



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI  
FAKULTET



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ  
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО:	23 АПР 2001
ОРГАНИЗ.ЈЕД.	БРОЈ
0603	9/125

VIOLETA SIMIĆ

ELEKTRONSKI NIVOI BAKRA U  
KRISTALNIM KOMPLEKSIMA SA  
1-NAFTOILHIDRAZONOM ACETONA

DIPLOMSKI RAD

NOVI SAD  
2001.

Ovim putem želim da se zahvalim:

Dr Svetlani Lukić, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na svesrdnoj pomoći, saradnji tokom pripreme i realizacije ovog rada, kao i na korisnim sugestijama kojima je ovaj rad obogaćen,

Dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na korisnim sugestijama i ukazanoj pomoći prilikom izrade ovog rada,

kao i svima ostalima koji su mi na bilo koji način pomogli tokom izrade diplomskega rada.



## SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	JONI PRELAZNIH METALA U KRISTALNOM POLJU	3
2.1.	Koordinaciona jedinjenja	3
2.2.	Koordinacine veze	5
2.3.	Metode za dobijanje kristalnih kompleksa	6
2.4.	Teorija kristalnog polja	9
2.4.1.	<i>Uticaj oktaedarskog okruženja na energetsko stanje 3d nivoa bakra</i>	9
2.4.2.	<i>Uticaj kvadratno-planarnog okruženja na energetsko stanja 3d nivoa bakra</i>	11
2.4.3.	<i>Uticaj penta okruženja na energetsko stanje 3d nivoa bakra</i>	12
3.	KOMPLEKSNA JEDINJENJA BAKRA SA 1-NAFTOILHIDRAZONOM ACETONA	15
3.1.	Sinteza	15
3.2.	Osnovne makroskopske osobine ispitivanih uzoraka	16
3.3.	Karakteristike rendgenskih spektara uzoraka ispitivane serije kompleksa	16
3.3.1.	<i>Difraktometar za polikristalne uzorke</i>	17
3.3.2.	<i>Difraktogrami liganda i kompleksa</i>	21
4.	PROUČAVANJE ELEKTRONSKIH SPEKTARA KOMPLEKSA METODOM DIFUZNO-REFLEKSIONE SPEKTROSKOPIJE	27
4.1.	Elektronski spektri kristalnih kompleksa prelaznih metala	27
4.2.	Osnovi teorije difuzne refleksije	28
4.3.	Karakteristike primenjene eksperimentalne metode i rezultati merenja	30
4.4.	Uklanjanje degeneracije 3d nivoa kod jona Cu(II)	31
5.	ZAKLJUČAK	42
6.	LITERATURA	

## 1. UVOD

Kompleksna i opsežna istraživanja koordinacionih jedinjenja prelaznih elemenata su pokazala da neka od njih imaju antikancerogena, antituberkulozna, pesticidna i fungicidna dejstva [1,2].

Cilj istraživanja u ovom radu bio je ispitivanje uticaja kristalnog polja na elektronske nivoe bakra u koordinacionim jedinjenjima sa 1-naftoilhidrazonom acetona kao ligandom.

Koordinaciono jedinjenje karakterišu koordinacioni broj (broj atoma neposredno vezanih za centralni atom) i koordinaciono mesto (pozicija koju ligand zauzima). Pri koordinaciji menjaju se i osobine liganda (to su atomi ili atomske grupe vezane za centralni atom) i osobine metalnog jona. Prostorni raspored liganda stvara ligandno polje koje utiče na energetsko razdvajanje nepopunjene d-orbitale centralnog atoma. Energija cepanja zavisi od vrste i nanelektrisanja centralnog metalnog jona [2].

Bakar je važan biogeni element. Transportuje se putem krvi kao ceruloplazmin (povezan sa odgovarajućim proteinom). Bitan je sastojak sledećih enzima: citochrom-oksidaze (u respiratornom lancu mitohondrija aktivira kiseonik i redukuje ga do vode), fenol-oksidaze i superoksid-dismutaze (razgrađuje štetne peroksidne radikale) [3]. Mnogi hidrazoni ispoljavaju biološku aktivnost koja se naročito pojačava pri kompleksiranju sa prelaznim metalima (posebno biogenim elementima), što omogućava njihovu upotrebu kao antibiotika, psihotropnih agenasa i slično [4].

Bakar (Cu) je relativno rasprostranjen element sa vrlo širokom primenom. U periodnom sistemu zauzima 29. mesto, sa atomskom težinom 63,54. Elektronska konfiguracija mu je  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$  [5]. Gubljenjem 4s elektrona, odnosno još jednog ili dva d elektrona, on prelazi u jonska stanja čije su koordinacije i geometrije u jedinjenjima koje gradi date u Tabeli 1 [6].

Tabela 1.

oksidaciono stanje	koordinacioni broj	geometrija
$Cu^I, d^{10}$	2	linearna
	3	planarna
	4	tetraedralna
$Cu^{II}, d^9$	5	trigonala bipiramida
	5	kvadratna piramida
	4	distordirani tetraedar
	4	kvadratno planarna
	6	distordirani oktaedar
	6	oktaedar
$Cu^{III}, d^8$	4	kvadratno planarna
	6	oktaedar

U kompleksnim jedinjenjima bakra najčešće se susreće jonsko stanje Cu(II) koje u spoljašnjoj orbiti ima 9 elektrona, pa se svi proračuni koje treba izvoditi, a koji su posledica interakcije i uticaja svih elektrona, mogu znatno uprostiti formalnim tretiranjem sistema  $d^9$  kao jednošupljinskog u odnosu na popunjenu d ljusku. Iz ovakvog prilaza problemu sledi da se svi rezultati sistema  $d^1$  prenose u sistem  $d^9$  uz izmenu redosleda termova [7,8], pa je nepotrebno uvođenje dijagrama tipa Tanabe-Sugano, karakterističnih za višeelektronske sisteme. U zavisnosti od simetrije okruženja dolazi do delimičnog ili potpunog uklanjanja petostrukih degeneracija d-nivoa. Okruženje čine atomi, joni ili molekuli u specifičnom prostornom razmeštaju u

odnosu na centralni atom što je prouzrokovano postojanjem trodimenzionalne delokalizacije elektronskih stanja tog centralnog atoma [7].

Kompleksi Cu(II) su najčešće plave ili zelene boje, a ređe mrke ili žute boje [6,9].

S obzirom da su elektronski spekttri vrlo indikativni za odgovarajući način koordinacije centralnog jona u kompleksnim jedinjenjima, oni su bili predmet neposredne analize prikazane u ovom radu. Činjenica da se radi o novosintetizovanim kompleksima bila je povod i da se difrakcijom X-zraka direktno proveri strukturalna uređenost ispitivanih materijala.

Snimanje elektronskih spektara je izvršeno metodom difuzno-refleksione spektroskopije u bliskoj infracrvenoj, vidljivoj i ultraljubičastoj oblasti spektra, dok su rendgenski spekttri dobijeni metodom difrakcije na kristalnom prahu.

Treba napomenuti da su ranije vršena ispitivanja kompleksa Ni(II) sa 1-naftoilhidrazonom acetona [10]. U nastavku ispitivanja kompleksirajućih svojstava pomenutog liganda sintetizovani su njegovi kompleksi sa Cu(II)-nitratom [11], a prva istraživanja koja su izvršena, prezentirana su u ovom radu.

## 2. JONI PRELAZNIH METALA U KRISTALNOM POLJU

### 2.1. KOORDINACIONA JEDINJENJA

Za koordinaciona jedinjenja je karakteristično da se pod određenim uslovima mogu rastaviti na prostije sastojke koji mogu egzistirati i samostalno. Isto tako pod nekim drugim uslovima mogu formirati dato jedinjenje.

Kristal se tretira kao kompleksno jedinjenje kada u njemu postoji atom koji obrazuje veći broj veza nego što to sledi iz njegove valentnosti [12]. Složeni joni ili molekuli grade kompleksna jedinjenja kod kojih je karakteristično da postoji trodimenzionala delokalizacija elektronskih stanja centralnih jona [7,13,14].

Kompleksna jedinjenja mogu sadržati kompleksne katjone, kompleksne anjone, kompleksne i katjone i anjone ili se čak mogu obrazovati spajanjem neutralnih molekula kada jedan od njih ima ulogu elektron-donora, a drugi elektron akceptora [2,7,12].

Pojam kompleksnog (koordinacionog) jedinjenja se odnosi na jedinjenja u kojima su oko centralnog jona koordinirana dva ili više liganda. Ligand je termin koji označava atom, grupu atoma ili jona vezanih za centralni ion. To bi značilo da kompleks  $[ML_n]$  sadrži centralni atom M i n liganada L, pri čemu ligandi mogu biti jednaki ili međusobno različiti. Broj liganada zavisi kako od njihovog karaktera, tako i od svojstava centralnog atoma [2,7,12].

Kao što je već rečeno, koordinaciono jedinjenje karakterišu koordinacioni broj (predstavlja broj atoma neposredno vezanih za centralni ion) i koordinaciono mesto (pozicija koju određeni ligand zauzima). Pri koordiniranju dolazi do izmene i osobina centralnog jona (najčešće je to metalni jon) i osobina liganda [7,15].

Koordinaciona jedinjenja postoje kako u kristalnom stanju, tako i u rastvoru i karakteriše ih postojanje centralnog jona (akceptora elektrona) okruženog ligandima (donorima elektrona).

U teoriji o koordinacionim kompleksima koju je predložio Werner (A. Werner) kod kompleksnih jedinjenja razlikujemo unutrašnju i spoljašnju sferu. Unutrašnja sfera kompleksa obuhvata centralni atom i ligande koji ga okružuju, a sve ostalo što čini jedinjenje predstavlja spoljašnju sferu. Razlikuju se dve vrste valence: primarna (glavna), koja je jonizirajuća i sekundarna-nejonizirajuća, koja je kovalentnog karaktera i predstavlja okosnicu kompleksa. Sekundarne valence su usmerene i zadovoljene ligandima [2].

Broj liganda u kompleksu zavisi od njihove koordinacione sposobnosti (dentantnosti). Za ligande koji zauzimaju samo jedno koordinaciono mesto u unutrašnjoj sferi kompleksa, kaže se da su monodentantni. Ligandi koji zauzimaju dva koordinaciona mesta su bidentantni. Ako ligandi zauzimaju više koordinacionih mesta, kaže se da su više dentantni [2,7,12].

Metalni jon teži da ostvari najveći mogući koordinacioni broj [16]. Prostorni raspored liganda stvara ligandno polje koje interaguje sa orbitalama centralnog jona. Veza ostvarena na ovaj način se po svojoj prirodi ne razlikuje od ostalih hemijskih veza [12].

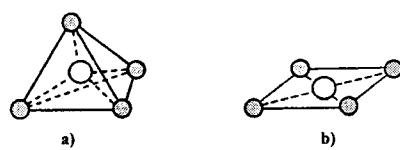
Posledica usmerenosti sekundarnih veza je različit koordinacioni broj (od 2 do 12), koji se može ostvariti pri formiranju kompleksa. Samim tim se formiraju i različiti koordinacioni poliedri. Koordinacioni brojevi 4 (slika 2.1.) i 6 (slika 2.3.) se realizuju češće od drugih. Jedinjenja sa ostalim koordinacionim brojevima se nazivaju i "jedinjenja sa neobičnim koordinacionim brojem" [12,17].

S obzirom da su u ovom radu ispitivani kompleksi bakra, treba napomenuti da se u tom slučaju mogu susresti koordinacioni brojevi od 2 do 6 (Tabela 1).

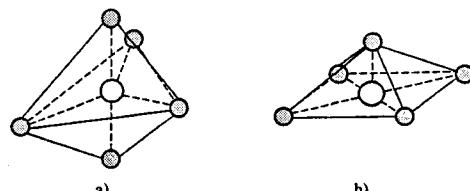
Koordinacioni broj 2 je karakterističan za neke linearne ili digonske komplekse, dok se koordinacioni broj 3, odnosno trigonalna planarna koordinacija javlja kod malog broja jedinjenja jednovalentnog jona  $\text{Cu}^+$  [2,17].

Za koordinacioni broj 4 (slika 2.1.) su karakteristična dva tipa koordinacije: tetraedarska i kvadratno-planarna. Tetraedarski raspored liganada oko centralnog jona se javlja u slučaju kada su ligandi halogeni ili halogenidni joni, derivati jona amonijuma ili arsonijuma, a planarni kompleksi su redi i javljaju se kod  $\text{Cu}^{2+}$  [17].

Koordinacioni broj 5 (slika 2.2.) je redak. Ovde se sreću dve strukture: trostrana bipiramida i kvadratna piramida. Prelazak iz jedne u drugu konfiguraciju se može izvesti uz malu energiju aktivacije. Kao centralni jon, ovde se javlja  $\text{Cu}^{2+}$  [17].

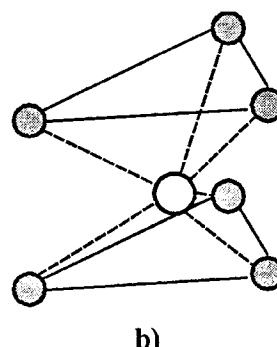
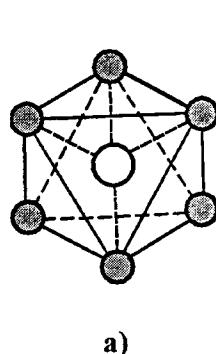


Slika 2.1. Tetraedarska (a) i kvadratno-planarna (b) koordinacija



Slika 2.2. Koordinacija trostrane bipiramide (a) i kvadratne piramide (b)

Za koordinacioni broj 6 (slika 2.3.) karakteristične su dve koordinacije: tetragonalna bipiramida i trigonalna prizma. Pri tome se bakar kao centralni jon javlja u jonskom stanju  $\text{Cu}^{2+}$  [17].



Slika 2.3. Koordinacija oktaedra (a) i trigonalne prizme (b)

Kada se u okruženju oko centralnog metalnog jona nađu različiti ligandi, osnovna oktaedarska konfiguracija se deformiše.

Na osnovu svega navedenog se može zaključiti da se pri kompleksiranju javljaju velike varijacije. Različite kombinacije su uzrok pojave više tipova izomerije (kod ove grupe materijala). Izomerija je pojava kod koje se hemijsko jedinjenje jednog istog sastava razlikuje po građi i osobinama [12,17,18].

Stereo izomerija je pojava pri kojoj se formiraju jedinjenja istog hemijskog sastava, istog koordinacionog broja, ali različite geometrije i karakteristična je za kvadratno-planarne i oktaedarske komplekse. Broj geometrijskih izomera zavisi od građe koordinacionog jedinjenja i od broja nejednakih liganada u unutrašnjoj sferi kompleksa. Geometrijski izomeri se međusobno razlikuju po fizičkim i hemijskim osobinama.

Optička izomerija govori o mogućnosti da postoje modifikacije istog kompleksa koje različito obrću ravan polarizovane svetlosti. Rotacija je ista po veličini, ali je suprotnog znaka. Ukoliko se napravi rastvor jednakih količina iste supstance, dobijeni rastvor ne zakreće ravan polarizacije svetlosti. Optički izomeri mogu da kristališu i zajedno, obrazujući racematičko jedinjenje koje se razlikuje po fizičkim osobinama od sastavnih izomera [11].

Koordinaciona izomerija se javlja ukoliko jedinjenja sadrže različite katjone i različite ligande, pri čemu može doći do drugačije raspodele liganada oko centralnih katjona.

Hidratna izomerija se javlja ako kompleks sadrži molekule vode, koji mogu biti koordinovani bilo u unutrašnjoj bilo u spoljašnjoj sferi kompleksa.

Jonizaciona izomerija je uslovljena različitim rasporedom kiselinskih ostataka između unutrašnje i spoljašnje sfere kod identičnog sastava kompleksa.

Izomerija veza se javlja kod jedinjenja sa ligandima koji sadrže više donorno-aktivnih atoma.

Transformaciona izomerija je povezana sa hemijskim transformacijama liganda.

Formalna izomerija opisuje pojavu pri kojoj dva ili više kompleksnih jedinjenja imaju identičan sastav, ali ne mogu prelaziti jedno u drugo.

Struktura i građa kompleksa se ispituju difrakcionim metodama x-zraka, elektrona i neutrona.

Spektroskopske metode daju informacije o građi unutrašnje sfere kompleksa i mogućnosti koordinacije različitih liganada [12,15,19].

## 2.2 KOORDINACIONE VEZE

Koordinacione veze su karakteristične za jedinjenja čiji su centralni joni sa spoljašnjom d ili f orbitalom. Sama veza se karakteriše izrazitom delokalizacijom elektronskog oblaka [7], što omogućuje vrlo visoku koordinaciju ovakvih centara koji predstavljaju tačke simetrije oko koje se formira poliedar [18]. Poliedar zavisi od vrste nastale delokalizacije (ona je povratno uslovljena ligandima) [17,20].

Koordinacioni sistemi se teorijski mogu tretirati samo sa kvantomehaničkog stanovišta. Koristi se teorija kristalnog polja (zbog svoje jednostavnosti), dopunjena teorijom molekulskih orbitala. Pretpostavka na kojoj bazira teorija kristalnog polja je da atomi u kompleksu zadržavaju svoju individualnost, pri čemu se ligandi bez obzira na svoju složenost tretiraju kao tačkasta nanelektrisanja koja su smeštene u rogljeve koordinacionog poliedra, stvarajući pri tom elektrostatičko polje. U zavisnosti od jačine i simetrije ovo polje interaguje sa d ili f orbitalama centralnog jona, otklanjajući pri tom degeneraciju d ili f orbitale centralnog jona i dajući elektronske nivoje karakteristične za kompleks [17,20].

Pri različitim okolnostima dolazi do formiranja različitih koordinacionih poliedara, pri čemu neki od njih mogu biti istog koordinacionog broja, a opet različiti. Okruženja mogu biti relativno pravilna ili deformisana sa bitno narušenom pravilnošću [12].

Uklanjanje degeneracije zavisi od tipa simetrije koordinacionog okruženja. U principu, svaka simetrija okruženja, osim sferne, uklanja delimično ili potpuno degeneraciju spoljašnje orbitale centralnog jona, što za posledicu ima razdvajanje d ili f nivoa [12]. Sve ovo ima značajan uticaj na karakteristike kompleksa, posebno na elektronske spektre (slika 2.4.).

Na slici 2.4. je za tačkaste grupe korišćena Šenflisova simbolika:

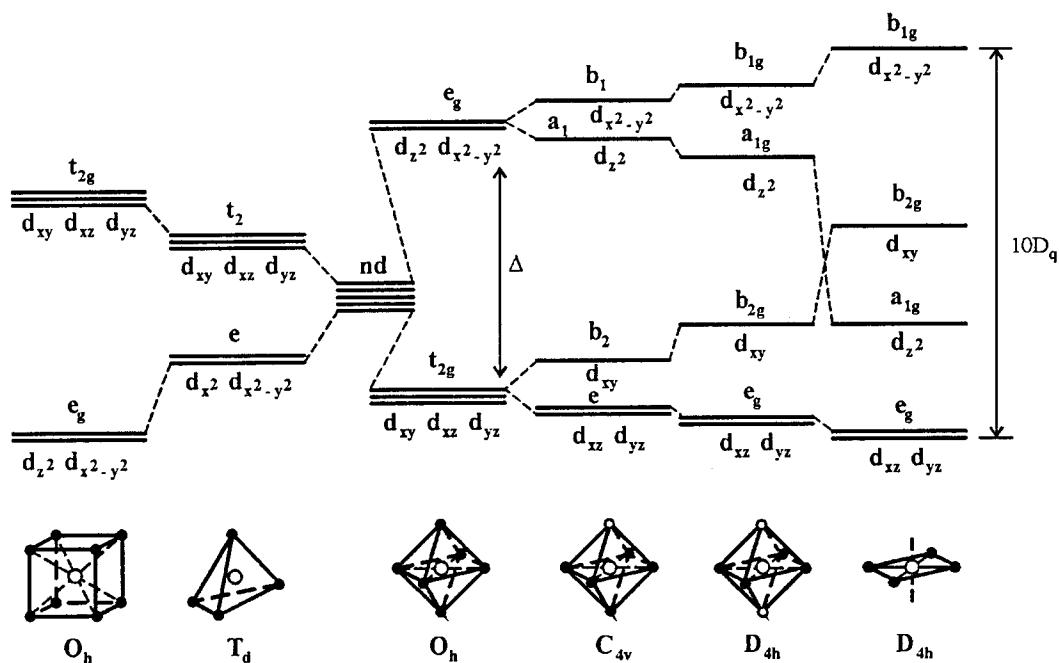
$O_h$ -okruženje pravilnog oktaedra sa horizontalnom ravni simetrije

$T_d$ -tetraedar sa dijagonalnom ravni simetrije

$C_{4v}$ -kvadratna piramida sa osom 4-og reda i ogledalskom ravni paralelnom sa glavnom osom

$D_{4h}$ -okruženje deformisanog oktaedra ili kvadratno planarno okruženje sa osom 4-og reda i ogledalskom ravni paralelnoj osi rotacije

Treba takođe istaći da se oznake a i b odnose na nedegenerisane termove, e na dvostruko, t na trostruko, d na petostruko degenerisane termove. Indeksi 1 ukazuju na simetrične, a 2 na asimetrične termove u odnosu na rotaciju oko ose 2-og reda normalne na glavnu osu n-tog reda, dok indeks g ukazuje na simetričnost termova u odnosu na centar simetrije [21].



Slika 2.4. Cepanje d-orbitala u poljima različite simetrije (Oznaka Δ ili 10 Dq se odnosi na ukupno razdvajanje nivoa i naziva se parametrom kristalnog polja)

## 2.3. METODE ZA DOBIJANJE KRISTALNIH KOMPLEKSA

Pod pojmom kristalizacija podrazumeva se proces nastajanja uređenog čvrstog stanja neke supstance iz nekog drugog stanja koje nije takvo, pod dejstvom privlačnih kohezionih sila. Pod ovim pojmom se često podrazumeva i postupak dobijanja monokristalnih formi iz polikristalnih oblika [12].

Kada postoje optimalni uslovi proces kristalizacije se odvija spontano, pa se sistem koji se preuređuje kreće ka minimumu potencijalne energije.

Promene u blizini tačaka u kojima počinje proces kristalizacije, zavise od spoljašnjih parametara (pritiska, zapremine i temperature) i od unutrašnjih karakteristika (uslovljene su osobinama prisutnih atoma). Kristalno stanje predstavlja najoptimalniji raspored konstituenata u odnosu na distribuciju relevantnih fizičkih sila odgovornih za formiranje hemijskog jedinjenja, a za date spoljašnje uslove. Kristal je stanje sa najnižom potencijalnom energijom za dati sistem, odlikuje se visokom

stabilnošću i odsustvom tendencije da vremenom uz stabilne spoljašnje parametre menja svoju uređenost. Proces kristalizacije je egzoterman (prati ga oslobođanje toplote) [12,22,23].

U nekim slučajevima u izmenjenim spoljašnjim uslovima dolazi do preuređivanja postojećeg kristalnog stanja u novu strukturu, takođe kristalu, za koju je karakteristična još niža potencijalna energija. Tako identični konstituenti nekad formiraju više modifikacija koje se mogu bitno razlikovati po svojim fizičkim osobinama.

Brzina rasta kristala je osnovni parametar koji utiče na oblik formiranog kristala. Monokristali, odnosno dvojnici i druze nastaju u procesima relativno spore kristalizacije. Kristalni prah i polikristali nastaju u procesima relativno brze kristalizacije. Treba istaći da upotrebljene termine "brzo" i "sporo" treba uzeti uslovno jer se vezuju za konkretan sistem i metodu kristalizacije koja je korišćena.

Zavisno od međusobnog odnosa potencijalne energije konstituenata (atoma ili molekula) u čvrstoj fazi (odgovarajući hemijski potencijal je  $\mu_s$ ) i potencijalne energije okoline (čiji je hemijski potencijal  $\mu_0$ ), može se predvideti pravac spontanog procesa. Okolinu mogu činiti isti konstituenti, ali u nekom stanju koje nije čvrsto (rastop, rastvor  $\mu_l$ , para, gas  $\mu_g$ ) [12].

U slučaju kada konstituenti u svim delovima sistema imaju istu vrednost potencijalne energije ( $\mu_s = \mu_l = \mu_g = \mu_0$ ), stanje se ne menja i sistem je u ravnoteži. Ukoliko stanje nije ravnotežno ( $\mu_s \neq \mu_0$ ), sistem se spontano preuređuje. Zavisno od odnosa potencijalne energije čvrste faze i okoline, sistem se pri prelazu iz neravnotežnog stanja preuređuje u procesu kristalizacije ( $\mu_s < \mu_0$ ), odnosno u procesu dekristalizacije ( $\mu_s > \mu_0$ ) [12].

Svi procesi kristalizacije se zasnivaju na nekim zajedničkim osnovama. Osnovno je da sistem neposredno pre početka procesa kristalizacije mora biti doveden u labilno stanje sa karakteristikama prezasićenja. Iz njega se stabilno stanje postiže izdvajanjem čvrste faze, odnosno kristalizacijom [12].

Prezasićenje se javlja kao posledica razlike količine rastvorene supstance prisutne u rastvoru i one količine koju dati rastvarač može da poneće kinetičkom energijom svojih konstituenata, na datoj temperaturi i pritisku. Konkretan rastvor se u principu može dovesti u labilno stanje sklono kristalizaciji na tri načina:

- povećanjem koncentracije dodavanjem supstance
- snižavanjem temperature
- povećanjem pritiska

U koliko je polazni sistem RASTVOR, do kristala se dolazi hlađenjem, odnosno isparavanjem rastvarača. Hlađenje se primenjuje i prilikom dobijanja kristala iz RASTOPA i GASOVITE FAZE. Hemijska reakcija je način delovanja na REAKCIONE RASTVORE, a elektroliza na ELEKTROLITIČKE RASTVORE da bi rezultat procesa bila čvrsta uređena faza. Konačno, kristal se pod određenim uslovima može dobiti i iz AMORFNE FAZE u procesu devitrifikacije.

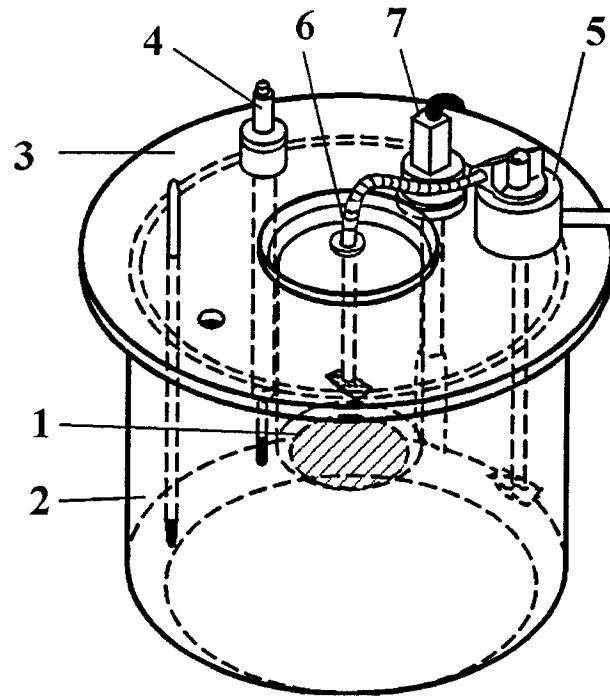
Monokristali kristalnih kompleksa se uobičajeno dobijaju u procesima reakcione kristalizacije ili iz rastvora.

Kristalizacijom iz rastvora dobijaju se monokristalne forme u laboratorijskim uslovima. Postupak kod ove metode se ne može precizno uopštiti, jer je svaka kristalizacija vezana za određenu recepturu. Ovim putem se mogu dobiti i veoma veliki uzorci, ali se u tom slučaju radi o veoma dugom postupku koga treba precizno kontrolisati. Prezasićenje se javlja prilikom hlađenja rastvora ili pri isparavanju rastvarača. Treba istaći da ako je hlađenje ili isparavanje naglo, po pravilu se obrazuje kristalni prah ili konglomerat uzajamno sraslih relativno sitnih monokristala.

Rast monokristala iz rastvora može biti pri atmosferskom i pri povišenom pritisku. Proces rasta pri atmosferskom pritisku se može uspešno realizovati ako je

rastvorljivost materijala u rastvaraču veća od 20%. Termin "hidrotermalni rast" se odnosi na proces rasta monokristala iz vodenog rastvora pri povišenom pritisku i povišenoj temperaturi.

Na slici 2.5. je šematski predstavljena aparatura za rast kristala iz rastvora. Prikazano tehničko rešenje omogućuje najlakše izvođenje odabrane metode putem pažljivo kontrolisanog snižavanja temperature zasićenog rastvora [23].



Slika 2.5. Šema aparature za rast kristala iz rastvora: 1-posuda sa rastvorom, 2-spoljašnji rezervoar, 3-bakelitni poklopac, 4-termoregulator, 5-motor za mešalicu, 6-nosač klice, 7-grejač

Rastvor se nalazi u kristalizatoru koji je smešten u spoljašnjem rezervoaru (termostatu) nekoliko desetina puta veće zapremine. Temperatura vodenog kupatila se kontroliše i programirano menja pomoću sistema za grejanje i hlađenje. Konstrukcija uređaja dopušta i da se naknadno poveća koncentracija rastvora dodavanjem određene količine rastvorka, pri čemu se energičnim mešanjem obezbeđuje homogenost rastvora u posudi. Kada se ostvare uslovi potpunog zasićenja, proces kristalizacije započinje izdvajanjem čvrste faze na dnu unutrašnje posude.

Konstrukcija kristalizatora omogućuje i da se proces izvodi korišćenjem dopunskog centra kristalizacije. Takva kristalna klica se pomoću specijalnog držača uranja u rastvor i kontrolisano rotira. Tako se postiže optimalna situacija u rastvoru koja treba da obezbedi da simetrija habitusa odgovara simetriji unutrašnje strukture izabranog kristala. Treba istaći da ta veza, po pravilu, nije direktna s obzirom da brzina rasta nije izotropna.

Ukoliko se uslovi (temperatura i pritisak, tip rastvarača) pri procesu kristalizacije održavaju konstantnim, iz rastvora određenog hemijskog sastava uvek će se formirati kristali identičnog habitusa. Ako se navedeni uslovi promene, menja se i forma nastalog kristala.

Reakciona kristalizacija je postupak direktnog dobijanja kristala iz elementarnih komponenti putem hemijske reakcije u rastvoru.

Ako je produkt reakcije nerastvorljiv, taloži se u obliku sitnijih monokristala ili kao monokristalni prah. Veličina kristalnih zrna zavisi od brzine reakcije i

rastvorljivosti produkata. U slučaju kada je produkt reakcije značajno rastvorljiv, proces kristalizacije prelazi u kristalizaciju iz rastvora.

## 2.4. TEORIJA KRISTALNOG POLJA

Teorija kristalnog polja polazi od prepostavke da su atomi u kompleksu zadržali svoju individualnost [20] (nema prekrivanja elektronskih oblaka centralnog atoma i liganda). Ligandi se posmatraju kao tačkasta nanelektrisanja koja su smeštena u rogljevima koordinacionog poliedra i stvaraju elektrostatičko polje (kristalno polje). U zavisnosti od jačine i simetrije, kristalno polje otklanja degeneraciju d ili f orbitale centralnog jona i daje elektronske nivoe karakteristične za kompleks.

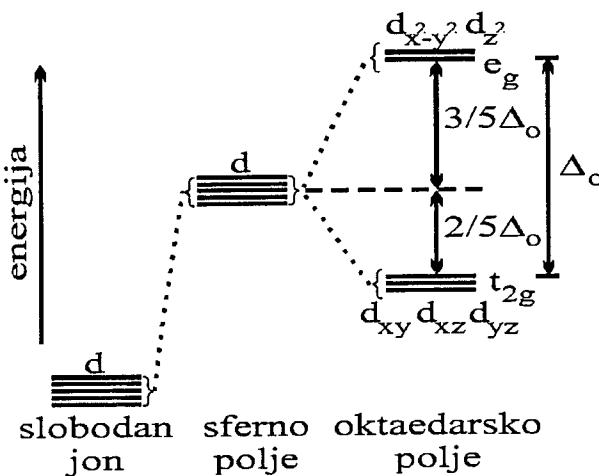
### 2.4.1. Uticaj oktaedarskog okruženja na energetsko stanje 3d nivoa bakra

Kod oktaedarskog tipa simetrije ( $O_h$ ) šest atoma je koordinirano u rogljevima pravilnog oktaedra [7].

Kao što je na slici 2.4. već ukazano, petostruko degenerisan d-nivo centralnog jona u kristalnom polju se cepta. Novonastali nivoi su takođe degenerisani, dvostruko ( $E_g$ ), odnosno trostruko ( $T_{2g}$ ). Trostruko degenerisan  $T_{2g}$  nivo ima nižu energiju u odnosu na  $E_g$ . Ukupna energijska razlika između ovih nivoa ( $\Delta$  ili  $10D_g$ ) je parametar kristalnog polja [7,13,14] (slika 2.6.).

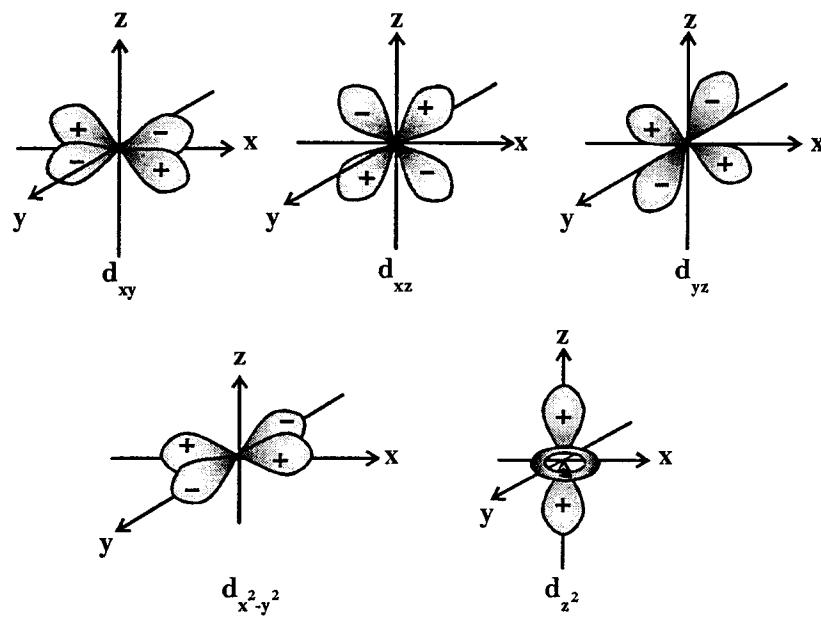
$$\begin{aligned}\Delta &= \epsilon(E_g) - \epsilon(T_{2g}) \\ \epsilon(E_g) &= E_0 + \frac{3}{5}\Delta \quad \epsilon(T_{2g}) = E_0 - \frac{2}{5}\Delta\end{aligned}\quad (2.1)$$

Relativna visina nivoa u oktaedarskom polju se određuje u odnosu na zamišljeni nivo koji bi svih pet orbitala imalo u polju sferne simetrije.



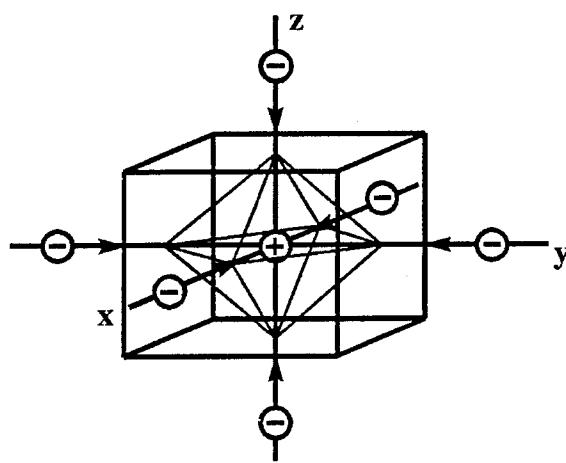
Slika 2.6. Cepanje atomskog D-terma u oktaedarskom polju liganda

U slobodnom atomu svih 5d-orbitala (slika 2.7.) su ekvivalentne i posledica je petostruka degeneracija nivoa. Zavisno od simetrije koordinacionog poliedra, uticaj liganda na svaku orbitalu je različit [19].



Slika 2.7. Šematski prikaz ugaone raspodele gustine verovatnoće d-orbitala u prostoru

U oktaedarskom polju (slika 2.8.), jači je uticaj liganada na orbitale  $d_z^2$  i  $d_{x^2-y^2}$ , a slabiji na orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Prve dve orbitale su usmerene ka vrhovima oktaedra, elektroni u njima su najbliži ligandima i zato se najviše odbijaju (njihova energija najviše poraste). Tripletni nivo niže energije nastaje kao posledica uticaja liganda na preostale tri orbitale [19].



Slika 2.8. Oktaedarsko kristalno polje anjona kao tačkastih nanelektrisanja oko centralnog katjona metala

Prethodni rezultati su dobijeni pod pretpostavkom da su u temenima poliedra isti ligandi, odnosno da je oktaedarsko okruženje tipa  $(MX_6)$ . Postojanje jednog različitog liganda  $(MX_5Y)$  snižava simetriju sa  $D_h$  na  $C_{4v}$  (svako sniženje simetrije dalje cepta degenerisane nivoe, kao što je već pokazano na slici 2.4.).

Puna oktaedarska simetrija se teško realizuje i u sistemima  $MX_6$  [13] (posebno važi za jon Cu(II)). U ovom slučaju 9 elektrona se mogu rasporediti samo tako da  $E_g$  nivo sadrži 3 elektrona, pa jedna orbitala,  $d_z^2$  ili  $d_{x^2-y^2}^2$  sadrži (za razliku od četiri ostale) samo jedan elektron. U slučaju da je orbitala  $d_z^2$  popunjena, oblak dva elektrona će uticati da privlačenje pozitivnog naielktrisanja centralnog jona bude manje duž z-ose, nego u ravni xy, gde se nalazi popunjena  $d_{x^2-y^2}^2$  orbitala. Posledica ovoga je deformacija u izduženi oktaedar.  $E_g$  orbitala se cepta na viši energetski nivo  $d_{x^2-y^2}^2$  (trpi jači uticaj liganda) i niži energetski nivo  $d_z^2$  [19].

I kod tripletnog nivoa se degeneracija delimično uklanja (uticaj liganda na orbitalu  $d_{xy}$  je nešto jači).

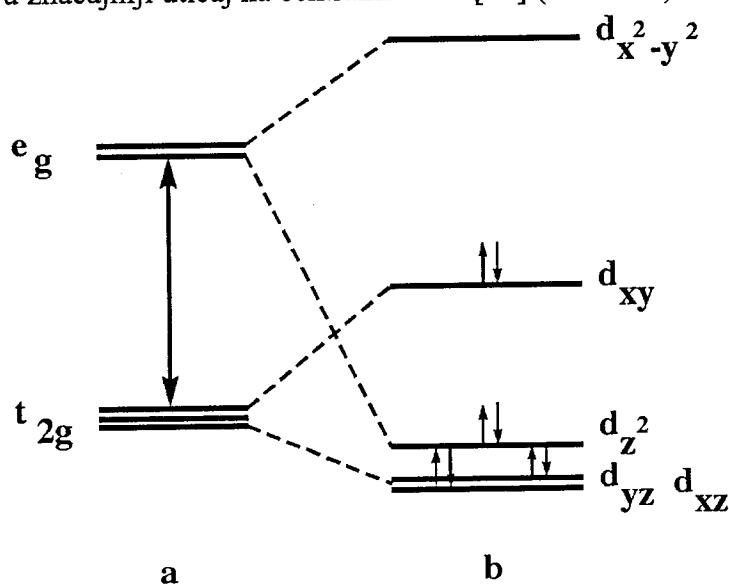
U slučaju kada je  $d_{x^2-y^2}^2$  orbitala popunjena, javlja spljošteni oktaedar.

Kod kompleksa sa Cu(II) kao centralnim jonom, koordinacija sa koordinacionim brojem 6 se ostvaruje u poliedrima koji su po pravilu izduženi ili spljošteni oktaedri i bez uticaja sekundarnih efekata [7].

#### 2.4.2. Uticaj kvadratno-planarnog okruženja na energetsko stanje 3d nivoa bakra

Kvadratno-planarno okruženje se može tretirati kao ekstremni slučaj izduženog oktaedra gde su ligandi duž normale kvadrata uklonjeni [19].

Najjaču interakciju sa ligandima ima orbitala  $d_{x^2-y^2}^2$ , pa je energija odgovarajućeg nivoa u kristalnom polju najviša. S obzirom na udaljenost liganda, elektroni  $d_z^2$  orbitale imaju nižu energiju nego u slučaju izduženog oktaedra. Situacija sa orbitalama  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ostaje ista kao i kada su ligandi po z-osi na rastojanjima koja obezbeđuju značajniji uticaj na centralni atom [19] (slika 2.9.).



Slika 2.9. Izvođenje kvadratne koordinacije iz oktaedarskog okruženja: a) okruženje pravilnog oktaedra, b) kvadratno-planarno okruženje

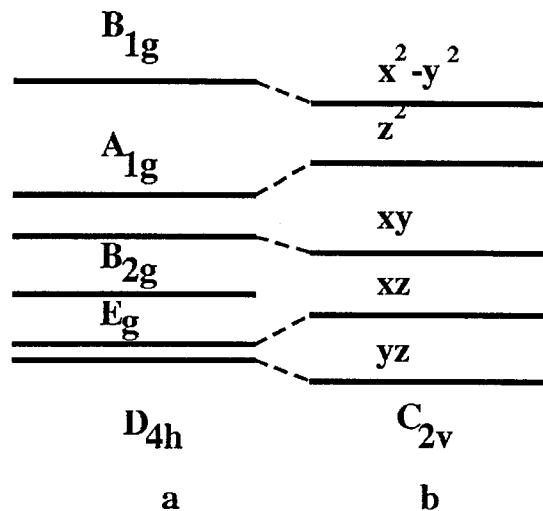
Raspored nivoa na slici pokazuje samo jednu mogućnost [18]. Izvesno je da orbitala  $d_{x^2-y^2}$  ima najvišu energiju, dok ostali nivoi mogu biti i drugačije međusobno raspoređeni [24,25] (zavisno od drugostepenih detalja izabranog modela).

Parametar kristalnog polja kvadratno-planarne koordinacije  $\Delta_g$  iznosi [7]

$$\Delta_g = 1,742 \Delta \quad (2.2)$$

$\Delta$  je odgovarajuće ukupno cepanje u simetriji  $O_h$

U dosta slučajeva se pojavljuje poliedar tipa  $(MX_3Y)$ . Ovo dovodi do snižavanja simetrije sa  $D_{4h}$  na  $C_{2v}$ , što uzrokuje dalje cepanje [25] (slika 2.10.).



Slika 2.10. Cepanje d-nivoa kod kvadratnog okruženja pri prelazu sa simetrije  $D_{4h}$  na  $C_{2v}$ : a) kvadratno okruženje  $[MX_4]-D_{4h}$ , b) kvadratno okruženje  $[MX_3Y]-C_{2v}$

U svojim kompleksima Cu(II) često formira okruženje kvadratno-planarne koordinacije [26]. Zbog uticaja sekundarnih efekata pune simetrije  $D_{4h}$  se teško održava [19].

#### 2.4.3. Uticaj penta okruženja na energetsko stanje 3d nivoa bakra

Kao što je već pomenuto, okruženje centralnog jona sa koordinacionim brojem 5, javlja se u dva osnovna vida: trostrane bipiramide (tačkasta grupa  $D_{3h}$ ) i četvorostrane piramide (tačkasta grupa  $C_{4v}$ ), kao što je prikazano na slici 2.2.

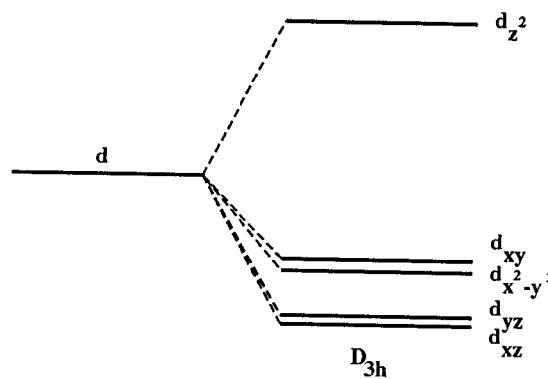
U okruženju trostrane bipiramide najintenzivnija je interakcija sa  $d_z^2$  orbitalom, pa ona ima najvišu energiju [27] (slika 2.11.). Uticaj na orbitale  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{xy}$  je izraženiji nego na orbitale  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ , jer se tri anjona nalaze u horizontalnoj ravni.

Ukupno cepanje  $\Delta_0$  iznosi [7]:

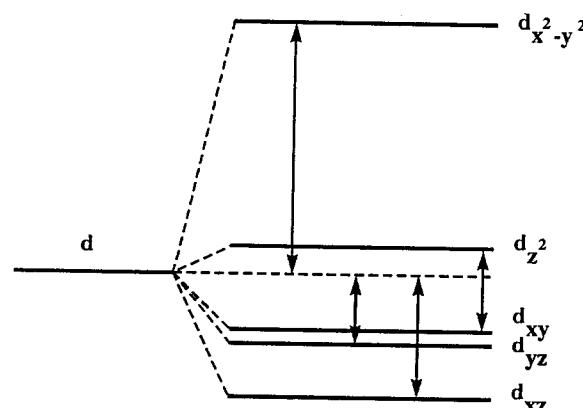
$$\Delta_0 = 0,979 \Delta \quad (2.3)$$

$\Delta$  je odgovarajući parametar kristalnog polja kod simetrije  $O_h$ .

U okruženju kvadratne piramide, interakcija sa orbitalom  $d_{x^2-y^2}$  se pojačava i to je nivo koji se ovde javlja sa maksimalnom energijom (slika 2.12.). Nivo orbitale  $d_z^2$  opada jer se ovde interakcija vrši samo sa jedne strane po osi z. Orbitale  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  trpe najslabiju interakciju, jer se nalaze u vertikalnim ravnima [28].



Slika 2.11. Cepanje d-orbitale u okruženju trostrane bipiramide simetrije  $D_{3h}$



Slika 2.12. Cepanje d-orbitale u okruženju kvadratne piramide simetrije  $C_{4v}$

Položaj nivoa  $d_z^2$  se znatno pomera, zavisno od rastojanja liganda koji se nalazi u vrhu piramide.

Ukupno cepanje  $\Delta_c$  iznosi [7]:

$$\Delta_c = 1,389 \Delta \quad (2.4)$$

gde je  $\Delta$  odgovarajući parametar kristalnog polja u okruženju  $O_h$ . Penta konfiguracija se realizuje u relativno malom broju slučajeva. Za penta koordinaciju kompleksa sa Cu(II) karakteristična je pojava izrazite distorzije [29], što uzrokuje cepanje i dubletnih nivoa kod simetrije  $D_{3h}$ .

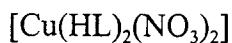
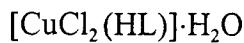
Na kraju treba istaći da se pune visoke simetrije kod jona bakra skoro nikada ne javljaju, što je posledica uticaja različitih spoljašnjih faktora cepanja karakterističnih za ovaj jon. Jedan od posebno značajnih efekata je Jan-Telerov efekat

[6,13,18], specifičan baš za jon Cu(II). Prema Jahn-Tellerovoj teoremi deformiše se određena simetrija da bi se uklonila degeneracija elektronskog stanja daljim cepanjem energijskih nivoa. To dovodi do dalje stabilizacije sistema jer se smanjuje energija centralnog jona. Takođe je od značaja pomenuti i pojavu distorzione izomerije kod kompleksnih jedinjenja sa Cu(II) kao centralnim jonom.

### 3. KOMPLEKSNA JEDINJENJA BAKRA SA 1-NAFTOILHIDRAZONOM ACETONA

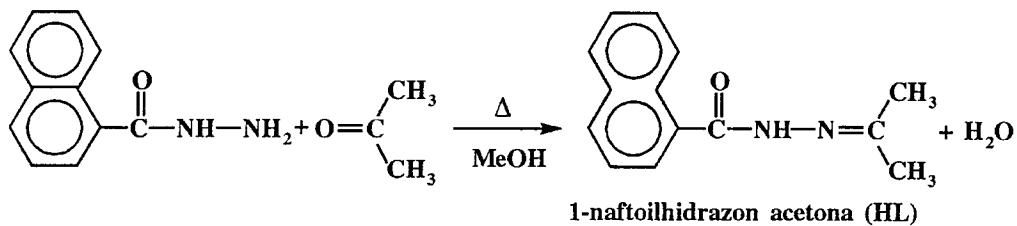
#### 3.1. SINTEZA

U radu su ispitivani sledeći kompleksi:



Ligand 1-naftoilhidrazon acetona (HL) je dobijen reakcijom toplog metanolnog rastvora hidrazida 1-nafteove kiseline i viška acetona [11].

Na slici 3.1. je šematski prikazana ova hemijska reakcija.



Slika 3.1. Šema hemijske reakcije za sintezu liganda

Ligand 1-naftoilhidrazon acetona je bela vlaknasta supstanca koja je rastvorna u toplom metanolu, etanolu i acetonu, a nerastvorna u vodi i etru [11].

U zavisnosti od prirode rastvarača,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sa 1-naftoilhidrazonom acetona (HL) može da daje po sastavu različite komplekse [11].

Tako, na primer, reakcijom toplih acetonskih rastvora  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i L u molskom odnosu 1:2 nastaje samo svetlo-zeleni  $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2]$ . Međutim, ako se ova reakcija izvodi u smeši rastvarača EtOH-Me<sub>2</sub>CO osim navedenog kompleksa nastaje u manjem prinosu i tamno-zeleni kompleks  $[\text{CuL}(\text{HL})(\text{NO}_3)]\text{EtOH}$  [11].

Kako se iz navedenih formula vidi, kompleks  $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2]$  sadrži oba molekula organskog liganda u neutralnom obliku, za razliku od  $[\text{CuL}(\text{HL})(\text{NO}_3)]\text{EtOH}$  kod koga je jedan molekul koordinovan u monoanjonskoj formi ( $\text{L}^-$ ).

Metod reakcione kristalizacije je primenjen i za sintezu ostalih koordinacionih jedinjenja koja su ispitivana u ovom radu.

Reakcijom etanolnih rastvora  $\text{CuCl}_2$  i liganda u molskom odnosu 1:2 dobijeno je kompleksno jedinjenje  $[\text{CuCl}_2(\text{HL})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Kompleks CuL<sub>2</sub> je dobijen reakcijom metanolnih rastvora Cu(II)-acetata i liganda u molskom odnosu 1:2. Njegovom prekristalizacijom iz toplog DMF-a dobijen je kompleks istog sastava CuL<sub>2</sub>\*.

Dobijeni kompleksi su kristalne supstance stabilne na vazduhu. Dobro su rastvorljive u DMF-u (dimetilformamid), a slabije u MeOH (metanol), EtOH (etanol), Me<sub>2</sub>CO (aceton), a nerastvorne u H<sub>2</sub>O i Et<sub>2</sub>O (etar) [11].

### 3.2.OSNOVNE MAKROSKOPSKE OSOBINE ISPITIVANIH UZORAKA

[CuCl<sub>2</sub>(HL)]·H<sub>2</sub>O je jedinjenje koje karakterišu igličasti svetlo zeleni kristalići. Monokristali su vrlo sitni, dimenzija manjih od 0,5mm i slepljeni su tako da obrazuju družu.

Individue jedinjenja [Cu(HL)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] su u obliku četvorostruhih svetlo-zelenih prizmi. Veličina monokristala je oko 0,8mm.

Igličasti tamno-zeleni kristalići odlikuju jedinjenje [CuL(HL)NO<sub>3</sub>]·EtOH. Veličina monokristala je oko 3mm.

Igličasti tamno-zeleni kristalići se javljaju i kod CuL<sub>2</sub>. Veličina monokristala je oko 1mm.

Uzorci CuL<sub>2</sub>\* (prekristalisano) su u obliku pločastih svetlo-smeđih transparentnih monokristala grupisanih u druze, veličine oko 2mm.

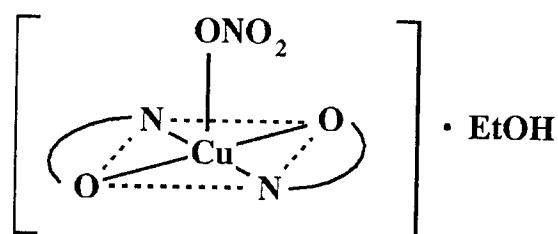
Opisana optička karakterizacija novosintetisanih koordinacionih jedinjenja je dobijena na osnovu posmatranja uz pomoć stereo mikroskopa (REICHERT, Austria), sa 3 objektiva, različitih uvećanja (5, 20 i 50 puta).

### 3.3.KARAKTERISTIKE RENDGENSKIH SPEKTARA UZORAKA ISPITIVANE SERIJE KOMPLEKSA

Neki elementi strukture su već ispitivani za dva kompleksa iz ove serije metodama rendgenostrukturne analize [11]. Rezultati ukazuju da [Cu(HL)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] predstavlja monomerni centro-simetrični molekul. Kristalni sistem je triklinički sa jednim molekulom kompleksa u elementarnoj celiji. Kompleks ima trans(HL)-trans(NO<sub>3</sub>) deformisanu oktaedarsku strukturu. Izduženi oktaedar je građen od dva atoma kiseonika i dva atoma azota bidentatnog organskog liganda u ekvatorijalnoj ravni i dva atoma kiseonika monodentatno vezanih NO<sub>3</sub>-grupa u aksijalnim položajima, što odgovara tzv. [4+2] tipu koordinacije. Bidentatni organski ligand sa centralnim jonom formira petočlani prsten.

Sa druge strane preliminarni rezultati upućuju da kompleks [CuL(HL)NO<sub>3</sub>]EtOH ima kvadratno-planarnu strukturu koja se ostvaruje trans-bidentatnom (NO) koordinacijom jednog neutralnog i jednog monoanjonskog

molekula hidrazonskog liganda u ekvatorijalnoj ravni i monodentatnom koordinacijom  $\text{NO}_3$  grupe u apikalnom položaju [11].



Slika 3.2. Kompleks  $[\text{CuL}(\text{HL})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$

U ovom radu je izvršena eksperimentalna karakterizacija svih kristalnih kompleksa iz serije, kao i slobodnog liganda, metodom difrakcije X-zraka na prahu.

### 3.3.1. Difraktometar za polikristalne uzorke

Rendgenski zraci su elektromagnetne prirode, vrlo kratkih talasnih dužina (10–0,01 nm). Nastaju pri padu brzih elektrona na čvrstim telima gde bivaju naglo zaustavljeni, tj. usporavanjem elektrona u metalnoj anodi ili pri neelastičnoj ekscitaciji unutrašnjih elektrona u atomima anode.

Pošto su X-zraci talasi, očekuje se njihova difrakcija. Iz optike je poznato da ako se optička rešetka posmatra kao prostor čija se transmisiona ili refleksiona sposobnost duž istog pravca periodično menja i ponavlja, a svetlost, čija je distribucija određena talasnom funkcijom prolazi kroz taj prostor i difraktuje se, uslov za ovu pojavu je da je talasna dužina svetlosti istog reda veličine kao i konstanta rešetke. Ovaj stav mora važiti za bilo koju periodičnu sredinu i bilo koje zračenje.

Da bi došlo do difrakcije X-zraka na kristalnoj rešetci, moraju biti ispunjeni sledeći uslovi:

-X-zračenje mora imati talasnu dužinu reda veličine perioda translacije kristalne rešetke

-na toj talasnoj dužini zračenje mora imati dovoljnu prodornu moć da prođe kroz kristal

Korišćenjem difrakcije X-zraka, verifikuje se uređenost nekog sistema, odnosno kristalni karakter ispitivanog uzorka. Difrakcione metode omogućuju identifikaciju konkretnog kristala i procenu njegovog sadržaja u višekomponentnoj kristalnoj smeši. Sa druge strane, korišćenjem ovih metoda određuju se parametri koji karakterišu elementarnu čeliju i utvrđuje se puna struktura i precizno određuje geometrija rasporeda svih pojedinačnih atoma koji učestvuju u formiranju motiva [12].

Zavisno od tipa uzorka koji se koristi, metode se mogu podeliti u grupe:

-metode difrakcije na uzorcima monokristala

-metode difrakcije na polikristalnim uzorcima (kristalnom prahu)

Metode difrakcije koje koriste uzorke u formi polikristala ili kristalnog praha imaju prednost, u odnosu na metode koje koriste monokristalne uzorke, zbog činjenice da se u toj formi u svakom slučaju kristali mogu uspešno preparirati. Problem sa uzorcima koji bi bili isključivo u formi monokristala, jednostavno se prevaziđa mrvljenjem u specijalnim ahatnim avanima.

Ove metode se najčešće koriste za identifikaciju kristalnog materijala [12]. Geometrija kristalne rešetke jednoznačno određuje relevantna međuravanska rastojanja sa određenim Milerovim indeksima –  $d_{hkl}$ . Atomi koji predstavljaju konstituente motiva kristala određuju međusobni odnos intenziteta difrakcije sa svake kristalografske ravni. Standardno se intenzitet najintenzivnije linije normira na 100, a ostali dobijaju proporcionalno manje indekse intenziteta.

Podaci o međuravanskim rastojanjima sa raspodelom intenziteta su specifična karakteristika svakog kristala što omogućuje njegovu jednoznačnu identifikaciju.

Treba istaći da ove metode nisu alternativa bilo kojim drugim metodama koje detektuju hemijski sastav jedinjenja. Međutim, za razliku od standardnih hemijskih i spektroskopskih metoda koje mogu i sa visokim stepenom tačnosti da utvrde prisustvo svakog atoma, difraktometrijske metode ukazuju na strukturu kristalne rešetke što u odnosu na osobine ispitivanog materijala može da ima barem isti značaj. Ovde se ne radi samo o mogućnostima da se ukaže na to u kakvoj je kristalnoj formi neki jednoatomski materijal, nego se na ovaj način i u složenim kristalnim smešama može ustanoviti koje kristalne komponente i sa kojim sadržajnim odnosima egzistiraju u ispitivanom uzorku [12].

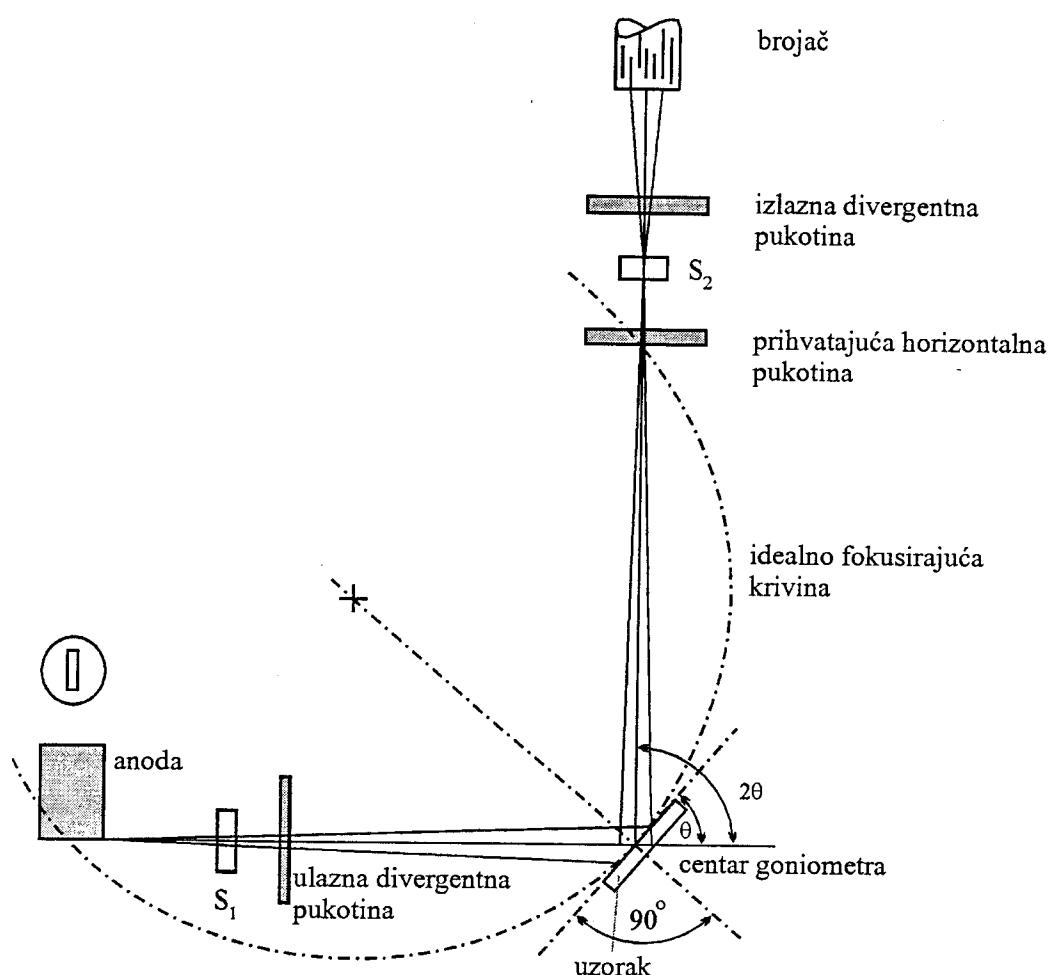
Kod difrakcije na polikristalnim uzorcima broj informacija u smislu intenziteta nezavisnih refleksija je daleko manji nego kod tehnika vezanih za monokristalne uzorke [12]. Posledica ovoga je da je eksplicitno rešavanje strukture ovim pristupom, posebno kod kristala koji pripadaju nižim simetrijama, veoma otežano i retko se primenjuje.

Kod primene difrakcije na polikristalnim uzorcima (kristalnom prahu) izdvajaju se:

-Debaj-Šererova metoda

-Difraktometarska metoda za polikristalne uzorke

Na slici 3.3. je šematski prikazan difraktometar za polikristalne uzorke. Kao detektor efekata difrakcije ovde se koristi osjetljivi scintilacioni brojač. Jonizacija koju izazivaju fotoni rasejanog X-zračenja omogućuje direktno merenje relativnih intenziteta. To omogućuje da se rezultati direktno prezentuju u digitalnoj formi, odmah obrađuju na željeni način, ili, da se preko pisača automatski prikazuje i prati spektar rasejanja u željenom uglovnom intervalu.



Slika 3.3. Šematski prikaz difraktometra za polikristalne uzorke

Karakteristike postavke eksperimenta koji odgovara ovoj metodi su:

- inicijalno X-zračenje je monohromatsko
- polikristalni uzorak koji se obrće
- detektor (scintilacioni brojač) se obrće sinhrono sa uzorkom

Za realizaciju eksperimenta je potrebna relativno velika količina materijala za preparaciju uzorka (meta mora da bude dovoljno velika, da bi snop upadnog zraka potpuno difraktovao po svim uglovima). Kada se radi sa kristalnim prahom, materijal se presuje u tabletu pravougaonog oblika (reda veličine centimetra i debljine milimetra). Kada se radi sa polikristalnim uzorkom može se napraviti meta ovog reda veličine i montirati na držać uzorka. Neophodno je da površina uzorka bude dovoljno glatka i ako se uzorak preparira u nekom nosaču treba obezbediti homogenost čitave površine, jer se promenom ugla difrakcije šeta i snop X-zraka po uzorku.

Monohromatizovan inicijalni snop X-zraka se sistemom pukotina kolimiše ka uzorku u obliku pločice koja se nalazi na specijalnom nosaču. Brzina kojom se nosač obrće oko ose normalne na pravac upadnog snopa, može da se menja.

Scintilacioni brojač se sinhrono obrće zajedno sa uzorkom, ali je neophodno obezbediti da njegova uglovna brzina bude dvostruko veća. Ovaj uslov sledi iz osnovnih postavki Bragovog modela difrakcije (kada je ugao između kristalografske ravni i pravca upadnog zraka  $\Theta$ , merenje se vrši pod dvostruko većim uglom  $2\Theta$ ).

Pogodnim izborom brzina obrtanja uzorka i brojača, kao i brzine pomeranja papira pisača može se sa velikom tačnošću odrediti ugao difrakcije, odnosno izračunati međuravansko rastojanje. Obrada rezultata se vrši na osnovu Bragove formule:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

Intenziteti difrakcije sa svake kristalografske ravni linearne su proporcionalni površinama koje na snimku odgovaraju pojedinim pikovima. Izračunavanjem ovih površina direktno se mogu vršiti normiranja i određivati međusobni odnosi intenziteta difrakcije.

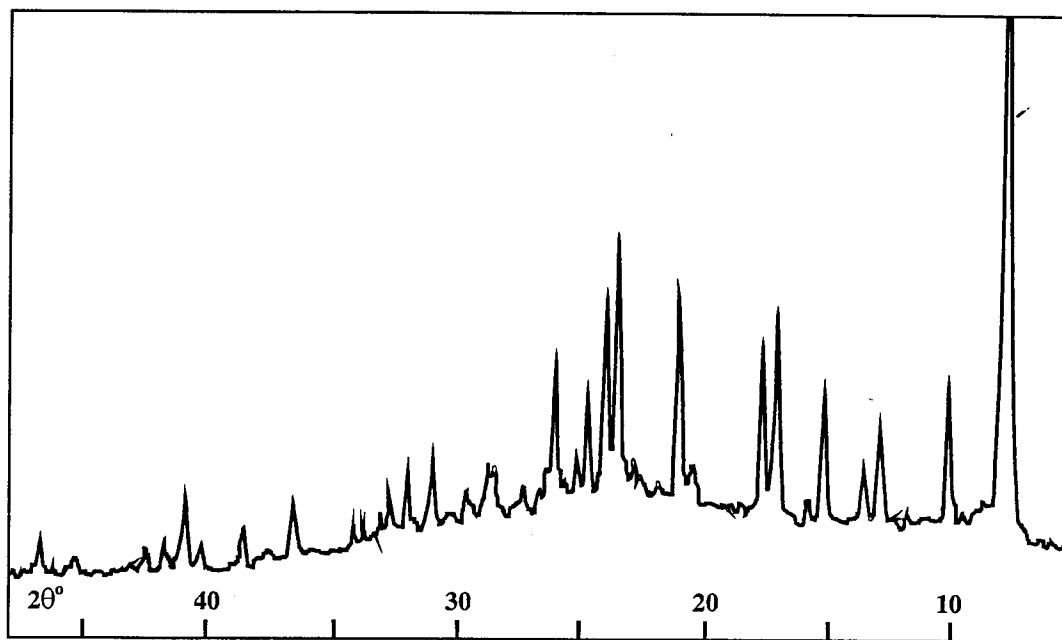
Difraktometrijska snimanja difrakcijom X-zraka na kristalnom prahu su vršena u cilju utvrđivanja kristalnog karaktera sintetizovanih kompleksa. Prilikom snimanja je korišćen visokonaponski generator PW 1130/00 (PHILIPS) sa bakarnom antikatodom čije je zračenje monohromatizovano niklenim filterom ( $\lambda_{CuK\alpha}=0.154178$  nm) i difraktometrijski sistem PW 1965/50 (PHILIPS).

Dobijeni difraktogrami (slike 3.4–3.9) su obrađeni (određeni su parametri međuravanskih rastojanja i relativni intenziteti) i rezultati su prikazani u tabelama.

Posmatrajući difraktograme kristalnog praha može se zaključiti da su sintetizovani kristalni uzorci difraktometrijske moći tipične za jedinjenja ove vrste. Izuzetak je kompleks označen kao  $CuL_2$  (slika 3.8). Spektar koji reprezentuje ovo jedinjenje je znatno siromašniji u poređenju sa drugima iz ispitivane serije. Zapažaju se čak i neki elementi svojstveni za difrakcione spektre nekristalnih faza. Međutom spektar prikazan na slici 3.9., a koji predstavlja difraktogram prekristalisane faze (označene kao  $CuL_2^*$ ) ukazuje na već značajnu uređenost trodimenzione periodične strukture.

Difraktogrami obrađeni na ovaj način mogu poslužiti za jednoznačnu identifikaciju kompleksa i njegovog kristalnog stanja, tokom i posle tretiranja drugim metodama.

Opšti zaključak koji se može izvesti je da su navedene kristalne strukture složene i da odsustvuju visoke simetrije, što onemogućava neke druge određenije zaključke koji bi se možda mogli izvesti na osnovu difraktograma kristalnog praha.

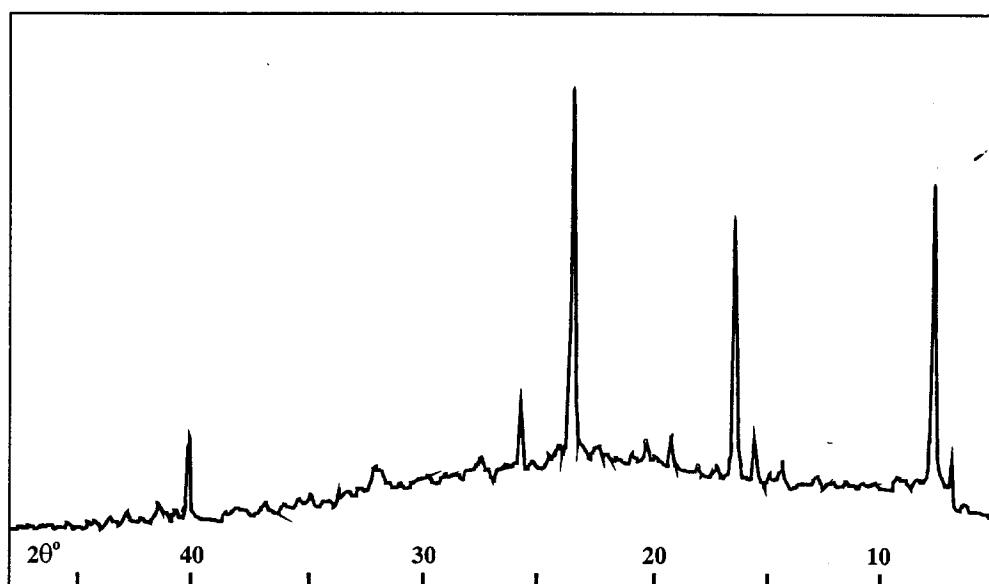


Slika 3.4. Difraktogram slobodnog liganda 1-naftoilhidrazona acetona

Tabela 3.1.

$2\Theta$ ( $^{\circ}$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
7.8	11.32	100
10.1	8.75	15
12.8	6.91	11
13.6	6.50	6
15.1	5.86	17
15.9	5.56	5
17.1	5.19	23
17.7	5.00	19
20.5	4.33	7
21	4.13	23
22.8	3.90	2
23.4	3.79	27
23.9	3.72	21
24.7	3.60	11
25.2	3.53	6
25.9	3.44	23
27.3	3.26	5

$2\Theta$ ( $^{\circ}$ )	d ( $\text{\AA}$ )	I
28.7	3.10	10
29.6	3.01	6
31	2.88	10
32	2.79	8
32.7	2.74	5
33	2.71	3
33.7	2.37	2
34.3	2.61	5
36.6	2.45	9
38.6	2.33	6
40.3	2.24	5
40.8	2.21	12
41.4	2.18	2
41.7	2.16	5
42.5	2.14	4
45.3	2.00	4
46.6	1.95	6

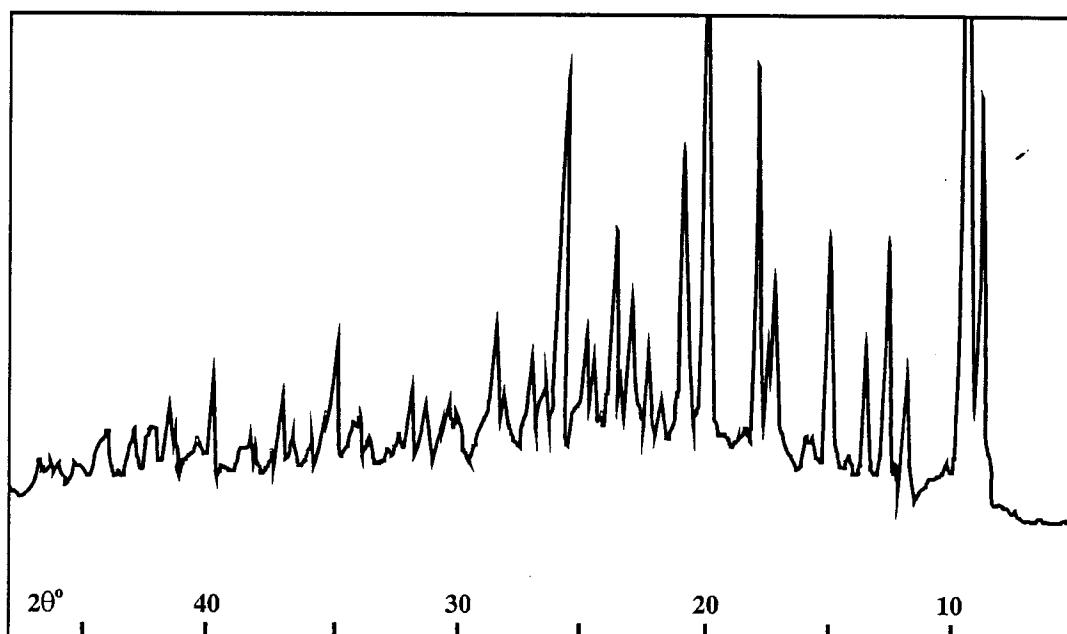


Slika 3.5. Difraktogram kompleksnog jedinjenja  $[CuCl_2(HL)] \cdot H_2O$

Tabela 3.2.

$2\Theta(^{\circ})$	d(Å)	I
6.9	12.83	6
7.7	11.49	81
14.2	6.23	2
14.4	6.14	6
14.9	5.95	4
15.6	5.68	13
16.4	5.40	72
19.2	4.61	9
20.3	4.38	12
20.9	4.24	3
22.5	3.93	6
23.4	3.79	100

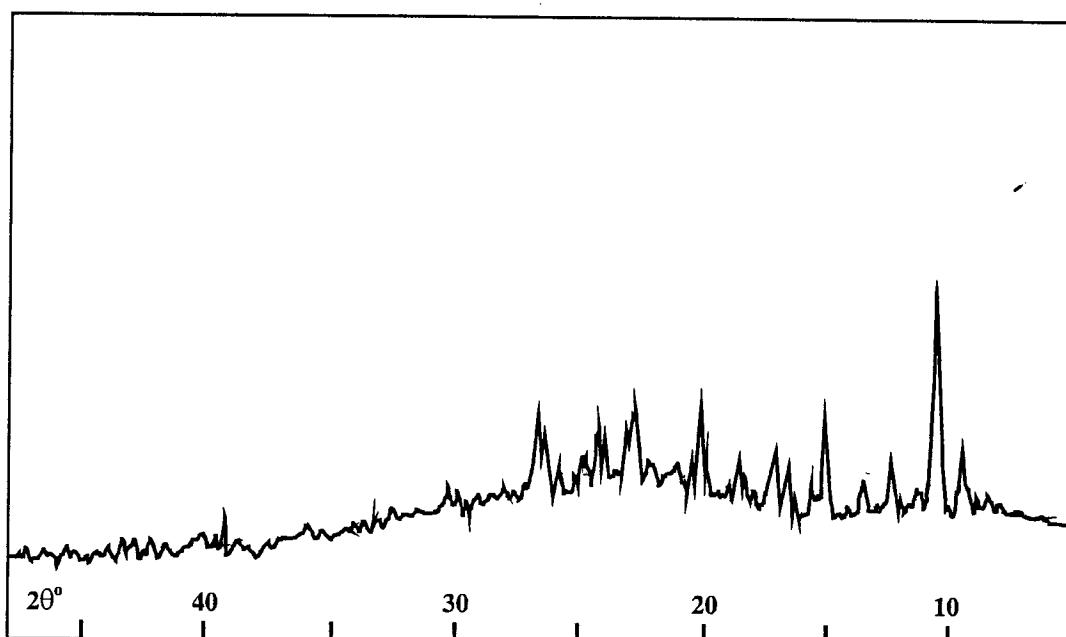
$2\Theta(^{\circ})$	d(Å)	I
25.8	3.45	24
27.6	3.23	7
31.8	2.81	7
32	2.79	8
33.4	2.68	7
34.9	2.57	9
35.4	2.52	12
36	2.49	3
36.8	2.44	4
40.2	2.24	32
42.8	2.11	6



Slika 3.6. Difraktogram kompleksnog jedinjenja  $[Cu(HL)_2(NO_3)_2]$

Tabela 3.3.

$2\theta(^{\circ})$	d(Å)	I	$2\theta(^{\circ})$	d(Å)	I
8.8	10.07	39	30.4	2.94	3
9.5	9.28	100	30.6	2.92	2
11.8	7.48	9	31.3	2.85	8
12.6	7.03	22	31.8	2.81	7
15	5.90	21	34	2.63	4
15.9	5.56	2	34.3	2.61	4
17.2	5.15	16	34.8	2.58	14
17.5	5.07	8	35.2	2.55	8
17.8	4.98	26	35.9	2.50	3
20	4.44	68	36.6	2.45	5
20.8	4.27	32	37.2	2.41	7
21.8	4.07	4	37.5	2.40	2
22.3	3.98	8	38.2	2.35	2
22.9	3.88	11	38.4	2.34	2
23.4	3.79	2	39.8	2.26	10
23.5	3.78	18	40.5	2.25	2
24.5	3.63	7	41.4	2.18	4
24.8	3.59	7	41.6	2.17	9
25.5	3.49	50	42.3	2.13	5
26.5	3.36	7	42.9	2.11	8
27	3.30	7	44.3	2.04	15
28.2	3.16	4	45.4	1.99	7
28.4	3.14	12	46	1.97	2
			46.4	1.95	3

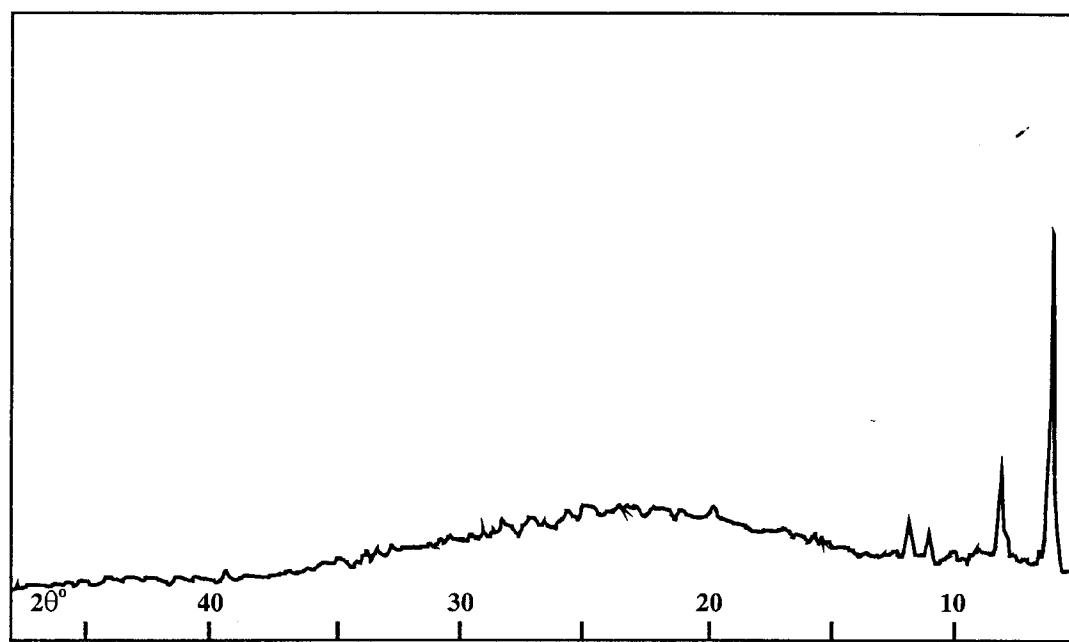


Slika 3.7. Difraktogram kompleksnog jedinjenja  $[CuL(HL)NO_3] \cdot EtOH$

Tabela 3.4.

$2\theta(^{\circ})$	d(Å)	I
9.4	9.39	29
10.5	8.41	100
12.4	7.13	17
13.4	6.61	13
14.1	6.29	5
15	5.90	40
15.6	5.81	6
16.3	5.42	5
16.5	5.37	21
17	5.20	25
18.5	4.80	19
19.9	4.45	9
20.1	4.41	22
20.5	4.33	9
21	4.23	6
22.3	3.98	6
22.8	3.95	29
23	3.86	14
23.9	3.72	12
24.2	3.68	16
24.7	3.60	9
24.9	3.57	9
25.1	3.54	5
25.8	3.45	11

$2\theta(^{\circ})$	d(Å)	I
26.4	3.37	25
26.6	3.35	34
28.2	3.16	6
29	3.07	7
29.8	2.97	13
30.2	2.96	9
32.4	2.76	7
33.5	2.67	9
34	2.63	11
35.3	2.54	10
35.9	2.50	13
38.7	2.32	10
39.1	2.30	12
39.5	2.28	8
41.6	2.17	6
42.2	2.13	5
42.7	2.12	10
43.4	2.08	10
43.9	2.06	6
44.5	2.03	6
45.2	2.00	6
45.5	1.99	8
46.6	1.95	6
47.2	1.92	6

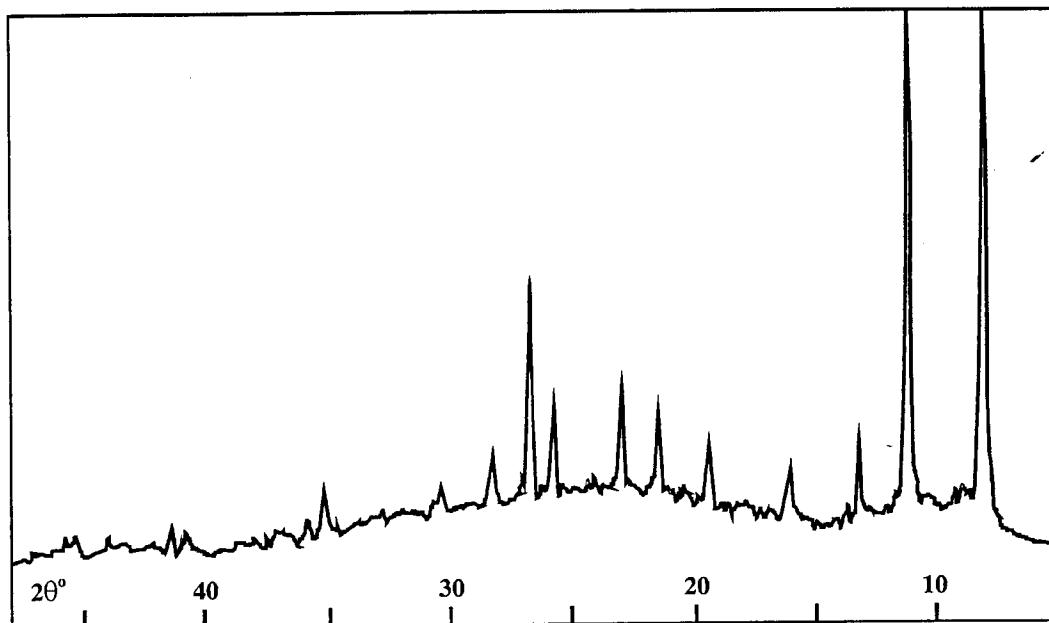


Slika 3.8. Difraktogram kompleksnog jedinjenja  $CuL_2$

Tabela 3.5.

$2\theta(^{\circ})$	d(Å)	I
6.1	14.53	100
6.5	13.63	10
8.2	10.77	53
9.7	9.11	6
10.2	8.65	10
11.1	7.98	16
11.7	7.55	24
11.8	7.48	24
12.4	7.13	10
12.8	6.91	11
13.2	6.70	6

$2\theta(^{\circ})$	d(Å)	I
13.6	6.50	11
15	5.90	12
15.4	5.70	11
15.7	5.64	13
16.4	5.40	6
16.9	5.24	10
17.4	5.10	10
18.5	4.80	8
19.6	4.53	12
20.9	4.24	11
22.7	3.91	10



Slika 3.9. Difraktogram kompleksnog jedinjenja  $CuL_2^*$

Tabela 3.6.

$2\theta(^{\circ})$	d(Å)	I
8	11	100
11.1	7.98	86
13.2	6.70	17
13.7	6.44	7
16	5.54	9
16.2	5.46	6
19.3	4.60	19
21.4	4.15	19
22.8	3.90	20
25.7	3.46	18
26.6	3.35	39
28.2	3.16	15
30.3	2.90	9

$2\theta(^{\circ})$	d(Å)	I
30.5	2.93	8
32.6	2.75	4
35	2.56	18
35.6	2.52	14
36.9	2.43	4
37.3	2.41	4
40.6	2.22	6
41.2	2.19	9
43.8	2.06	4
45.2	2.00	5
45.6	1.99	4
49.2	1.85	5
50	1.82	4

## 4. PROUČAVANJE ELEKTRONSKIH SPEKTARA KOMPLEKSA METODOM DIFUZNO-REFLEKSIONE SPEKTROSKOPIJE

### 4.1. ELEKTRONSKI SPEKTRI KRISTALNIH KOMPLEKSA PRELAZNIH METALA

U poglavlju 2.2. je ukazano na činjenicu da su elektronski spektri direktna posledica simetrije koordinacionog poliedra kompleksa, odnosno da simetrija okruženja utiče na degenerisane orbitale centralnih jona elemenata iz grupe 3d i 4f (dolazi do cepanja ovih orbitala). Raspored ovih orbita, kao i njihov odnos prema orbitalama liganada, daje različite mogućnosti za prelaze elektrona. Ovi prelazi se manifestuju u vidu spektralnih traka različitog intenziteta koje se nalaze u bliskom ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom delu spektra [12,15,19].

Interpretacija elektronskih spektara koordinacionih jedinjenja se izvodi na osnovu teorije kristalnog polja i teorije molekulskih orbitala.

Elektronski prelazi se ostvaruju između orbitala različitih tipova, pa se stoga elektronski spektri dele na [15]:

- Spektre kristalnog polja d-d tipa koji nastaju kao posledica prelaza elektrona između nivoa nastalih razdvajanjem degenerisanih orbitala metalnog jona u kristalnom polju
- Spektre kristalnog polja d-p tipa koji se javljaju kao posledica prelaza između d i p nivoa metalnog jona
- Spektre prenosa naelektrisanja (Charge Transfer-CT spektri) koji su karakteristični za prelaze elektrona između orbitala različitog karaktera
- Intraligandne spektre (IL) koji nastaju kao posledica prelaza elektrona između nivoa liganda

Optički prelaz između dva stanja sa energijama  $E_1$  i  $E_2$  i sa talasnim funkcijama  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$  opisan je sa dve karakteristične veličine [7,13]:

-frekvencijom prelaza  $\nu$ , određenom razlikom energija između početnog i krajnjeg stanja ( $\hbar\nu = E_2 - E_1$ )

-intenzitetom prelaza  $I$ , pri čemu je integralni intenzitet apsorpcione trake srazmeran kvadratu modula dipolnog momenta prelaza, koji se definiše izrazom:

$$M_{12} = \int \Psi_1^* M \Psi_2 d\tau \quad (4.1)$$

$M$  predstavlja električni ili magnetni dipolni moment sistema

Kada je integral momenta prelaza jednak nuli, prelaz je zabranjen. U vezi sa ovim su i dva izborna pravila [15]:

1) Izborni pravilo po parnosti (Laportovo pravilo) zahteva da se ostvare samo prelazi između orbitala različite parnosti. Prelazi d-d, p-p, s-s, d-s, f-p su zabanjeni a prelazi s-p, p-d, d-f su dozvoljeni.

2) Izborni pravilo po spinu zahteva da se prelaz može ostvariti samo između stanja iste multipletnosti ( $2S+1$ ). To znači da mora biti ispunjen uslov  $\Delta S=0$  (kristalno polje ne narušava spin – za jone koji se u njemu nalaze važe ista izborna pravila kao i za slobodne atome) [13].

U realnim kristalima niz faktora utiče na slabljenje ovih pravila, pa se u elektronskim spektrima javljaju i trake koje bi po pravilima bile zabranjene.

Karakteristike elektronskih spektara su intenzitet i širina apsorpcionih traka. Najintenzivnije su trake koji odgovaraju dozvoljenim prelazima. Kod koordinacionih

jedinjenja to su spektri prenosa naelektrisanja, jer su dozvoljeni i po Laportovom izbornom pravilu i po multiplicitetu. Ako postoji zabrana po jednom od izbornih pravila, intenzitet spektra slab (što pomaže pri identifikaciji vrste elektronskih prelaza) [12].

Spektralni maksimumi karakteristični za prelaze koji su zabranjeni i po parnosti i po spinu pojavljuju se u vidu uskih linija malog intenziteta. Ostali prelazi se javljaju u vidu širokih maksimuma (spektralne trake).

Prelazi d-d tipa daju apsorpcione trake slabog intenziteta (postoji zabrana po parnosti) u bliskom infracrvenom, vidljivom i ređe u ultraljubičastom delu spektra. Odgovorni su za boju kompleksa. Zavisno od tipa simetrije okruženja oko centralnog jona, dolazi do cepanja petostrukog degenerisanog nivoa čime su otvorene mogućnosti za elektronske prelaze koji indirektno karakterišu kristalno polje. Postojanje ovih spektara je eksperimentalno potvrđeno čime se direktno ukazuje na zaključak o slabljenju Laportovog izbornog pravila u realnom kristalu.

U slučaju jona Cu(II) od značaja je samo Laportovo pravilo izbora, jer je spinsko pravilo uvek ispunjeno s obzirom na to da je sistem d<sup>9</sup> uvek iste multipletnosti [2,13].

Spektri prenosa naelektrisanja su vezani za prelaze sa ligandnih orbitala na orbitale centralnog jona ili obrnuto. Dele se na dve grupe [12]:

- a) spektri metal-ligandnog tipa
- b) spektri ligand-metalnog tipa

Ovi prelazi se vrše između orbitala koje po poreklu imaju različite orbitalne brojeve, dozvoljeni su i po parnosti, tako da je intenzitet ovih spektara relativno velik u odnosu na druge tipove. Po pravilu odgovaraju većim vrednostima energije u odnosu na prelaze kristalnog polja, pa se nalaze u ultraljubičastoj oblasti spektra ili u oblasti koja se graniči sa vidljivom.

Intraligandni spektri su vezani za složene ligande koji se sastoje od višeatomskih grupa gde se mogu javiti prelazi između orbitala čisto ligandnog karaktera. Njihova identifikacija se vrši tako što se snimi spektar nezavisnog (slobodnog) liganda, jer se položaji ovih traka ne menjaju u kompleksima. Intraligandni spektri obično leže u ultraljubičastoj oblasti i odlikuju se širokim intenzivnim trakama. Kako se uticaj paramagnetskih jona na intraligandne spekture može u prvoj aproksimaciji zanemariti, ovaj doprinos spektrima kompleksnog jedinjenja se može utvrditi poređenjem sa spektrima samih liganada.

#### 4.2. OSNOVI TEORIJE DIFUZNE REFLEKSIJE

Reflektanca R po definiciji predstavlja odnos reflektovanog  $I_R$  i upadnog zračenja  $I_0$ .

$$R = I_R / I_0 \quad (4.2.)$$

Realna refleksija se sastoje od ogledalske (regularne) i difuzne refleksije [12].

Ogledalska refleksija nastaje na glatkoj površini, a reflektanca je data Frenelovom formulom:

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2 \gamma^2}{(n+1)^2 + n^2 \gamma^2} \quad (4.3.)$$

n je indeks prelamanja, a  $\gamma$  je koeficijent apsorpcije uzorka.

Pri interakciji elektromagnetskog zračenja sa nekom supstancom dominantnu ulogu ima difuzna refleksija u slučaju kada je veličina delića sredine na kojima se vrši rasejanje reda veličine talasne dužine zračenja [30]. Proces difuzne refleksije se odlikuje izotropnom raspodelom reflektovanog zračenja. Izotropija raspodele je

rezultat višestrukog odbijanja i apsorpcije na gusto pakovanim česticama dovoljno debelog sloja i opisuje se izrazom [30,31]:

$$R_{\infty} = 1 - \frac{1 - \left( \frac{k}{k + 2s} \right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \left( \frac{k}{k - 2s} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.4.)$$

gde je  $R_{\infty}$  -reflektanca beskonačno debelog uzorka (odnos intenziteta reflektovane i upadne svetlosti)

k-koeficijent apsorpcije

s-koeficijent rasejanja sredine

Strogo teorijsko rešenje problema difuzno-refleksione spektroskopije ne postoji. Kubelka i Munk (P. Kubelka, F. Munk) [32] su dali fenomenološku teoriju koja predstavlja osnovu za povezivanje karakteristika sredine i difuzno-refleksionih spektara. Teorija bazira na pretpostavkama:

-Lambertov zakon kosinusa se smatra važećim (ogledalski rasejano zračenje se zanemaruje)

-Delići ozračenog sloja su statistički ravnomerno raspoređeni i mnogo su manjih dimenzija od ukupne debljine ispitivanog uzorka

-Sloj se difuzno ozračuje

Polazeći od ovih pretpostavki i tretirajući pojavu difuzne refleksije kao višestruko rasejanje praćeno apsorpcijom, može se izvesti analitički izraz koji povezuje reflektancu  $R_{\infty}$  sa koeficijentom apsorpcije k i koeficijentom rasejanja s interagujuće sredine [32].

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (4.5.)$$

Veličina  $F(R_{\infty})$  se naziva remisiona ili Kubelka-Munkova funkcija.

Praktično je neizvodljivo izmeriti apsolutnu vrednost reflektance pa se refleksioni spektri određuju relativnom metodom u odnosu na supstance koje se mogu smatrati belim standardima. Karakteristika ovih standarda je da im je reflektanca u širokom optičkom intervalu približno jednaka jedinici. Kao beli standardi najčešće se koriste MgO, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaF, BaSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Uvođenjem pojma relativne reflektance  $r_{\infty}$ , koja predstavlja odnos reflektanci uzorka i standarda (u praksi difuznu reflektancu uzorka određuje odnos intenziteta struje ispitivane supstance ( $I_u$ ) i belog standarda ( $I_s$ ) uz aproksimaciju da  $I_s$  odgovara inicijalnom zračenju ( $I_0$ )), Kubelka-Munkova funkcija [32] važi samo ukoliko je za standard  $R_{\infty} \approx 1$  i računa se kao:

$$F(r_{\infty}) = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} \quad (4.6.)$$

Eksperimenti moraju ispunjavati uslove koji slede iz osnovnih pretpostavki Kubelka-Munkove fenomenološke teorije.

To praktično znači da se uzorci moraju preparirati tako da se obezbedi izrazita dominacija difuzne refleksije nad ogledalskom. Povećanje udela difuzne refleksije kod slabijih apsorbera se postiže smanjivanjem dimenzija čestica (jača višestruko rasejanje, što kod slabijih apsorbera povećava intenzitet zračenja rasejanog unazad čime se povećava udeo difuznog zračenja). Kod jakih apsorbera smanjenjem dimenzija se ne postižu odgovarajući efekti, pa se uzorak razblaži mešanjem sa belim standardom u određenom odnosu.

Debljina preparata mora biti takva da se ostvari odsustvo transparencije.

Presovanjem uzorka formira se ravna površina, ali bez sjaja kako bi se izbeglo da površina povećava ideo ogledalske refleksije.

Pri merenju difuzno-refleksionih spektara, najčešće se primenjuju dva pristupa [12], pri čemu su razlike u načinu ozračivanja uzorka i detekcije rasejanja.

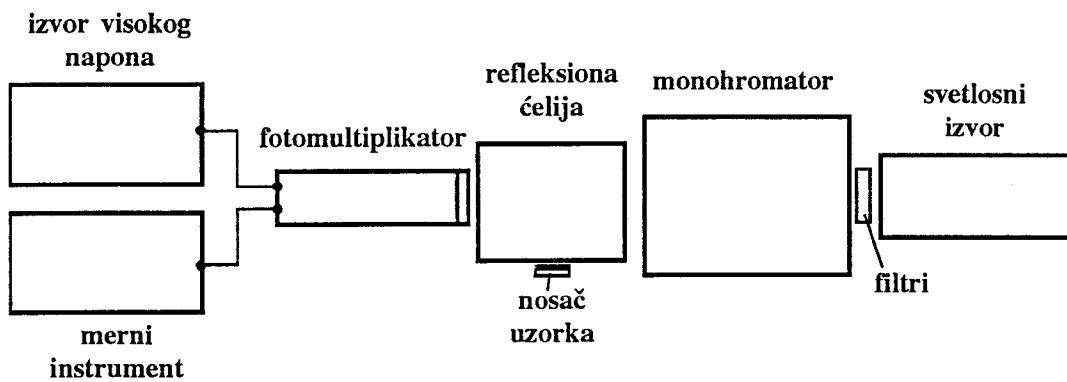
U prvoj varijanti uzorak se difuzno ozračuje fotometrijskom (Ulбрихтovom) kuglom, a detekcija se vrši u pravcu koji je normalan na površinu uzorka (refleksiona ćelija tipa  $dR_0$ ).

U drugoj varijanti uzorak se ozračuje pod uglom od  $45^\circ$ , a detekcija se vrši u pravcu normalnom na površinu uzorka (geometrija je poznata kao refleksiona ćelija tipa  $_{45}R_0$ ).

Refleksiona spektroskopija je pogodna za proučavanje efekata dejstva kristalnog polja u kompleksnim jedinjenjima. Refleksioni spektri omogućavaju izučavanje strukture kristalnih kompleksa, jer tretiraju supstancu sa nenarušenim razmacima metal-ligand.

#### 4.3. KARAKTERISTIKE PRIMENJENE EKSPERIMENTALNE METODE I REZULTATI MERENJA

Na slici 4.1. je prikazana blok šema sistema pomoću koga su snimljeni difuzno-refleksioni spektri, u intervalu od  $10000$  do  $45000\text{ cm}^{-1}$  sa korakom od  $200\text{ cm}^{-1}$ .



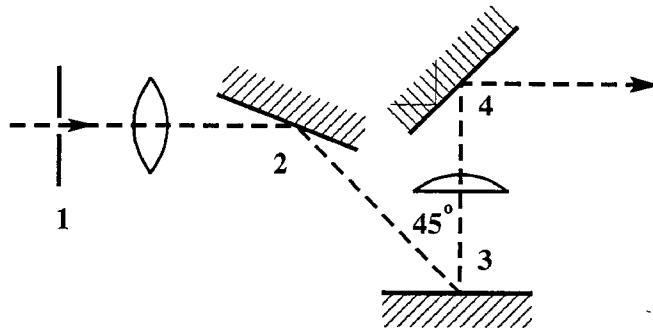
Slika 4.1. Blok šema spektrometra

U ultraljubičastom području (do  $380\text{ nm}$ ) kao svetlosni izvor korišćena je vodonična lampa, dok je u oblastima većih talasnih dužina korišćena sijalica sa volframovim vlaknom.

Monohromatizacija svetlosti je postignuta pomoću monohromatora SPM-2 (ZEISS, Jena) sa kvarcnom optikom. Otvor izlazne pukotine monohromatora u toku snimanja je iznosio  $0,35\text{mm}$  za vidljivi deo spektra, odnosno  $0,5\text{mm}$  za ultraljubičasti deo spektra.

Prilikom snimanja spektara između svetlosnog izvora i monohromatora su sukcesivno postavljeni filtri u zavisnosti od područja talasnih dužina (OG-5 za infracrvenu, WG-5 za vidljivu i UG-1 za ultraljubičastu oblast).

Refleksiona čelija, korišćena kao adapter za snimanje difuzno-reflektovanog zračenja je bila geometrije tipa  $_{45}R_0$  (ova oznaka znači da se uzorak osvetljava pod uglom od  $45^\circ$  u odnosu na normalu na površinu, a da se posmatranje vrši pod uglom od  $0^\circ$  (slika 4.2.) [33].



Slika 4.2. Optička šema refleksione čelije  $R_{45/0}$ : 1-ulazna dijafragma, 2-ogledalo, 3-uzorak, 4-ogle-dalo

Optički delovi su smešteni u metalno kućište sa zatamnjениm unutrašnjim zidovima. Sa donje strane kućišta je otvor prečnika 15mm, na koji se pomoću opruge prislanja uzorak (koji se nalazi u specijalnom držaču), tako da se onemogućuje prođor spoljašnjeg svetla u kućište.

Intenzitet difuzno rasejane svetlosti je meren fotomultiplikatorom EMI-9529B.

Radni napon od 1kV izvora visokog napona (model 205-03, BEPTAN ASSOCIATES) za fotomultiplikatorsku cev je izabran kao najoptimalniji odnos između osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora.

Struja fotomultiplikatora je merena univerzalnim mernim instrumentom tipa DC microvoltmeter PM-2436/06 (PHILIPS) koji se odlikuje velikom stabilnošću i velikom preciznošću.

Uzorci su preparirani tako da su ispunjeni zahtevi koje postavlja Kubelka-Munkova teorija. Najpre su sprašeni u ahatnom tarioniku, a potom su mešani sa MgO kao belim standardom, ne samo zbog malih raspoloživih količina kristalnog praha jedinjenja nego i da bi se obezbedilo dovoljno intezivno reflektovano zračenje. Naime, već je u delu teksta posvećenom opštim karakteristikama kompleksa (poglavlje 3.2.) ukazano na intenzivne boje ovih kristala. S druge strane, polazeći od činjenice da je slobodan ligand bele boje, tableta za snimanje je preparirana od čiste supstance.

Dobijeni preparati su utapkavani u tablete čije su površine bile glatke, ali bez ogledalske refleksije (gornja površina uzorka je poravnana staklenom pločicom).

Snimanje spektara je vršeno relativno u odnosu na beli standard (MgO) metodom "tačka po tačku". Dobijeni rezultati su obrađeni u saglasnosti sa Kubelka-Munkovom teorijom.

#### 4.4. UKLANJANJE DEGENERACIJE 3d NIVOA KOD JONA Cu(II)

Rezultati preliminarnih rendgenostrukturalnih istraživanja nekih kristalnih kompleksa Cu(II)-nitrata sa 1-naftoilhidrazonom acetona [11] ukazali su na kvadratno-planarnu, kvadratno-piramidalnu i oktaedarsku koordinaciju centralnog jona.

Na osnovu ranijih ispitivanja sličnih kompleksnih jedinjenja [19] koja su ukazala na to da se efektivno prisutna simetrija u slučaju kvadratno-planarnog i kvadratno-piramidalnog okruženja može svesti na  $C_{2v}$  u pogledu reperskusija na

simetrije orbitala, ali da su u rasporedu nivoa prisutne karakteristike više simetrije koja aproksimativno odgovara tačkastoj grupi simetrije  $D_{4h}$  kod kvadratno-planarnog, odnosno  $C_{4v}$  kod kvadratno-piramidalnog okruženja, za interpretaciju elektronskih spektara ispitivanih kompleksa odabran je ovakav pristup.

Za slučaj oktaedarskog okruženja odabrana je tačkasta grupa simetrije  $D_{4h}$ .

Refleksioni spektri ispitivanih jedinjenja su predstavljeni na slikama 4.8–4.13.

Maksimumi spektralnih traka nađenih u ovim spektrima dati su u tabelama 4.1–4.4.

Tabela 4.1. Položaj apsorpcionih traka u spektru slobodnog liganda 1-naftoilhidrazona acetona

Frekvencija prelaza [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ]	Prelaz
32	IL
37,5	IL

Tabela 4.2. Frekvencije prelaza [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ] kompleksa sa kvadratno-planarnim okruženjem Cu(II) centralnog jona

Kompleks	d-d prelazi			Prenos naelektr.			Intralig. pr.	
	1	2	3	CT <sub>1</sub>	CT <sub>2</sub>	CT <sub>3</sub>	IL <sub>1</sub>	IL <sub>2</sub>
[CuCl <sub>2</sub> (HL)]·H <sub>2</sub> O	11,8	17,8	22	25	30	41	32	37,5
CuL <sub>2</sub>	10,4	17,2	22,1	29,8	42	44	32	37,5
CuL <sub>2</sub> *	11	16	22	30,4	42	44	32	37,5

Tabela 4.3. Frekvencije prelaza [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ] kompleksa sa kvadratno-piramidalnim okruženjem Cu(II) centralnog jona

Kompleks	d-d prelazi			Prenos naelektr.			Intralig. pr.	
	1	2	3	CT <sub>1</sub>	CT <sub>2</sub>	CT <sub>3</sub>	IL <sub>1</sub>	IL <sub>2</sub>
[CuL(HL)NO <sub>3</sub> ]·EtOH	13,4	15,4	25,4	30	41	44	32	37,5

Tabela 4.4. Frekvencije prelaza [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ] kompleksa sa oktaedarskim okruženjem Cu(II) centralnog jona

Kompleks	d-d prelazi			Prenos naelektr.			Intralig. pr.	
	1	2	3	CT <sub>1</sub>	CT <sub>2</sub>	CT <sub>3</sub>	IL <sub>1</sub>	IL <sub>2</sub>
[Cu(HL) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	10,8	14,2		30	41	44,4	32	37,5

U refleksionim spektrima ispitivanih kompleksa registrovano je po osam maksimuma.

Grupe traka označenih sa CT<sub>1</sub>, CT<sub>2</sub>, CT<sub>3</sub> su posledica prenosa naelektrisanja sa razdvojenih 3d orbitala centralnog jona na orbitale liganda, a d-d prelazima bi odgovarali apsorpcioni pikovi označeni sa 1, 2, 3.

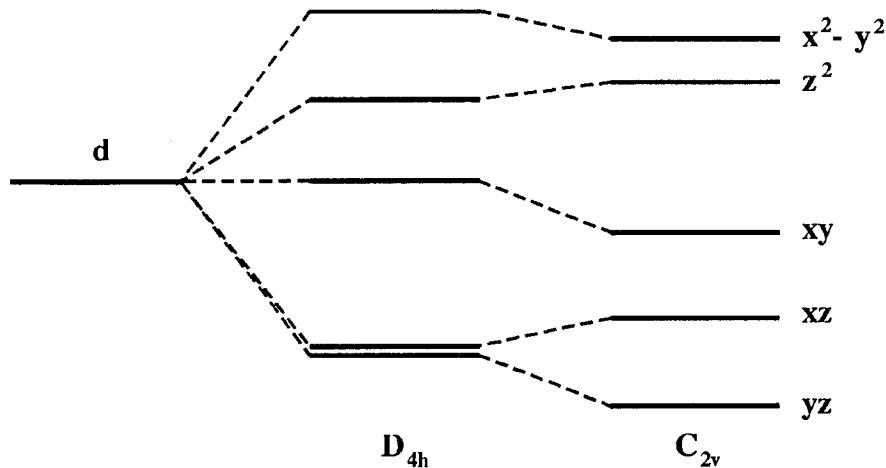
Za interpretaciju poslednje dve grupe prelaza, suštinski značaj ima opredeljivanje za efektivno prisutnu tačkastu grupu simetrije koordinacionih poliedara.

Broj i položaj traka ukazuje da treba tragati za elementom simetrije koji bi bio aproksimativno prihvatljiv za sve komplekse, jer su i spektri upadljivo slični. Kao najprihvatljivija nameće se simetrija tipa C<sub>2v</sub> (kod kvadratno-planarnog i kvadratno-piramidalnog okruženja).

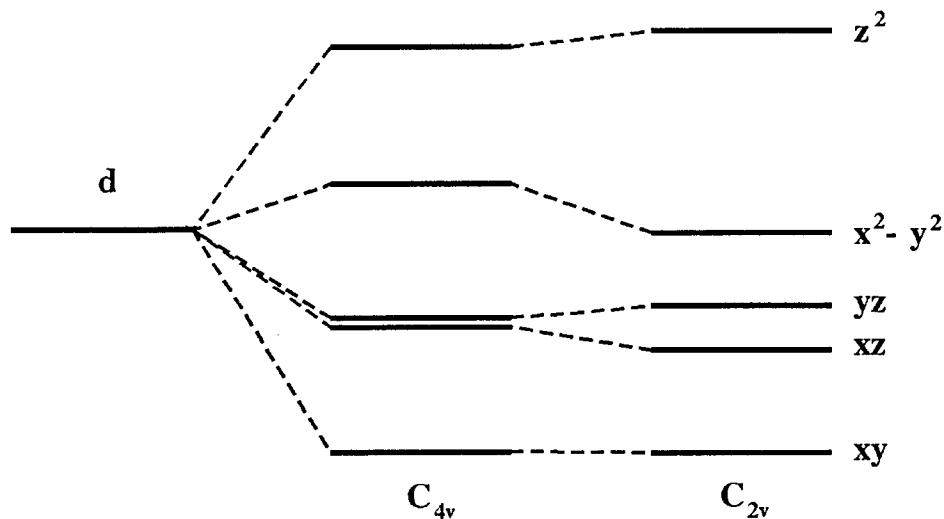
Da bi se objasnilo poreklo pojedinih traka u spektrima ispitivanih kompleksa, najpre je izvršeno poređenje sa refleksionim spektrom slobodnog liganda (slika 4.8.), (tabela 4.1.) sa ciljem da se eliminišu intraligandni prelazi.

Na osnovu ovih rezultata i nekih ranijih istraživanja sa vrlo sličnim ligandima [10] zaključeno je da su maksimumi na  $32000\text{cm}^{-1}$  i  $37500\text{cm}^{-1}$  u refleksionim spektrima koordinacionih jedinjenja koja su bila predmet istraživanja u ovom radu, rezultat prelaza intraligandnog karaktera.

U tačkastoj grupi simetrije  $C_{2v}$  prelazi  $d_x^2 \rightarrow d_{xy}$  su zabranjeni i u spektru izostaju odgovarajuće trake. Zbog postojeće distorzije [11] i različitih atoma u koordinaciji efektivna tačkasta grupa simetrije kod kvadratno-planarnog i kvadratnopiramidalnog okruženja ni aproksimativno nije  $D_{4h}$ , nego  $C_{2v}$ . U prilog ovome govori i raspored i intenzitet detektovanih elektronskih prelaza. S obzirom na to da je Cu(II) sistem sa devet d-elektrona, za njega se u polju ove tačkaste grupe koriste šeme razdvajanja d-orbitala predstavljene na slikama 4.3. i 4.4.



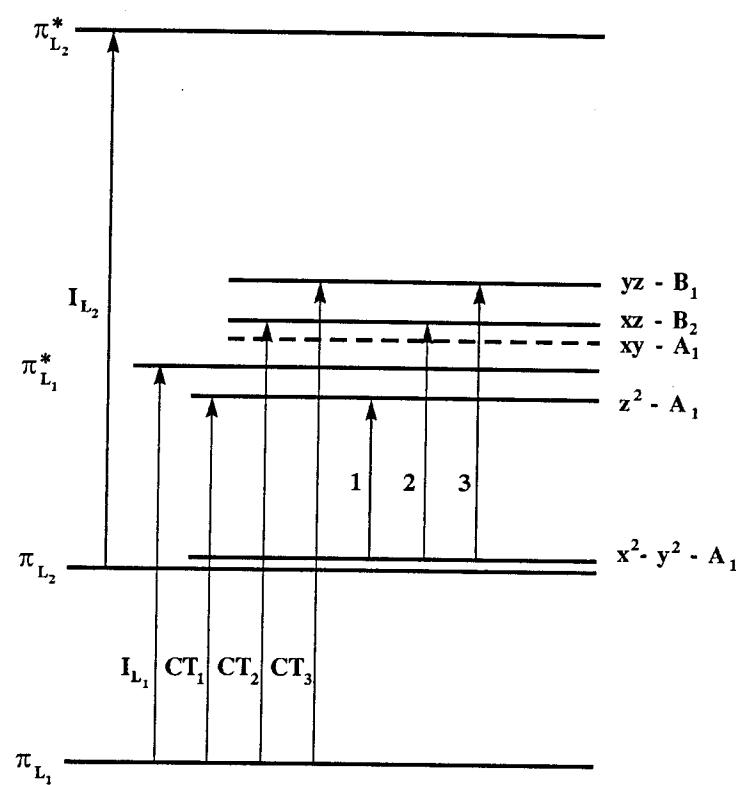
Slika 4.3. Uticaj sniženja simetrije na d-orbitale prilikom prelaska sa  $D_{4h}$  na  $C_{2v}$



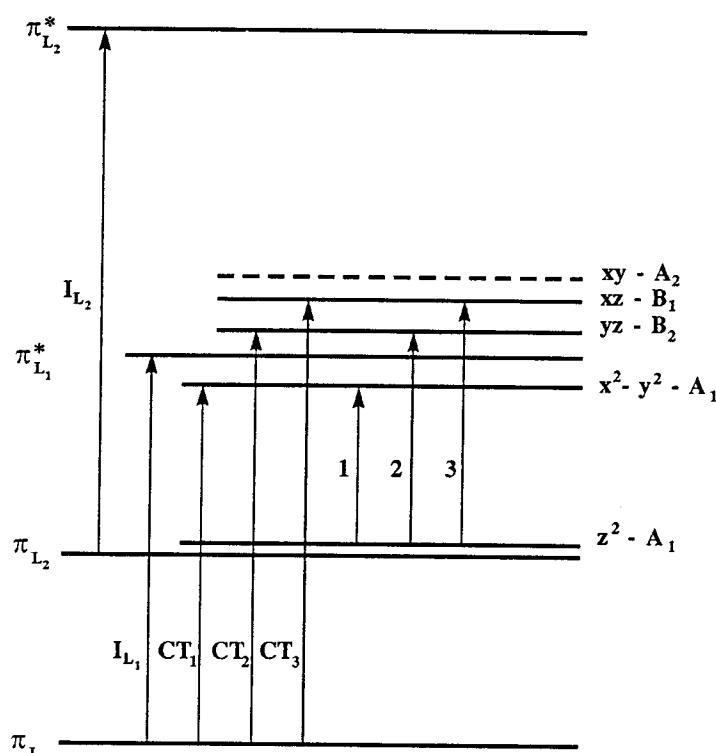
Slika 4.4. Uticaj sniženja simetrije na d-orbitale prilikom prelaska sa  $C_{4v}$  na  $C_{2v}$

Pošto je na ovim slikama prikazan uticaj sniženja simetrije na d-orbitale sa jednim elektronom, redosled ređanja orbitala kod Cu(II) će biti suprotan.

Kombinacijom ovih orbitala centralnog jona i molekulskih orbitala liganda (uzimajući u obzir samo eksperimentalno detektovane), mogu se formirati najverovatnije šeme molekulskih orbitala kompleksa, koje su date na slikama 4.5. i 4.6.



Slika 4.5. Šema molekulskih orbitala kvadratno-planarnih kompleksa



Slika 4.6. Šema molekulskih orbitala kvadratno-piramidalnih kompleksa

Prelaz sa nevezujuće  $\pi_{L_2}$  orbitale na d-nivoje je veoma malo verovatan, a zbog bliskosti sa orbitalom  $x^2-y^2$  njegov uticaj bi se verovatno manifestovao širenjem traka obeleženih sa 1, 2, 3.

Dozvoljenim d-d elektronskim prelazima odgovaraju sledeće šeme:  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{yz}$  [15], dok se preostala tri maksimuma mogu protumačiti prenosom nanelektrisanja (CT prelazi) sa ligandne  $\pi_{L_1}$  orbitale na nepotpunjene d orbitale (tabele 4.2. i 4.3.).

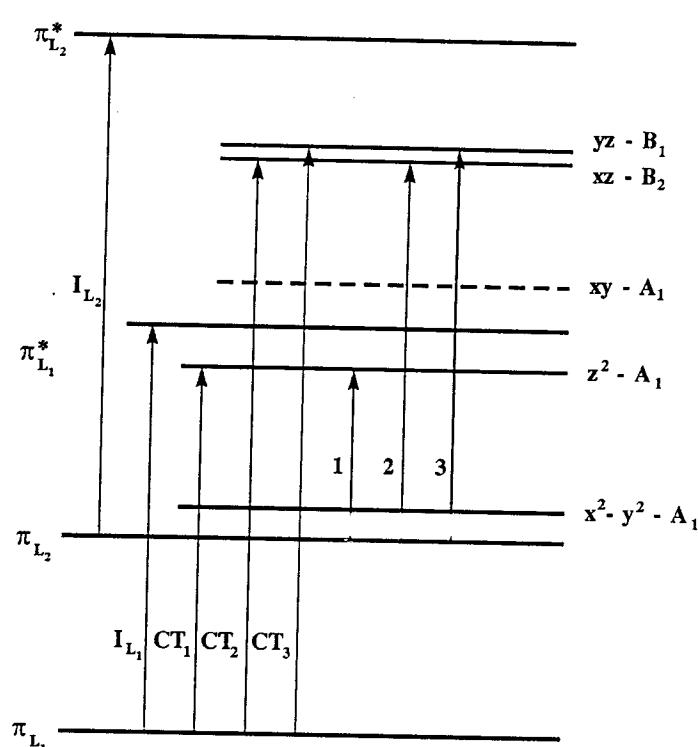
Zapaža se da prelazima obeleženim sa 2 i 3 kod kvadratno-planarnih okruženja odgovaraju nešto veće energije.

Treba istaći da se sva detektovana pomeranja u cepanju 3d orbitala jona Cu(II) u simetriji tipa  $C_{2v}$ , data u tabelama 4.2. i 4.3. nalaze u granicama vrednosti koje se sreću u literaturi za prelaze obeležene sa 1, 2, 3 i leže u oblastima od  $10000-13000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $13000-17000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18000-22000 \text{ cm}^{-1}$  [19].

Na slici 2.4. je prikazano cepanje d-orbitala jednoelektronskog sistema u poljima različite simetrije (između ostalog i u polju simetrije  $D_{4h}$  koja se javlja kod deformisanog oktaedarskog okruženja).

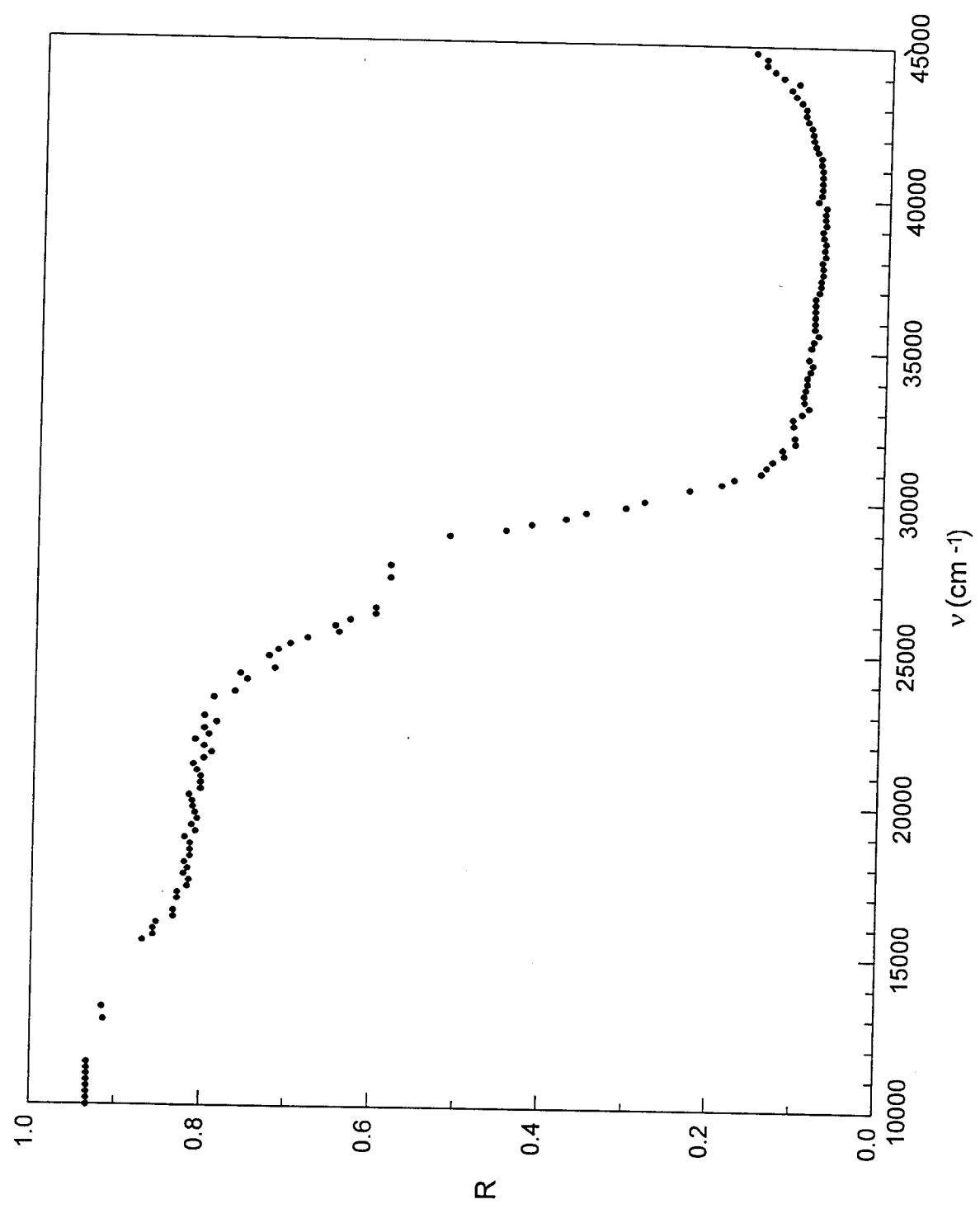
Analognim postupkom kao kod koordinacionih brojeva četiri i pet formiran je najverovatniji raspored molekulskih orbitala i prikazan je na slici 4.7.

U tabeli 4.4. su date vrednosti za sve detektovane prelaze kod kompleksa čiji je koordinacioni poliedar oblika deformisanog oktaedra.

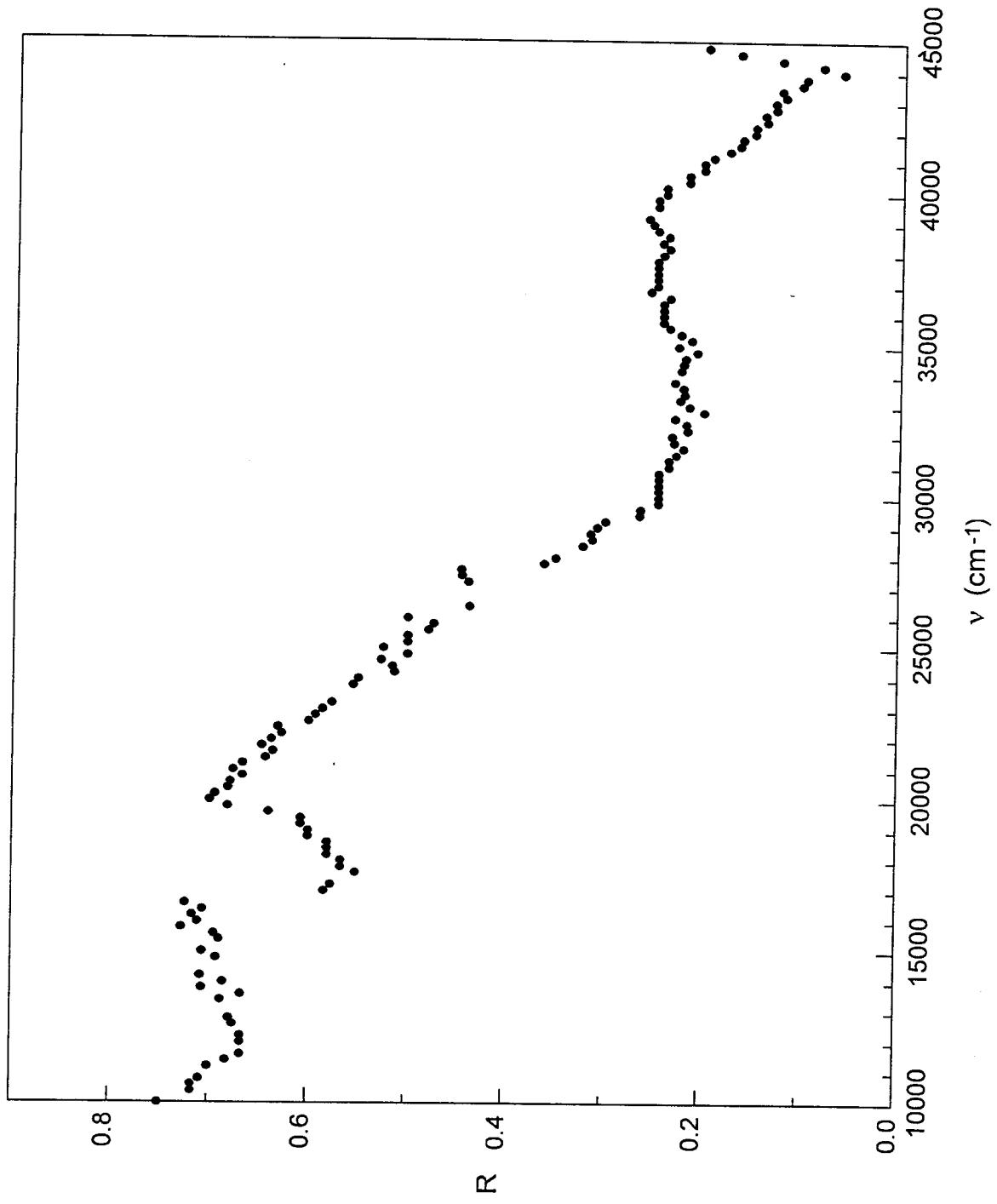


Slika 4.7. Šema molekulskih orbitala oktaedarskih kompleksa

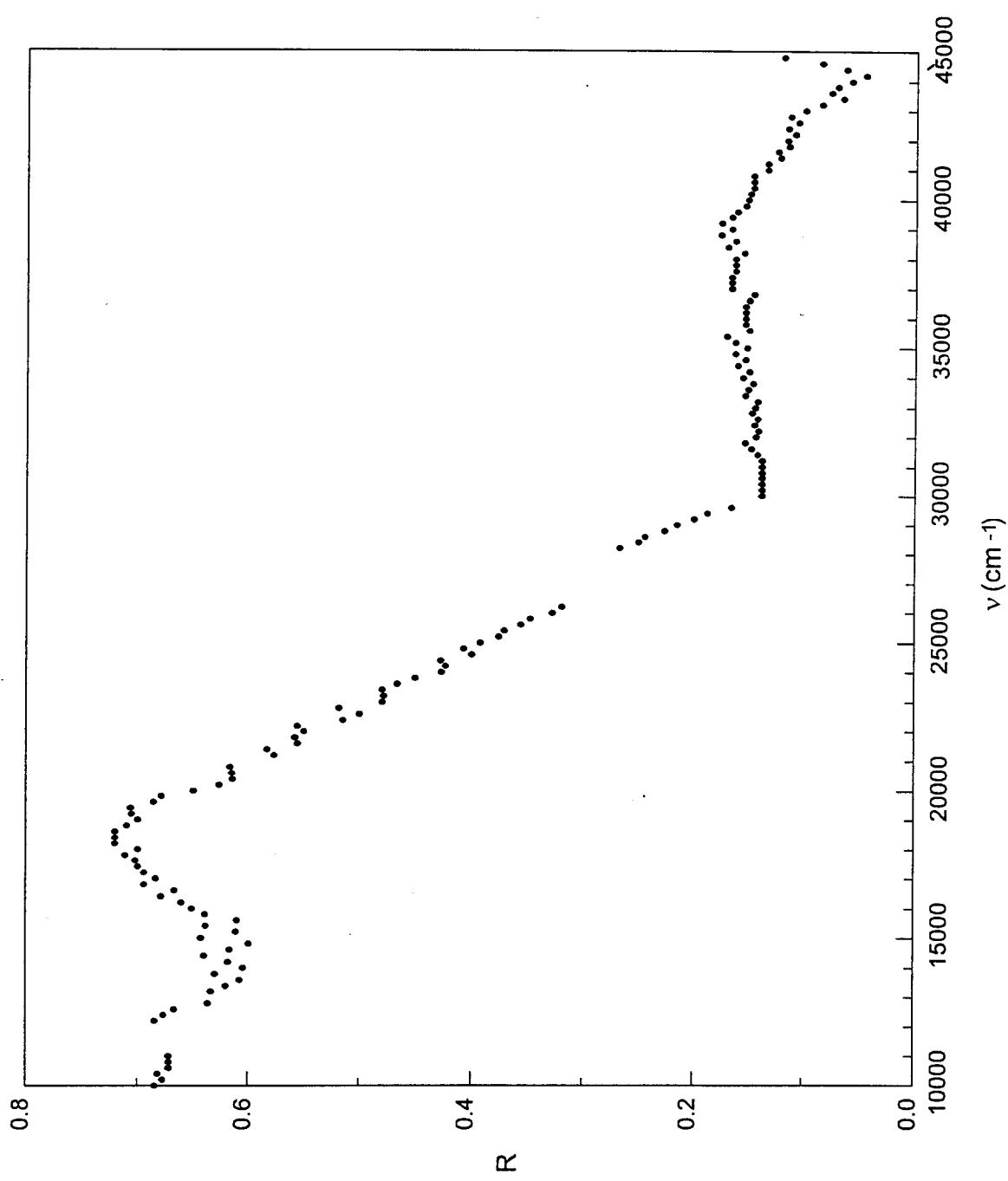
U slučaju pravilnog oktaedarskog okruženja registruje se samo jedan d-d prelaz. Pošto je u našem slučaju očigledno oktaedar deformisan, sa razlogom se očekuje pojava još dva d-d prelaza. Identifikovan je još jedan prelaz ovog tipa, dok je pojava trećeg izostala. Ovo se može tumačiti nepotpunim razdvajanjem degenerisanih orbitala.



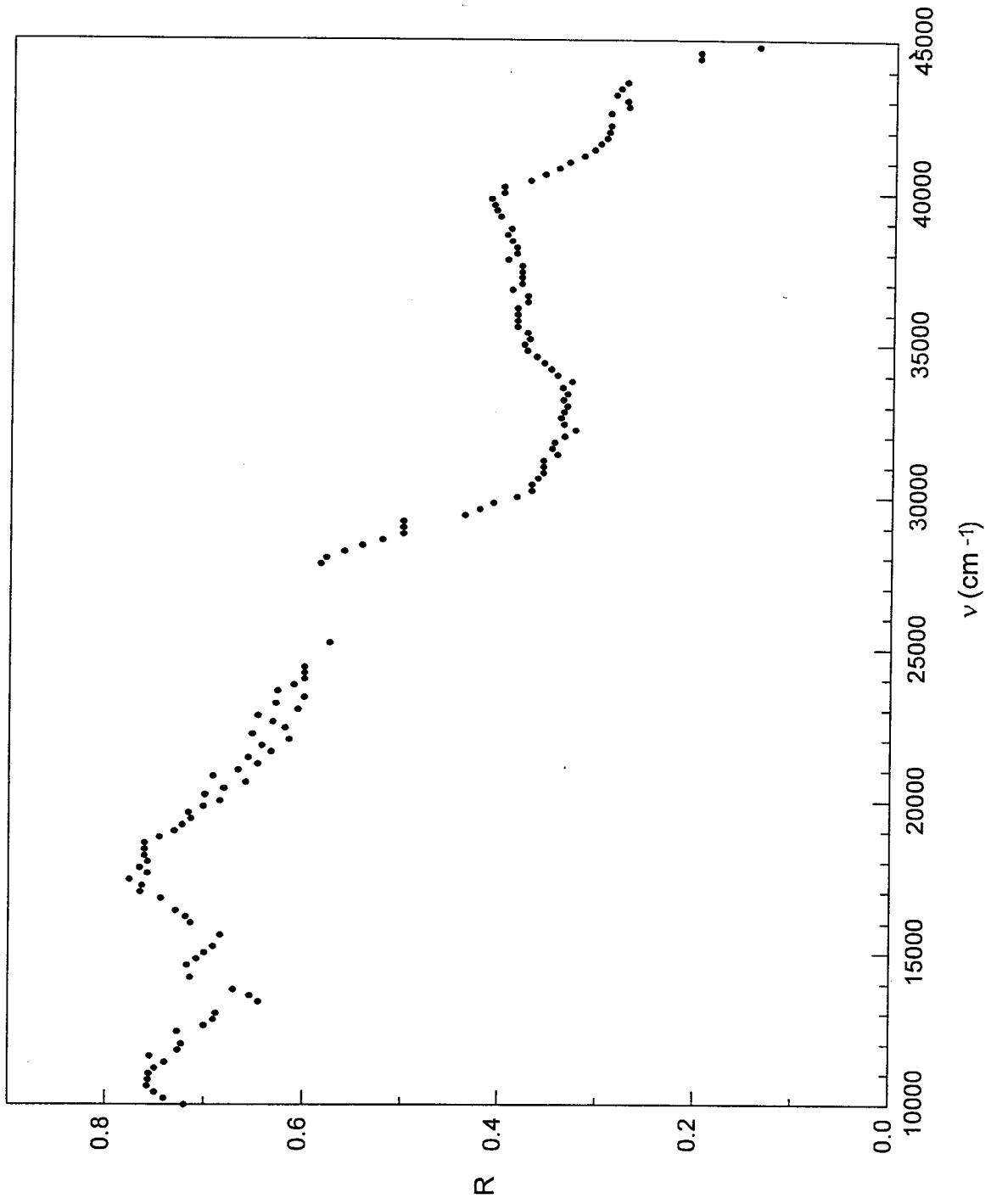
Slika 4.8. Difuzno-refleksioni spektar liganda



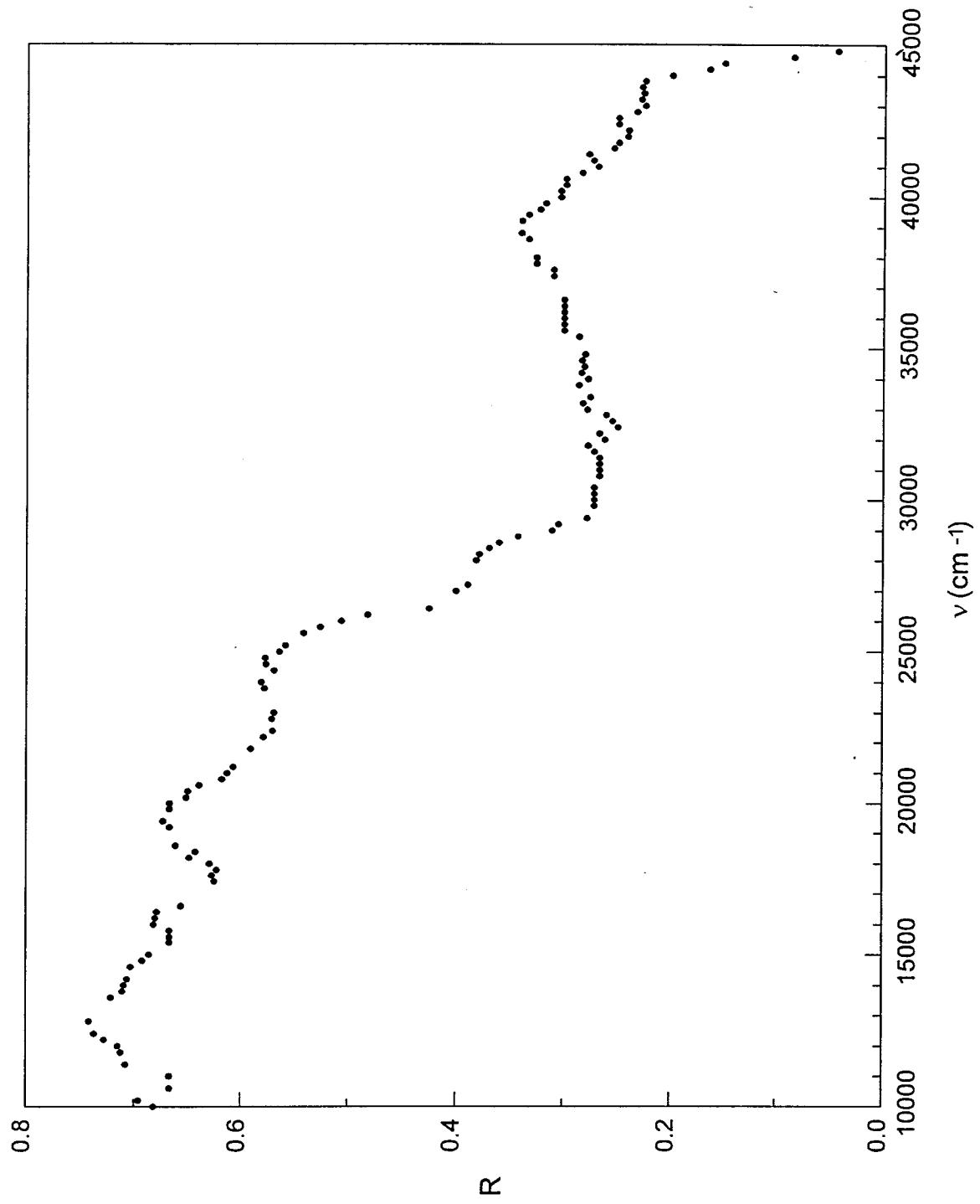
Slika 4.9. Difuzno-refleksioni spektar kompleksa  $[CuCl_2(HL)]H_2O$



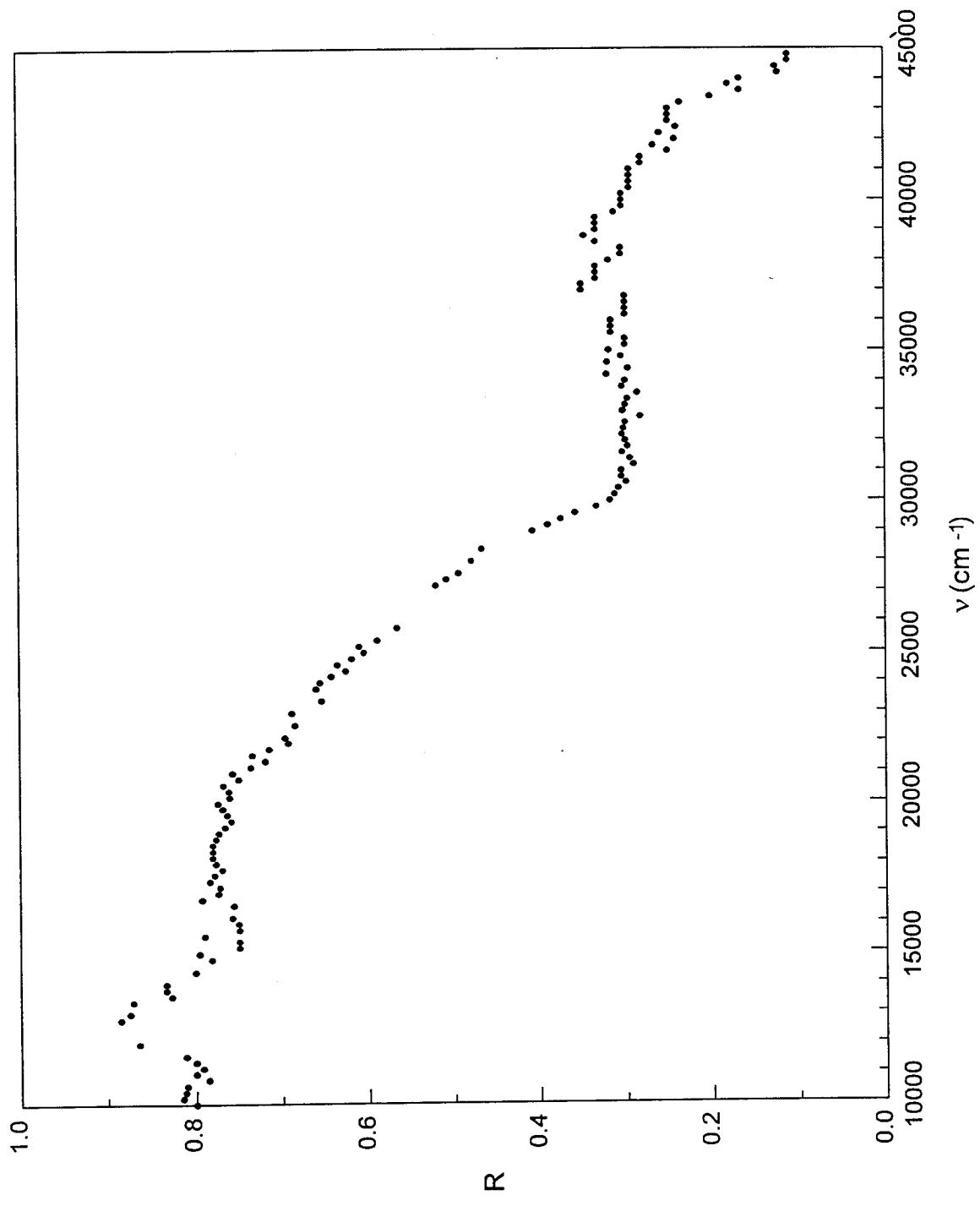
Slika 4.10. Difuzno-refleksioni spektar kompleksa  $[Cu(HL)_2(NO_3)_2]$



Slika 4.11. Difuzno-refleksioni spektar kompleksa  $[CuL(HL)NO_3]EtOH$



Slika 4.12. Difuzno-refleksioni spektar kompleksa  $\text{CuL}_2$



Slika 4.13. Difuzno-refleksioni spektar kompleksa  $CuL_2^*$

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja difuzno-refleksionih spektara kao i spektara difrakcije X-zraka za 1-naftoilhidazon acetona i pet koordinacionih jedinjenja sa ovim ligandom.

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

Na osnovu dobijenih rezultata pretpostavljeno je da kod kvadratno-planarnog (kompleksi  $[CuCl_2(HL)] \cdot H_2O$ ,  $CuL_2$ ,  $CuL^*_2$ ) i kvadratno-piramidalnog (jedinjenje  $[CuL(HL)NO_3] \cdot EtOH$ ) okruženja raspored energijskih nivoa odgovara tačkastoj grupi  $D_{4h}$ , odnosno  $C_{4v}$ . Međutim prisutna simetrija ukazuje da efektivnu tačkastu grupu treba svesti na  $C_{2v}$ . Kada se radi o oktaedarskom okruženju koje je nađeno kod  $[Cu(HL)_2(NO_3)_2]$  razmatranja su izvedena u tačkastoj grupi  $D_{4h}$ .

Na osnovu kompletnih analiza formirane su najverovatnije šeme molekulskih orbitala u reprezentaciji teorije ligandnog polja.

Kao opšti zaključak nameće se složenost kristalnih struktura i odsustvo visokih simetrija, što onemogućuje neke druge određenje zaključke na osnovu difraktograma kristalnog praha.

## LITERATURA

1. Кукушкин, Ю.Н.: Химия координационных соединений, Москва, (1985)
2. Кукушкин, Ю.Н.: Строение и свойства координационных соединений, Ленинград, (1971)
3. Karlson P., "Biokemija", Školska knjiga, Zagreb, (1993)
4. Kharitonov Yu.Ya, Machkhoshvili R.I., Karavchenko A.N., Schhelovok P.H., Koord. Khimiya, 1 (1975) 323
5. Ельяшевич М.А.: Атомная и молекулярная спектроскопия, Москва, (1962)
6. Cotton F.A. and Wilkinson G.: Advanced inorganic Chemistry, J.Wiley, London, (1972)
7. Берсукер, И.Б.: Строение и свойства координационных соединений, Ленинград, (1971)
8. Свиридов, Д.Т., Смирнов Ю.Ф.: Кристаллография, 9 (1964) 622
9. Greenwood N.N., Earnshaw A., "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, 1989.
10. Obadović, D.: Ispitivanje oktaedarskih kompleksa Ni(II) sa hidrazidom 1-naftilsirčetne kiseline i 1-naftoilhidrazonom acetona, Doktorska disertacija, Novi Sad, (1988)
11. Popović, B.: Sinteza i struktura kompleksa Cu(II)-nitrata sa 1-naftoilhidrazonom acetona, Diplomski rad, Novi Sad, (2000)
12. Petrović, D.M., Lukić, S.R.: "Eksperimentalna fizika kondenzovane materije", Edicija Univerzitetski udžbenik, Novi Sad, (2000)
13. Марфунин, А.С. Введение в физику минералов, Москва, (1974)
14. Mc Clure D.S.: Solid State Physics, vol. 9 (1959) 399
15. Lukić, S.R.: Elektronski spektro i kristalna struktura hidratnih izomera kompleksa Cu(II)-nitrata sa S-metiltiosemikarbazonom salicilaldehida, Magistarska teza, Beograd, (1987)
16. Cartmell, E., Fowles, G.W.A.: Valency and Molecular Structure, London, (1977)
17. Jelačić, Č.: Hemijiska veza i struktura molekula, Zagreb, (1982)
18. Grdenić D.: Molekuli i kristali, Zagreb, (1974)
19. Petrović, D.M.: Elektronski spektro i strukture kristalnih kompleksa Cu(II) sa S-metiltiosemikarbazonima, Doktorska disertacija, Novi Sad, (1980)
20. Bethe, H.: Ann. Phys., 3 (1929) 133
21. Mulliken R.S.: Phys. Rev. 40 (1932) 55
22. Carić S., Petrović D.M., Lukić S.R.: Fizika čvrstog stanja, "Naučna knjiga", Beograd, (1990)
23. Wooster W.A., Breton A.: Experimental Crystal Physics, Clarendon Press, Oxford, (1970)
24. Orgel L.E.: An. Introduction to transition Metal Chemistry, J.Wiley and Sons, New York-London, (1961)
25. Борисова А.П., Игонина П.В., Стремшов И.Ф., Исмаилов Д.И.: Журн. Неорг. Химии, 7 (1975)
26. Гринберг А.Н.: Введение в химию комплексных соединений, "Химия", Ленинград, (1971)
27. Norgett M.J., Thornely J.N.M., and Venanzi L.M.: J.Chem.Soc. (A), 4. 540-545, (1967)
28. Wood J.S.: Progress in inorg. Chem, 16 (1972) 227
29. Hoskins B.F. and Whillans F.D.: Coord. Chem. Rev., 9, 365-388, (1973)
30. Kortum, G.: Reflectance Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, (1969)
31. Wendlandt., W.W. and Hecht, N.G.: Reflectance Spectroscopy, J. Wiley and Sons, New York, (1966)
32. Kubelka, P. and Munk, F.: Z. Techn. Phys., 12 (1931) 593
33. Uputstvo za upotrebu spektrokolorimetra "Spekol", veb Carl Zeiss-Jena, (1960)

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA INFORMACIJSKA DOKUMENTACIJA

Redni broj (RBR):

Identifikacioni broj (IBR):

Tip dokumentacije (TD): Monografska dokumentacija

Tip zapisa (TZ): Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada (VR): Diplomski rad

Autor (AU): Violeta Simić, br.dos. 678/99

Mentor (MN): Dr Svetlana Lukić, vanredan profesor, PMF, Novi Sad

Naslov rada (NR): Elektronski nivoi bakra u kristalnim kompleksima sa 1-naftoilhidrazonom acetona

Jezik publikacije (JP): srpski (latinica)

Jezik izvoda (JI): srpski

Zemlja publikovanja (ZP): SR Jugoslavija

Uže geografsko područje (UGP): Vojvodina

Godina (GO): 2001.

Izdavač (IZ): Autorski reprint

Mesto i adresa (MA): PMF, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad

Fizički opis rada (FO): (broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)  
(6/44/56/11/35/12/0)

Naučna oblast (NO): Fizika

Naučna disciplina (ND): Fizika kondenzovane materije

Predmetna odrednica / ključne reči (PO): elektronski spektri, spektri X-zraka, kristalni kompleksi, centralni jon Cu(II)

UDK:

Čuva se (ČU): Biblioteka Instituta za fiziku, PMF, Novi Sad

Važna napomena (VN): nema

Izvod (IZ): Ispitivani su difuzno-refleksioni spektri i spektri difrakcije X-zraka za 1-naftoilhidrazon acetona i pet koordinacionih jedinjenja sa ovim ligandom. Trake iz difuzno-refleksionih spektara interpretirane su kao posledica d-d prelaza (spektri kristalnog polja), intraligandnih prelaza i prelaza sa prenosom nanelektrisanja. Na osnovu kompletnih analiza formirane su najverovatnije šeme molekulskih orbitala u reprezentaciji teorije ligandnog polja. Difraktogrami ispitivanih kristalnih struktura ukazuju na njihovu složenost i odsustvo visokih simetrija.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća (DP): 11.4.2001.

Datum odbrane (DO):

Članovi komisije (KO):

Predsednik: Dr Dragoslav Petrović, redovni profesor, PMF, Novi Sad

Član: Dr Svetlana Lukić, vanredan profesor, PMF, Novi Sad

Član: Dr Vukadin Leovac, redovni profesor, PMF, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number (ANO):

Identification number (INO):

Document type (DT): Monographic document

Type of record (TR): Textual printing material

Contents code (CC):

Author (AU): Violeta Simić, 678/99

Mentor (MN): dr. Svetlana Lukić, Associate Professor FNSM, Novi Sad

Title (TI): Electronic spectra of Cu(II) crystal complexes with acetone 1-naphthoylhydrazone

Language of text (LT): Serbian

Country of publication (CP): Yugoslavia

Locality of publication (LP): Vojvodina

Publication year (PY): 2001.

Publisher (PU): Authors reprint

Publ. Place (PP): Faculty of Naturale Sciences and Mathematics

Physical description (PD): (chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

(6/44/56/11/35/12/0)

Scientific field (SF): Physics

Scientific discipline (SD): Physics of condensed mater

Subject/key words (SKW): electronic spectra, X-ray spectra, crystal complexes, central ion Cu(II)

UC:

Holding date (HD): Institute of Physics library

Note (N):

Abstract (AB): The diffusione-reflexion spectra and X-ray diffraction spectra, for acetone 1-naphthoylhydrazone and five coordination compounds, with this ligand, were investigated.

Bands on the diffusion-reflection spectra corresponding to the transition of d-d type (crystalline field spectra), intraligand transition and charge transfer specra.

On the base of complete analyses the most probable scheme of the molecule orbitales, in the representation of ligand field, were formed.

The diffractograms of investigated crystalline structures indicate on their complexion and absence of hight symmetry.

Accepted by the Scientific Board on (ASB): 11.4.2001.

Defended (DE):

Thesis defend board (DB):

President: dr Dragoslav Petrović, Full Professor

Member: dr Svetlana Lukić, Associate Professor

Member: dr Vukadin Leovac, Full Professor

