

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Примљено: -1. јула 1996			
Орг. јед.	Брј	Датум	Обради
0603	9/197		

DIPLOMSKI RAD

Rinčić Sanja

KARAKTERIZACIJA STABILIZACIONE ENERGIJE
KRISTALNIH KOMPLEKSA CINKA (II) SA
METILPIRAZOLOM

NOVI SAD
1996.

Ovim putem želim da se zahvalim

Dr Svetlani Lukić, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na svesrdnoj pomoći oko savlađivanja metodike, interpretaciji rezultata i korisnim sugestijama koje su doprinele uspešnoj realizaciji ovog rada.

Dr Ani Kozmidis-Petrović, vanrednom profesoru Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, na pregledu rukopisa i korisnim sugestijama oko formulacije i interpretacije rezultata.

Dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je, kao rukovodilac Laboratorije za eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja, omogućio sva eksperimentalna merenja i pružio veliku pomoć pri izboru problema.

Šešum Branislavu, tehničkom saradniku Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći pri eksperimentalnim merenjima.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. ELEKTRONSKA KONFIGURACIJA CINKA I NJEGOVE KARAKTERISTIKE KAO CENTRALNOG JONA U KOMPLEKSNIM JEDINJENJIMA.....	1
1.2. KARAKTERISTIKE LIGANDA	3
1.3. PREGLED ISPITIVANIH UZORAKA.....	4
2. JONI PRELAZNIH METALA U KRISTALNOM POLJU.....	5
2.1 OSNOVI TEORIJSKOG PRISTUPA	5
2.2. SIMetriJA OKRUŽENJA.....	6
3. MOGUĆNOSTI TERMIČKE ANALIZE KRISTALNIH KOMPLEKSA.....	10
3.1. DTA, TG, DTG ANALIZA I DSC KALORIMetriJA.....	10
3.2. KVALITATIVNA I KVANTITATIVNA KARAKTERIZACIJA TAČAKA FAZNOG PRELAZA	14
3.3. UTVRĐIVANJE MEHANIZMA TERMIČKE DEKOMPOZICIJE	15
4. NEKE OPŠTE KARAKTERISTIKE KOMPLEKSA $Zn(HL)_2Cl_2$..	17
5. MEHANIZAM TERMIČKE DEKOMPOZICIJE.....	20
6. PRORAČUN STABILIZACIONE ENERGIJE	28
7. ZAKLJUČAK	33
8. LITERATURA.....	34

1. UVOD

1.1. Elektronska konfiguracija cinka i njegove karakteristike kao centralnog jona u kompleksnim jedinjenjima

Poznato je da karakteristike liganda bitno utiču na mogućnosti formiranja i osobenosti koordinacionih jedinjenja. Svakako da i metalni kompleksi koji se baziraju na ligandima sa pirazolom pružaju niz različitih mogućnosti za istraživanja vezana za njihovu sintezu i strukturu.

Od posebnog interesa je odnos između koordinacije metalnih centara i reaktivnosti različitih biološki aktivnih molekula sa ligandima koji potiču od pirazola. Neki derivati pirazola mogu se koristiti za ekstrakciju različitih metalnih jona.

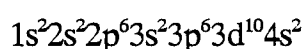
Pirazoli se javljaju i kao sastojci mnogih lekova, herbicida i fungicida [1].

Predmet istraživanja ovog rada su jedinjenja cinka Zn(II) koja spadaju u grupu koordinacionih jedinjenja gde se kao ligand javlja 3(5)-amino-4acetil-5(3)-metilpirazol (HL). Cink pripada grupi prelaznih 3d-elemenata. Svojstva ovog atoma i neke fizičke veličine prikazane su u tabeli 1.1 [2].

Tabela 1.1.

simbol elementa	redni broj	metalni radijus (nm)	jonski radijus M^{2+} (nm)	kristalna struktura	tačka topljenja (°C)	tačka ključanja (°C)	gustina (g/cm ³)
Zn	30	0.134-0.147	0.074	heksagonalno gusto pakovanje (iskrivljena)	419	906	7.14

Elektronska konfiguracija atoma cinka je



Kako su i d- i s-orbitale popunjene do kraja, ova konfiguracija se smatra stabilnom.

Pošto spoljašnji sloj ovog elementa ima dva s-elektrona, on pokazuje težnju samo za otpuštanjem elektrona, zbog čega gradi jedinjenja stepena oksidacije +2. U kompleksnim jedinjenjima cinka sreće se jonsko stanje Zn(II).

Na osnovu Verner-ove teorije (A. Werner, 1893.) kompleksna jedinjenja su tako građena da se oko centralnog atoma koji je najčešće jon prelaznog elementa (metala), nalazi izvestan broj grupa (neutralnih molekula, atoma ili jona) koji nose naziv ligandi.



čiji broj zavisi od samog elementa, odnosno njegovog jona, koji stoji u centru i služi kao graditelj kompleksa, kao i prirode grupa, odnosno od jačine polja koje djeluje oko centralnog atoma [3].

Broj liganda u kompleksu zavisi od njihove koordinacione sposobnosti, odnosno dentatnosti. Ligandi, koji zauzimaju samo jedno mesto u unutrašnjoj sferi kompleksa, jesu monodentatni, a mogu biti i bi-, tri- i polidentatni ligandi. Kada je višeatomski ligand vezan za isti centralni atom sa dva ili više atoma, naziva se helatni.

Koordinacijska sposobnost centralnog atoma meri se brojem atoma vezanih neposredno za centralni atom u kompleksu. Taj se broj zove koordinacioni broj (KB). On zavisi od prirode centralnog atoma, od njegove veličine i elektronske konfiguracije. Metalni jon teži da ostvari najveći mogući koordinacioni broj (12).

Fenomen građenja kompleksa danas, objašnjen je težnjom centralnog jona da prihvatanjem "pozajmice" u elektronskim parovima od liganda, stabilizuje svoju elektronsku konfiguraciju.

Najstabilniji su oni kompleksi koji su svoju elektronsku konfiguraciju upotpunili do elektronske konfiguracije plemenitog gasa [4].

Za upoznavanje strukture kompleksnih jedinjenja važno je i određivanje njihovih magnetnih osobina. Magnetne osobine kompleksa, a samim tim i raspored elektrona u d-orbitalama, određuje se merenjem magnetne susceptibilnosti.

Komplekse, kod kojih su ligandi vezani za unutrašnje d-orbitale centralnog jona nazivamo unutrašnje-orbitalnim kompleksima, a ako su vezani samo za spoljašnje orbitale centralnog jona, takve komplekse nazivamo spoljašnje-orbitalnim kompleksima. S obzirom na magnetna svojstva razlikujemo niskospinske komplekse ili komplekse sa sparenim spinovima i visokospinske ili komplekse sa slobodnim spinovima [2].

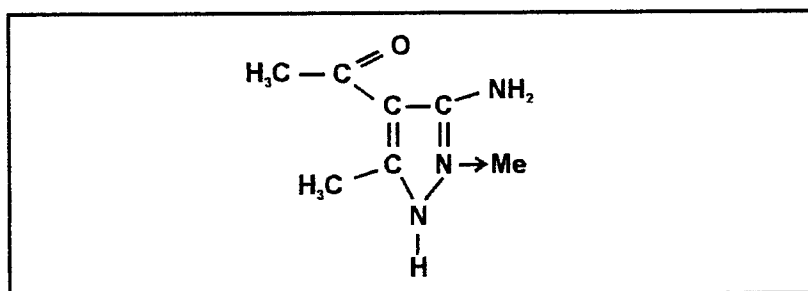
Ispitivana kompleksna jedinjenja sa pirazolom su prema tome, dijamagnetični niskospinski spoljašnje-orbitalni kompleksi.

1.2. Karakteristike liganda

Opšta osobina liganda čija je osnova pirazol, jeste da su oni koordinisani preko "piridinskog" azotovog atoma. Takođe, i drugi azotov atom u slučaju pirazolatnog anjona, koji je formiran deprotonovanjem "pirolvog" azota, učestvuje u koordinaciji što rezultuje u formiranju polinuklearnih kompleksa u kojima ligand igra premošćujuću ulogu [1].

Ligand 3(5)-amino-4-acetil-5(3)-metilpirazol (HL) dobijen je u procesu višečasovne sinteze, prema postupku objavljenom ranije [1]. Kao rezultat procesa dobijeni su beli igličasti kristali HL u žućkastom rastvoru, te je za njihovu separaciju bilo neophodno višečasovno mirovanje rastvora, a potom ispiranje čistom vodom.

Strukturna formula ovog liganda data je na slici 1.1.



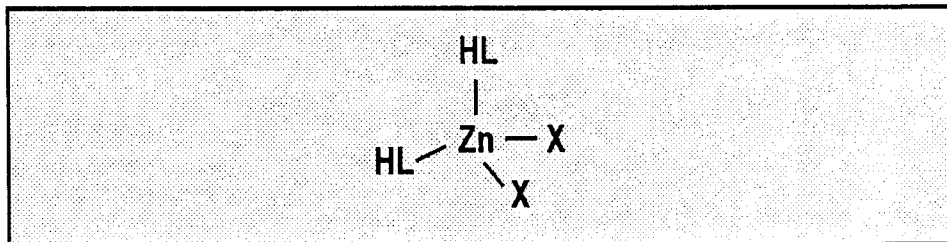
Slika 1.1.

Kao što se može videti sa slike 1.1. prisustvo i položaj mogućih elektron-donor atoma ukazuje da se ovaj ligand može koordinisati na nekoliko načina.

1.3. Pregled ispitivanih uzoraka

U ovom radu su ispitivani kristali iz serije novosintetisanih kompleksnih jedinjenja sa pirazolom kao ligandom. S obzirom da se radi o monodentatnom ligandu, u koordinaciju su ulazila dva njegova molekula, a preostala koordinaciona mesta su popunjavana različitim jonima i radikalima zavisno od tipa kompleksa [5].

Tako su realizovani kompleksi s koordinacionim poliedrima u vidu tetraedra, u kojima se cink nalazi kao centralni jon. Ispitivana jedinjenja cinka se mogu predstaviti opštom formulom $Zn(HL)_2X_2$, gde je $X=Cl, Br, I$, a u principu se realizuju na način prikazan na slici 1.2.



Slika 1.2.

Svi ispitivani uzorci su dobijeni u formi vrlo sitnih monokristala bele boje.

2. JONI PRELAZNIH METALA U KRISTALNOM POLJU

2.1 Osnovi teorijskog pristupa

Struktura kompleksa, a odatle i njegove osobine zavise od elektronske strukture centralnog jona, ali i od prirode liganda, jer jedan te isti centralni jon može da gradi sa različitim ligandima komplekse različite strukture. Uticaj elektronske strukture centralnog jona i priroda liganda na sastav i strukturu kompleksa tumači teorija kristalnog polja.

Prema ovoj teoriji (H. Bethe, 1929.) postoji uzajamni uticaj između elektrona liganda i elektrona u d-orbitalama metalnog jona, u smislu elektrostatičkog odbijanja. Posledica toga je izvesna destabilizacija d-orbitala. Step en te destabilizacije, odnosno visina energetskog nivoa tih orbitala zavisi od njihovog položaja u odnosu na ligande [6].

Drugim rečima, stanje valentnih elektrona u kompleksu određeno je elektrostatičkim poljem koje čine joni koordinisani oko centralnog atoma. Osnovna pretpostavka od koje polazi ova teorija jeste da su atomi u kompleksu zadržali svoju individualnost, odnosno da nema prekrivanja elektronskih oblaka centralnog atoma i liganda. Ligandi se tretiraju kao tačkasta naelektrisanja koja se smeštaju u rogljeve koordinacionog poliedra i stvaraju elektrostatičko polje (kristalno polje). Zavisno od jačine i simetrije, ovo polje smanjuje degeneraciju d- (ili f-) orbitale centralnog jona i daje elektronske nivoe karakteristične za kompleks [7].

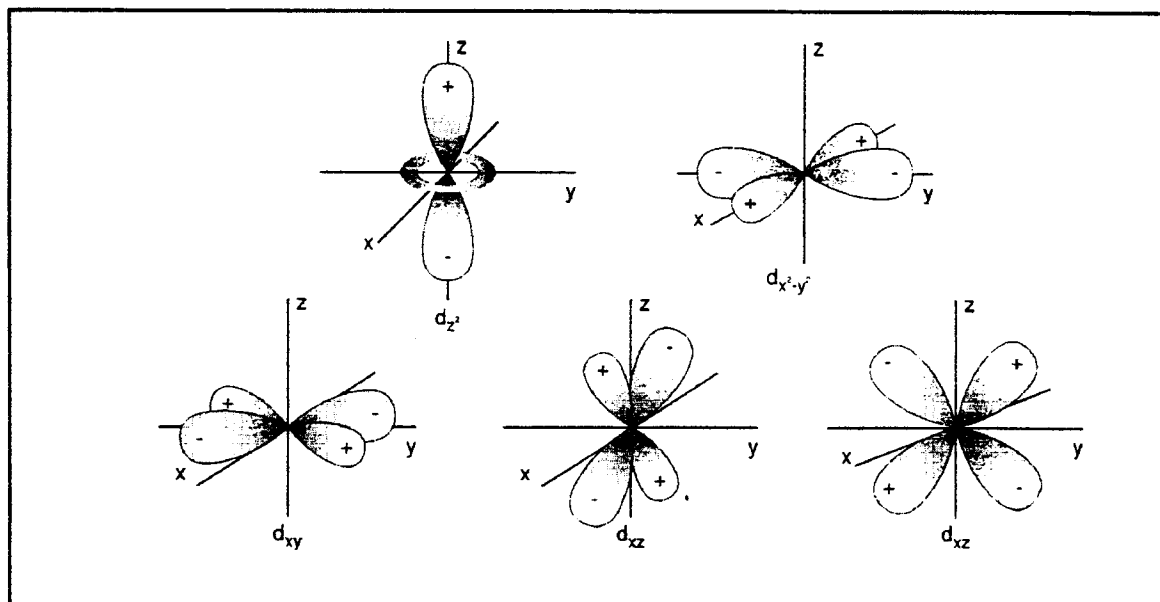
Teorija kristalnog polja prikazuje kompleks kao višeatomski sistem u kome postoji elektrostatički uticaj liganda na centralni atom. Operator interakcije se izražava kao:

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

gde je: q_i - naelektrisanje liganda
 \vec{R}_i - radijus vektor i - tog tačkastog liganda
N - broj atoma u okruženju

Kako je uticaj okolnih liganda mnogo slabiji od interakcije unutar centralnog atoma, V se tretira kao perturbacija na energetsko stanje slobodnog atoma. Uticaj perturbacija kristalnog polja ogleđa se u razdvajanju degenerisanih elektronskih stanja centralnog atoma (jona). Efekat delimičnog ili potpunog uklanjanja degeneracije zavisi od tipa simetrije koordinacionog okruženja.

Poznato nam je da su d-orbitale različito usmerene u prostoru, to jest različite su vrste simetrije: jedna duž x i y osa ($d_{x^2-y^2}$), druga duž ose z (d_z^2), treća između x i y osa (d_{xy}), četvrta između osa x i z (d_{xz}) i peta između osa y i z (d_{yz}), što je prikazano na slici 2.1.



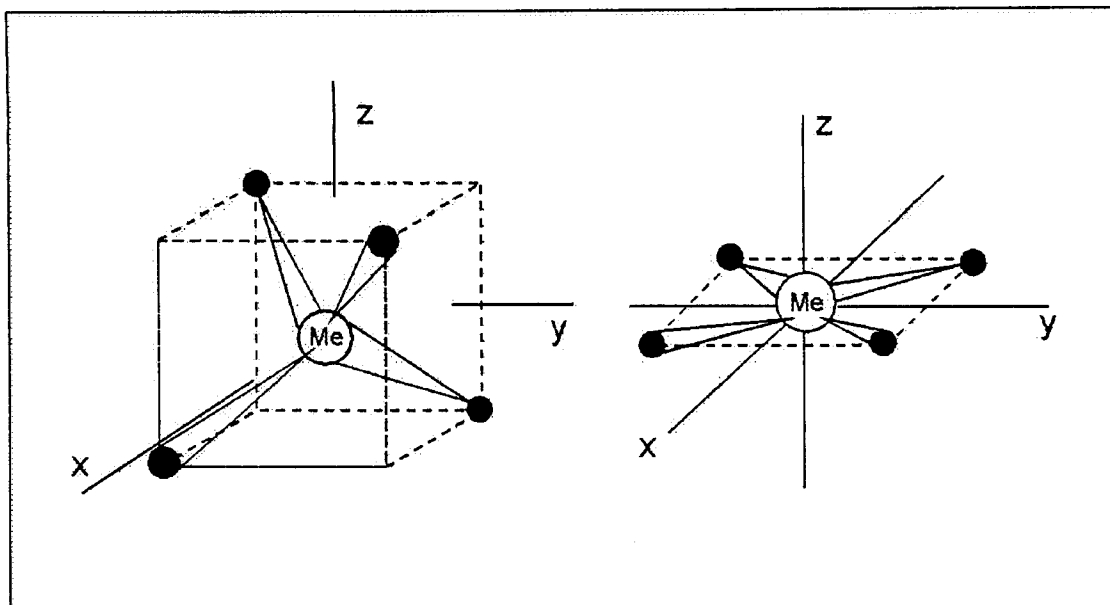
Slika 2.1. d-orbitale centralnog jona metala

2.2. Simetrija okruženja

Joni prelaznih metala se uglavnom pojavljuju u okruženjima oktaedarskog oblika (koordinacioni broj 6) i u okruženjima tetraedarskog tipa (koordinacioni broj 4). Ova okruženja mogu biti pravilna, ali se često javljaju i okruženja sa narušenom pravilnošću, na primer tetragonalno deformisani (izduženi ili spljošteni) oktaedri ili trigonalno deformisani oktaedri. Osim toga, javljaju se i okruženja kao kvadratno-planarna (koordinacioni broj 4), piramidalna (koordinacioni broj 5) i druga.

U slučaju da je koordinacioni broj četiri, ostvaruju se dve osnovne koordinacije: tetraedarska i kvadratna (planarna) koordinacija. Faktori koji određuju da li će prelazni metal formirati tetraedarske ili kvadratno-planarne komplekse (slika 2.2.) jesu:

- energija stabilizacije kristalnim poljem (to je stepen stabilizacije d-orbitala na račun liganda i zavisi od broja elektrona u nižem i višem energetsom nivou), i
- međusobno odbijanje liganda (koje zavisi od dimenzija liganda i njihove elektronegativnosti) [8].



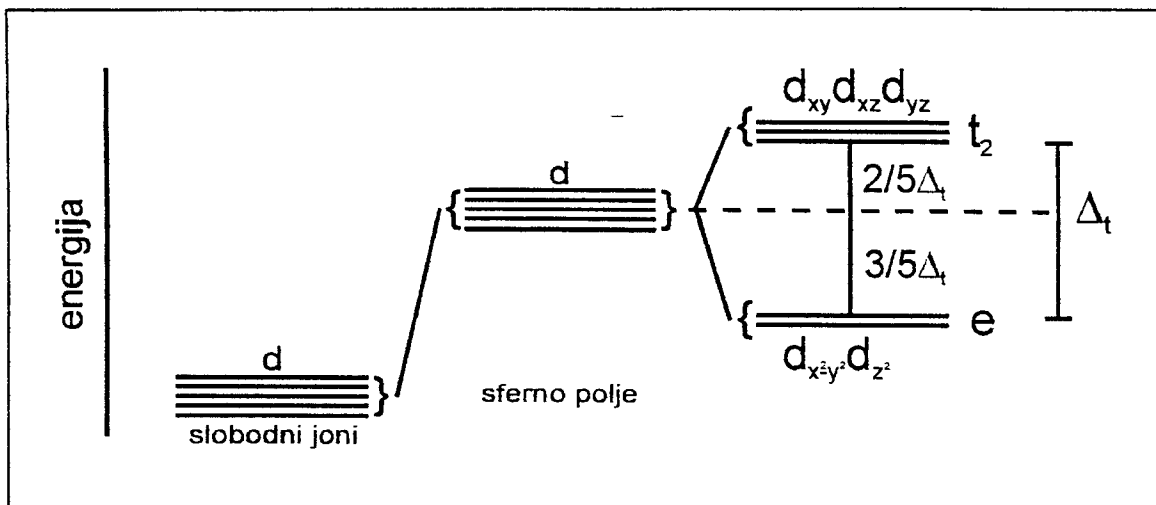
Slika 2.2. Tetraedarski (a) i kvadratni (b) raspored liganda oko centralnog jona

Tetraedarski kompleksi su građeni tako da se četiri atoma liganda nalaze razmešteni u rogljevima tetraedra u čijem je središtu jon metala.

Cink (II)-jon gradi komplekse sa tetraedarskom koordinacijom. Kako su d-orbitale slobodnog centralnog jona iste energije, tj. degenerisane su, u prisustvu liganda, zbog elektrostatičkog odbijanja između liganda i d-orbitala raste energija degenerisanih d-orbitala i nastaje pet pobuđenih, degenerisanih d-orbitala.

Kod tetraedarske koordinacije ligandi se nalaze između osa X, Y i Z, te ligandno polje maksimalno deluje na d-orbitale koje se prostiru između osa X, Y i Z tj. na d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} (t_2).

Drugim rečima, d-orbitale se energetske cepaju pod uticajem tetraedarskog ligandnog polja na tri energetske bogatije t_2 orbitale i dve energetske niže e-orbitale ($d_x^2 - y^2$ i d_x^2) (slika 2.3.) [8]. Razlika u energiji Δ_t (ili $10 D_q$) između t_2 i e-orbitala naziva se energija cepanja ili razdvajanja. Ona je veća što je veća gustina elektrona liganda kojima deluje na d-orbitale centralnog jona.



Slika 2.3. Cepanje nivoa d-orbitala u tetraedarskom kristalnom polju

Kako je ligandno polje jače što je ligand bliži centralnom metalnom jonu, tj. što je čvršće vezan, možemo zaključiti da energija cepanja Δ_t zavisi i od vrste i naboja centralnog metalnog jona. Ako je posredi ista vrsta liganda i ako je broj elektrona u d-orbitalama isti, onda je energija cepanja veća ako je viši naboj metalnog jona (jače elektrostatičko privlačenje između metalnog jona i liganda).

Ako je ukupna energija cepanja Δ_t , onda je niži energetski nivo (e) $3/5\Delta_t$, a viši energetski nivo (t_2) $2/5\Delta_t$, tj. sniženje energije e-orbitala mora biti jednako porastu energije t_2 orbitala (u odnosu 3:2). Dakle, s obzirom na prosečnu energiju svih pet d-orbitala (koja je na slici 2.3. označena horizontalnom isprekidanom linijom) energija nižeg nivoa niža je za $3/5\Delta_t$, a energija višeg nivoa viša je za $2/5\Delta_t$.

Svako cepanje energetskih nivoa degenerisanih (pobuđenih) d-orbitala centralnog metalnog jona u ligandnom polju dovodi do određene stabilizacije nastalog kompleksa. Energija stabilizacije ligandnog polja (LFSE*) zavisi od broja elektrona u nižem (e) i višem (t_2) energetskom nivou.

Kristalna polja različite jačine izazivaju određene specifične efekte. Cepanje d-orbitala omogućava d-elektronima da zauzmu niži ili viši nivo. Koji će nivo elektroni zauzeti zavisi od širine cepanja Δ . Prema tome, postoje dve grupe:

1. Jako kristalno polje dovodi do velike širine cepanja Δ što uslovljava konfiguraciju sa sparenim elektronima - niskospinsko osnovno stanje.
2. Slabo kristalno polje dovodi do male širine cepanja Δ što uslovljava konfiguraciju sa nesparenim elektronima - visokospinsko osnovno stanje.

Prelazak elektrona iz nižeg u viši nivo omogućen je apsorpcijom svetla u talasnom području koje odgovara energiji Δ . Tako se do podataka o cepanju d-nivoa u kristalnom polju dolazi ispitivanjem apsorpcionih spektara kompleksnih jedinjenja.

* engl. Ligand Field Stabilization Energy

Za veći broj kompleksa Δ iznosi 1-4 eV što odgovara svetlosti talasne dužine od 3300Å do 10000Å, a kako je to uglavnom područje vidljive svetlosti, može se reći da je prelaz uslovljen cepanjem d-nivoa uzrok boji kompleksa [9].

3. MOGUĆNOSTI TERMIČKE ANALIZE KRISTALNIH KOMPLEKSA

Pod pojmom termičke analize podrazumevaju se metode kojima se ispituju fizički parametri sistema u zavisnosti od temperature, pri čemu se fizički parametri registruju kao dinamička funkcija temperature.

Sušтина termičke analize sastoji se u određivanju temperatura na kojima se menja fizičko stanje materijala ili njegov hemijski sastav, na primer: energija (diferencijalno-termijska analiza), dimenzije (dilatometrija), masa (termo-gravimetrija), električna provodnost, količina izdvojenog gasa i drugo [7].

Vrlo široku primenu nalaze termogravimetrija (TG) i diferencijalno-termička analiza (DTA). Endotermni i egzotermni procesi koji nastaju kao posledica fizičkih transformacija i hemijskih reakcija supstance pod uticajem toplote detektuju se metodom DTA, dok se promena mase registruje TG metodom.

Primena samo jedne metode ne obezbeđuje dovoljno informacija o ispitivanom sistemu, te je neophodno kombinovati rezultate dobijene različitim termoanalitičkim metodama.

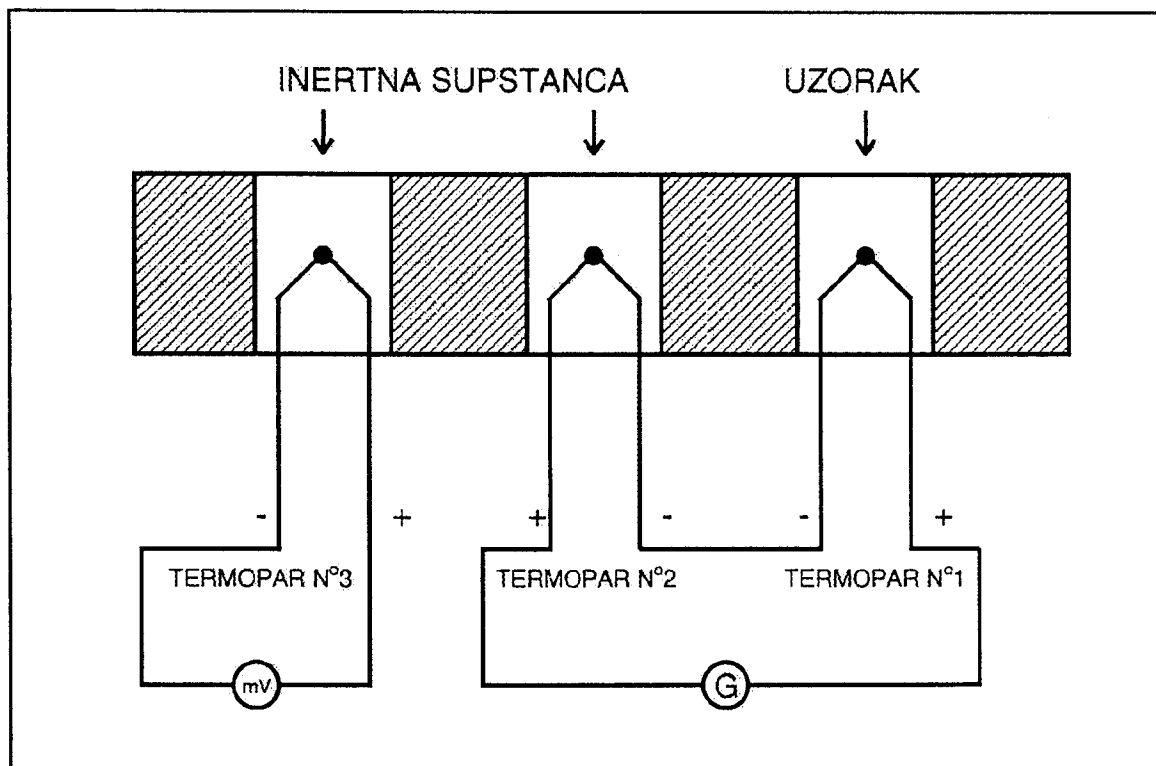
3.1. DTA, TG, DTG analiza i DSC kalorimetrija

Diferencijalno-termička analiza (DTA) zasniva se na upoređivanju termičkih svojstava ispitivanog uzorka i termički inertnog referentnog materijala u određenom temperaturnom intervalu. Registrujući parametar je razlika temperature ($\Delta T = T_{uz} - T_r$) između ispitivanog uzorka (T_{uz}) i referentnog materijala (T_r) koji se zagrevaju ili hlade pri istim uslovima, konstantnom brzinom.

Različita promena temperature ispitivanog uzorka pri zagrevanju ili hlađenju u odnosu na temperaturu referentnog materijala uslovljena je promenom entalpije usled odvijanja nekog procesa u ispitivanom uzorku. To mogu biti topljenje, promena kristalne strukture, ključanje, isparavanje, reakcije dehidratacije, disocijacije, oksidacije, redukcije, razaranje kristalne rešetke i druge. Ove transformacije praćene su oslobađanjem ili apsorbovanjem toplote. U opštem slučaju, dehidratacija, disocijacija, redukcija i neke druge reakcije razlaganja praćene su endotermnim efektima, a kristalizacija, oksidacija i neki procesi razlaganja egzotermnim efektima [10].

Od entalpije procesa koji se odvija u ispitivanom uzorku u toku zagrevanja (ili hlađenja) pri nepromenljivim ostalim uslovima, zavisi i veličina, odnosno površina dobijenog pika na DTA krivoj zagrevanja (ili hlađenja). Ovo omogućava da se metoda DTA može iskoristiti i za kvantitativna određivanja toplote transformacija koje se dešavaju u toku ispitivanja [7].

Uređaji za DTA imaju obično tri termo-pare od kojih jedan meri temperaturu peći, a druga dva koja su vezana serijski, po šemi datoj na slici 3.1., mere jačinu struje koja odgovara razlici temperature između peći i ispitivanih materijala.



Slika 3.1. Šema vezivanja termoparova u aparaturi za DTA

Sve dok se u ispitivanom uzorku ne odigrava nikakva reakcija, temperatura u sve tri komore ravnomerno raste, odnosno, dok milivoltmetar svojom strujom ukazuje na postignutu temperaturu, galvanometar ostaje u ravnotežnom položaju. Međutim, ako dođe do egzotermnog ili endotermnog efekta, kroz galvanometar će proticati struja koja odgovara razlici temperatura ispitivanog i inertnog materijala (ΔT). Dobijeni podaci prikazuju se grafički u odnosu na koordinatni sistem čija je apscisa vreme, a ordinata ΔT (razlika temperature). Na DTA krivama endotermni maksimum će biti usmeren naniže, a egzotermni naviše u odnosu na takozvanu osnovnu liniju koja bi bila dobijena da se u ispitivanoj supstanci nije dogodila nikakva termička transformacija.

DTA se koristi za identifikaciju materijala u smislu određivanja termičkih konstanti, izučavanja kinetike faznih prelaza i hemijskih reakcija. Najširu primenu ova metoda je našla u hemiji, a posebno u analitičkoj hemiji kao kontrolna brza analiza. U novije vreme sve se više koristi i u industriji, tako da je sastavni deo mnogih pogonskih laboratorija u fabrikama za proizvodnju glinice, keramike, stakla i tako dalje.

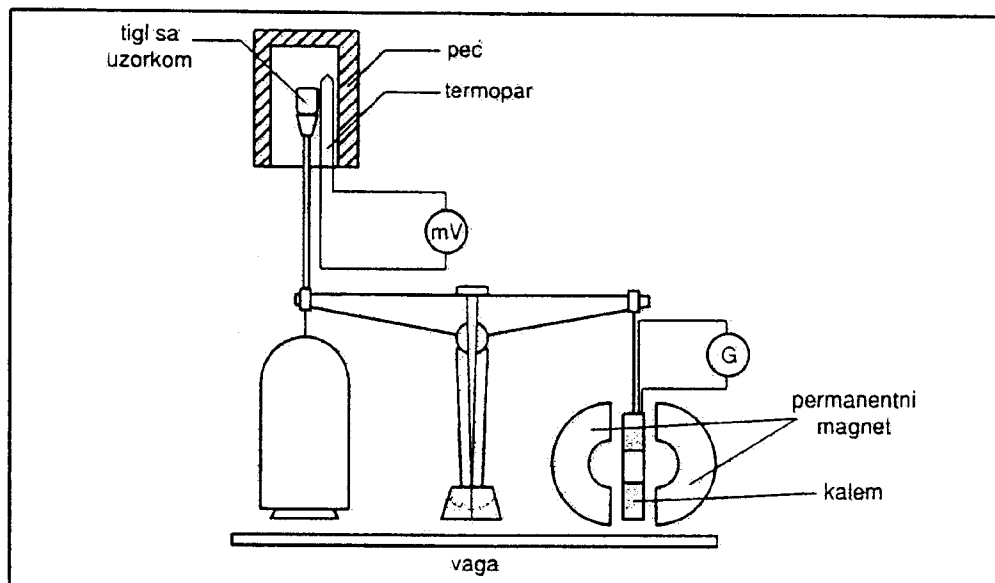
Fazne transformacije materijala, uglavnom su praćene promenom mase (Δm), te se u praksi pomoću odgovarajuće aparature (derivatografi) beleži kriva gubitka mase (TG), a takođe i kriva brzine promene mase (DTG) [7].

Termogravimetrija, kao metoda, sastoji se u sledećem: uzorak se zagreva u peći tako da temperatura ravnomerno raste zatom brzinom. Temperatura se može

kontrolisati preko napona termopara, dok se promena mase zapaža na vagi. Rezultati merenja daju termogravimetrijske krive (TG) u zavisnosti od vremena.

Na osnovu izmene mase, moguće je utvrditi tačne procentne odnose komponenti, kao i stehiometrijske odnose konstituenata u jedinjenjima. Međutim, u slučajevima kada dve reakcije slede neposredno jedna za drugom ili ukoliko se prekrivaju, procena krivih je otežana i rezultati su nepouzdana. Da bi se teškoće u proceni termogravimetrijskih krivi otklonile, razrađena je metoda derivacione termogravimetrije, koja predstavlja diferenciranje krivih TG. Na taj se način dosta nejasna kriva linija TG analize prevodi na DTG krivu, koja svojim ekstremima jasno ukazuje na temperature na kojima se odigravaju procesi koji se detektuju.

Aparatura (slika 3.2.) koja radi na principu indukcije, omogućuje direktnu registraciju prvog izvoda termogravimetrijskih promena od temperature, jer kad se usled izmene težine uzorka u peći poremeti ravnoteža dolazi do pomeranja kalema u homogenom magnetnom polju, što ima za posledicu indukovanje struje koja se meri galvanometrom. S obzirom da je jačina struje u ovakvom sklopu proporcionalna brzini pomeranja kalema u polju magneta, odnosno brzini promene težine ispitivanog uzorka, galvanometar pokazuje vrednosti koje karakterišu izvode TG veličine.



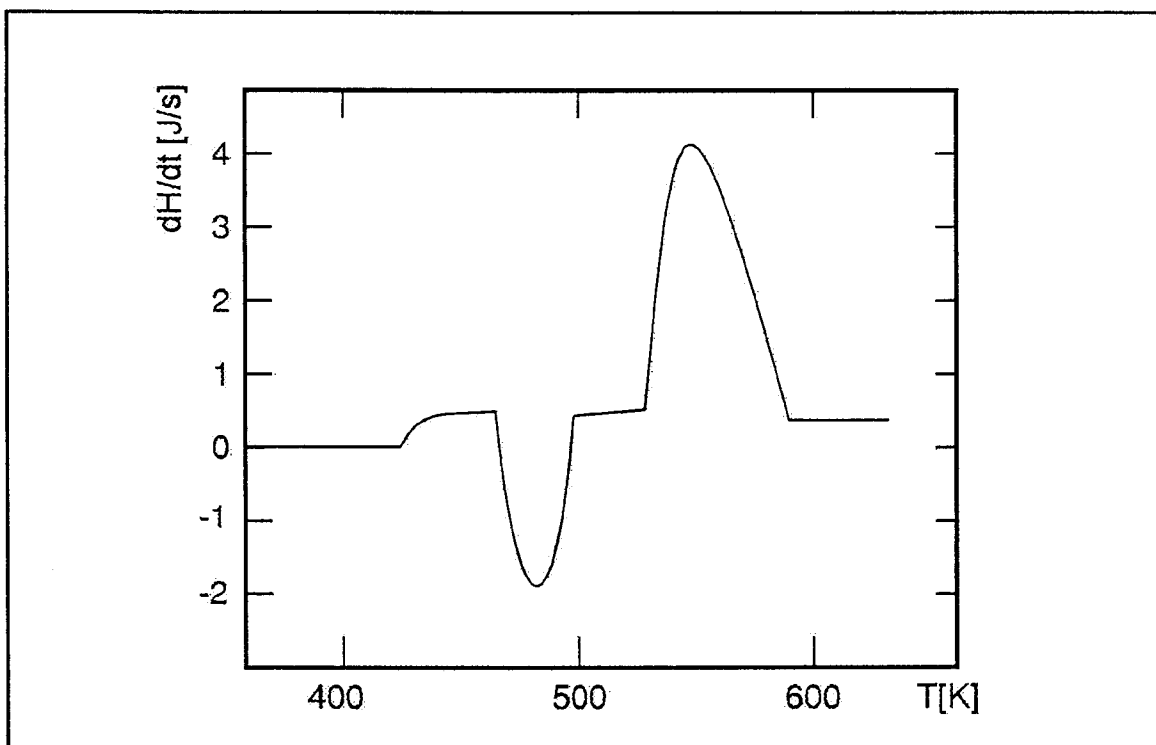
Slika 3.2. Principijelna šema aparature za TG i DTG

Svoju punu efikasnost diferencijalno-termička analiza (DTA), termogravimetrija (TG) i diferencijalna termogravimetrija (DTG) imaju tek u zajedničkoj, i ukoliko je to moguće paralelnoj primeni. F. Paulik i J. Paulik su 1955. godine konstruisali aparaturu za složenu termičku analizu pomoću koje je moguće sa jedinstvenim uzorkom ispitati promenu težine, brzinu te promene i entalpijske promene u zavisnosti od temperature. Ovakav uređaj se naziva "derivatograf" [11].

Pojam diferencijalne skening kalorimetrije (DSC) uveo je 1963. godine Watson, da bi se opisala instrumentalna tehnika kojom se registruje protok toplote $\left[\left(d_q / dt\right)_{\Delta T} = 0\right]$.

Uzorak i referentna supstanca se zagrevaju ili hlade istom brzinom, pri čemu se njihova temperatura održava konstantnom. DSC uređaj je tako izrađen da amplituda pikova na eksperimentalnoj krivoj neposredno daje brzinu promene energije $\left(\frac{dH}{dt}\right)$, a površina pika ukupnu promenu energije [7].

Tipična DSC kriva prikazana je na slici 3.3.



Slika 3.3. Prikaz DSC krive

Kao i kod DTA, površina DSC pika je direktno proporcionalna promeni entalpije.

$$P = K \cdot \Delta Hm \quad (3.1.)$$

gde je K - konstanta nezavisna od temperature, m - masa uzorka, a P- površina.

Metodika podrazumeva da se u kalorimetru nalaze ispitivani uzorak i referentna supstanca pod jednakim uslovima. Da bi u svakom trenutku bili na istoj temperaturi neophodno je kontrolisati protok toplote u uzorku. Uređaj meri energiju koja se koristi za izjednačavanje temperature i ona je proporcionalna toploti reakcije.

3.2. Kvalitativna i kvantitativna karakterizacija tačkaka faznog prelaza

Diferencijalno termička analiza se koristi i za kvantitativna određivanja toplote koja se oslobađa ili troši u toku procesa. Prvu teoriju o mogućnostima DTA za kvantitativna određivanja dao je S. Speil sa saradnicima (1945.). Prema ovoj teoriji površina DTA pika proporcionalna je količini toplote koja se oslobađa ili troši u toku ispitivane transformacije, što se može analitički prikazati na sledeći način [11]:

$$m\Delta H = gK_s \int_a^b \Delta T dt \quad (3.2.)$$

gde je: m - masa uzorka

ΔH - ukupna količina toplote koja se apsorbuje ili oslobodi u toku razmatrane reakcije

g - dimenziona i geometrijska konstanta

K_s - toplotna provodljivost uzorka

$\int_a^b \Delta T dt = P$ - površina pika

Kako je procena veličine površine pod DTA krivom skopčana sa nizom teškoća, samim tim i procena entalpijskih promena na osnovu jednačine 3.2. ostaje sporna. Naime, postoje mnogi faktori, kako instrumentalni tako i oni koji zavise od karakteristika uzorka i inertne supstance, koji po pravilu nisu od bitnijeg uticaja, ali se ne može tvrditi da se neki od njih ne mogu eksponirati.

U instrumentalne faktore spadaju: atmosfera u peći, veličina peći, materijal i geometrija nosača uzorka, brzina zagrevanja, karakteristike sistema za detekciju, a faktori koji su vezani za karakteristike uzorka su: veličina čestica uzorka, toplotna provodljivost, toplotni kapacitet, količina uzorka i gustina pakovanja. Svaki od ovih faktora se može posebno analizirati i mogu se utvrditi odgovarajuće korekcije. Međutim, najveći broj mogućih uticaja na smanjenje tačnosti rezultata, eliminiše se u praksi na taj način što se procene vrše na osnovu relativnih metoda. To podrazumeva da se pod istim uslovima snimaju DTA krive ispitivane supstance i materijala čija je odgovarajuća karakteristika faznog prelaza poznata. S obzirom da se za standard znaju numeričke vrednosti transformacije može se na osnovu odnosa površina ograničenih maksimuma krive uzorka i kalibracione krive naći promena entalpije ispitivanog procesa (3.3.).

Kao etalon najčešće se koriste H_2O , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $AgNO_3$ i $CaCO_3$.

$$\Delta H_u = \frac{m_{st}}{m_u} \cdot \frac{P_u}{P_{st}} \cdot \Delta H_{st} \quad (3.3.)$$

gde su m_{st} i m_u mase referentnog materijala i ispitivane supstance sa kojima su vršena merenja.

Neophodno je da ispitivani i referentni fazni prelaz odgovarajućeg tipa budu u što je moguće sličnijem temperaturnom intervalu, kao i da obe supstance nisu značajno različite u smislu toplotne provodljivosti, znatosti i specifičnoj toploti.

Procena veličine ΔH kod metalo-organskih sistema važna je iz nekoliko razloga. Pre svega vrednosti toplote reakcije mogu se iskoristiti za proučavanje karaktera veze metal-ligand i uspostavljanje relacija između jačine veze i prirode supstanci koje reaguju. Na bazi takvih relacija može se predvideti karakter i energija veze u supstancama za koje ne postoje direktni eksperimentalni podaci [12].

3.3. Utvrđivanje mehanizma termičke dekompozicije

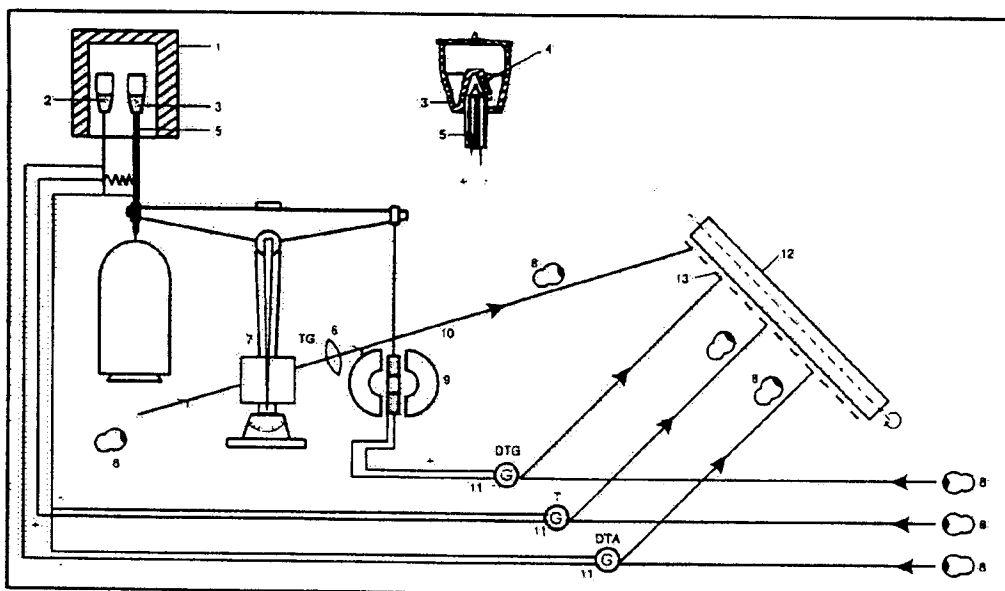
Na osnovu detekcije i određivanja kvantitativnih efekata, grupa opisanih termoanalitičkih metoda ima efikasnu primenu u analizi hemijskih jedinjenja i višekomponentnih sistema.

Naime, ovim metodama je u opštem slučaju, moguće utvrditi uslove formiranja pojedinih faza u višekomponentnom sistemu, ispitati interakcije i fazne transformacije komponenti do kojih dolazi u procesu termičkog tretmana, proučavati kinetiku reakcija [7].

Teškoće pri interpretaciji rezultata dobijenih ovim metodama leže u činjenici da se mnoge transformacije koje se dešavaju u složenom sistemu manifestuju na sličan način, da dolazi do superponiranja efekata pojedinih komponenti složenog jedinjenja i da prisustvo jedne komponente utiče na transformaciju druge. Ovi nedostaci se mogu izbeći korišćenjem kompleksne termičke metode, koja omogućuje istovremeno praćenje više promenljivih u funkciji temperature, odnosno vremena - pomoću derivatografa,

Principijelna šema derivatografa, koji je korišćen za termička ispitivanja (MOM, Budimpešta, model 1000) data je na slici 3.4. Ovaj uređaj radi potpuno automatski, te se krive koje karakterišu određene promene direktno registruju na foto papiru koji se nalazi u cilindričnoj kaseti. Pre snimanja neophodno je izvršiti automatsko eksponiranje skala koje odgovaraju određenoj osetljivosti i brzini postizanja temperature. Za vreme snimanja cilindrična kasete se ravnomerno okreće, sinhrono sa podizanjem temperature, i omogućuje eksponiranje svakog galvanometarskog snopa na određenom delu fotopapira.





Slika 3.4. Šema derivatografa: 1- peć, 2 - tigl sa inertnom supstancom, 3 - tigl sa uzorkom, 4 - termopar, 5 - porcelanska šipka, 6 - sočivo, 7 - pukotina, 8 - lampa, 9 - magnet, 10 - kalem, 11 - galvanometar, 12 - doboš, 13 - uređaj za nanošenje skala na fotopapir

4. NEKE OPŠTE KARAKTERISTIKE KOMPLEKSA $Zn(HL)_2Cl_2$

Novosintetizovano jedinjenje $Zn(HL)_2Cl_2$, dobijeno je nakon petočasnog mirovanja rastvora na sobnoj temperaturi u EtOH prema postupku objavljenom ranije [1,13]. Kao rezultat procesa sinteze dobijeni su beli igličasti kristali, reda veličine milimetra koji su potom odvojeni filtracijom i isprani u EtOH.

Na isti način, u rastvoru EtOH i ZnX_2 ($X=Br, I$), dobijeni su $Zn(HL)_2Br_2$ i $Zn(HL)_2I_2$. U cilju što kompleksnijeg prikaza novosintetisanog koordinacionog jedinjenja $Zn(HL)_2Cl_2$ pored termičke karakterizacije izvršena je i analiza difrakcijom rentgenskog značenja na kristalnom prahu.

Kod rentgenskog difraktometra za prah, preko jonizacije koju izazivaju fotoni rasejanog X-zračenja i korišćenjem proporcionalnog i scintilacionog brojača, moguć je direktan prikaz rezultata u digitalnoj formi ili pomoću pisaača koji automatski prikazuje čitav spektar u željenom uglovnom intervalu.

Prema Brag-ovoj jednačini za difrakciju X-zraka,

$$2d \sin \Theta = \lambda \quad (4.1.)$$

možemo zaključiti da svakom uglu Θ , za koji se dobije "refleks" odgovara međuravansko rastojanje d , to jest

$$d(nm) = \lambda(nm) / 2 \sin \Theta \quad (4.2.)$$

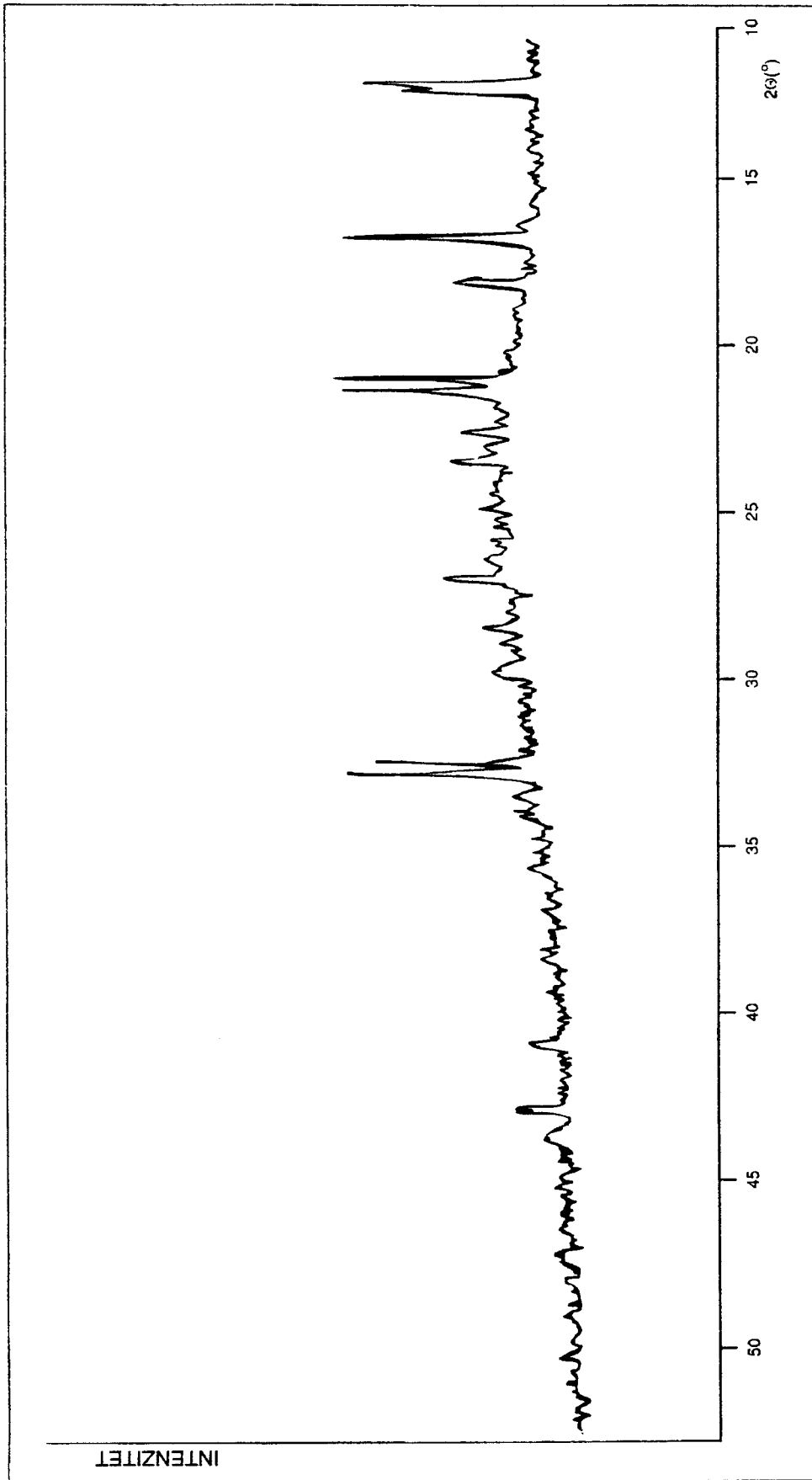
Snimanje kompleksnog jedinjenja $Zn(HL)_2Cl_2$ na rentgenskom difraktometru za praškaste uzorke vršeno je zračenje sa bakarne antikatode, koja je monohromatizovano filtrom od Ni, odnosno relevantna talasna dužina je iznosila $\lambda_{CuK\alpha} = 0.154$ nm.

Rezultat ovog eksperimenta prikazan je na slici 4.1. Sa difraktograma su određeni uglovi koji su prema Brag-ovoj formuli (4.2.) omogućili da se odrede odgovarajuća međuravanska rastojanja. Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 4.1. Intenziteti detektovanih maksimuma određeni su i normirani u odnosu na pik kojem odgovara $d=0.527$ nm.

Na ovaj način kompletirani difraktogram može imati važnu funkciju u jednoznačnoj identifikaciji kompleksa i njegovog kristalnog stanja, tokom i posle tretiranja drugim metodama.

2θ (°)	d (nm)	I
12.2	0.725	95
12.3	0.719	71
16.3	0.543	7
16.8	0.527	100
18.1	0.489	39
21.1	0.420	53
21.4	0.415	64
22.5	0.395	15
23.0	0.386	10
23.3	0.381	17
24.8	0.359	6
26.9	0.331	22
28.5	0.313	12
29.7	0.300	14
32.5	0.275	49
32.8	0.273	76
33.5	0.267	14
33.8	0.265	6
35.6	0.252	5
40.9	0.220	14
42.8	0.211	11
42.9	0.210	10

Tabela 4.1.



Slika 4.1. Difraktogram $Zn(HL)_2Cl_2$

5. MEHANIZAM TERMIČKE DEKOMPOZICIJE

Metodama termičke analize utvrđen je način termičke dekompozicije kompleksnih jedinjenja cinka Zn(II), koja se mogu predstaviti opštom formulom $Zn(HL)_2X_2$, gde je $X=Cl, Br, I$, kao i dekompozicija samog liganda (HL).

Kod svih uzoraka mase 100 mg zagrevanje je vršeno u platinskom tiglu od sobne temperature do $1000^\circ C$ brzinom od $10^\circ C/min$. Proces je počinjao u atmosferi vazduha, a kao inertni standard korišćen je Al_2O_3 .

Kompleksna jedinjenja $Zn(HL)_2Br_2$ i $Zn(HL)_2I_2$, kao i ligand 3(5)-amino-4-acetil-5(3)-metilpirazol (HL), bila su predmet ranijih istraživanja [14]. U ovom radu prikazani su korigovani rezultati tih preliminarnih istraživanja, dok su merenja sa $Zn(HL)_2Cl_2$ sasvim nova.

Rezultati termičkog tretmana ovih uzoraka predstavljeni su na slikama 5.1.-5.4.

Iz DTA i DTG krivih vidi se da dekompozicije teku u nekoliko složenih endotermnih i egzotermnih efekata.

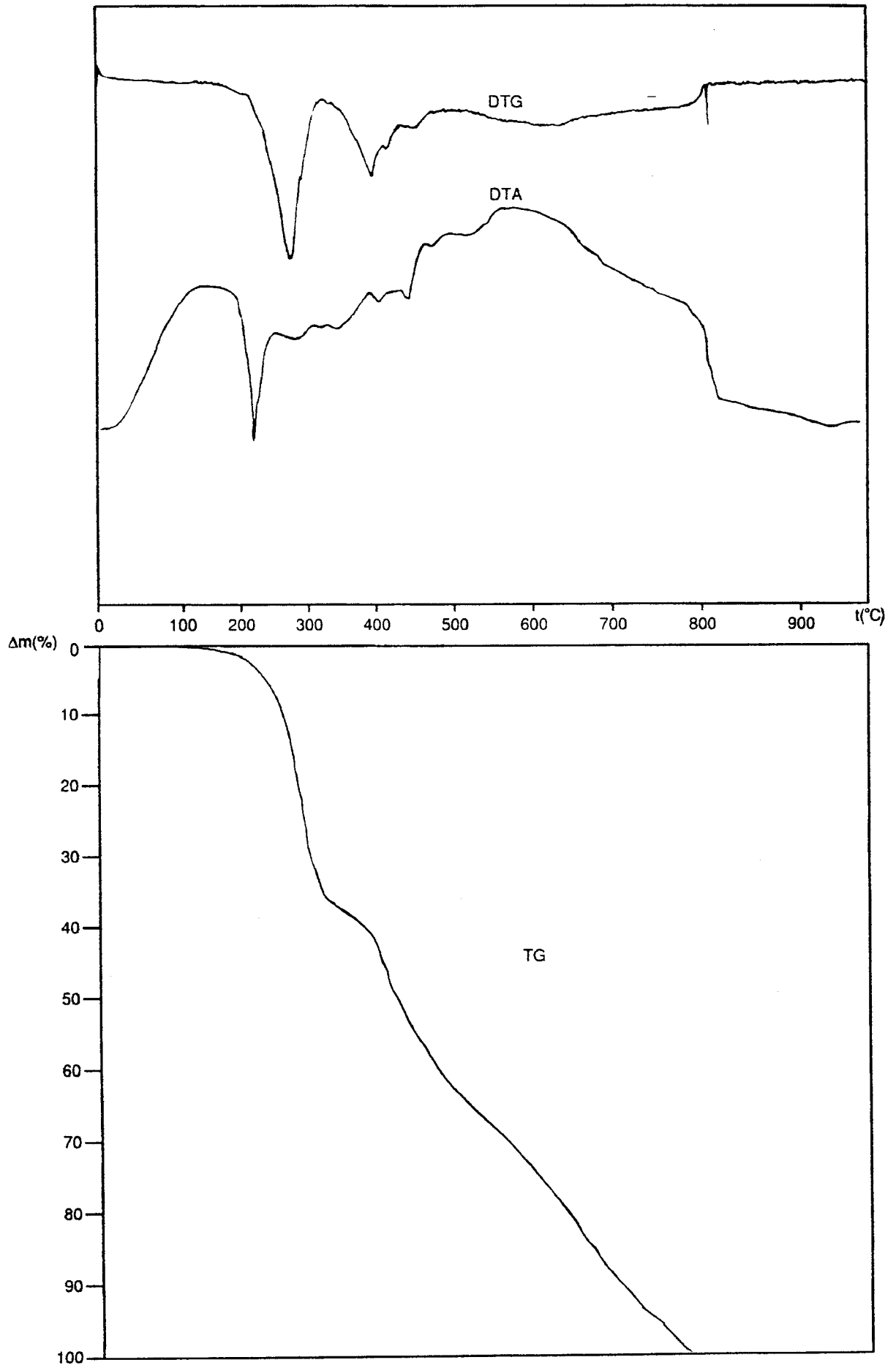
Pri dekompoziciji liganda (HL) (slika 5.1.) prvi endotermni proces se dešava na $230^\circ C$ i nije praćen gubitkom mase. On predstavlja topljenje liganda (HL).

Sledeći endotermni proces je složen. U ovom procesu dolazi do gubitka $2CH_3$ i NH_3 u temperaturnom intervalu od $240-350^\circ C$. Pri tome se ukupno gubi 35% mase.

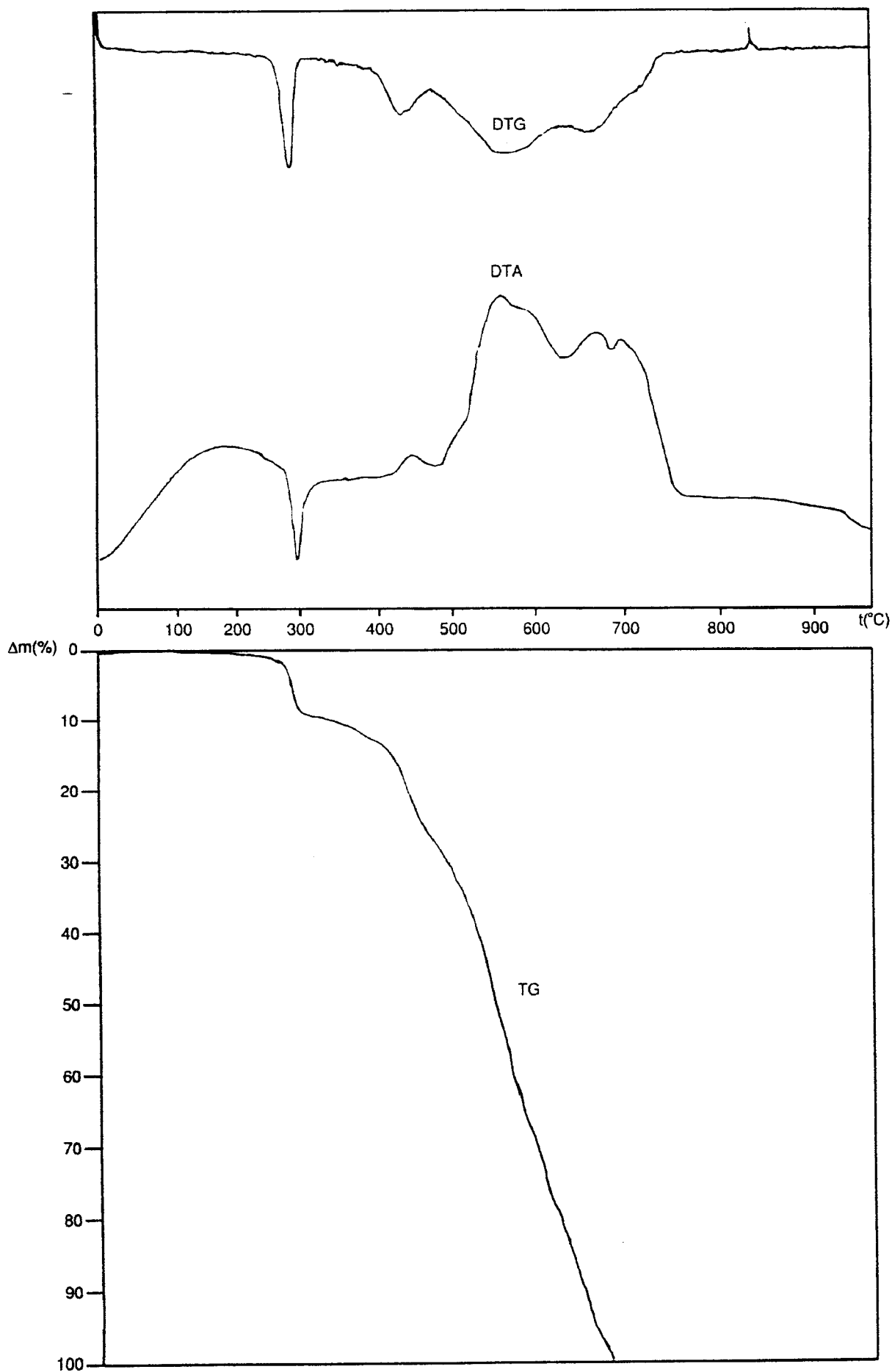
Egzotermni proces kod kojeg je maksimum DTA krive na $460^\circ C$, praćen je smanjenjem mase za 20%, što odgovara gubitku CO fragmenta.

Naredni egzotermni proces koji se dešava u temperaturnom intervalu od $460-520^\circ C$, praćen je smanjenjem mase za 10%, što odgovara gubitku CO-O fragmenta.

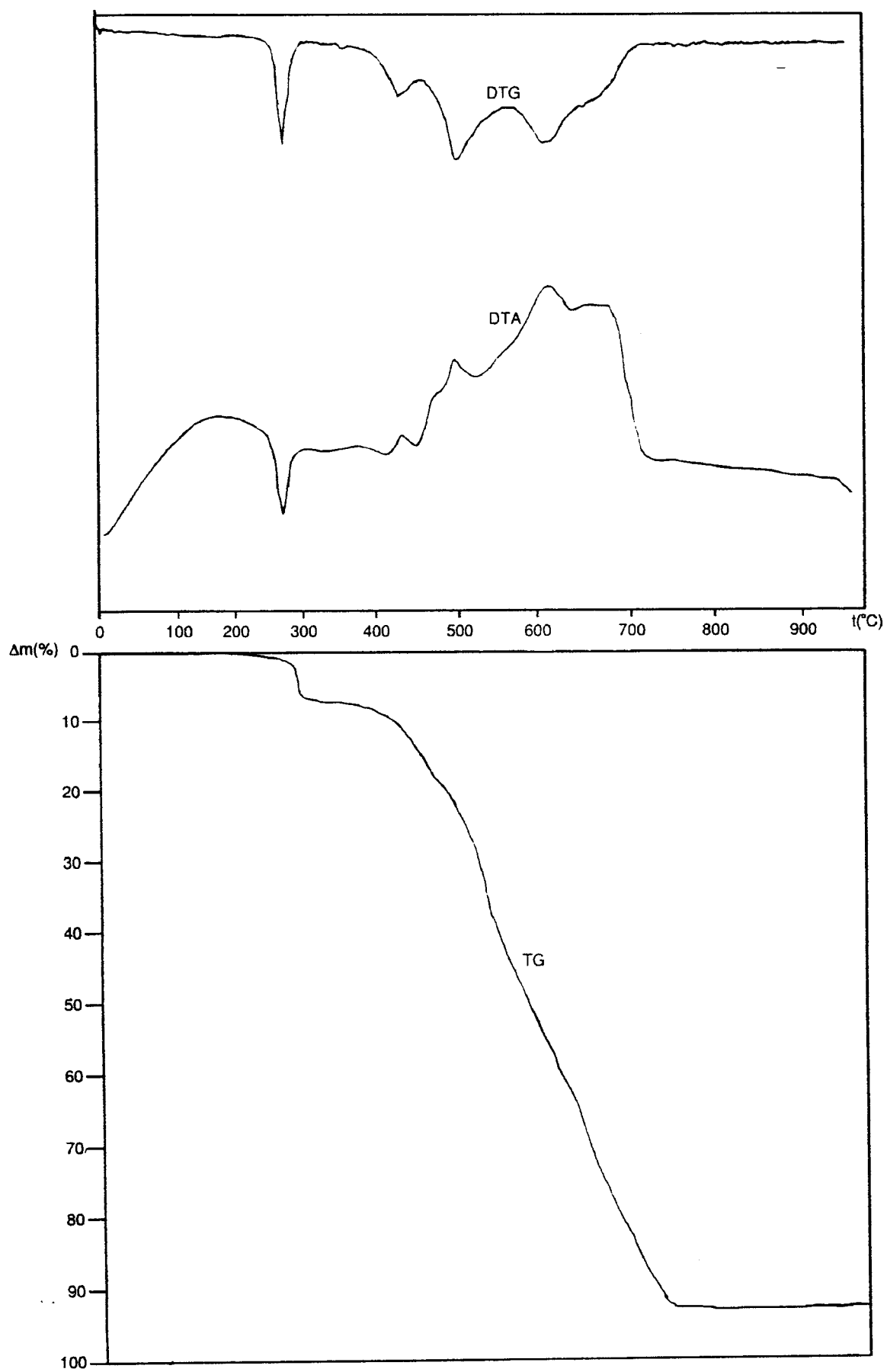
Poslednji egzotermni efekat u temperaturnom intervalu od $520-820^\circ C$ odgovara odlasku C_2N_2 fragmenta uz gubitak 35% mase.



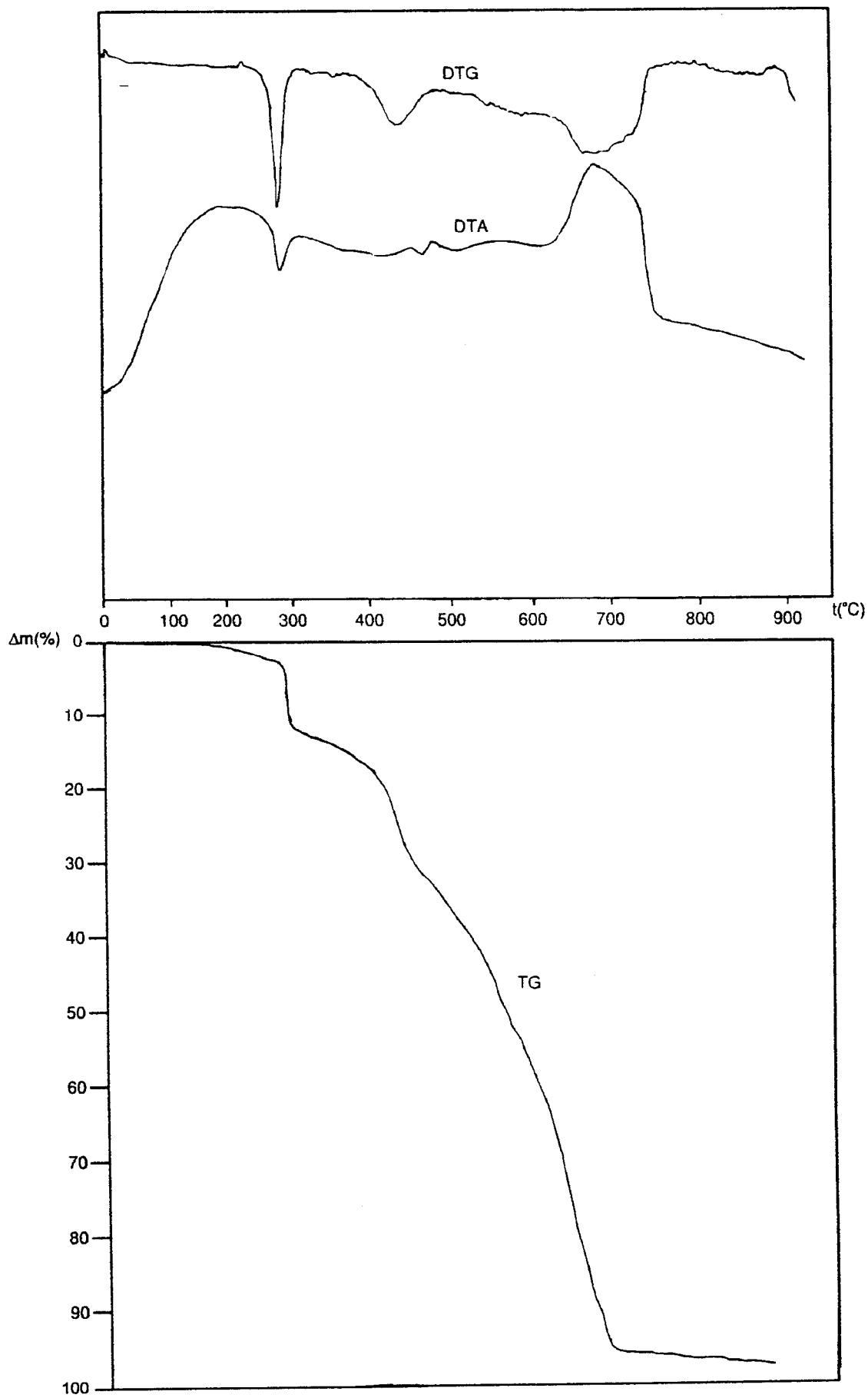
Slika 5.1. $(HL)_2$



Slika 5.2. $Zn(HL)_2Br_2$



Slika 5.3. $Zn(HL)_2I_2$



Slika 5.4. $Zn(HL)_2Cl_2$

Pri dekompoziciji $Zn(HL)_2Br_2$ (slika 5.2.) prvo u toku endotermnog efekta na temperaturi od $290^\circ C$ odlazi $2NH_3$. Pri tome se gubi 7.5% mase.

U narednom endotermnom efektu u temperaturnom intervalu od $320-470^\circ C$ odlazi $2CH_3$ fragment, što je praćeno gubitkom mase od 14%.

Tokom daljeg zagrevanja dolazi do formiranja $ZnBr_2$, koji kompletno odlazi u temperaturnom intervalu od $470-630^\circ C$, što je praćeno smanjenjem mase za 43%.

Poslednji egzotermni efekat koji se dešava u temperaturnom intervalu od $630-750^\circ C$ praćen je gubitkom mase za 35% što bi odgovaralo odlasku $2[(2CO - O) + C_2N_2]$ fragmenta.

Sličan tok dekompozicije je i u slučaju $Zn(HL)_2I_2$ (slika 5.3.). Kao i kod $Zn(HL)_2Br_2$ prvo odlazi $2NH_3$ u procesu koji je praćen endotermnim efektom na temperaturi od $290^\circ C$, uz gubitak mase od 6.5%.

Pri daljem zagrevanju u temperaturnom intervalu od $320-500^\circ C$, zajedno su endotermni i egzotermni efekat pri kojem odlaze $2CH_3$ i $0.36(2HI)$ što odgovara gubitku mase od 23.5%.

Sledi endotermni efekat u temperaturnom intervalu od $500-590^\circ C$, praćen gubitkom mase od 35%, što bi odgovaralo odlasku $0.64 ZnI_2$.

Poslednji egzotermni efekat u temperaturnom intervalu od $590-730^\circ C$ praćen je gubitkom mase od 30%, što odgovara odlasku $2[(2CO - O) + C_2N_2]$ fragmenta.

U toku procesa cink je delimično formirao ZnI_2 , koji odlazi, a delimično je oksidisao u ZnO koji se javlja kao 5%-tni ostatak.

Termička dekompozicija kompleksnog jedinjenja $Zn(HL)_2Cl_2$ teče u nekoliko složenih endotermnih i egzotermnih efekata. Tako se prvi endotermni proces dešava na temperaturi od $280^\circ C$. Pri tome se gubi 10% mase, što se pripisuje odlasku $2NH_3$ kao i kod $Zn(HL)_2Br_2$ i $Zn(HL)_2I_2$.

Sledeći efekat je složen i sastoji se iz endotermnog i egzotermnog efekta koji se dešavaju u intervalu od $320-470^\circ C$. Pri tome se gubi 18% mase što odgovara odlasku $2CH_3$ i $0.256(2HCl)$.

Daljim zagrevanjem dolazi do formiranja $ZnCl_2$ koji zatim kompletno odlazi u temperaturnom intervalu od $470-620^\circ C$. Ovaj endotermni efekat praćen je gubitkom mase od 23%.

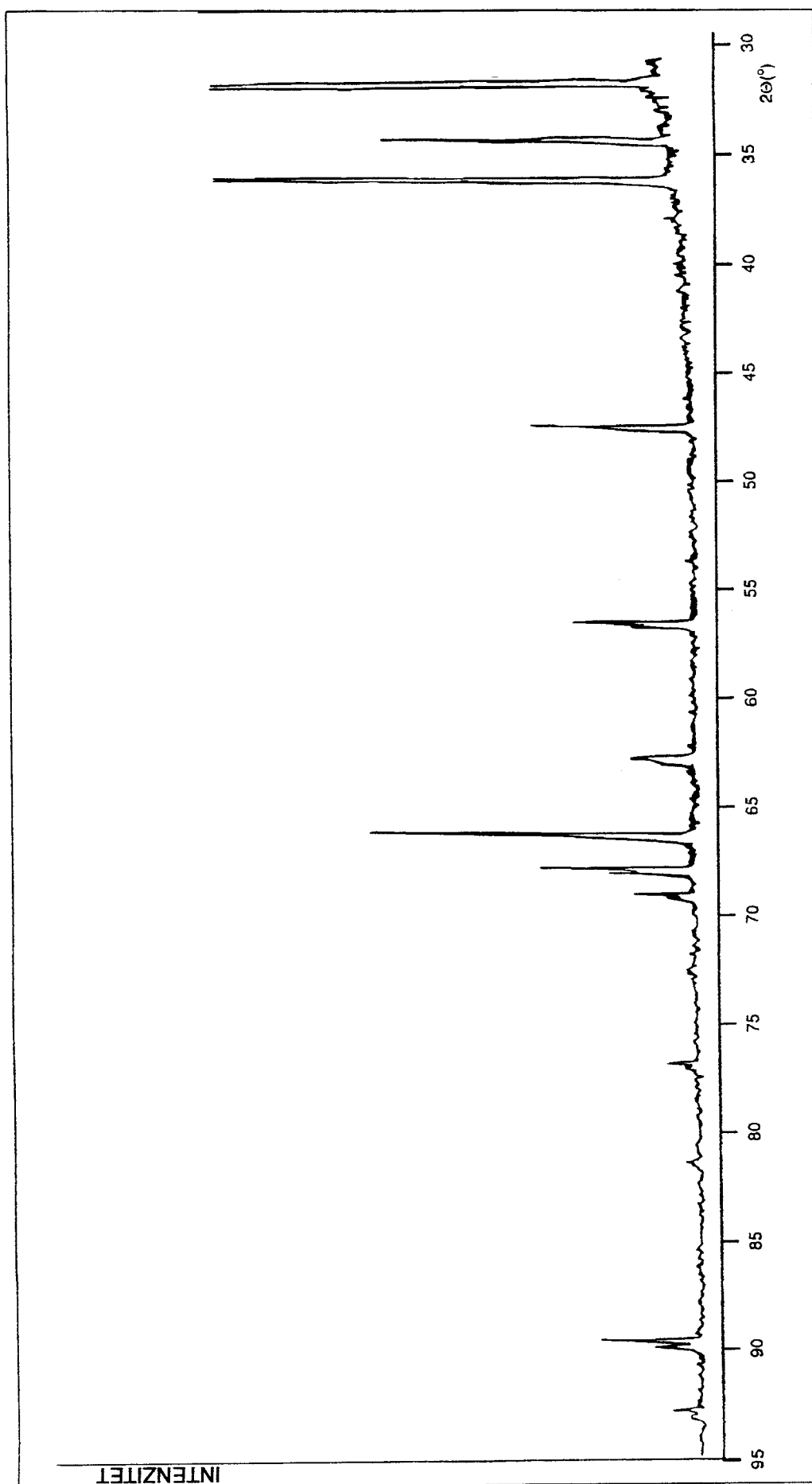
Konačno, proces termičke dekompozicije se završava vrlo izraženim egzotermnim efektom. Ovaj efekat se javlja u temperaturnom intervalu od $620-750^\circ C$, gubitak mase je 42% što odgovara odlasku $2[(2CO - O) + C_2N_2]$ fragmenta.

Uočene karakteristike termičke dekompozicije, kao što su temperaturni intervali vezani za odlazak pojedinih fragmenata, kao i observirani i kalkulisani gubici masa dati su u tabeli 5.1.

EFEKAT	FRAGMENT	T (°C)	Δm_{obs} (%)	Δm_{cal} (%)
HL				
ENDO	TOPLJENJE	230	-	-
ENDO	$2CH_3 + NH_3$	240-350	35	33.76
EGZO	CO	350-460	20	20.11
EGZO	CO-O	460-520	10	8.62
EGZO	C_2N_2	520-820	35	37.36
Zn(HL)₂Br₂				
ENDO	$2NH_3$	290	7.5	6.75
ENDO	$2CH_3$	320-470	14	11.91
ENDO	ZnBr ₂	470-630	43	44.72
EGZO	$2[(2CO - O) + C_2N_2]$	630-750	35	36.53
Zn(HL)₂I₂				
ENDO	$2NH_3$	290	6.5	5.68
ENDO+EGZO	$2CH_3 + 0.36(2HI)$	320-500	23.5	25.45
ENDO	0.64 (ZnI ₂)	500-590	35	34.18
EGZO	$2[(2CO - O) + C_2N_2]$	590-730	30	30.79
OSTATAK	0.36 ZnO	730	5	4.90
Zn(HL)₂Cl₂				
ENDO	$2NH_3$	280	10	8.17
ENDO+EGZO	$2CH_3 + 0.256(2HCl)$	320-470	18	18.89
ENDO	0.744 (ZnCl ₂)	470-620	23	24.35
EGZO	$2[(2CO - O) + C_2N_2]$	620-750	42	44.20
OSTATAK	0.256 ZnO	750	6	5.00

Tabela 5.1.

Rentgenskom difrakcijom je ispitan ostatak koji je dobijen kao krajnji produkt dekompozicije kompleksa $Zn(HL)_2Cl_2$. Analizom dobijenog difraktograma (slika 5.5.) potvrđeno je da se radi o oksidu ZnO ($\Delta m_{obs} = 6\%$, $\Delta m_{cal} = 5\%$).



Slika 5.5. Difraktogram produkta termičkog tretmana kompleksnog jedinjenja $Zn(HL)_2Cl_2$

6. PRORAČUN STABILIZACIONE ENERGIJE

Stabilnost kristalnih kompleksa mora biti u tesnoj vezi sa elektronskom konfiguracijom centralnog metalnog jona i ostvarenim tipom veze. Stabilizaciji veze doprinosi svaki elektron iz e , odnosno t_2 nivoa. U slučaju jona prelaznih metala, joni sa jednako popunjenim nivoima, odnosno, elektronske konfiguracije $d_{t_2}^3 d_e^2$ i $d_{t_2}^6 d_e^4$, ne stabilišu se ligandnim poljem, jer se stabilizacija t_2 nivoa poništava destabilizacijom e nivoa. Svi ostali metalni joni stabilišu se u ligandnom polju.

U tabeli 6.1. date su energije stabilizacije (ΔH_{CF}) ligandnim poljem za jone d-elemenata (za slučaj slabog kristalnog polja).

KONFIGURACIJA	JON	OSNOVNI TERM	ΔH_{CF}	
			TETRAEDARSKO OKRUŽENJE	OKTAEDARSKO OKRUŽENJE
d^0	Ca^{2+}, Sc^{3+}	1S	0	0
d^1	Ti^{3+}	2D	6 Dq	4 Dq
d^2	T^{2+}, U^{3+}	3F	12 Dq	6 Dq
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	4F	6 Dq	12 Dq
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	5D	4 Dq	6 Dq
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	6S	0	0
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}	5D	6 Dq	4 Dq
d^7	Co^{2+}	4F	12 Dq	6 Dq
d^8	Ni^{2+}	3F	6 Dq	12 Dq
d^9	Cu^{2+}	2D	4 Dq	6 Dq
d^{10}	Zn^{2+}, Ga^{3+}	1S	0	0

Tabela 6.1.

Što je jače ligandno polje, to je veća energija cepanja. Ako je ligandno polje slabo, energija razdvajanja je mala i d-elektroni centralnog metalnog jona mogu se rasporediti u t_2 i e nivoe bez sparivanja elektrona, ako je energija cepanja manja od energije sparivanja. Međutim, u slučaju jakog ligandnog polja energija cepanja e i t_2 nivoa je veća od energije sparivanja elektrona. Spareni elektroni se u tom slučaju raspoređuju na energetski niži nivo. Ovo je praćeno oslobađanjem energije što takođe govori o stabilizaciji kompleksa.

Cepanje d-orbitala je jače kod liganda koji sa centralnim metalnim jonom mogu da ostvare dodatnu π -vezu, jer ona smanjuje udaljenost između centralnog metalnog jona i liganda i na taj način jača polje, odnosno stabilise kompleks.

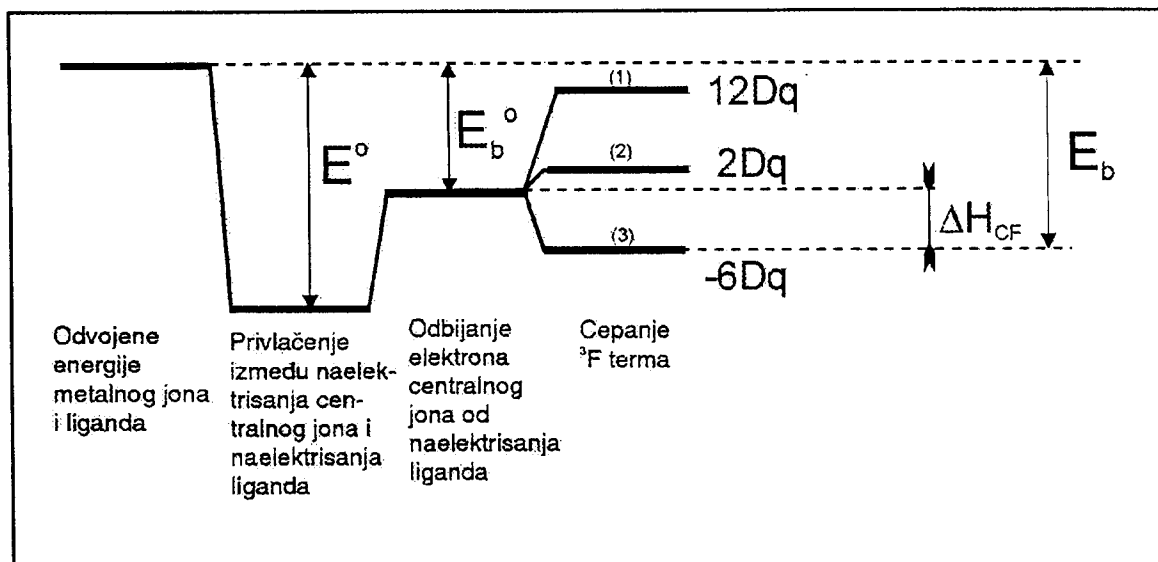
U slučaju metalnog jona sa većim radijusom dolazi do lakšeg preklapanja d-orbitala sa π ligandnim orbitalama i σ veza koja se obrazuje je jača.

Ako posmatramo ligandne jone većih radijusa, kao što su Cl, Br, I, usled prekrivanja p-ligandnih orbitala sa d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} orbitalama metala nastaju π_{p-d} molekulske orbitale. One imaju veću energiju od molekulskih orbitala nastalih prekrivanjem praznih ligandnih orbitala, te rastojanje e i t_2 nivoa opada u nizu Cl⁻, Br⁻, I⁻, odnosno kompleks je manje stabilan.

Dakle, energetske faktori koji utiču na entalpijske promene (ΔH) posledica su:

- 1) elektrostatičke ili kovalentne interakcije σ tipa između pozitivno naelektrisanog jona metala i negativno naelektrisanog anjona ili dipolnog molekula liganda
- 2) obrazovanja π veza između elektrona sa d-orbitala metala i elektrona sa ligandnih orbitala.
- 3) sparivanja spinova elektrona jona prelaznog metala
- 4) stabilizacije jona prelaznog metala u polju liganda

Na slici 6.1. sa E_b^0 označena je ukupna energija vezivanja bez stabilizacione energije kao posledice postojanja kristalnog polja, a sa E_b ukupna energija koja uključuje i energiju stabilizacije kristalnim poljem (ΔH_{CF}).



Slika 6.1. Uticaj energije stabilizacije kristalnim poljem (na primeru d^2 konfiguracije (3F term)) [16]

Ukupna energija vezivanja (E_b), zavisi od jon-dipolne interakcije te jonski radijus metala ima odlučujući značaj za njenu vrednost.

Takođe, treba istaći, da se vrednosti totalnih energija za pojedine konfiguracije ne mogu uopštavati, jer je svaka konkretna situacija posledica osobenosti ne samo centralnog jona nego i ligandnih sistema.

Poznavanjem termičke dekompozicije slobodnog liganda HL (slika 5.1.) i analogne serije kompleksa sa cinkom kao centralnim jonom $Zn(HL)_2Br_2$ (slika 5.2.), $Zn(HL)_2I_2$ (slika 5.3.) i $Zn(HL)_2Cl_2$ (slika 5.4.), proračunate su energije stabilizacije istih. U prvom koraku izračunate su entalpije endotermnih i egzotermnih toplotnih efekata ispitivanih kompleksa i liganda. Pretpostavljeno je da ukupnu entalpijsku promenu kompleksa ΔH čine razlike entalpija egzotermnih procesa kompleksa i slobodnog liganda. S obzirom da ΔH čine energija oksidacije metala prilikom termičke dekompozicije E_0 kao i energija vezivanja liganda za centralni metalni jon, E_b , izvršeno je izračunavanje E_b na osnovu formule 6.1.

$$E_b = \Delta H - E_0 \quad (6.1.)$$

Relevantne energije oksidacije (E_0) izračunate su na osnovu poznavanja tipa oksida, utvrđenog rentgenskom difrakcijom kristalnog praha termički dekomponovanog kompleksa.

Kao osnova uzete su tablične vrednosti energija oksidacije ZnO [15], a imao se u vidu procenat učešća metalnog oksida u ukupnoj masi uzorka, određen analizom termičke dekompozicije ispitivanih kompleksa.

Za kvantitativnu procenu energija stabilizacije odabran je postupak relativnog merenja. U tu svrhu su snimljeni odgovarajući procesi oksidacije aluminijuma metodom

DTA. Proces oksidacije Al u Al_2O_3 je izabran kao pogodan egzotermni proces u temperaturnom intervalu, koji odgovara efektima istog tipa kod ispitivanih kompleksnih jedinjenja i samog liganda. U odnosu na kvantitativnu karakteristiku ovog efekta prema literaturnim podacima [15], proračunati su pozitivni egzotermni doprinosi dekompozicije slobodnog liganda i ispitivane serije kompleksnih jedinjenja. Aproksimativno je uzeto da razlike između egzotermnih doprinosa pojedinih kompleksa i slobodnog liganda, sadrže ukupnu entalpijsku promenu (ΔH) koju čine energija vezivanja liganda za centralni jon i energija oksidacije metala u toku termičkog tretiranja.

U tabeli 6.2. sumarno su prikazani rezultati dobijeni ovakvim postupkom.

UZORAK	ΔH_{egzo} [J/g]	$\Delta H = \Delta H_{\text{egzo}}^{\text{komp.}} - \Delta H_{\text{egzo}}^{\text{lig.}}$	E_0 [J/g] oksidacija dela ZnO	$E_b = \Delta H - E_0$ [J/g]	E_b [KJ/mol]
HL	42220.66	-	-	-	-
$\text{Zn}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$	38323.37	-3897.29	-1094.86	-2802.43	-1161.607
$\text{Zn}(\text{HL})_2\text{Br}_2$	34712.645	-7508.02	0	-7508.02	-3779.534
$\text{Zn}(\text{HL})_2\text{I}_2$	28198.05	-14022.6	-1539.65	-12482.96	-7457.320

Tabela 6.2.

Treba istaći da je prilikom proračuna energije vezivanja zanemaren energetski doprinos međuprodukata (HCl, HBr, HI), s obzirom da bi njihov uticaj na ukupnu energiju bio reda 5%. Naime, energija stvaranja jedinjenja halogena sa vodonikom iznosi u KJ/mol za HCl: -92, HBr: -36, HI: +26.

Endotermni doprinosi dekompozicije slobodnog liganda (slika 5.1.) i analogne serije kompleksa sa cinkom $\text{Zn}(\text{HL})_2\text{Br}_2$ (slika 5.2.), $\text{Zn}(\text{HL})_2\text{I}_2$ (slika 5.3.) i $\text{Zn}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$ (slika 5.4.) proračunati su u odnosu na vodu.

U tabeli 6.3. prikazani su dobijeni rezultati.

UZORAK	ΔH [J/g]	ΔH [KJ/mol]
HL	238.96	33.239
	67.21	9.35
$\text{Zn}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$	154.95	64.226
$\text{Zn}(\text{HL})_2\text{Br}_2$	157.75	79.38
$\text{Zn}(\text{HL})_2\text{I}_2$	107.34	64.11

Tabela 6.3.

S obzirom da se radi o kompleksnim jedinjenjima koja imaju Zn kao centralni jon, dobijene vrijednosti za ukupnu energiju E_b (tabela 6.2.) istovremeno su i energije E_b^0 (slika 6.1.).

Naime, kako se cink u ovim kompleksima javlja u jonskom stanju Zn(II), njegova elektronska konfiguracija je tipa $3d^{10}$, te je $\Delta H_{CF}=0$.

7. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ovog rada bila su tri koordinaciona jedinjenja Zn(II) iz serije novosintetisanih kompleksa, gde se kao ligand javlja

3(5)-amino-4-acetil-5(3)-metilpirazol (oznaka HL).

Ispitivana jedinjenja mogu se predstaviti opštom formulom $Zn(HL)_2X_2$, gde je $X=Cl, Br, I$.

Cilj rada je bio da se na osnovu termičke karakterizacije procesa dekompozicije koordinacionih jedinjenja, kao i slobodnog liganda odredi energija stabilizacije u kompleksu, za čiju je kvantitativnu procenu odabran pristup relativnog merenja.

Aproksimativno je uzeto da razlike između egzotermnih doprinosa sadrže ukupnu entalpijsku promenu (ΔH), koju čine energija vezivanja liganda za centralni jon i energija oksidacije metala u toku termičkog tretmana.

Iz dobijenih vrednosti entalpija pri termičkoj dekompoziciji ispitivanih kompleksnih jedinjenja sa cinkom kao centralnim jonom, nađene su vrednosti za ukupnu energiju vezivanja.

Odnos dobijenih vrednosti energija vezivanja ukazuje na očekivanu stabilizaciju kompleksa u nizu $Cl < Br < I$.

8. LITERATURA

- [1] Hergold-Brundić, A.; Kaitner, B.; Kamenar, B.; Leovac, V.; Ivegeš, E.; Juranić, N.: *Inorganica chimica acta*, 188 (1991.), 151-158
- [2] Filipović, J.; Lipanović, S.: *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb (1988.)
- [3] Arsenijević, S.: *Opšta i neorganska hemija*, Naučna knjiga, Beograd (1983.)
- [4] Jovanović, M.: *Kvalitativna hemijska analiza*, Naučna knjiga, Beograd (1989.)
- [5] Petrović, A.; Skuban, F.; Lukić, S.: *Zbornik Matice srpske za prirodne nauke, Novi Sad*, 85 (1993.) 239-296
- [6] Jelačić, Č.: *Hemijska veza i struktura molekula*, Tehnička knjiga, Zagreb (1982.)
- [7] Lukić, S.: *Elektronski spektri i kristalna struktura hidratnih izomera kompleksa Cu(II) nitrata sa S-metiltiosemikarbazonom salicilaldehida*, Magistarski rad, Beograd (1987.)
- [8] Grdenić, D.: *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb (1989.)
- [9] Prodanov, J.: *Mogućnosti određivanja konfiguracije spoljašnjih energijskih nivoa na osnovu difuzne refleksije na kristalnom prahu*, Diplomski rad, Novi Sad (1979.)
- [10] Živković, Ž.D.; Dobovišek, B.: *Diferencijalno termijska analiza*, Bor (1984.)
- [11] Carić, S.; Petrović, D.; Lukić, S.: *Fizika čvrstog stanja, Eksperimentalne vežbe*, Naučna knjiga, Beograd (1990.)
- [12] Petrović-Kozmidis, A.: *Uticaj kristalnog polja na elektronske nivoe vanadijuma u kompleksima sa S-metiltiosemikarbazonima*, Doktorska disertacija, Novi Sad (1984.)
- [13] Petrović, A.; Lukić, S.; Petrović, D.; Ivegeš, E.; Leovac, V.: *Metal complexes with pyrazole-derived ligands, Part IV, Thermal decomposition of Cobalt(II) complexes with 3(5)-amino-4-acetil-5(3)-methylpyrazole*, J. Ther. Anal., (u štampi)
- [14] Petrović, A.; Lukić, S.; Petrović, D.; Skuban, S.: *Zbornik radova IX kongresa fizičara YU*, Petrovac na moru (1995.) 253-256
- [15] *Handbook of Chemistry and Physics*, 55TH Edition 1974-1975, CRC Press
- [16] Figgis, B.N.: *"Introduction to Ligand fields"*, JohnWiley-sons, inc. (1966.)

