

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова

СОВ. САД

Ред.	:	- 9. XI. 1979
Орг. ј-д.	Број	Макета

03 10 97

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Žofia F. Cetenji

KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA
(α) BIS-(S-METILTIOSEMIKARBAZIDA)NIKAL(II)BROMIDA
 $[Ni(C_2H_7N_3S)_2]Br_2$

- DIPLOMSKI RAD -

NOVI SAD
1979.

*Zahvaljujem se dr Vladimiru
Divjakoviću na pruženoj temi
i pomoći pri izradi ovog
diplomskog rada*

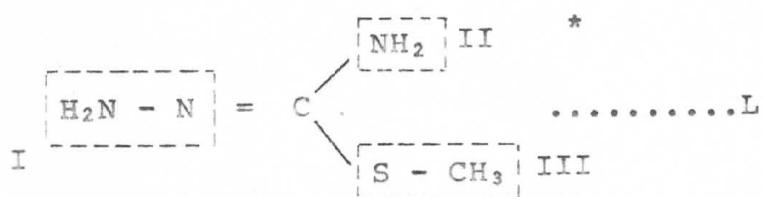
S A D R Ž A J

1. UVOD	1
2. EKSPERIMENTALNI DEO		
2.1. Preparacija uzoraka i kristalografska merenja	4
2.2. Rešavanje kristalne strukture	7
2.3. Opis kristalne strukture	10
ZAKLJUČAK	14
LITERATURA	19
3. TEORIJSKI DEO		
3.1. Uvod	20
3.2. Fazni problem u strukturnoj analizi kristala	20
a) Metod "probe i pogreške"	22
b) Direktna metoda	22
c) Metoda izomorfne zamene	23
d) Metoda teškog atoma	23
3.3. Trodimenzionalna Patterson-ova sinteza	25
3.4. Poboljšanje tačnosti rešene strukture	27
LITERATURA	31

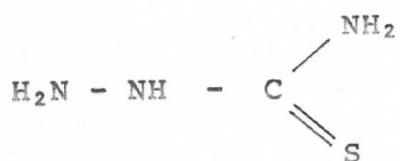
1. UVOD

U ovom radu opisano je rešavanje kristalne strukture jedinjenja α -bis(S-metiltiosemikarbazid)Nikal(II)bromida jednog od najjednostavnijih iz široke grupe novosintetizovanih kompleksa S-metiltiosemikarbazida i S-metiltiosemikarbazona sa nekim prelaznim metalima [5] (V. Leovac, 1978.).

Molekul S-metiltiosemikarbazida ima sledeću šematsku formulu



Uporedno sa ovim i molekul tiosemikarbazida



dobijen prvi put 1896., daje takođe komplekse sa nizom prelaznih metala. Važna karakteristika koordinacionih jedinjenja prelaznih elemenata sa tiosemikarbazidom je, da ovaj ligand koordinira sa centralnim atomom obavezno posredstvom atoma sumpora (Campbel, 1977.).

* Fragment I predstavlja hidrazinski ostatak

Fragment II je NH_2 grupa

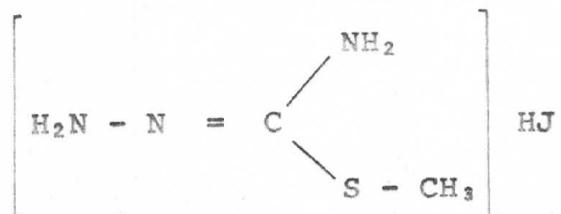
Fragment III je s-metil grupa



K.H. Jensen i E. Raukhe-Madsen [4] su prvi proučavali koordinaciona jedinjenja tiosemikarbazida. Oni su pretpostavili da se tiosemikarbazid u kompleksima vezuje bidentno za metal i to preko atoma azota hidrazinskog ostatka i atoma sumpora.

Kao dokaz da se koordinacija ostvaruje preko atoma sumpora su naveli da kada se sumpor metiluje tj. kada se za sumpor veže CH_3 grupa, tada se koordinacija sa metalom ne ostvaruje.

Ispitujući kompleksirajuća svojstva S-metiltiosemikarbazida, V. Leovac je 1977. uspeo da izoluje neke komplekse nikla i kobalta sa ovim ligandom. Kao ligand je korišćen S-metiltiosemikarbazid-hidrogenjodid



dobijen reakcijom tiosemikarbazida i metiljodida.

Reakcijom topnih alkoholnih rastvora nikal (II) - acetata i S-metiltiosemikarbazida-hidrogenjodida sintetizovan je $[\text{NiL}_2]\text{J}_2$, a oksidacijom toplog alkoholnog rastvora kobalt (II) - acetata sintetizovan je $[\text{CoL}_3]\text{J}_3$. Osim ovih jedinjenja sa jodom sintetizovane su i analogne hloridne i bromidne kompleksne soli $[\text{NiL}_2]\text{Br}_2$ i $[\text{NiL}_2]\text{Cl}_2$. Sinteze ovih jedinjenja opisane su takodje u gore citiranoj literaturi.

Kompleks $[\text{NiL}_2]\text{Cl}_2$ daje loše monokristale te je za ispitivanje kristalne strukture nepogodan.

$[\text{NiL}_2]\text{J}_2$ kompleks kristališe u monoklinskom sistemu i struktura ovog jedinjenja je rešena, V. Divjaković et al, 1978. Iz rešene strukture se vidi da molekul raspolaže centrom simetrije i da se atom nikla nalazi u centru simet-

rije, kao i to da je nikal kvadratno planarno okružen sa atomima azota.

Iz topnih alkoholnih rastvora Ni(II)-acetata i S-metiltiosemikarbazida-hidrogenjodida uz dodavanje viška alkoholnog rastvora natrijum-bromida izrastaju dve modifikacije bromidnih kompleksa $[NiL_2]Br_2$, (α) i (β) modifikacija.

U okviru ovog diplomskog rada je rešena struktura (α) modifikacije $[NiL_2]Br_2$ kompleksa, koja kristališe u triklinskom sistemu dok struktura rombske (β) modifikacije još nije uradjena.

Ova jedinjenja su interesantna i sa teorijskog i sa praktičnog stanovišta. Praktičan značaj im je u tome što neki od njih poseduju antituberkulozna i antikancerogena dejstva. Mogu se primenjivati kao insekticidi i fungicidi. Osim toga neka koordinaciona jedinjenja pokazuju katalitičku aktivnost i to im omogućava primenu u industriji.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. PREPARACIJA UZORAKA I KRISTALOGRAFSKA MERENJA

Kristali α -bis(S-metiltiosemikarbazid)Nikal(II)Bromida su crvene boje, lako rastvorljivi u vodi. Rastu u obliku prizmatičnih štapića (kristalografska a osa je u pravcu izduženja) najčešće kao blizanci. Dve modifikacije izrasle iz istog rastvora se po morfološkom izgledu razlikuju i pod lupom se mogu razdvojiti. Kristali triklinske modifikacije završavaju se dvema domalnim ravnima dok je kod rombske modifikacije dobro razvijena pljosan (100).

Za difraktometarsko snimanje intenziteta je potreban dobar monokristal. U cilju dobijanja dobrog monokristala kao prvo smo morali razdvojiti blizance. Gledajući kristalni štapić (α) modifikacije pod lupom na njemu se jasno uočava uzdužna linija srastanja paralelna a osi. Preciznim sečenjem smo ih po toj liniji razdvojili. Tako smo dobili dva monokristala ali još uvek nepogodna za snimanje, jer su štapići monokristala relativno dugački i moraju se skratiti. Skraćivanje sečenjem nije dalo dobre monokristale pa smo skraćivanje izveli rastvaračem. Zalepili smo jedan kraj kristala bezbojnim lakom za stakleni štapić a drugi kraj zaronili u kap smeše vode i alkohola. Za kratko vreme se zaronjeni deo kristala potpuno rastvorio i tako smo dobili monokristal pogodnih dimenzija za snimanje.

Orijentaciju monokristala, postavljenog na goniometarsku glavu tako da je osa goniometarske glave paralelna jednoj kristalografskoj osi, smo izvršili pomoću oscila-

cionalih snimaka a konačno doterivanje kristalografskog pravca duž ose goniometra vršeno je takođe pomoću oscilacionih snimaka, metodom duplog snimanja sa različitim ekspozicijama.

Periode elementarne čelije i kristalni sistem smo odredili iz oscilacionih snimaka sa uglom oscilacije $\Delta\Phi \approx 10^\circ$ i Weisenberg-ovih snimaka ($\Delta\Phi \approx 200^\circ$).

Kristalografski podaci za $|\text{NiL}_2|\text{Br}_2(\alpha, \beta)$ uporedo sa podacima za $|\text{NiL}_2|\text{J}_2$ dati su u tabeli I. Iz tabele se vidi da ova jedinjenja kristališu u različitim prostornim grupama počev od triklinske do rombske singonije. Sva tri jedinjenja grade po boji i spoljašnjem obliku slične monokristale štapićastog oblika sa približno jednakim a osama u pravcu izduženja. Kristalografske b i c ose pojedinih jedinjenja se međusobno razlikuju ali tako da elementarne čelije svih jedinjenja sadrže celobrojni umnožak osnovne formulske jedinice $|\text{NiL}_2|\text{X}_2$. S obzirom na poznatu konfiguraciju $|\text{NiL}_2|$ kompleksnog katjona (u rešenoj strukturi $|\text{NiL}_2|\text{J}_2$) koji raspolaže centrom simetrije i kvadratno planarnim okruženjem atoma nikla, predpostavili smo da se i u ostalim slučajevima $|\text{Br}(\alpha, \beta)|$ ova konfiguracija održava što je bio razlog da se kod α -modifikacije $|\text{NiL}_2|\text{Br}_2$ opredelimo za centrosimetričnu prostornu grupu $\bar{P}1$ a kod β -modifikacije ovog jedinjenja za prostornu grupu $P_{b\bar{n}m}$. Kod triklinske modifikacije ova se predpostavka pokazala tačnom.

Eksperimentalno određivanje gustine vršeno je u smeši bromoforma CHBr_3 gustine $D = 2,83 \text{ gcm}^{-3}$ i etra $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ gustine $D = 0,71 \text{ gcm}^{-3}$ metodom lebdenja.

Broj molekula u elementarnoj čeliji je nadjen iz formule

$$D_0 = \frac{Z \cdot M \cdot 1,66 \times 10^{-24}}{V \cdot 10^{-24}} \quad (1)$$

TABELA I

KRISTALOGRAFSKI PODACI $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2]\text{X}_2$

$X = J$	$X = Br(\alpha)$	$X = Br(\beta)$
$a = 4,430 \text{ \AA}$	$a = 4,279^\circ \text{ \AA}$	$a = 4,33^\circ \text{ \AA}$
$b = 18,790 \text{ \AA}$	$b = 10,337^\circ \text{ \AA}$	$b = 19,26^\circ \text{ \AA}$
$c = 8,614 \text{ \AA}$	$c = 8,158^\circ \text{ \AA}$	$c = 15,18^\circ \text{ \AA}$
$\beta = 100,34^\circ$	$\alpha = 109,53^\circ$	
	$\beta = 100,57^\circ$	
	$\gamma = 96,33^\circ$	
$V = 705,4 \text{ \AA}^3$	$V = 328,5 \text{ \AA}^3$	$V = 1266,0 \text{ \AA}^3$
$M = 522,8$	$M = 428,8$	$M = 428,8$
$D_o = 2,47 \text{ g cm}^{-3}$	$D_o = 2,21 \text{ g cm}^{-3}$	$D_o = 2,21 \text{ g cm}^{-3}$
$D_c = 2,46 \text{ g cm}^{-3}$	$D_c = 2,17 \text{ g cm}^{-3}$	$D_c = 2,25 \text{ g cm}^{-3}$
$Z = 2$	$Z = 1$	$Z = 4$
$P_{1/n}$		$P_{bnm}(P_{nma})$

gde M predstavlja molekulsku težinu, V je zapremina elementarne čelije, D_0 je eksperimentalna gustina a Z je broj molekula u elementarnoj čeliji koja treba da se izračuna.

Rendgenska gustina izračunata takođe iz formule (1) uzimajući vrednost za Z izračunatu pomoću eksperimentalne gustine, data je u tabeli I.

Intenziteti pojedinih refleksija monokristala su izmerene na automatskom četvorokružnom difraktometru tipa NONIUS CAD 4 na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Ljubljani. Mi smo kao rezultate merenja dobili korigovane vrednosti intenziteta Lorentz-polarizacionim faktorom $[F_0; \sigma(F_0)]$ i indekse (hkl) za svaku refleksiju.

2.2. REŠAVANJE KRISTALNE STRUKTURE

Intenziteti dobijeni sa difraktometra su poslužili za sprovodjenje računskog postupka u cilju rešavanja kristalne strukture.

Prvi postupak je rešavanje trodimenzionalne Patterson-ove mape. Mi smo trodimenzionalnu Patterson-ovu mapu izračunali izostavljajući najslabije reflekse sa malim $|F_0|$ vrednostima. U mapi su se pored nultog pojavila još dva maksimuma. Jedan sa relativnim intenzitetom oko 500 i sa koordinatama $(0,66; 0,20; 0,52)$ i drugi sa relativnim intenzitetom oko 300 i koordinatama $(0,32; 0,41; 0,04)$. Svi ostali maksimumi su bili relativnog intenziteta ispod 200.

Prema ranije iznetoj predpostavci o simetriji molekula pristupili smo interpretaciji položaja maksimuma Patterson-ove funkcije u prostornoj grupi \bar{P} . U centrosimetričnoj prostornoj grupi \bar{P} atomi se mogu nalaziti u specijalnom ili opštem položaju, tako da je svaki opšti položaj (x, y, z) povezan preko centra simetrije sa drugim položajem $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$. Specijalnim položajima atoma u ovoj prostor-

noj grupi odgovaraju položaji centra simetrije i zbog toga je multipletnost ovih pozicija jednaka jedinici. Prema tabeli I u elementarnoj ćeliji se moraju nalaziti dva atoma Br i jedan atom Ni. Mi smo atom Ni postavili u jednu od specijalnih pozicija koja ujedno predstavlja i položaj centra simetrije i to u $(0,0,0)$, tj. koordinatni početak. Maksimume u Patterson-ovoj mapi smo interpretirali tako da maksimum sa relativnim intenzitetom oko 300 odgovara Br - Br vektoru u vektorskem prostoru a drugi maksimum čiji je relativni intenzitet oko 500 odgovara vektorima $\text{Ni} - \text{Br}(x,y,z)$ i $\text{Ni} - \text{Br}'(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$. Tako smo za koordinate broma našli da iznose $x = 0,66$; $y = 0,20$; $z = 0,52$.

Tada smo sa koordinatama $\text{Ni}(0,0,0)$ i $\text{Br}(0,66; 0,20; 0,52)$ izračunali prvu Fourier-ovu mapu. Faktor pouzdanosti izmedju merenih strukturnih faktora i izračunatih pomoću koordinata Ni i Br je iznosio $R \approx 33\%$. Iz ove Fourier-ove mape smo mogli da lokalizujemo sve atome u strukturi. Izračunati strukturalni faktori na osnovu svih atoma uporedjen sa merenim slagali su se sa tačnošću od $R \approx 24\%$. Posle nekoliko ciklusa izotropnog izračunavanja R-faktor je opao na $12,7\%$, za oko 300 opaženih refleksija. Na ovom stadijumu računanja izotropni temperaturski faktori konvertovani su u anizotropne i posle nekoliko ciklusa je faktor pouzdanosti opao na $R = 7,9\%$ za 560 refleksija što ukupno iznosi 9 refleksija po promenljivom parametru.

Koordinate i temperaturski faktori atoma u strukturi (α) Bis-(S-methylthiosemicarbazide)Nikel(II)Bromida date su u tabeli II.

TABELA II

Frakcione koordinate i izotropni temperaturski faktori
atoma za $(\alpha)-[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2]\text{Br}$

	X/a	Y/b	Z/c	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
Br	0,6598(17)	0,2063(7)	0,5234(8)	1,9(1)
Ni	0,0	0,0	0,0	1,4(2)
S	0,3002(44)	0,6478(18)	0,9823(22)	2,7(4)
N ₁	0,6735(111)	0,8392(47)	0,8985(56)	1,5(9)
N ₂	0,7200(114)	0,8682(47)	0,1926(57)	1,5(9)
N ₃	0,9854(130)	0,9828(53)	0,2253(66)	2,5(10)
C ₁	0,5940(175)	0,7950(71)	0,0214(86)	2,7(13)
C ₂	0,2239(219)	0,5549(88)	0,7387(111)	4,3(18)

2.3. OPIS KRISTALNE STRUKTURE

U tabeli III su data rastojanja i uglovi u molekulu α -bis-(S-metiltiosemikarbazida)Nikal(II)Bromida uporedjeni sa odgovarajućim vrednostima za Bis-(S-metiltiosemikarbazid)Nikal(II)Jodid. Slika 1 prikazuje strukturu u projekciji paralelnoj b-osi a slika 2 prikazuje pakovanje kompleksnih katjona i anjona u projekciji paralelnoj c-osi. Radi poredjenja struktura α -bis-(S-metiltiosemikarbazid)Nikal(II)Bromida i Bis-(S-metiltiosemikarbazid)Nikal(II)Jodida priložen je na slici 3 i način pakovanja kompleksnih katjona i anjona za Bis-(S-metiltiosemikarbazid)Nikal(II)Jodid.

Kristalna struktura oba jedinjenja sastoji se iz medjusobno dobro razdvojenih kompleksnih katjona i anjona. U oba jedinjenja kompleksni katjon je centrosimetrični molekul Bis-(S-metiltiosemikarbazid)Nikal(II). Analiza planarnosti kompleksnog katjona u jedinjenju bromida data je u tabeli IV u poredjenju sa istim katjonom iz strukture jodida pri čemu se može uočiti približna planarna konfiguracija svih atoma molekula sem atoma C_2 koje odstupa od najbolje ravni za oko $0,5\text{\AA}$. Ligand S-metiltiosemikarbazida poнаша se kao neutralni $N - N$ ligand. U molekulu Bis-(S-metiltiosemikarbazida)Ni(II) atom nikla je okružen sa četiri atoma azota kvadratno planarno.

Iz tabele III može se uočiti sličnost rastojanja i uglova u kompleksnom katjonu Bis-(S-metiltiosemikarbazid)Ni(II) u slučajevima jodida i α bromida. Jedina bitna razlika primećuje se kod rastojanja $C_1 - N_1$ koje u slučaju α bromida iznosi $1,317\text{\AA}$ što je približno jednako rastojanju $C_1 - N_2$ ($1,325\text{\AA}$) dok u slučaju Bis-(S-metiltiosemikarbazida)Nikal(II) Jodida kao i u nizu jedinjenja koja sadrže S-metiltiosemikarbazone, rastojanje $C_1 - N_1$ je nešto kraće od rastojanja $C_1 - N_2$.

TABELA III

Medjuatomska rastojanja i uglovi za $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2|\text{Br}_2 \vdash [\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2| \text{J}_2$

Rastojanja $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2 \text{X}_2$		Uglovi $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2 \text{X}_2$	
	$\chi = \text{Br}$	$\chi = \text{J}$	$\chi = \text{Br}$
$\text{Ni}-\text{N}_3$	$1,92(1) \text{\AA}$	$1,923(8) \text{\AA}$	$\text{C}_2-\text{S}-\text{C}_1$
$\text{Ni}-\text{N}_1$	$1,88(1)$	$1,873(9)$	$103,0(16)$
$\text{S}-\text{C}_1$	$1,76(1)$	$1,761(10)$	$102,6(13)$
$\text{S}-\text{C}_2$	$1,85(2)$	$1,802(15)$	$107,5(14)$
N_3-N_2	$1,47(1)$	$1,429(10)$	$113,8(15)$
N_1-C_1	$1,31(1)$	$1,284(10)$	$114,3(14)$
N_2-C_1	$1,32(1)$	$1,315(10)$	$120,4(12)$
			$119,3(11)$
			$113,7(10)$
			$113,9(8)$
			$125,6(10)$
			$126,8(10)$
			$111,3(10)$
			$113,5(9)$

Srednje vrednosti rastojanja $C_1 - N_1$ i $C_1 - N_2$ za pomenuti niz jedinjenja iznose $1,29\text{\AA}$ odn. $1,34\text{\AA}$ (V. Divjaković at all, 1979).

Sa slike 1 može se uočiti slojevita gradja strukture duž c ose pri čemu se naizmenično redjaju slojevi koji sadrže kompleksne katjone i brom-anjone. Ovi slojevi paralelni su (001) ravni a njihova širina iznosi oko 4\AA . U okviru jednog sloja kompleksi katjoni povezani su Van der Vals-ovim vezama. Van der Vals-ove veze ostvarene su izmedju atoma S jednog molekula i atoma C_1 susednog molekula, pri čemu S - C kontakt iznosi $3,55\text{\AA}$ (Sl.2).

U kristalnoj strukturi Bis-(S-metiltiosemikarbazid)Nikal(II)Jodida ne mogu se izdvojiti slojevi paralelni (001) ravni koji sadrže samo katjone odn. samo anjone.

Iz projekcije strukture paralelnoj c-osi prikazanoj na slici 2 vidi se da su katjoni i anjoni smešteni takodje u slojeve omedjene (020) i ($0\bar{2}0$) ravnima. Širina ovih slojeva iznosi oko 10\AA , tj. jedna perioda b. Slični slojevi mogu biti opaženi i u strukturi Bis-(S-metiltiosemikarbazid)Ni(II)Jodida, slika 3, gde širina pomenutih slojeva odgovara polovini b periode, a omedjeni su sa (040) i ($0\bar{4}0$) ravnima. Sa slike 2 možemo konstatovati da je u slučaju jedinjenja a bromida pakovanje kompleksnih katjona i anjona takvo da susedni slojevi [omedjeni ravnima (020) i ($0\bar{2}0$)] sadrže na isti način orijentisane katjone. Za razliku od toga u strukturi Bis-(S-metiltiosemikarbazid)Nikal(II)Jodida izmedju slojeva [omedjenih ravnima (040) i ($0\bar{4}0$)] u kojima su kompleksi katjoni jednakorijentisani nalazi se sloj kompleksnih katjona suprotne orijentacije u odnosu na a osu. Ovakva slojevita gradja kristalnih struktura (α) - | $\text{NiL}_2|\text{Br}_2$ i | $\text{NiL}_2|\text{J}_2$ objašnjava veoma laku cepljivost kristala paralelno a osi. Sečenje kristala normalno na a osu (tj. normalno na pravac izduženja) ne daje dobre rezultate usled čega smo i vršili skraćivanje dugačkih monokristala pomoću rastvarača.

TABELA IV

Odstupanje pojedinih atoma od koordinacione ravni ($Ni - N_4$) kod
 $[Ni(C_2H_7N_3S)_2]Br_2$ i $[Ni(C_2H_7N_3S)_2]J_2$

$A_x + B_y + C_z = D$; $A = 0,80980$; $B = -0,57675$; $C = -0,10763$; $D = -1,84334$	Atomi koji definisu ravan	Odstupanje od najbolje ravnji [\AA]
Ni	S	- 0,0079
	N_3	- 0,1254
	C_1	- 0,0095
$(\alpha)Br$	N_1	
	N_2	
	C_2	0,4372
Ni	S	0,0002
	N_3	- 0,0776
	C_1	- 0,0234
J	N_1	
	N_2	
	C_2	0,2120

ZAKLJUČAK

Ovaj rad se odnosi na rešavanje kristalne strukture α -bis(S-metiltiosemikarbazid)Nikal(II)Bromida, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{S})_2]\text{Br}_2$. Jedinjenje kristališe u triklinskoj prostornoj grupi $\text{P}\bar{1}$ sa sledećim parametrima: $a = 4,279 \text{ \AA}$, $b = 10,337 \text{ \AA}$, $c = 8,158 \text{ \AA}$; $\alpha = 109,53^\circ$, $\beta = 100,57^\circ$, $\gamma = 96,33^\circ$. U elementarnoj ćeliji kristala nalazi se $\bar{z} = 1$ formulskā jedinjenje molekulske težine $M = 428,8$. Izmerena gustina kristala flotacionom metodom iznosi $D_o = 2,21 \text{ gcm}^{-3}$ i u dobroj je saglasnosti sa izračunatom gustinom $D_c = 2,17 \text{ gcm}^{-3}$.

Kristalna struktura je rešena analizom Patterson-ove funkcije, metodom "teškog atoma". Uzimajući u obzir anizotropno termalno kretanje atoma uz korišćenje 560 nezavisnih refleksija ($I > 4\sigma(I)$) postignut je faktor pouzdanosti od 7,9%. Položaji atoma vodonika nisu odredjivani.

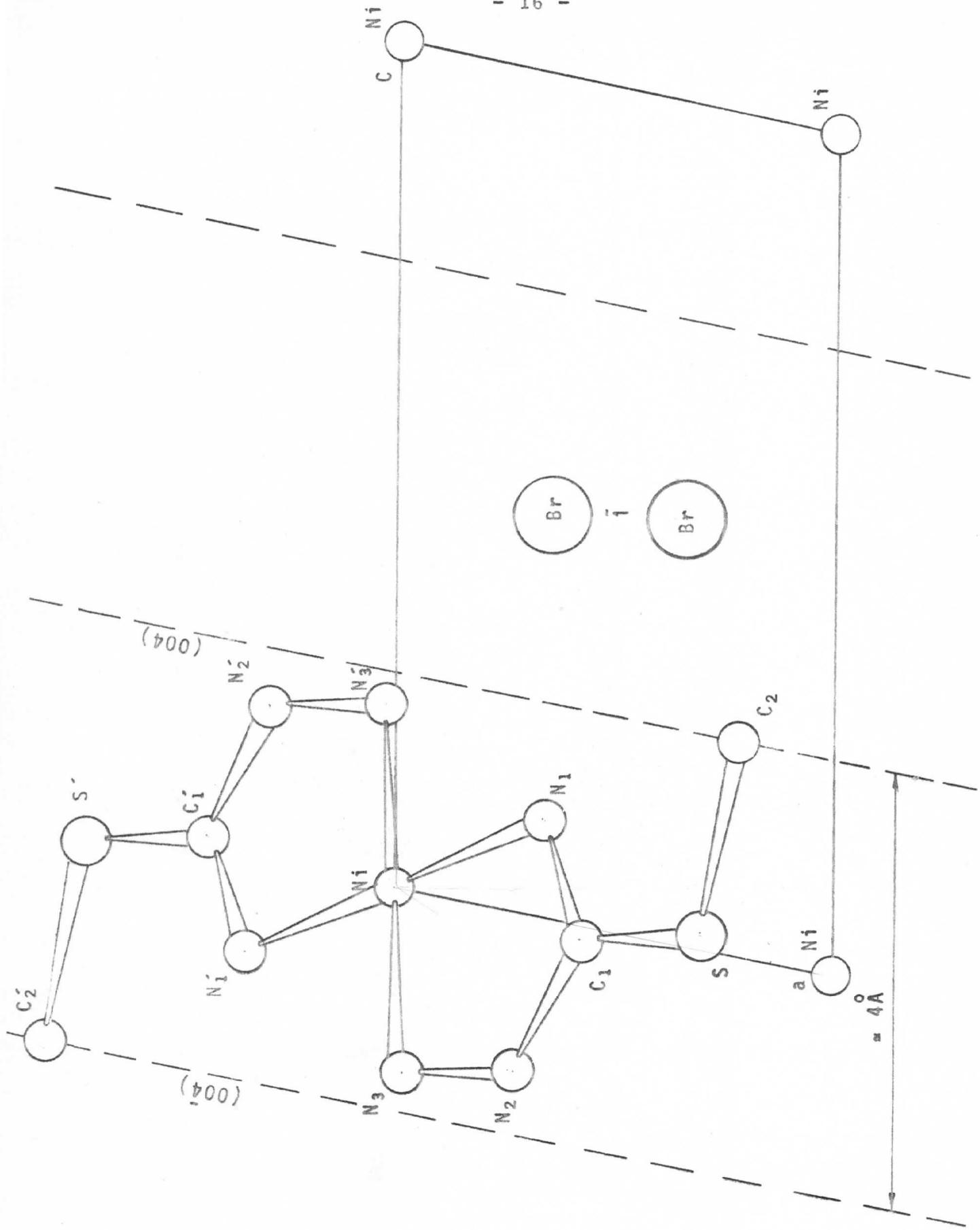
U izgradnji kristalne strukture učestvuju kompleksi katjoni $[\text{NiL}_2]^{2+}$ i anjoni brom-a. U strukturi se javljaju tri tipa veze: jonske, kovalentne i van der Valsove. Dobro razdvojeni katjoni i anjoni vezani su u kristalnu rešetku jonskim vezama. U okviru kompleksnog katjona dominira kovalentni tip jednostrukih veza. Kompleksni katjoni su međusobno povezani slabim van der Valsovim vezama kojima odgovaraju veća međuatomska rastojanja (oko $3,5 \text{ \AA}$).

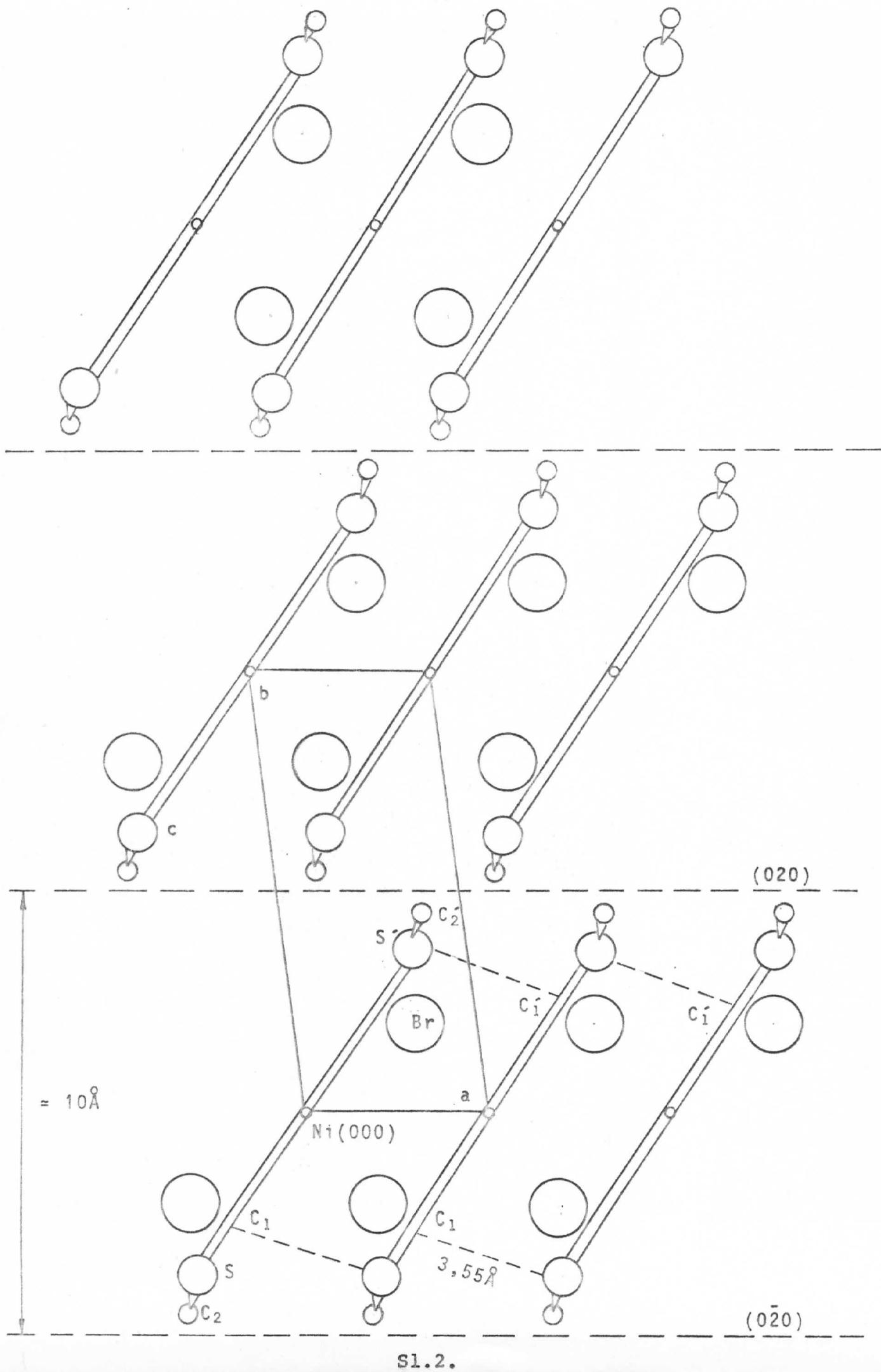
Struktura se može razmatrati preko zona (slojeva) odredjene debeline i neograničeno velike površine. Prvi tip slojeva uočava se paralelno a i b osi, širine oko 4 \AA . Ovi slojevi se alternativno smenjuju kao zone naseljene samo katjonima ili anjonima. Katjoni su u ovoj zoni povezani

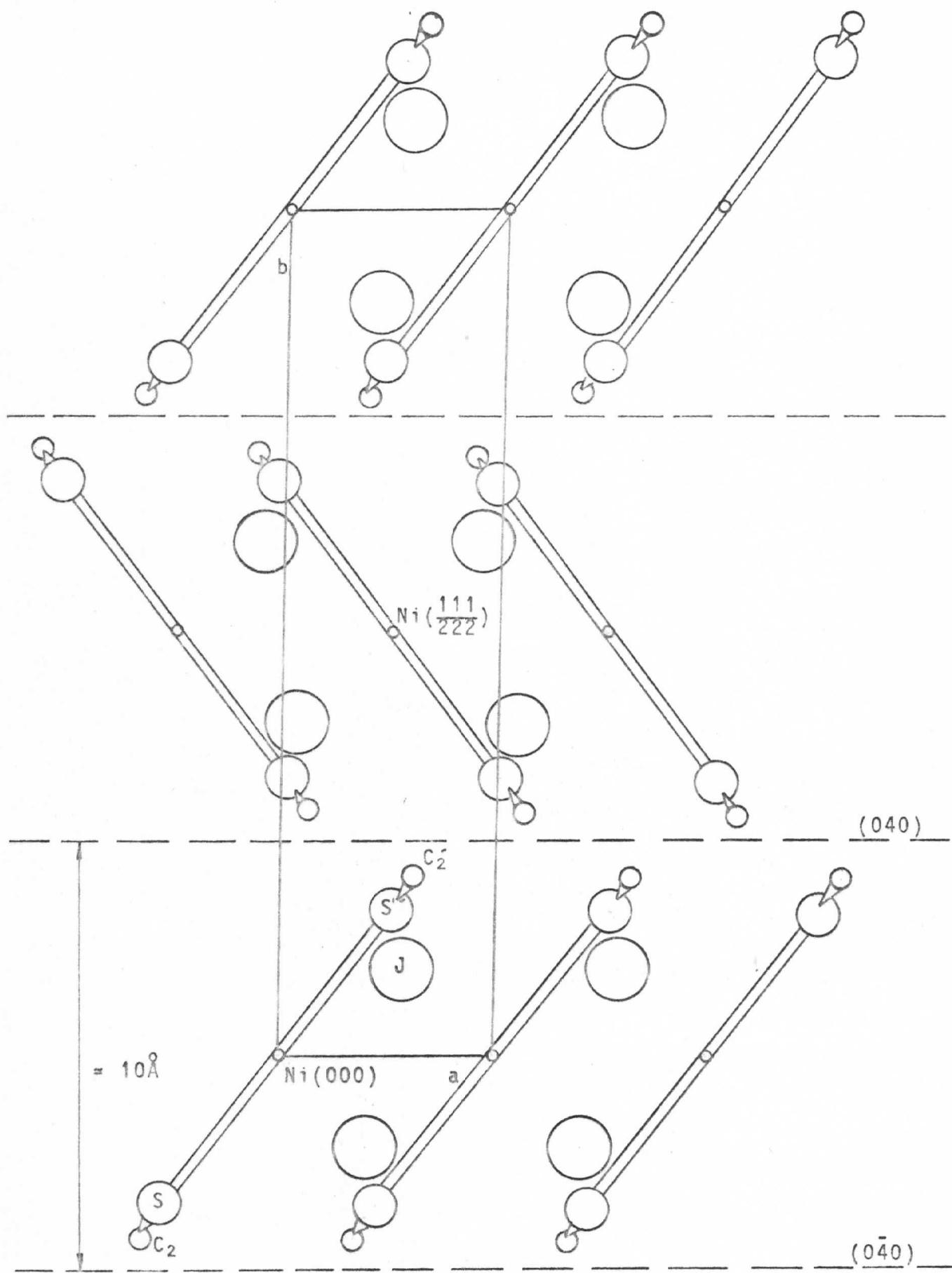
van der Valsovim vezama tako što se atom sumpora iz jednog katjona vezuje za atom ugljenika (C_6^+) iz susednog katjona ($S - C_6^+ = 3,55 \text{ \AA}$).

Drugi tip slojeva uočava se paralelno a i c osi, širine oko 10 \AA . Ovi slojevi sadrže i katjone i anjone. Slojevi oba tipa paralelni su a kristalografskoj osi što objašnjava veoma laku cepljivost kristala duž te ose.









LITERATURA

- [1] M.J.M. Campbell, (1975): *Transition metal complexes of Thiosemicarbazide and Thiosemicarbazones*, Coordination Chemistry Reviews, 15, 279 - 319
- [2] V. Divjaković and V. Leovac, (1978), *Crystal structure of Bis (s-methylthiosemicarbazone) Nikel(III) Jodide*, saopštenje na III. italijansko-jugoslovenskoj konferenciji za kristalografiiju, Parma - Italija
- [3] V. Divjaković, V. Leovac, N.V. Gerbelin, (1979), *Crystal and molecular structures of (1) acetato-bis(acetone s-methylthiosemicarbazone) Cobalt(II) Jodide and (2) acetato-bis(acetone s-methylthiosemicarbazone) Nikel(II) Jodide*, (u štampi)
- [4] K.A. Jensen, E. Rankhe-Madsen, (1934), *z. anorg. allg. Chem.*, 219, 243
- [5] V. Leovac, (1978), *Sintesa i ispitivanje koordinacionih jedinjenja 3d-elemenata sa s-metiltiosemikarbazidom i s-metiltiosemikarazonima*, doktorska disertacija

3. TEORIJSKI DEO

3.1. UVOD

Rendgenska strukturna analiza u svom istraživanju prolazi kroz dve etape. Prva etapa je određivanje dimenzija i oblika elementarne čelije kristala, simetrija kristalne rešetke, merene i računate gustine kristala i broj stohiometrijskih jedinica u elementarnoj čeliji. Zadaci druge etape su: određivanje koordinata svih atoma koji ulaze u elementarnu čeliju kao i određivanje medjuatomskih rastojanja i uglova, sa što je većom mogućom tačnošću.

Do rezultata i prve i druge etape dolazi se analizom i obradom podataka dobijenih difrakcijom rendgenskih zraka na monokristalu.

3.2. FAZNI PROBLEM U STRUKTURNJOJ ANALIZI KRISTALA

Određivanje kristalne strukture može se razmatrati preko raspodele rasejavajuće supstance u elementarnoj čeliji. Za rasejanje x-zraka na supstanci su odgovorni elektroni. Koncentracija elektrona u kristalu je najveća baš tamo gde se nalaze atomi i zbog toga maksimumi funkcije raspodele elektrona u elementarnoj čeliji odgovaraju koordinatama atoma u elementarnoj čeliji.

Elektronska gustina u kristalu, koja predstavlja broj elektrona u jedinici zapremine, s obzirom na periodičnu strukturu kojom se odlikuju kristali može da se predstavi kao trodimenzionalno periodična funkcija u obliku trodi-

menzionalnog Fourier-ovog reda

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

gde su x, y, z koordinate neke tačke u elementarnoj čeliji kristala, V je zapremina elementarne čelije a h, k, l su indeksi - celi brojevi koji definišu redove refleksija sa pojedinih familija ravni u kristalu.

Relacija (1) u principu omogućava da se nadje raspodela elektronske gustine u elementarnoj čeliji kristala, i na osnovu toga i koordinate atoma koje odgovaraju koordinatama maksimalne raspodele. Rešavanje strukture preko funkcije elektronske gustine se medjutim komplikuje, jer su koeficijenti Fourier-ovog razvoja elektronske gustine strukturni faktori

$$F_{hkl} = \sum_v f_v e^{2\pi i (hx_v + ky_v + lz_v)} = |F_{hkl}| e^{i\phi} \quad (2)$$

kompleksne veličine. U izrazu (2) f_v je atomski faktor rasejanja v -tog atoma a x_v, y_v, z_v su koordinate v -tog atoma u elementarnoj čeliji.

Intenzitet difraktovanog rendgenskog zračenja dat je sledećim izrazom

$$I = \alpha |F_{hkl}|^2 P(\theta) L(\theta) A \quad (3)$$

gde $|F_{hkl}|$ predstavlja modul strukturnog faktora; $P(\theta)$ je polarizacioni faktor; $L(\theta)$ je Lorenc-ov faktor; A je apsorpcioni faktor a α je konstanta.

Kao što se vidi iz izraza (3) iz izmerenog intenziteta difraktovanog zračenja se dobija samo moduo struk-

turnog faktora $|F_{hkl}|$ a ne i argument ϕ koji zavisi od faze difraktovanog zračenja. Odredjivanje faza strukturalnih faktora predstavlja glavne poteškoće u strukturnoj analizi, te nam taj tzv. fazni problem sprečava direktni prilaz odredjivanju gradje kristala.

Za rešenje faznog problema postoji više metoda.

a) METODA "PROBE I POGREŠKE"

Ova metoda je istorijski prva metoda koja se upotrebila za rešavanje strukture. Kod ove metode se prihvata jedan strukturni model i pomoću njega se izračuna faza strukturalnog faktora. Iz prihvaćenog modela se odrede koordinate x_v, y_v, z_v svih v-atoma. Pomoću nadjenih koordinata se izračuna strukturni faktor $|F_c(hkl)|$; njihov iznos se upoređuje sa merenim vrednostima $|F_o(hkl)|$. Stepen slaganja se daje preko R-faktora

$$R = \frac{\sum |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|}{\sum |F_o(hkl)|} \quad (4)$$

Što je manja vrednost R-faktora to je verovatnije da je uzeti strukturni model tačan.

Ova metoda danas ima mali praktični značaj pošto može da služi samo kod rešavanja prostih struktura.

b) DIREKTNA METODA

Ovo je statistička metoda koja se koristi kod rešavanja struktura onih kristala koji se sastoje od podjednako teških atoma. Kod ove metode se za odredjivanje početnih faza polazi od merenih intenziteta pojedinih refleksija. Metoda se sastoji u tome da se primenom statističke zavisnosti između refleksija odrede njihove faze sa prihvatljivom verovatnošćom.

c) METODA IZOMORFNE ZAMENE

Ova metoda se može opisati kao eksperimentalno određivanje faze. Metoda može biti primenjena za fazno određivanje kod izomorfnih kristala. Počiva na tome da se za par izomorfnih kristala, koji se razlikuju samo preko vrste teškog atoma, pažljivo izmere intenziteti svih refleksija i iz Patterson-ove sinteze odredi položaj teškog atoma. Na osnovu veličine intenziteta i poznatog položaja oba teška atoma moguće je odrediti fazu strukturnog faktora.

Postoji jedna metoda koja se zasniva na upotrebi Patterson-ove funkcije - metoda teškog atoma, na koju se nadovezuje Fourier-ova metoda za konačno rešavanje strukture.

d) METODA TEŠKOG ATOMA

Metoda "teškog" atoma se primenjuje kada u elementarnoj ćeliji postoji jedan ili više teških atoma ("težak atom" je atom sa dovoljno velikim rednim brojem) pored lakih atoma. Metoda se zasniva na činjenici da su faze većine intenzivnih strukturnih faktora odredjene položajem teškog atoma. Ova metoda omogućava određivanje faza strukturnih faktora i znatno skraćuje izračunavanje strukture. Primena je naročito jednostavna kod struktura sa samo jednim teškim atomom. Najbolji uspeh u rešavanju se postiže ako je zbir kvadrata rednih brojeva teških atoma približno jednak zbiru kvadrata rednih brojeva lakih atoma.

Približni položaj teških atoma se određuje prilično jednostavno analizom medjuatomske Patterson-ove funkcije (koja je definisana u daljem tekstu, tačka 3). Položaji teških atoma se dalje koriste za približno određivanje faze strukturnog faktora.

Pošto je strukturni faktor kompleksna veličina, možemo ga napisati u obliku

$$F_{hkl} = F_{hkl}^{(1)} + iF_{hkl}^{(2)} \quad (5)$$

gde je

$$\begin{aligned} F_{hkl}^{(1)} &= \sum_v f_v \cos 2\pi(hx_v + ky_v + lz_v) \\ F_{hkl}^{(2)} &= \sum_v f_v \sin 2\pi(hx_v + ky_v + lz_v) \end{aligned} \quad (6)$$

odavde sledi

$$\operatorname{tg} \Phi_{hkl} = \frac{F_{hkl}^{(2)}}{F_{hkl}^{(1)}} \quad (7)$$

Uvrštavajući koordinate teških atoma u jednačine (6) i zanemarujući članove koji se odnose na lave atome, zbog slabog atomskog faktora rasejanja, možemo naći približne vrednosti $F_{hkl}^{(1)}$ i $F_{hkl}^{(2)}$ i tada prema jednačini (7) početne faze većine intenzivnijih refleksija. Pomoću dobijenih podataka o početnim fazama na osnovu teškog atoma, možemo izračunati približnu elektronsku gustinu (iz formule 1). Položaji najviših maksimuma elektronske gustine odgovaraće ranije zadatim položajima teških atoma. Ostali maksimumi određuju približne položaje traženih atoma strukture.

Novonadjeni atomi se u sledećem koraku zadaju kao poznati čime se povećava broj tačno određenih faza pojedinih strukturalnih faktora. Samim tim polazni model se sve više približava realnoj strukturi kristala. Sukcesivno računanje približne elektronske gustine i iznalaženje novih atoma se vrši sve do konačnog formiranja modela i ovaj metod

rešavanja predstavlja tzv. metod sukcesivnih Fourier-ovih redova.

3.3. TRODIMENZIONALNA PATTERSON-OVA SINTEZA

Indirektno rešavanje faznog problema, koje je razradio Patterson, zasniva se na računanju trodimenzionalnog Fourier-ovog reda. Ovaj metod koristi transformisane Fourier-ove redove tzv. Patterson-ove redove, kod kojih se kao koeficijenti koriste kvadrati modula strukturnog faktora $|F_{hkl}|^2$, koji se dobijaju iz izmerenih intenziteta rentgenskih difrakcija.

Trodimenzionalna Patterson-ova funkcija definisana je izrazom

$$P(u,v,w) = V \iiint_{000}^{111} \rho(x,y,z) \rho(x_1,y_1,z_1) dx dy dz \quad (8)$$

pri čemu je

$$x_1 = x + u$$

$$y_1 = y + v$$

$$z_1 = z + w$$

Odatle sledi da u,v,w predstavljaju komponente vektora čiji je početak u tački (x,y,z) a kraj u tački (x_1,y_1,z_1) . Ako ove koordinate definišu položaje atoma u elementarnoj ćeliji kristala, tada su obe podintegralne funkcije u relaciji (8) različite od nule, pa je i $P(u,v,w) \neq 0$. To znači da komponentama medjuatomskih vektora (u,v,w) odgovaraju ekstremumi Patterson-ove funkcije.

Ako se u relaciju (8) zameni izraz za elektronsku gustinu (1) dobija se

$$P(u, v, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 e^{2\pi i (hu + kv + z\omega)} \quad (9)$$

Kako je rečeno, kvadратi modula strukturnih faktora $|F_{hkl}|^2$ određuju se neposredno iz intenziteta rendgen-skih difrakcija i prema tome, Patterson-ov red (9) može biti jednoznačno izračunat.

Pošto najviši maksimumi Patterson-ove funkcije potiču od najtežih atoma (ako postoje) položaj ovih atoma se iz Patterson-ove mape može relativno lako odrediti.

Maksimumi koji odgovaraju vektorima između lakih atoma teško se mogu prepoznati zbog prisustva fona. Zbog toga se najčešće zadovoljavamo time da iz Patterson-ove sinteze odredimo položaj teških atoma.

Pomoću dobijenih koordinata teškog atoma izračunavaju se strukturalni faktori $F_c(hkl)$ na osnovu kojih se prema jednačini (1) može izračunati Fourier-ova suma elektronske gustine u prvoj aproksimaciji.

Patterson-ova funkcija se odlikuje sledećim osobinama:

1. Maksimumi Patterson-ove funkcije odgovaraju krajevima medjuatomskih rastojanja. Visine ovih maksimuma srazmerne su proizvodu elektronskih gustina na krajevima medjuatomskih rastojanja, odnosno proizvodu rednih brojeva odgovarajućih atoma.
2. Elementarna ćelija od N atoma sadrži približno $N(N - 1)$ medjuatomskih vektora, odnosno $N(N - 1)$ maksimuma na Patterson-ovoj mapi.
3. Patterson-ova funkcija se odlikuje složenošću koja raste sa brojem atoma u elementarnoj ćeliji, pa se zbog toga u većini slučajeva cela struktura ne može rešiti.

4. Zbog velikog broja maksimuma u Patterson-ovoj funkciji često se može dogoditi da se maksimumi poklope, jer je sasvim moguće da se nadju dva vektora ista po veličini i pravcu. To se u trodimenzionalnoj raspodeli elektronske gustine ne dogadja, jer bi to preklapanje odgovaralo prekrivanju atoma.

3.4. POBOLJŠANJE TAČNOSTI REŠENE STRUKTURE

Kada su položaji svih atoma u elementarnoj čeliji odredjeni, potrebno je izvršiti utačnjavanje njihovih koordinata. Jedan od načina utačnjavanja strukture zasniva se na tome da se postigne što bolje slaganje izračunatih modula strukturalnih faktora $|F_c(hkl)|$ i modula strukturalnih faktora dobijenih merenjem integralnih intenziteta $|F_o(hkl)|$. Ovaj se postupak naziva metod najmanjih kvadrata. U principu se ovaj metod sastoji u tome da sumu

$$S = \sum_{hkl} w_{hkl} |\Phi(F_o) - \Phi(F_c)|^2 \quad (10)$$

minimiziramo.

Veličina $\Phi(F_o)$ je zadata, dobijena iz eksperimenta, dok je $\Phi(F_c)$ veličina koja zavisi od koordinata atoma, koji se utačnjavaju. Veličina w_{hkl} predstavlja težinski množitelj dodeljen svakoj pojedinačnoj refleksiji (hkl) i pokazuje relativnu ocenu tačnosti merenja intenziteta. U slučaju malih standardnih devijacija $|\sigma(hkl)|$ se definiše sa

$$w_{hkl} = \frac{1}{\sigma_{hkl}^2} \quad (11)$$

Koordinate atoma za koje je ispunjen uslov da izraz (10) ima najmanju vrednost, predstavljaju tražene koor-

dinate atoma u elementarnoj čeliji kristala. Ovaj se uslov matematički može izraziti na sledeći način

$$\frac{\partial s}{\partial x_v} = 0 ; \quad \frac{\partial s}{\partial y_v} = 0 ; \quad \frac{\partial s}{\partial z_v} = 0 \quad v = 1, 2, \dots, n \quad (12)$$

U potpunom razvoju izraza (10) figurišu i faktori termičkih oscilacija pojedinih atoma. Usled termičkih oscilacija elektronski oblak oko atoma pa i difrakcija x-zraka na njima postaje difuzna.

U prvoj aproksimaciji pretpostavljajući izotropno termičko kretanje, atomi vrše kretanje unutar sfere. Rasejavajuća sposobnost se tada može napisati u obliku

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (13)$$

B je izotropni temperaturski koeficijent.

U drugoj aproksimaciji atomi vrše kretanje unutar troosnih elipsoida. Anizotropni temperaturski koeficijent je tenzor drugog reda a atomska faktor rasejanja može biti prikazan u sledećem obliku

$$f = f_0 \exp [-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)] \quad (14)$$

gde su

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

$$b_{22} = \frac{1}{4} B_{22} b^{*2}$$

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

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

$$b_{13} = \frac{1}{4} B_{13} a^* c^*$$

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

a^*, b^*, c^* su periodi translacije recipročne rešetke a B_{11} , B_{22} , B_{33} , B_{12} , B_{13} , B_{23} su komponente tenzora anizotropnog temperaturnog koeficijenta.

Ako hoćemo istovremeno sa utačnjavanjem koordinata da vršimo utačnjavanje anizotropnih temperaturnih koeficijenata B_{ij} , potreban je pored uslova (12) još i uslov

$$\frac{\partial S}{\partial B_{ij}} = 0 \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (15)$$

Kada se za $\Phi(F)$ izabere $|F_{hkl}|$ relacija (10) ima oblik

$$S = \sum_{hkl} \omega_{hkl} [|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|]^2 \quad (16)$$

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

Kriterijum za pravilan put utačnjavanja koordinata i rešavanja strukture uopšte, treba da bude suma svih razlika izmedju $|F_o|$ i $|F_c|$, koja se mora sistematski smanjivati.

Slaganje strukturalnih faktora ocenjuje se preko R-faktora koji se naziva još i faktor pouzdanosti.

R-faktor se definiše izrazom

$$R = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|} \quad (17)$$

Ukoliko je R-faktor manji, time su tačnije koordinate atoma. Veličina R nikada ne može biti svedena na nulu, jer je $|F_o|$ uvek odredjena sa nekom greškom, a nedovoljno tačno poznavanje krivih f-atomskih faktora rasejanja ne dozvoljava tačno izračunavanje strukturnih faktora $|F_c|$.

LITERATURA

- | 1 | Erich R. Wölfel: *Theorie und praxis der röntgenstrukturanalyse*, Braunschweig (1975)
- | 2 | G. Habermehl, S. Göttlicher, E. Klingbeil: *Röntgenstrukturanalyse organischer verbindungen*, Heidelberg (1973)
- | 3 | Vladimir S. Divjaković: *Kristalna i molekulska struktura kalijumnitrata tetrahidrata $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$* - magistar-ski rad, Beograd (1974)
- | 4 | Czugler Mátyás: *4-fenil-tioszemikarbazid kristály és molekula szerkezetének röntgendiffrakciós meghatározása* diploma nauka, Budapest (1972)
- | 5 | Burger Kálmán: *Modern koordinációs kémiai viszháló módszerek*, Budapest (1967)
- | 6 | Cveta Bobić: *Strukturna istraživanja kobaltnitrata dihidrata $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$* - diplomski rad, Novi Sad (1975)
- | 7 | Agneš Kapor: *Rešavanje kristalne i molekulske strukture 2(2,6 dimethylphenyl)-imino-3(2 methyl benzol)thiazolidine $C_{19}H_{20}N_2OS$ metodom teškog atoma* - magistarski rad, Beograd (1975)

