravan u kristalu koja prolazi kroz tačke A, B i C (Sl.1.14.2), tj. koja na koordinatnim osama odsijeca odsječke \bar{a}/h , \bar{b}/k i \bar{c}/l . $(hk\ell)$ predstavljaju indekse skupa ravnih paralelnih uočenoj.



Sl. 2.1.14.2

Vektor normalan na tu ravan može se definisati pomoću vektorskog proizvoda vektora \vec{q} i \vec{w}

$$\vec{s}_o = \vec{q} \times \vec{w}$$

Kako je $\vec{q} = \frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{k}$ i $\vec{w} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}$ bice

$$\vec{s} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{hk} - \frac{\vec{c} \times \vec{b}}{lk} - \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{hl} \quad \dots (2.1.14.2)$$

Zapremina elementarne celije u kristalnom prostoru je

$$V = c \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = c \mid \vec{a} \times \vec{b} \mid \cos \gamma'$$

gdje je γ' ugao izmedu vektora \vec{c} i vektorskog proizvoda $\vec{a} \times \vec{b}$
Ovaj vektor se može pisati

$$\frac{1}{c \cos \gamma'} \vec{c}_o^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad \dots (2.1.14.3)$$

gdje je sa \vec{c}_o^* obilježen jedinični vektor smjera vektorskog proizvoda sa desne strane.

Vektor koji je normalan na ravan u kojoj leže vektori \vec{a} i \vec{b} , a čiji je intenzitet jednak recipročnoj vijrdnosti $c \cos \gamma'$, obilježava se sa \vec{c}^* i predstavlja jednu od elementarnih translacija recipročne rešetke.

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad \dots (2.1.14.4)$$

Po sličnom postupku mogu se definisati i ostale dvije translacije recipročne rešetke

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad i \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad \dots (2.1.14.5)$$

Koristeći (2.1.14.4) i (2.1.14.5) izraz (2.1.14.2) se može napisati kao

$$\vec{S}_o = \frac{\ell\vec{c} + h\vec{a} + k\vec{b}}{hk\ell} v \quad \dots (2.1.14.6)$$

Kako je \vec{S}_o brojno jednako površini paralelograma nad vektorima \vec{a} i \vec{b} , množeći ga skalarno sa \vec{n}_{od} , gdje je \vec{n} jedinični vektor normale na uočenu ravan, a d rastojanje do prve iste takve susjedne ravni, dobicemo veličinu

$$\vec{S}_o \cdot \vec{n}_{od} = \frac{V}{hk\ell} d |h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*|$$

koja predstavlja zapreminu.

Ta zapremina je jednaka zapremini paralelopipeda konstruisanog nad datim vektorima koji određuju položaj tačaka u kojima ravan najbliža koordinatnom početku presijeca koordinatne ose

$$V^* = \left(\frac{\vec{a}}{h} \times \frac{\vec{b}}{k} \right) \cdot \frac{\vec{c}}{\ell} = \frac{V}{hk\ell} = \vec{S}_o \cdot \vec{n}_{od} \quad \dots (2.1.14.7)$$

gdje je V zapremina elementarne čelije kristala.

Uvrštavanjem u (2.1.14.6) i koristeci Bragg-ovu formulu, dobija se

$$|h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*| = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad \dots (2.1.14.8)$$

Kako je vektor $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$ izabran da bude normalan na skup ravni sa indeksima (hkl) i prema razmatranju ima intenzitet $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, to on predstavlja vektor rasijanja \vec{S} (Sl. 2.1.14.1).

Prema tome Bragg-ovo tretiranje difrakcije kao "refleksije" X-zraka od skupa atomskih ravni geometrijski je ekvivalentno ranije razmatranom [p. 2.1.2].

2.2. Primjena Fourier-ove transformacije za određivanje raspodjеле elektronske gustine u kristalu

2.2.1 Fourier-ova sinteza

Idealni kristalni prostor karakteriše se trodimenzionalnom periodičnom gradom koja se može prikazati homogenim skupom elementarnih čelija po kojima se ponavlja jedan isti strukturni motiv.

Ako se odredi raspodjela elektronske gustine u jednoj od elementarnih čelija, na mjestima maksimuma te gustine nalaziće se atomi koji ulaze u strukturu svake elementarne čelije, pa bi time i struktura kristala bila riješena.

Kako položaji atoma u elementarnoj čeliji mogu biti dodatno povezani određenim elementima simetrije, to se pri određivanju raspodjеле elektronske gustine bira samo jedan dio zapremine elementarne čelije i u tom dijelu se određuje raspodjela elektronske gustine, što je dovoljno da se simetrijskim operacijama može naći raspored atoma u cijeloj elementarnoj čeliji. Taj dio elementarne čelije se naziva asimetrični dio.

Ako raspodjelu elektronske gustine $\rho(\vec{r})$ u elementarnoj čeliji shvatimo kao kontinuiranu sa maksimumima na mjestima gdje se nalaze centri atoma, tada se prema (2.1.5.3) strukturni faktor elementarne čelije u integralnoj formi može dati kao [6]

$$\tilde{F}(\vec{S}) = \int_{(V)} \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}} dV \quad \dots (2.2.1.1)$$

gdje se integracija vrši po zapremini elementarne čelije.

Oblik (2.1) predstavlja $\tilde{F}(\vec{S})$ predstavlja Fourier-ovu

transformaciju $\rho(\vec{r})$. Tada je i $\rho(\vec{r})$ inverzna Fourier-ova transformacija $\tilde{F}(\vec{s})$, pa se može pisati

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int \tilde{F}(\vec{s}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} dV^* \quad \dots (2.2.1.2)$$

gdje se integracija vrši po čitavoj zapremini recipročnog prostora.

Kako se u recipročnom prostoru $\tilde{F}(\vec{s})$ ne mijenja kontinuirano, već ima vrijednosti razlike od nule samo u čvorovima recipročne rešetke određenim sa $hk\ell$, to se integracija može zamijeniti sumiranjem po svim mogućim vrijednostima $hk\ell$ od $-\infty$ do $+\infty$

$$\rho(x y z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_{\ell} \tilde{F}(hk\ell) e^{-2\pi i (hx + ky + \ell z)} \quad \dots (2.2.1.3)$$

Ovaj postupak izračunavanja raspodjele elektronske gustine u jednoj elementarnoj ćeliji pomoći strukturalnih faktora naziva se Fourier-ova sinteza [24].

Ako se strukturalni faktor predstavi u obliku

$$\tilde{F}(hk\ell) = |\tilde{F}(hk\ell)| e^{i\alpha(hk\ell)}$$

tada se raspodjela elektronske gustine može računati kao

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_{\ell} |\tilde{F}(hk\ell)| e^{-2\pi i [hx + ky + \ell z - \alpha(hk\ell)]} \quad \dots (2.2.1.4)$$

Ukoliko kristalni prostor posjeduje odredene elemente simetrije, gornji izraz se može uprostiti.

2.2.2 Rješavanje strukture kristala Fourier-ovom analizom

Kao što je od ranije poznato, eksperimentalno se mogu odrediti samo moduli strukturalnih faktora, dok se njihove faze mogu dobiti nekim indirektnim razmatranjem koje demo navesti u razmatranju rješavanja "faznog problema".

Na ovom mjestu je potrebno samo istaknuti to da je, za rješavanje kristalne strukture, tačnije određivanje faza strukturalnih faktora od većeg značaja nego tačno mjerjenje njihovih modula [24].

Ako je na neki način moguce odrediti frakcione koordinate (izražene u dijelovima osnih jedinica) jednog ili više atoma, tada njihove poznate položaje mozemo iskoristiti za približno izračunavanje strukturalnih faktora kao

$$\tilde{F}_{cal}(hkl) = \sum_{j=1}^{N_{poz}} f_j(s) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Prema relaciji (2.1.8.6) [6] strukturalni faktor elementarne celije kristala se može prikazati kao zbir strukturalnog faktora koji potiče od atoma sa poznatim položajima i atoma sa još nepoznatima položajima

$$\begin{aligned} \tilde{F}_c(hkl) &= \sum_{j=1}^{N_{poz}} f_j(s) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} + \\ &+ \sum_{j=N_{poz}+1}^N f_j(s) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \dots (2.2.2.1) \end{aligned}$$

gdje je N_{poz} - broj atoma sa poznatim položajima, a N - ukupan broj atoma u elementarnoj celiji.

Postupak izračunavanja strukturalnih faktora iz poznatih položaja atoma naziva se Fourier-ova analiza.

Strukturalni faktori (2.2.2.1) se mogu prikazati i kao

$$\tilde{F}_c(hk\ell) = |\tilde{F}(hk\ell)|_o e^{i\alpha_{poz}(hk\ell)} + |\tilde{F}(hk\ell)|_o e^{i\alpha_{nepoz}(hk\ell)} \dots (2.2.2.2)$$

Moduli strukturnih faktora "poznatih" atoma bice prema (2.1.5.5)

$$|\tilde{F}_{poz}(hk\ell)| = (F_{poz}^2 + F_{i poz}^2)^{1/2} \dots (2.2.2.3)$$

gdje su

$$F_{poz} = \sum_{j=1}^{N_{poz}} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)$$

i

$$F_{i poz} = \sum_{j=1}^{N_{poz}} f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j), \dots (2.2.2.4)$$

a faze koje uslovjavaju "poznati" atomi

$$\alpha_{poz}(hk\ell) = \arctg \frac{F_{i poz}(hk\ell)}{F_{poz}(hk\ell)} \dots (2.2.2.5)$$

Ovako dobijene faze se pridruze uz eksperimentalno izmjerene module svih strukturnih faktora te na taj način dobijamo skup približnih vrijednosti strukturnih faktora.

Sa ovako dobijenim približnim vrijednostima strukturnih faktora može se pomoći (2.2.1.4) računati raspodjela elektronske gustine, u prvoj aproksimaciji (Fourier-ova sinteza) [13].

Treba ovdje napomenuti da su eksperimentalne vrijednosti sakupljene u konačnom broju čvorova recipročne rešetke, te će se indeksi $hk\ell$ mijenjati u konačnom intervalu, što će uticati na moguć razlaganja i izazivati "grešku zbog prekida reda" [7].

U tako izračunatoj Fourier-ovoj sintezi pojave se maksimumi elektronske gustine i na nekim drugim mjestima osim u blizini onih na kojima se nalaze "poznati" atomi. Ti

maksimumi se identifikuju kao novi "poznati" atomi i pridružuje se ranijim, a za koordinate ranije određenih atoma uzimaju se one koje daje Fourier-ova sinteza u poslednjem ciklusu, te ponovo računamo module i faze strukturnih faktora. Ovako poboljšane faze se pridružuju eksperimentalno izmjeranim vrijednostima strukturnih amplituda i računa nova raspodjela elektronske gustine. Ovaj proces se naziva Fourier-utačnjavanje [19].

Ukoliko je ispitivana struktura većim dijelom poznata, tada se za tačnije određivanje položaja i identifikaciju još neotkrivenih atoma koristi diferentna Fourier-ova sinteza [26]. Ona se satoji u sljedećem: na osnovu poznatih položaja atoma u elementarnoj celiji modela strukture, mogu se izračunati strukturalni faktori

$$\tilde{F}_{cal}(hkl) = |\tilde{F}(hkl)|_{cal} e^{i\alpha_{cal}(hkl)},$$

a na osnovu njih Fourier-ova sinteza elektronske gustine

$$\rho_{cal}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \tilde{F}_{cal}(hkl) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad \dots(2.2.2.6)$$

Ako se sada izračunate faze α_{cal} pripisu izmjerenim modulima strukturalnih faktora dobije se "opazeni" strukturalni faktori

$$\tilde{F}_{obs}(hkl) = |\tilde{F}_c(hkl)|_o e^{i\alpha_{cal}(hkl)}$$

Pomoću ovih strukturalnih faktora može se izračunati "opazena" elektronska gustina

$$\rho_{obs}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \tilde{F}_{obs}(hkl) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad \dots(2.2.1.7)$$

Oduzimanjem (2.2.1.6) od (2.2.1.7) dobijamo

$$\Delta\rho = \rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{cal}} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_\ell (\tilde{F}_{\text{obs}} - \tilde{F}_{\text{cal}}) e^{-2\pi i(hx + ky + \ell z)} \quad \dots (2.2.1.8)$$

Ukoliko bi raspodjela elektronske gustine računata za model bila ista kao i računata sa opaženim modulima strukturalnih faktora, to bi bilo $\Delta\rho=0$ u svim tačkama u elementarnoj čeliji.

Obično, međutim, tu postoje razlike. Ukoliko se u nekoj tački pojavi pozitivan maksimum $\Delta\rho$, znači da je u početnom modelu predviđena manja gustina od one koju daju opaženi strukturalni faktori. Ako je $\Delta\rho < 0$, znači da je na tom mjestu predpostavljena veća gustina negativnog nanelektrisanja nego što odgovara izmjerenim strukturalnim faktorima. U takvima slučajevima, atom u modelu se mora pomjerati ka tačkama u kojima $\Delta\rho$ prelazi od pozitivne ka negativnoj vrijednosti [7].

Ukoliko se pak na mjestu položaja centra atoma dobije šira oblast pozitivnih vrijednosti $\Delta\rho$ okružena negativnim vrijednostima, ili obrnuto, to će znaciti da je pogriješeno u izboru vrijednosti izotropnog temperaturnog faktora. Ako je uptrijebljen veliki izotropni temperaturni faktor za atome u modelu, to znači da su predpostavljene veće amplitude oscilovanja atoma oko ravnotežnog položaja nego što stvarno jesu. Tada će se na mjestu centra atoma pojaviti pozitivan znak jer će intenzitet rasijanog zračenja takvim atomima biti manji od opaženog u eksperimentu. Obrnuto je ako je odabran mali temperaturni faktor.

Iz raspodjele računate u diferentnoj Fourier-ovoј sintezi mogu se odrediti veoma male razlike u elektronskoj gustini pa se ova metoda koristi u određivanju položaja atoma vodonika.

2.3. Faktor pouzdanosti R

U cilju kvantitativne procjene stepena slaganja dobijenog modela kristalne strukture sa stvarnom strukturu, vrši se poređenje izmjerih amplituda strukturnih faktora \tilde{F}_o i amplituda strukturnih faktora \tilde{F}_c računatih pomoću poznatih atoma i njihovih položaja.

Kao mjera slaganja dobijenog modela i stvarne strukture zadaje se veličina [4]

$$R = \frac{\sum ||\tilde{F}_o - \tilde{F}_c||}{\sum |\tilde{F}_o|} \quad \dots (2.3.1)$$

gdje se sumiranje vrši po svim indeksima izmjerih difrakcionih maksimuma. R se naziva faktor pouzdanosti i sto je manji, to je model blizi stvarnoj strukturi koja je izvršila rasijanje monohromatskog zračenja i dala izmjerene vrijednosti \tilde{F}_o .

Uporedno sa vrijednošću R računa se i "otežani" faktor slaganja R_w prema relaciji [4]

$$R_w = \left[\frac{\sum w (\tilde{F}_o - \tilde{F}_c)^2}{\sum w \tilde{F}_o^2} \right]^{1/2} \quad \dots (2.3.2)$$

gdje je w tezinski koeficijent mjerjenja strukturnog faktora. On iskazuje pouzdanost izvršenog mjerjenja i jednak je

$$w = \frac{1}{\sigma^2}$$

gdje je σ^2 srednja vrijednost kvadrata odstupanja datog rezultata mjerjenja uslovljenog slučajnim greskama u eksperimentu, a σ standardna devijacija [27].

Pokazano je da se za određivanje duzina veza u granicama 0.001 nm mora postići faktor pouzdanosti od 10 %. Danas se smatra da je struktura male molekule zadovoljavajuće riješena ako se koordinate i anizotropni temperaturni faktori tako utiče da bude faktor pouzdanosti $R < 6 \%$.

2.4. Fazni problem i njegovo rješavanje

Kao što je ranije istaknuto, mjereći intenzitete difraktovanog monohromatskog rendgenskog zračenja na monokristalu, mogu se dobiti informacije samo o modulima strukturnih faktora, dok se onjihovim fazama gubi svaka informacija.

Da bi se našla raspodjela elektronske gustine u elementarnoj celiji po relaciji (2.2.3) potrebno je da znamo i module i faze strukturnih faktora. Određivanje faza strukturnih faktora predstavlja osnovni problem rješavanja svake strukture [8].

Pored metode probe i pogreške, koja danas ima samo istorijski značaj i koja je primjenjivana uglavnom u prvima godinama rendgenostrukturne analize, danas se u zavisnosti od veličine molekule i simetričnosti prostorne grupe u kojoj kristališe jedinjenje, uglavnom koriste četiri metode koje omogućavaju da se riješi taj problem. To su: 1) Patterson-ova sinteza, 2) Direktne metode, 3) Izomorfna zamjena teškog atoma i 4) Anomalno rasijanje [8].

Ove dvije poslednje se koriste uglavnom pri rješavanju struktura u čiji sastav ulaze biološki ili sintetički makromolekuli (proteini, aminokiseline, bjelančevine itd.).

Pri rješavanju organometalnih struktura u ovom radu

korištenesu Patterson-ova sinteza (metod teškog atoma) i direktne metode, pa će njihovi principi biti ukratko objašnjeni.

2.4.1 Patterson-ova metoda - metoda teškog atoma

Strukturni faktor elementarne celije kristala dat je relacijom (2.1.5.6) |14|

$$\tilde{F}(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \dots (2.4.1.1)$$

Elektronska gustina u tački \vec{r} (sa frakcionim koordinatama x, y, z) u odnosu na koordinatni početak u elementarnoj celiji, može se izračunati kao

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \tilde{F}(hkl) e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}} \quad \dots (2.4.1.2)$$

gdje se sumiranje vrši po svim vrijednostima h, k i l od $-\infty$ do $+\infty$.

Elektronska gustina u nekoj tački čiji je položaj u elementarnoj celiji određen vektorom položaja $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{u}$, bice

$$\rho(\vec{r} + \vec{u}) = \frac{1}{V} \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} \tilde{F}(h'k'l') e^{-2\pi i \vec{S}' \cdot (\vec{r} + \vec{u})} \quad \dots (2.4.1.3)$$

Prim uz indeks h, k i l stavljen je da se istakne da je sumiranje nezavisno od onog u (2.4.1.2).

Integral proizvoda ove dvije gustine po čitavoj zapremini elementarne celije V naziva se Patterson-ova funkcija .

$$P(\vec{u}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r} + \vec{u}) dV =$$

$$= \frac{1}{V^2} \sum_S \sum_{S'} \tilde{F}(\vec{S}) \cdot \tilde{F}(\vec{S}') e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{u}} \int_V e^{-2\pi i (\vec{S} + \vec{S}') \cdot \vec{r}} dV \quad \dots (2.4.1.4)$$

gdje S i S' ispod znaka sumiranja označava trostruku sumu po svim hkl, odnosno h'k'l'. Vektor $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$ ima komponente (uvw).

Integral

$$\int_V e^{-2\pi i (\vec{S} + \vec{S}') \cdot \vec{r}} dV$$

je jednak nuli osim za $\vec{S}' = -\vec{S}$, kada postaje jednaka V , pa ostaje

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \sum_S \tilde{F}(\vec{S}) \tilde{F}(-\vec{S}) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{u}} \quad \dots (2.4.1.5)$$

Razmotrimo sta predstavlja $\tilde{F}(-\vec{S})$.

Ako se strukturni faktor napise u skladu sa (2.1.8.4)

$$\tilde{F}(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_j(S) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j} \quad \dots (2.4.1.6)$$

pa zamijeni \vec{S} sa $-\vec{S}$, dobija se

$$\tilde{F}(-\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_j(S) e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j} \quad \dots (2.4.1.7)$$

gdje S označava moduo vektora rasijanja pa nije promijenio znak.

Uzimajući u obzir definiciju konjugovano kompleksne vrijednosti, vidi se da je

$$\tilde{F}(-\vec{S}) = \tilde{F}^*(\vec{S})$$

Prema tome (2.4.1.5) se može pisati kao

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} |\tilde{F}(\vec{S})|^2 e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{u}} \quad \dots (2.4.1.8)$$

ili

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_{\ell} |\tilde{F}(hk\ell)|^2 e^{2\pi i (hu + kv + \ell w)} \quad \dots (2.4.1.9)$$

Kako vektori položaja \vec{r}' i \vec{r} mogu biti samo unutar elementarne celije, to zaključujemo da i vektor $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$ ima komponente koje se mogu mijenjati u granicama

$$\begin{aligned} u &= x' - x & u &\in [0, a] \\ v &= y' - y & v &\in [0, b] \\ w &= z' - z & w &\in [0, c] \end{aligned}$$

Prema tome Patterson-ova funkcija ima istu periodičnost kao i kristal, pa je i elementarna celija Patterson-ovog (vektorskog) prostora po zapremini jednaka zapremini elementarne celije kristalnog prostora [28].

Koordinate (uvw) predstavljaju frakcione koordinate međuatomskih vektora.

Izračunavanje vrijednosti Patterson-ove funkcije može se izvršiti na osnovu eksperimentalnih podataka o intenzitetima difraktovanog zračenja jer se iz njih direktno dobijaju $|\tilde{F}(hk\ell)|^2$.

Uzimajući u obzir Friedel-ov zakon, prema kome je intenzitet rasijanog zračenja u tački recipročnog prostora $\vec{S}(hk\ell)$ jednak intenzitetu rasijanog zračenja u tački $\vec{S}(hk\ell)$ [8]

$$|\tilde{F}(hk\ell)|^2 = |\tilde{F}(\vec{h}\vec{k}\vec{\ell})|^2$$

(ukoliko nema anomalnog rasijanja), može se u (2.4.1.9) izvršiti preuređivanja koje daje [29]

$$\begin{aligned}
 P(uvw) &= \frac{|\tilde{F}(000)|^2}{V} + \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[|\tilde{F}(hkl)|^2 e^{2\pi i(hu + kv + \ell w)} + \right. \\
 &\quad \left. + |\tilde{F}(h\bar{k}\ell)|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + \ell z)} \right] = \\
 &= \frac{|\tilde{F}(000)|^2}{V} + \frac{2}{V} \sum_h \sum_k \sum_{\ell=0}^{\infty} |\tilde{F}(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + \ell w)
 \end{aligned} \quad \dots (2.4.1.10)$$

Ako se u ovakovom izračunavanju koriste moduli strukturnih faktora sračunati na apsolutnu skalu, tada će član $|\tilde{F}(000)|$ predstavljati ukupan broj elektrona u elementarnoj celiji.

Iz (2.4.1.10) se vidi da Patterson-ova funkcija uvijek ima realnu vrijednost u svakoj tački elementarne celije Patterson-ovog prostora (kao što i ρ ima u svakoj tački kristalnog prostora).

Po definiciji Patterson-ove funkcije (2.4.1.4) može se zaključiti da će proizvod pod integralom imati veliku vrijednost samo za one vrijednosti vektora \vec{u} za koje su i $\rho(\vec{r})$ i $\rho(\vec{r} + \vec{u})$ veliki, odnosno ako se i na mjestu \vec{r} i na mjestu $\vec{r} + \vec{u}$ nalaze atomi. Tada vektor \vec{u} ustvari predstavlja međuatomski vektor usmjeren od atom na mjestu \vec{r} prema atomu na mjestu $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{u}$.

Patterson-ova funkcija će imati istu vrijednost u tački \vec{u}_{12} koja odgovara vektoru od atoma 1 do atoma 2, kao i u tački \vec{u}_{21} koja odgovara vektoru od atoma 2 ka atomu 1. Prema tome ona je uvijek centrosimetrična iako sama struktura može biti i necentrosimetrična [28].

Ako se posmatraju kvadrati modula strukturnih faktora

$$\begin{aligned}
 |\tilde{F}(hk\ell)|^2 &= \left[\sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + \ell z_j)} \right] \left[\sum_{t=1}^N f_t e^{-2\pi i (hx_t + ky_t + \ell z_t)} \right] = \\
 &= \sum_{j=1}^N \sum_{t=1}^N f_j f_t e^{2\pi i [h(x_j - x_t) + k(y_j - y_t) + \ell(z_j - z_t)]}
 \end{aligned} \quad \dots (2.4.11)$$

gdje je sumiranje naznačeno po različitim indeksima samo da se istakne da su indeksi međusobno nezavisni.

Na osnovu (2.4.1.11) može se zaključiti da će se u elementarnoj celiji vektorskog (Patterson-vog) prostora pojaviti N^2 maksimuma, ako se u elementarnoj celiji nalazi N atoma.

Od ovih N^2 maksimuma, njih ukupno N će odgovarati uslovu $j = t$ i svi će se nalaziti u koordinatnom početku elementarne celije vektorskog prostora ($x_j - x_t = 0$, $y_j - y_t$, $z_j - z_t$) [13].

Ostalih $N^2 - N$ bice raspoređeno u elementarnoj celiji na mjestima sa koordinatama $x_j - x_t$, $y_j - y_t$ i $z_j - z_t$.

Kako su atomski faktori rasijanja f_j i f_t proporcionalni broju elektrona u elektronskom omotaču atoma, to će veličina maksimuma Patterson-ove funkcije u vektorskem prostoru biti proporcionalna proizvodu $Z_j Z_t$ onih atoma čiji je međuvektor \vec{u} .

Njaveći maksimum bice onaj na mjestu $\vec{u} = 0$ jer će se u njemu sabrati kvadратi brojeva elektrona svakog atomu u celiji.

Ukoliko se u asimetričnoj jedinici elementarne celije nalazi jedan teški atom, to će Patterson-ova funkcija imati maksimume velike vrijednosti u onim tačkama koje leže na krajevima vektora \vec{u} među teškim atomima, pa se po koordinatama uvek tih maksimuma u Patterson-ovom prostoru mogu odrediti položaji teškog atoma u elementarnoj celiji.

kristalnog prostora. Koordinate maksimuma uvw su povezane sa koordinatama atoma xyz sljedećim realacijama

$$u = x_j - x_t$$

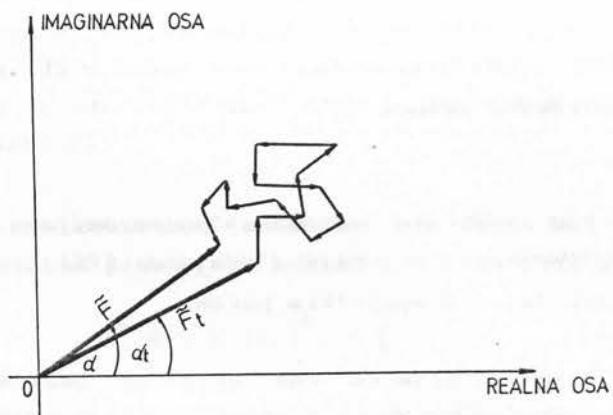
$$v = y_j - y_t$$

$$w = z_j - z_t$$

gdje su x_j , y_j i z_j frakcione koordinate jednog, a x_t , y_t i z_t koordinate drugog njemu simetrijski ekvivalentnog atoma u elementarnoj celiji.

Znajući simetrijske operacije koje povezuju atome u celijskim mrežama, mogu se očitavši u , v i w iz trodimenzionalne Paterson-ove sinteze, odrediti koordinate teškog atoma.

Teški atom u strukturi će dominantno rasijavati X-zračenje, pa se strukturni faktor elementarne celijske mreže može predstaviti kao na sl. 2.4.1.1 [10].



Sl. 2.4.1.1

Velika je vjerovatnoća da će se rezultanta faktora atomskog rasijanja lakih atoma dodati kao mala popravka, tako da su modul i faza strukturnog faktora elementarne celije

približno jednaki modulu i fazi atomskog faktora rasijanja teškog atoma.

Sa, na ovaj način određenim koordinatama teškog atoma mogu se izračunati sve faze strukturalnih faktora. Ako se izračunate faze pripisu izmjerеним modulima strukturalnih faktora, može se računati raspodjela elektronske gustine u elementarnoj čeliji, a sukcesivnom Fourier-ovom sintezom može se dobiti model kristalne strukture.

Ovakav način rješavanja faznog problema naziva se metoda teškog atoma. Fazni problem kod velikog broja kompleksa prelaznih metala sa organskim ligandima, može se riješiti ovom metodom.

Ukoliko se u molekuli nalazi više tezih atoma interpretacija Patterson-ovih maksimuma nije jednostavna. Kao što je u praksi potvrđeno, ova metoda dovodi do rezultata ukoliko je odnos zbirka kvadrata rednih brojeva teških i lakih atoma približno jednak jedinici [13].

2.4.2. Direktne metode

Pod direktnim metodama podrazumijevaju se metode kojima se informacije o fazama izmjerenih modula strukturalnih faktora dobijaju matematičkim putem.

Najznačajnije su one koje se baziraju na nekim opštim svojstvima kristalnog prostora kao što je osobina da je elektronska gustina u svakoj tački elementarne čelije pozitivna i da se može predstaviti kao superpozicija sferno simetričnih atoma približno jednake veličine [13].

One se koriste u rješavanju kristalnih struktura

čije molekule se sastoje od ne velikog broja približno jednakih laksih atoma. Ranije su se više i uspješnije koristile u rješavanju centrosimetričnih struktura. Razvojem teorije i računara omogućeno je da se uspješno primjenjuju i u rješavanju necentrosimetričnih struktura [41].

2.4.2.1. Primjena nejednakosti

Ukoliko kristal posjeduje centar simetrije, onda su, u odnosu na taj centar, atomi raspoređeni tako da se u tačkama \vec{r} i $-\vec{r}$ nalaze isti atomi. U tom slučaju strukturni faktori tih atoma će se razlikovati samo u fazi, pa se može pisati

$$\tilde{F}(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \dots (2.4.2.1.1)$$

Odavdje se zaključuje da će strukturni faktori kao kompleksne veličine biti u pravcu realne ose, pa im faze mogu biti samo 0 ili π , tj. strukturni faktor može biti $+|\tilde{F}(hkl)|$ ili $-|\tilde{F}(hkl)|$ [29]. Prema tome rješavanje faznog problema u ovom slučaju svodi se na izbor predznaka amplitute strukturnog faktora.

Taj problem se može riješiti, kao što su pokazali Harker i Kasper [30], koristeći Couchy-evu nejednakost

$$|\sum a_j b_j|^2 \leq (\sum |a_j|^2) (\sum |b_j|^2) \quad \dots (2.4.2.1.2)$$

ili opštiju Schwartz-ovu nejednakost za integrale.

Izraz (4.2.1.1) može se napisati u obliku

$$\tilde{F}(\vec{S}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j(S) \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j = \sum_{j=1}^{N/2} a_j b_j \quad \dots (2.4.2.1.3)$$

gdje su

$$a_j = (2 f_j)^{1/2} \quad i \quad b_j = (2 f_j)^{1/2} \cos 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j$$

Kako je po definiciji $a_j^2 = 2 f_j$, bice i $|a_j|^2 = 2 f_j$ samo ako je f_j uvijek pozitivna veličina. Ona će biti pozitivna jer je $\rho(r)$ pozitivno (vidjeti (2.1.4.2)). Prema tome, rezultati koji slijede su posljedica pozitivnosti elektronske gustine.

Zamjenom (2.4.2.1.3) u (2.4.2.1.2) dobija se

$$|\tilde{F}(\vec{s})|^2 \leq \left(2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \right) \cdot \left(2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos^2 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j \right)$$

što nakon transformacija [4] daje

$$|\tilde{F}(\vec{s})|^2 \leq \left(2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \right) \left(\sum_{j=1}^{N/2} f_j + \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi \cdot 2\vec{s} \cdot \vec{r}_j \right) \dots (2.4.2.1.4)$$

Ako se uvedu jedinični strukturni faktori $\tilde{U}(hk\ell)$ relacijom

$$\begin{aligned} \tilde{U}(\vec{s}) \equiv \tilde{U}(hk\ell) &= \frac{\tilde{F}(hk\ell)}{\sum_{j=1}^N f_j} = \frac{2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j}{2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j} = \\ &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} n_j \cos 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j \quad \dots (2.4.2.1.5) \end{aligned}$$

gdje je $n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j}$, jedinični faktor rasijanja, relaciju

(2.4.2.1.4) možemo pisati

$$|\tilde{U}(\vec{s})|^2 \leq \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N/2} n_j \cos 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j \right) \quad \dots (2.4.2.1.6)$$

Za jednake ili približno jednake atome može se uzeti

da je nj nezavisno od ugla rasijanja, pa suma u zagradi predstavlja $\tilde{U}(2\tilde{s})$.

Tada se (2.4.2.1.6) može pisati

$$|\tilde{U}(hk\ell)| \leq \frac{1}{2} (1 + |\tilde{U}(2h, 2k, 2\ell)|) \dots (2.4.2.1.7)$$

Za velike vrijednosti $|\tilde{U}(hk\ell)|^2$, (na pr. $|\tilde{U}(hk\ell)|^2 \geq \frac{1}{2}$), nejednakost će biti zadovoljena samo ako je $U(2h, 2k, 2\ell)$ sa pozitivnim predznakom.

Ako je $|\tilde{U}(hk\ell)|^2 < \frac{1}{2}$ nikakav zaključak se ne može izvući. Prema tome, na osnovu ove nejednakosti mogu se odrediti predznaci jediničnih strukturnih faktora velikih modula i to sa parnim indeksima. Faza takvih strukturnih faktora je 0, tj. njihovi predznaci su pozitivni.

Podaci o predznacima strukturnih amplituda sa drugaćijim indeksima mogu se dobiti koriscenjem Couchy-evih nejednakosti za zbir i razliku jediničnih strukturnih faktora [13]

$$\begin{aligned} |\tilde{U}(hk\ell) + \tilde{U}(h'k'\ell')|^2 &\leq (1 + |\tilde{U}(h+h', k+k', \ell+\ell')|) \\ &\quad \cdot (1 + |\tilde{U}(h-h', k-k', \ell-\ell')|) \end{aligned} \dots (2.4.2.1.8)$$

$$\begin{aligned} |\tilde{U}(hk\ell) - \tilde{U}(h'k'\ell')|^2 &\leq (1 - |\tilde{U}(h+h', k+k', \ell+\ell')|) \\ &\quad \cdot (1 - |\tilde{U}(h-h', k-k', \ell-\ell')|) \end{aligned} \dots (2.4.2.1.9)$$

Kako je pokazao Woolfson [31], kombinujući gornje izraze, može se doći do nejednakosti

$$(|\tilde{U}(\tilde{s})| + |\tilde{U}(\tilde{s}')|)^2 \leq (1 + |\tilde{U}(\tilde{s}+\tilde{s}')|) \dots (2.4.2.1.10)$$

$$(|\tilde{U}(\vec{S})| - |\tilde{U}(\vec{S}')|)^2 \leq (1 + s(\vec{S})s(\vec{S}')s(\vec{S} - \vec{S}')|\tilde{U}(\vec{S} - \vec{S}')|) \dots (2.4.2.1.11)$$

gdje \vec{S} , \vec{S}' i $\vec{S} \pm \vec{S}'$ označavaju vektore recipročnog prostora, odnosno refleksa sa indeksima $hk\ell$, $h'k'\ell'$ i $h \pm h'$, $k \pm k'$, $\ell \pm \ell'$, respektivno, a $s(\vec{S})$, $s(\vec{S}')$ i $s(\vec{S} \pm \vec{S}')$ označavaju predznak strukturnog faktora sa indeksima $hk\ell$, $h'k'\ell'$ i $h \pm h'$, $k \pm k'$, $\ell \pm \ell'$.

Iz razmatranja je takođe slijedilo da jedna ili obje jednakosti

$$s(\vec{S})s(\vec{S}')s(\vec{S} + \vec{S}') = +1 \dots (2.4.2.1.12)$$

$$s(\vec{S})s(\vec{S}')s(\vec{S} - \vec{S}') = +1 \dots (2.4.2.1.13)$$

ostaju u važnosti, pa se poznavajući predznak (a to znači fazu) dva jedinična strukturalni faktora, može odrediti faza trećeg.

Kombinujući ove nejednakosti i koristeći elemente simetrije, mogu se odrediti predznaci većeg broja strukturalnih faktora. Nakon toga se može proračunavati raspodjela elektronske gustine u elementarnoj celiji i na osnovu toga odrediti položaj većeg broja atoma i nastaviti proces utačnjavanja.

Treba istaći da postoji više centara simetrije, i da se svaka ta tačka može izabrati za koordinatni početak. Strukturalni faktori koji ne mijenjaju znak pri promjeni koordinatnog početka nazivaju se strukturalne invarijante. Proizvod dva strukturalni faktora iste parnosti indeksa bice takođe strukturalna invarijanta.

Iz razmatranja strukturalnih invarijanata proizašlo je da se izborom tri nezavisna refleksa, kod kojih svi indeksi nisu parni, i raspodjela parnosti indeksa razlicita kod svih može proizvoljnim pripisivanjem znakova tim strukturalnim faktorima. U fiksirati koordinatni početak u elementarno

ćeliji, a time će i znaci svih ostalih struktturnih faktora biti određeni u odnosu na taj koordinatni početak [7].

Treba napomenuti da se u izračunavanju jedničnih struktturnih fsktora prema (2.4.2.1.6) koriste vrijednosti struktturnih faktora dovedene na apsolutnu skalu.

2.4.2.2 Metode zasnovane na vjerovatnosnim relacijama

Značajan napredak u razvoju direktnog određivanja faza struktturnih faktora iz poznatih intenziteta bilo je istraživanje i primjena statističkih relacija među znacima struktturnih faktora [32,33,34].

Smatrajući da su faze struktturnih faktora uglavnom odredene položajem atoma u elementarnoj ćeliji, a ne njihovim izgledom, Sayer je zaključio [32] da bi centrosimetrični kristal sa elektronskom gustinom $\rho(\vec{r})$ i takav isti sa gustinom $\rho^z(\vec{r})$ imali strukturne fakte istih faza.

Kako je

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} \tilde{F}(\vec{S}) e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}}$$

tada je

$$\begin{aligned} \rho^z(\vec{r}) &= \frac{1}{V^2} \left(\sum_{\vec{S}'} \tilde{F}(\vec{S}') e^{-2\pi i \vec{S}' \cdot \vec{r}} \right) \left(\sum_{\vec{S}''} \tilde{F}(\vec{S}'') e^{-2\pi i \vec{S}'' \cdot \vec{r}} \right) = \\ &= \frac{1}{V^2} \left(\sum_{\vec{S}'} \sum_{\vec{S}''} \tilde{F}(\vec{S}') \tilde{F}(\vec{S}'') e^{2\pi i (\vec{S}' + \vec{S}'') \cdot \vec{r}} \right) \end{aligned}$$

Ako se stavi da je $\vec{S}' + \vec{S}'' = \vec{S}$, može se pisati

$$\rho^z(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}} \left[\frac{1}{V} \sum_{\vec{S}'} \tilde{F}(\vec{S}') \tilde{F}(\vec{S} - \vec{S}') \right] e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}} \quad \dots (2.4.2.2.1)$$

Poredeći sa izrazom za gustinu, da se zaključiti da su strukturalni faktori za elementarnu ćeliju sa kvadriranim elektronskom gustinom

$$\tilde{F}^{k \vee}(\vec{S}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{S}'} \tilde{F}(\vec{S}') \tilde{F}(\vec{S} - \vec{S}') \quad \dots (2.4.2.2.2)$$

Ovi strukturni faktori su proporcionalni strukturnim faktorima stvarne lementarne celije kristala, pa se moze pisati

$$\tilde{F}(\vec{S}) = \frac{1}{V g(S)} \sum_{\vec{S}'} \tilde{F}(\vec{S}') \tilde{F}(\vec{S} - \vec{S}') \quad \dots (2.4.2.2.3)$$

gdje je $g(S)$ faktor proporcionalnosti, ili u notaciji pomocu indeksa

$$\tilde{F}(h k \ell) = \frac{1}{V g(h k \ell)} \sum_{h' k' \ell'} \tilde{F}(h' k' \ell') \tilde{F}(h-h', k-k', \ell-\ell') \quad \dots (2.4.2.2.4)$$

Kako je pokazala analiza samo nekoliko clanova na desnoj strani sume su veliki i to kada su i $\tilde{F}(h' k' \ell')$ i $\tilde{F}(h-h', k-k', \ell-\ell')$ veliki, pa ce oni odrediti znak sume $h', k - k', \ell - \ell'$. U tom slucaju znak strukturnog faktora na lijevoj [14]. U tom slucaju znak strukturnog faktora na lijevoj strani ce teziti da bude isti kao i znak proizvoda ta dva strukturna faktora. To ce biti utoliko vjerovatnije ukoliko su im amplitude vece.

Obicno se u ovim razmatranjima operise sa normaliziranim strukturnim faktorima koji se definišu relacijom

$$\tilde{E}(h k \ell) = \frac{\tilde{F}(h k \ell)}{\left[\langle |\tilde{F}(h k \ell)|^2 \rangle \right]^{1/2}} \quad \dots (2.4.2.2.5)$$

Kako je prema (2.1.13.2) [14]

$$\langle |\tilde{F}(h k \ell)|^2 \rangle = \langle \sum_{j=1}^N f_j^2 \rangle$$

to za normalizovani strukturni faktor dobijamo

$$\tilde{E}(hk\ell) = \frac{\tilde{F}(hk\ell)}{\sigma \left[\langle \sum_{j=1}^N f_j^z \rangle \right]^{1/2}} \quad \dots (2.4.2.2.6)$$

gdje je σ koeficijent koji iskazuje uticaj simetrije (zakona gašenja) na vrijednost $|\tilde{F}(hk\ell)|^2$.

Moduo normalizovanih struktturnih faktora se računa iz opaženih vrijednosti struktturnih faktora dovedenih na apsolutnu skalu, koristeći da je

$$\langle \sum_{j=1}^N f_j^z \rangle = \langle I \rangle$$

srednja vrijednost intenziteta u izabranom intervalu sin θ/λ

$$|\tilde{E}(hk\ell)| = \frac{|\tilde{F}(hk\ell)|}{\sigma \sqrt{\langle I \rangle}} \quad \dots (2.4.2.2.7)$$

Prema (2.4.2.2.5) faze (predznaci) normalizovanog $\tilde{E}(hk\ell)$ i struktturnog faktora $\tilde{F}(hk\ell)$ su iste, pa se zaključak koji slijedi iz Syer-ovog razmatranja može napisati kao

$$sE(hk\ell) = sE(h'k'\ell') \cdot sE(h-h', k-k', \ell-\ell') \quad \dots (2.4.2.2.8)$$

gdje $sE(hk\ell)$ označava znak od $E(hk\ell)$ i slično na desnoj strani.

Za velike vrijednosti normalizovanih struktturnih faktora ova jednakost je ispunjena, a za manje vrijednosti pokazano je da je vjerovatno ispunjena, što se iskazuje izrazom

$$sE(hk\ell) \approx sE(h'k'\ell') \cdot sE(h-h', k-k', \ell-\ell') \quad \dots (2.4.2.2.9)$$

gdje znak \approx označava vjerovatno tačno.

Vjerovatnoća da relacija medu znacima prema (2.4.2.2.9) bude tačna iskazuje se izrazom koji su dali Cochran i Woolfson [33]

$$P_+(\vec{S}, \vec{S}-\vec{S}') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{th} [\sigma_a \sigma_z^{-3/2} |\tilde{E}(\vec{S}) E(\vec{S}') \tilde{E}(\vec{S}-\vec{S}')|] \quad \dots (2.4.2.2.10)$$

$$\text{gdje je } \sigma_a = \sum_{j=1}^N n_j^3, \text{ a } \sigma_z = \sum_{j=1}^N n_j^2.$$

Proizvod $\sigma_a \sigma_z^{-3/2}$ zavisi od broja i tipa atoma u elementarnoj celiiji.

Vjerovatnoca da će predznak normalizovanog strukturalnog faktora $\tilde{E}(\vec{S})$ biti pozitivan za prostornu grupu P_1 , data je približnom relacijom [33]

$$P_+(\vec{S}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{th} [\sigma_a \sigma_z^{-3/2} |\tilde{E}(\vec{S})| \sum_{S_r'} \tilde{E}(\vec{S}') E(\vec{S}-\vec{S}')] \quad \dots (2.4.2.2.11)$$

gdje se sumiranje vrši po r tripleta iz skupa normalizovanih strukturalnih faktora sa velikim modulima $|\tilde{E}|$ i treba iznositi najmanje 0.97 da bi se znak usvojio kao pozitivan (+1), odnosno manje od 0.03 da bi se usvojio kao negativan (-1) [14].

Za strukturu od N jednakih atoma, proizvod $\sigma_a \sigma_z^{-3/2}$ je jednak $N^{-3/2}$, pa se uvrštavanjem u (2.4.2.2.11) dobija

$$P_+(\vec{S}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{th} [N^{-1/2} |\tilde{E}(\vec{S})| \sum_{S_r'} \tilde{E}(\vec{S}') \tilde{E}(\vec{S}-\vec{S}')] \quad \dots (2.4.2.2.12)$$

Iz ove relacije se može zaključiti da će vjerovatnoca tačnosti relacije među znacima biti veća ukoliko su amplitude $\tilde{E}(\vec{S})$, $\tilde{E}(\vec{S}')$ i $\tilde{E}(\vec{S}-\vec{S}')$ velike, a broj atoma u asimetričnom dijelu elementarne celije mali.

Kada se izračunaju vrijednosti $|\tilde{E}(\vec{S})|$ iz njih se izdvaje one koje imaju velike vrijednosti (obično $|\tilde{E}| \geq |\tilde{E}_{min}| \geq 1.5$) i grupišu u osam grupa parnosti indeksa hkl. Za ove vrijednosti se ispitaju relacije među znacima [92], tj.

sastavi Σ_2 -lista. Iz ovog spiska se, u zavisnosti od simetrije prostorne grupe, izaberu refleksi koji definisu koordinatni pocetak [p. 2.4.2.11] i pripisu im se znaci proizvoljno. Biraju se oni refleksi koji ucestvuju u sto više trostrukih znakovnih relacija. Iz tih relacija, u kojima ucestvuju dva refleksa sa poznatim znacima, odredi se treći. Kada se iscrpe sve takve kombinacije, uključuju se nove jake refleksije kojima se kao znaci pripisu slovni simboli (a, b, c ...) koji mogu poprimiti samo dvije vrijednosti : +1 ili -1.

Na osnovu trojnih znakovnih proizvoda se sada dobiju relacije medu znakovnim simbolima. Nastoji se da tih simbola bude sto manje. Svakoj kombinaciji znakova koje pripisemo simbolima odgovara jedan skup faza svih izabranih normalizovanih strukturnih faktora. Nakon toga se izračunava E-sinteza za svaki skup dobijenih faza.

Ukoliko iz E-mape odredimo položaje svih ili dovoljnog broja nevodoničnih atoma iz ispitivane strukture, smatra se da je fazni problem riješen i pristupa se utačnjavanju strukture. Ukoliko to nije slučaj, uključuju se u relacije i normalizovani strukturni faktori sa manjim E-vrijednostima i pokušaj ponovi. Ovaj metod se naziva metod sumiranja simbola [41].

Metod sumiranja simbola se u znatno složenijoj formi koristio i za rješavanje faznog problema necentrosimetričnih struktura. Složenost faznog problema kod necentrosimetričnih struktura je posljedica toga što se veći broj faza strukturnih faktora nalazi u intervalu od 0 do 2π . U ovom slučaju su pogodnije relacije medu fazama nego medu amplitudama strukturnih faktora.

Na bazi nenegativnosti elektronske gustine izvedena je formula slagamja faza [41], poznata kao tripletna fazna relacija

$$\Phi(\vec{S}) \approx \Phi(\vec{S}') + \Phi(\vec{S}-\vec{S}')$$

... (2.4.2.2.13)

Vektori \vec{S} , \vec{S}' i $\vec{S}-\vec{S}'$ obrazuju trougao u recipročnom prostoru sa vrhom u koordinatnom početku. Znak \approx označava da se tripletna fazna relacija ispunjava sa određenim stepenom pribliznosti, koji je utoliko veći ukoliko su veličine $|\vec{E}|$ veće.

Ako se za neko \vec{S} ima nekoliko tripleta, onda se (2.4.2.2.13) može iskazati kao

$$\Phi(\vec{S}) \approx \langle \Phi(\vec{S}') + \Phi(\vec{S}-\vec{S}') \rangle_{S_r} \quad \dots (2.4.2.2.14)$$

gdje $\langle \rangle_{S_r}$ označava srednju vrijednost po određenom broju (r) strukturnih faktora koji su vezani tripletnim relacijama.

Vjerovatnoća da faza $\Phi(\vec{S}, \vec{S}') = \Phi(-\vec{S}) + \Phi(\vec{S}') + \Phi(\vec{S}-\vec{S}')$ ima vrijednost između $\Phi(\vec{SS}')$ i $\Phi(SS') + d\Phi(\vec{SS}')$ data je relacijom [96]

$$P[\Phi(\vec{SS}')] = \frac{1}{2\pi I_0 K(\vec{SS}')} e^{K(\vec{SS}')} \cos [\Phi(\vec{SS}')] \quad \dots (2.4.2.2.16)$$

gdje je

$$K(\vec{SS}') = 2\sigma_a \sigma_z^{-3/2} |\tilde{E}(-\vec{S}) \tilde{E}(\vec{S}') \tilde{E}(\vec{S}-\vec{S}')| \quad \dots (2.4.2.2.17)$$

I_0 modifikovana Bessel-ova funkcija druge vrste, a $\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n$, gdje je Z_j redni broj elementa u periodnom sistenu elemenata.

U zavisnosti od prostorne grupe u kojoj kristalise jedinjenje, izaberu se refleksi koji fiksiraju koordinatni početak i enantiomorf, pa se iz tih faza određuju faze drugih refleksa korišćenjem relacija (2.4.2.2.13) i (2.4.2.2.14). Kada se iscrpe te relacije, onda se postupno za faze onih refleksa koji se pojavljuju u najvećem broju tripletnih

faznih relacija pripisuju slovni simboli, te tako faze određenog broja sljedećih refleksa sa manjim $|E|$ -vrijednostima izražavaju sumiranjem usvojenih simbola koji mogu poprimiti vrijednosti između 0 i 2π . Pri tome se mora voditi računa da fazne relacije koje se koriste imaju disperziju $D[\Phi(\vec{S})]$ ne bude manja od 0.5 rad 2 .

Kada se iz relacija među simbolima odrede vrijednosti faza, bira se jedna odredena vrijednost za jedan simbol i izračunavaju faze po običnoj ili otežanoj tangensnoj formuli [94]

$$\text{tg } \Phi(\vec{S}) = \frac{\sum_{S' \neq r} w(\vec{S}) |\tilde{E}(\vec{S}')| |\tilde{E}(\vec{S}-\vec{S}')| \sin [\Phi(\vec{S}') + \Phi(\vec{S}-\vec{S}')] }{\sum_{S' \neq r} w(\vec{S}) |\tilde{E}(\vec{S}')| |\tilde{E}(\vec{S}-\vec{S}')| \cos [\Phi(\vec{S}') + \Phi(\vec{S}-\vec{S}')] } \quad \dots (2.4.2.2.18)$$

gdje se tezinska funkcija $w(\vec{S})$ uzimala najčešće kao jedinica. U savremenijim metodikama rješavanja faznog problema (MULTAN, SIR, SHELLS-86) ova težinska funkcija se proračunava tako da loše odredene faze slabo utiču na generaciju novih faza [92].

Za neku određenu brojnu vrijednost simbola dobije se jedan skup faza strukturnih faktora. Pripisujuci te faze $|E|$ -vrijednostima koje su izračunate na osnovu eksperimentalnih podataka može se izračunati E-sinteza. Među maksimumima na E-mapi se na osnovu izračunatih rastojanja pronalaze položaji nevodoničnih atoma u modelu molekula. Ako upotrijebljeni broj simbola omogućava nalazanje svih ili većeg broja nevodoničnih atoma, smatramo da je fazni problem riješen i pristupa se utvrđivanju modela strukture.

Nedostatak ovog metoda sumiranja simbola bio je što ga je mogao primjenjivati samo kristalograf specijalista, što se proračuni provode sporo i ako se mora upotrijebiti veći broj znakova (simbola), to zahtijeva proračunavanje većeg broja skupova faza.

Značajan napredak u primjeni vjerovatnosnih direktnih metoda predstavlja je multivariantni metod Woolfson-a i Germain-a [95]. U ovom metodu, koji je kao osnova danas isprogramiran i automatizovan u gotovo svim značajnijim programima za rješavanje kristalnih struktura, se nakon izbora refleksa koji fiksiraju koordinatni početak i enantiomorf, automatski određuju faze iz tripletnih faznih relacija. Zatim se kod centrosimetričnih struktura biraju vrijednosti faza 0 , π ili $\pm\pi/2$ za početak procesa sukcesivnog određivanja faza po otezanoj tangensnoj formuli.

Kod necentrosimetričnih struktura za vrijednost faza opšteg tipa biraju se vrijednosti $\pm\pi/3$ i $\pm3\pi/4$, a za određivanje enantiomorfa $\pm\pi/4$. Maksimalna greška koja se ovako pravi u izboru faze je 45° , a srednja vrijednost greske je 22.5° .

Pouzdanost tangensne formule (2.4.2.2.18) se procjenjuje po veličini disperzije $D[\Phi(\vec{S})]$ [92] koja zavisi od veličine $\alpha(\vec{S})$ date relacijom

$$\begin{aligned} \alpha^2(\vec{S}) = & \left[\sum_{\vec{S}'_r} K(\vec{S}\vec{S}') \cos(\Phi(\vec{S}')) + \Phi(\vec{S}-\vec{S}') \right]^2 + \\ & + \left[\sum_{\vec{S}'_r} K(\vec{S}\vec{S}') \sin(\Phi(\vec{S}')) + \Phi(\vec{S}-\vec{S}') \right]^2 \end{aligned} \quad \dots (2.4.2.2.19)$$

gdje je $K(\vec{S}\vec{S}')$ definisano u (2.4.2.2.17).

Ova formula se može koristiti ako su faze već odredene. Na početnom stadiumu, kada faze još nisu odredene, u proračunavanju disperzije koristi se očekivana vrijednost [97, 98] za α koje je dato relacijom

$$\alpha_E^2 = \sum_{\vec{S}'_r} K^2(\vec{S}\vec{S}') + \sum_{\vec{S}'_r} K(\vec{S}\vec{S}')K(\vec{S}\vec{S}'') \frac{I_1(K(\vec{S}\vec{S}'))I_1(K(\vec{S}\vec{S}''))}{I_0(K(\vec{S}\vec{S}'))I_0(K(\vec{S}\vec{S}''))} \quad \dots (2.4.2.2.20)$$

gdje su I_0 i I_1 -modifikovane Bessel-ove funkcije nultog i prvog reda, respektivno, a $K(SS')$ definisano relacijom (2.4.2.2.17).

Kada se na osnovu izabranih početnih vrijednosti faza izračunaju faze ostalih strukturnih faktora, dobije se skup faza za koji se računaju numerički parametri pouzdanosti. Ako se uvede p promjenljivih faza (zajedno sa fazom koja definise enantiomorf), dobili bismo $2 \cdot 4^{P-1}$ mogućih skupova faza za slučaj necentrosimetrične kristalne strukture. Obično se računa 20 do 30 skupova. Za svaki taj skup faza, računaju se numerički parametri valjanosti. Od tih skupova bira se onaj koji ima najbolje izglede da da pravilno rješenje i sa njim računa E-sinteza. Za određeni broj najintenzivnijih maksimuma se računaju medurastojanja i crta raspored tih maksimuma u ravni. Povezujući linijama maksimume sa fizičko-hemijski prihvaljivim rastojanjima identificuju se nevodonični atomi i izgled modela molekula, a onda pristupa utačnjavanju tog modela strukture Fourier-sintezom, a potom metodom najmanjih kvadrata.

2.5. Završno utačnjavanje strukture

Kada se nekom od ranije nabrojanih metoda riješi fazni problem, može se Fourier-ovom sintezom ili diferentnom Fourier-ovom sintezom koje konvergiraju, dobiti približni model molekule i kristalne strukture. Njegova približnost se ogleda u tome što još uvijek postaje značajne razlike između nekih izmjerena amplituda strukturnih faktora $|F|_0$ i onih $\tilde{|F|}_c$ izračunatih na osnovu faza određenih na osnovu modela, izotropnih temperaturnih faktora i skala faktora.

Da bi se poboljšalo slaganje između izmjerena i izračunatih vrijednosti, odnosno utaćnio model strukture, koristimo se metodom najmanjih kvadrata.

Prema metodu najmanjih kvadrata , najbolje slaganje izmedu izmjereni i izracunati vrijednosti strukturalnih amplituda, dobice se za one vrijednosti parametara za koje je suma kvadrata razlika izmjereni i racunati vrijednosti za sva mjerena

$$Q = \sum_{hk\ell} w(hk\ell) (|\tilde{F}|_o - |\tilde{F}|_c)^2 \quad \dots (2.5.1)$$

najmanja [26]. $w(hk\ell)$ predstavlja statisticku tezinu mjerena koja iskazuje pouzdanost mjerena refleksa sa indeksima hkl .

Vrijednost strukturne amplitude se racuna po relaciji

$$|\tilde{F}|_{cal} = \left| \sum_{j=1}^N f_j e^{-\beta_j} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + \ell z_j)} \right| \quad \dots (2.5.2)$$

gdje su sa β_j oznaceni izotropni , odnosno anizotropni temperaturni faktori (2.1.11.5) i (2.1.11.6), a x_j, y_j i z_j relativne koordinate atoma u elementarnoj celiji. Ovu vrijednost treba jos podijeliti sa skala faktorom da bi se mogla poreediti sa eksperimentalno izmjereno vrijednoscu.

Prema tome, za racunanje strukturne amplitude svakog refleksa mora se znati za svaki atom tri koordinate i jedan izotropni temperaturni faktor, ako se uzima u obzir izotropno termalno oscilovanje, i još jedan skala faktor, tj. ukupno $4N + 1$ parametar. Ukoliko se uzima u obzir anizotropno oscilovanje, traga znati umjesto jednog temperaturnog faktora šest velicina, sto za sve atome u asimetričnom dijelu elementarne celije daje ukupno $9N + 1 = n$ parametara [27].

Kako je $|\tilde{F}|_c$ slozena funkcija parametara p_1, p_2, \dots, p_n , da bi se mogao primijeniti metod najmanjih kvadrata mora se ona prvo linearizovati.

Pretpostavi li se da su nadene vrijednosti

parametara prije početka utačnjavanja pribлизнe najboljim i da se malom promjenom svih parametara za Δp , funkcija $|\tilde{F}|_c$ neće puno promijeniti, može se ova funkcija razviti u Taylor-ov red u kome se zadrže samo prva dva člana. U tom slučaju je, za nove vrijednosti parametara p_i , $|\tilde{F}|_c$ linearna funkcija pribraštaja parametara Δp_i [13] i može se pisati

$$|\tilde{F}(p_1, p_2, \dots, p_n)|_c \approx |\tilde{F}(p_{10}, p_{20}, \dots, p_{n0})|_c + \sum_{i=1}^n \Delta p_i \frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_i} \quad \dots (2.5.3)$$

gdje se $\frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_i}$ računa za početne vrijednosti parametara.

Tada je funkcija koju treba minimizirati

$$Q = \sum_{hk\ell} w(hk\ell) (|\tilde{F}|_o - |\tilde{F}(p_{10}, p_{20}, \dots, p_{n0})|_c - \sum_{i=1}^n \Delta p_i \frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_i})^2 \quad \dots (2.5.4)$$

Da bi funkcija (2.5.4) imala minimalnu vrijednost, mora biti

$$\frac{\partial Q}{\partial p_1} = \frac{\partial Q}{\partial p_2} = \dots = \frac{\partial Q}{\partial p_n} = 0 \quad \dots (2.5.5)$$

Diferenciranjem (2.5.1) po svakom parametru i izjednačavanjem sa nulom, nakon skraćivanja sa -2, dobijamo

$$\begin{aligned} \sum_{hk\ell} w (|\tilde{F}|_o - |\tilde{F}|_c) \frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_1} &= 0 \\ \sum_{hk\ell} w (|\tilde{F}|_o - |\tilde{F}|_c) \frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_2} &= 0 \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \sum_{hk\ell} w (|\tilde{F}|_o - |\tilde{F}|_c) \frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_n} &= 0 \end{aligned} \quad \dots (2.5.6)$$

Uvrštavanjem (2.5.3) u svaku od gornjih jednačina možemo ih napisati kao sistem

$$\sum_{hk\ell} w \left(|\tilde{F}|_o - |\tilde{F}(p_{10}, p_{20}, \dots, p_{n0})|_c - \sum_{i=1}^N \Delta p_i \frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_i} \gamma_j \frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_j} \right) = 0$$

j = 1, 2, 3, ..., n

...(2.5.7)

ili nakon sredivanja

$$\sum_{i=1}^N \Delta p_i \left[\sum_{hk\ell} w \frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_i} \right] =$$

$$= \sum_{hk\ell} w \left(|\tilde{F}|_o - |\tilde{F}(p_{10}, p_{20}, \dots, p_{n0})|_c \right) \frac{\partial |\tilde{F}|_c}{\partial p_j}$$

j = 1, 2, 3, ..., n

...(2.5.9)

Ovo je sistem od n homogenih jednačina linearnih po nepoznatim malim promjenama parametara Δp_i . Ove jednačine se nazivaju normalne jednačine [4]. Mogu se riješiti matričnom metodom, ako se uzme [27]

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} \Delta p_i = b_j \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Kao rezultat rješavanja dobice se male promjene parametara Δp_i koje treba dodati na one početne vrijednosti i dobiti nove, koje će, kada se uvrste u $|\tilde{F}|_c$, davati bolje slaganje između izmjerrenih i izračunatih vrijednosti. Skup novih vrijednosti parametara $\{p_i'\}$

$$p_i' = p_{i0} + \Delta p_i$$

mogu se sada upotrijebiti za određivanje novih popravki za parametre po metodu najmanjih kvadrata i tako dobiti nove vrijednosti parametara koje daju još bolje slaganje izmjerrenih i izračunatih vrijednosti.

Ovaj iterativni proces se nastavlja sve dok promjene parametara u posljednjem ciklusu ne postanu manje od standardne devijacije za nadene vrijednosti parametara. To se

primjećuje po tome što faktori slaganja R i R_v u dva uzastopna ciklusa prestanu da se smanjuju.

Standardna devijacija parametara p_i može se izračunati kao [27]

$$\sigma_{pi} = \left[\left(a^{-1} \right)_{ii} \frac{\sum_{hk\ell} w_{hk\ell} (|\tilde{F}|_0 - |\tilde{F}(p_i)|_c)^2}{m - n} \right]^{1/2} \quad \dots (2.5.10)$$

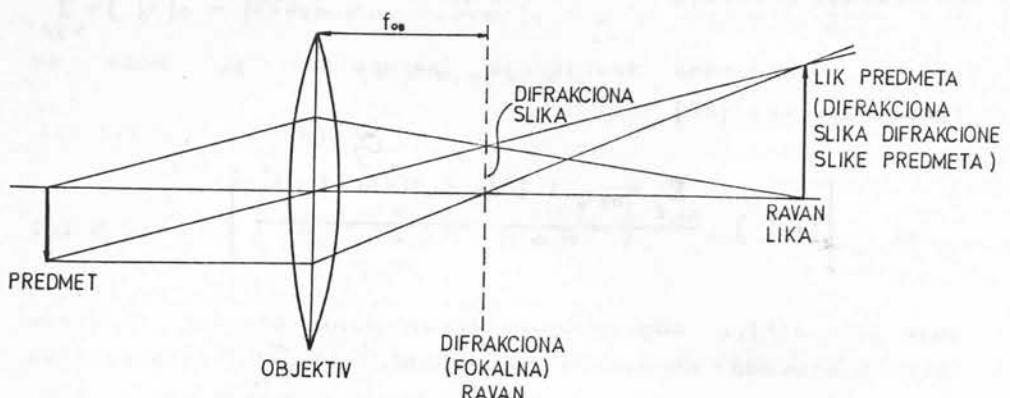
gdje je (a⁻¹)_{ii} odgovarajući dijagonalni element inverzne matrice sistema normalnih jednačina, w_{hkℓ} statistička težina mjerjenja refleksa h k ℓ, m broj mjerjenja i n broj parametara.

2.6. Moć razlaganja i analogija sa mikroskopom

Rendgenostrukturalna analiza kao postupak za određivanje strukture kristala na atomskom i nuklearnom nivou može se uporediti sa postupkom mikroskopiranja koji se izvodi direktnim putem – pomoću mikroskopa. U oba slučaja ostvarije se uvećan lik mikroobjekta. Ova analogija ima i svoj dublji smisao koji se ogleda u tome da se u osnovi oba postupka nalazi isti fizički proces – rasijenje zračenja (elektromagnetskog kod mikroskopa i rendgenostrukturne analize i brzih elektrona kod elektronskog mikroskopa) na preparatu čija se mikrostruktura izučava.

U ovom dijelu biće razmotrone u osnovnom razlike i sličnosti među ovim postupcima i biće procijenjena moć razlaganja kod rendgenostrukturne analize.

Procес dobijanja lika pomoću mikroskopa može se predstaviti kao na Sl. 2.6.1.a) [14] i (2.6.1.b) [35]



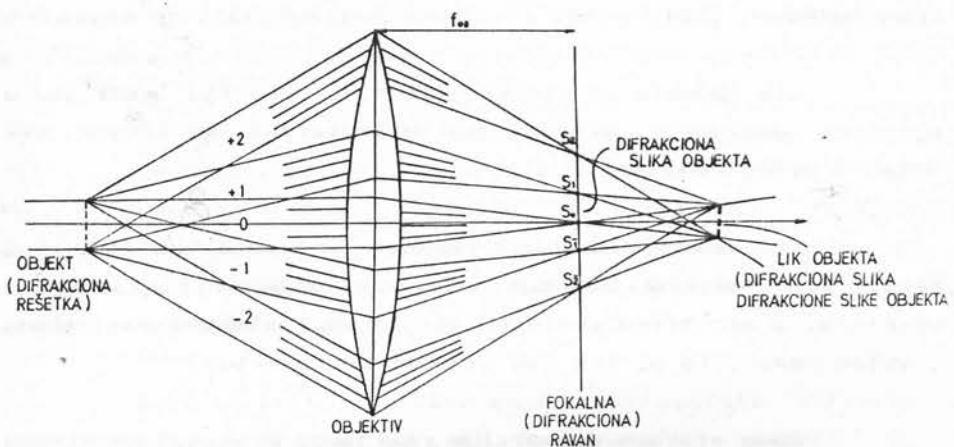
Sl. 2.6.1.a

Objekat (predmet Sl.2.6.1.a ili difrakcionala rešetka Sl.2.6.1.b) koji se osvjetljava rasijava zračenje, koje nakon prolaska kroz sočivo interferira i daje difrakcione maksimume na određenim mjestima u fokalnoj ravni. Taj raspored difrakcionih maksimuma zajedno sa rezultujucom amplitudom i fazom predstavlja difrakcionu sliku objekta.

Svaki difrakcionali maksimum je nastao interferencijom zračenja rasijanog pod jednim istim uglom sa svih djelica predmeta ili sa svih proreza difrakcionalne rešetke.

Sočivo ima osobinu da sve talase koji na njega nailaze međusobno paralelno, nakon prelamanja sakupi u jednu tačku. Ako su talasi dolazili u pravcu glavne optičke ose sočiva, ta tačka će ležati na glavnoj optičkoj osi (ziza sočiva), a ako dolaze pod uglom, tačka neće biti na osi, ali će ležati u ravni koja sadrži zizu i normalna je na glavnu optičku osu (zizna ravan). Ako svaki talas ima svoju amplitudu f_j i fazu koja će zavisiti od mesta na objektu odakle dolazi talas i položaja mesta u ziznoj ravni gdje se računa rezultujuća amplituda $\varphi_j(\vec{r}, \vec{r}^*)$, tada se rezultujuća

amplituda može izračunati kao |14|



S1. 2.6.1.b

$$\tilde{E}(\vec{r}_j^*) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j(\vec{r}, \vec{r}_j^*)} \quad \dots (2.6.1)$$

U svakom onom položaju u fokalnoj ravni u kojoj se susreću talasi u fazi dobice se difrakcioni maximum, a tamo gdje se susreću u protiv fazi, bice minimum. Maksimumi su ostriji ukoliko u sočivo ulaze rasijani talasi pod većim uglom, tj ukoliko je širi konus ulaznog zračenja.

Poredeći sa definicijom Fourier-ove transformacije možemo zaključiti da gore opisani proces nije ništa drugo do Fourier-ova transformacija objekta.

Svaki difrakcioni maksimum se može sada shvatiti kao novi izvor zračenja koji emituje zračenje koje će interferirati i dati lik objekta (Abbe-ova teorija dobijanja lika) [35]. Ovaj lik se posmatra okularom mikroskopa.

Prema tome sočivo je uredaj koji praktično vrši Fourier-ovu transformaciju objekta u njegov difrakcioni lik, ili može se reći da je sočivo opredmeceni Fourier-ov transformator [14].

Lik objekta je utoliko sličniji objektu ukoliko u njegovom dobijanju uključujemo difrakcione maksimume sve višeg i višeg reda [36].

Ako bismo kroz otvor propustili samo maksimum nultog reda, lik rešetke bi bio samo ravnomjerno osvijetljena površina, a ako bismo postupno uključivali spekture sve višeg i višeg reda, to bi lik sve više licio objektu.

Zbog efekata difrakcije rasijanog zračenja na otvoru objektiva, mikroskopom se ne mogu razaznavati detalji koji su na beskonačno bliskom rastojanju. Rastojanje d_{min} između dvije tačke koje će se u mikroskopu vidjeti kao odvojene (razlučene) treba da bude toliko, da se poluprečnik prvog difrakcionog minimuma na kružnom otvoru sočiva od jedne, poklopi sa difrakcionim maksimumom nultog reda od druge [37].

$$d_{min} = \frac{\lambda}{2 n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{2} \quad \dots (2.6.2)$$

gdje je n indeks prelamanja sredine između objekta i objektiva, a α aperturni ugao (ugao pod kojim se iz tačke na predmetu koja leži na osi objektiva vidi poluprečnik sočiva R).

U savremenim mikroskopima je moguće postići da se mogu razlikovati detalji na rastojanju oko polovine talasne dužine upotrijebljene svejtlosti - između 200 i 300 nm.

Prema tome, ono što ograničava moć razlučivanja optičkog mikroskopa jeste priroda procesa difrakcije, velika talasna dužina primjenjenog zračenja i nemogućnost da se

objektivom obuhvati potpun konus rasijanog zračenja.

Proces dobijanja lika pri "posmatranju" kristalne strukture difrakcijom x-zračenja, s obzirom da je ono iste elektromagnetne prirode kao i svjetlost, mora proći kroz iste stadijume.

Kristal koji se osvjetljava rasijava x-zračenje, koje interferira i daje difrakcionu sliku kristalne rešetke, a u intenzitetima i fazama svih difrakcionih maksimuma sadržana je informacija o raspodjeli elektronske gustine u elementarnoj celiji kristala.

Kako ne postoji sočivo koje bi fokusiralo difrakto-vano zračenje, to se koristi "matematičko sočivo", tj. Fourier-ova transformacija difrakcione slike koja daje lik predmeta (raspodjelu elektronske gustine). Treba naglasiti, da je za dobijanje upotrebljive difrakcione slike potreban pravilan raspored objekata koji vrše rasijanje, pa se rendgenostruktturna analiza može primijeniti samo na odredivanje strukture monokristala.

Treba razmotriti da li ovo matematičko sočivo ima ograničenja na moguć razlučivanja.

Kao što je pokazano u odjeljku (2.1.8) difrakcionala slika kristalne rešetke je opet rešetka i naziva se recipročna rešetka. Položaj čvora te recipročne rešetke je određen sa tri cijela broja $h\kappa\ell$ (položaji se iskazuju u osnim jedinicama recipročne rešetke). Svaki od tih čvorova ima određenu zapreminu i sadrži određeni iznos energije rasijanog zračenja.

Tako definisana recipročna rešetka je u principu beskonačna i svaki indeks h, k i ℓ bi se mogao mijenjati od $-\infty$ do $+\infty$. Kako je difrakcionala slika recipročne rešetke (difrakcionala slika difrakcione slike), raspodjela elektron-

ske gustine u elementarnoj čeliji kristala, to se ona kao što je pokazano [13] dobija beskonačnom Fourier-ovom sumom. Ako bi se mogli izmjeriti intenziteti i izračunati faze svih refleksa dobila bi se stvarna slika raspodjele elektronske gustine u kristalu.

Međutim, ni praktično, ni principijelno, nije moguce izmjeriti vrijednost intenziteta kristalom rasijanog zračenja u svim čvorovima recipročne rešetke.

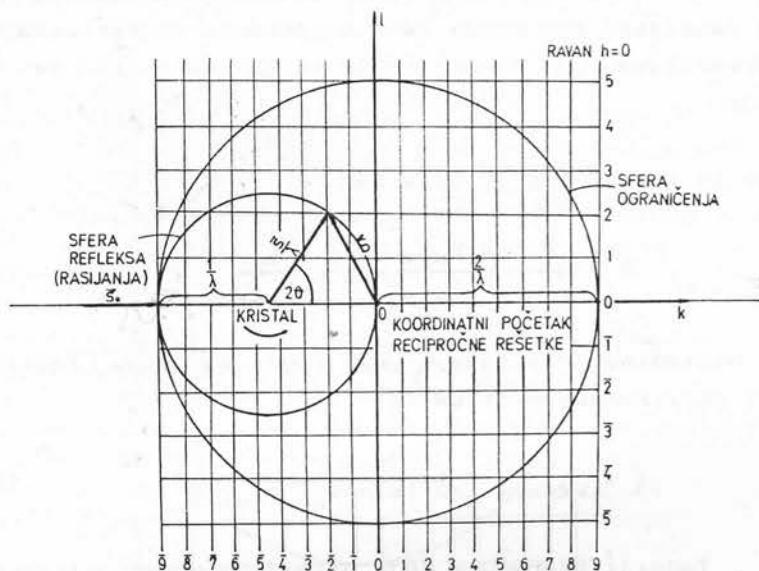
Da bi se to moglo shvatiti treba razmotriti još jednom sferu rasijanja (Ewald-ovu sferu refleksa) [26].

Iz Laue-ovih i Bragg-ovog uslova, kao i iz uslova koji mora da zadovolji vektor rasijanja \vec{S} , slijedi, da će se kristalom rasijano zračenje registrovati samo u onim čvorovima recipročne rešetke koji se nalaze na sferi refleksa poluprečnika $1/\lambda$ (tačnije u jednom tankom sfernem sloju oko sfere), za jedan određeni međusobni položaj kristala i upadnog X-zračenja talasne dužine .

Ako se žele izmjeriti intenziteti drugih refleksa, mora se promijeniti međusobni položaj upadnog zračenja i kristala, da bi se ti refleksi našli na sferi rasijanja.

Obično se upadno zračenje zadržava konstantno po pravcu, a kristal rotira ili osciluje na određeni način. Ovo dovodi do toga da zajedno sa kristalom rotira i recipročna rešetka oko ose paralelne osi kristala, koja prolazi kroz koordinatni početak recipročne rešetke ($h = 0, k = 0, \ell = 0$) (Sl. 2.6.2).

Takvim načinom se mogu dovesti na sferu rasijanja svi čvorovi recipročne rešetke (izmjeriti intenziteti svih refleksa) koji se nalaze u sferi recipročnog prostora poluprečnika $2/\lambda$.



S1.2.6.2

Svi ostali čvorovi recipročne rešetke, tj. svi ostali "refleksi", ne mogu se dovesti na sferu rasijanja pa prema tome ne mogu biti izmjereni. Sfera poluprečnika $2/\lambda$ se naziva sfera ograničenja.

Prema tome, zbog ove principijelne nemogućnosti da se izmjere svi refleksi, drugim riječima zbog toga što će Fourier-ov red elektronske gustine imati konačan broj članova, neće se moći razlikovati (razlučiti) elektronske gustine dvaju tačaka na beskonačno malom rastojanju. Postojaće neko minimalno rastojanje do koga se to može ostvariti. Svi detalji o strukturi koji su sadržani u čvorovima recipročne rešetke izvan sfere ograničenja, neće se pojaviti u njenom liku koji dobijamo na osnovu konačnog broja članova u redu.

Minimalno rastojanje na kome bi se mogli razlikovati

detalji u raspodjeli elektronske gustine dobili bi se od talasa rasijanih pod uglom $2\theta = \pi$, odnosno od refleksa nastalih refleksijom od ravni koje stoje normalno na upadno zračenje.

Kako je (2.1.14.7 i Sl.2.1.14.1)

$$S = \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad \dots (2.6.3)$$

to je minimalno rastojanje na kome se mogu razlikovati detalji elektronske gustine :

$$(d_{hkl})_{\min} = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_{hkl})_{\max}} \quad \dots (2.6.4)$$

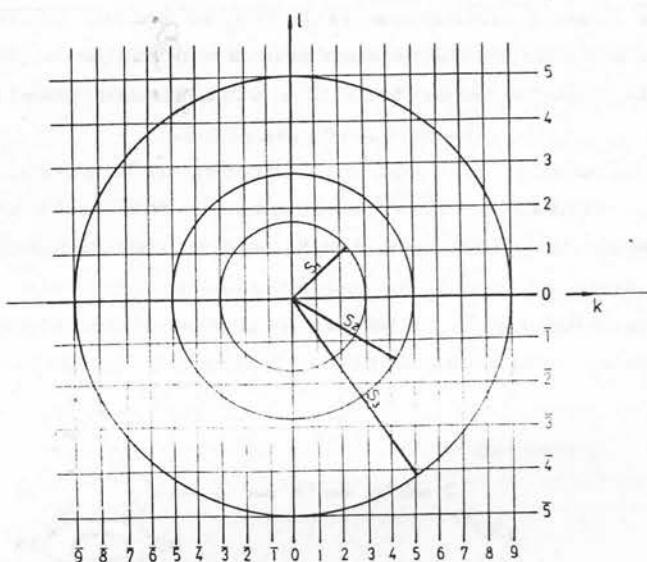
Tačniji proračuni koji uzimaju u obzir difrakciju na atomima kao sferama, pokazuju da je [40]

$$(d_{hkl})_{\min} = 0.715 \frac{\lambda}{2(\sin \theta_{hkl})_{\max}} \quad \dots (2.6.5)$$

Odavdje se vidi da je moć razlučivanja rendgeno-strukturne analize znatno veća od moći razlaganja mikroskopa u prvom redu zbog toga što se koristi zračenje male talasne dužine. Na sonovu ovoga je lako zaključiti zašto se u difraktometrima, osim u izuzetnim slučajevima, uglavnom koristi molibdensko zračenje pri prikupljanju podataka o intenzitetima rasijanog zračenja ($\lambda = 0.071069 \text{ nm}$).

Moć razlučivanja koja se postize u praksi je nesto manja, jer su kristali koji se ispituju uvihek manje-vise neuredeni, što dovodi do toga da se intenziteti difrakcionih maksimuma, koji odgovaraju malim rastojanjima u kristalu, toliko razlivaju, da se ne mogu izdvajati iz fona. Zbog toga se mjerjenja vrše samo do nekog ugla θ_{\max} .

Kako su proračuni obimniji sa porastom broja



Sl. 2.6.3

izmjerениh refleksa, to se obično koristi optimalan odnos između broja izmjerениh refleksa i željene moci razlučivanja. On se može procijeniti kao odnos zapremine sfere u recipročnom prostoru $(4/3)\pi S^3$ iz koje se uzimaju refleksi i zapremine recipročne čelijske V^* (Sl.2.6.3)

$$n = \frac{4 \pi S^3}{3 V^*} = \frac{4 \pi V}{3 d^3} \quad \dots (2.6.6)$$

gdje je n broj mjerjenih refleksa.

U ovom razmatranju je korištena jednakost (2.1.14.7) prema kojoj je intenzitet vektora rasijanja $S = 1/d_{hkl}$.

Zadajući unaprijed potrebnu moc razlaganja za dati kristal može se procijeniti potreban broj mjerjenih difrakcionih podataka. Vidi se da taj broj raste kao treći.

stepen moci razlučivanja. To je naročito vazno procijeniti pri ispitivanju makromolekularnih kristala jer je za neznatna pomjeranja u moci razlučivanja potrebno znatno povećati broj refleksa , a time se potrebno računarsko vrijeme i memorija za rješavanje kristalne strukture mnogostruko povećavaju.

Uzimajući u obzir Friedel-ov zakon, da su intenziteti $I(hk\ell)$ i $I(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell})$ međusobno jednaki, to se snimaju samo refleksi iz jedne polovine sfere ograničenja. Zakoni simetrije koji se javljaju kod pojedinih kristala taj broj još reduciraju na manju vrijednost, što olakšava ispitivanja.

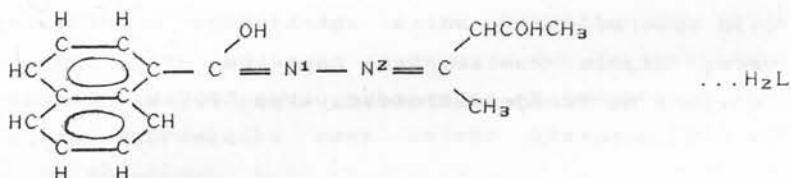
3. EKSPERIMENTALNI DIO I DISKUSIJA REZULTATA

3.1. KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA AKVA-(1-NAFTOILHIDRAZON ACETILACETONATO)BAKRA(II)



3.1.1. Kristalografski podaci i fizičke karakteristike

Na monokristalima jedinjenja $\text{Cu}(\text{L})\text{H}_2\text{O}$, gdje je L dianjon helatnog liganda 1-naftoilhidrazona acetilacetona



izvršena su strukturalna ispitivanja metodom difrakcije X-zračenja, određivanje zapreminske mase, termička analiza i analiza difrakcije na kristalnom prahu na različitim temperaturama

Cilj je bio da se odrede kristalna i molekulska struktura ovog jedinjenja, utvrdi način koordinacije helatnog liganda kao i proces degradacije kompleksa pri zagrijavanju.

3.1.1.1. Određivanje kristalografskih podataka i zapreminske mase

Preliminarni podaci o parametrima elementarne celijske [44], kristalnom sistemu, tipu kristalne rešetke i prostornoj grupi u kojoj jedinjenje kristalise, dobijeni su metodom rendgenske difrakcije detektovane na filmu, dok su precizne vrijednosti parametara elementarne celijske utvrđene mjeranjem

na difraktometru za monokristale.

Jedinjenje kristališe u obliku prizmatičnih monokristala, dobro razvijenih pljosni, smeđe boje, koji se lako mehanički obraduju, što je olakšalo pripremanje uzorka. Postojani su na vazduhu pa su ispitivanja vršena u atmosferskim uslovima.

Na izabranim monokristalima načinjeni su oscilacioni i Weissenberg-ovi snimci difrakcije monohromatizovanog X-zračenja bakarne antikatode ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154178 \text{ nm}$) na generatoru PW1120 (PHILIPS), pri režimu rada 30 kV i 30 mA. Zračenje je monohromatizovano standardnom niklenom folijom, čija apsorpciona granica obezbeđuje eliminisanje $\text{CuK}\beta$ i većeg dijela kontinualnog spektra X-zračenja. Snimci su dobijeni na rendgengoniometru tipa STOE sa kamerom prečnika $2R = 57.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Pomoću oscilacionih snimaka izvršena je orijentacija kristala oko odabranih pravaca. Oscilacioni snimci ispoljavali su ravansku simetriju u odnosu na nultu slojnu liniju samo oko jednog pravca, što je ukazivalo na monoklinski sistem i ovaj pravac je odabran za osu b (osa simetrije drugog reda) monoklinskog sistema.

Mjereći rastojanja među slojnim linijama na oscilacionim snimcima oko izabranih kristalografskih pravaca odredene su dužine ivica elementarne celije.

Na osnovu Weissenberg-ovih rendgenograma definitivno je utvrđeno da kristali pripadaju monoklinskom sistemu. Iz Weissenberg-ovih snimaka nulte slojne linije oko b-ose, i nulte i prve slojne linije oko c-ose, ustanovljeno je da se sistematski javljaju refleksi tipa hkl bez ograničenja, $h0\ell$: za $\ell = 2n$ i $0k0$: za $k = 2n$, što je omogućilo jednoznačno određivanje prostorne grupe $P2_1/c$. Na taj način smo ustanovili da jedinjenje kristališe u primitivnoj Bravé-ovoј

rešetki P, monoklinskog sistema uz prisustvo elemenata simetrije: zavrtanjska osa drugog reda (2_1) i na nju normalna klizeda ravan simetrije (c). Prostorna grupa je centrosimetrična sa ekvivalentnim opštim položajima: x, y, z ; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\bar{x}, \frac{1}{z} + y, \frac{1}{z} - z$; $x, \frac{1}{z} - y, \frac{1}{z} + z$, koji proizvoljnu tačku (xyz) u prostoru elementarne celije transformišu u nove simetrijski ekvivalentne tačke, takođe unutar elementarne celije [43].

Zapreminska masa je odredena metodom lebdenja kristala u smjesi tečnosti u kojima se kristalna supstanca ne rastvara. Izabrano je nekoliko monokristala na kojima se pod mikroskopom nisu vidjela oštećenja i koji nisu bili sraslaci. Ovi kristali su unešeni u smješu benzola i metil jodida. Odnos smješe je podešavan sve dotle dok kristali nisu počeli da lebde. Tada je pomoću piknometra na temperaturi od 20°C odredena zapreminska masa smješe tečnosti što je istovremeno i zapreminska masa (gustina) kristala. Mjerena su dala $D_o = 1.50(2) \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$.

Zapremina elementarne celije za monoklinski kristalni sistem računa se po relaciji [43]

$$V = a b c \sin \beta$$

i sa podacima dobijenim iz oscilacionih i Weissenberg-ovih snimaka iznosila je $V = 3067.5 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. Na osnovu hemijske analize jedinjenja odredena je relativna molekulska masa $M_r = 347.86$, i bruto formula $\text{CuC}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$, a zatim i broj formulskih jedinica u elementarnoj celiji kristala

$$Z = \frac{D_o V}{M_r u}$$

gdje je $u = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, atomska jedinica mase. Dobijena vrijednost za Z je iznosila 7.97, što treba zaokružiti na najbližu cjelobrojnu vrijednost Z=8.

Ovako usvojena najbliza cijelobrojna vrijednost za broj formulskih jedinica u elementarnoj celiji, omogucava da se inverznim postupkom izracuna gustina jedinjenja prema gornjoj relaciji. Pri tome se dobija vrijednost "idealne gustine" kristala od $D_c = 1.51 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$.

Preciznije vrijednosti za parametre elementarne celije dobijene su na difraktometru za monokristal prije pocetka prikupljanja podataka o relativnim intenzitetima difrakcionih maksimuma, mjereci intenzitete cetrdesetijednog difrakcionog maksimuma rasijanog molibdenskog zracenja ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.071069 \text{ nm}$). Koristeći vezu izmedu parametara elementarne celije u direktnom i recipročnom prostoru [27] može se zaključiti da su bazisne matrice recipročnog i direktnog (kristalnog) prostora date kao:

$$UB = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

i

$$UB^{-1} = \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{pmatrix}$$

respektivno, i da se parametri elementarne celije kristala mogu odrediti [27] prema relacijama:

$$a = \lambda \sqrt{(M^{-1})_{11}} \quad b = \lambda \sqrt{(M^{-1})_{22}} \quad c = \lambda \sqrt{(M^{-1})_{33}}$$

$$\cos\alpha = \frac{\lambda^2 (M^{-1})_{23}}{bc} \quad \cos\beta = \frac{\lambda^2 (M^{-1})_{13}}{ac} \quad \cos\gamma = \frac{\lambda^2 (M^{-1})_{12}}{ab}$$

gdje je $M^{-1} = \overline{UB}^{-1} UB^{-1}$, a \overline{UB} transponovana matrica bazisne matrice recipročnog prostora.

Za svaki difrakcioni maksimum se sada mogu odrediti
|27| indeksi hkl iz jednačine

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ \ell \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

gdje su x , y i z ortogonalne koordinate difrakcionog maksimuma

$$x = 2 \sin\theta \cos\chi \sin\phi$$
$$y = 2 \sin\theta \cos\chi \cos\phi$$
$$z = 2 \sin\theta \sin\chi$$

Uglovi θ , χ i ϕ su uglovne koordinate difrakcionog maksimuma koje predstavljaju parametre mjernog uredaja (difraktometra za monokristal).

Elementi bazisne matrice UB^{-1} direktnog prostora se utačnjavaju metodom najmanjih kvadrata sve dok se za h , k i ℓ ne dobiju vrijednosti najpribližnije cijelim brojevima. One vrijednosti parametara a , b , c , α , β i γ za koje se to postigne uzimaju se kao najpribližnije vrijednosti parametara elementarne celije.

Ako su, kao što je bilo u našem ispitivanju, parametri elementarne celije odredeni najpre filmskom metodom, onda se oni direktno koriste za sastavljanje matrice UB^{-1} koja se potom utačnjava metodom najmanjih kvadrata koristeći ugaone koordinate odabralih difrakcionih maksimuma. U svim ovim ispitivanjima biraju se difrakcioni maksimumi što većeg intenziteta.

Kristalografski podaci dobijeni na difraktometru za ispitivanje kristalnog jedinjenja navedeni su u Tabeli 3.1.1.

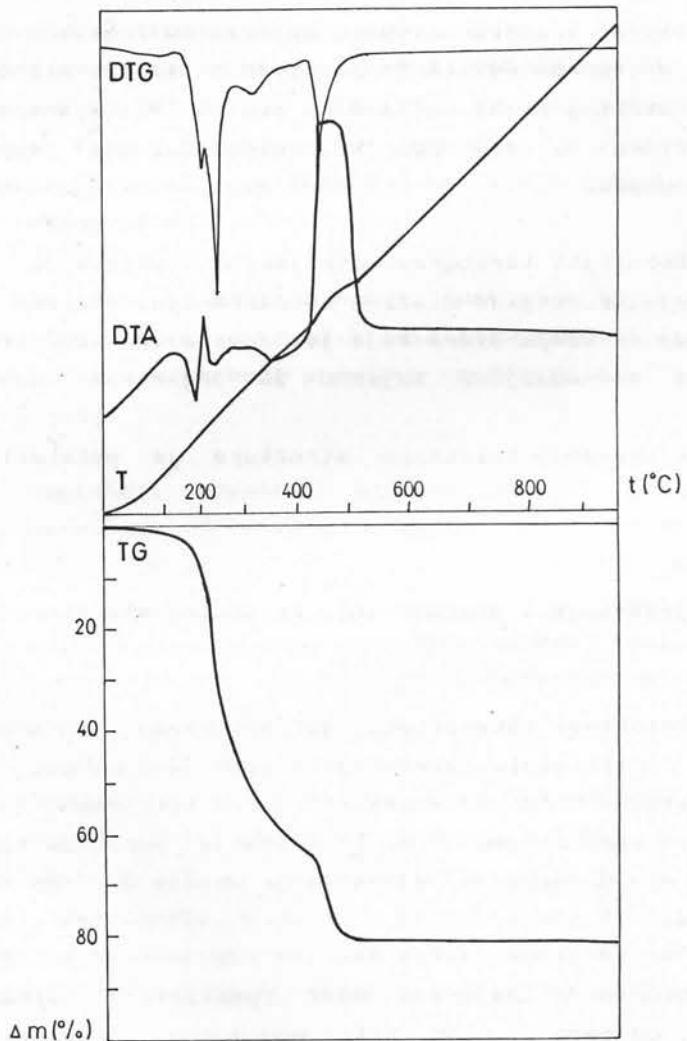
Tabela 3.1.1. Kristalografski podaci

Bruto formula	$CuC_{10}H_{10}N_2O_3$
Relativna molekulska masa	$M_r = 347.86$
Kristalni sistem	Monoklinski
Parametri elementarne celije	$a = 2.6871(5) \text{ nm}$ $b = 0.8113(2) \text{ nm}$ $c = 1.4575(4) \text{ nm}$ $\beta = 101.95(2)^\circ$
Zapremina elementarne celije	$V = 3108.6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
Izmjerena gustina	$D_o = 1.50 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$
Izračunata gustina	$D_x = 1.49 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$
Broj formulskih jedinica u elementarnoj celiji	$Z = 8$
Broj elektrona u elementarnoj celiji	$F(000) = 1432$
Uslovi pojavljivanja refleksa	$hkl : l = 2n$ $h0l : l = 2n$ $0k0 : k = 2n$
Prostorna grupa	$P\bar{2}_1/c$
Maseni apsorpcioni koeficijent	$\mu = 1.419 \text{ mm}^{-1}$

3.1.1.2. Termička analiza

Hemijске analize [111] su pokazale da u sastav kompleksa ulazi i jedan molekul vode. Da bi se ustanovilo da li ovaj molekul ulazi u koordinaciju, kao i da bi se ispitalo ponašanje kompleksa na višim temperaturama, izvršena je termička analiza jedinjenja [44]. Zagrijavanje je vršeno u atmosferi vazduha brzinom od $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ sve do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Kao standard je korišćen Al_2O_3 .

Rezultati mjerjenja su prikazani na slici 3.1.1.2.1. Analizirajući termograme može se zaključiti da se uzorak topi na oko 190 °C i da mu se dekompozicija odvija u nekoliko složenih egzoternih i endoternih procesa. Sa TG krive se



S1. 3.1.1.2.1

može odrediti da prvi gubitak u masi prilikom dekompozicije nastaje na oko 200 °C i kvantitativno odgovara oslobođanju jednog molekula vode (5.2%). Proses dekompozicije završava na oko 540 °C. Ostatak je CuO, što je potvrđeno snimanjem difraktograma praha ostatka sagorijevanja.

Slične transformacije kompleksa su registrovane i na visokotemperaturnom Guinier-snimku, gdje većina difrakcionih linija kristalnog praha nestaje na oko 150 °C, a kompletno se gube sa snimka na oko 200 °C, što odgovara temperaturitopljenja uzorka.

Rezultati termogravimetrijskih ispitivanja ukazuju da voda najvjerojatnije ulazi u koordinaciju, obzirom da se ne oslobođa na temperaturi koja je uobičajena za kristalnu vodu, već se udaljava zajedno sa organskim dijelovima molekula.

Rješavanje kristalne strukture je potvrdilo ovaj zaključak.

3.1.2. Rješavanje i utvrđivanje kristalne strukture

Relativni intenziteti difraktovanog X-zračenja na izabranom monokristalu, dimenzija 0.21x0.34x0.53 mm, mjereni su automatskim četverokružnim difraktometrom PW 1100 (PHILIPS), korišćenjem $\text{MoK}\alpha$ zračenja monohromatiziranog grafitnim monohromatorom. Mjerenje je vršeno u $\omega -2\theta$ skanirajućem modu.

Ukupno je izmjereno 9047 intenziteta difrakcionih maksimuma, od čega je 8990 bilo međusobno nezavisnih. Ova mjerena su izvršena u uglovnom intervalu $6^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Vrijednosti indeksa registrovanih difrakcionih maksimuma su bile: $0 \leq h \leq 37$, $0 \leq k \leq 11$ i $-20 \leq l \leq +20$. Nakon izvršene Lorenc-polarizacione korekcije izmjerenih intenziteta [p

2.1.9 i 2.1.10| dobijene su vrijednosti opaženih strukturnih amplituda $|F(hk\ell)|_o$. Korekcija na apsorpciju nije vršena, jer je maseni apsorpcioni koeficijent bio mali [7].

Imajući u vidu da u sastav jedinjenja ulaze atomi bakra, koji su znatno teži od ostalih, kao i to da je odnos kvadrata rednog broja teškog atoma (Cu) i zbiru kvadrata rednih brojeva ostalih atoma $Z_t^2 / \sum Z_i^2$ (sumiranje se vrši po $i \neq t$) u elementarnoj čeliji približno jednak jedinici [13], rješavanje faznog problema je započeto analizom trodimenzionalne Patterson-ove funkcije sa ciljem da se odredi položaj teškog atoma.

Iz osobina Patterson-ove funkcije [p 2.4.1], za prostornu grupu $P\bar{2}_1/c$ u kojoj kristalise jedinjenje, slijedi da se maksimumi vektorskog prostora rasporeduju u prostornoj grupi $P\bar{2}_m$ [44].

Koristeci računarski program SHELX-76 [25] izračunata je, na osnovu $|F(hk\ell)|_o$ vrijednosti, trodimenzionalna Patterson-ova funkcija u prostornoj grupi $P\bar{2}_m$. Na osnovu rasporeda najintenzivnijih maksimuma u Patterson-ovom prostoru konstatovano je da se teski atomi (Cu) ne mogu nalaziti u specijalnim, već u opštim položajima prostorne grupe kristalnog prostora $P\bar{2}_1/c$.

Imajući u vidu da je broj formulskih jedinica ($CuC_{16}H_{16}N_2O_3$) u elementarnoj čeliji $Z=8$, a da je multipletnost opšteg položaja prostorne grupe $P\bar{2}_1/c$ dva puta manja (4), zaključeno je da se u elementarnoj čeliji kristala nalaze dvije kristalografski nezavisne formulske jedinice, a samim tim i dva kristalografski nezavisna atoma bakra.

Na osnovu koordinata (u,v,w) koje odgovaraju najintenzivnijim maksimumima u Patterson-ovoј funkciji, određeni su položaji oba kristalografski nezavisna atoma bakra u elementarnoj čeliji. Ti položaji su : CuA: $x=0.1545$;

$y=0.1685$; $z=0.1885$; CuB: $x=0.3454$; $y=0.0221$; $z=0.3123$. Sa ovim koordinatama teških atoma u strukturi računata je raspodjela elektronske gustine u prvoj aproksimaciji metodom Fourier-sinteze [p.2.2.]. U rezultatu izračunavanja pored zadanih atoma bakra, mogli su se odrediti položaji još pet laksih atoma, čiji su položaji, uz atom bakra, predstavljali osnovu za novu Fourier-ovu sintezu i računanje modela strukture u narednoj aproksimaciji. Primjenjujući ovaj postupak konačno su odredeni položaji svih atoma koji ulaze u sastav kompleksnih molekula, izuzimajući najlakše atome-atome vodonika.

Rezultati ovog postupka dali su grub model kristalne strukture iz koga se moglo zaključiti da kristalna struktura sadrži kompleksne molekule čiji sastav dobro odgovara bruto formuli dobijenoj na osnovu hemijske analize.

Na ovom stadijumu rješavanja kristalne strukture, izračunat je faktor pouzdanosti modela $R=0.185$, koji je ukazivao da je početni model strukture ispravan.

Nakon toga pristupilo se utačnjavanju modela metodom najmanjih kvadrata [p.2.5.] koristeći računarski program SHELX-76, najpre u aproksimaciji sa izotropnim temperaturnim faktorima, a potom u aproksimaciji sa anizotropnim temperaturnim faktorima svih atoma, sem atoma vodonika. Atomi vodonika su uključeni u proces anizotropnog utačnjavanja strukture tako što su zadati u očekivanim položajima, na nepromjenljivom rastojanju od odgovarajućeg atoma u prstenovima i metilnim grupama, uz mogućnost utačnjavanja samo njihovog izotropnog temperaturnog pomjeranja. Sa tako zadanim atomima izračunat je diferentni Fourier i iz njega određeni položaji atoma vodonika iz vode, pa i oni uključeni u proces anizotropnog utačnjavanja modela.

Rezultat utačnjavanja su faktori pouzdanosti za izotropnu aproksimaciju $R=0.087$ i za anizotropnu aproksimaciju $R=0.036$.

Tabela 3.1.2 Relativne kordinate nevodoničnih atoma (10^4) i ekvivalentni temperaturni faktori (10^6 nm 2 , označeni * 10^5 nm 2) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

Molekul A				
Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
CuA	3438(0)	212(1)	3201(1)	457(2)
O1A	2777(2)	-850(5)	2930(3)	466(11)
O2A	4104(2)	1109(6)	3445(3)	548(12)
O(W)A	3132(2)	2441(6)	3239(4)	756(15)
N1A	3266(2)	-3213(7)	3138(3)	485(13)
N2A	3658(2)	-2034(7)	3234(3)	467(13)
C1A	2357(2)	-3413(8)	2954(4)	430(15)
C2A	2331(3)	-4496(8)	3673(5)	56(2)*
C3A	1872(3)	-5287(9)	3716(5)	64(2)*
C4A	1443(3)	-5008(9)	3052(5)	66(2)*
C5A	1450(3)	-3919(9)	2297(5)	520(18)
C6A	1006(3)	-3599(11)	1591(6)	70(2)*
C7A	1018(3)	-2554(11)	890(6)	74(2)*
C8A	1472(3)	-1778(10)	804(5)	613(19)
C9A	1911(2)	-2037(8)	1458(4)	478(16)
C10A	1910(2)	-3118(8)	2231(4)	421(14)
C11A	2829(2)	-2435(9)	2989(4)	433(16)
C12A	4233(3)	-4394(9)	3327(6)	80(3)*
C13A	4126(3)	-2559(9)	3337(5)	550(18)
C14A	4544(3)	-1426(10)	3457(5)	61(2)*
C15A	4513(3)	243(10)	3512(5)	555(19)
C16A	4996(3)	1276(11)	3660(6)	80(3)*
Molekul B				
CuB	1537(0)	1700(1)	1952(1)	443(2)
O1B	2203(1)	2313(6)	1751(3)	452(11)
O2B	859(2)	1211(7)	2076(3)	593(14)
O(W)B	1798(2)	534(7)	3166(3)	739(15)
N1B	1734(2)	3327(7)	362(3)	437(12)
N2B	1333(2)	2698(7)	746(3)	441(13)
C1B	2636(2)	3692(8)	697(4)	417(16)
C2B	2640(3)	5266(9)	392(4)	509(17)
C3B	3099(3)	5977(9)	217(4)	570(18)
C4B	3534(3)	5082(10)	327(4)	577(19)
C5B	3536(2)	3405(9)	602(4)	475(17)
C6B	3973(3)	2394(11)	665(5)	61(2)*
C7B	3975(3)	789(11)	915(5)	64(2)*
C8B	3536(3)	71(8)	1108(4)	560(18)
C9B	3098(3)	984(8)	1045(4)	467(16)
C10B	3080(2)	2678(8)	794(4)	396(15)
C11B	2164(2)	3050(8)	951(4)	411(15)
C12B	763(3)	3821(12)	-664(4)	77(3)*
C13B	871(2)	2897(10)	271(4)	57(2)*
C14B	444(2)	2284(11)	618(4)	68(3)*
C15B	456(3)	1502(11)	1445(5)	66(2)*
C16B	-35(3)	906(14)	1693(5)	101(4)*

Tabela 3.1.3

Relativne koordinate (10^4) i izotropni temperaturni faktori (10^5 nm^2) atoma vodonika

M o l e k u l A				
Atom*	x/a	y/b	z/c	U**
HWA(1)	2790	2586	2679	136(6)
HWA(2)	3434	3384	3130	
H2A	2712	-4485	4095	
H3A	1752	-6151	4190	
H4A	1056	-5459	2931	
H6A	711	-4326	1800	
H7A	739	-2111	298	
H8A	1587	-924	318	
H9A	2299	-1613	1556	
H12(1)	4637	-4610	3419	
H12(2)	4040	-4915	2668	
H12(3)	4094	-4967	3894	
H14A	4844	-2323	3487	
H16(1)	5327	502	3700	
H16(2)	5029	1957	4307	
H16(3)	4970	2128	3083	
M o l e k u l B				
Atom	x/a	y/b	z/c	U**
HWB(1)	2134	-51	3131	136(6)
HWB(2)	1547	506	3205	
H2B	2539	6492	130	
H3B	2995	7229	11	
H4B	3918	5330	251	
H6B	4256	3208	486	
H7B	4354	362	904	
H8B	3430	-1137	1314	
H9B	2718	742	1152	
H12(1)	358	3852	-948	
H12(2)	952	3204	-1151	
H12(3)	905	5066	-550	
H14B	153	2647	24	
H16(1)	-357	1174	1136	
H16(2)	-82	1515	2328	
H16(3)	-8	-409	1809	

* Broj pored atoma vodonika predstavlja broj ugljenikovog atoma pored koga je generisan.

** Za sve vodonikove atome računat je isti izotropni temperaturni faktor koji je naveden samo porèd prvog atoma sa standardnom devijacijom (u zagradi)

Tabela 3.1.4
 Anizotropni temperaturni faktori nevodoničnih atoma (10^5 nm 2 , označeno * 10^6 nm 2) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

M o l e k u l A						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
CuA	364(4)*	460(5)*	517(5)*	30(4)*	25(3)*	-33(4)*
O1A	39(2)	37(3)	62(3)	3(2)	5(2)	-2(2)
O2A	37(2)	58(3)	68(3)	0(2)	6(2)	-6(2)
O(W)A	69(3)	71(4)	80(4)	9(3)	-1(3)	-4(3)
N1A	49(3)	45(3)	52(3)	2(3)	10(2)	-1(3)
N2A	38(3)	49(4)	51(3)	6(3)	4(2)	-2(3)
C1A	51(4)	34(4)	47(3)	5(3)	17(3)	-10(3)
C2A	80(5)	39(4)	54(4)	3(4)	27(4)	0(3)
C3A	100(6)	43(4)	62(4)	-6(5)	47(5)	2(4)
C4A	81(6)	50(5)	79(5)	-11(4)	48(4)	-14(4)
C5A	56(4)	44(4)	63(4)	-2(4)	30(4)	-9(4)
C6A	52(5)	79(6)	84(6)	-4(4)	21(4)	-9(5)
C7A	56(5)	86(6)	74(5)	-3(5)	-0(4)	-9(5)
C8A	54(4)	71(5)	56(4)	-0(4)	3(3)	-3(4)
C9A	49(4)	49(4)	44(3)	-2(3)	8(3)	-5(3)
C10A	43(3)	36(4)	50(3)	0(3)	16(3)	-13(3)
C11A	44(4)	45(4)	41(4)	5(3)	9(3)	-1(3)
C12A	56(5)	63(6)	123(7)	26(4)	24(5)	12(5)
C13A	46(4)	61(5)	58(4)	13(4)	12(3)	4(4)
C14A	40(4)	64(5)	78(5)	9(4)	8(3)	5(4)
C15A	39(4)	75(6)	51(4)	2(4)	4(3)	0(4)
C16A	47(5)	85(6)	108(6)	-8(4)	13(4)	4(5)
M o l e k u l B						
CuB	359(4)*	615(6)*	363(4)*	12(4)*	90(3)*	-17(4)*
O1B	33(2)	65(3)	36(2)	-0(2)	54(18)*	6(2)
O2B	35(2)	98(4)	46(2)	-7(2)	11(2)	1(3)
O(W)B	83(4)	78(4)	61(3)	14(3)	14(3)	1(3)
N1B	40(3)	57(4)	34(2)	3(3)	9(2)	-4(3)
N2B	30(2)	66(4)	36(3)	1(2)	6(2)	-3(3)
C1B	45(4)	52(4)	28(3)	-6(3)	7(2)	-6(3)
C2B	66(4)	49(4)	37(3)	-8(4)	7(3)	0(3)
C3B	65(5)	53(4)	49(4)	-11(4)	2(3)	0(4)
C4B	48(4)	69(6)	54(4)	-22(4)	6(3)	2(4)
C5B	36(3)	69(5)	36(3)	-8(4)	3(2)	-3(4)
C6B	40(4)	89(6)	53(4)	-6(4)	10(3)	0(4)
C7B	44(4)	86(6)	65(5)	12(4)	15(4)	-3(4)
C8B	56(4)	62(5)	49(4)	5(4)	9(3)	-5(4)
C9B	51(4)	51(4)	39(4)	1(3)	10(3)	-4(3)
C10B	38(3)	51(4)	30(3)	-5(3)	7(2)	-8(3)
C11B	46(4)	44(4)	35(3)	2(3)	12(3)	-6(3)
C12B	53(4)	130(8)	45(4)	15(5)	7(3)	17(5)
C13B	39(3)	92(6)	38(3)	3(4)	4(3)	-7(4)
C14B	28(3)	130(8)	44(4)	-3(4)	0(3)	7(4)
C15B	37(4)	110(7)	52(4)	-12(4)	15(3)	-10(5)
C16B	47(5)	185(11)	71(5)	-32(6)	14(4)	14(6)

Broj izmjerena strukturalnih faktora $|F(hk\ell)|$ uključenih u anizotropno utačnjavanje strukture iznosio je 2900. Ovaj broj eksperimentalnih podataka, koristen za rješavanje i utačnjavanje kristalne strukture određen je na osnovu kriterijuma o intenzitetima rendgenskih refleksija $I > 2.5\sigma(I)$. Imajući u vidu da je ukupan broj nezavisnih parametara za utačnjavanje (kad se uključe i atomi vodonika) iznosio 398, taj broj refleksija po parametru je zadovoljavajući.

Pada u oči da je ukupan broj izmjerena difrakcionih maksimuma znatno veći od broja uključenog u proces krajnjeg utačnjavanja. Rezultati difraktometrijskih mjerjenja intenziteta, međutim su uključivali znatno veći broj slabih refleksija od onih koje su uzete kao opazene. Ako se u račun uključi i jedan dio "neopazenih" refleksija (ukupno 4975), rezultat utačnjavanja kristalne strukture je takav da R faktor poraste na 0.078, standardne devijacije koordinata i temperaturnih faktora se povećaju najviše za oko 30%, dok se vrijednosti međatomskih rastojanja i uglova mijenjaju na četvrtou, odnosno drugoj decimali. Iz ovoga se može zaključiti da se povećanjem broja refleksija kod utačnjavanja geometrija molekula ne mijenja.

Kao konačan rezultat rješavanja i utačnjavanja kristalne strukture dobijene su relativne koordinate svih atoma u elementarnoj celiji koji ulaze u sastav kompleksnih molekula. Ove koordinate i ekvivalentni temperaturni faktori su date u Tabelama 3.1.2 i 3.1.3. Anizotropni temperaturni faktori atoma, izuzimajući najlakše atome - atome vodonika navedeni su u Tabeli 3.1.4.

3.1.3. Diskusija rezultata

Na osnovu položaja atoma u elementarnoj celiji koji su dobijeni rješavanjem kristalne strukture sačinjeni su precizni crtezi [99] oba kristalografski nezavisna kompleksna

molekula A i B, ustanovljen je način njihovog međusobnog povezivanja i rasporeda u kristalnom prostoru, izračunata su međuatomska rastojanja i uglovi i izvršena je analiza planarnosti pojedinih fragmenata kompleksnih molekula. Izgled kompleksnih molekula i način njihovog pakovanja u asimetričnoj jedinici i cijeloj elementarnoj celiji je prikazan na slikama 3.1.3.3 i 3.1.3.4.

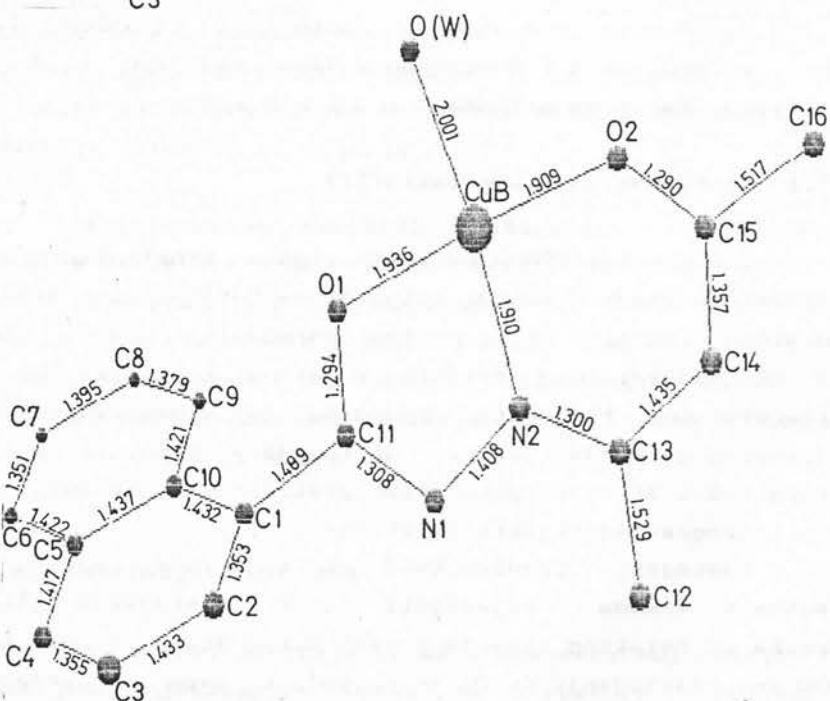
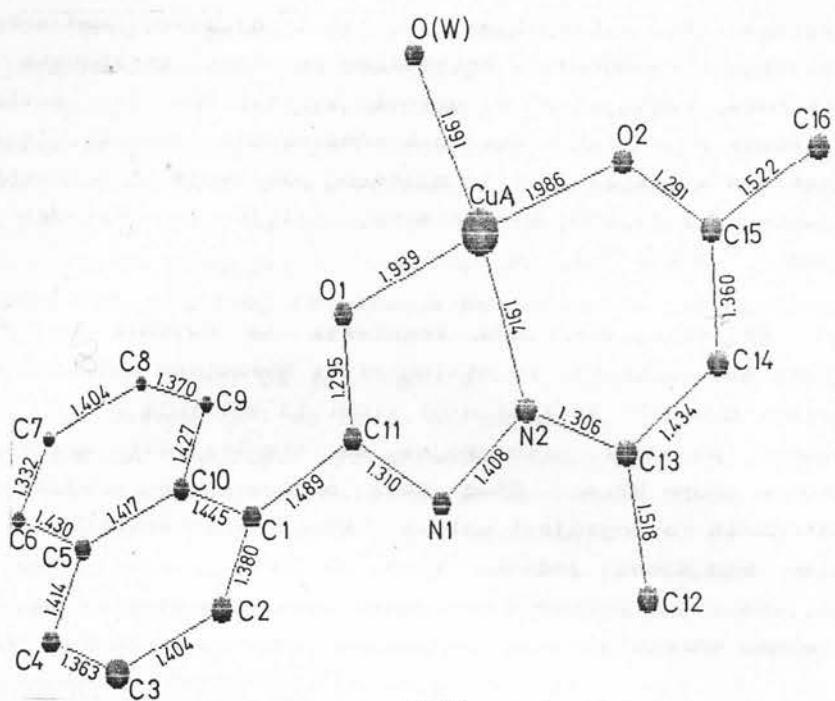
Kristalna struktura kompleksa se sastoji od dva, hemijski ekvivalentna, kristalografski nezavisna molekula A i B. Naime, hemijski ekvivalentni atomi iz molekula A i B nisu međusobno povezani bilo kojom od simetrijskih operacija prostorne grupe $P\bar{2}_1/c$. Zbog toga odgovarajuće vrijednosti međuatomskih rastojanja i uglova u kompleksnim molekulima A i B nisu međusobno jednake mada su vrlo slične, što je uslovljeno istom prirodnom hemijskim veza među atomima u oba kompleksna molekula.

Izračunata međuatomska rastojanja i uglovi među vezama u molekulima A i B data su u Tabelama 3.1.6 i 3.1.7, respektivno, kao i na slikama 3.1.3.1 i 3.1.3.2.

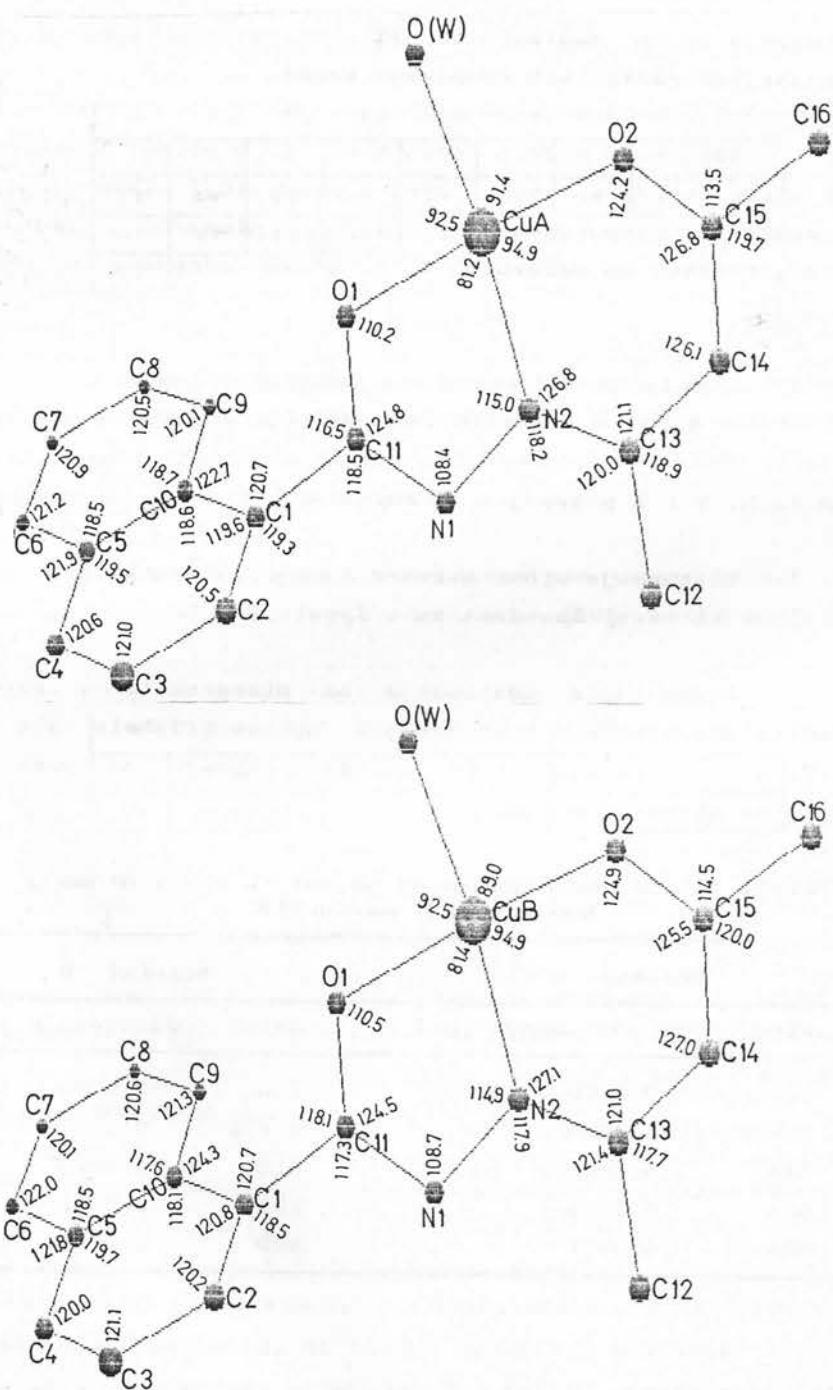
3.1.3.1 Koordinacija atoma bakra(II)

Tridentatni (ONO) helatni ligand 1-naftoilnidrazon acetilacetona ulazi u koordinaciju atoma Cu(II) kao dianjon preko atoma kiseonika O1 iz enolne karbonilne grupe, atoma azota N2 hidrazinskog ostatka i atoma kiseonika O2 iz acetilacetonskog fragmenta. Koordinaciju atoma bakra, do koordinacionog broja četiri, upotpunjava kiseonik O_w iz molekula vode, što je potvrdilo pretpostavku izvedenu na osnovu termogravimetrijskih ispitivanja.

Rastojanja Cu-N2(0.1910 nm i 0.1914 nm) su po vrijednosti između vrijednosti Cu-O rastojanja atoma kiseonika iz helatnog liganda i centralnog atoma (0.1896 nm i 0.1939 nm). Rastojanja Cu-O_w su najveća u ovom okruženju i iznose 0.1991 i 0.2001 nm za molekule A i B. Vrijednosti ovih



Sl. 3.1.3.1 Šematski prikaz molekula A i B kompleksa $\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})$ sa međuatomskim rastojanjima (10^{-1} nm)



S1. 3.1.3.2 Šematski prikaz molekula A i B kompleksa $\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})$ sa uglovima među atomskim vezama ($^{\circ}$)

rastojanja su u saglasnosti sa uobičajenim Cu-O i Cu-N rastojanjima različitih kompleksa bakra.

Na osnovu modela strukture i analize planarnosti zaključili smo da su atomi bakra i atomi koji ulaze u njihovu koordinaciju raspoređeni približno planarno. Jednačine najboljih ravni za molekule A i B su odredene u obliku [46,47]

$$0.1802X + 0.0635Y - 0.9816Z = -2.9841$$

$$0.1521X - 0.8708Y - 0.4674Z = -1.9608$$

gdje su X, Y i Z pravougle koordinate.

Odstupanja atoma u koordinaciji sa centralnim jonom od najboljih ravni navedena su u Tabeli 3.1.5.

Ovako mala odstupanja od planarnosti, kao i veličine međuatomskih rastojanja i uglova (Tabele 3.1.6 i 3.1.7) u koordinaciji atoma Cu(II), ukazuju na približno kvadratno planarno okruženje.

Tabela 3.1.5. Odstupanja od najboljih ravni atoma u koordinaciji sa Cu(II)

Molekul A		Molekul B	
Atom	Odstupanje (nm)	Atom	Odstupanje (nm)
CuA	0.0006	CuB	-0.0003
O(W)A	-0.0083	O(W)B	0.0063
O1A	0.0025	O1B	-0.0020
O2A	0.0020	O2B	-0.0023
N2A	-0.0051	N2B	0.0068

Navedeno okruženje Cu(II) se objašnjava dsp^2 hibridizacijom. Naime, Cu(II) u nepobudenom stanju ima raspodjelu elektrona po energijskim stanjima kao što je prikazano na

slici 3.1.3.10

	s	p_x	p_y	p_z	d_{yz}	d_{xz}	d_{z^2}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
n=4									
n=3	$\downarrow\uparrow$	\downarrow							
n=2	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$					
n=1	$\downarrow\uparrow$								

Sl. 3.1.3.10

U interakciji sa susjednim atomima pri gradenju molekule on prelazi u pobudeno stanje u kome dolazi do preraspodjеле elektrona po energijskim stanjima kao što je prikazano na slici 3.1.3.11 [49].

U ovakovom stanju, hibridizacijom jedne $3d(d_{x^2-y^2})$, jedne $4s$ i dvije $4p(p_x \text{ i } p_y)$ orbitale [50] nastace četiri

	s	p_x	p_y	p_z	d_{yz}	d_{xz}	d_{z^2}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
n=4					\downarrow				
n=3	$\downarrow\uparrow$								
n=2	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$					
n=1	$\downarrow\uparrow$								

Sl. 3.1.3.11

dsp^2 hibridne orbitale koje leže u xy-ravni i koje su usmjereni u vrhove kvadrata u smjeru osa x i y . U tim smjerovima će se povezivati donorni atomi liganda i tako formirati kvadratno planarno okruženje.

Pored navedenih bliskih kontakata iz prve koordinacione sfere atoma bakra, u strukturi su nadeni i Cu-C kontakti između susjednih molekula koji variraju u granicama od 0.3118 do 0.3319 nm, što je u saglasnosti sa literurnim podacima [100,110].

Tabela 3.1.6. Međuatomska rastojanja nevodoničnih atoma (10^{-1} nm) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

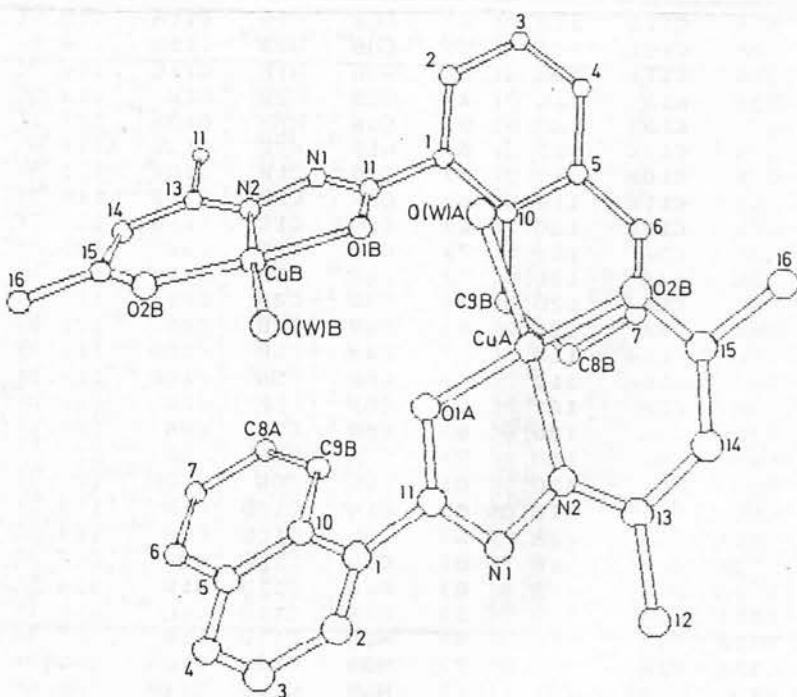
Molekul A			Molekul B		
Rastojanja u koordinacionom poliedru					
Atom	Atom	Rastojanje	Atom	Atom	Rastojanje
CuA	O1A	1.939(5)	CuB	O1B	1.936(3)
CuA	O2A	1.896(5)	CuB	O2B	1.909(6)
CuA	O(W)A	1.991(5)	CuB	O(W)B	2.001(5)
CuA	N2A	1.914(6)	CuB	N2B	1.910(5)
Rastojanja u ligandu					
O1A	C11A	1.295(8)	O1B	C11B	1.294(7)
O2A	C15A	1.291(10)	O2B	C15B	1.290(8)
N1A	N2A	1.408(8)	N1B	N2B	1.408(8)
N1A	C11A	1.310(8)	N1B	C11B	1.308(7)
N2A	C13A	1.306(10)	N2B	C13B	1.300(7)
C1A	C2A	1.380(9)	C1B	C2B	1.353(10)
C1A	C10A	1.445(7)	C1B	C10B	1.432(8)
C1A	C11A	1.489(8)	C1B	C11B	1.489(8)
C2A	C3A	1.404(11)	C2B	C3B	1.433(11)
C3A	C4A	1.363(10)	C3B	C4B	1.355(11)
C4A	C5A	1.414(11)	C4B	C5B	1.417(11)
C5A	C6A	1.430(10)	C5B	C6B	1.422(10)
C5A	C10A	1.417(10)	C5B	C10B	1.437(8)
C6A	C7A	1.332(13)	C6B	C7B	1.351(12)
C7A	C8A	1.404(12)	C7B	C8B	1.395(12)
C8A	C9A	1.370(9)	C8B	C9B	1.379(11)
C9A	C10A	1.427(9)	C9B	C10B	1.421(9)
C12A	C13A	1.518(10)	C12B	C13B	1.529(9)
C13A	C14A	1.434(11)	C13B	C14B	1.435(9)
C14A	C15A	1.360(11)	C14B	C15B	1.357(10)
C15A	C16A	1.522(12)	C15B	C16B	1.517(12)

Tabela 3.1.7. Uglovi medu vezama nevodoničnih atoma (°) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

M o l e k u l A				M o l e k u l B			
Uglovi medu vezama u koordinacionom poliedru							
Atom	Atom	Atom	Ugao	Atom	Atom	Atom	Ugao
01A	CuA	O2A	176.0(2)	01B	CuB	O2B	175.6(2)
01A	CuA	O(W)A	92.5(2)	01B	CuB	O(W)B	95.2(2)
01A	CuA	N2A	81.2(2)	01B	CuB	N2B	81.4(2)
O2A	CuA	O(W)A	91.4(2)	O2B	CuB	O(W)B	89.0(2)
O2A	CuA	N2A	94.9(2)	O2B	CuB	N2B	94.4(2)
O(W)A	CuA	N2A	172.3(2)	O(W)B	CuB	N2B	174.7(2)
Uglovi medu vezama u ligandu							
CuA	O1A	C11A	110.2(4)	CuB	O1B	C11B	110.5(4)
CuA	O2A	C15A	124.2(5)	CuB	O2B	C15B	124.9(5)
N2A	N1A	C11A	108.4(5)	N2B	N1B	C11B	108.7(5)
CuA	N2A	N1A	115.0(4)	CuB	N2B	N1B	114.9(4)
CuA	N2A	C13A	126.8(5)	CuB	N2B	C13B	127.1(5)
N1A	N2A	C13A	118.2(5)	N1B	N2B	C13B	117.9(5)
C2A	C1A	C10A	119.6(6)	C2B	C1B	C10B	120.8(6)
C2A	C1A	C11A	119.3(6)	C2B	C1B	C11B	118.5(6)
C10A	C1A	C11A	120.7(5)	C10B	C1B	C11B	120.7(5)
C1A	C2A	C3A	120.5(7)	C1B	C2B	C3B	120.2(6)
C2A	C3A	C4A	121.0(7)	C2B	C3B	C4B	121.1(7)
C3A	C4A	C5A	120.6(7)	C3B	C4B	C5B	120.0(7)
C4A	C5A	C6A	121.9(7)	C4B	C5B	C6B	121.8(6)
C4A	C5A	C10A	119.5(7)	C4B	C5B	C10B	119.7(6)
C6A	C5A	C10A	118.5(7)	C6B	C5B	C10B	118.5(6)
C5A	C6A	C7A	121.2(8)	C5B	C6B	C7B	122.0(7)
C6A	C7A	C8A	120.9(8)	C6B	C7B	C8B	120.1(7)
C7A	C8A	C9A	120.5(7)	C7B	C8B	C9B	120.6(7)
C8A	C9A	C10A	120.1(6)	C8B	C9B	C10B	121.3(6)
C1A	C10A	C5A	118.6(6)	C1B	C10B	C5B	118.1(5)
C1A	C10A	C9A	122.7(5)	C1B	C10B	C9B	124.3(6)
C5A	C10A	C9A	118.7(6)	C5B	C10B	C9B	117.6(5)
O1A	C11A	N1A	124.8(6)	O1B	C11B	N1B	124.5(5)
O1A	C11A	C1A	116.5(5)	O1B	C11B	C1B	118.1(5)
N1A	C11A	C1A	118.5(5)	N1B	C11B	C1B	117.3(5)
N2A	C13A	C12A	120.0(7)	N2B	C13B	C12B	121.4(6)
N2A	C13A	C14A	121.1(7)	N2B	C13B	C14B	121.0(6)
C12A	C13A	C14A	118.9(7)	C12B	C13B	C14B	117.7(6)
C13A	C14A	C15A	126.1(7)	C13B	C14B	C15B	127.0(7)
O2A	C15A	C14A	126.8(7)	O2B	C15B	C14B	125.5(7)
O2A	C15A	C16A	113.5(7)	O2B	C15B	C16B	114.5(7)
C14A	C15A	C16A	119.7(7)	C14B	C15B	C16B	120.0(7)

3.1.3.2 Konformacija i konfiguracija kompleksnih molekula

Analizom planarnosti molekula ustanovljeno je da se atomi u molekulima A i B grupišu približno u dvije ravni (Sl. 3.1.3.3): prva je ravan naftalenskog prstena izgrađena od atoma ugljenika ($C_1, C_2, C_3, \dots, C_{10}$), dok je druga ravan ona koja je bliska ravni kvadratnoplanaarnog okruženja oko atoma bakra. U ovu ravan ulaze grupe kompleksnog molekula kao što su acetilacetonski fragment, hidrazinski fragment, molekul vode kao i karbonilna grupa CO helatnog liganda. Uglovi između ravni naftalenskih prstenova i ravni koordinacionih kvadrata su 56.97° i 47.89° u molekulima A i B, respektivno.



Sl. 3.1.3.3 Sadržaj asimetrične jedinice i prostorni prikaz molekula A i B u strukturi kompleksa $Cu(L)(H_2O)$

Pri koordinaciji helatnog liganda, sa centralnim jonom Cu(II), formiraju se dva prstena (petočlani i šestočlani) koji doprinose uvećanoj stabilnosti nastalog kompleksa [48].

Šestočlani prsten grade acetilacetonski fragment, atom azota N2 hidrazinskog ostatka i jon bakra. Rastojanja atoma u acetilacetonskom fragmentu ukazuju na djelimičnu delokalizaciju elektronske gustine u ovom dijelu kompleksnog molekula nastalu deprotonacijom C(14)H₂ grupe pri izgradnji liganda. U prilog tome govori ugao C(13)C(14)C(15) (127.0°) koji ukazuje na sp² hibridizaciju atoma ugljenika C(14). Uslijed toga može se reći da ovaj fragment nosi u cjelini jedno od negativnih naelektrisanja helatnog liganda.

Veza između C15 i O2, dužine 0.1291 nm (A) i 0.1290 nm (B), je po dužini između srednje empirijske vrijednosti dvostrukе C-O (0.123 nm) i jednostrukе C-O veze (0.143 nm) [51].

Rastojanja terminalnih metilnih grupa C(12)H₃ i C(16)H₃ od odgovarajućih atoma ugljenika C(13) i C(15) acetilacetonskog fragmenta u dobroj saglasnosti su sa jednostrukom C-C vezom (0.151 nm).

Drugo negativno naelektrisanje helatnog liganda locirano je po petočlanom prstenu i potiče od deprotonacije atoma kiseonika O1 pri gradenju helatnog liganda. U prilog tome govori djelimična delokalizacija elektronske gustine po petočlanom prstenu.

Atomi ugljenika iz naftalenskih prstenova neznatno odstupaju od planarnosti i leže u ravnima čije su jednačine, za molekule A i B nadene [46,47] u obliku

$$0.3571X - 0.7628Y - 0.5391Z = -1.8024$$

$$-0.0808X - 0.2690Y - 0.9598Z = -2.2914$$

Srednja odstupanja atoma od najboljih ravnih naftalenskih prstenova iznose 0.0009 nm za molekul A i 0.0023 nm za molekul B. Ovako mala odstupanja javljaju se i u strukturama 1- i 2-naftalenske kiseline [57,58].

Srednje vrijednosti duzine veza u naftalenskim fragmentima za molekule A i B iznose 0.1399 nm i 0.1400 nm i u dobroj su saglasnosti sa srednjim vrijednostima iz literature [57-60].

Hetero-atom C(11) nalazi se u sp^2 hibridizaciji o čemu svjedoče uglovi medu vezama koje gradi ovaj atom sa susjednim atomima. Postojanje σ -jednostrukih veza C11(sp 2)-C1(sp 2) od 0.1489 nm u A i B molekulima omogućilo je zakretanje naftalenskog fragmenta u odnosu na ravan ostatka helatnog liganda koja je bliska koordinacionoj ravnii atoma bakra(II). Torzioni uglovi N1-C11-C1-C2 su 51.1° u molekulu A i -130.4° u molekulu B.

3.1.3.3 Medumolekularni kontakti i pakovanje molekula

Pored ovih, dosad diskutovanih kovalentnih odnosno koordinativnih veza u strukturi ispitivanog kompleksa su nadene i odgovarajuće vodonične veze unutar i izmedu molekula, kao i van der Waals-ovi kontakti medu susjednim molekulima (Sl. 3.1.3.4).

Molekuli A i B unutar asimetrične jedinice medusobno su povezani slabim vodoničnim vezama ostvarenim preko atoma kiseonika iz vode O_W i atoma kiseonika karbonilnih grupa O1

$$O_{wA} - H_{w1A} \cdots O1B = 0.2951 \text{ nm}$$

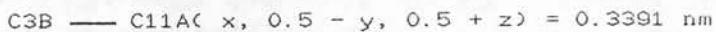
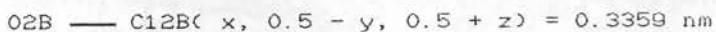
$$O_{wB} - H_{w1B} \cdots O1A = 0.2946 \text{ nm}$$

sa rastojanjima i uglovima kako slijedi:

$$O_{wA}-H_{w1A}=0.110 \text{ nm}, O1B-H_{w1A}=0.1867 \text{ nm}, O_{wA}-H_{w1A}-O1B=167.01^\circ$$
$$O_{wB}-H_{w1B}=0.103 \text{ nm}, O1A-H_{w1B}=0.1923 \text{ nm}, O_{wB}-H_{w1B}-O1A=170.54^\circ$$

Ove veze dovode do slabo izražene dimerizacije molekula A i B u asimetričnoj jedinici. Ovako formirani dimeri iz susjednih asimetričnih jedinica elementarne celije međusobno se dodatno povezuju slabim vodoničnim vezama i van der Waals-ovim kontaktima, gradeći lance dimera u pravcu ose c. Vodonične veze između susjednih dimera se realizuju preko atoma kiseonika O_WB i atoma azota hidrazinskog ostatka N1B(x, 0.5-y, 0.5+z) (0.337 nm, $\angle \text{O}_\text{W}\text{B}-\text{H}_\text{W}4\cdots\text{N}_1\text{B}=139.28^\circ$).

Van der Waals-ovi kontakti između dimera su uspostavljeni preko sljedećih atoma:



Prve dvije van der Waals-ove veze učvršćuju dimere u lance duž ose c, dok je treći van der Waals-ov kontakt usmjeren u pravcu ose b, bočno povezujući lance dimera. Na ovaj način formiraju se slojevi dimera sastavljenih od kompleksnih molekula A i B. Ovi slojevi su paralelni YOZ-ravni (Sl. 3.1.4.4)

Pored nabrojanih međumolekularnih kontakata u strukturi su registrovani Cu-C kontakti, kako unutar dimera, tako i među dimerima u pravcu ose c i u pravcu ose b, što dodatno stabilizuje raspodjelu dimera u slojevima paralelnim YOZ-ravni. Cu-C kontakti se ostvaruju približno ortogonalno sa obje strane koordinacionih ravnih, što ukazuje na tendenciju atoma Cu ka oktaedarskoj koordinaciji.

Ovi Cu-C kontakti u ovoj strukturi imaju sljedeće vrijednosti:

a) unutar dimera

- u pravcu c-ose:

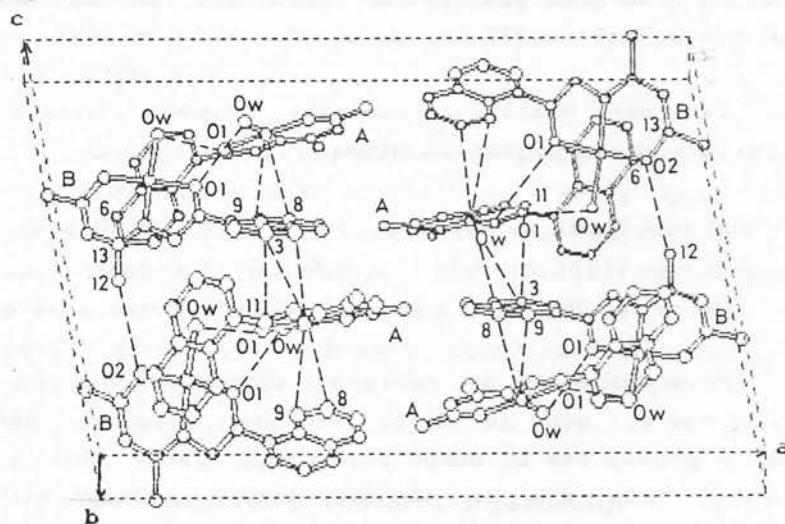


- u pravcu b-ose:



$$\text{CuB} - \text{C9A} = 0.3319 \text{ nm}$$

Ovi kontakti doprinose dimerizaciji kompleksnih molekula A i B.



Sl. 3.1.3.4 Pakovanje neutralnih molekula u elementarnoj celiji kompleksa $\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})$ sa naznačenim vodoničnim vezama i drugim međumolekularnim kontaktima

b) između dimera

- u pravcu ose c:

$$\text{CuA} - \text{C3B}(x, 0.5 - y, 0.5 + z) = 0.3391 \text{ nm}$$

$$\text{CuA} - \text{C4B}(x, 0.5 - y, 0.5 + z) = 0.3066 \text{ nm},$$

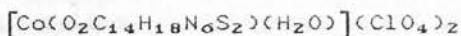
- u pravcu ose b:

$$\text{CuB} - \text{C4A}(x, 1 + y, z) = 0.3152 \text{ nm}$$

Nešto duži Cu - C kontakt u pravcu ose b se realizuje između CuB i C3A($x, 1 + y, z$) i iznosi 0.3727 nm. Ovi kontakti doprinose povezivanju dimera u slojeve praleine YOZ-ravni.

Meduatomski kontakti između susjednih slojeva u pravcu ose a nisu registrovani.

3.2. KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA AKVA-bis(S-METILIZOTIOSEMIKARBAZON 2-FURALDEHID)KOBALT(II)-DIPERHLORATA



3.2.1. Kristalografski podaci i fizičke karakteristike

Kristali kompleksa Co(II) ispitivani su difrakcijom X-zraka na monokristalima [112] i kristalnom prahu, određena je vrijednost zapreminske mase, izvršena je termička analiza jedinjenja, određena magnetna susceptibilnost i izmjerena vrijednost molarne provodljivosti rastvora jedinjenja u cilju određivanja tipa elektrolita.

2.1.1. Određivanje kristalografskih podataka i zapreminske mase

Posmatranjem pod mikroskopom ustanovljeno je da su monokristali pločastog oblika sa dobro razvijenim pljosnima tamno purpurne boje. Postojani su na vazduhu, pa su sva mjerena vršena u atmosferskim uslovima. Pravilan oblik monokristala omogućavao je da se polazna (gruba) orijentacija mogla lako izvršiti optičkim goniometrom.

Preliminarne kristalografske podatke dobili smo na osnovu oscilacionih i Weissenberg-ovih snimaka difrakcijom monohromatskog $\text{CuK}\alpha$ X-zračenja talasne dužine $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154178$ nm. Sva snimanja su vršena na rendgengoniometru tipa STOE sa kamerom prečnika $2R = 57.3 \cdot 10^{-3}$ m. Za generisanje X-zračenja korišten je generator PHILIPS PW1120 pri režimu rada 30 kV i 30 mA. Monohromatizovanje zračenja je vršeno standardnim Ni filtrom.

Oscilacioni snimci su omogućili da se orjentiše

kristal i izaberu tri pravca bazisnih vektora kriastalne rešetke. Pomoću ovih snimaka odredene su vrijednosti elementarnih translacija u kristalnom prostoru duž odabralih bazisnih pravaca. Simetrija oscilacionih snimaka ukazivala je da jedinjenje kristališe u monoklinskom kristalnom sistemu.

Iz Weissenberg-ovih snimaka nulte slojne linije oko b-ose i nulte i prve slojne linije oko c-ose, potvrđeno je da jedinjenje kristališe u monoklinskom sistemu. Ovi difrakcioni snimci su omogućili određivanje vrijednosti monoklinskog ugla β , tipa Brave-ove rešetke i prostorne grupe u kojoj jedinjenje kristališe. Na osnovu zakonitosti pojavljivanja pojedinih difrakcionalih maksima na Weissenberg-ovim snimcima ($hk\ell$: $h + k = 2n$; $h0\ell$: $\ell = 2n$; $0k0$: $k=2n$ [43]), konstatovano je da u obzir dolazi jedna od prostornih grupa monoklinskog sistema: C2/c ili Cc. Konačan izbor prostorne grupe kao C2/c izvršen je naknadno na osnovu analize trodimenzionalne Patterson-ove funkcije.

Zapreminska masa (gustina) kristala (D_0) je odredena eksperimentalno metodom lebdenja monokristala u smjesi tečnosti benzola i metil jodida čija je gustina zatim odredena pomoću piknometra na temperaturi od 20 °C.

Na osnovu podataka o parametrima elementarne celije (a , b , c i β) izračunata je njena zapremina, koja se za monoklinski sistem računa prema relaciji [43]

$$V = a b c \sin\beta$$

Poznavajući relativnu molekulsku masu (M_r), bruto formula, zapreminu elementarne celije i izmjerenu gustinu kristala, izračunat je broj formulskih jedinica ispitivanog jedinjenja (Z) u elementarnoj celiji kristala prema relaciji

$$Z = \frac{V D_0}{M_r u}$$

gdje je u atomska jedinica mase.

Ovako dobijen broj formulskih jedinica iznosi je približno četiri. Inverznom postupkom računata je idealna zapremska masa kristala (D_c) za $Z=4$, koja je sa ostalim kristalografskim podacima data u Tabeli 3.2.1.

Parametri elementarne celije dobijeni sa oscilacionih i Weissenberg-ovih snimaka preciznije su odredeni nakon postavljanja monokristala na četverokruzni difraktometar, prije mjerena intenziteta difrakcionih maksimuma [p.3.1.1.1]. Parametri su odredeni mjeranjem petnaest intenziteta

Tabela 3.2.1
Kristalografski podaci za $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$
(HL =S-metilizotiosemikarbazon 2-furaldehida)

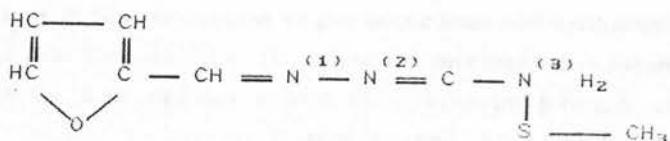
Bruto formula	$\text{CoC}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Cl}_2$
Relativna molekulска masa	$M_r = 642.3$
Kristalni sistem	Monoklinski
Parametri elementarne celije	$a = 1.1369(3) \text{ nm}$ $b = 1.3029(4) \text{ nm}$ $c = 1.7438(5) \text{ nm}$ $\beta = 103.4(2)^\circ$
Zapremina elementarne celije	$V = 2.512.8 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
Izmjerena gustina	$D_o = 1.69 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$
Izračunata gustina	$D_c = 1.70 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$
Broj fomulskih jedinica u elementarnoj celiji	$Z = 4$
Broj elektrona u elementarnoj celiji	$F(000) = 1308$
Uslovi pojavljivanja refleksa	$h\bar{k}\ell: h + k = 2n$ $h0\ell: \ell = 2n \quad (h=2n)$
Prostorna grupa	$C2/c \quad (\text{Cc})$
Maseni apsorpcioni koeficijent	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.12 \text{ mm}^{-1}$

difrakcionih maksimuma rasijanog monohromatskog molibdenskog MoK α zračenja. Ovim putem odredeni parametri elementarne celije sa standardnim devijacijama navedeni su u Tabeli 3.2.1. Neki od difrakcionih maksimuma većih intenziteta, koji se biraju za utvrđivanje parametara elementarne celije na difraktometru, ujedno se koriste i za kontrolu da u toku mjerjenja intenziteta ne dolazi do razaranja ili kakvih drugih promjena na kristalu.

3.2.1.2 Magnetske osobine kristala i molarna provodljivost rastvora

Mjerenja magnetske susceptibilnosti su pokazala da je jedinjenje paramagnetično sa efektivnim magnetskim momentom $\mu_{eff} = 4.43$ BM. Ovo odgovara visokospinskom stanju jona Co(II) sa trigonalno bipiramidalnim okruženjem [66], što je i potvrđeno rješavanjem kristalne strukture.

Prema hemijskoj analizi jedinjenja [52] i jonskom stanju atoma kobalta u kompleksu, predpostavljena je sljedeća koordinaciona formula kao $[Co(HL)_2(H_2O)](ClO_4)_2$, gdje je HL S-metilizotiosemikarbazon 2-furaldehida za koji se očekuje da



u koordinaciju sa centralnim jonom kobalta stupa preko atoma azota N⁽¹⁾ iz hidrazinskog ostatka i atoma azota N⁽³⁾ iz amino grupe [72]. Iako se u furanskom prstenu nalazi atom kiseonika, koji je potencijalni donor, pretpostavili smo da ligand neće koordinirati centralni metalni ion i preko tog atoma kiseonika, jer bi to dovelo do većih naprezanja na atomskoj vezi C-CH, a time smanjilo energiju stabilizacije.

Navedena pretpostavka je dobila svoju potvrdu rješavanjem strukture, koja će se diskutovati kasnije.

Preliminarna provjera navedene koordinacione formule izvršena je mjerenjem molarne provodljivosti rastvora kompleksnog jedinjenja u dimetilformamidu. Dobijeni rezultat [52] pokazuje da rastvor ima vrijednost molarne provodljivosti ($\lambda_M = 157 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) karakterističnu za elektrolite tipa 2:1 [70]. Ova činjenica ukazuje da ni jedna perhloratna grupa ne ulazi u koordinaciju, već su u jonskoj interakciji sa kompleksnim katjonom $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Pripadnost molekula vode kompleksnom katjonu ispitivana je termičkom dekompozicijom kristala, na osnovu trmogravimetrijskih mjerenja i difrakcije X-zraka na kristalnom prahu sa porastom temperature u kameri tipa Guinier.

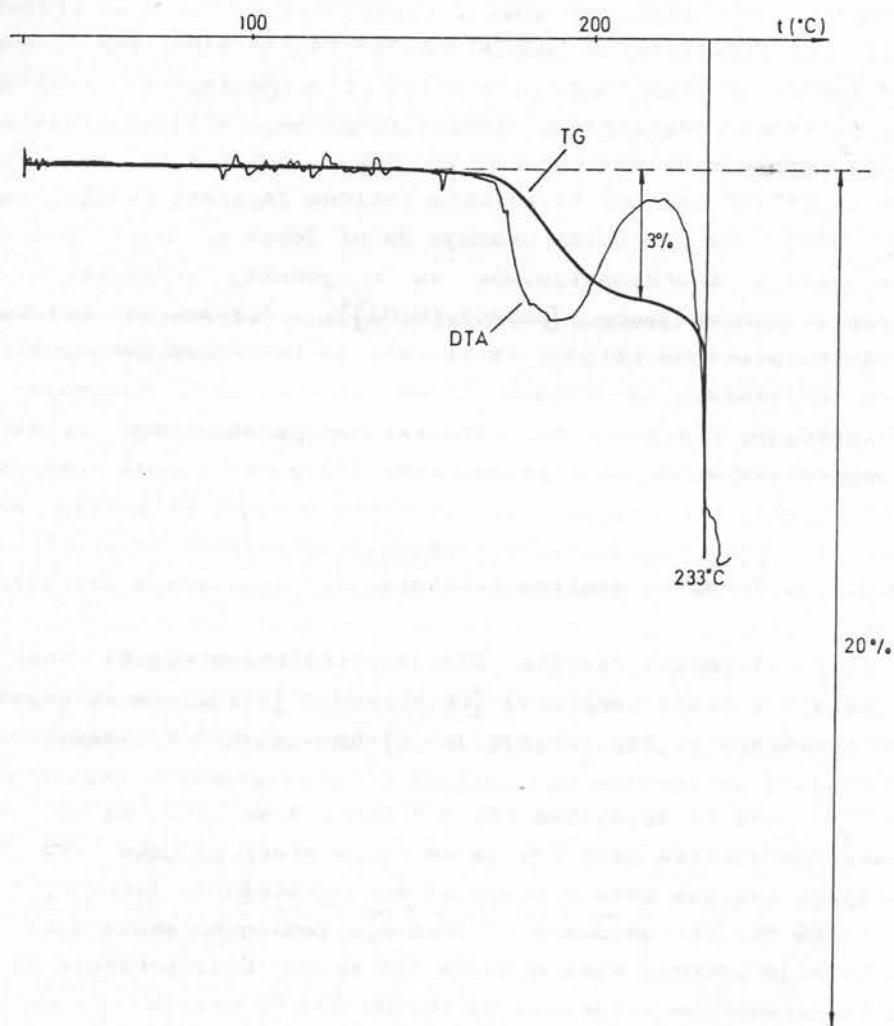
3.2.1.3. Termička analiza kristala

Izvršena je TG, DTA i difraktometrijska analiza kristalnog praha kompleksa $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ u zavisnosti od temperature. Ispitivanje je vršeno u atmosferi vazduha.

Sa TG dijagrama (Sl.3.2.1.3.1.) se vidi, da se prvi maksimum gubitka mase odvija na temperaturi od oko 185°C . Krajnji gubitak mase u prvom uočenom procesu je iznosio 3% na $t = 209^\circ\text{C}$, što odgovara oslobođanju jednog molekula vode. To potvrđuje položaj maksimuma na DTA krivoj koji pokazuje da se u temperaturnom intervalu od 160 do 209°C odvijao endotermni proces. Ovako visoka temperatura, na kojoj se odvija ovaj proces, ukazuje da voda najvjerojatnije ulazi u koordinaciju, što je potvrdila i rendgenostruktturna analiza. Nekoordinovana voda se oslobođava na nižoj temperaturi (između 100 i 137°C) [113].

Dalje zagrijavanje je dovelo do naglog gubitka mase

(oslobadanja perhlorata) i pojave eksplozije na oko 233 °C.



Sl. 3.2.1.3.1

Zagrijavanje je vršeno u vazduhu brzinom od 100°C/min, uz korišćenje uzorka Al_2O_3 kao standarda.

Visokotemperaturni Guinier-snimak na ovom kompleksu potvrdio je da proces topljenja uzorka počinje na temperaturi od 160 °C, nakon koje nestaju sve difrakcione linije sa snimka. Do te temperature se ne dešavaju fazne promjene u čvrstom stanju, što ide u prilog zaključku da molekul vode ulazi u koordinaciju kobalta(II).

3.2.2 Rješavanje i utačnjavanje kristalne strukture

Relativni intenziteti difraktovanog X-zračenja dobijeni su sa monokristala dimenzija $0.56 \times 0.49 \times 0.17 \text{ mm}^3$. Mjerjenje intenziteta je izvršeno na automatskom četverokružnom difraktometru za monokristale PHILIPS PW 1100 u opsegu Bragg-ovog ugla od 6° do 50° , korišćenjem $\omega - 2\theta$ skanirajućeg postupka. Minimalne i maksimalne vrijednosti indeksa Bragg-ovih refleksija su pri tome iznosile za h : od -15 do +15; za k : od 0 do 18 i za ℓ : od 0 do 24. Ukupno je sakupljeno 2889 intenziteta nezavisnih difrakcionih maksimuma, od kojih su 1761 bili "opaženi" [$I > 4\sigma(I)$] i kao takvi korišćeni za rješavanje i utačnjavanje kristalne strukture. Svi intenziteti su korigovani sa Lorencovim [p. 2.1.9] i polarizacionim [p. 2.1.10] faktorom da bi se izračunale strukturne amplitude $|F(hk\ell)|_o$. Korekcija na apsorpciju nije vršena jer je izračunati maseni koeficijent apsorpcije jedinjenja za molibdensko zračenje bio mali [7] [$\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.12 \text{ mm}^{-1}$].

Za rješavanje faznog problema primijenjen je programski sistem SHELXS-86 [67] koji između ostalog omogućava automatsku analizu trodimenzionalne Patterson-ove funkcije, ali mu se mora prije početka računanja zadati tačna prostorna grupa kristalnog prostora.

Obzirom na nejednoznačno određenu prostornu grupu u

kojoj jedinjenje kristališe, izračunate su dvije Patterson-ove funkcije u $(C \frac{2}{m})$, za mogućnosti da je prostorna grupa Cc ili C2/c. Raspodjela maksimuma u trodimenzionalnom Patterson-ovom prostoru, tj. položaji maksimuma Patterson-ove funkcije u Harker-ovim presjecima [29] ukazivali su da za prostornu grupu kristala ovog jedinjenja treba odabrati C2/c, pod uslovom da se atom Co nalazi u jednom od specijalnih položaja (multipletnosti četiri) ove prostorne grupe. Sa tim zaključkom bili su saglasni i rezultati dobijeni primjenom automatske Patterson-ove analize u prostornoj grupi C2/c. Na osnovu predpostavljenog ukupnog broja atoma u elementarnoj celiji ustanovljeno je da i jedan atom kiseonika O, pored atoma Co, zauzima jedan od specijalnih položaja (multipletnosti 4), dok se svi ostali atomi mogu nalaziti u opštem položaju (multipletnosti 8) ove prostorne grupe. Na osnovu toga u daljem postupku je analiziran rezultat automatskog rješenja Patterson-ove funkcije u prostornoj grupi C2/c.

Prema ovom rezultatu atom kobalta se nalazio u specijalnom položaju (4e) prostone grupe C2/c sa koordinatama (0.00 0.055 0.25). Multipletnost opštег položaja u ovoj prostornoj grupi iznosi osam, dok je multipletnost položaja u kome se nalazi atom kobalta četiri i odgovara položaju na osi simetrije drugog reda. To je praktično značilo da se u elementarnoj celiji Kristalnog prostora nalaze ukupno četiri atoma kobalta, što je u saglasnosti sa izračunatim brojem formulskih jedinica $Z = 4$ [p.2.2.1.1].

Obzirom da je ukupan broj preostalih atoma drugih vrsta u elementarnoj celiji djeljiv sa multipletnošću opštег položaja, sem ukupnog broja atoma kiseonika, zaključeno je da se svi oni nalaze u opštem položaju ove prostorne grupe, sem jednog atoma O koji bi se trebao nalaziti u jednom od specijalnih položaja.

Polazeći od utvrđenog položaja teškog atoma Co, izračunata je raspodjela elektronske gustine po elementarnoj celiji u prvoj aproksimaciji. U rezultatu su dobijeni položaji svih atoma težih od vodonika, što je omogućilo konstrukciju grubog modela kristalne strukture. Za atom kiseonika O_w iz molekula vode je dobijeno da se takođe nalazi u specijalnom položaju 4e na osi simetrije drugog reda. Svi ostali atomi zauzimali su opšte položaje prostorne grupe C_{2/c}.

Poslije nekoliko ciklusa utačnjavanja sa izotropnim temperaturnim faktorima metodom najmanjih kvadrata [p.2.5], primjenom programa SHELX-76 [25], postignut je faktor pouzdanosti modela $R = 0.112$. Utačnjavanjem modela strukture, uzimajući u obzir anizotropno termalno kretanje atoma, postignut je faktor pouzdanosti $R = 0.060$. U toku rješavanja i utačnjavanja kristalne strukture primijenjena su ograničenja za koordinate i anizotropne temperaturne faktore kod atoma Co i O_w koji se nalaze u specijalnom položaju [45,68,69].

Atomi vodonika, osim onih koji učestvuju u gradi molekula vode, su uključeni u proces anizotropnog utačnjavanja na taj način što su zadati i učvršćeni u očekivanim položajima uz mogućnost utačnjavanja samo izotropnog termalnog kretanja.

Relativne koordinate i anizotropni temperaturni faktori nevodoničnih atoma dati su u Tabelama 3.2.2 i 3.2.3, respektivno. Za atome vodonika (izuzimajući one vezane za atom kiseonika iz vode) koordinate i izotropni temperaturni faktori su dati u Tabeli 3.2.4.

Tabela 3.2.2

Relativne koordinate nevodoničnih atoma (10^4) i ekvivalentni temperaturni faktori (10^6 nm^2 , označeni * 10^5) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
Co	0(0)	548(1)	2500(0)	344(2)
O(W)	0(0)	-1016(4)	2500(0)	477(13)
N1	912(3)	601(3)	3748(2)	371(8)
N3	1249(4)	1196(4)	2023(3)	430(10)
N2	125(4)	1035(4)	4163(2)	427(10)
C2	-989(5)	1302(4)	3723(3)	392(10)
C3	1922(5)	317(4)	4192(3)	434(11)
C4	2846(5)	-196(5)	3880(3)	459(12)
C5	3910(5)	-573(5)	4324(4)	554(14)
C6	4495(6)	-997(6)	3765(6)	81(3)*
C7	3765(8)	-862(7)	3048(6)	92(3)*
O(F)	2728(4)	-349(5)	3110(3)	805(17)
S	-1934(1)	1702(1)	4339(1)	578(4)
C1	-3351(7)	1815(10)	3652(5)	122(4)*
C11	3414(1)	2863(1)	3888(1)	475(3)
O11	4057(8)	3784(5)	4066(4)	137(3)*
O12	3872(6)	2178(5)	4529(3)	995(18)
O13	2180(5)	2944(8)	3791(5)	163(4)*
O14	3598(5)	2482(5)	3167(3)	944(18)

Tabela 3.2.3 Anizotropni temperaturni faktori nevodoničnih atoma (10^5 nm^2 , označeni sa * 10^6 nm^2) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

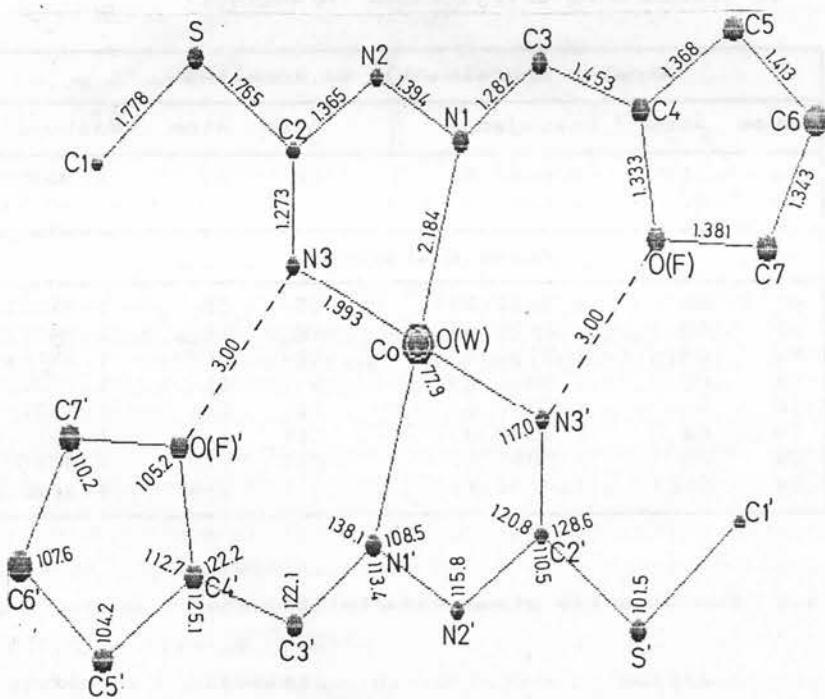
Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Co	359(5)*	388(5)*	325(4)*	0(0)*	161(4)*	0(0)*
O(W)	47(3)	40(3)	62(3)	0(0)	25(3)	0(0)
N1	346(19)*	44(2)	342(19)*	-18(18)*	113(15)*	-34(18)*
N3	44(2)	53(3)	36(2)	-12(2)	165(18)*	-1(2)*
N2	43(2)	52(3)	36(2)	5(2)	124(18)*	-81(19)*
C2	45(3)	36(2)	41(2)	3(2)	20(2)	-2(2)
C3	38(2)	44(3)	46(3)	-2(2)	5(2)	-1(2)
C4	35(2)	54(3)	45(3)	-3(2)	4(2)	0(2)
C5	36(3)	66(4)	59(4)	6(3)	1(2)	6(3)
C6	39(3)	70(5)	136(8)	10(3)	30(4)	8(5)
C7	72(5)	115(7)	105(7)	-7(5)	53(5)	-30(6)
O(F)	48(2)	136(5)	57(3)	3(3)	13(2)	-1(3)
S	598(9)*	729(11)*	491(8)*	140(8)*	299(7)*	-58(7)*
C1	81(4)	248(13)	62(4)	74(7)	24(4)	11(6)
C11	460(7)*	604(8)*	388(6)*	-72(6)*	155(5)	-43(6)*
O11	248(9)	80(4)	88(4)	-85(5)	46(5)	-16(3)
O12	126(5)	92(4)	71(4)	-14(4)	4(3)	23(3)
O13	60(4)	284(11)	153(7)	53(5)	44(4)	29(7)
O14	100(4)	132(5)	56(3)	-1(4)	26(3)	-32(3)

Tabela 3.2.4 Relativne koordinate (10^4) i izotropni temperaturni faktori (10^4 nm^2) atoma vodonika sa standardnim devijacijama (u zagradi)

Atom*	x/a	y/b	z/c	U**
H(N3)	1617	2019	2290	23(2)
H(N2)	619	1106	4755	
H11	-4029	2061	3956	
H12	-3604	1080	3377	
H13	-3282	2373	3206	
H3	2705	162	4661	
H5	4119	-497	4958	
H6	5350	-1380	3808	
H7	4088	-1157	2555	

* Broj pored atoma vodonika predstavlja broj ugljenikovog atoma pored koga je generisan

** Za sve vodonikove atome uzet je isti izotropni temperaturni faktor i naveden je samo pored prvog



S1. 3.2.4.1 Sematski prikaz kompleksnog katjona $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ sa medjuatomskim rastojanjima (10^{-1} nm) i uglovima medju vezama ($^\circ$)

3.2.4. Diskusija rezultata

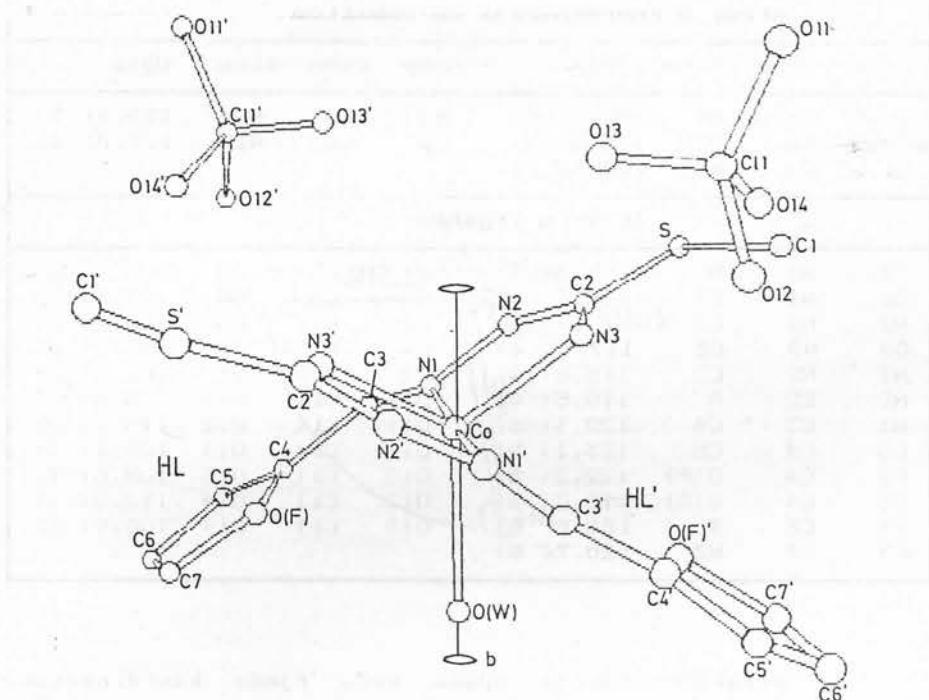
Na osnovu izračunatih relativnih koordinata atoma u elementarnoj celiji računata su međuatomski rastojanja i valentni uglovi među atomskim vezama. Rezultati su navedeni u Tabelama 3.2.5 i 3.2.6, kao i na Sl. 3.2.4.1. Nakon određivanja relativnih koordinata atoma bilo je moguće, korišćenjem programskog sistema MOLDRAWW [99], prikazati izgled molekula kao i njihovo pakovanje u kristalnom prostoru (Sl. 3.2.4.2 i 3.2.4.6).

Tabela 3.2.5
Medjuatomski rastojanja nevodoničnih atoma (10^{-1} nm 2) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

Atomi u koordinaciji sa kobaltom					
Atom	Atom	Rastojanje	Atom	Atom	Rastojanje
Co	O(W)	2.035(5)	Co	N3	1.993(5)
Co	N1	2.184(3)			
Atomi u ligandu					
N1	N2	1.394(6)	C5	C6	1.413(12)
N1	C3	1.282(6)	C6	C7	1.343(13)
N3	C2	1.273(7)	C7	O(F)	1.381(11)
N2	C2	1.365(6)	S	C1	1.777(7)
C2	S	1.765(6)	C11	O11	1.402(7)
C3	C4	1.453(9)	C11	O12	1.431(6)
C4	C5	1.368(8)	C11	O13	1.378(6)
C4	O(F)	1.333(7)	C11	O14	1.412(6)

3.2.4.1 Koordinacija atoma kobalta(II)

Analizom međuatomskih rastojanja može se konstatovati da se strukturalna jedinica kompleksa sastoji od osno simetričnog kompleksnog katjona $[Co(HL)_2(H_2O)]^{2+}$ i dva perhloratna anjona (Sl.3.2.4.2), što je potvrdilo



Sl. 3.2.4.2 Sadržaj asimetrične jedinice u strukturi $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

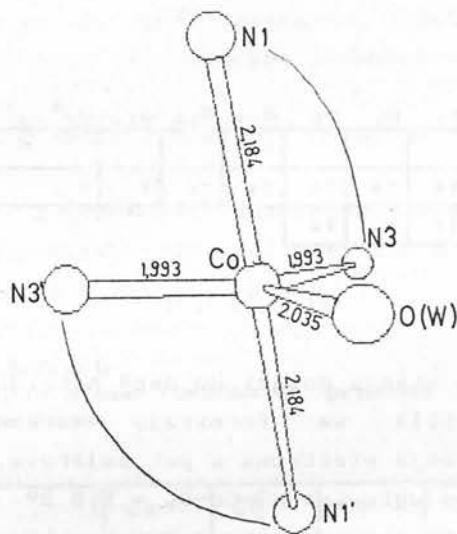
pretpostavku do koje se došlo mjerenjem specifične molarne provodljivosti rastvora. Atom kobalta je koordiniran preko četiri atoma azota iz dva simetrijski ekvivalentna neutralna bidentatna (NN) helatna liganda S-methylizotiosemicarbazon 2-furaldehida i jednim atomom kiseonika iz vode (O_w). Ovim se potvrdilo očekivanje da kiseonik iz furanskog prstena liganda ne učestvuje u koordinaciji kao i rezultati dobijeni termogravimetrijskim ispitivanjem da molekul vode ulazi u koordinaciju atoma Co(II).

Tabela 3.2.6 Uglovi medju vezama nevodoničnih atoma u (\circ) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

Atomi u koordinaciji sa kobaltom								
Atom	Atom	Atom	Ugao	Atom	Atom	Atom	Ugao	
O(W)	Co	N1	91.9(1)	N3	Co	N3'	129.8(2)	
O(W)	Co	N3	115.1(2)	N1	Co	N1'	176.2(2)	
N1	Co	N3	100.5(2)					
Atomi u ligandu								
Co	N1	N2	108.5(3)	C4	C5	C6	104.2(5)	
Co	N1	C3	138.1(3)	C5	C6	C7	107.6(7)	
N2	N1	C3	113.4(4)	C6	C7	O(F)	110.2(8)	
Co	N3	C2	117.0(4)	C4	O(F)	C7	105.2(6)	
N1	N2	C2	115.8(4)	C2	S	C1	101.5(4)	
N2	C2	S	110.5(4)	O11	C11	O12	106.5(4)	
N1	C3	C4	122.1(5)	O11	C11	O13	115.2(5)	
C3	C4	C5	125.1(5)	O11	C11	O14	108.7(4)	
C3	C4	O(F)	122.2(5)	O12	C11	O13	108.6(4)	
C5	C4	O(F)	112.7(5)	O12	C11	O14	112.0(4)	
N3	C2	S	128.6(5)	O13	C11	O14	105.9(4)	
N3	C2	N2	120.7(5)					

Pentakoordinacija spada među rijedje koordinacione brojeve kod kompleksa [73,61]. Koordinacioni poliedar oko atoma Co(II) se može opisati kao deformisana trigonalna bipiramida, sa atomima N3,N3' i O_w u bazisu i atomima N1 i N1' na vrhovima bipiramide (Sl.3.2.4.3). Analizom planarnosti atoma u bazisu piramide korišćenjem programa CS Chem3D Pro [46,47], pokazalo se da nema značajnog odstupanja atoma od ravni. Atomi azota N3 i N3' iz bazisa, sa rastojanjem Co-N3=0.1993(4) nm koje je blisko rastojanju Co-O_w= 0.2035(5) nm, su bliže centralnom jonu od atoma azota N1 i N1' iz apikalnih pozicija koji su na rastojanj Co-N1=0.2184(4) nm.

Ovakva koordinacija se može objasniti na osnovu hibridizacije atomskih orbitala atoma kobalta(II) i interakcije sa ligandnim poljem. Jon kobalta(II) u



Sl. 3.2.4.3 Sematski prkaz koordinacije atoma kobalta u $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

nepobudenom stanju raspodjeljuje elektrone po energijskim nivoima prema Hund-ovom pravilu kao što je pokazano na Sl. 3.2.4.4 [61]

	s	p_x	p_y	p_z	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	d_z^2
$n=4$									
$n=3$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow						
$n=2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$					
$n=1$	$\uparrow\downarrow$								

Sl. 3.2.4.4

U interakciji sa ligandnim poljem dolazi do

pobudivanja jona kobalta(II), što dovodi do preraspodjele elektrona po energijskim nivoima kao što je pokazano na Sl. 3.2.4.5.

	s	p_x	p_y	p_z	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	d_z^2
n=4					↑				
n=3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
n=2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
n=1	↑↓								

Sl. 3.2.4.5

U ovakvom stanju dolazi do dsp^3 hibridizacije [73] i oko jona kobalta(II) se formiraju maksimumi gustine vjerovatnoće nalazeњa elektrona u pet smjerova, od kojih tri leže u XY-ravni pod uglovima $N_3-Co-O_W = 115.2^\circ$ i $N_3-Co-N_3' = 129.6^\circ$, dok su druga dva u smjeru z-ose i u tim smjerovima se vežu atomi azota hidrazinske grupe (N_1 i N_1'). Ugao N_1-Co-N_1' je nesto manji od 180° . Visokospinsko stanje atoma kobalta je potvrđeno mjerenjem magnetskog momenta [p.3.2.1.2].

Ovakva deformacija trigonalne bipiramide je posljedica Jahn-Teller-ovog efekta. Naime, mala pomjeranja atoma liganda u odnosu na položaje koji odgovaraju pravilnoj trigonalnoj bipiramidi doprinose povećanju stabilnosti kompleksa na taj način što ukidaju degeneraciju energijskog nivoa centralnog jona [61].

Slična koordinacija oko kobalta(II) je nadena u strukturi acetato bis(S-metiltiosemikarbazon aceton)kobalt(II) jodida [71]. Izračunata rastojanja Co-N i Co-O u našoj strukturi su u dobroj saglasnosti sa odgovarajućim vrijednostima nadenim u citiranoj literaturi.

3.2.4.2 Konformacija i konfiguracija helatnog liganda

Analizom planarnosti furfuroolskog prstena ustanovljeno je da nema značajnog odstupanja atoma od najbolje ravni čija je jednačina određena u obliku

$$0.4525X + 0.8783Y - 0.0733Z = 0.0833$$

gdje su X, Y i Z koordinate duž ortogonalnih koordinatnih osa a*, b i c, respektivno [46,47]. Odstupanja atoma od najbolje ravni su navedena u Tabeli 3.2.4.6.

Tabela 3.2.4.6
Odstupanja atoma furanskog prstena od
najbolje ravni

Atom	C4	C5	C6	C7	O _F
Odstupanje (10 ⁻¹ nm)	-0.001	-0.001	0.004	-0.008	0.003

Furanski prsten se vezom C4(sp²)-C3(sp²)(0.1453 nm) spaja sa S-metilizotisemikarbazidnim fragmentom, što je u dobroj saglasnosti sa empirijskom srednjom vrijednošću dužine jednostrukih veza u ovom tipu hibridizacije (C-C=0.146 nm) [51]. Dužine veza C4-C5(0.1368 nm) i C6-C7(0.1343 nm) dobro se slazu sa empirijskom vrijednošću koja se dobija pri vezivanju atoma jednom σ- i jednom π-vezom. Rastojanja O_F-C4(0.1333 nm) i O_F-C7(0.1381 nm) odgovaraju empirijskim vrijednostima između jednostrukih C-O(0.143 nm) i dvostrukih C-O(0.123 nm) veze [51]. Duzina veze C5(sp²)- C6(sp²)(0.1413 nm) takođe je između empirijskih vrijednosti dvostrukih C-C(0.134 nm) i jednostrukih C-C(0.146 nm) veze za ovaj tip hibridizacije. Na osnovu dužine ovih veza može se zaključiti da u njihovom ostvarivanju učestvuju i 2p_z orbitala što uslovljava djelimičnu delokalizaciju elektronske gustine u petočlanom prstenu furfurola. Ova rastojanja i uglovi su u

dobroj saglasnosti sa odgovarajućim vrijednostima nadеним u istom fragmentu u strukturi diakva bis(S-metilizotiosemikarbazon furfurol)nikl(II) diperhlorata [72].

Tiosemikarbazidni fragment (N_1, N_2, N_3, C_2, S) zajedno sa atomima C_3 i C_4 leži približno u jednoj ravni. Jednačina najbolje ravni za tu grupu atoma je

$$0.3785X + 0.9248Y - 0.0383Z = 0.2802$$

Odstupanja atoma od najbolje ravni data su u Tabeli 3.2.4.7 i može se vidjeti da najviše odstupaju atomi C_4 (0.0137 nm) i N_2 (0.0114 nm).

Tabela 3.2.4.7

Odstupanja atoma tiosemikarbazidnog fragmenta od najbolje ravni

Atom	N_3	C_2	N_2	N_1	C_3	C_4	S
Odstupa. (10^{-1} nm)	-0.025	0.052	0.114	0.020	0.016	-0.137	-0.006

Analizom planarnosti helatnog liganda u cjelini, isključujući S-metil grupu, ustanovljeno je da pripadajući atomi leže približno u istoj ravni čija jednačina ima oblik

$$0.4276X + 0.8979Y - 0.1049Z = -0.2127$$

Odstupanja atoma u ligandu od najbolje ravni data su u Tabeli 3.2.4.8.

Tabela 3.2.4.8

Odstupanja atoma helatnog liganda od najbolje ravni (10^{-1} nm)

Atom	N_3	C_2	N_2	N_1	C_3	C_4	C_6	C_7	O_F
Odst	-0.026	-0.051	0.023	0.047	0.043	-0.014	-0.083	-0.011	0.050

Atom kobalta neznatno odstupa od ove ravni (0.0027 nm), dok su odstupanja S i C1 iz S-metil grupe znatno veća i iznose 0.0257 nm i 0.0517 nm, respektivno.

Diedralni ugao između ravni liganda L i njemu simetrijski ekvivalentnog L' koji ulaze u sastav kompleksnog katjona iznosi 52.24° (Sl. 3.2.4.2).

Atom sumpora se u ligandu pojavljuje kao dvovalentan. Dužine veza S(sp³)-C1(sp³) (0.1778 nm), S(sp³)-C2(sp²) (0.1765 nm) i ugao C1-S-C2 od 101.4° su u dobroj saglasnosti sa empirijskim srednjim vrijednostima [74]. Rastojanje S-C je približno odgovarajućim vrijednostima nadenim u drugim kompleksima sa različitim ligandima S-metiltiosemikarbazona i S-metiltiosemikarbazida kao i njihovim derivatima [71,72,75-78,81]. Veza S-C1 je u *trans* položaju u odnosu na vezu C2-N2.

Kao i u kompleksu Ni(II) sa istim tipom liganda [72], međuatomska rastojanja C2-N3 (0.1272 nm) i C2-N2 (0.1365 nm) ukazuju na relativno veliki stepen lokalizacije elektronske gustine u tiosemikarbazidnom fragmentu. Obzirom da se helatni ligand S-metilizotiosemikarbazon 2-furaldehida koordinuje kao neutralan, ova lokalizacija elektronske gustine tiosemikarbazidnog fragmenta ukazuje na prelaz jednog atoma vodonika iz terminalne NH₂ grupe na atom azota N2 hidrazinskog ostatka. Na ovaj način ligand se prilikom koordinacije stabilizuje u *imino* formi.

Rastojanja N2-N1 (0.1394 nm) i N1-C3 (0.1262 nm) u dobroj su saglasnosti sa odgovarajućim vrijednostima nadenim u drugim strukturama sa ligandima na bazi S-alkilizotiosemikarbazona i tiosemikarbazida [101].

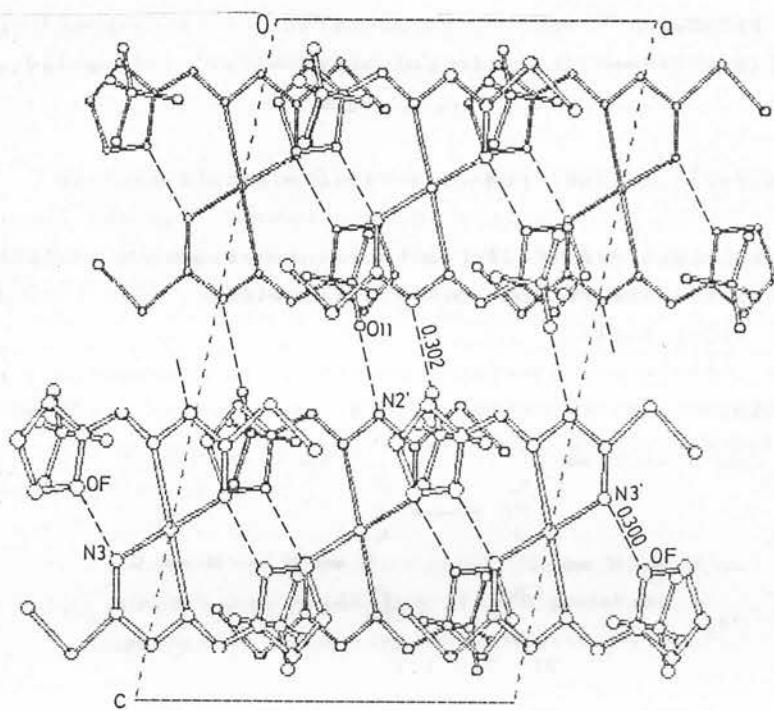
Unutar kompleksnog katjona, nadene su slabe

vodonične veze između atoma azota (N_3 i N_3') iz imino grupe i kiseonika furanskih prstena (O_F' i O_F) simetrijski ekvivalentnih liganada (Sl. 3.2.4.6). Dužine ovih veza iznose $0.300(1)$ nm.

3.2.4.3 Pakovanje kompleksnih katjona i ClO_4^- anjona

Kiseonik iz molekule vode, koji se nalazi u specijalnom položaju na osi simetrije drugog reda, gradi dvije vodonične veze sa jonima perhlorata ClO_4^- : $O_w-H_{w1}\cdots O14(x,-y,-0.5+z)=0.293(1)$ nm i $O_w-H_{w2}\cdots O14(-x,-y,1-z)=0.293(1)$ nm. Ovakvim vezama molekuli formiraju beskonačne lance duž smjera $:[001]$. Ovi lanci se međusobno bočno vezuju slabim vodoničnim vezama ostvarenim između N_2 i $O11$. Te veze imaju duzinu $N_2-H(N_2)\cdots O11=0.302(1)$ nm (Sl. 3.2.4.6). Postojanje ove vodonične veze je u skladu sa prethodnim zaključkom o prenosu jednog atoma vodonika sa terminalne NH_2 grupe na atom azota N_2 hidrazinskog ostatka. Takvi kontakti su konstatovani i u nizu kristalnih struktura prelaznih metala koje sadrže srodne ligande u imino formi.

Perhloratni joni imaju oblik neznatno deformisanog tetraedra i postavljaju se u prostoru između furanskih prstenova i S-metil grupe duž smjerova pralelnih osi b. Valentni uglovi među atomskim vezama hliora i kiseonika imaju vrijednosti između 106° i 115° (Tabela 3.2.6). Srednja vrijednost rastojanja $\text{Cl}-\text{O}$ od 0.141 nm je nešto kraća od teorijski očekivane vrijednosti (0.145 nm) [82] i one koja je opažena na nizim temperaturama. Ovo skraćenje veze je vjerovatno uzrokovano intenzivnim termalnim kretanjem ClO_4^- na sobnoj temperaturi na kojoj su vršena mjerena intenziteta difrakcionih maksimuma.

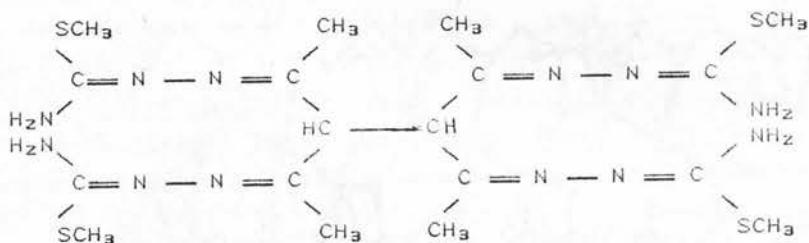


Sl. 3.2.4.6 Pakovanje kompleksnih katjona i anjona perhlorata u strukturi $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

3.3. KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA BIS(ACETILACETON)
 [TETRAKIS(S-METILIZOTIOSEMIKARBAZONATO)]DINKLA(II)
 $\text{Ni}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_4)$

3.3.1. Kristalografski podaci i fizičke karakteristike

Kompleks nikla(II) sa helatnim ligandom tetrakis-(S-metilizotisemikarbazon) bis(acetylacetona) (Sl. 3.3.1.1) dobijeni su iz toplog



Sl. 3.3.1.1

etanoliskog rastvora $\text{Ni}(\text{L})\text{I} \times 0.5$ MeOH i vodenog rastvora NH_3 [114], gdje je L=monoanjon bis(S-metilizotiosemikarbazon) acetilacetona. Dobijeni kristali su tamno zelene boje.

Polazeci od istih komponenata iz toplog metanoliskog rastvora u prvom stadijumu kristalizacije dobijena je [108] jedna frakcija nikl(II) kompleksa koju karakteriše kristalni prah crvene boje. U drugom stadijumu kristalizacije, nakon odstranjivanja prve frakcije, u ostatku rastvora se formira druga frakcija u kojoj su nadeni monokristali sa dvije različite morfologije. Za jednu vrstu kristala je utvrđeno da odgovaraju kristalima dobijenim iz toplog etanoliskog rastvora, dok je druga vrsta kristala (koja je bila u znatno većem prinosu) predstavljala novu kristalnu modifikaciju nikl(II) kompleksa.

Kristali prve frakcije nikl(II) kompleksa iz

metanolskog rastvora, zagrijavanjem mijenjaju boju od crvene u tamno zelenu. Ovaj prelaz se dogada na temperaturi oko 115 °C.

Produkti ovih sinteza i faznih transformacija su ispitani metodom rendgenske difrakcije na monokristalu i kristalnom prahu, kao i diferencijalnom termičkom analizom. Rezultati ovih ispitivanja opisani su u narednim odjeljcima.

Odredena je kristalna struktura kompleksa nikl(II) sa helatnim ligandom tetrakis(S-metilizotiosemikarbazon) bis(acetylactona), formule $\text{Ni}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_4)$, dobijenog iz etanolnog rastvora.

3.3.1.1. Određivanje kristalografskih podataka i zapremske mase kompleksa $\text{Ni}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_4)$

Mikroskopska posmatranja su pokazala da su monokristali tamno zelene boje, oblika izdužene trostrane prizme sa dobro razvijenim glatkim pljosnima metalnog sjaja. Njihov pravilan oblik omogućio je lako orijentisanje kod određivanja parametara elementarne celije.

Jedinjenje je postojano na vazduhu i na sobnoj temperaturi, pa su sva rendgenostrukturna ispitivanja vršena u atmosferskim uslovima.

Preliminarne podatke o parametrima elementarne celije, kristalnom sistemu, tipu kristalne rešetke i prostornoj grupi u kojoj kompleksno jedinjenje kristalise, dobili smo na osnovu oscilacionih i Weissenberg-ovih snimaka difrakcije monohromatskog $\text{CuK}\alpha$ X-zračenja sa bakarne antikatode ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154178 \text{ nm}$). Zračenje je dobijeno u generatoru PHILIPS 1120PW pri rezimu rada 30 kV i 30 mA. Monohromatizacija X-zračenja je vršena propuštanjem kroz

standardni nikleni zastor kojim je eleminisano CuK β zračenje iz primarnog snopa. Snimci rendgenske difrakcije su nacinjeni na rendgengoniometru tipa STOE sa kamerom prečnika 2R = 57,3 · 10⁻³ m.

Koristeci oscilacione snimke izvršena je orijentacija kristala, izabrana su tri pravca u kristalu duž kojih su usmjereni vektori elementarnih translacija \vec{a} , \vec{b} i \vec{c} i odredena je njihova veličina.

Obzirom da oscilacioni snimci oko sva tri pravca nisu pokazivali simetriju, pretpostavljeno je da jedinjenje kristališe u triklinskem sistemu.

Sa Weissenberg-ovih snimaka nulte slojne linije oko sve tri periode potvrđeno je da kristali pripadaju triklinskem sistemu i sa ovih snimaka su odredeni uglovi između perioda elementarne celije \vec{a}^* , \vec{b}^* i \vec{c}^* u recipročnom prostoru. Uglovi α , β i γ u kristalnom prostoru izračunati su [12] prema obrascima

$$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \gamma^* \sin \beta^*}$$

$$\cos \beta = \frac{\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*}{\sin \gamma^* \sin \alpha^*}$$

$$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}$$

Pomoću dobijenih parametara a, b, c, α , β i γ izračunata je [12] zapremina elementarne celije prema relaciji za triklinski sistem

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Izračunate recipročne periode [14] prema relacijama

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V} \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{V} \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

bile su u dobroj saglasnosti sa rasporedom difrakcionih maksimuma na Weissenberg-ovim snimcima.

Zapreminska masa (D_o) kompleksnog jedinjenja je odredena eksperimentalno metodom lebdenja u smjesi benzola i metil jodida, pomocu piknometra na temperaturi od 20°C .

Na osnovu podataka o zapremini elementarne celije i vrijednosti eksperimentalno odredene zapremske mase, te relativne molekulske mase (M_r) i pretpostavljene bruto formule, mogli smo odrediti broj formulskih jedinica (Z) u elementarnoj celiji kristala koristeci relaciju

$$Z = \frac{V D_o}{M_r u}$$

gdje je u atomska jedinica mase.

Ovako izračunat broj formulskih jedinica po elemntarnoj celiji je iznosio $Z = 3.98$. Zaokruzivanjem ovog broja na najbliži cijeli broj ($Z = 4$), izračunata je, iz gornje relacije, idealna zapreminsak masa (D_c) jedinjenja. Rezultat izračunavanja je naveden u tabeli sa kristalografskim podacima.

Precizniji podaci o parametrima elementarne celije dobijeni su na automatskom četverokružnom difraktometru PHILLIPS PW1100 na kome su mjereni relativni intenziteti difraktovanog zračenja. Za određivanje parametara koristilo se mjerjenje dvanaest intenziteta difrakcionih maksimuma monokristalom difraktovanog molibdenskog monohromatskog MoK α zračenja talasne dužine $\lambda = 0.071069$ nm. Stabilnost mjerenja je pravljena preko intenziteta izabranih kontrolnih maksimuma za koje je ustanovljeno da variraju u toku mjerenja u dozvoljenim granicama.

Kristalografski podaci, sa standardnim devijacijama u zagradama, za ispitivano jedinjenje su navedeni u Tabeli 3.3.1.

Tabela 3.3.1. Kristalografski podaci

Bruto formula	$\text{Ni}_2\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{S}_4$
Relativna molekulska masa	$M_r = 660.14$
Kristalni sistem	Triklinski
Parametri elementarne čelije	$a = 1.8205(4) \text{ nm}$ $b = 1.3594(4) \text{ nm}$ $c = 1.1470(3) \text{ nm}$ $\alpha = 107.46(1)^\circ$ $\beta = 91.60(1)^\circ$ $\gamma = 83.95(1)^\circ$
Zapremina element. čelije	$V = 2692.7(12) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
Broj formulskih jedinica u elementarnoj čeliji	$Z = 4$
Broj elektrona u elementarnoj čeliji	$F(000) = 1368$
Izmjerena zapreminska masa	$D_o = 1.62 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Izračunata zapreminska masa	$D_c = 1.63 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Prostorna grupa	$P\bar{1}$
Maseni koeficijent apsorpcije	$\mu = 1.736(\text{mm}^{-1})$

3.3.1.2. Termička ispitivanja i ispitivanja kristalnog praha

Kao što je u uvodnom dijelu pomenuto, sinteza nikl(II) kompleksa [114] vršena je iz metanolnog i etanolnog rastvora $\text{Ni(L)}\text{I} \times 0.5\text{MeOH}$, u prisustvu vodenog rastvora NH_3 . Ovim postupcima su dobijene različite kristalne modifikacije nikl(II) kompleksa. Sintezom iz metanolnog rastvora, kao prva frakcija se dobiju crveni kristali koji zagrijavanjem na oko

115 °C prelaze u kristale tamno zelene boje. Obzirom da se nisu mogli izdvojiti pogodni monokristali, snimljeni su difraktogrami praha obje modifikacije (Sl. 3.3.1.2.1 i Sl. 3.3.1.2.2).

Položajem i intenzitetom svojih maksimuma ovi difraktogrami ukazuju na sličnost strukturne grade obje kristalne modifikacije. Izračunata meduravanska rastojanja na osnovu položaja najintenzivnijih maksimuma, potvrdila su da se radi o veoma sličnoj strukturnoj gradi (Tabele na difraktogramima).

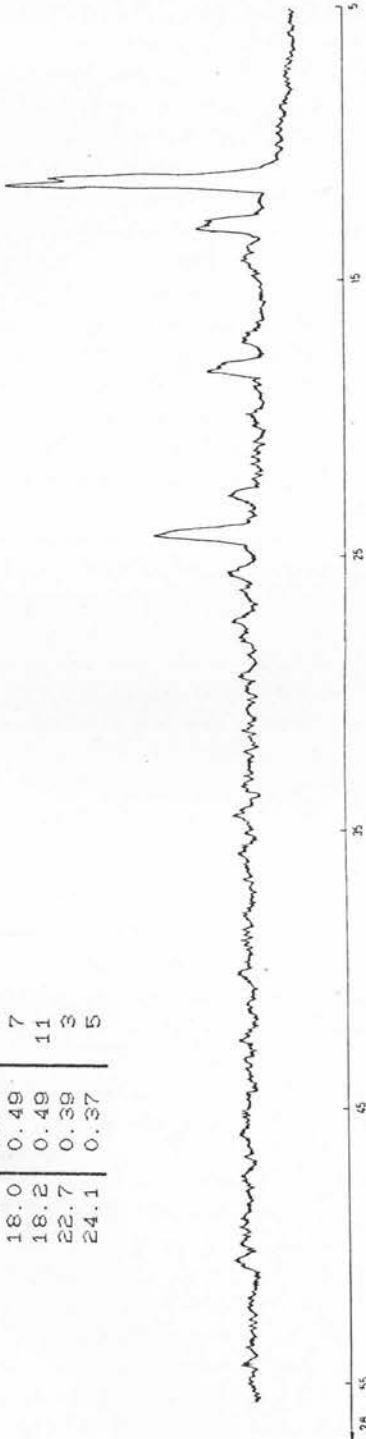
Pored toga, izvršene su termičke analize kristalnog praha ovih modifikacija iz kojih se može konstatovati da se transformacija prve modifikacije odvija u temperaturnom intervalu od 110 °C do 120 °C (Sl. 3.3.1.2.3 i Sl. 3.3.1.2.4), praćena gubitkom mase od oko 9 %. Ovo smanjenje mase odgovara gubitku jednog molekula metanola koji najvjerojatnije nije u koordinaciji atoma nikla(II), već predstavlja tzv. "kristalni" metanol. Na to ukazuje relativno niska temperatura ove fazne transformacije.

Usljed oslobođanja molekula metanola iz kristalne rešetke prve modifikacije nikla(II) kompleksa može doći do promjene načina koordinacije centralnog atoma, što uslovljava promjenu boje kompleksnog jedinjenja. I u nekim drugim kompleksima nikla(II) su zapaženi [104] slični efekti promjene boje pri izmjeni koordinacije.

Nakon odstranjivanja prve frakcije iz metanolnog rastvora [108], u ostatku rastvora nastaje smješa zelenih monokristala u kojoj su prisutne dvije kristalne modifikacije. Prva, u znatno većem prinosu, karakterise se igličastom morfologijom, dok druga modifikacija prizmatičnog oblika predstavlja iste one kristale dobijene sintezom kompleksa iz etanolnog rastvora. Ova činjenica je potvrđena Weissenberg-ovim difrakcionim snimcima monokristala dobijenih

2θ	d (nm)	I/I_0
11.1	0.79	80
11.4	0.78	100
12.7	0.70	11
12.8	0.68	20
13.0	0.68	13
17.9	0.50	4
18.0	0.49	7
18.2	0.49	11
22.7	0.39	3
24.1	0.37	5

DIFRAKTOGRAM CRYENE FRAKCIE
DOBJENE IZ MeOH RASTVORA
 $2\theta = 5'$ R= 1:10,

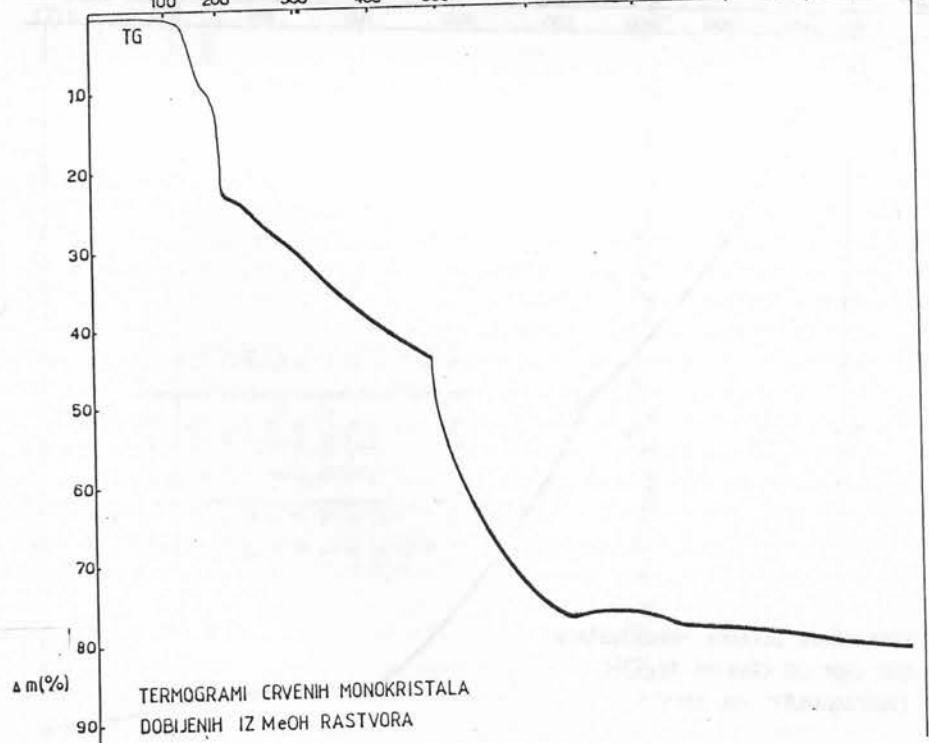
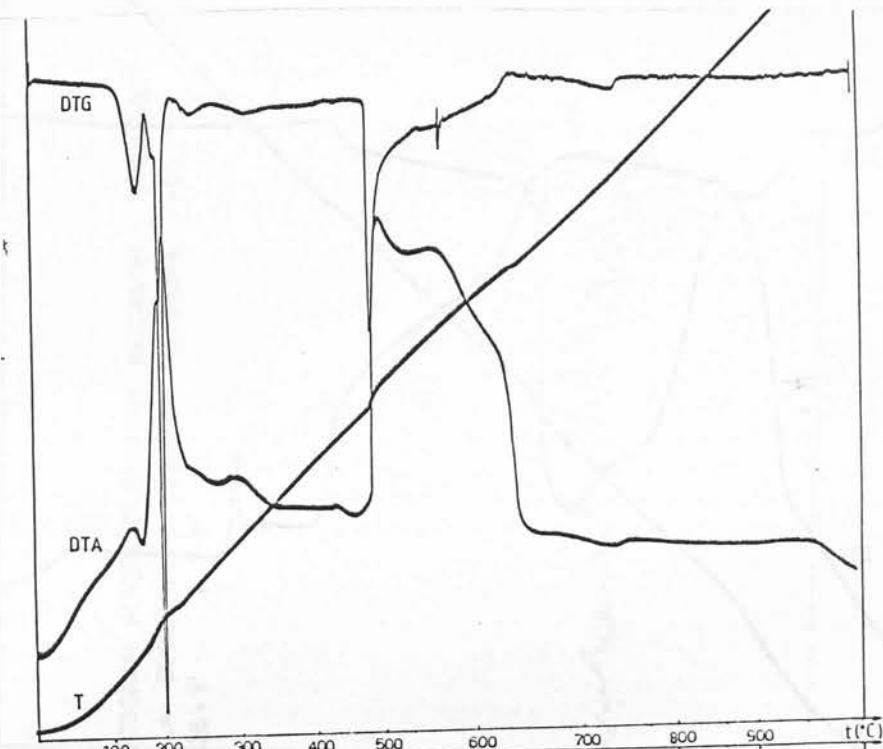


S1.3.3.1.2.1

2θ	d (nm)	I/I ₀
11.1	0.79	100
11.3	0.78	80
12.8	0.69	7
12.9	0.68	19
17.0	0.52	7
18.0	0.49	6
18.1	0.49	10
22.5	0.40	10
23.9	0.37	20
24.1	0.37	25

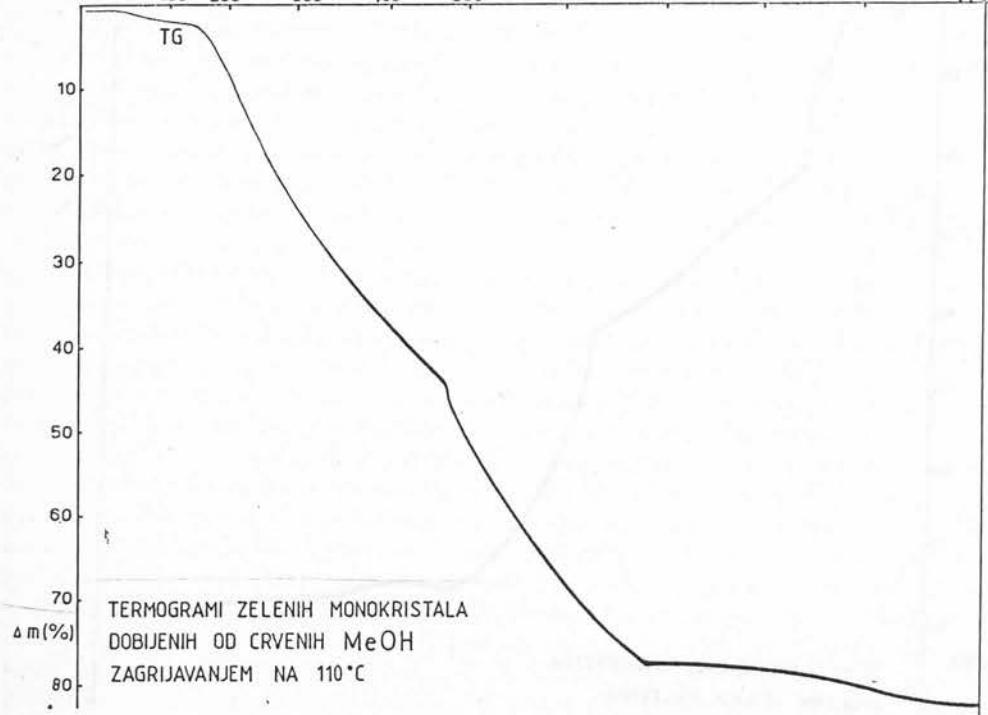
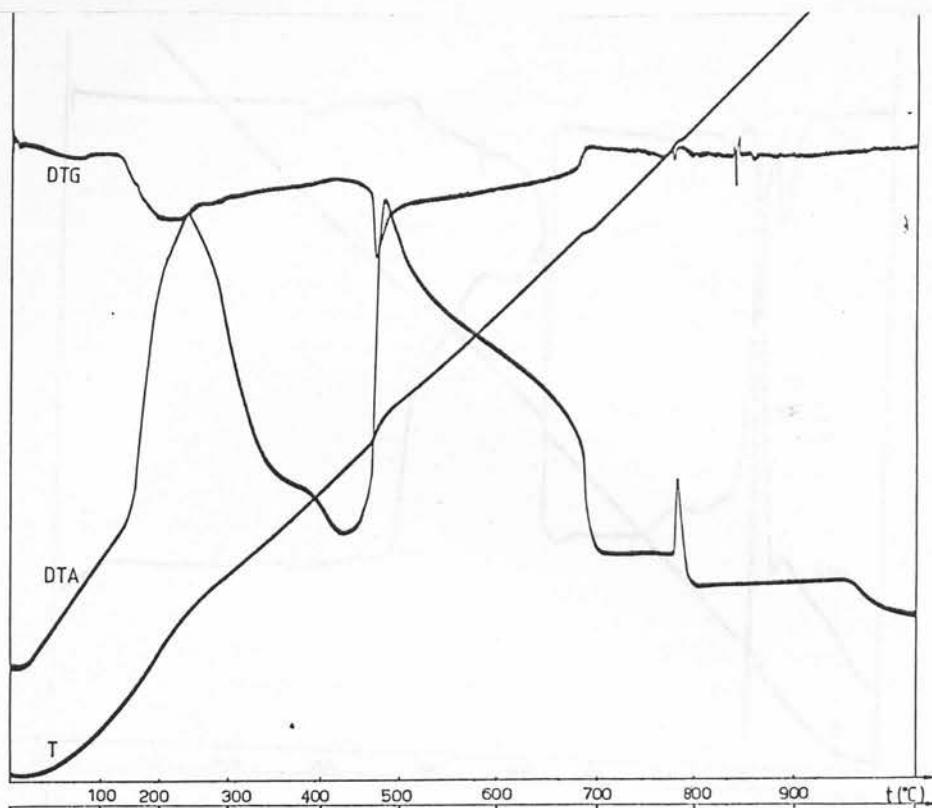
DIFRAKTOGRAM
IZ CRVENE (MeOH) GRIJANJEM NA 110°-115°C
 $2\theta = 5'$ R = 1:10'

S1.3.3.1.2.2



TERMogrami crvenih monokristala
dobijenih iz MeOH rastvora

S1.3.3.1.2.3



S1.3.3.1.2.4

2θ	d (nm)	I / I_1
5.9	1.50	10
6.7	1.30	14
6.8	1.30	40
8.0	1.20	13
9.7	0.91	13
11.0	0.80	11
11.4	0.78	28
11.5	0.77	73
12.3	0.71	100
13.2	0.67	19
13.3	0.66	35

DIFRAKTOGRAM MJEŠAVINE ZELENIH
KRISTALA DOBJENIH IZ OSTATAKA RASTVORA MeOH
 $2\theta = 5^\circ$ R=1:10,

S1.3.3.1.2.5



2θ	d (nm)	I/I_0
8.2	1.11	21
9.8	0.90	18
12.7	0.70	12
16.0	0.60	14
17.0	0.52	20
17.8	0.50	12
18.9	0.47	71
21.3	0.42	75
22.2	0.40	50
27.8	0.32	54
29.3	0.30	100
30.4	0.29	36
34.1	0.26	16
43.2	0.11	50

DIFRAKTOGRAM ZELENIH KRISTALA DOBUJENIH
IZ ETOH RASTVORA (ODREĐENA KRISTA STRUKTURA)
 $2\theta = 5^\circ$
 $R = 1:10'$

S1.3.3.1.2.6

iz oba rastvora.

Difraktogrami praha igličaste i prizmatične modifikacije se bitno razlikuju (Sl. 3.3.1.2.5 i Sl. 3.3.1.2.6), što takođe ukazuje na njihove različite kristalne strukture. Izračunata meduravanska rastojanja na osnovu položaja najintenzivnijih difrakcionih maksimuma na difraktogramima potvrđuju da se radi o različitim stukturama. Obzirom na bolji kvalitet kristala prizmatične modifikacije nikl(II) kompleksa, pristupili smo rješavanju kristalne strukture ove modifikacije

3.3.2 Rješavanje i utvrđivanje kristalne strukture

Izmjereni su intenziteti sa monokristala difrakovanog X-zračenja (talasna dužina $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Mo}} = 0.071069 \text{ nm}$) na automatskom četverokružnom difraktometru PHILIPS PW1100. Difrakcioni maksimumi su prikupljeni u oblasti uglova rasijanja od 3° do 60° . Mjerenja su vršena u polovini sfere ograničenja recipročnog prostora u intervalima indeksa refleksija: $-25 \leq h \leq +25$, $-17 \leq k \leq +17$ i $0 \leq \ell \leq 12$.

Izmjereno je ukupno 6101 intenzitet difrakcionih maksimuma. Nakon korekcije Lorenc-polarizacionim faktorom, dobijeni su korigovani intenziteti [p.2.1.13] koji su korišteni za izračunavanje vrednosti modula eksperimentalnih strukturalnih faktora $|\tilde{F}_o|$.

Intenziteti difrakcionih maksimuma nisu korigovani apsorpcionim faktorom jer je maseni koeficijent apsorpcije kompleksnog jedinjenja iznosio svega $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.736 \cdot \text{m}^{-1}$ [7].

Obzirom na nedominantnu ulogu atoma Ni kao teškog

atoma u strukturi, uslijed prisustva i atoma sumpora, a i zbog postojanja većeg broja nezavisnih "teških atoma" u asimetričnom dijelu elementarne čelije, rješenju faznog problema se pristupilo direktnim metodama. U tom cilju primijenjene su direktne metode iz programskega sistema SHELXS-86 [67]. Ovaj program omogućava automatski izbor najboljeg početnog skupa faza za utačnjavanje faza potežanoj tangensnoj formuli.

Na osnovu izračunavanja očekivane vrijednosti za α_E [p.2.4.4] i broja negativnih kvarteta, program je izabrao 150 podskupova refleksa od kojih je 20 "najboljih" skupova faza utačnjeno koriscenjem tangensne formule u četiri ciklusa sa 483 $|E|$ -vrijednosti. Rješenje sa najboljim numeričkim parametrima valjanosti je iskorišteno za izračunavanje $|E|$ -mape.

Na osnovu vrijednosti rastojanja i rasporeda maksimuma u $|E|$ -mapi, i poznavajući hemijski sastav kompleksa, identifikovana su dva molekula u asimetričnom dijelu elementarne čelije. U svakom od molekula nedostajao je po jedan lakši atom čije su pozicije odredene izračunavanjem Fourier-ove mape uz zadavanje položaja prethodno određenih atoma. Primjenom programa SHELX-76 [25] računati su strukturni faktori i vršena utačnjavanja početnog modela strukture molekula.

Nakon četiri ciklusa utačnjavanja metodom najmanjih kvadrata, u izotropnoj aproksimaciji faktor pouzdanosti modela strukture je dostigao vrijednost $R = 0.135$.

Uzimajući kao kriterijum $I - 2.3 \sigma(I) > 0$ izdvojen je skup od 5561 difrakcionih maksimuma kao "opažen" i taj broj je korišten u procesu anizotropnog utačnjavanja.

Smatrajući da nevodonični atomi strukture mogu

vršiti anizotropno termalno kretanje, model strukture je utaćnjen metodom najmanjih kvadrata kroz sest ciklusa (po blokovima) do faktora pouzdanosti $R = 0.066$.

U toku anizotropnog utaćnjavanja strukture ispostavilo se da neke od atomske grupa (terminalne S-metil grupe) ispoljavaju velika temeperaturna kretanja, kao i izvjestan stupanj konformacione neuredenosti. Ovakve teškoće pri utaćnjavanju strukture mogu biti posljedica prisustva dva relativno velika simetrijski nezavisna kompleksna molekula u asimetričnom dijelu elementarne celije.

Tako na primjer, dvije od ukupno osam terminalnih $S-CH_3$ grupa (iz molekula B), za koji su karakteristični visoki temperaturni faktori, ispoljavaju izvjesno skraćenje S-C rastojanja. Takođe jedna od S-metil grupa iz molekula B ispoljava djelimičnu konformacionu neuredenost, što uslovljava neobično kratko S-C rastojanje od oko 0.150 nm i ugao kod atoma sumpora od 97° . Svaki pokušaj da se iz diferentne Fourier-ove sinteze odredе i utačne statistički zauzete pozicije atoma sumpora iz ove S-metil grupe, ostao je bez konkrenog rezultata. Slična neuredenost S-metil grupa je nadena i u strukturi μ -okso-bis{[S-metil-N¹,N⁴-di(salicilidened)-izotiosemikarbazidato-0,N¹,N⁴]}željezo(III) dihidrata [105]. Ove teškoće u procesu anizotropnog utaćnjavanja uslovile su da atomi vodonika nisu mogli biti jednoznačno odredeni iz diferentne Fourier-ove sinteze. Maksimalna vrijednost preostale neidentifikovane elektronske gustine u elemetarnoj celiji kristala iznosi 1050 e/nm^3 ($1.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$), što odgovara izostavljanju atoma vodonika.

Relativne koordinate i anizotropni temperaturni faktori atoma koji ulaze u sastav kompleksnih molekula dati su u Tabelama 3.3.3 i 3.3.4, respektivno.

Tabela 3.3.3

Relativne koordinate nevodoničnih atoma (10^4 , označene *
 10^3) i ekvivalentni temperaturni faktori (10^5 nm^2 , označeni
 $* 10^6 \text{ nm}^2$) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

Atom	D i m e r A			
	x/a	y/b	z/c	Ueq
Ni1	340(1)	4649(1)	1331(1)	414(3)*
N11	-84(5)	3454(7)	1313(9)	51(2)
N11'	-433(5)	5579(8)	2128(9)	52(2)
N13	1129(5)	3725(7)	606(8)	40(2)
N13'	771(4)	5833(6)	1378(7)	37(2)
C12	-669(7)	1477(11)	1345(16)	87(5)
S1	188(2)	1342(2)	551(3)	632(9)*
C11	371(6)	2625(9)	801(10)	46(3)
N12	1040(5)	2696(7)	407(8)	48(2)
C13	1798(6)	3931(8)	340(9)	38(2)
C14	2379(6)	3040(8)	-127(12)	54(3)
C15	1939(6)	4971(8)	548(9)	37(2)
C13'	1436(5)	5883(8)	965(9)	38(2)
C14'	1668(7)	6925(9)	975(11)	55(3)
N12'	337(5)	6763(7)	1911(8)	45(2)
C11'	-289(6)	6542(9)	2260(10)	48(3)
S1'	-954(2)	7538(3)	3025(4)	74(1)
C12'	-693(8)	8676(10)	2683(15)	80(4)
Ni2	4321(1)	5899(1)	175(1)	348(3)*
N21	4991(5)	6494(7)	1373(8)	40(2)
N21'	4791(5)	6098(7)	-1128(7)	42(2)
N23	3804(5)	5796(6)	1479(7)	37(2)
N23'	3613(4)	5413(6)	-971(7)	34(2)
C22	5954(8)	7557(13)	3384(13)	87(5)
S2	5187(2)	7041(3)	3857(3)	554(8)*
C21	4761(6)	6513(8)	2461(9)	38(2)
N22	4129(5)	6139(7)	2598(7)	42(2)
C23	3138(6)	5458(8)	1487(9)	40(3)
C24	2842(7)	5442(12)	2701(10)	64(4)
C25	2727(5)	5167(8)	389(9)	36(2)
C23'	2952(5)	5130(7)	-799(9)	34(2)
C24'	2441(6)	4824(10)	-1878(10)	52(3)
N22'	3758(5)	5395(6)	-2153(7)	38(2)
C21'	4392(6)	5787(8)	-2151(9)	39(2)
S2'	4684(2)	5974(3)	-3507(3)	521(8)*
C22'	3891(7)	5680(12)	-4489(10)	66(4)

Tabela 3.3.3. (nastavak)

D i m e r B				
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Ni3	8355(1)	1931(1)	4832(1)	420(3)*
N31'	8809(6)	1562(7)	6129(9)	54(3)
N31	8711(5)	3217(7)	5186(8)	51(2)
N33'	7991(5)	667(7)	4488(8)	42(2)
N33	7918(5)	2284(7)	3526(8)	40(2)
C32'	8841(20)	-1206(15)	6651(24)	235(12)
S3'	8998(2)	86(3)	7246(3)	773(11)
C31'	8656(7)	627(10)	6105(11)	56(3)
N32'	8214(5)	86(7)	5259(9)	51(2)
C33'	7513(6)	248(8)	3601(10)	43(2)
C34'	7280(7)	-807(8)	3537(11)	54(3)
C35	7266(6)	771(8)	2730(10)	42(2)
C33	7473(6)	1744(8)	2677(9)	42(2)
C34	7156(7)	2219(9)	1705(10)	55(3)
N32	8049(5)	3231(7)	3424(8)	48(2)
C31	8462(6)	3684(9)	4386(10)	46(3)
S3	8600(2)	4960(3)	4430(3)	712(10)
C32	9095(9)	5410(12)	5839(14)	88(5)
Ni4	5543(1)	-1078(1)	72(2)	669(5)*
N41'	5632(9)	-1906(9)	-1555(12)	88(4)
N41	4642(8)	-1448(11)	216(14)	91(4)
N43'	6486(5)	-822(7)	-162(9)	49(2)
N43	5483(5)	-328(9)	1677(11)	67(3)
C42'	7375(14)	-2440(19)	-3631(19)	170(8)
S4'	6478(4)	-2624(4)	-3496(4)	139(2)
C41'	6255(11)	-1869(11)	-1972(14)	84(5)
N42'	6785(6)	-1329(8)	-1329(9)	84(3)
C43'	6949(6)	-261(8)	634(10)	42(3)
C44'	7723(6)	-263(9)	214(11)	53(3)
C45	6708(6)	266(8)	1857(10)	43(3)
C43	6001(6)	276(10)	2345(12)	57(3)
C44	5782(8)	946(13)	3646(13)	84(5)
N42	4825(6)	-322(10)	2263(12)	81(4)
C41	4441(6)	-1013(10)	1282(17)	65(4)
S4	3561(3)	-1268(4)	1783(5)	109(2)
C42	3600(5)	-599(8)	3083(9)	38(2)

Tabela 3.3.4

Anizotropni temperaturni faktori nevodoničnih atoma (10^5 nm 2 , označeni * 10^6 nm 2) sa standardnim devijacijama
(u zagradi)

D i m e r A						
Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ni1	334(7)*	425(8)*	444(8)*	-92(6)*	-8(6)*	54(7)*
N11	40(5)	48(6)	61(6)	-13(4)	3(5)	9(5)
N11'	45(6)	52(6)	57(6)	-3(5)	4(5)	12(5)
N13	38(5)	46(5)	34(5)	-8(4)	2(4)	7(4)
N13'	33(5)	43(5)	31(5)	-3(4)	-5(4)	6(4)
C12	58(8)	66(9)	146(15)	-19(7)	28(9)	39(10)
S1	64(2)	448(17)*	79(2)	-188(15)*	121(18)*	94(17)*
C11	47(6)	50(7)	42(7)	-19(6)	0(6)	9(6)
N12	48(6)	41(5)	51(6)	-13(4)	4(5)	5(5)
C13	37(6)	44(6)	34(6)	-6(5)	1(5)	10(5)
C14	38(6)	38(6)	80(9)	-0(5)	15(6)	8(6)
C15	37(6)	45(6)	29(6)	-6(5)	-2(5)	11(5)
C13'	34(6)	44(6)	35(6)	-6(5)	-3(5)	9(5)
C14'	55(7)	40(6)	71(8)	-10(6)	10(6)	17(6)
N12'	43(5)	44(5)	42(5)	0(4)	2(4)	3(4)
C11'	39(7)	59(8)	38(7)	5(6)	0(6)	12(6)
S1'	62(2)	61(2)	92(3)	13(2)	30(2)	19(2)
C12'	76(10)	50(8)	110(12)	5(7)	18(9)	20(8)
Ni2	393(7)*	400(7)*	261(7)*	-115(6)*	-27(6)*	89(6)*
N21	41(5)	48(5)	32(5)	-13(4)	-11(4)	14(4)
N21'	50(5)	50(5)	25(5)	-13(4)	-6(4)	11(4)
N23	40(5)	40(5)	33(5)	-12(4)	-10(4)	10(4)
N23'	41(5)	38(5)	22(4)	-8(4)	-4(4)	6(4)
C22	81(10)	127(13)	69(9)	-71(10)	-32(8)	37(9)
S2	585(19)*	71(2)	335(16)	-240(16)*	-106(14)*	60(15)*
C21	43(6)	44(6)	26(6)	-7(5)	-8(5)	7(5)
N22	41(5)	58(6)	27(5)	-12(4)	-6(4)	12(4)
C23	36(6)	54(7)	33(6)	-12(5)	-5(5)	18(5)
C24	54(8)	114(13)	31(7)	-32(8)	-4(6)	28(7)
C25	32(5)	44(6)	33(6)	-11(5)	-6(5)	11(5)
C23'	40(6)	35(5)	27(6)	-7(4)	-2(5)	5(4)
C24'	41(6)	81(9)	35(6)	-23(6)	-12(5)	16(6)
N22'	45(5)	43(5)	24(5)	-6(4)	-0(4)	10(4)
C21'	45(6)	43(6)	30(6)	-2(5)	6(5)	14(5)
S2'	592(19)*	71(2)	306(16)*	-172(16)*	19(14)*	182(15)*
C22'	48(7)	124(12)	30(6)	-5(8)	-9(6)	31(7)

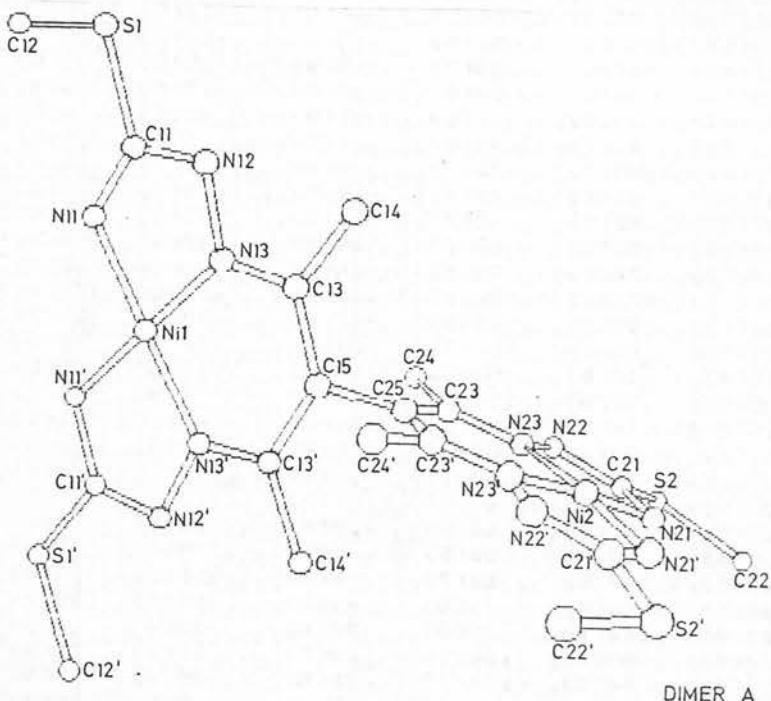
Tabela 3.3.4. (nastavak)

D i m e r B						
Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ni3	468(8)*	420(8)*	354(8)*	-55(6)*	-83(6)*	92(6)*
N31'	68(7)	49(6)	46(6)	-8(5)	-10(5)	17(5)
N31	61(6)	53(6)	41(6)	-13(5)	-11(5)	17(5)
N33'	44(5)	45(5)	36(5)	-3(4)	-2(4)	10(4)
N33	39(5)	41(5)	37(5)	-6(4)	-0(4)	7(4)
C32'	45(5)**	91(13)	20(2)**	-11(2)**	-206(3)	92(16)
S3'	102(3)	80(3)	64(2)	-27(2)	-36(2)	41(2)
C31'	55(8)	70(9)	46(7)	-6(6)	-14(6)	25(7)
N32'	55(6)	51(6)	51(6)	-5(5)	-14(5)	25(5)
C33'	33(6)	45(6)	43(7)	0(5)	-5(5)	4(5)
C34'	59(8)	38(6)	69(8)	-9(6)	-15(6)	19(6)
C35	36(6)	43(6)	41(6)	1(5)	-2(5)	4(5)
C33	42(6)	40(6)	35(6)	-1(5)	-5(5)	-1(5)
C34	72(8)	53(7)	38(7)	-4(6)	-20(6)	14(6)
N32	63(6)	42(5)	40(6)	-15(5)	-14(5)	10(4)
C31	47(6)	52(7)	42(7)	-16(5)	-0(6)	13(6)
S3	103(3)	61(2)	59(2)	-39(2)	-32(2)	250(18)*
C32	115(13)	78(10)	75(10)	-46(9)	-55(10)	22(8)
Ni4	626(11)*	671(11)*	909(13)*	-349(9)*	-428(10)*	478(10)*
N41'	122(12)	69(8)	85(10)	-47(8)	-72(9)	36(7)
N41	84(10)	98(10)	100(10)	-21(8)	-22(9)	41(9)
N43'	58(6)	40(5)	54(6)	-13(4)	-15(5)	20(5)
N43	30(5)	91(8)	104(9)	-0(5)	-2(3)	67(7)
C42'	16(2)**	18(2)**	93(16)	31(17)	-45(15)	-41(14)
S4'	227(7)	94(4)	67(3)	-6(4)	-64(4)	-11(2)
C41'	137(15)	48(8)	69(11)	-35(10)	-61(11)	18(8)
N42'	92(8)	50(6)	46(6)	-7(6)	-16(6)	10(5)
C43'	45(6)	31(5)	46(9)	-10(5)	-16(5)	6(5)
C44'	38(6)	54(7)	58(8)	-9(5)	6(6)	3(6)
C45	40(6)	37(6)	52(7)	-5(5)	-11(6)	13(6)
C43	38(6)	74(9)	70(9)	-4(6)	-10(6)	39(7)
C44	63(9)	114(13)	60(9)	30(9)	22(8)	16(9)
N42	62(8)	99(10)	106(10)	13(7)	10(7)	71(8)
C41	33(6)	54(8)	124(13)	-21(6)	-35(8)	50(9)
S4	85(3)	114(4)	131(4)	-15(3)	-6(3)	42(3)
C42	22(5)	53(6)	29(6)	-17(4)	-8(4)	-4(5)

Napomena: Temperaturni faktori označeni sa ** dobijeni su množenjem sa 10^3

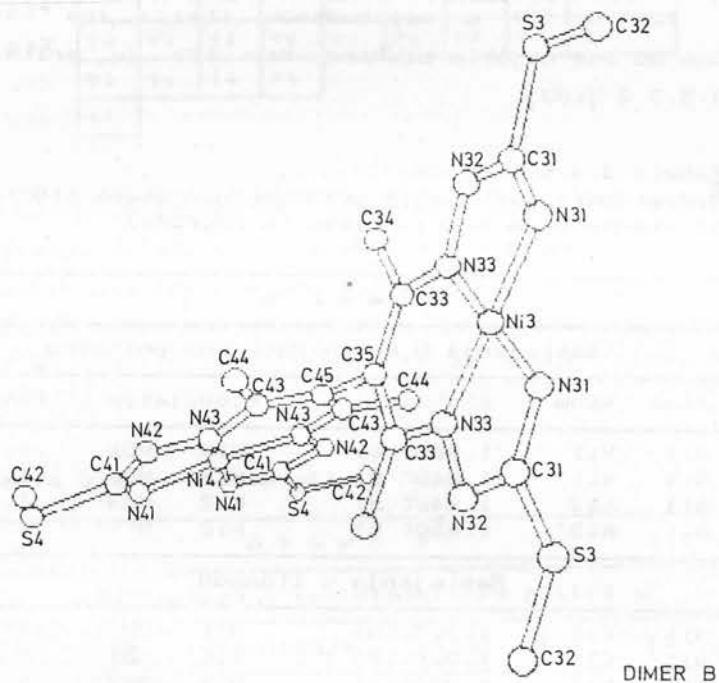
3.3.3 Diskusija rezultata

Nakon određivanja relativnih koordinata atoma izračunata su međuatomska rastojanja i uglovi među atomskim vezama. Rezultati su navedeni u Tabelama 3.3.5 i 3.3.6. Pomoću ovih podataka, korišćenjem programa MOLDRAW [100] grafički su predstavljeni izgledi oba kompleksna molekula (Sl. 3.3.3.1 i 3.3.3.2) kao i njihovo pakovanje u elementarnoj čeliji kristalnog prostora (Sl. 3.3.3.6).



Sl. 3.3.3.1 Sematski prikaz molekula A sa oznakama atoma

Kristalna struktura kompleksa se sastoji od dva hemijski ekvivalentna, a kristalografski nezavisna, asimetrična kompleksna molekula (A i B). Svaki molekul sadrži dva atoma nikla(II), gradeći na taj način binuklearni kompleks. U



Sl. 3.3.3.2 Sematski prikaz molekula B sa oznakama atoma.

odnosu na ranije ispitanoj kristalnu strukturu kvadratno-planarnog kompleksa bis(S-metilizotiosémikarbazon) acetilacetonato-nikl(II) jodida $[Ni(L)]I$ [101,102] kompleksni molekul našeg jedinjenja predstavlja složeni molekul dobijen dimerizacijom dva kompleksna katjona bis(S-metilizotiosémikarbazon) acetilacetonato-nikla(II). Ova dimerizacija se realizuje preko centralnog atoma ugljenika acetilacetonskog fragmenta.

3.3.3.1 Koordinacija atoma nikla(II)

Atom nikla(II) u binuklearnom kompleksnom molekulu posjeduje približno kvadratnoplanaarnu koordinaciju koja potiče od atoma azota oktadentatnog helatnog liganda

tetrakis(S-metilizotiosemikarazon) bis(acetylacetona).

Jon Ni(II) u nepobudenom stanju ima raspodjelu elektrona po energijskim nivoima kao sto je prikazano na slici 3.3.3.3 [103]

Tabela 3.3.5

Meduatomска rastojanja nevodoničnih atoma (10^{-1} nm)
sa standardnim devijacijama (u zagradi)

D i m e r A					
Rastojanja u koordinacionom poliedru					
Atom	Atom	Rastojanje	Atom	Atom	Rastojanje
Ni1	N11	1.865(10)	Ni2	N21	1.865(9)
Ni1	N11'	1.849(9)	Ni2	N21'	1.844(9)
Ni1	N13	1.842(8)	Ni2	N23	1.837(9)
Ni1	N13'	1.850(9)	Ni2	N23'	1.841(7)
Rastojanja u ligandu					
N11	C11	1.317(13)	N21	C21	1.319(15)
N11'	C11'	1.325(17)	N21'	C21'	1.343(13)
N13	N12	1.374(14)	N23	N22	1.368(11)
N13	C13	1.341(15)	N23	C23	1.342(15)
N13'	C13'	1.328(12)	N23'	C23'	1.338(13)
N13'	N12'	1.396(11)	N23'	N22'	1.381(12)
C12	S1	1.793(15)	C22	S2	1.793(17)
S1	C11	1.747(13)	S2	C21	1.743(10)
C11	N12	1.334(15)	C21	N22	1.337(15)
C13	C14	1.498(14)	C23	C24	1.514(17)
C13	C15	1.411(16)	C23	C25	1.419(14)
C15	C13'	1.426(13)	C25	C23'	1.419(15)
C15	C25	1.512(15)			
C13'	C14'	1.517(17)	C23'	C24'	1.510(14)
N12'	C11'	1.311(15)	N22'	C21'	1.321(15)
C11'	S1'	1.752(11)	C21'	S2'	1.754(12)
S1'	C12'	1.817(17)	S2'	C22'	1.809(13)

	s	p_x	p_y	p_z	d_{yz}	d_{xz}	d_{z^2}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
n=4									
n=3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
n=2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
n=1	↑↓								

S1. 3.3.3.3

Sa pribлизавањем donornih atoma liganda pri kompleksiranju dolazi do interakcije što prouzrokuje razliku u energijskim nivoima u d-podnivou, koja je takva da je stanje sa dva elektrona sa спареним spinovima u d_{xy} orbitali (S1.3.3.3.4) stabilnije od stanja sa po jednim elektronom u d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$ orbitalama.

Tabela 3.3.5 (nastavak)

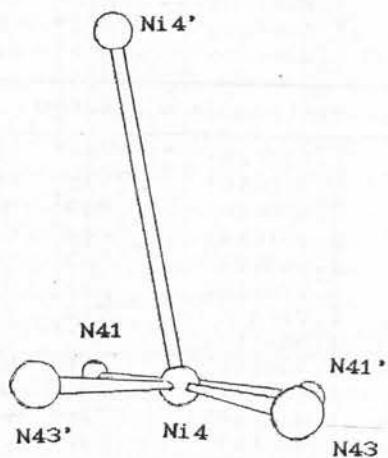
D i m e r B					
Rastojanja u koordinacionom poliedru					
Atom	Atom	Rastojanje	Atom	Atom	Rastojanje
Ni3	N31'	1.855(11)	Ni4	N41'	1.869(12)
Ni3	N31	1.855(10)	Ni4	N41	1.792(16)
Ni3	N33'	1.835(10)	Ni4	N43'	1.830(10)
Ni3	N33	1.842(10)	Ni4	N43	1.817(11)
Rastojanja u ligandu					
N31'	C31'	1.322(18)	N41'	C41'	1.26(3)
N31	C31	1.310(16)	N41	C41	1.24(2)
N33'	N32'	1.379(15)	N43'	N42'	1.404(13)
N33'	C33'	1.351(14)	N43'	C43'	1.342(14)
N33	C33	1.340(13)	N43	C43	1.377(15)
N33	N32	1.373(15)	N43	N42	1.388(16)
C32'	S3'	1.73(2)	C42'	S4'	1.70(3)
S3'	C31'	1.754(15)	S4'	C41'	1.775(15)
C31'	N32'	1.335(15)	C41'	N42'	1.34(2)
C33'	C34'	1.518(17)	C43'	C44'	1.501(16)
C33'	C35	1.428(18)	C43'	C45	1.428(15)
C35	C33	1.432(17)	C45	C43	1.415(16)
C35	C45	1.478(15)			
C33	C34	1.520(17)	C43	C44	1.535(18)
N32	C31	1.344(14)	N42	C41	1.448(18)
C31	S3	1.764(13)	C41	S4	1.818(15)
S3	C32	1.800(16)	S4	C42	1.500(10)

	s	p_x	p_y	p_z	d_{yz}	d_{xz}	d_{z^2}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
n=4									
n=3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
n=2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
n=1	↑↓								

Sl. 3.3.3.4

U takvoj interakciji nikla(II) sa atomima liganda dolazi do dsp^2 hibridizacije pri čemu maksimumi gustine vjerovatnoće nalaženja elektrona leže u XY-ravni u smjerovima osa x i y. U tim smjerovima se vežu atomi liganda pri kompleksiranju. Ovakav kompleks bi trebao biti dijamagnetičan.

Međutim, pored ovih koordinativnih Ni-N veza



Sl. 3.3.3.5 Proširena sfera koordinacije za atome nikla koji realizuju Ni-Ni kontakte

(srednja vrijednost Ni-N rastojanja iznosi 0.1843 nm), atomi nikla iz susjednih molekula grade metal-metal kontakte u intervalu od 0.32 nm do 0.36 nm, tako da su Ni-Ni rastojanja približno okomita na koordinacione ravni atoma nikla (Sl.3.3.3.5). Ni-Ni kontakte ostvaruju tri od ukupno četiri nezavisna atoma nikla u strukturi. Ovi kontakti su sljedeći:

$$Ni1 - Ni1(-x, -y + 1, -z) = 0.3614 \text{ nm}$$

$$Ni2 - Ni2(-x + 1, -y + 1, -z) = 0.3231 \text{ nm}$$

$$Ni4 - Ni4(-x + 1, -y, -z) = 0.3402 \text{ nm}$$

Postojanje ovih kontakata dovodi do toga da atomi nikla(II) neznatno izlaze iz koordinacionih ravni u smjeru Ni-Ni kontakata što se može zaključiti iz odstupanja atoma koji koordinaju nikl(II) od najboljih ravni (Tabela 3.3.7).

Ovako slabi metal-metal kontakti nadeni su i u nekim drugim kompleksima nikla(II) [106,116]. Mjerenjem magnetnog momenta ustanovljen je slab paramagnetizam kompleksnog

Tabela 3.3.7. Odstupanja (10^{-1} nm) od koordinacione ravni atoma koje koordinuje nikl

D i m e r A		D i m e r B					
Atom	Odstup.	Atom	Odstup.	Atom	Odstup.	Atom	Odstup.
Ni1	0.002(1)	Ni2	0.008(1)	Ni3	0.000(1)	Ni4	0.002
N11	-0.021(9)	N21	-0.078(7)	N31	-0.011(9)	N41	-0.071
N11'	-0.044(9)	N21'	-0.075(7)	N31'	0.019(10)	N41'	-0.046
N13	-0.036(8)	N23	-0.055(6)	N33	0.014(9)	N43	-0.044
N13'	-0.013(7)	N23'	-0.055(6)	N33'	-0.011(9)	N43'	-0.028

jedinjenja. Obzirom na ranije navedenu činjenicu da kvadratno planarni kompleksi nikla(II) ispoljavaju dijamagnetske osobine [88], slaba paramagnetičnost ispitivanog jedinjenja se može objasniti postojanjem Ni-Ni kontakata.

3.3.3.2 Konformacija i konfiguracija helatnog liganda

Konfiguracija monomernih jedinica u molekulima A i B je slična konfiguraciji kompleksnog katjona u naprijed citiranim strukturama [101] i [102]. U pomenutoj strukturi bis(S-metilizotiosemikarbazon) acetilacetonato-nikl(II) jodata, helatni ligand se ponaša kao monoanjon građeci pri tome sa niklom(II) kompleksni katjon.

U kristalnoj strukturi koja je predmet naseg ispitivanja, svaka monomerna jedinica helatnog liganda se ponaša kao dianjon, kompenzujući u potpunosti pozitivno nanelektrisanje nikl(II) jona, tako da je kompleksni molekul u cijelini neutralan.

Na osnovu međuatomskih rastojanja (C1-N1 i C1-N2) u tiosemikarbazidnom fragmentu može se zaključiti da u svim monomernim jedinicama, osim u jednoj, koja pripada dimeru B, postoji izrazita delokalizacija elektronske gustine ovog fragmenta. Prema mišljenju Simonova [107] ovakva delokalizacija elektronske gustine izotiosemikarbazidnog fragmenta uslovljen je deprotonacijom NH₂ grupe, što dovodi do stabilizovanja helatnog liganda u amino formi.

Obzirom da acetilacetonski fragmenti u jedanput deprotonizovanom stanju ulaze u izgradnju helatnog liganda, potpuna neutralizacija dva nikl(II) jona u kompleksnom molekulu, mora biti obezbijedena deprotonacijom dvije NH₂ grupe. Duzine C1-N1 i C1-N2 veza u molekulu A ukazivale bi, prema kriterijumu Simonova [107], na deprotonaciju svih NH₂ grupe molekula A. Da bi se uspostavio ukupan električni balans po kompleksnom molekulu, mora se stoga pretpostaviti da je prisutna deprotonacija samo po jedne NH₂ grupe u svakom monomeru, ali tako da je ona statistički realizovana po molekulima A. u kristalnoj resetci.

U molekulu B je situacija nešto drugačija. Na osnovu

meduatomskih rastojanja u tiosemikarbazidnim fragmentima može se zaključiti da u jednom monomeru molekula B oba

Tabel 3.3.6 Uglovi medu vezama nevodoničnih atoma (°) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

D i m e r A								
Uglovi u koordinacionom polierdu								
Atom	Atom	Atom	Ugao	Atom	Atom	Atom	Ugao	
N11	Ni1	N11'	96.3(4)	N21	Ni2	N21'	96.9(4)	
N11	Ni1	N13	83.7(4)	N21	Ni2	N23	83.7(4)	
N11	Ni1	N13'	178.8(4)	N21	Ni2	N23'	175.4(4)	
N11'	Ni1	N13	177.4(4)	N21'	Ni2	N23	175.4(4)	
N11'	Ni1	N13'	83.9(4)	N21'	Ni2	N23'	83.7(4)	
N13	Ni1	N13'	96.1(4)	N23	Ni2	N23'	95.4(4)	
Uglovi u ligandu								
Ni1	N11	C11	110.2(8)	Ni2	N21	C21	110.3(7)	
Ni1	N11'	C11'	110.3(8)	Ni2	N21'	C21'	110.4(7)	
Ni1	N13	N12	115.6(7)	Ni2	N23	N22	115.9(6)	
Ni1	N13	C13	128.2(8)	Ni2	N23	C23	128.7(7)	
N12	N13	C13	115.9(9)	N22	N23	C23	115.5(8)	
Ni1	N13'	C13'	127.1(7)	Ni2	N23'	C23'	128.5(7)	
Ni1	N13'	N12'	115.0(6)	Ni2	N23'	N22'	116.3(6)	
C13'	N13'	N12'	117.9(8)	C23'	N23'	N22'	115.1(8)	
C12	S1	C11	103.1(6)	C22	S2	C21	101.3(6)	
N11	C11	S1	125.7(9)	N21	C21	S2	126.7(8)	
N11	C11	N12	122 (1)	N21	C21	N22	121 (1)	
S1	C11	N12	112.6(8)	S2	C21	N22	112.1(8)	
N13	N12	C11	108.7(9)	N23	N22	C21	108.9(8)	
N13	C13	C14	118 (1)	N23	C23	C24	118 (1)	
N13	C13	C15	119 (1)	N23	C23	C25	119.9(9)	
C14	C13	C15	122 (1)	C24	C23	C25	122 (1)	
C13	C15	C13'	128 (1)	C15	C25	C23	114.9(9)	
C13	C15	C25	117.1(9)	C15	C25	C23'	117.5(9)	
C13'	C15	C25	114.8(9)	C23	C25	C23'	127.4(9)	
N13'	C13'	C15	120.5(9)	N23'	C23'	C25	120.2(9)	
N13'	C13'	C14'	119.5(9)	N23'	C23'	C24'	118.7(9)	
C15	C13'	C14'	120.0(9)	C25	C23'	C24'	121.0(9)	
N13'	N12'	C11'	108.1(9)	N23'	N22'	C21'	107.9(8)	
N11'	C11'	N12'	123 (1)	N21'	C21'	N22'	122 (1)	
N11'	C11'	S1'	116.9(9)	N21'	C21'	S2'	119.7(8)	
N12'	C11'	S1'	120.3(9)	N22'	C21'	S2'	118.5(8)	
C11'	S1'	C12'	104.1(6)	C21'	S2'	C22'	102.3(6)	

Tabela 3.3.6 (nastavak)

D i m e r B									
Uglovi u koordinacionom polierdu									
Atom	Atom	Atom	Ugao	Atom	Atom	Atom	Ugao		
N31'	Ni3	N31	96.3(4)	N41'	Ni4	N41	92.3(7)		
N31'	Ni3	N33'	84.0(4)	N41'	Ni4	N43'	83.6(5)		
N31'	Ni3	N33	179.0(4)	N41'	Ni4	N43	177.0(6)		
N31	Ni3	N33'	179.3(4)	N41	Ni4	N43'	174.8(6)		
N31	Ni3	N33	83.9(4)	N41	Ni4	N43	88.0(6)		
N33'	Ni3	N33	95.9(4)	N43'	Ni4	N43	96.0(5)		
Uglovi u ligandu									
Ni3	N31'	C31'	110.2(8)	Ni4	N41'	C41'	110	(1)	
Ni3	N31	C31	110.0(8)	Ni4	N41	C41	107	(1)	
Ni3	N33'	N32'	115.9(7)	Ni4	N43'	N42'	115.4(7)		
Ni3	N33'	C33'	128.3(8)	Ni4	N43'	C43'	129.6(8)		
N32'	N33'	C33'	115.8(9)	N42'	N43'	C43'	114.9(9)		
Ni3	N33	C33	128.2(8)	Ni4	N43	C43	126.9(9)		
Ni3	N33	N32	116.0(7)	Ni4	N43	N42	115.9(9)		
C33	N33	N32	115.7(9)	C43	N43	N42	117	(1)	
C32'	S3'	C31'	103	(1)	C42'	S4'	C41'	103	(1)
N31'	C31'	S3'	120	(1)	N41'	C41'	S4'	119	(1)
N31'	C31'	N32'	122	(1)	N41'	C41'	N42'	125	(2)
S3'	C31'	N32'	117.9(9)	S4'	C41'	N42'	117	(1)	
N33'	N32'	C31'	108.1(9)	N43'	N42'	C41'	106	(1)	
N33'	C33'	C34'	118	(1)	N43'	C43'	C44'	118	(1)
N33'	C33'	C35	120	(1)	N43'	C43'	C45	120	(1)
C34'	C33'	C35	122	(1)	C44'	C43'	C45	122	(1)
C33'	C35	C33	126	(1)	C35	C45	C43'	117	(1)
C33'	C35	C45	115	(1)	C35	C45	C43	116	(1)
C33	C35	C45	118	(1)	C43'	C45	C43	126	(1)
N33	C33	C35	121	(1)	N43	C43	C45	121	(1)
N33	C33	C34	118	(1)	N43	C43	C44	117	(1)
C35	C33	C34	121	(1)	C45	C43	C44	122	(1)
N33	N32	C31	107.4(9)	N43	N42	C41	100	(1)	
N31	C31	N32	123	(1)	N41	C41	N42	129	(2)
N31	C31	S3	125.7(9)	N41	C41	S4	119	(1)	
N32	C31	S3	111.6(8)	N42	C41	S4	112	(1)	
C31	S3	C32	102.5(7)	C41	S4	C42	97.1(7)		

tiosemikarbazidna fragmenta ispoljavaju izrazitu delokalizaciju elektronske gustine, dok u drugom monomeru postoji, suprotno tome, izrazita lokalizacija elektronske gustine, o čemu svjedoče dužine C1-N1 i C1-N2 veza ovih fragmenata.

U monomeru dimera B u kome je prisutna lokalizacija elektronske gustine, mora se pretpostaviti imino formu monomernog fragmenta, dok u monomeru sa delokalizacijom elektronske gustine se sistematski javlja deprotonacija obje NH₂ grupe u svakom dimeru B. Na taj način je ukupan balans nanelektrisanja po molekulu B zadovoljen, ali je težište negativnog nanelektrisanja molekula pomjereno ka monomeru sa deprotonizovanim NH₂ grupama. To uslovljava da molekul B ima vjerovatno dipolni karakter.

Pri kompleksiranju, centralni jon nikla(II) iz svake monomerne jedinice ulazi u sastav dva petočlana i jednog šestočlanog prstena što povećava stabilnost kompleksnog molekula [48].

Svi monomerni fragmenti su približno planarni. Diedralni uglovi između monomernih fragmenata se razlikuju za molekul A i B i iznose 73° i 78°, respektivno. Ovakvu konformaciju kompleksnih molekula omogućava jednostruki karakter C_i5 - C_j5 veze, gdje i i j odgovaraju rednom broju monomera. Torzionalni uglovi oko te veze iznose

$$C_{13} - C_{15} - C_{25} - C_{23} = -97.6^\circ$$

$$C_{33} - C_{35} - C_{45} - C_{43} = -107.6^\circ$$

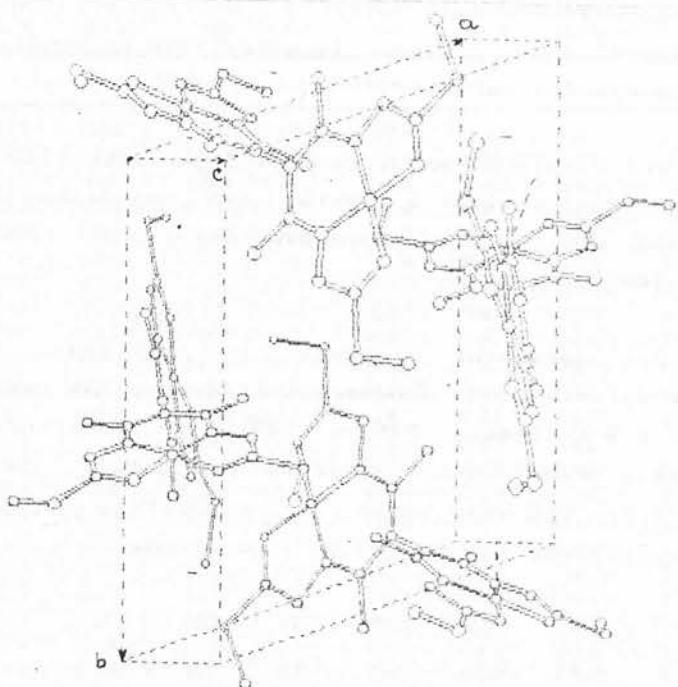
3.3.3.3 Pakovanje molekula u kristalu

Kao što je istaknuto ranije, između kompleksnih molekula susjednih elementarnih celija ostvaruju se kontakti preko atoma nikla Ni1,Ni2 i Ni4. Kontakti se javljaju uvek između hemijski ekvivalentnih atoma nikla transformisanih

sljedecim operacijama:

$$\begin{aligned} \text{Ni1} \cdots \text{Ni1}'(-x, -y + 1, -z) &= 0.3613 \text{ nm} \\ \text{Ni2} \cdots \text{Ni2}'(-x + 1, -y + 1, -z) &= 0.3213 \text{ nm} \\ \text{Ni4} \cdots \text{Ni4}'(-x + 1, -y, -z) &= 0.3402 \text{ nm} \end{aligned}$$

Ovi kontakti povezuju kompleksne molekule u parove slično kao što je nadeno u strukturi bis(difluoro borondimetilglioksimato) nikl(II) [116]. Pored ovih kontakata otkriveni su i van der Waals-ovi kontakti medu kompleksnim molekulima.

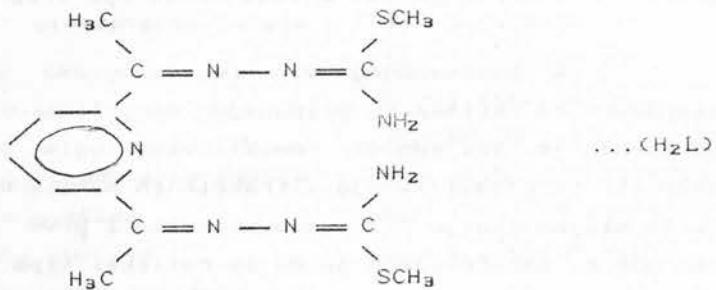


Sl. 3.3.3.6 Šematski prikaz pakovanja molekula u elementarnoj čeliji kristala $\text{Ni}_2 [\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{S}_4]$

3.4. KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA DI(AZIDO)
2,6-DIACETILPIRIDIN bis(S-METILIZOTIOSEMIKARBAZONATO)
ŽELJEZA(III)
 $\text{Fe(III)}(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{S}_2)(\text{N}_3)_2$

3.4.1. Određivanje kristalografskih podataka i zapreminske mase

Kompleksno jedinjenje $\text{Fe}(\text{HL})(\text{N}_3)_2$, gdje je HL monokation *bis(S-metilizotiosemikarbazonato) 2,6-diacetylpiridina* ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{S}_2$):



kristališe u obliku prizmatičnih monokristala tamno plave boje. Kristali ovog kompleksa nisu dovoljno postojani na vazduhu te su mjerena intenziteta difrakcionih maksimuma vršena na kristalu koji je bio zatopljen u Lindemanovu kapilaru.

U cilju dobijanja preliminarnih podataka [117] o parametrima elementarne celije, kristalnom sistemu, tipu kristalne rešetke i prostornoj grupi u kojoj jedinjenje kristališe, načinjeni su oscilacioni i Weissenberg-ovi snimci difrakcije monohromatskog $\text{CuK}\alpha$ X-zračenja talasne dužine $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154178 \text{ nm}$. Rendgensko zračenje je dobijeno generatorom PW 1120 (PHILIPS) pri režimu rada rendgenske cijevi: $U = 30 \text{ kV}$ i $I = 30 \text{ mA}$. Monohromatizovanje zračenja je vršeno propuštanjem kroz standardnu niklenu foliju koja iz

primarnog snopa odstranjuje CuK β i veći dio kontinuiranog spektra. Svi snimci su načinjeni na rendgengoniometru tipa STOE sa kamerom prečnika 2R = 57.3·10⁻³ m.

Na osnovu oscilacionih snimaka izvršena je orijentacija kristala i izabrana su tri pravca duž kojih su usmjereni bazisni vektori kristalne rešetke i odredene dužine elementarnih translacija a, b i c.

Na oscilacionim snimcima oko jednog od izabranih pravaca raspored tragova difrakcionih maksimuma je pokazivao ravansku simetriju u odnosu na nultu slojnu liniju. Ovo je ukazivalo da kristali pripadaju monoklinskom sistemu. Taj pravac je izabran za osu b (osa simetrije drugog reda).

Sa Weissenberg-ovih rendgenograma definitivno je utvrđeno da kristali pripadaju monoklinskom sistemu i odredena je vrijednost monoklinskog ugla β . Na osnovu zakonitosti pojavljivanja difrakcionih maksimuma na snimcima nulte slojne linije oko ose b, i nulte i prve slojne linije oko ose c, ustanovljeno je da se refleksi tipa $h\bar{k}\ell$ javljaju sistematski bez ograničenja, a refleksi tipa $h0\ell$ i $0k0$ samo sa $\ell = 2n$ i $k = 2n$, respektivno. Ovakva zakonitost pojave difrakcionih maksimuma je omogućila jednoznačno određivanje prostorne grupe kao P₂₁/c.

Eksperimentalna vrijednost zapreminske mase (gustine) kristala (D_0) dobijena je određivanjem zapreminske mase smješte tečnosti benzola i metilen jodida u kojoj su ispitivani monokristali lebdjeli. Mjerenja gustine su vršena na sobnoj temperaturi.

Sa podacima o parametrima a, b, c i β izračunata je zapremina elementarne čelije prema relaciji za monoklinski sistem [43]

$$V = a b c \sin \beta$$

Na osnovu zapremine elementarne celije, relativne molekulske mase (M_r), pretpostavljene bruto formule $\text{FeC}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_{13}\text{S}_2$ i izmjerene zapremske mase mogli smo odrediti broj formulskih jedinica u elementarnoj celiji kristala prema relaciji

$$Z = \frac{D_0 V}{M_r u}$$

gdje je u -atomska jedinica mase.

Tabela 3.4.1 Kristalografski podaci za $\text{Fe}(\text{HL})(\text{N}_3)_2$

Bruto formula	$\text{FeC}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_{13}\text{S}_2$
Relativna molekulska masa	$M_r = 476.34$
Kristalni sistem	Monoklinski
Parametri elementarne celije	$a = 1.0262(2) \text{ nm}$ $b = 1.2525(2) \text{ nm}$ $c = 1.6666(3) \text{ nm}$ $\beta = 98.94^\circ (1)$
Zapremina elementarne celije	$V = 2115.4(6) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
Izmjerena gustina	$D_0 = 1.53 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
Izračunata gustina	$D_c = 1.496 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
Broj formulskih jedinica u elementarnoj celiji	$Z = 4$
Broj elektrona u elementarnoj celiji	972
Uslovi pojavljivanja refleksa	$hkl : \text{nema}$ $h0l : l = 2n$ $0k0 : k = 2n$
Prostorna grupa	$P2_1/c$
Maseni apsorpcioni koeficijent	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.93 \text{ mm}^{-1}$

Ovako izračunati broj formulskih jedinica je iznosio 4.09. Zaokruživanjem ovog broja na najblizu cijelobrojnu vrijednost $Z = 4$, moguće je, inverznim postupkom, izračunati "idealnu" gustinu kristala (D_c) koja prema tome iznosi $D_c = 1.496 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

Preciznije vrijednosti parametara elementarne celije mjerene su na automatskom četverokružnom difraktometru STOE-SIMENS AED u tačnjavanjem pozicija 52 difrakciona maksimuma [p.2.1.1.1], korišćenjem molibdenskog MoK α zračenja. Na taj način određeni parametri elementarne celije, zajedno sa ostalim kristalografskim podacima ispitivanog kompleksa su navedeni u Tabeli 3.4.1.

3.4.2 Rješavanje i utačnjavanje kristalne strukture

Na odabranom monokristalu dimenzija $0.31 \times 0.31 \times 0.77$ mm³ izvršeno je mjerjenje relativnih intenziteta difraktovanog X-zračenja. Mjerenja su izvršena automatskim četverokružnim difraktometrom za monokristale tipa STOE-SIMENS AED, korišćenjem MoK α zračenja monohromatizovanog sa grafitnim monohromatorom. Izmjereni su intenziteti difrakcionih maksimuma čiji su se uglovi rasijanja 2θ nalazili u intervalu od 7 do 50°, a indeksi refleksija varirali u intervalima : $-12 \leq h \leq +12$, $-14 \leq k \leq +14$ i $0 \leq \ell \leq 19$.

Izmjereno je ukupno 4106 intenziteta difrakcionih maksimuma koji su potom korigovani na Lorenc-polarizacioni faktor [p.2.1.9 i p.2.1.10]. Iz tako dobijenih korigovanih intenziteta [p.2.1.13] izračunate su odgovarajuće vrijednosti modula eksperimentalnih strukturalnih faktora $|F(hk\ell)|_o$.

Izračunati maseni apsorpcioni koeficijent kompleksnog jedinjenja je bio dovoljno mali $[\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.93 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}]$, da se nije morala vršiti korekcija i apsorpcionim faktorom [7].

Obzirom da je broj formulskih jedinica u elementarnoj celiji $Z = 4$, isti kao i multipletnost opštег položaja prostorne grupe P2₁/c, moglo se prepostaviti da u elementarnoj celiji postoji samo jedna kristalografski nezavisna

molekula.

Odnos zbiru kvadrata rednih brojeva teških atoma (Fe i 2S) i zbiru kvadrata rednih brojeva preostalih laksih atoma u elementarnoj celij iznosi približno jedan. Na osnovu ovog kriterijuma [13] postojale su realne šanse da se fazni problem riješi analizom trodimenzionalne Patterson-ove funkcije u prostornoj grupi $P\frac{2}{m}$. Izračunavanje i analiza Patterson-ove funkcije je izvršeno primjenom računarskog programa SHELXS-86 [67].

Kao rezultat ove analize odredene su relativne koordinate jednog atoma željeza (0.625 0.096 0.183) i još dva atoma za koja se pretpostavilo da su atomi sumpora (S: 0.793 0.411 0.282 i S': 0.2178 0.1486 0.0060).

Sa koordinatama ovih atoma računata je raspodjela elektronske gustine u prvoj aproksimaciji metodom Fourier-ove sinteze [p.2.2]. Od ponudenih 32 maksimuma elektronske gustine, kao mogućih položaja laksih atoma, na sonovu razmatranja njihovih medusobnih rastojanja i šematskog prikaza molekula, ukupno 24 maksimuma su identifikovana kao atomi koji mogu graditi početni model-kristalne strukture.

U daljem postupku, primjenom programskog sistema SHELX-76 [25] odredeni su položaji preostalih laksih atoma kompleksnog molekula i utaćen je model uz izotropno temperaturno kretanje svih atoma do faktora $R = 0.128$.

Poslije četiri ciklusa utaćnjavanja modela strukture uz anizotropnu temperaturnu aproksimaciju svih atoma (izuzev atoma vodonika), postignut je faktor pouzdanosti $R = 0.0528$.

Atomi vodonika su uključeni u proces anizotropsnog utaćnjavanja tako što su atomi H iz amidnih grupa učvršćeni na rastojanjima 0.09 nm od atoma azota, a ostali postavljeni i učvršćeni u položajima koji odgovaraju hibridizaciji

odgovarajućeg atoma ugljenika. U procesu utačnjavanja temepe-
raturni faktori atoma vodonika nisu varirani.

Od ukupno 4106 izmjerениh modula strukturnih faktora, upotrebom kriterijuma $|F|_o - 3 \sigma(|F|_o) > 0$, i usrednjavanjem ekvivalentnih refleksija, 2038 je svrstano u "opazene" i kao takvi su korišteni u procesu anizotropnog utačnjavanja modela strukture.

Tabela 3.4.2

Relativne koordinate nevodoničnih atoma (10^4) i ekvi-
valentni temperaturni faktori (10^6 nm 2 , označeni * 10^5)
sa standardnim devijacijama (u zagradi)

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
Fe	6305(1)	972(1)	1840(0)	292(2)
N4	7152(5)	-651(3)	2127(2)	278(12)
N3	5045(5)	-317(3)	1146(2)	275(12)
N3'	8152(5)	1094(3)	2727(2)	330(12)
N1	4537(5)	1663(3)	1157(2)	320(12)
N1'	6715(6)	2537(3)	2103(3)	345(15)
N11	7296(6)	981(3)	837(3)	363(13)
N21	5318(6)	698(3)	2811(3)	387(14)
C2	2191(8)	2847(4)	174(3)	60(2)*
S	2215(2)	1429(1)	96(1)	516(5)
C1	3701(6)	1090(4)	694(3)	294(14)
N2	3932(5)	14(3)	643(3)	320(12)
C3	4461(7)	-2196(4)	833(3)	452(19)
C4	5300(7)	-1322(3)	1235(3)	281(14)
C5	6518(6)	-1524(3)	1793(3)	285(14)
C6	7023(7)	-2545(4)	2002(3)	353(16)
C7	8163(7)	-2635(4)	2531(3)	417(18)
C8	8815(7)	-1745(4)	2878(3)	387(16)
C9	8246(7)	-747(4)	2665(3)	322(15)
C3'	9926(8)	305(5)	3686(4)	58(2)*
C4'	8803(7)	265(4)	3028(3)	332(15)
N2'	8569(6)	2075(3)	3030(3)	361(12)
C1'	7716(7)	2785(4)	2645(3)	326(15)
S'	7989(2)	4148(1)	2899(1)	464(4)
C2'	9339(8)	4109(4)	3729(3)	528(18)
N12	8202(7)	1545(4)	799(3)	585(19)
N13	9056(9)	2117(7)	736(5)	123(3)*
N22	5376(6)	-60(3)	3234(3)	387(13)
N23	5436(7)	-791(4)	3664(3)	68(2)*

Najviši maksimum elektronske gustine u konačnoj

diferntnoj Fourier-ovoj sintezi iznosio je $0.399 \cdot 10^3$ eVnm³ (0.399 e/ \AA^3).

Relativne koordinate i anizotropni temperaturni faktori atoma lakših od vodonika, koji ulaze u sastav kompleksnog molekula navedeni su u Tabelama 3.4.2 i 3.4.3,

Tabela 3.4.3 Anizotropni temperaturni faktori nevodoničnih atoma (10^5 nm², označeni * 10^6 nm²) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe	331(7)*	253(4)*	263(4)*	3(4)*	-41(5)*	-15(3)*
N1	25(4)	34(2)	22(2)	3(2)	-5(3)	11(17)*
N2	26(4)	30(2)	25(2)	-4(2)	-2(3)	9(18)*
N2'	36(4)	30(2)	31(2)	-5(2)	-4(3)	-33(17)*
N4	31(4)	28(2)	31(2)	5(2)	-12(3)	-21(18)*
N4'	36(5)	28(2)	33(2)	1(2)	-16(4)	1(18)*
N11	37(4)	37(2)	32(2)	-6(3)	-5(3)	-4(2)
N21	48(5)	32(2)	36(2)	9(2)	7(3)	25(19)*
C2	76(8)	48(3)	52(4)	23(4)	1(5)	8(3)
S1	375(15)*	465(8)*	617(10)*	74(9)*	-211(13)*	-15(7)*
C1	26(4)	36(3)	25(2)	-4(3)	-0(4)	-0(2)
N3	29(4)	30(2)	34(3)	4(2)	-4(3)	66(18)*
C3	63(6)	30(2)	40(3)	-10(3)	-2(4)	0(2)
C4	32(5)	27(2)	23(2)	-2(3)	-3(4)	0(2)
C5	30(5)	26(2)	29(3)	-5(3)	4(4)	-2(2)
C6	32(5)	29(3)	41(3)	3(3)	-7(4)	5(2)
C7	44(6)	33(3)	47(3)	6(3)	0(5)	8(3)
C8	27(5)	44(3)	41(3)	10(3)	-6(4)	10(2)
C9	34(5)	33(3)	29(3)	3(3)	2(4)	0(2)
C3'	53(7)	50(3)	59(4)	1(4)	-25(6)	-8(3)
C4'	26(5)	43(3)	26(3)	2(3)	-10(4)	-0(2)
N3'	32(4)	36(2)	36(2)	-4(3)	-10(3)	-92(19)*
C1'	30(5)	36(3)	33(3)	-11(3)	4(4)	-8(2)
S1'	513(15)*	317(6)*	520(9)*	-71(8)*	-48(12)*	-107(6)*
C2'	53(6)	53(3)	46(3)	-9(4)	-12(5)	-19(3)
N12	58(6)	77(4)	42(3)	-19(4)	10(5)	-24(3)
N13	96(8)	186(8)	93(6)	-104(6)	33(7)	-64(6)
N22	45(4)	35(2)	36(2)	-3(2)	6(3)	-12(2)
N23	91(7)	46(3)	66(3)	-3(3)	9(5)	20(3)

dok su odgovarajuće koordinate i izotropni temperaturni faktori za atome vodonika dati u Tabeli 3.4.4.

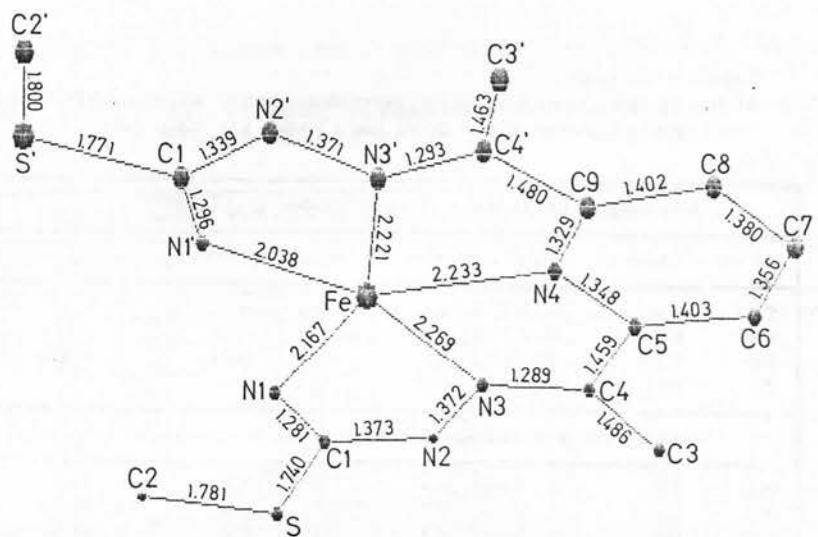
Tabela 3.4.4

Relativne koordinate (10^4) i izotropni temperaturni faktori (10^5 nm^2) atoma vodonika

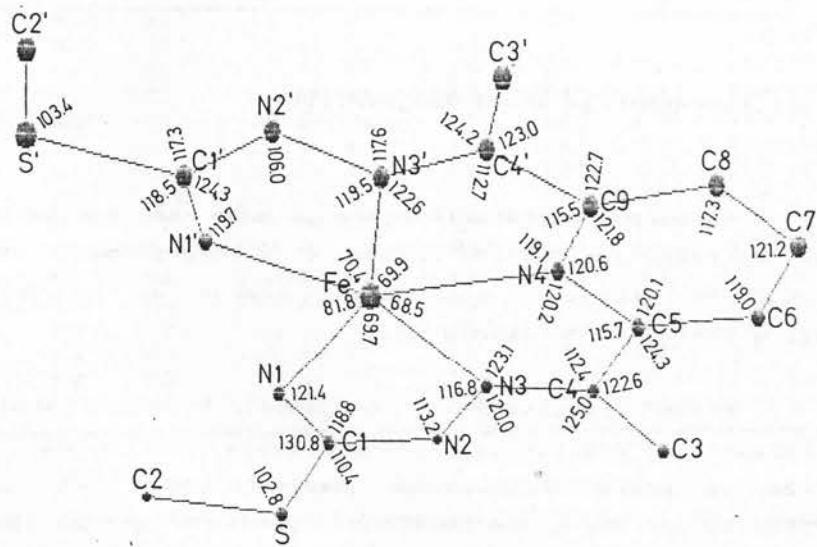
Atom	x/a	y/b	z/c	U
H1N	4551	2353	1308	36
H14N'	6041	2973	1910	38
H6	6568	-3170	1772	80
H7	8523	-3331	2667	80
H8	9626	-1805	3250	80
H31	4858	-2872	994	80
H32	4380	-2120	254	80
H33	3602	-2159	992	80
H31'	10249	-405	3809	80
H32'	9651	613	4160	80
H33'	10613	734	3522	80
H21	1396	3118	-141	80
H22	2941	3138	-29	80
H23	2223	3049	732	80
H21'	9560	4824	3910	80
H22'	10091	3782	3551	80
H23'	9088	3702	4169	80

3.4.3 Diskusija rezultata

U toku određivanja relativnih koordinata atoma računata su međuatomska rastojanja kao i uglovi između veza. Rezultati ovih izračunavanja su prikazani u Tabelama 3.4.5 i 3.4.6, kao i na Slikama 3.4.3.1 i 3.4.3.2. Na osnovu tih vrijednosti grafički su prikazani [99] molekuli (Sl.3.4.3.3) i njihovo pakovanje u elementarnoj celiji (Sl.3.4.3.4), ustanovljena je koordinacija centralnog jona zeljeza(III), izvršena je analiza planarnosti pojedinih fragmenata u strukturi molekula i utvrđen je način povezivanja molekula u kristalnoj rešetci.



S1.3.4.3.1 Sematski prikaz helatnog liganda sa Fe atomom i međuatomskim rastojanjima (10^{-1} nm)



Sl. 3.4.3.2 Šematski prikaz helatnog liganda sa Fe atomom i uglovima među vezama ($^{\circ}$)

Tabela 3.4.5
Meduatomska rastojanja nevodoničnih atoma (10^{-1} nm)
sa standardnim devijacijama (u zagradi)

Rastojanja u koordinacionom poliedru					
Atom	Atom	Rastojanje	Atom	Atom	Rastojanje
Fe	N4	2.233(4)	Fe	N1'	2.038(4)
Fe	N3	2.270(4)	Fe	N11	2.087(6)
Fe	N3'	2.220(4)	Fe	N21	2.066(6)
Fe	N1	2.167(4)			
Rastojanja u ligandu i azidnim grupama					
N4	C5	1.348(6)	C1	N2	1.373(6)
N4	C9	1.329(7)	C3	C4	1.486(7)
N3	N2	1.372(6)	C4	C5	1.459(8)
N3	C4	1.289(5)	C5	C6	1.403(7)
N3'	C4'	1.293(7)	C6	C7	1.356(9)
N3'	N2'	1.371(6)	C7	C8	1.380(8)
N3'	C1'	2.165(6)	C8	C9	1.402(8)
N1	C1	1.281(7)	C9	C4'	1.480(7)
N1'	C1'	1.296(8)	C3'	C4'	1.463(9)
N11	N12	1.192(8)	N2'	C1'	1.339(7)
C2	S	1.781(5)	C1'	S'	1.771(5)
S	C1	1.740(6)	S'	C2'	1.800(6)
N12	N13	1.150(6)	N21	N22	1.179(6)
			N22	N23	1.157(5)

3.4.3.1 Koordinacija atoma željeza(III)

Na osnovu magnetskih mjerjenja može se konstatovati da se centralni ion željeza nalazi u visokospinskom stanju ($\mu_B = 5.97$ BM) [114], što istovremeno ukazuje da se željezo nalazi u oksidacionom stanju +3.

Pri prema rezultatima rendgenostrukturne analize, neutralizacija pozitivnog nanelektrisanja centralnog jona postiže se preko negativnog nanelektrisanja iz jedne deprotonizovane NH₂ grupe helatnog liganda i sa pô jednim negativnim nanelektrisanjem iz dvije azidne grupe koje ulaze u koordinaciju centralnog jona. Na taj način, kristalna

struktura je izgradena od neutralnih kompleksnih molekula

Tabela 3.4.6 Uglovi medu vezama nevodoničnih atoma (°) sa standardnim devijacijama (u zagradi)

Uglovi medu vezama u koordinacionom poliedru							
Atom	Atom	Atom	Ugao	Atom	Atom	Atom	Ugao
N4	Fe	N3	68.5(2)	N3'	Fe	N1	151.7(2)
N4	Fe	N3'	69.9(2)	N3'	Fe	N1'	70.4(2)
N4	Fe	N1	137.9(2)	N3'	Fe	N11	93.5(2)
N4	Fe	N1'	140.3(2)	N3'	Fe	N21	87.8(2)
N4	Fe	N11	86.8(2)	N1	Fe	N1'	81.8(2)
N4	Fe	N21	84.4(2)	N1	Fe	N11	93.1(2)
N3	Fe	N3'	138.4(2)	N1	Fe	N21	90.3(2)
N3	Fe	N1	69.7(2)	N1'	Fe	N11	93.9(2)
N3	Fe	N1'	151.2(2)	N1'	Fe	N21	95.8(2)
N3	Fe	N11	84.1(2)	N11	Fe	N21	170.0(2)
N3	Fe	N21	88.3(2)				
Uglovi medu vezama u ligandu							
Fe	N4	C5	120.2(3)	C3	C4	C5	122.6(5)
Fe	N4	C9	119.1(4)	N4	C5	C4	115.7(4)
C5	N4	C9	120.6(5)	N4	C5	C6	120.1(5)
Fe	N3	N2	116.8(3)	C4	C5	C6	124.3(5)
Fe	N3	C4	123.1(4)	C5	C6	C7	119.0(5)
N2	N3	C4	120.0(4)	C6	C7	C8	121.2(5)
Fe	N3'	C4'	122.6(4)	C7	C8	C9	117.3(5)
Fe	N3'	N2'	119.5(3)	N4	C9	C8	121.8(5)
Fe	N3'	C1'	83.0(2)	N4	C9	C4'	115.5(5)
C4'	N3'	N2'	117.6(5)	C8	C9	C4'	122.7(5)
C4'	N3'	C1'	154.1(4)	N3'	C4'	C9	112.7(5)
N2'	N3'	C1'	36.5(3)	N3'	C4'	C3'	124.2(5)
Fe	N1	C1	121.4(4)	C9	C4'	C3'	123.0(5)
Fe	N1'	C1'	119.7(4)	N3'	N2'	C1'	106.0(5)
Fe	N11	N12	121.3(4)	N3'	C1'	N1'	86.7(4)
C2	S	C1	102.8(3)	N3'	C1'	N2'	37.5(3)
N1	C1	S	130.8(4)	N3'	C1'	S'	154.8(4)
N1	C1	N2	118.8(5)	N1'	C1'	N2'	124.3(5)
S	C1	N2	110.4(4)	N1'	C1'	S'	118.5(4)
N3	N2	C1	113.2(4)	N2'	C1'	S'	117.3(4)
N3	C4	C3	125.0(5)	C1'	S'	C2'	103.4(3)
N3	C4	C5	112.4(5)	N11	N12	N13	177.6(4)
				N21	N22	N23	178.4(4)

koordinacione formule $\text{Fe}(\text{III})(\text{HL})(\text{N}_3)_2$, gdje je HL jedanput deprotonizovani helatni ligand bis(S-metilizotiosemikarbazon) 2,6-diacetylpiridina.

Koordinacioni poliedar oko atoma Fe(III) može se opisati kao djelimično deformisana pentagonalna bipiramida, (Sl. 3.4.3.3) koju grade sedam atoma azota. Bazis bipiramide čine pet atoma azota iz helatnog liganda, dok se u vrhovima bipiramide nalaze atomi azota iz azidnih grupa.

Ovakva koordinacija atoma željeza(III) može se objasniti hibridizacijom njegovih atomske orbitala. Naime, u nepobudenom stanju jona željeza, prema Hund-ovom pravilu, elektroni na d-podnivoj se raspoređuju kao što je pokazano na Slici 3.4.3.5.

	s	p _x	p _y	p _z	d _{yz}	d _{xz}	d _{z²}	d _{xy}	d _{x²-y²}
n=4									
n=3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
n=2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
n=1	↑↓								

Sl. 3.4.3.5

U interakciji sa atomima iz prve sfere koordinacije dolazi do interakcije u kojoj se energije d-podnivoa promijene. Ta stanja se mogu opisati hibridnim orbitalama koje nastaju sp³d³ hibridizacijom u kojoj učestvuju 4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z, 4d_{x²-y²}, 4d_{xy} i 4d_{z²} orbitale atoma željeza(III). Ovakav tip hibridizacije omogućava koordinacioni broj sedam, kakav ima željezo(III) u ispitivanoj strukturi.

Rastojanja Fe-N se mogu grupisati oko dvije vrijednosti. U prvoj grupi, Fe-N rastojanja variraju od 0.2167 nm do 0.2269 nm, i ostvaruju se sa atomima azota iz helatnog liganda (N1,N3,N3',N4) preko kojih se ne vrši neutralizacija centralnog jona. Drugu grupu rastojanja centralnog jona sa atomima azota čine oni atomi azota (N1' iz helatnog liganda, N11 i N21 iz azidnih grupa) preko kojih se

vrši neutralizacija centralnog jona. Ova Fe-N rastojanja variraju od 0.2038 nm do 0.2088 nm.

Od ukupno pet atoma azota helatnog liganda koji ulaze u koordinaciju, četiri atoma azota su na većim rastojanjima (srednja vrijednost Fe-N je 0.2223 nm), i pripadaju prvoj grupi Fe-N rastojanja, dok je Fe-N1' rastojanje (0.2038 nm) znatno kraće i odgovara Fe-N rastojanjima azidnih grupa. Atom azota N1' potiče iz deprotonizovane NH₂ grupe.

3.4.3.2 Koordinacija i konformacija helatnog liganda

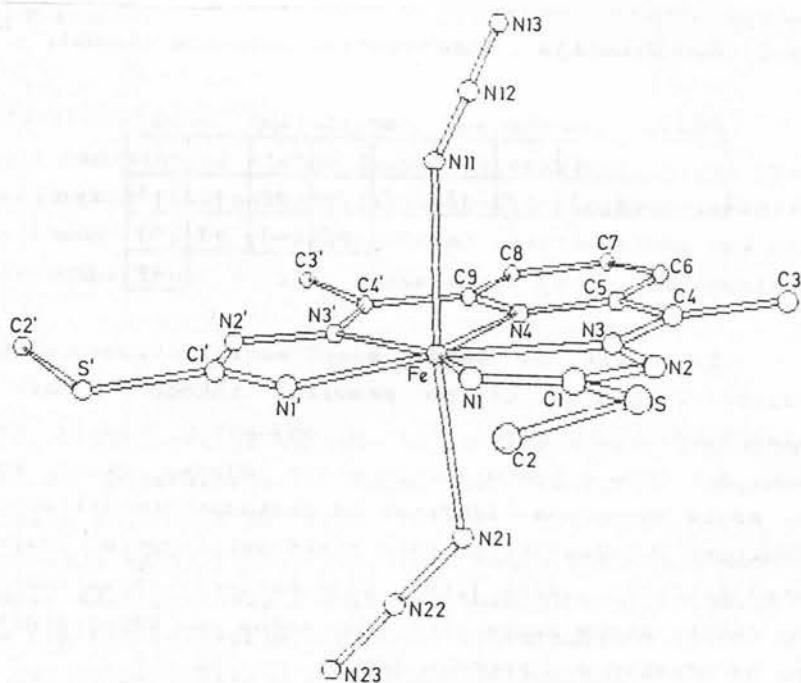
Prema dosadašnjim rezultatima rendgenostrukturalnih analiza nekih kompleksa prelaznih metala sa helatnim ligandom bis(tiosemikarbazom)-2,6-diacetylpiridina [100] ovaj ligand se ponaša kao pentadentatni (NNNSS) ligand, gdje u koordinaciju centralnog jona pored atoma azota ulaze i atomi sumpora.

Za razliku od toga, bis(S-metilizotiosemikarbazom) 2,6-diacetylpiridina se po pravilu takođe ponaša kao pentadentatni, neutralan ili u anjonskom stanju helatni ligand, pri čemu u koordinaciju ulaze umjesto atoma sumpora atomi azota NH₂ grupe. Izuzetak od pentadentatnosti se javlja u strukturi 2,6-diacetylpiridin bis(S-metilizotio semikarbazonato) nikl(II) jodida [118], gdje helatni ligand koordinuje preko četiri atoma azota. Pri tome jedna od terminalnih NH₂ grupe ne učestvuje u koordinaciji.

Iz literature je poznato da pentadentatni NNNSS ligand bis(S-metilizotiosemikarbazom) 2,6-diacetylpiridina u strukturi Fe(L)(NCS)₂ [100], kao i njegov tetradentatni NNNN S-metilderivat u strukturi Ni(HL)I [118] zauzimaju približno planarnu konformaciju, gradeći ekvatorijalnu ravan okruženja.

U kristalnoj strukturi koju opisujemo u ovom radu, bis(S-metilizotiosemikarbazom) 2,6-diacetylpiridina se ponaša

kao jedanput deprotonizovan pentadentatni (NNNNN) helatni ligand sa takođe približno planarnom konformacijom. [Sl.3.4.3.3]. Deprotonacija liganda se realizuje na jednoj od terminalnih NH₂ grupa (N1'H), pri čemu se ova grupa javlja u (potencijalno) amino formi. U prilog tome govori znatno skraćenje Fe-N1' rastojanja (u odnosu na ostala Fe-N rastojanja iz helatnog liganda), kao posljedica delokalizacije elektronske gustine po odgovarajućem petoclanom prstenu (Fe,N1',C1',N2',N3').



Sl.3.4.3.3 Sadržaj asimetrične jedinice i prostorni prikaz kompleksne molekule

U susjednom, ekvivalentnom petoclanom prstenu (Fe,N1,C1, N2,N3) prisutna je više izrazena lokalizacija elektronske gustine, što se može zaključiti na osnovu duzina C1-N1(0.1281 nm) i C1-N2(0.1373 nm) veza, koje više odgovaraju dvostrukoj, odnosno jednostrukoj C-N vezi. Kao

posljedica ovakve raspodjele elektronske gustine S-metilizotiosemikarbazidnog fragmenta iz ovog petočlanog prstena, terminalna N1Hz grupa se javlja u imino formi, pri čemu dolazi do transfera jednog od atoma vodonika te grupe na atom azota N2 hidrazinskog ostatka. U prilog tome govori i jaka vodonična veza realizovana između atoma azota N2 i N11(1-x, -y, -z) atoma azidne grupe susjednog molekula (0.2862 nm, kao i ugao kod atoma vodonika od 175,4(3) $^{\circ}$).

Pored pomenuta dva petočlana prstena u čiji sastav ulazi atom Fe(III), pri koordinaciji helatnog liganda nastaju još dva petočlana prstena: (Fe,N3,C4,C5,N4) i (Fe,N3',C4', C9,N4). Ekvivalentna međuatomska rastojanja i uglovi između veza u ovim petočlanim prstenovima se ne razlikuju značajno.

Rastojanja i uglovi među vezama u piridinskom prstenu su u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima [100,109].

U strukturi helatnog liganda se nalaze i četiri metilne grupe, od kojih se dvije vezuju za atome sumpora (S-CH₃ je 0.1800 nm i 0.1781 nm), dok se druge dvije vezuju za atome ugljenika C4 i C4', sa C-CH₃ rastojanjima od 0.1486 nm i 0.1463 nm nešto kraćim od jednostrukе C-C veze. Konfiguracije S-metil grupe u odnosu na C1-N1 vezu su različite: jedna je *cis*-, a druga *trans* (Sl. 3.4.3.3).

Međuatomska rastojanja i uglovi unutar helatnog liganda su u dobroj saglasnosti sa odgovarajućim vrijednostima nadenim u srodnim strukturama [100,118,109].

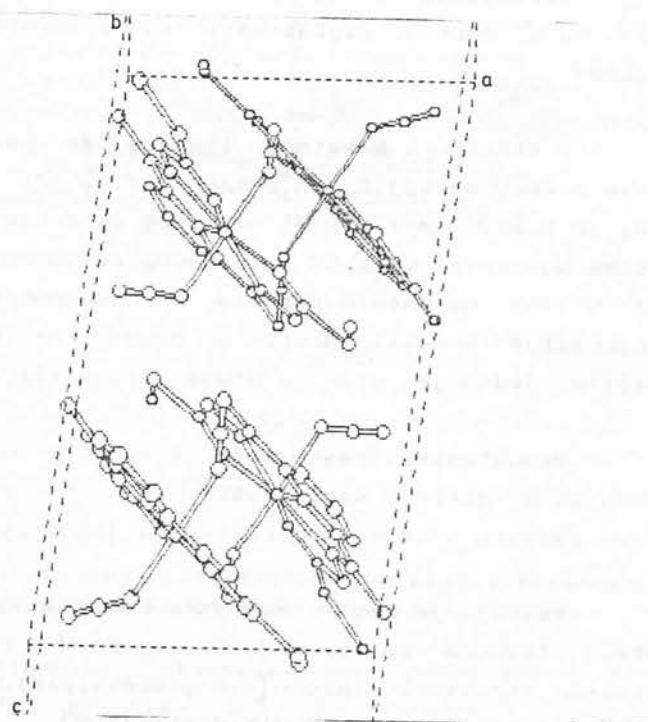
Rastojanje centralnog jona Fe(III) od atoma azota iz helatnog liganda su uporediva sa Fe-N rastojanjima u kristalnoj strukturi dihloro[2,6-diacetylpiridin bis(semikarbazon)]zeljezo(III) hlorid dihidrata [109].

Pored atoma azota iz helatnog liganda u koordinaciji

atoma Fe(III) učestvuju i atomi azota azidnih grupa. Rastojanja između atoma azota u azidnim grupama kreću se u intervalu od 0.1150 nm do 0.1192 nm, a N-N-N ugao u obje azidne grupe je veoma blizu 180° (Tabela 3.4.6). Ove vrijednosti medusobnih rastojanja i uglova su u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima [120].

3.4.3.3 Pakovanje kompleksnih molekula

Pored pomenute dominantne vodonične veze $\text{N}_2\text{-H}_2\cdots\text{N}11$ ($1-x, -y, -z$) = 0.2862 nm, sa uglom kod H od 175.4° , koja spaja susjedne kompleksne molekule preko jedne azidne grupe (N11-N12-N13), u strukturi su uočene još dvije slabije vodonične veze između atoma azota N23 (druge azidne grupe) i atoma azota N1 i N1'. Dužine ovih veza iznose:



Sl. 3.4.3.4 Pakovanje molekula $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{N}_3)_2]$ u elementarnoj čeliji kristala

$$N1 - H1 \cdots N23(1-x, 0.5+y, 0.5-z) = 0.3202 \text{ nm}$$

$$\angle N1 - H1 - N23 = 165^\circ$$

$$N1' - H1' \cdots N23(1-x, 0.5+y, 0.5-z) = 0.3164 \text{ nm}$$

$$\angle N1' - H1' - N23 = 171^\circ$$

Vodonične veze u strukturi grade trodimenzionu mrežu kompleksnih molekula.

Pored ovih vodoničnih veza nadeni su i van der Waals-ovi kontakti između kompleksnih molekula ostvareni preko terminalnih metilnih grupa za koje van der Waals-ov radius iznosi 0.200 nm [50]. Pakovanje molekula u elementarnoj celiji je prikazano na Sl. 3. 4. 3. 4.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitane neke fizičke osobine i odredene kristalna i molekulska struktura četiri kompleksna jedinjenja prelaznih metala: akva(1-naftoilhidrazon acetilacetonato) bakra(II), akva bis(S-metilizotiosemikarbazon 2-furaldehid) kobalt(II) diperhlorata, bis(acetilaceton) [tetrakis(S-metilizotiosemikarbazonato)] dinikla(II) i di(cazido) 2,6-diacetylpiridin bis(S-metilizotiosemikarbazonato) željeza(III).

1. Ustanovljeno je da jedinjenje akva(1-naftoilhidrazon acetilacetonato) bakra(II), $\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})$, kristalise u monoklinskom sistemu, u prostornoj grupi $P2_1/c$. Struktura je riješena metodom teškog atoma i utvrđena do faktora pouzdanosti $R = 0.036$.

Helatni ligand 1-naftoilhidrazon acetilacetona se ponaša kao dianjon koji u koordinaciju atoma bakra ulazi kao tridentatni (ONO) ligand. Pored ova tri atoma iz helatnog liganda u koordinaciju atoma bakra(II) ulazi i kiseonik iz molekula vode, tako da se gradi kvadratoplanarno okruženje.

U asimetričnoj jedinici elementarne celijske se nalaze dva hemijski ekvivalentna, ali kristalografski nezavisna kompleksna molekula. Atomi kompleksnih molekula su raspoređeni približno u dvije ravni: ravan naftalenskog prstena i ravan u kojoj leže atomi koji koordinuju bakar. Ugao među tim ravnima iznosi 56.97° u jednom i 47.89° u drugom molekulu.

Molekuli iz jedne asimetrične jedinice su povezani vodoničnim vezama između atoma O_w i O₁, tako da čine dimere. Dimeri iz susjednih asimetrijskih jedinica elementarne celijske su povezani vodoničnim vezama i van der Waals-ovim vezama,

tako da grade lance paralelno osi c, a ovi lanci se povezuju u slojeve paralelno YOZ ravni.

2. Za kristale visokospinskog kompleksa $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})] (\text{ClO}_4)_2$, gdje je HL neutralan bidentatni (NNN) helatni ligand S-metilizotiosemikarbazon 2-furaldehida, je utvrđeno da pripadaju monoklinskom sistemu i da kristalisu u prostornoj grupi C2/c. Struktura je riješena metodom teškog atoma i model je utaćen do faktora pouzdanosti $R = 0.060$.

Kristalna struktura je izgradena od kompleksnih katjona i anjona perhlorata koji su međusobno u jonskoj interakciji. Kompleksni katjon čine jon kobalta, dva simetrijski ekvivalentna bidentatna neutralna helatna liganda i molekul vode. Jon kobalta i kiseonik iz vode se nalaze na osi simetrije drugog reda. Okruženje kobalta(II) se može opisati kao deformisana trigonalna bipiramida.

Helatni ligand je približno planaran. Ugao medu ravnima simetrijski ekvivalentnih liganada HL i HL' iznosi 52.24° .

Molekuli su vodoničnim vezama povezani u lance duž smjera [001]. Lanci se slabim vodoničnim vezama vežu u slojeve paralelne ravni XOZ.

3. Slabo paramagnetično kompleksno jedinjenje bis-(acetilacion) [tetrakis(Smetilizotiosemikarbazonato)] dinikl (II), $\text{Ni}_2[\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_4]$, pripada triklinskem sistemu i kristališe u prostornoj grupi $P\bar{1}$. Struktura je riješena direktnim metodama korišćenjem programskih sistema SHELXS-86 i SHELIX-76. Model strukture je utaćen do faktora pouzdanosti $R = 0.066$.

Kristalna struktura se sastoji od hemijski ekvivalentnih, a kristalografski nezavisnih asimetričnih binuklearnih kompleksnih molekula. Dva atoma nikla(II) su približno

kvadratno planarno okružena sa po četiri atoma azota iz oktadentatnog helatnog liganda tetrakis[S-metilizotiosemikarbazon] bis(acetylacetona). Pored toga, kod atoma nikla iz tri monomerne jedinice ostvaruju se kontakti sa atomima nikla(II) iz susjednih molekula. Ovo vjerovatno dovodi do slabo izraženog paramagnetizma.

Atomi jednog monomernog fragment leže približno u istočravni bliskoj koordinacionoj ravni centralnog jona metala. Torzija ovih ravni monomernih jedinica se dogada oko C₆5-C₇5 jednostruke C-C veze.

Svaka monomerna jedinica helatnog liganda se ponosa kao dianjon. U svim monomernim jedinicama, osim jedne u molekulu B, je ustanovljena delokalizacija elektronske gustine tiosemikarbazidnih fragmenata uslijed deprotonacije terminalnih NH₂ grupe. Ta deprotonacija se statistički realizuje po molekulu A u kristalnoj rešetci. Molekul B, uslijed izražene lokalizacije elektronske gustine na jednoj NH grupi treba da posjeduje dipolni karakter.

Zbog intenzivnih termalnih kretanja koje vrše S-metil grupe, javili su se izvjesni problemi u utačnjavanju strukture koji se nisu mogli otkloniti variranjem naseljenosti atomskih položaja.

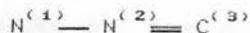
4. Odredena je kristalna i molekulska struktura visoko-spinskog kompleksa željeza(III)- Fe(III)(HL)(N₃)₂, gdje je HL jedanput deprotonizovan helatni ligand bis(S-metilizotiosemikarbazon) 2,6-diacetylpiridina,(C₁₃H₁₈N₇S₂). Ustanovljeno je da kompleksno jedinjenje kristališe u prostornoj grupi P2₁/c monoklinskog sistema.

Koordinacioni poliedar oko atoma Fe(III) može se opisati kao djelimično deformisana pentagonalna bipiramida koju grade sedam atoma azota. Helatni ligand u koordinaciju ulazi kao monoanjon, vezujući željezo(III) preko pet atoma

azota koji čine bazis bipiramide, dok se u vrhovima nalaze po jedan atom azota iz azidnih grupa. Ustanovljeno je da su atomi azota, preko kojih se vrši neutralizacija centralnog jona, bliže jonu željeza od onih koji koordiniraju željezo, ali se preko njih ne vrši neutralizacija centralnog jona. Helatni ligand je približno planaran i zauzima ravan bazisa pentagonalne bipiramide.

Molekuli su u strukturi povezani vodoničnim vezama koje grade trodimenzionu mrežu.

Kod svih helatnih liganada ispitivanih kompleksa prisutna je hidrazonska grupa:



Rezultati ovog rada pokazuju da ovakvi ligandi po pravilu ulaze u koordinaciju sa centralnim jonom preko atoma azota N⁽¹⁾. Međuatomski rastojanja u hidrazonskoj grupi u nekim ranije riješenim strukturama [81,111,112,80,72] imaju srednje vrijednosti od: N-N = 0.141 nm i N-C = 0.134 nm. Poredajući sa srednjim vrijednostima odgovarajućih međuatomskih rastojanja u našim strukturama od N-N = 0.139 nm i N-C = 0.134 nm možemo konstatovati da su u dobroj saglasnosti i da se karakter tih veza pri kompleksiranju u ovakvim uslovima bitno ne mijenja.

Osim rendgenostruktturnom analizom monokristala, navedena kompleksna jedinjenja su okarakterisana i metodom difrakcije X-zračenja na prahu, magnetnim mjeranjima i termičkom analizom.

5. LITERATURA

1. Китаев, Ю.П., Бузыкин, Б.И., "Гидразоны", Наука, Москва (1974)
2. Група аутора, "Химия гидразонов", Наука, Москва (1977)
3. Padhye, S., Kauffman, G.B., Coord. Chem. Rev., 63, 127(1985)
4. Carpenter, G.B., "Principles of Crystal Structure Determination", W.A. Benjamin, New York (1969)
5. Juric, M.K., "Atomska fizika", Naučna knjiga, Beograd (1976)
6. Кантор, Ч., Шинел, П., "Биофизическая химия", том 2., Мир, Москва (1984)
7. Порай-Кошиц, М.А., "Практический курс рентгеноструктурного анализа", Том II, Издательство Московского Университета (1960)
8. Бландел, Т.Л., Джонс, Л.Н., "Кристаллография белка", "Мир", Москва (1979)
9. Давидов, А.С., "Квантовая механика", "Наука", Москва (1973)
10. Гласскер, Дж.П., Трублад, К.Н., "Анализ кристаллической структуры", "Мир", Москва (1974)
11. * * * "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol.III, The Kynoch Press, Birmingham (1952)
12. Бокий, Г.Б., Порай-Кошиц, М.А., "Рентгеноструктурный анализ", Том I, Издательство Московского Университета, (1964)
13. Липсон, Г., Кокрен, В., "Определение структуры кристаллов", Изд. иностранной литературы, Москва (1956)
14. Buerger, M.J., "Contemporary Crystallography", McGraw-Hill Book Company, New York (1970)
15. Milic, B.S., "Zbirka zadataka iz teorijske fizike" II deo, Beogradski izdavačko-grafički zavod (1971)
16. Whittaker, E.J.W., Acta Cryst. 6, 222 (1953)

17. Azaroff, L.V., *Acta Cryst.*, 9, 315 (1956)
18. Willis, B.T.M., Pryor, A.W., "Thermal Vibrations in Crystallography", Cambridge University Press (1975)
19. Stout, G.H. Jensen, L.H., "X-Ray Structure Determination", Macmillan, New York (1968)
20. Cruickshank, D.W.J., *Acta Cryst.*, 9, 747 (1956)
21. Špoljskij, E.V., "Atomska fizika I", (prevod), Zavod za izd. udž., Beograd (1963)
22. Zachariasen, W.H., *Acta Cryst.*, 16, 1139 (1963)
23. Asbrink, S., Werner, P.E., *Acta Cryst.*, 20(3), 407 (1966)
24. Engel, P., "Fourier- und Pattersonmethoden", privatna komunikacija
25. Sheldrik, G.M., "SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination", University of Cambridge (1976)
26. Azaroff, L.V., "Elements of X-Ray Crystallography", McGraw-Hill, New York (1975)
27. Милбурн, Г., "Рентгеновская кристаллография", "Мир", Москва (1975)
28. Buerger, M.J., "Vector Space", Wiley, New York (1959)
29. Buerger, M.J., "Crystal Structure Analysis", Wiley, New York (1960)
30. Harker, D., Kasper, J.S., *Acta Cryst.*, 1, 70 (1948)
31. Woolfson, M.M., "Direct Methods in Crystallography", Oxford University Press (1961)
32. Sayre, D., *Acta Cryst.*, 5, 60 (1952)
33. Cochran, W., Woolfson M.M., *Acta Cryst.*, 8, 1 (1955)
34. Zachariasen, W.H., *Acta Cryst.*, 5, 68 (1952)
35. Lipson, S.G., Lipson, H., "Optical Physics", Cambridge University Press (1969)
36. Fris, S.E., Timorjeva, A.B., "Kurs opšte fizike", Zavod za izd. udž., Beograd (1970)
37. Яворский, Б.М., Пинский, А.А., "Основы физики", Том 2., "Наука", Москва (1972)
38. Buerger, M.J., "X-ray Crystallography", Wiley, New York (1963)
39. James, R.W., "The Optical Principles of the Diffraction of

- X-rays ", " The Crystalline State", Vol. II,
Bell, London (1957)
40. James, R.W., Acta Cryst., 1, 132 (1948)
41. Karle, J., Karle, I.L., Acta Cryst., 21, 849 (1966)
42. Karle, J., Karle, I.L., Acta Cryst., 21, 860 (1966)
43. * * * "International Tables for X-Ray Crystallography",
Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham (1952)
44. Fazlić, R., Lukić, S., Divjaković, V., VIII kongres matematičara, fizičara i astronoma Jugoslavije,
Priština (1985)
45. * * * "International Tables for X-Ray Crystallography",
Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham (1974)
46. Schomaker, V., Waser, J., Marsh, R.E. Bergman, G., Acta
Cryst., 12, 600 (1959)
47. Vicković, I., "CSU-Crystal Structure Utility- A highly
Automatic und Selectiv Program for the Calcula-
tion und Pressentation of Geometrical Para-
meters und Their e.s.d.'s in the Crystal
Structure Analysis", Faculty of Science,
University of Zagreb (1988)
48. Gould, S.E., "Neorganske reakcije i struktura", Naučna
knjiga, Beograd (1967)
49. Greg, C.D., "Principles of Chemistry", Allin and Bacon,
inc., Boston (1969)
50. Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond", Cornell
University Press, Ithaca (1960)
51. Pine, H.S., Hendrickson, B.J., Cram, J.D. Hammond, S.G.,
"Organska kemija", Školska knjiga, Zagreb
(1984)
52. Leovac, M.V., Divjaković, V., Fazlić, R., Engel, P.,
Transition Mett. Chem., (primljeno u štampu)
53. Дъкар, М., Догерти, Р., "Теория возмущений молекулярных
орбиталей в органической химии", Мир, Москва
(1977)
54. Kondratjev, N.V., "Struktura atoma i molekula", Naučna
knjiga, Beograd (1966)
55. Wykoff, R.W.G., "Crystal Structures", Wiley-Interscience,

New York (1966)

56. Пинентел, Г., Спратли, Р., "Как квантовая механика объясняет химическую связь", Мир, Москва (1973)
57. Trotter, J., Acta Cryst., 13, 732 (1960)
58. Trotter, J., Acta Cryst., 14, 101 (1961)
59. Abrahams, S.C., Robertson, J.M. White, J.G., Acta Cryst., 2, 238 (1949)
60. Cruickshank, D. W., Acta Cryst., 10, 504 (1957)
61. Grdenić, D., "Molekule i kristali", Školska knjiga, Zagreb (1973)
62. Барнард, А., "Теоретические основы неорганической химии", Мир, Москва (1968)
63. Divjaković, V., Leovac, M.V., In: III Congresso Italo-Yugoslavo, Parma, 68 (1979)
64. Hamilton, W.C., Ibers, J.A., "Hydrogen Bonding in Solids" W. A. Benjamin Inc., New York (1968)
65. Epifanov, G.I., "Fizika čvrstog stanja", Elektroteh. fak., Sarajevo (1969)
66. Lions, F., Dance, I.G., Lewis, J., I. Chem. Soc. (A), 565 (1967)
67. Sheldrick, G.M., "SHELXS-86", Program for Automatic Phase Problem Solution", University of Göttingen (1986)
68. Peterse, W.J.A., Palm, J.M., Acta Cryst., 20, 147 (1966)
69. Cruickshank, D.W.I., "Crystallographic Computing", Munksgaard (1970)
70. Geary, W.J., Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971)
71. Divjaković, V., Ribár, B., Leovac, M.V., Gerbeleu, N. V., Z. Kristallogr., 154, 83 (1981)
72. Leovac, M.V., Divjaković, V., Petrović, D., Argay, Gy., Kálmán, A., Polyhedron, 2, 1307 (1983)
73. Дей, К., Селбин, Д., "Теоретическая неорганическая химия", Химия, Москва (1976)
74. Картмел, З., Фоулс, Г.В.А., "Валентность и строение молекул", Химия, Москва (1979)
75. Divjaković, V., Leovac, M.V., Ribár, B., Argay, G., Kálmán, A., Acta Cryst., B 38, 1738 (1982)

76. Divjaković, V., Leovac, M.V., Ribář, B., Zbornik radova,
13, PMF, Novi Sad (1983)
77. Divjaković, V., Zbornik radova, 14, PMF, Novi Sad
(1984)
78. Leovac, M.V., Divjaković, V., Češljević, V., Engel, P.,
Polyhedron, 6, 1901 (1987)
79. Petrović, A.F., Ribář, B., Petrović, D., Leovac, M.V.,
Gerbeleu, N.V., J. Coord. Chem., 11, 239 (1982)
80. Petrović, D., Ribář, B., Carić, S., Leovac, M.V.,
Z. Kristallogr., 150, 3 (1979)
81. Campbell, M. J. M., Coord. Chem. Rev., 15, 279 (1975)
82. Kálmán, A., J. Chem. Soc.,(A), 1875 (1971)
83. Симонов, Ю.А., Янпольская, М.А., Шова, С.Г., Гэрбэлзүү,
Н.В., Бельский, В.К., Малиновский, Т. И., Кристаллография,
Докл. акад. наук СССР, 275,
1419 (1984)
84. Гэрбэлзүү, Н.В., Ревенко, М.Д., Леовац, М.В., Жур. неорг.
химии, 22, 1009 (1977)
85. Divjaković, V., Leovac, M.V., Cryst. Struct. Commun., 7,
689 (1978)
86. Mathew, M., Palenik, G.J., Clark, G.R., Inorg. Chem., 12,
446 (1973)
87. Dassy, G., Fares, V., Scarmuzza, L., Cryst. Struct.
Commun., 5, 605, (1976)
88. Leovac, M.V., Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad (1978)
89. Герасимов, В.И., Ревенко, М.Д., Биоушкин, В.Н., Гэрбэлзүү,
Н.В., Белов, Н.В., Кристаллография, 21, 399
(1981)
90. Биоушкин, В.Н., Герасимов, В.И., Белов, Н.В.,
Кристаллография, 26, 323 (1981)
91. Алегра, Дж., Основы прямых методов определения фаз в
рентгеноструктурном анализе, у кн. "Прямые
методы в рентгеновской кристаллографии", под.
ред. Лэда М. и Палмера, Р, Мир, Москва (1983)
92. Лед, М., Палмер, Р., "Метод сложения символов умноговал-
рианрнтный метод", у кн. "Прямые методы в рентген-
овской кристаллографии", под ред. Лэда М. и

- Палмера, Р., Мир, Москва (1983)
93. Hughes, E. W., Acta Cryst., 6, 871 (1953)
 94. Karle, J., Hauptman, H., Acta Cryst., 9, 635 (1956)
 95. Woolfson, M.M., Germain, G., Acta Cryst., B 24, 91 (1955)
 96. Cochran, W., Acta Cryst., 8, 473 (1955)
 97. Germain, G., Main, P., Woolfson, M.M., Acta Cryst. B 26, 274 (1970)
 98. Germain, G., Main, P., Woolfson, M.M., Acta Cryst., B 26, 275 (1970)
 99. MOLDRAW, Program fo mol. draw., Depart. of Physics, University of Firenza (1985)
 100. Dessim, G., Fares, V., Cryst. Struct. Comm., 10, 1025 (1981)
 101. Divjaković, V., Leovac, M.V., Argay, Gy., Kálmán, A., God. Jugosl. cent. kristalogr., 18, 68 (1983)
 102. Симонов, Ю., Бельский, В.К., Гэрбэлэу, Н.В., Шова, С.Г., Арион, В.Б., Докл. Акад. Наук СССР, З, 282, 600 (1985)
 103. West, R.A., Solid State Chemistry, John Wiley, New York (1984)
 104. Cotton, F.A., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, Wiley-Interscience, New York (1971)
 105. Янпольская, М.А., Шова, Ц.Г., Гэрбэлэу, Симонов, Ю.А., Бельский, В.К., Дворкин, А.А., Ж. неорг. химии, том 28, 7, 1744 (1983)
 106. Banks, C.V., Barnum, D.W., J. Amer. Chem. Soc, 80, 3579, 4767 (1958)
 107. Симонов, Ю.А., Янпольская, М.А., Шова, С.Г., Гэрбэлэу, Н.В., Бельский, В.К., Малиновский, Т.И., Кристаллография, Докл. Акад. Наук, 275, 1419 (1984)
 108. Divjaković, V., Leovac, M.V., nepublikovani radovi
 109. Palenik, G.J., Wester, W.D., Ryhlevska, U., Palenik, R.C., Inorg. Chem., 15, 1314 (1976)
 110. Smeets, W. J.J., Spek, A.L., Acta Cryst., C 43, 870 (1987)
 111. Leovac, M.V., Čundak, S., Nepublikovani radovi

112. Divjaković, V., Leovac, M.V., Fazlić, R., XX konferencija Jugosl. cent. kristalogr., Sarajevo (1985)
113. Клисарова, Ј., Докторска дисертација, Универзитет у Скопљу (1984)
114. Divjaković, V., Leovac, M.V., Češljević, V., Fazlić, R., Argay, G., Kalman, A., XII konferencija Jugosl. cent. kristalogr., Mostar (1987)
115. Fazlić, R., Divjaković, V., XII konferencija Jugosl. cent. kristalogr., Mostar (1987)
116. Stephens, S.F., Vagg, R.S., Acta Cryst., B 33, 3159 (1977)
117. Fazlić, R., Divjaković, V., Zbornik radova PMF Novi Sad, 16, Sekcija za fiziku (1986)
118. Divjaković, V., Fazlić, R., Beck, H., Z. Kristallogr., 185, 326 (1988)
119. Симонов, Ю., Гэрбензү, Н.В., Ревенко, М.Д., Шова, С.Г., Заводник, В.Е., Русу, Б.Г., Кристаллография, том 30, 6, 1090 (1985)