



UNIVERZITET U NOVOM ŠADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI  
FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU



# Strukturno istraživanje novosintetizovanog polikristalnog kompleksa gvožđe(II)-fumarata

- diplomski rad -

Mentor: dr Agneš Kapor

Kandidat: Tanja Džomić

Novi Sad, 2005.

# S a d r Ź a j

<b>1. Uvod</b> .....	1
1.1. Farmaceutski preparati na bazi gvoŹda.....	1
1.2. Őta je ferofumarat?.....	1
1.3. Cilj rada.....	2
<b>2. Difrakciona merenja</b> .....	4
2.1. Eksperimentalni rezultati.....	4
<b>3. Kompleksna jedinjenja</b> .....	9
3.1. Uvod.....	9
3.2. Metoda valentne veze.....	9
3.3. Teorija ligandnog polja.....	12
<b>4. Magnetne osobine kompleksa</b> .....	16
4.1. Uvod.....	16
4.2. Paramagnetizam kompleksa.....	17
4.3. Eksperimentalni rezultati.....	18
<b>5. Infracrvena (IC) spektroskopija</b> .....	21
5.1. Uvod.....	21
5.2. Eksperimentalni rezultati.....	22
<b>6. Dielektrična svojstva materijala</b> .....	27
6.1. Uvod.....	27
6.2. Opšte karakteristike dielektričnih materijala.....	27
6.3. Uticaj frekvencije pri dominirajućoj orijentacionoj polarizaciji.....	29
6.4. Uticaj frekvencije pri međuslojnoj polarizaciji.....	29
6.5. Dielektrični gubici kao fizički i tehnički parametar dielektrika ( $\tan\delta$ ).....	30
6.6. Eksperimentalni rezultati.....	31
<b>7. Zaključak</b> .....	38
<b>Literatura</b> .....	39

# 1. U v o d

Predmet istraživanja u ovom radu biće novosintetizovano jedinjenje ferofumarata. Iako se radi o dobro poznatom jedinjenju u farmaceutskoj industriji pristupilo se ponovnoj sintezi istog jedinjenja prema poznatom postupku sinteze da bi se na novom uzorku izvršila dodatna fiziko-hemijska merenja u cilju dobijanja informacija o kristalnoj strukturi sintetizovanog jedinjenja, a sve u cilju definisanja koordinacionog poliedra oko centralnog atoma Fe(II). Dodatna saznanja o kristalnoj strukturi i dužini hemijskih veza bi bila veoma značajna za tumačenje mehanizma farmakološke aktivnosti u živom organizmu kao i u definisanju dalje primene ovog preparata.

## 1.1. Farmaceutski preparati na bazi gvožđa

Nedostatak gvožđa u organizmu odn. sideropenična anemija i pored visoke razvijenosti medicinske i farmaceutske nauke predstavlja ozbiljan zdravstveni problem, kako u humanoj, tako i u veterinarskoj medicini. Najčešći uzroci koji dovode do ovakvog stanja su: poremećaj sinteze hemoglobina, fiziološki poremećaj apsorpcije gvožđa unetog hranom, neadekvantna ishrana, kao i povećana potreba organizma za gvožđem u stanjima rasta, menopauze, graviditeta, laktacije, hemoragije i povećano deponovanje gvožđa kao posledica infektivnih i drugih oboljenja.

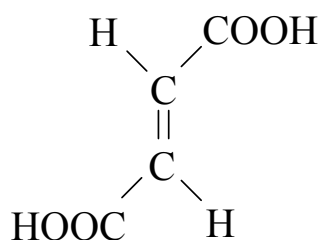
Sva ova stanja zahtevaju prevenciju ili lečenje preparatima na bazi gvožđa, koja se može sprovesti davanjem gvožđa oralnim putem ili intravenski (*i.m.*, *i.v.*), zavisno od stepena deficitarnosti gvožđa u organizmu i uzorka ovakvog stanja. U savremenoj medicini upotrebljava se veliki broj preparata na bazi jedinjenja koja sadrže Fe(II) ili Fe(III) gvožđe i ona se međusobno znatno razlikuju u pogledu hemijskih, fiziko-hemijskih i farmakoloških karakteristika.

Za oralnu terapiju upotrebljavaju se preparati koji sadrže soli dvovalentnog gvožđa kao ferosulfat, ferofumarat, feroglukonat, ferolaktat, feroglutamat itd., među kojima najširu primenu ima ferofumarat. Ferofumarat je danas u vrlo širokoj primeni zbog svojih dobrih svojstava kao što su dobra apsorpcija u organizmu i mala toksičnost. Dobra apsorpcija u organizmu proističe od fumarne kiseline koja je intermedijer u ciklusu trikarboksilnih kiselina i kao takva je veoma rasprostranjena u živim organizmima (Krebsov ciklus ili ciklus limunske kiseline).

## 1.2. Šta je ferofumarat?

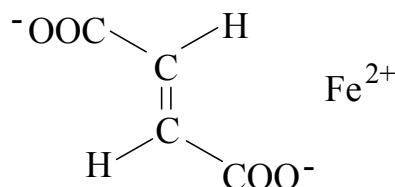
Ferofumarat (*Ferrous Fumarate* ili *iron(II)-fumarate*) je jedinjenje fumarne kiseline i dvovalentnog gvožđa i predstavlja fini crvenkastosmeđi prah, teško rastvoran u vodi (rastvorljivost 0,14 g/100 cm<sup>3</sup>) i vrlo teško rastvoran u alkoholu. Teško se topi i stabilan je i preko 200 °C.

Fumarna kiselina je *trans*-1,2-etilendikarboksilna kiselina, racionalne formule C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Strukturna formula fumarne kiseline je prikazana na slici 1.1.



**Slika 1.1** - Strukturna formula fumarne kiseline (*fumaric acid*)

U literaturi [2] je poznata opšta formula ferofumarata kojom se prikazuje ovo jedinjenje kao što je prikazano na slici 1.2.



**Slika 1.2** - Opšta formula ferofumarata

Međutim, o kakvoj se zaista strukturi radi, da li o polimernoj (makromolekularni lanac) ili cikličnoj strukturi nema tačnih podataka.

Uzorak polikristalnog kompleksa gvožđe(II)-fumarata (ferofumarat) je sintetizovan na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu. Sintetizovan je reakcijom natrijum-fumarata i ferosulfata. Pošto se zna da gvožđe(II) jon ( $\text{Fe}^{2+}$ ) lako oksidiše pri atmosferskom pritisku do gvožđe(III) jona ( $\text{Fe}^{3+}$ ), što se dodatno intenzivira zagrevanjem, sinteza je izvedena pod sniženim pritiskom da bi se proces oksidacije sveo na minimum, a samim tim znatno snizio i sadržaj gvožđe(III) jona u gotovom sintetizovanom proizvodu, ferofumaratu. Gvožđe(III) jon je nepoželjan u gotovim oralnim preparatima, jer je toksičan i samim tim izaziva nus pojave.

### 1.3. Cilj rada

Cilj ovog diplomskog rada je da se primenom savremenih fiziko-hemijskih i spektroskopskih metoda učini doprinos razjašnjenju strukture ferofumarata kao jednog od značajnih antianemika. Kristalnu strukturu nije bilo moguće rešiti iz ispitivanog uzorka, jer njegove monokristalne forme nismo imali na raspolaganju. Ono što je pokušano u ovom radu jeste određivanje koordinacionog poliedra ferofumarata na osnovu rezultata

koje smo dobili primenom infracrvene spektroskopije, magnetnog merenja i dielektričnih merenja.

Difraktogram praha ferofumarata je snimljen na Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, a potom je analiziran i upoređen sa literaturnim podacima korišćenjem postojeće baze podataka **PDF** [3]. Na taj način difraktogram ispitivanog uzorka je iskorišćen za identifikaciju i zato se analiza difrakcionih merenja nalazi u prvom poglavlju rada. Potom sledi teoretski uvod o kompleksnim jedinjenjima i najčešćim načinima koordinacije Fe(II) jona. Dalje su u ovom radu analizirana magnetna merenja, analizirani su uporedo IC spektri fumarne kiseline i ferofumarata i na kraju su analizirana dielektrična merenja. Pre same analize eksperimentalnih rezultata svake pojedinačne fiziko-hemijske metode dat je manje ili više opširan uvod o svakoj metodi ponaosob.

## 2. Difrakciona merenja

### 2.1. Eksperimentalni rezultati

Difrakciona merenja ispitivanog uzorka rađena su pre svega zbog identifikacije uzorka, tj. potvrde da se zaista radi o ferofumaratu. Dobijeni difraktogram prikazan je na slici 2.1., a podaci očitani sa difraktograma prikazani su u tabeli 2.1.

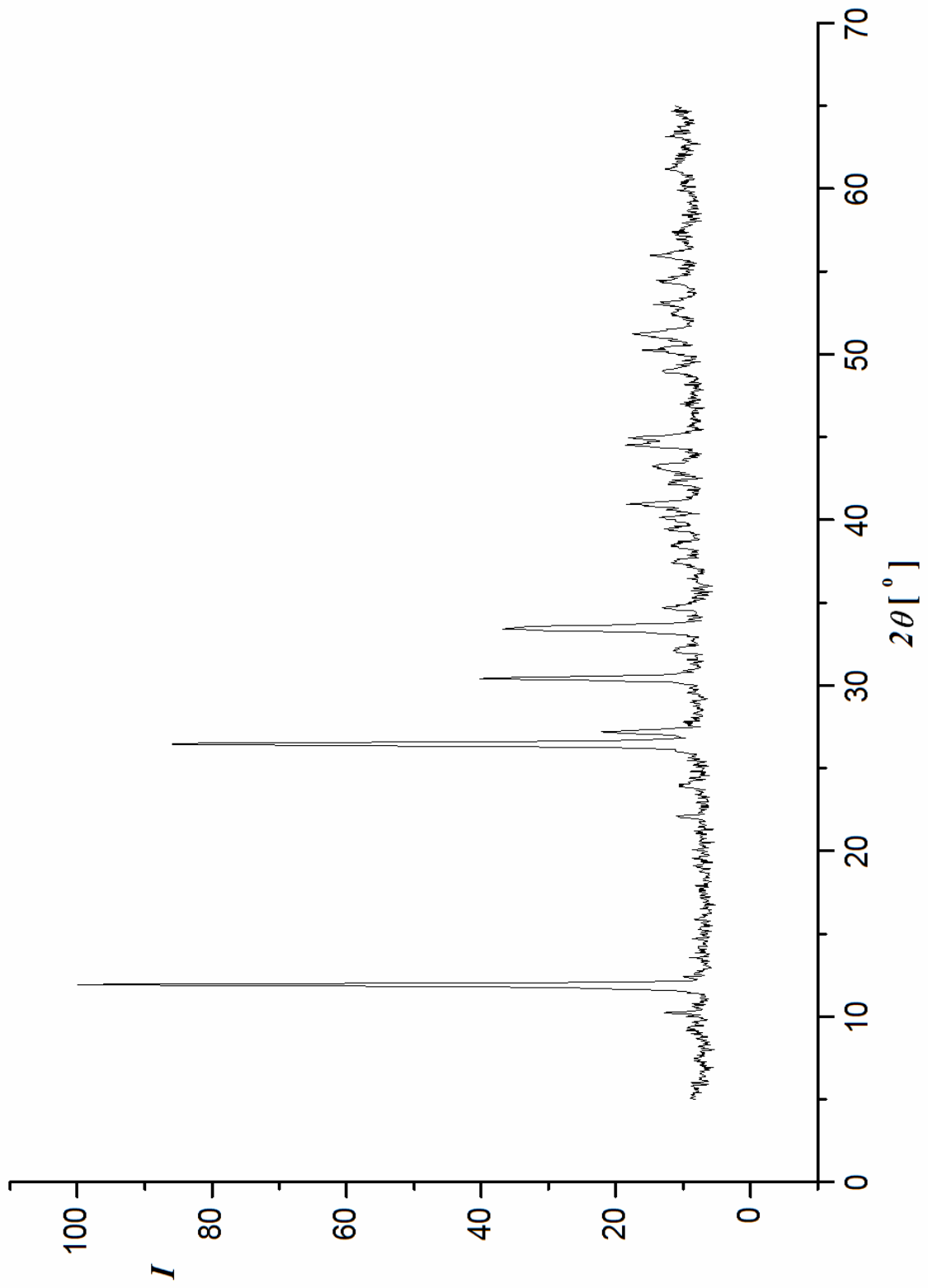
Očitani podaci su relativni inteziteti difrakcionih linija  $I$  (normirani inteziteti) i uglovi  $2\theta$ , gde je  $\theta$  Bragov ugao. U tabeli 2.1 su pored očitanih vrednosti uglova  $2\theta$  sa difraktograma, data i međuravanska rastojanja  $d$ . Prema Bragovoj jednačini za difrakciju X-zraka:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

svakom uglu  $\theta$ , za koji smo dobili „refleks“, odgovara jedno određeno međuravansko rastojanje  $d$ . Znajući da je pri snimanju difraktograma korišćena talasna dužina bakarne  $K\alpha$  spektralne linije, koja ima vrednost  $1,5418 \text{ \AA}$ , izračunata međuravanska rastojanja (prema Bragovoj jednačini) takođe su data u angstromima ( $\text{\AA}$ ).

Pretražujući PDF bazu podataka [3] pomoću programa PCPDFWIN [4] pronađeno je jedinjenje iron fumarate (gvožđe(II)-fumarat ili ferofumarat). U PDF bazi podataka podaci o jedinjenju su prikazani u obliku tabela koje sadrže međuravanska rastojanja  $d$ , relativne intezitete difrakcionih linija  $I$ , hemijsku formulu jedinjenja, naziv jedinjenja, identifikacioni broj PDF datoteke i literaturne podatke. Tabele mogu da sadrže i dodatne informacije, kao što su Milerovi indeksi  $h k l$  za sve linije, parametri jedinične ćelije, fizičke konstante, eksperimentalne detalje i druge komentare. Prikaz jedinjenja ferofumarat (iron fumarate) iz PDF baze dat je na tabeli 2.2.

Poređenjem difraktograma ispitivanog uzorka sa podacima nađenim u PDF bazi o ferofumaratu zaključuje se da se radi o istom jedinjenju. Na slici 2.2 uporedo su prikazani podaci o difrakcionim linijama ferofumarata iz pomenute baze i snimak difraktograma ispitivanog uzorka.



*Slika 2.1 - Difraktogram ispitivanog uzorka*

*Tabela 2.1 - Očitani i izračunati podaci sa difraktograma ispitivanog uzorka*

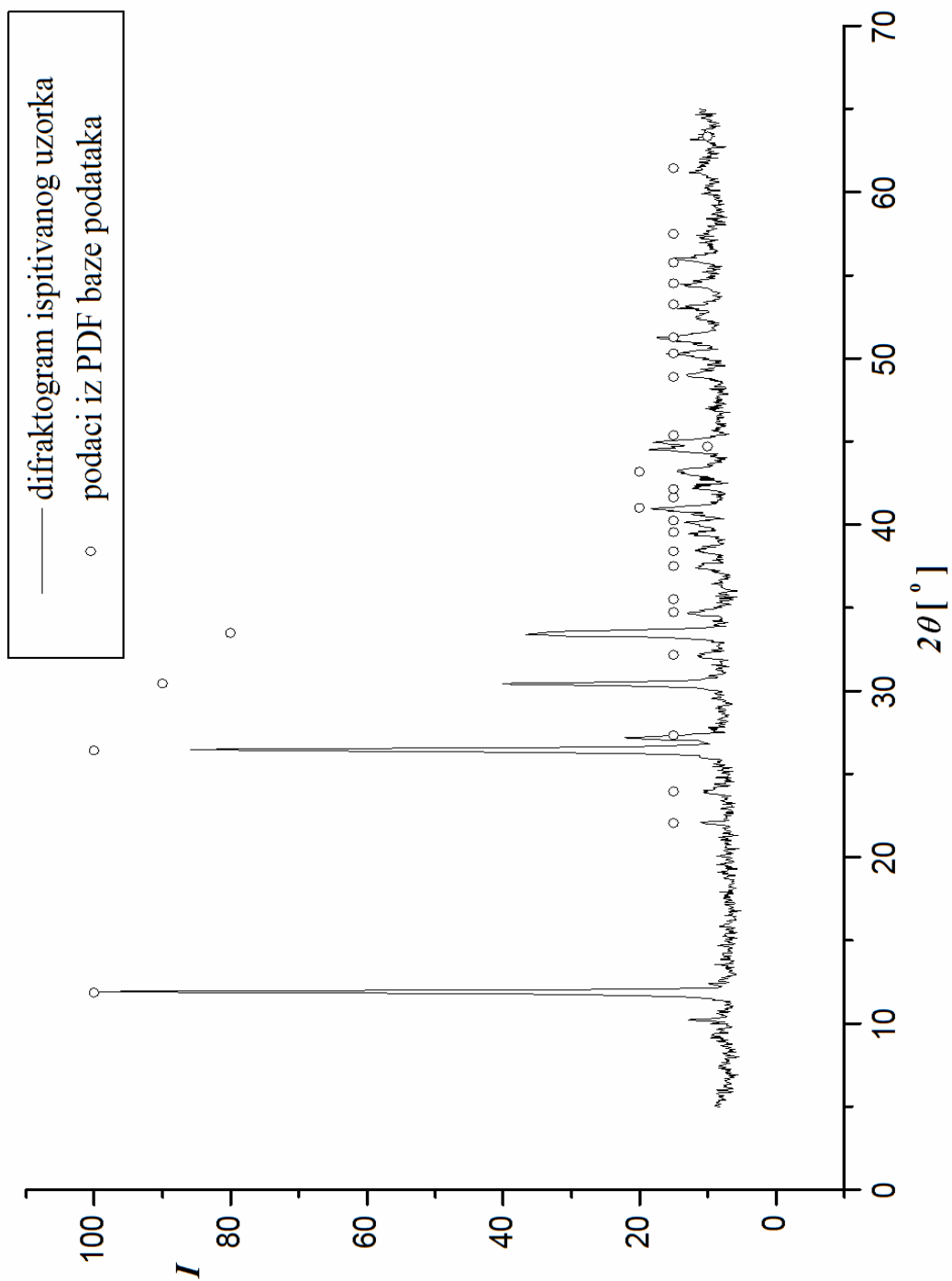
$2\theta$ [°]	$d$ [Å]	$I$
10.214	8.662	13
11.907	7.434	100
22.063	4.030	11
23.935	3.719	10
26.457	3.369	86
27.175	3.282	23
30.421	2.938	41
32.100	2.788	12
33.440	2.680	36
34.673	2.587	13
37.455	2.401	11
38.446	2.342	11
39.443	2.285	13
40.108	2.248	13
40.944	2.204	18
42.219	2.140	11
43.224	2.093	15
44.525	2.035	19
44.946	2.017	18
48.981	1.860	13
50.248	1.816	16
51.216	1.784	17
52.458	1.745	12
53.060	1.726	12
54.400	1.687	12
55.958	1.643	15
61.190	1.515	13
63.195	1.471	11



**Tabela 2.2** - Podaci o jedinjenju iz **PDF** baze

23-1730					Wavelength= 1.54184					
C4H2FeO4	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Iron fumarate	11.86	100	0	1	1	54.524	15	4	2	3
	22.057	15	2	0	0	55.782	15	3	4	3
	23.986	15	2	1	0	57.491	15	1	6	0
	26.44	100	1	1	3	61.445	15	0	3	7
	27.358	15	0	3	0	63.357	10	2	6	2
Rad.: FeK $\alpha$ $\lambda$ : 1.9373 Filter: Mn Beta $\square$ M d-sp: Debye-Shcerrer	30.467	90	1	3	1	65.659	10	3	1	7
Cut off: Int.: Estimation I/Cor.:	32.176	15	1	0	4	68.602	10	4	5	2
Ref: Prabhakaran, Patel, Indian J. Chem., 7, 266 (1968)	33.487	80	3	0	0	72.873	10	5	3	4
	34.744	15	3	1	0	77.699	10	6	2	3
	35.525	15	3	1	1	80.027	10	0	8	2
	37.522	15	2	0	4	81.418	10	0	11	0
Sys.: Orthorhombic S.G.:	38.420	15	1	4	0	82.951	10	4	2	8
a: 8.042 b: 9.804 c: 11.92 A: 0.8203 C: 1.2158	39.561	15	1	0	5	89.607	10	6	4	4
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 8 mp:	40.261	15	1	1	5	91.309	10	2	3	10
Ref: Ibid.	41.026	20	0	3	4	98.321	10	7	3	4
	41.659	15	3	1	3	99.644	10	3	9	0
	42.148	15	0	2	5					
	43.204	20	2	4	0					
Dx: 2.402 Dm: 2.435 SS/FOM <sub>3</sub> C=2(.085,230)	44.708	10	3	2	3					
	45.393	15	3	0	4					
	48.888	15	0	5	2					
CAS #: 141-01-5. C.D. Cell: a=9.804, b=11.920, c=8.042,	50.299	15	1	5	2					
a/b=0.8225, c/b=0.6747, S.G.=. Mwt: 169.90. Volume[CD]:	51.267	15	3	0	5					
939.82.	53.258	15	1	5	3					

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.



*Slika 2.2 - Uporedni prikaz podataka o difrakcionim linijama ferofumarata iz PDF baze i difraktogram ispitivanog uzorka*

## 3. Kompleksna jedinjenja

### 3.1. Uvod

Prema teoriji koordinacije atomi (ili joni), posebno atomi prelaznih elemenata, iako su već ušli u hemijski spoj, mogu da vežu ili koordinuju u određenom broju i prostornom razmeštaju atome, jone ili molekule i tako grade kompleksna (koordinaciona) jedinjenja. Pojam kompleksnog jedinjenja se odnosi na jedinjenja u kojima su oko centralnog atoma/jona (graditelja kompleksa) koordinirana dva ili više liganda. Ligand je termin koji označava atom, grupu atoma ili jona vezanih za centralni jon. Kompleks  $[ML_n]$  sadrži centralni atom, metal M, i n liganda L, pri čemu treba istaći da ligandi mogu biti jednaki ili međusobno različiti. Broj liganda vezanih neposredno za centralni atom u kompleksu predstavlja koordinacioni broj (KB). On zavisi od prirode centralnog atoma, od njegove elektronske konfiguracije i veličine, ali i od koordinacijske sposobnosti liganda. Višeatomni ligandi mogu se vezati za centralni atom ne samo s jednim, nego i s dva, tri ili više atoma, pa tako razlikujemo monodentatne, bidentatne, tridentatne ili, u opštem slučaju, polidentatne ligande. Koordinacioni broj može biti 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8, ali su najčešći 4 i 6. Pri ostvarenju odgovarajuće koordinacije dolazi do izmene kako osobina centralnog atoma, tako i osobina liganda.

Za objašnjenje i proračun hemijske veze kompleksnih jedinjenja postoji nekoliko kvantno-mehaničkih metoda:

- metoda valentne veze (VV), koja pretpostavlja da su veze kovalentne i da nastaju po tzv. donorsko-akceptorskom mehanizmu, koji pretpostavlja sposobnost centralnog atoma da primi elektrone i sposobnost atoma liganda da preda elektrone;
- teorija kristalnog polja (KP) je osnovana na čisto elektrostatičkom modelu. Ovde se razmatraju promene u elektronskom oblaku centralnog atoma, koje nastaju pod uticajem liganda;
- teorija ligandnog polja (LP) je u osnovi teorija kristalnog polja, ali sa izvesnim dodatkom za kovalentni udeo;
- metoda molekularskih orbitala (MO) za razliku od teorije kristalnog polja uključuje ligande u elektronski ekscitirani sistem. Kompleks se posmatra kao celina, a individualne karakteristike atoma se zanemaruju.

### 3.2. Metoda valentne veze

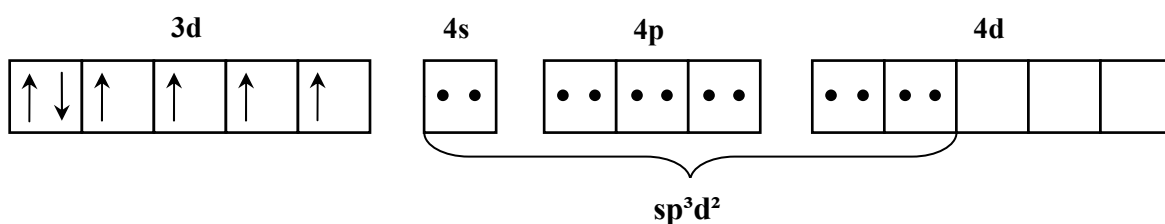
Centralni atom koordinira ligande tako da primi od njih par elektrona. Tako preneseni par elektrona od liganda donora na atom akceptor postaje zajednički donoru i akceptoru, zauzimajući pri tome slobodne hibridne orbitale centralnog atoma. Nastala kovalentna veza se ne razlikuje od one u kojoj je svaki partner dao po jedan elektron. Prema tome, veza između centralnog atoma i liganda u kompleksu je kovalentna veza, koja nastaje po tzv. donorsko-akceptorskom mehanizmu. Tip hibridizacije orbitala

centralnog atoma određuje usmerenost veza, tj. geometrijski razmeštaj liganada oko njega (tabela 3.1).

**Tabela 3.1** - Tipovi hibridizacija orbitala centralnog atoma

<b>K B</b>	<b>hibridizacija</b>	<b>struktura</b>
2	$sp$	linearna
3	$sp^2$	trigonalno-planarna
4	$sp^3$	tetraedarska
4	$d^3s$	tetraedarska
4	$dsp^2$ $sp^2d$	kvadratno-planarna
5	$dsp^3$	trig. bipiramidalna ili kvadratno-piramidalna
6	$d^2sp^3$ $sp^3d^2$	oktaedarska

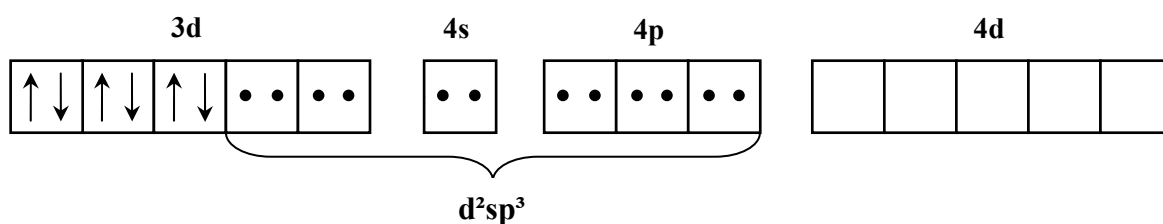
Oblik hibridizacije i strukturu kompleksa određuje u osnovi elektronska struktura centralnog jona, ali i priroda liganda. Posmatrajmo jon  $Fe^{2+}$  čija je elektronska konfiguracija valentnog nivoa  $d^6$ . Pri formiranju oktaedarskih kompleksa učestvuju  $sp^3d^2$  ili  $d^2sp^3$  hibridizovane orbitale jona gvožđa.



**Slika 3.1** -  $Fe^{2+}$  oktaedarski kompleks – visokospinski

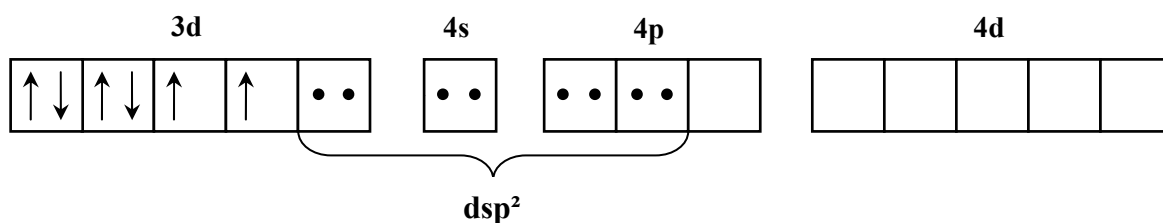
Na slici 3.1 je prikazan slučaj kada ligandi u kompleksima sa  $Fe^{2+}$  nemaju mnogo uticaja na sam centralni jon, tj. kada je ligandno polje slabo, i u tom slučaju magnetni moment će odgovarati visokospinskom stanju (stanje sa maksimalno mogućim brojem nesparenih elektrona). Molekul vode je tipičan ligand sa ovakvom osobinom. A ukoliko je

ligandno polje jako (što je slučaj sa na pr. cijanidnim jonom,  $\text{CN}^-$ , kao ligandom) imamo slučaj prikazan na slici 3.2.



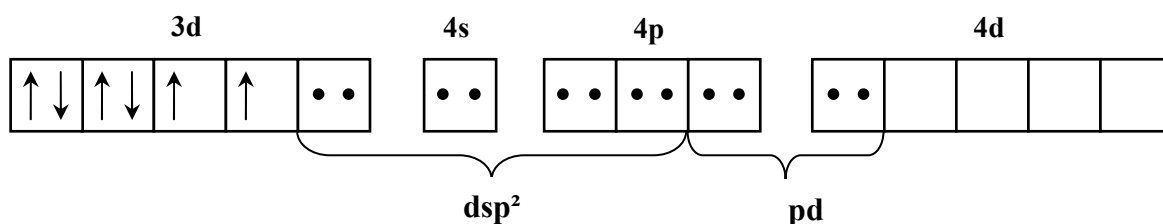
*Slika 3.2 -  $\text{Fe}^{2+}$  oktaedarski kompleks – dijamagnetični*

Pri formiranju kvadratno-planarnih kompleksa učestvuju  $dsp^2$  hibridizovane orbitale i to na sledeći način (slika 3.3).



*Slika 3.3 -  $\text{Fe}^{2+}$  kvadratno-planarni kompleks*

Kod strukture izduženog oktaedra četiri veze (u XY-ravni) formiraju unutrašnje  $dsp^2$  hibridne orbitale, dok ostale dve veze formiraju (na Z-osi) dodatne „spoljašnje”  $pd$  hibridne orbitale (slika 3.4).



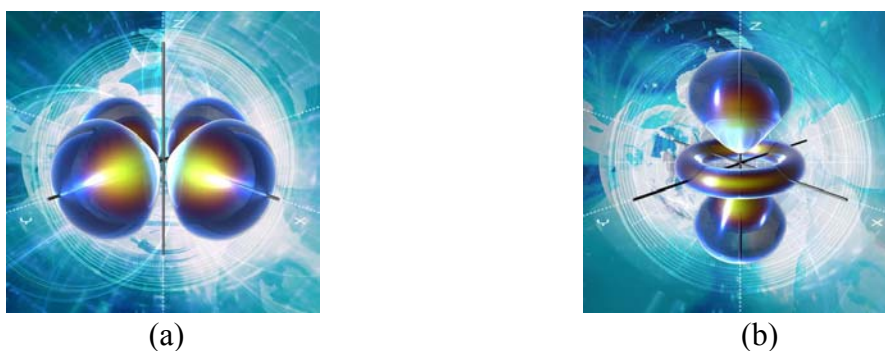
*Slika 3.4 -  $\text{Fe}^{2+}$  izduženi oktaedarski kompleks*

Treba napomenuti da podelu kompleksa na osnovu magnetnog momenta centralnog jona na niskospinske (najveći mogući broj sparenih elektrona, tj. mali magnetni moment) i viskospinske (najveći mogući broj nesparenih elektrona, tj. veliki magnetni moment), teorija valentne veze ne može da objasni.

### 3.3. Teorija ligandnog polja

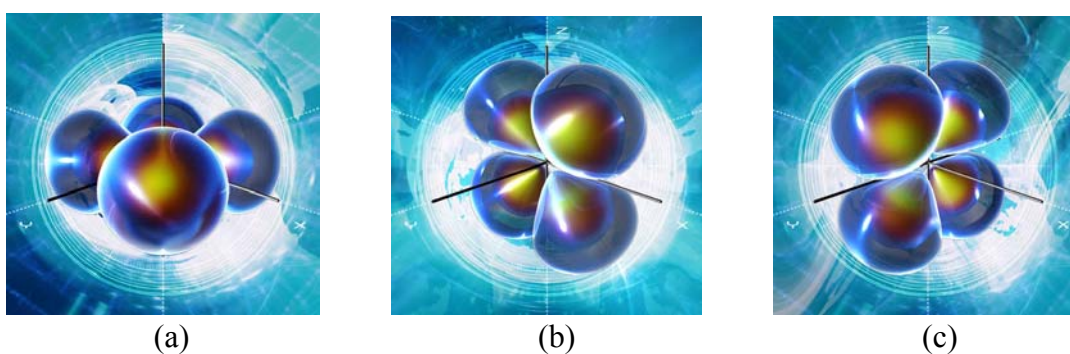
Teorija ligandnog polja uzima u obzir promene u centralnom jonu izazvane blizinom liganda. U slobodnom jonu d-orbitale imaju jednaku energiju i one su petostruko degenerisane. Pod uticajem liganda njihova se degeneracija ukida, a njihov energijski nivo se cepa na dva ili više nivoa zavisno od razmeštaja liganda. Teorija ligandnog polja je uspela da objasni niskospinska i visokospinska stanja u kompleksu.

Kada bi ligandi bili sfernosimetrično raspoređeni oko centralnog jona (sve d-orbitale bi bile podjednako udaljene od njih), došlo bi do podizanja d-nivoa za neku vrednost energije, ali bi i dalje d-nivo bio potpuno degenerisan.



*Slika 3.5 -  $d_{x^2-y^2}$  orbitala (a) i  $d_{z^2}$  orbitala (b)*

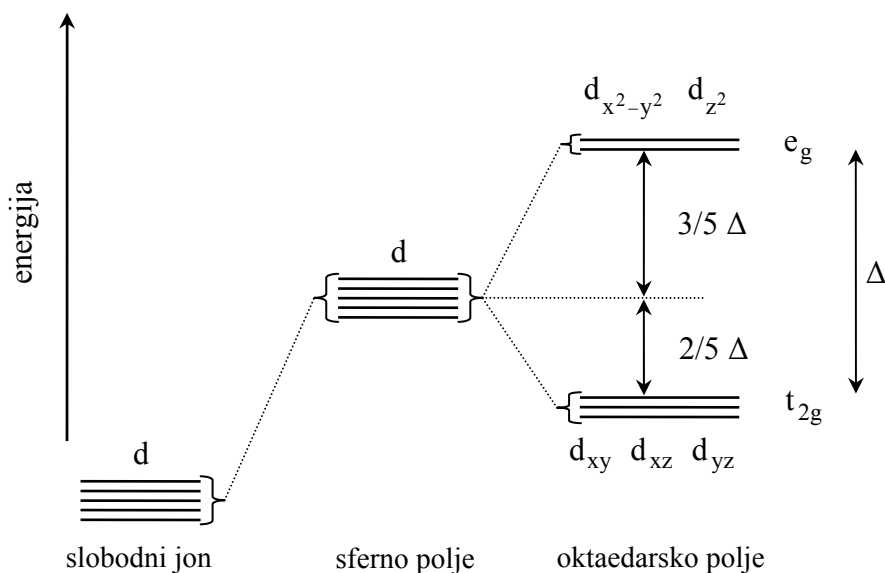
Kod oktaedarskog okruženja, znajući oblik i prostorni raspored d-orbitala, vidimo da su  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$  orbitale izložene većem uticaju polja liganda, jer su usmerene prema vrhovima oktaedra, te njihova energija najviše poraste. Zato ove dve orbitale označavamo kao one sa višom energijom  $e_g$  (slika 3.5).



*Slika 3.6 -  $d_{xy}$  orbitala (a),  $d_{xz}$  orbitala (b) i  $d_{yz}$  orbitala (c)*

Na preostale tri d-orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ ) ligandno polje ima daleko manji uticaj i zato se ove orbitale označavaju kao one sa nižom energijom  $t_{2g}$  (slika 3.6). Prema tome, nastaje cepanje d-orbitala na niži triplet i viši dublet (slika 3.7). Razlika u energiji između

višeg i nižeg nivoa,  $e_g$  i  $t_{2g}$ , zove se rasep ili cepanje d-nivoa u oktaedarskom kristalnom polju i označavamo je sa  $\Delta$ .



**Slika 3.7** - Cepanje d-orbitala u oktaedarskom polju

U teoriji kristalnog polja delimo komplekse na dve glavne grupe:

- velika širina cepanja  $\Delta$ , jako kristalno polje i
- mala širina cepanja  $\Delta$ , slabo kristalno polje.

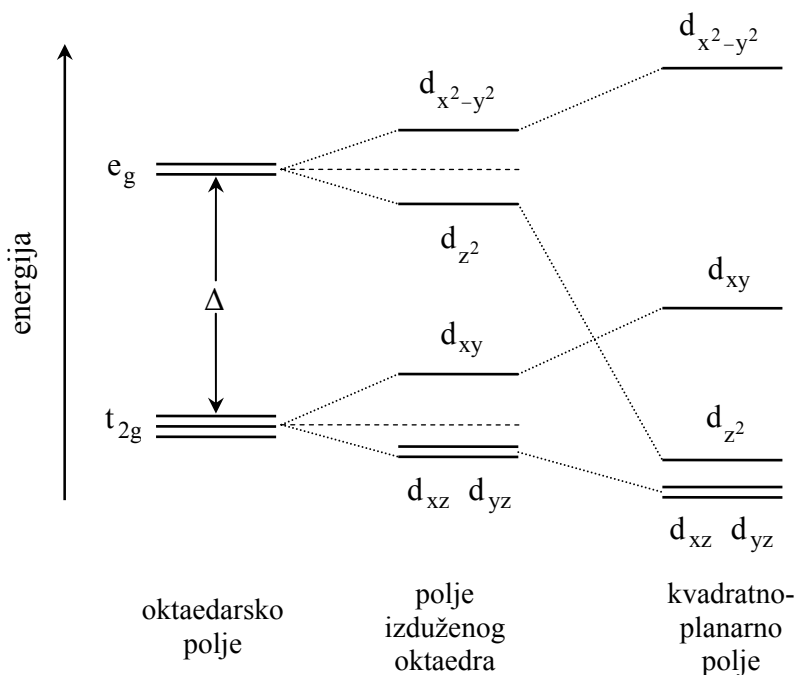
Jako kristalno polje uzrokuje konfiguracije sa sparenim elektronima (niskospinsko osnovno stanje), a slabo kristalno polje konfiguracije sa nesparenim elektronima (visokospinsko osnovno stanje). Kada je širina cepanja u kristalnom polju veća od energije sparivanja spina, onda nastaje kompleks sa niskospinskim osnovnim stanjem. Obrnuto, kad je širina cepanja manja od energije sparivanja spina, nastaje visokospinski kompleks.

Kvadratno-planarna koordinacija se izvodi iz oktaedarske udaljenjem dva suprotno smeštena liganda (na primer duž ose Z i  $-Z$ ). Prvo dobijamo koordinaciju izduženog oktaedra, a tek potpunim udaljenjem liganda kvadratnu koordinaciju. Na taj način nastaje karakteristično cepanje d-orbitala, gde je uklonjena degeneracija  $e_g$  nivoa, a nivo  $t_{2g}$  se rasepio na dva nivoa (slika 3.8).

Najtačniji podaci o razmeštaju liganda oko centralnog jona dobijaju se difrakcijskim metodama, u prvom redu rendgenskom strukturnom analizom kristala. Na osnovu tih podataka možemo suditi koliko neka određena koordinacija odstupa od idealne.

U oktaedarskoj koordinaciji jednakih liganda očekujemo da koordinacioni poliedar ima simetriju idealnog oktaedra. Ukoliko se ligandi u ekvatorijalnoj i aksijalnoj ravni razlikuju [ $MX_4Y_2$ ] dolazi do deformacije oktaedra. Tada kristalno polje centralnog jona nije tačno oktaedarsko, već se i nivoi  $t_{2g}$  i  $e_g$  takođe cepaju. Ako su dva suprotna liganda, iste vrste, u aksijalnoj ravni na većem rastojanju od centralnog jona, nego ligandi

druge vrste u ekvatorijalnoj ravni, orbitala  $d_{z^2}$  ima nižu energiju, jer je pod slabijim uticajem liganda (za koje se pretpostavlja da daju slabije kristalno polje), a orbitala  $d_{x^2-y^2}$  je pod jačim uticajem liganda, pa ima višu energiju. Tako se rascepio  $e_g$  nivo. Kako su se četiri liganda u ekvatorijalnoj ravni približila centralnom jonu dolazi i do rascepa  $t_{2g}$  nivoa na viši, koji sadrži  $d_{xy}$  orbitalu, i niži, koji sadrži orbitale  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ . Ceganje nivoa  $e_g$  je mnogo veće.



**Slika 3.8** - Ceganje  $d$ -orbitala u oktaedarskom polju, u polju izduženog oktaedra i u kvadratno planarnom polju

Sada možemo dati elektronske konfiguracije visokspinskih i niskospinskih stanja kompleksa  $Fe^{2+}$  spominjanih koordinacionih poliedara koje daje teorija ligandnog polja, a koju, kao što smo videli teorija valentnih veza nije mogla u potpunosti da objasni (tabela 3.2).



Tabela 3.2 - Elektronske konfiguracije  $Fe^{2+}$  kompleksa

kompleksi	visokospinsko stanje	niskospinsko stanje
oktaedarski	<p>energija ↑</p>	<p>energija ↑</p>
kvadratno-planarni	<p>energija ↑</p>	<p>energija ↑</p>
izduženi oktaedarski	<p>energija ↑</p>	<p>energija ↑</p>

## 4. Magnetne osobine kompleksa

### 4.1. Uvod

Magnetne osobine kompleksnih jedinjenja mogu biti od značaja za određivanje tipa simetrije kristala, a na taj način i rasporeda elektrona u d orbitalama. Veličina koja karakteriše magnetne osobine materijala je magnetna susceptibilnost, a definiše se kao:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (4.1)$$

gde je  $M$  magnetizacija, definisana kao magnetni moment po jedinici zapremine, a  $H$  jačina spoljašnjeg magnetnog polja. Magnetna susceptibilnost je bezdimenziona veličina. Praktično se koristi i veličina maseni susceptibilitet, koja predstavlja magnetni susceptibilitet jedinice mase, a definiše se kao  $\chi_{\text{mas}} = \chi / \rho$ , gde je  $\rho$  gustina materijala. Često se magnetna svojstva supstance izražavaju i molarnim susceptibilitetom  $\chi_M$ , koji se dobija množenjem vrednosti masenog susceptibiliteta molarnom masom,  $\chi_M = \chi_{\text{mas}} M$ . Maseni susceptibilitet ima dimenzije  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ , a molarni  $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ .

Uobičajeno je da se supstance dele na dija-, para- i feromagnetike. Dijamagnetizam se javlja kod materijala koji ne poseduju permanentne magnetne dipole. Kod njih su svi elektroni sparni, te se spinski i orbitalni magnetni momenti poništavaju. Pod uticajem primenjenog magnetnog polja dolazi do indukcije magnetnih dipola. Za dijamagnetne supstance  $\chi < 0$ .

Paramagnetizam se javlja kod supstanci koje poseduju permanentne magnetne dipole, odnosno paramagnetizam potiče od orijentisanja stalnih orbitalno-spinskih momenata u spoljašnjem magnetnom polju. Za paramagnetike  $\chi > 0$ . Obzirom da je po pravilu  $\chi_{\text{dia}} \ll \chi_{\text{par}}$ , često je dijamagnetizam, iako univerzalan, maskiran paramagnetizmom. Atomi zatvorenih spoljašnjih ljuski, u kojima se spinovi elektrona poništavaju, imaće po pravilu dijamagnetne osobine, dok paramagnetne osobine poseduju:

- atomi i molekuli koji imaju neparn broj elektrona (ukupan spin različit od nule);
- slobodni atomi i joni sa nepopunjenim slojem, kao na pr. elementi prelazne 3d grupe retkih zemalja itd;
- neka jedinjenja uključujući molekularni kiseonik i organske biradikale.

Za razliku od dija- i paramagnetika gde se posmatraju magnetni dipoli atoma bez međusobne sprege, u slučaju sprezanja stalnih dipola, što je fenomenološki ekvivalentno postojanju određenog efektivnog polja (tzv. molekularno razmensko polje) dolazi do kvalitativno različite pojave fero-, feri- i antiferomagnetizma.

## 4.2. Paramagnetizam kompleksa

Paramagnetizam je svojstvo supstanci čiji atomi ili molekuli poseduju trajne magnetne momente koji međusobno ne interaguju. Pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja ti momenti otpočinju precesiju oko smera polja pod nekim uglom.

Kod paramagnetika je  $\chi \approx 10^{-6}$  i kod njih se orijentaciji magnetnih momenata protivi haotično toplotno kretanje, pa je magnetisanje paramagnetika funkcija temperature. Paramagnetni molarni susceptibilitet je obrnuto srazmeran apsolutnoj temperaturi – Kirijev zakon (Curie):

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (4.2)$$

gde je C Kirijeva konstanta koja zavisi od veličine atomskog magnetnog momenta supstance.

Klasična fizika dozvoljava mogućnost svih orijentacija magnetnih momenata atoma u spoljašnjem magnetnom polju. Kao rezultat takvog pristupa za molarnu magnetnu susceptibilnost se dobija:

$$\chi_M = \frac{\mu_0 N_A \mu^2}{3kT} \quad (4.3)$$

gde je  $N_A$  - Avogadrova konstanta,  $k$  – Boltzmanova konstanta,  $\mu_0$  - apsolutni magnetni permeabilitet vakuuma, a  $\mu$  - permanentni atomski magnetni moment.

Pristup kvantne teorije orijentaciji atomskih magnetnih momenata u spoljašnjem magnetnom polju u osnovi se razlikuje. Po kvantnoj teoriji od svih mogućih orijentacija dopuštene su samo neke u odnosu na pravac polja. Ako se ograničimo na slučaj kada je magnetizam određen samo spinom elektrona molarna magnetna susceptibilnost je:

$$\chi_M = \frac{\mu_0 N_A \mu_B^2}{kT} \quad (4.4)$$

gde je  $\mu_B$  Borov magneton. Kako je magnetni moment elektrona, čiji je kvantni broj spina  $s = 1/2$ , jednak:

$$\mu_e = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B = \sqrt{3}\mu_B \quad (4.5)$$

dobijamo Kirijev zakon u sledećem obliku:

$$\chi_M = \frac{\mu_0 N_A \mu_e^2}{3kT} \quad (4.6)$$

gde je veličina  $\mu_e$  (magnetni moment elektrona) poznata iz talasne mehanike. Zavisnost susceptibilnosti od temperature je ista kao i u klasičnoj teoriji, ali sa drugim faktorom srazmernosti koji ima čisto kvantni karakter.

Magnetni molarni susceptibilitet  $\chi_M$  pri datoj temperaturi  $T$  poznat je iz eksperimenta. Ipak, nisu nam tačno poznate ostale komponente koje mogu manje ili više uticati na njegovu veličinu, tj. nisu nam tačno poznata odstupanja od Kirijevog zakona. Zato nam prethodna formula zapravo daje tzv. efektivni magnetni moment  $\mu_{ef}$ . Kad uvrstimo vrednost konstanti dobijamo osnovnu formulu magnetohemije:

$$\frac{\mu_{ef}}{\mu_B} = \left( \frac{3k}{\mu_0 N_A \mu_B^2} \right)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2} = 797.9 \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{K}} \right)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2}. \quad (4.7)$$

Ako očekujemo da samo spinski moment stvara paramagnetizam uzorka, onda  $\mu_{ef}$  upoređujemo sa izračunatim  $\mu_S$  prema formuli:

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (4.8)$$

gde je S kvantni broj ukupnog broja spina svih nesparenih elektrona.  $S = n \cdot 1/2$ , gde je n broj nesparenih elektrona, te takođe važi i izraz:

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)}\mu_B. \quad (4.9)$$

U elementarnom razmatranju uzima se da magnetni moment potiče samo od spina elektrona, pa se efektivni magnetni moment  $\mu_{ef}$  računa po formuli (4.7) iz eksperimentalnih podataka ( $\chi_M$ , T). Upoređujući ovu dobijenu  $\mu_{ef}$  vrednost sa izračunatim vrednostima  $\mu_S$  prema formuli (4.9) za različito n može se ustanoviti broj nesparenih elektrona n.

Međutim pored spinskog doprinosa magnetnom momentu atoma treba uzeti u obzir i orbitalni doprinos. Kod LS – sprege magnetni moment potiče od ukupnog momenta impulsa  $\vec{J}$  ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ), gde su  $\vec{L}$  i  $\vec{S}$  orbitalni odnosno spinski moment impulsa:

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (4.10)$$

gde je  $g_J$  Landeov faktor koji pokazuje kako su pomešani orbitalni i spinski magnetni moment pri formiranju ukupnog momenta atoma.

Kada je LS sprezanje slabo, onda je rezultujući magnetni moment  $\mu_{L,S}$  jednak:

$$\mu_{L,S} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}\mu_B. \quad (4.11)$$

Teorija ligandnog polja objašnjava ukidanje degeneracije d-orbitala i različit udeo orbitalnog momenta, od nikakvog ( $\mu_{ef} = \mu_S$ ) do potpunoga ( $\mu_{ef} = \mu_{L,S}$ ).

### 4.3. Eksperimentalni rezultati

Magnetna susceptibilnost je merena na aparatu MSB (Magnetic Susceptibility Balance) - Mk1 (Scherwood Scientific Ltd., Cambridge England). MSB aparat radi na osnovama stacionarnog uzorka i pomeranja magnetna (Evansov metod). Evansov metod koristi istu konfiguraciju kao i Gijev (L.G.Gouy) metod, ali umesto merenja sile kojom magnet vrši uticaj na uzorak, meri se suprotna sila kojom uzorak deluje na stalni magnet. Uzorak čija se magnetna susceptibilnost meri mora biti u praškastom stanju i kao takav se sipa u kivetu, koja se zatim može staviti u aparat i očitati vrednost na displeju (R). Kada se stavi prazna kiveta u aparat očitava se vrednost  $R_0$ .

Masena magnetna susceptibilnost se računa prema formuli:

$$\chi_{\text{mas}} = \frac{C_{\text{bal}}(R - R_0) \cdot l}{m \cdot 10^9}$$

gde je:

- $C_{\text{bal}} = 1,095$  i predstavlja kalibracionu konstantu;
- $l$  – dužina uzorka u centimetrima;
- $m$  – masa uzorka u gramima;
- $R$  – očitana vrednost sa uzorkom;
- $R_0$  – očitana vrednost za praznu kivetu.

Za uzorak ferofumarat očitane su i izmerene sledeće vrednosti:

$$R_0 = -26$$

$$R = 1886$$

$$m = 0,1478 \text{ g}$$

$$l = 2 \text{ cm}$$

Izračunata vrednost za masenu susceptibilnost ferofumarata je:

$$\chi_{\text{mas}} = 2,833 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}.$$

Da bi se izračunala molarna susceptibilnost potrebno je znati hemijsku formulu jedinjenja. Hemijska formula ferofumarata je  $\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , ali ako gvožđe pored fumarata koordinira i dva molekula vode onda je hemijska formula sledeća  $\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

U prvom slučaju molarna masa ferofumarata bez koordinovane vode je jednaka:

$$M(\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4) = 169,866 \text{ g mol}^{-1},$$

a molarna susceptibilnost je jednaka:

$$\chi_{\text{M}}(\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4) = 4,812 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Ovako dobijena vrednost je u jedinicama cgs sistema. Množenjem molarne susceptibilnosti u jedinicama cgs sistema sa faktorom  $4\pi \times 10^{-6}$  dobija se vrednost molarne susceptibilnosti u jedinicama SI sistema. Tako se dobija da je molarna magnetna susceptibilnost ferofumarata bez koordinovane vode jednaka:

$$\chi_{\text{M}}(\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4) = 6,047 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

U slučaju kada gvožđe koordinira i dva molekula vode molarna masa je jednaka:

$$M(\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 205,878 \text{ g mol}^{-1},$$

molarna susceptibilnost u jedinicama cgs sistema je jednaka:

$$\chi_{\text{M}}(\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 5,833 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

a molarna susceptibilnost u SI jedinicama je jednaka:

$$\chi_{\text{M}}(\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 7,329 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Merenje magnetne susceptibilnosti vršeno je na sobnoj temperaturi,  $T = 299,15 \text{ K}$ . Primenom osnovne formule magnetohemije (4.7) može se izračunati efektivni magnetni moment ferofumarata u dva spomenuta slučaja:

$$\mu_{\text{ef}}(\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4) = 3,39 \mu_{\text{B}},$$

$$\mu_{\text{ef}}(\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3,74 \mu_{\text{B}}.$$

Ako se uzme da magnetni momenti potiču samo od spina elektrona, onda bi se po ovim rezultatima moglo zaključiti da u oba slučaja postoje tri nesparena elektrona ( $\mu_{\text{S}}(n=3) = \sqrt{3(3+2)}\mu_{\text{B}} = 3,87 \mu_{\text{B}}$ ). Ovo nije moguće jer jon  $\text{Fe}^{2+}$  ima elektronsku konfiguraciju valentnog nivoa  $d^6$ , tj. ima šest elektrona na poslednjem valentnom nivou i broj nesparenih elektrona može biti samo paran broj (0, 2 ili 4).

Sledi da treba uzeti u obzir i udeo orbitalnog magnetnog momenta.  $\text{Fe}^{2+}$  jon u ferofumaratu ima najverovatnije dva nesparena elektrona, jer za dva nesparena elektrona se dobija  $\mu_{\text{L,S}} = 3,74 \mu_{\text{B}}$  ( $L = 2, S = 1$ ), što se idealno poklapa sa izmerenim rezultatima.

Ako ferofumarat nema koordinovanu vodu onda je ovaj kompleks najverovatnije približno kvadratno - planaran i to u niskospinskom stanju kao što je prikazano u tabeli 3.2.

Ako  $\text{Fe}^{2+}$  u ferofumaratu ima aksijalno koordinovana dva molekula vode, onda se najverovatnije radi o izduženom oktaedarskom kompleksu, isto u niskospinskom stanju (tabela 3.2).

## 5. Infracrvena (IC) spektroskopija

### 5.1. Uvod

Kada se kroz prostor ispunjen nekom supstancom (u bilo kom agregatnom stanju) propusti snop infracrvenog (IC) zračenja, koji se zatim optičkom prizmom (ili rešetkom) razloži na monohromatske komponente, primećuje se (pomoću odgovarajućeg detektora) da na pojedinim frekvencijama dolazi do većeg ili manjeg slabljenja jačine svetlosti zbog selektivne apsorpcije IC zračenja od strane molekula koji sa tim zračenjem dolaze u dodir. Izgled IC spektra (položaj, intezitet, broj i oblik apsorpcionih maksimuma) je u direktnoj vezi sa strukturom molekula i karakterističan je za svako jedinjenje. IC spektroskopija je našla vrlo široku primenu u identifikaciji organskih i neorganskih jedinjenja, gde se njena uloga uglavnom svodi na identifikaciju funkcionalnih grupa. Pošto većina funkcionalnih grupa (npr. OH, C=O, C=C, C≡C itd) bez obzira na ostatak molekula, apsorbuje u relativno uzanim, dobro definisanim IC-spektralnim oblastima, primena ove vrste spektroskopije omogućava njihovu nedvosmislenu identifikaciju.

Talasne dužine koje zahvata kompletna IC oblast nalaze se između vidljivog (~800 nm) i mikrotalasnog (~1mm) dela elektromagnetnog spektra. Na osnovu vrste energetske prelaza koji se pobuđuju apsorpcijom zračenja, ova celokupna oblast je podeljena na tri dela:

- bliska infracrvena (12500 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ );
- srednja (osnovna) infracrvena (4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$ );
- daleka infracrvena (200 – 110  $\text{cm}^{-1}$ ).

Najinteresantniji je deo srednje IC oblasti, zbog toga što u njemu apsorbuje većina funkcionalnih grupa u organskim molekulima. Raspon frekvencija zračenja ovog dela spektra odgovara frekvencijama vibracija (oscilovanja) hemijskih veza u nepobuđenim molekulima. Pri apsorpciji IC zračenja dolazi do prenosa energije sa električno oscilujuće komponente elektromagnetnog zračenja na dipol hemijske veze. Da bi do ovoga došlo moraju biti zadovoljena dva uslova:

- frekvencija vibracije (oscilacije) hemijske veze mora biti jednaka frekvenciji zračenja;
- hemijska veza mora da ima svojstva električnog dipola.

Od frekvencije vibracije hemijske veze zavisi položaj njenog apsorpcionog maksimuma, a od veličine promene dipolnog momenta zavisi njegov intezitet. Zbog toga, najintenzivniji maksimumi u IC spektrima potiču od apsorpcije polarnih veza, a simetrično supstituisane veze daju veoma slabe trake, ili ih uopšte ne daju.

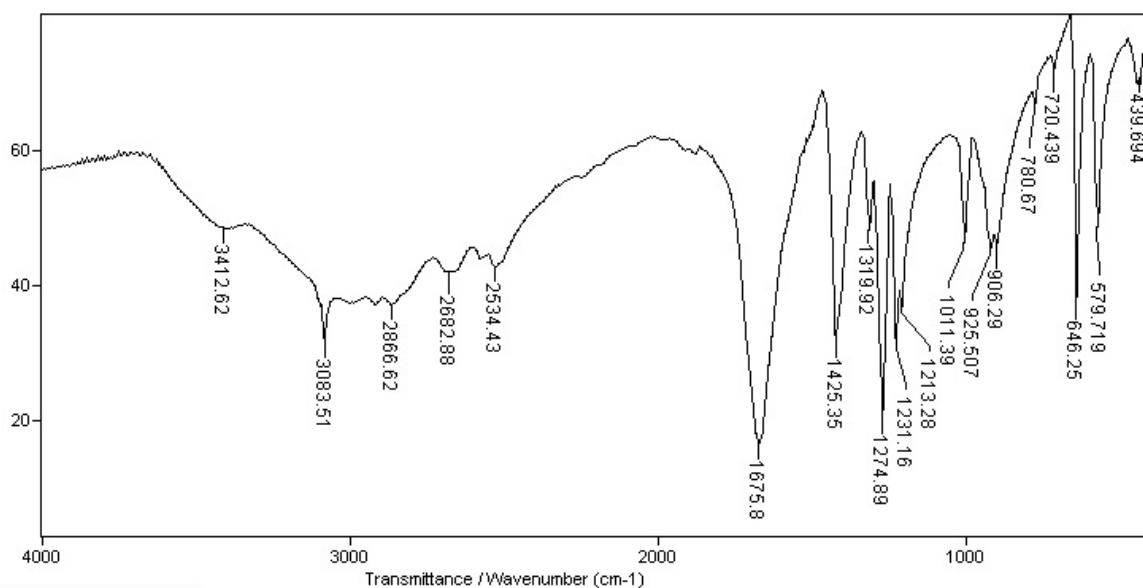
Postoje dve grupe vibracija u molekulu. U jednu grupu dolaze valencione vibracije (na engl. "*stretching*", od *stretch* – istezati), prilikom kojih se istežu i skraćuju hemijske veze. Uobičajeno se označavaju grčkim slovom  $\nu$ . Razlikujemo simetrične valencione vibracije  $\nu_s$  i asimetrične  $\nu_a$ . Traka asimetrične valencione vibracije uvek je na višoj frekvenciji od trake odgovarajuće simetrične vibracije. U drugu grupu dolaze deformacione vibracije (na eng. "*bending*", od *bend* – savijati), koje dovode do promene

uglova veza. I one se skraćeno označavaju grčkim slovima i to najčešće sa:  $\delta$ -deformaciona u-ravni i  $\gamma$ -deformaciona van-ravni. Trake deformacionih vibracija uvek su na nižim frekvencijama u spektru u poređenju sa trakama odgovarajućih valencionih vibracija.

## 5.2. Eksperimentalni rezultati

IC spektri uzoraka (ferofumarata i fumarne kiseline) snimljeni su na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, na FT-IC spektrometru BOMEM MB-100 (Hartmann & Braun, Kanada), u oblasti talasnih brojeva od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ , po metodi presovanih tableta. Za snimanje spektara korišćena je kalijum-bromidna tehnika pripreme uzoraka. Količina od 1.5 mg uzorka pomeša se sa 150 mg spektroskopski čistog kalijum-bromida, KBr, (~1% rastvor). Smeša se podvrgava vakumiranju i presuje pod pritiskom od oko 200 MPa, pri čemu nastaju tanke propusne pastile.

Spektri uzoraka snimani su neposredno posle pripremanja pastile (slike 5.1 i 5.2). Referentna pastila pripremljena je od čistog KBr.



*Slika 5.1 - FT-IC spektar fumarne kiseline (KBr pilula)*

Fumarna kiselina je dikarboksilna kiselina. Apsorpcija karboksilnih grupa COOH prepoznaje se po karakterističnim  $\nu(\text{OH})$  i  $\nu(\text{C}=\text{O})$  trakama. U spektru fumarne kiseline postoje  $\nu(\text{OH})$  vibracije koje apsorbuju u oblasti od 3500 do 2500  $\text{cm}^{-1}$  i javljaju se kao široka i jaka traka. Pozicija ove trake zavisi od jačine vodonične veze koja se nagradi između dve karboksilne grupe molekula kiseline gradeći asocijate, što je slučaj kod fumarne kiseline.

Ovakva traka je odsutna u spektru ferofumarata, što ukazuje na koordinaciju deprotonovane  $\text{COO}^-$  grupe. Šira traka srednjeg inteziteta na 3413  $\text{cm}^{-1}$  u IC spektru ferofumarata pokazuje da postoji prisustvo molekula  $\text{H}_2\text{O}$ , ali na osnovu samo ovog IC

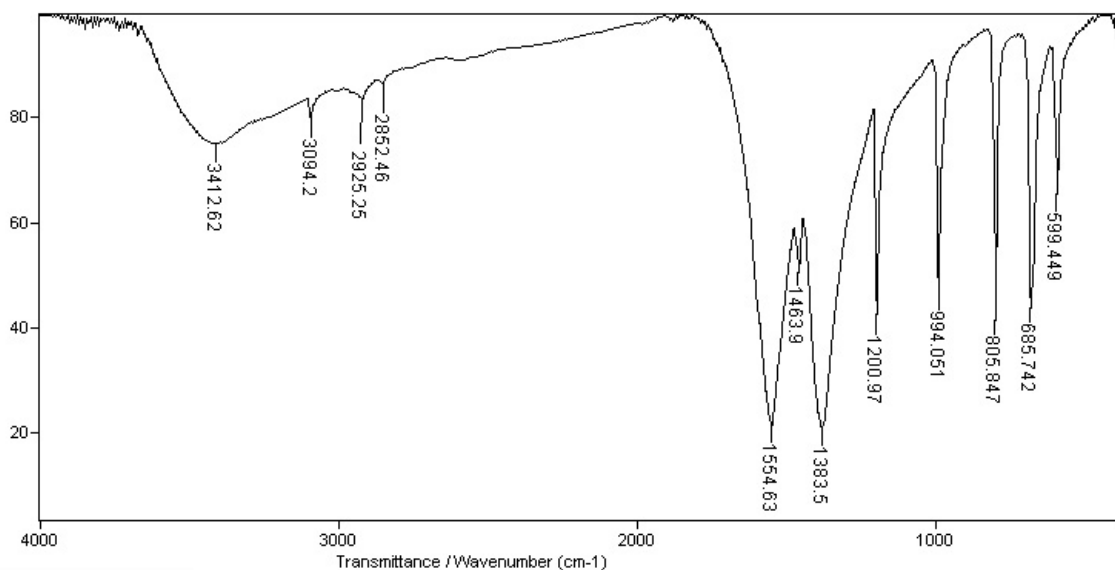


spektra ne može se tvrditi da li je ova voda koordinaciona, kristalna ili obična, jer uzorak koji je sniman nije prethodno prisilno sušen zagrevanjem, već je sušen samo na vazduhu, na sobnoj temperaturi.

Valencione vibracije  $\nu(\text{C-O})$ , kupluju se sa O-H deformacionim vibracijama u ravni,  $\delta(\text{OH})$ , pri čemu nastaju dve trake koje su prisutne u spektru fumarne kiseline i javljaju se na  $1425 \text{ cm}^{-1}$  traka slabijeg intenziteta i na  $1275 \text{ cm}^{-1}$  jačeg intenziteta. O-H deformaciona vibracija van ravni,  $\gamma(\text{OH})$ , apsorbuje u oblasti oko  $920 \text{ cm}^{-1}$ , ta traka je široka, slabog intenziteta i u spektru se javlja na  $925 \text{ cm}^{-1}$ .

Valencionna vibracija,  $\nu(\text{C=O})$ , iz karboksilnih kiselina koje ne dimerizuju se javlja kao intenzivna traka na  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , ukoliko se radi o dimeru pomeranje trake ja na  $1710 \text{ cm}^{-1}$ . U spektru fumarne kiseline valencionna vibracija  $\nu(\text{C=O})$  daje intenzivnu traku na  $1676 \text{ cm}^{-1}$ . Ovo pomeranje ka još manjim vrednostima frekvencija je u vezi sa ostatkom strukture fumarne kiseline. Naime, fumarna kiselina sadrži u svojoj strukturi dvostruku  $\text{C=C}$  vezu koja je u konjugovanom odnosu sa  $\text{C=O}$  iz karboksilne grupe, pa konjugacija ima za posledicu dodatno pomeranje apsorpcionog maksimuma ka nižim frekvencijama.

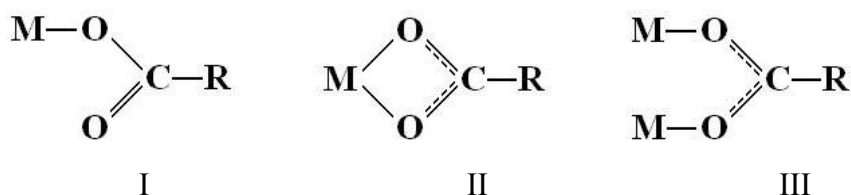
U kompleksu usled deprotonizacije i efekta koordinacije ova traka se javlja na nešto nižim frekvencijama i deli se na dve komponente (takođe veoma intezivne), koje odgovaraju asimetričnoj valencionoj vibraciji,  $\nu_a(\text{COO}^-)$ , na  $1555 \text{ cm}^{-1}$  i simetričnoj,  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , na  $1384 \text{ cm}^{-1}$ . Kako se iz našeg spektra vidi ova traka je pomerena za približno  $120 \text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na jak uticaj koordinacije.



**Slika 5.2** - FT-IC spektar ferofumarata sintetisanog pod sniženim pritiskom (KBr pilula)

Iz literature [12] je poznato da se karboksilni anjon može koordinovati na različite načine i to kao:

- monodentat (struktura I);
- bidentat (struktura II);
- most (struktura III).



**Slika 5.3** - Načini koordinacije karboksilnog jona

Navedeni načini koordinacije karboksilnog jona mogu se identifikovati na osnovu IC spektra. Naime, ako je razlika između položaja traka koje odgovaraju asimetričnoj i simetričnoj valencionoj vibraciji karboksilnog jona,  $\Delta = \tilde{\nu} [v_a(\text{COO}^-)] - \tilde{\nu} [v_s(\text{COO}^-)]$ , veća od izmerene  $\Delta$  vrednosti za jonske komplekse ( $\sim 164 \text{ cm}^{-1}$ ) onda se najverovatnije radi o monodentatnoj koordinaciji (generalno za monodentatnu koordinaciju  $\Delta \geq 200 \text{ cm}^{-1}$ ). U slučaju bidentatne koordinacije ova razlika je znatno manja nego u jonskim kompleksima i kreće se oko  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Izuzetak postoji kod asimetrične bidentatne koordinacije, gde su dužine dve M-O veze značajno različite. U takvim slučajevima  $\Delta$  vrednosti su približno jednake onim vrednostima kao kod kompleksa sa monodentatnom koordinacijom karboksilnog jona. A u slučaju mostovne koordinacije vrednosti  $\Delta$  su veće nego kod bidentatne (simetrične) koordinacije i približno su jednake vrednostima za jonske komplekse.

Kod ispitivanog kompleksa  $\Delta$  razlika iznosi  $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ . Proučavanjem literature [13] - [15] u kojoj se ispituju različiti načini koordinacije karboksilnih kiselina kao i njihove veze sa frekvencijama valencionih vibracija veza ugljenik-kiseonik,  $v_a(\text{COO}^-)$  i  $v_s(\text{COO}^-)$ , dolazi se do sledećeg zaključka: može se pretpostaviti da su oba karboksilata koordinovana bidentatno, ali sa izvesnom asimetrijom u dužini Fe-O veza.

Iz literature [10] i [11] je poznato da se traka  $\nu(\text{C}=\text{C})$  javlja u oblasti  $1670\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$ , ali se u datom IC spektru ne primećuje (nedostaje) što se može objasniti na osnovu dve činjenice. Ova traka je obično srednje jačine, ali kod simetrično supstituisanih olefina, kao što su na primer, alkeni trans-1,2-disupstituisani jednakim supstituentima, zbog male promene dipolnog momenta apsorpcija je slaba, a trebala bi biti registrovana u oblasti  $1690\text{-}1665 \text{ cm}^{-1}$ . S druge strane ova slaba traka je maskirana vrlo širokom i intenzivnom trakom  $\nu_a(\text{COO}^-)$  na  $1555 \text{ cm}^{-1}$ .

Uska traka slabog inteziteta na  $3094 \text{ cm}^{-1}$  potiče od C-H valencione vibracije  $\nu(\text{=CH})$ , koja apsorbuje u oblasti  $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ . U slobodnom ligandu ova traka se javlja na  $3083 \text{ cm}^{-1}$ , što pokazuje da nema većih spektralnih promena u kompleksnoj formaciji. C-H deformacione vibracije van ravni,  $\gamma(\text{=CH})$ , kod kojih H izlazi iz ravni C=C veze, veoma su karakteristične zbog toga što njihov broj i položaj ( $1000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ ) zavise od supstitucije dvostruke veze. Trans-1,2-disupstituisana dvostruka veza daje jaku traku na približno  $965 \text{ cm}^{-1}$ . Jasno definisana traka na  $994 \text{ cm}^{-1}$  sa datog spektra mogla bi poticati od ove  $\gamma(\text{=CH})$ , deformacione vibracije van ravni, (u IC spektru fumarne kiseline ova traka se javlja na  $1011 \text{ cm}^{-1}$ ), što pokazuje da je zadržan trans odnos supstituenata i u strukturi ferofumarata. C-H deformacione vibracije u ravni [ $\delta(\text{=CH})$ ] apsorbuju u oblasti

1450-1200  $\text{cm}^{-1}$  (slabe trake) i od malog su praktičnog značaja kod strukturnih određivanja.

Kako dati IC spektar nije sniman u dubokoj IC oblasti (ispod  $500 \text{ cm}^{-1}$ ) u kojoj se mogu očekivati trake valentnog oscilovanja metal-ligand atoma, to se iz datog spektra ne može ništa komentarisati o pitanju koordinacije Fe(II) jona u ispitivanom kompleksu.

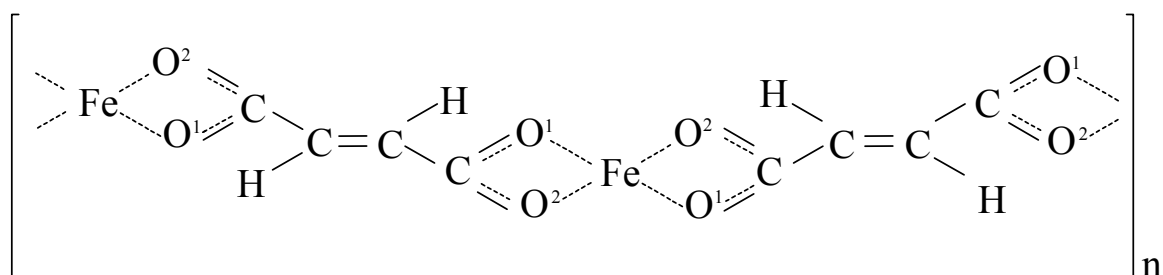
Rezultati identifikovanih traka iz datog infracrvenog spektra ferofumarata prikazani su u tabeli 5.1.

*Tabela 5.1 - Frekvencije valentnih i deformacionih oscilacija ferofumarata*

V r s t a v i b r a c i j e	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{OH})$	3412
$\nu(=\text{CH})$	3094
$\gamma(=\text{CH})$	994
$\nu_a(\text{COO}^-)$	1555
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1384

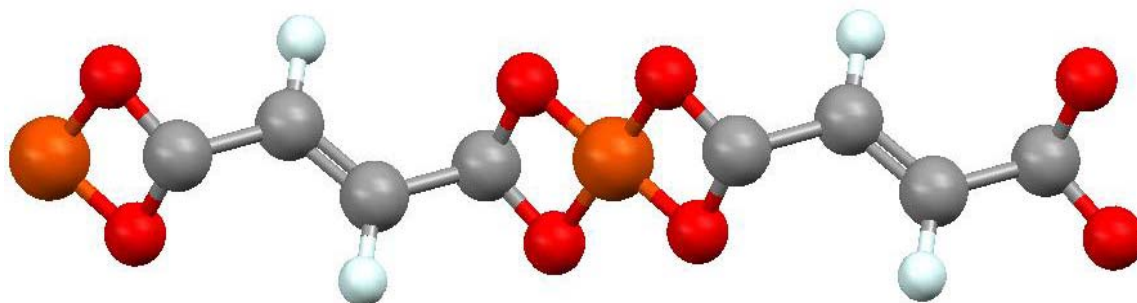
Na osnovu analize IC spektra ferofumarata i proučavanjem literature kao i crtanjem različitih modela molekularne strukture ovog jedinjenja u programu **CS Chem3D Pro** [16] pretpostavlja se da u ferofumaratu fumarat (deprotonovana fumarna kiselina,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ) predstavlja tetradentatni ligand kod kojeg su oba karboksilna jona koordinovana asimetrično bidentatno sa jonima gvožđa(II). Na taj način fumarati premošćuju (povezuju) jone gvožđa  $\text{Fe}^{2+}$  i gradi se makromolekularni lanac. Kod ferofumarata nisu jednake dužine veza  $\text{Fe}-\text{O}^1$  i  $\text{Fe}-\text{O}^2$  u karboksilnim jonima, ali je razlika između dužina ovih veza daleko manja nego što bi bila u slučaju kada bi ovi karboksilni joni bili koordinovani monodentatno. U pretpostavljenom modelu ferofumarat ima polimernu strukturu (makromolekularni lanac).

Pretpostavka ove strukture prikazana je sledećom hemijskom formulom prikazanom na slici 5.4.

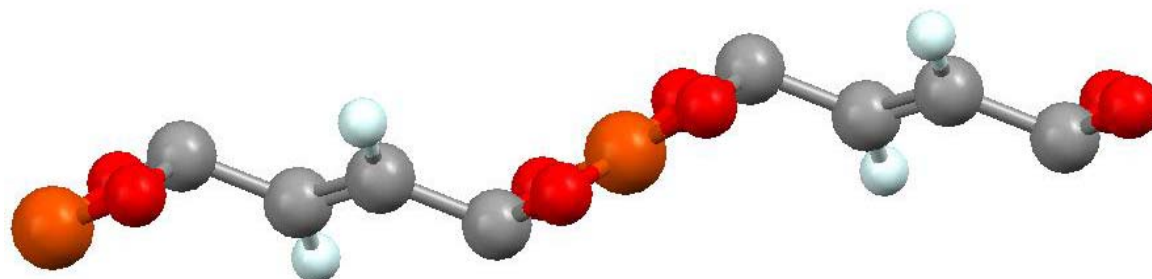


*Slika 5.4 - Pretpostavljena hemijska formula ferofumarata*

Na slikama 5.5 i 5.6 je prikazano kako pretpostavljena struktura izgleda u prostoru posmatrana „odozgo” i „sa strane”.



*Slika 5.5 - Pretpostavljeni izgled dela makromolekularnog lanca ferofumarat (pogled „odozgo”)*



*Slika 5.6 - Pretpostavljeni izgled dela makromolekularnog lanca ferofumarata (pogled „sa strane”)*

## 6. Dielektrična svojstva materijala

### 6.1. Uvod

Apsolutna kompleksna dielektrična permitivnost predstavljena je simbolom  $\varepsilon$ , gde je  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ . Ona je u vezi sa bezdimenzionom relativnom kompleksnom dielektričnom permitivnošću  $\varepsilon_r$ , gde je  $\varepsilon_r = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r$ , preko izraza  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ , a  $\varepsilon_0$  dielektrična permitivnost vakuuma, stalna konstanta data približno kao  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ . U opštem slučaju  $\varepsilon$  zavisi od temperature i, u manjoj meri, od pritiska. Zavisi takođe i od frekvencije, mada  $\varepsilon'$  i  $\varepsilon''$  se ne mogu nezavisno menjati sa promenom frekvencije, jer su njihove frekventne zavisnosti povezane Kramers-Krenigovim (Kramers-Krönig) odnosom: opadanje  $\varepsilon'$  sa porastom frekvencije obavezno je povezano sa maksimumom u  $\varepsilon''$ . Osim za jako velika polja,  $\varepsilon$  ne zavisi od veličine primenjenog električnog polja.

Kondezator punjen dielektričnim materijalom ima stvarnu kapacitivnost  $\varepsilon'_r$  puta veću nego kondenzator sa istim elektrodama u vakuumu. Isto tako, kondenzator sa dielektrikom imaće disipaciju snage  $W$  po jedinici zapremine u svakoj tački u kojoj postoji sinusoidalno polje frekvencije  $f$  i efektivne vrednosti  $E$ , koje je posledica primenjenog napona. Ova disipacija snage data je sa

$$W = 2\pi \cdot f \cdot E^2 \cdot \varepsilon'' . \quad (6.1)$$

Tako je  $\varepsilon''$  mera disipativne snage u jednom periodu, te je stoga poznato kao faktor gubitaka.

Kompleksna permitivnost  $\varepsilon$  se često predstavlja u Argandovoj (Argand) ravni sa  $\varepsilon'$  kao apcisolom i  $\varepsilon''$  kao ordinatom, gde je frekvencija parametar. Stoga prava sa ma koje tačke ove krive do koordinatnog početka predstavlja kompleksno konjugovano  $\varepsilon^*$  kompleksne permitivnosti  $\varepsilon$  gde je  $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ . Prava do koordinatnog početka zaklapa ugao  $\delta$  sa apcisolom, tako da je  $\text{tg } \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$ . Stoga  $W$  može da se piše kao:

$$W = 2\pi \cdot f \cdot E^2 \cdot \varepsilon' \cdot \text{tg} \delta \quad (6.2)$$

Otuda je  $\delta$  poznat kao ugao gubitaka.

### 6.2. Opšte karakteristike dielektričnih materijala

Dielektrični materijali su izolatori sa specifičnom otpornošću od  $10^6 \Omega\text{m}$  do  $10^{18} \Omega\text{m}$ . Na najveći broj relevantnih dielektričnih osobina utiče struktura materijala, odnosno karakteristike molekula i način njihovog uređivanja. Dok je kod provodnika karakteristična metalna veza i delokalizacija provodnih elektrona, kod dielektrika se javlja jonska, kovalentna, molekulska i sekundarna (disperziona) veza, koja je uslovljena vezanim stanjima elektrona. Kao rezultat toga električno polje koje deluje na dielektrik praktično ne dovodi do prenosa slobodnih naelektrisanja (elektroprovodljivost), nego izaziva pomeranje vezanih naelektrisanja (električna polarizacija). Pri tom u polarizaciji izazvanoj spoljašnjim poljem učestvuju praktično sve sastavne čestice dielektrika

menjajući svoj uzajamni položaj. Dok u isto vreme samo mali broj naelektrisanih čestica, relativno slobodnih, se prenosi kroz dielektik i uslovljavaju elektroprovodljivost.

Sposobnost polarizacije je od osnovnog značaja za ponašanje dielektričnih materijala. Relativna permitivnost je direktno korelirana sa polarizacijom materijala. Razlikujemo tri osnovna tipa polarizacije:

- elektronska;
- jonska;
- orijentacijska.

Prve dve polarizacije su indukovane primenjenim poljem, i izazvane su premeštanjem elektrona unutar atoma kod neutralnih molekula, odnosno delimične deformacije kristalne rešetke kod jonskih kristala. Treća postoji samo kod materijala čiji molekuli imaju stalni dipolni moment. Elektronska i jonska polarizacija nezavisne su od temperature, a orijentaciona polarizacija zavisi u onolikoj meri koliko primenjeno polje može da uredi permanentne dipole nasuprot termalnoj energiji okoline koja unosi nered, te je obrnuto srazmerna apsolutnoj temperaturi.

Treba istaći da kovalentne veze i elektronska polarizacija dovode do izrazitih izolatorskih svojstava sa relativnom dielektričnom konstantom  $\epsilon'_r < 3$ , a specifičnom otpornošću  $\rho > 10^{14} \Omega\text{m}$ .

Jonska veza i jonska polarizacija dovodi do značajnih izolatorskih osobina sa relativnom dielektričnom konstantom  $\epsilon'_r < 10$ , a specičnom otpornošću reda veličine  $10^{10} \Omega\text{m} < \rho < 10^{14} \Omega\text{m}$ .

Stalni dipoli i orijentacijska polarizacija dovode do relativno slabih izolatorskih svojstava sa relativnom dielektričnom konstantom  $\epsilon'_r > 10$ , a specičnom otpornošću  $10^6 \Omega\text{m} < \rho < 10^{10} \Omega\text{m}$ .

Dakle, dielektrike možemo podeliti na polarne i nepolarne. Polarni dielektici su uglavnom u gasnom, tečnom i amorfnom stanju. Kod polarnih dielektrika u spoljašnjem električnom polju nastaje delimično uređenje za karakteristično vreme od  $10^{-2}$  s do  $10^{-9}$  s. U većini čvrstih dielektričnih materijala dipoli se ne bi mogli orijentisati pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja, pa se zato u ovim materijalima orijentacijska polarizacija ne javlja. U čvrste polarne dielektrike spadaju jedino piroelektrici.

Neutralni dielektrici ne poseduju dipolne molekule, nego se pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja mogu polarizovati i to elektronskom ( $10^{-16}$  s), jonskom ( $10^{-13}$  s) i tzv. međuslojnom polarizacijom kod dielektrika sa defektima u strukturi ( $10^{-2}$  s). Pod opštim nazivom Maksvel-Vagnerovi efekti svrstana su ponašanja koja se razlikuju od polarizacionih, a potiču od makroskopskih međupovršinskih (međufaznih, međuslojnih) efekata u materijalu, ili od blokiranja na elektrodama što zarobljava nosioce naelektrisanja i sl., kao i od inkluzija nečistoća u dielektik, što proširuje provodnu zonu. Ovo povećava efektivnu polarizaciju i gubitke zbog toga, i ima frekventnu karakteristiku sličnu karakteristici kao kod orijentacione polarizacije sa opsegom disperzije oko 1 Hz, a i niže.

### 6.3. Uticaj frekvencije pri dominirajućoj orijentacionoj polarizaciji

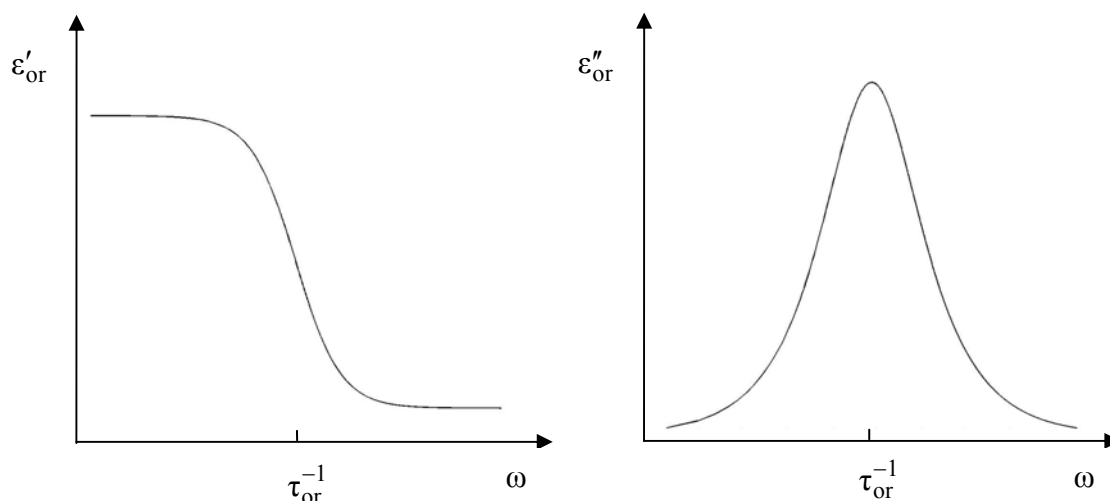
Kada deluje orijentaciona polarizacija, onda je ona obično dominantan mehanizam. Klasičnu teoriju ovog mehanizma dao je Debaj (Debye). Za neko relaksaciono vreme  $\tau_{or}$ , promena  $\epsilon_{or}$  sa ugaonom učestanošću  $\omega$  data je Debajevom jednačinom:

$$\frac{\epsilon_{or} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{1 - i\omega \tau_{or}}{1 + \omega^2 \tau_{or}^2}, \quad (6.3)$$

gde su  $\epsilon_s$  i  $\epsilon_{\infty}$  relativne permitivnosti pri učestanostima mnogo nižim, odnosno mnogo višim (ali ne toliko visokim da dolazi do smanjenja polarizacije elektrona ili atoma) nego što je oblast anomalne disperzije. Izjednačavanjem realnih i imaginarnih delova dobijamo

$$\epsilon'_{or} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau_{or}^2} \quad \epsilon''_{or} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega \tau_{or}}{1 + \omega^2 \tau_{or}^2}. \quad (6.4)$$

Vidi se da za  $\omega \ll \tau_{or}^{-1}$ ,  $\epsilon'_{or}$  ne zavisi od učestanosti i jednaka je svojoj statičkoj vrednosti  $\epsilon_s$ . Realni deo relativne permitivnosti pri  $\omega \sim \tau_{or}^{-1}$  ispoljava tzv. relaksaciono ponašanje, a imaginarni deo karakteriše, kako smo već rekli, gubitke u dielektriku. Na slici 6.1 prikazana je disperziona zavisnost realnog i imaginarnog dela relativne permitivnosti pri dominirajućoj orijentacionoj polarizaciji.



*Slika 6.1 - Disperziona zavisnost realnog i imaginarnog dela relativne permitivnosti pri dominirajućoj orijentacionoj polarizaciji*

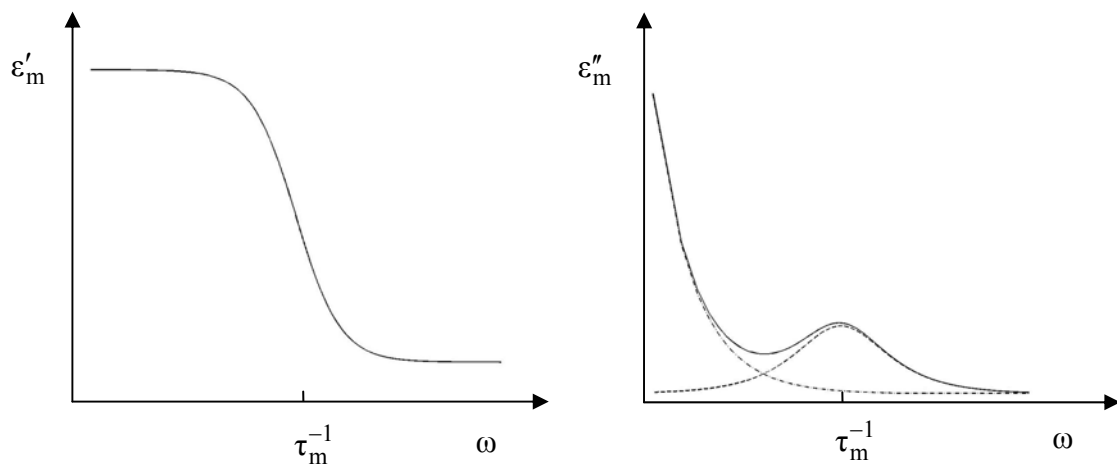
### 6.4. Uticaj frekvencije pri međuslojnoj polarizaciji

Ukoliko u čvrstom dielektriku dolazi do akumulacije slobodnih naelektrisanja na mestima defekata (vakancije, nečistoće, dislokacije i sl.), to su ovako formirani dipolni

momenti odgovorni za tzv. međuslojnu polarizaciju. Izraz za realni deo relativne permitivnosti  $\epsilon'_m(\omega)$  ima formu analognu onoj za orijentacionu polarizaciju, sa razlikom u redu veličine vremena međuslojne relaksacije,  $\tau_m \sim 10^{-2}$  s. Imaginarni deo  $\epsilon''_m(\omega)$  sadrži dve komponente, od kojih prva ima formu analognu onoj kod orijentacione polarizacije, dok druga potiče od omske komponente električne provodnosti (koja nije postojala kod modela polarnih dielektrika) i srazmerna je  $\omega^{-1}$ . Odgovarajuće Debajevе jednačine imaju sledeći oblik:

$$\epsilon'_m = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_m^2}; \quad \epsilon''_m = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega \tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2} + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}; \quad (6.5)$$

gde  $\sigma$  predstavlja specifičnu električnu provodljivost. Na slici 6.2 je predstavljena disperziona zavisnost realnog i imaginarnog dela relativne permitivnosti pri međuslojnoj polarizaciji.



*Slika 6.2 - Disperziona zavisnost realnog i imaginarnog dela relativne permitivnosti pri međuslojnoj polarizaciji*

### 6.5. Dielektrični gubici kao fizički i tehnički parametar dielektrika ( $\tan\delta$ )

Dielektrični gubici karakterišu transformaciju dela električne energije u toplotnu. Najčešće se veličina dielektričnih gubitaka karakteriše veličinom  $\tan\delta$ , koja je važan fizički parametar dielektrika. Veličina tih gubitaka, a takođe i zavisnost od frekvencije i temperature ukazuje na osobenosti mehanizma polarizacije. Dielektrični gubici se obično znatno menjaju pri uvođenju raznih primesa u dielektrik. Pri tom se veličina dielektričnih gubitaka može izmeniti i stotinu puta, a da se vrednost relativne permitivnosti praktično i ne menja. Dakle, dielektrični gubici su osetljivi indikator izmene strukture dielektrika. Izučavanje dielektričnih gubitaka predstavlja važnu oblast savremene tehnike i fizike dielektrika.



## 6.6. Eksperimentalni rezultati

Uredaj na kome je merena dielektrična permeabilnost presovane tablete od ferofumarata je potpuno automatizovan dielektričan spektrometar marke DEA 2970 proizvođača DU POINTS INSTRUMENTS.

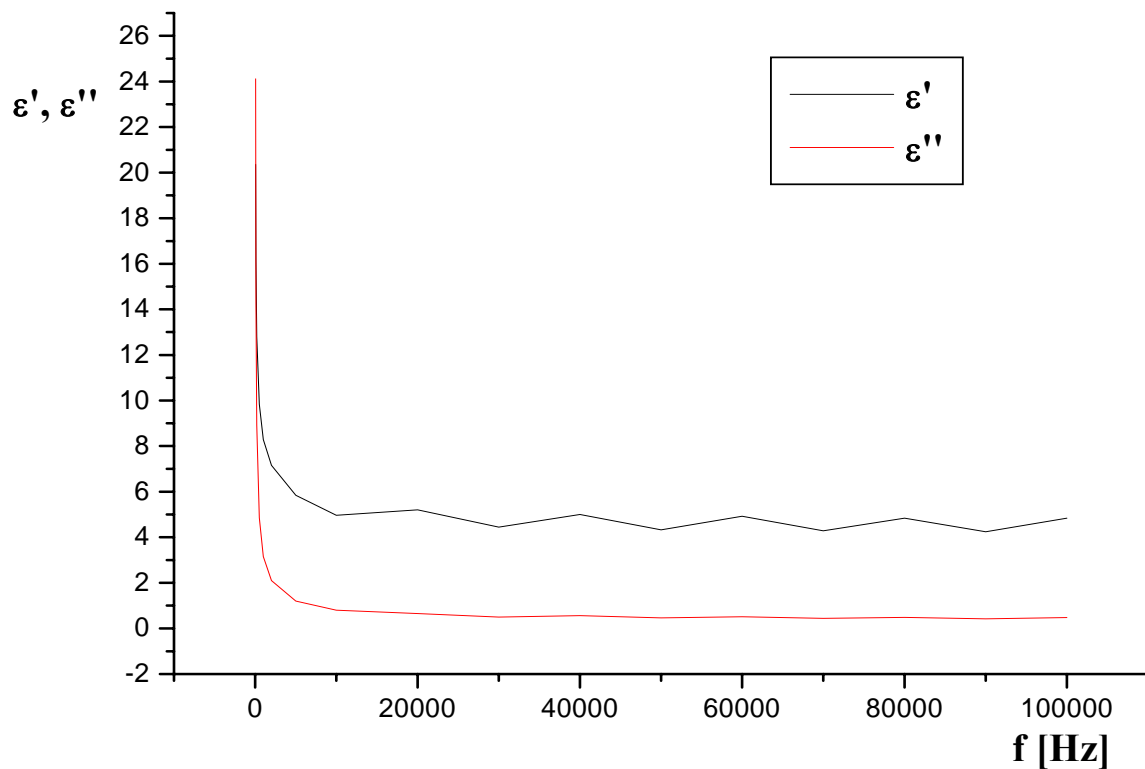
Dielektrična analiza se praktično svodi na merenje dve osnovne električne veličine: električnog kapaciteta i električne provodnosti iz kojih je zatim moguće odrediti dielektričnu permeabilnost i faktor gubitaka. Ove dve veličine se mere tako što se uzorak postavlja između dve elektrode (obloge ravnog pločastog kondenzatora) na koje se priključi napon konstantne amplitude. Unutar obloga uspostavlja se električno polje kao posledica priključenog napona. Ovo električno polje uzrokuje električnu polarizaciju po celoj zapremini uzorka, pri čemu se polarizacija menja u ritmu promene napona. Veličina električne poarizacije je u direktnoj vezi sa vrednošću dielektrične permeabilnosti, dok je fazni pomeraj između struje kroz uzorak i priključenog napona proporcionalan faktoru dielektričnih gubitaka.

Za slučaj ravnog pločastog kondenzatora realni i imaginarni deo dielektrične permeabilnosti mogu se izraziti kao:

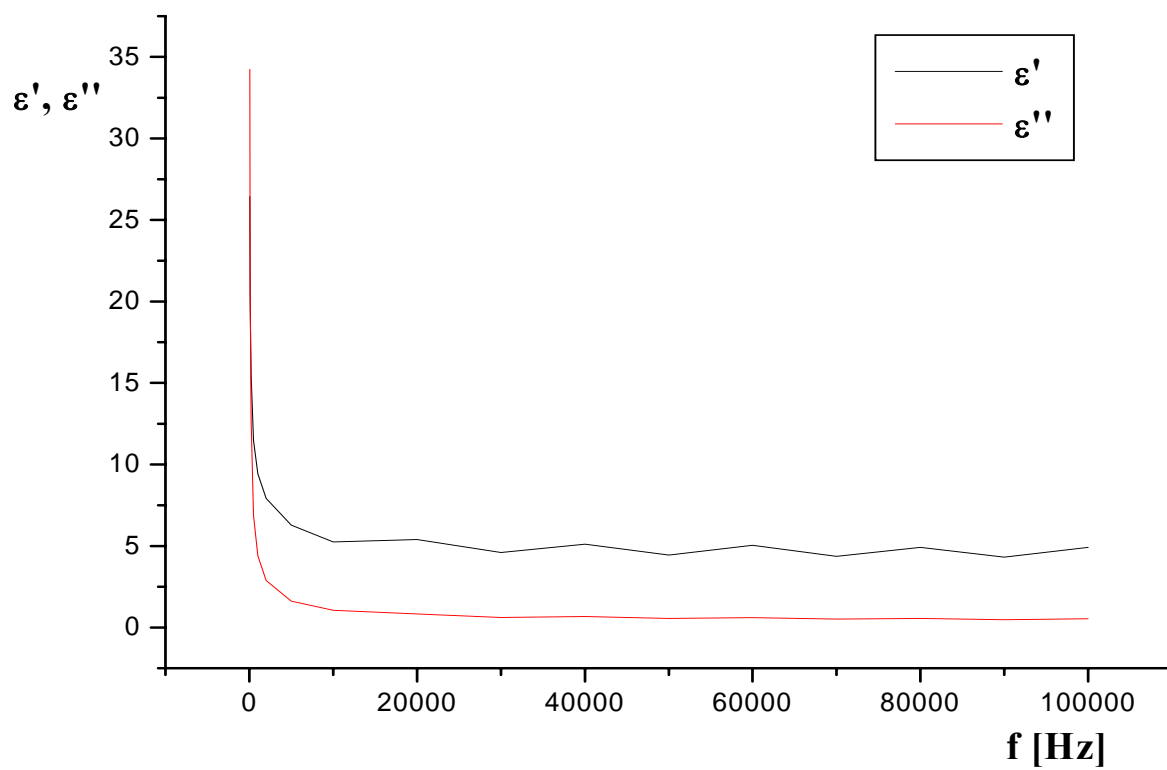
$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \qquad \varepsilon'' = \frac{Gd}{\varepsilon_0 A 2\pi f} \qquad (6.9)$$

gde je C električni kapacitet, d razmak između elektroda, tj. debljina uzorka,  $\varepsilon_0$  dielektrična permeabilnost vakuuma, A površina elektrode, G električna provodnost uzorka i f frekvencija primenjenog polja.

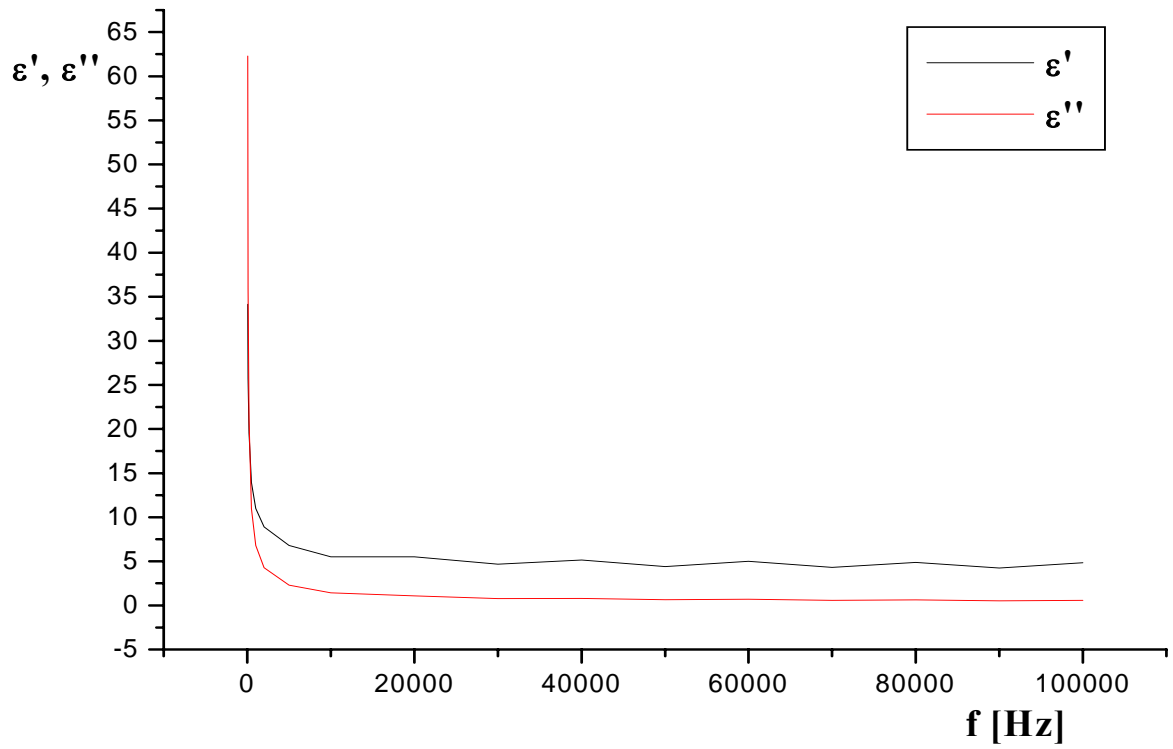
Merenja dielektrične permeabilnosti ferofumarata vršena su na šest različitih temperatura i to na 24, 40, 60, 80, 100 i 120°C, u frekventnom opsegu od 1Hz do 100kHz. Frekventne zavisnosti relativne dielektrične permeabilnosti i faktora gubitaka na ovim temperaturama prikazane su na slikama 6.3 – 6.8.



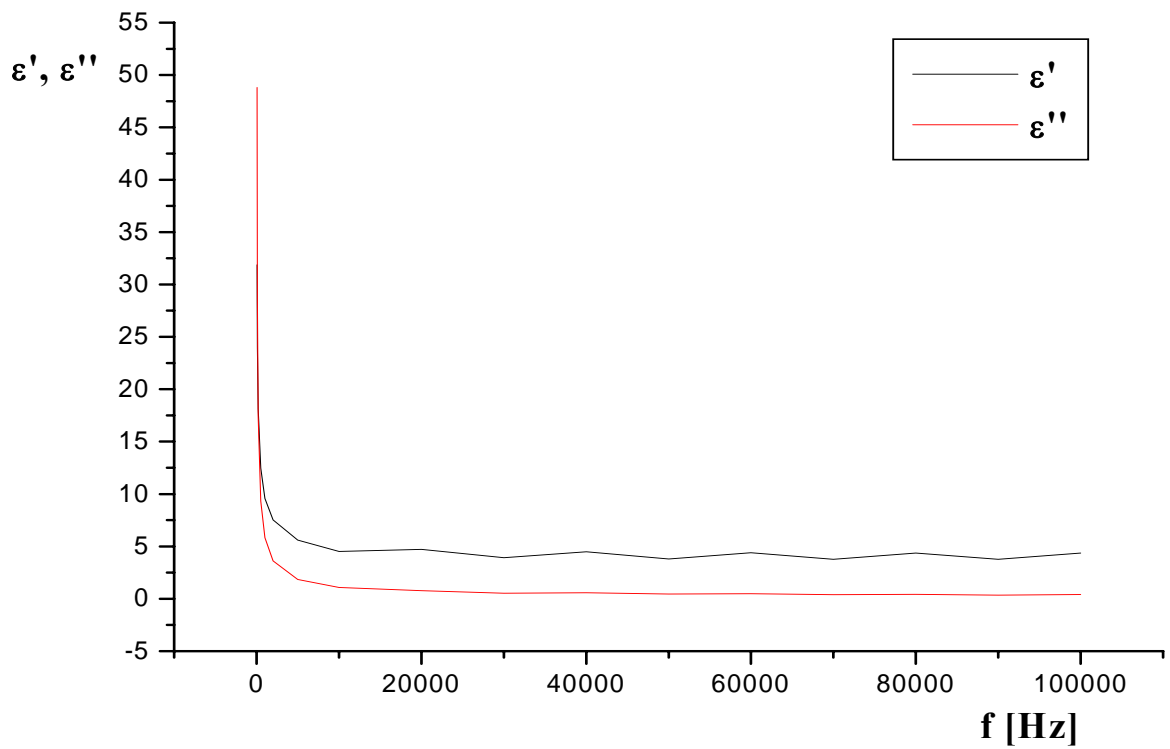
**Slika 6.3** - Spektralna zavisnost  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  na sobnoj temperaturi(24°C)



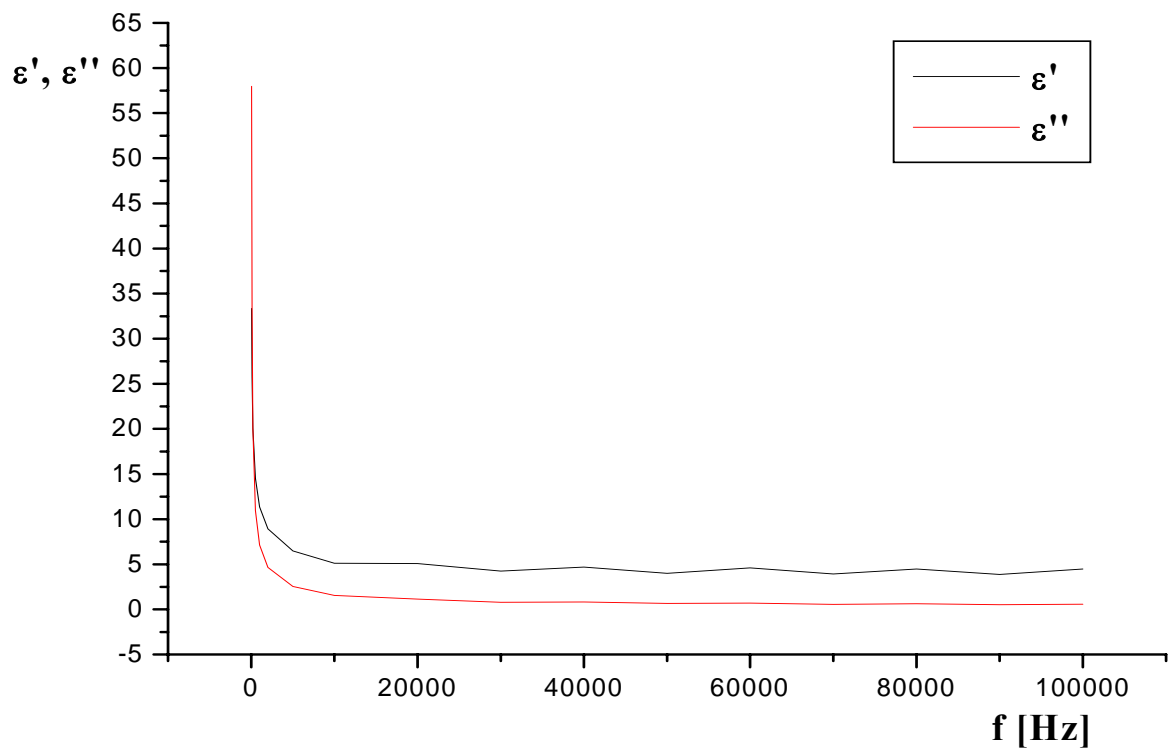
**Slika 6.4** - Spektralna zavisnost  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  na 40°C



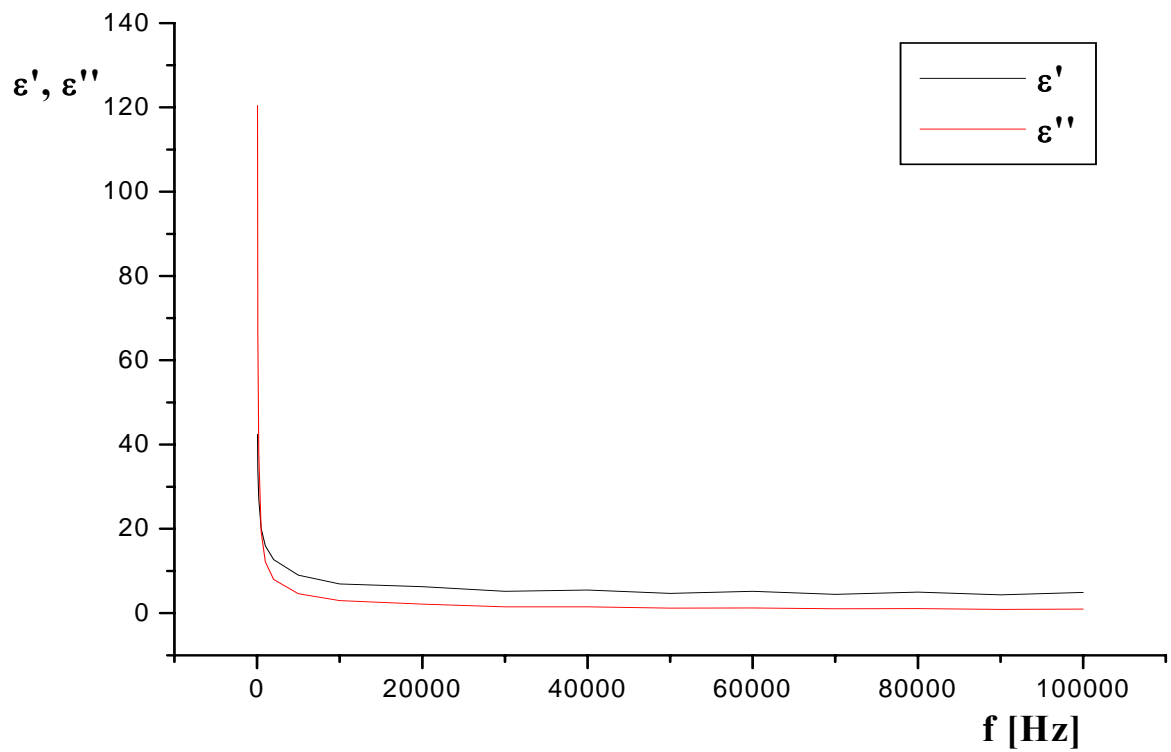
*Slika 6.5 - Spektralna zavisnost  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  na 60°C*



*Slika 6.6 - Spektralna zavisnost  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  na 80°C*



*Slika 6.7 - Spektralna zavisnost  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  na  $100^\circ\text{C}$*



*Slika 6.8 - Spektralna zavisnost  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  na  $120^\circ\text{C}$*

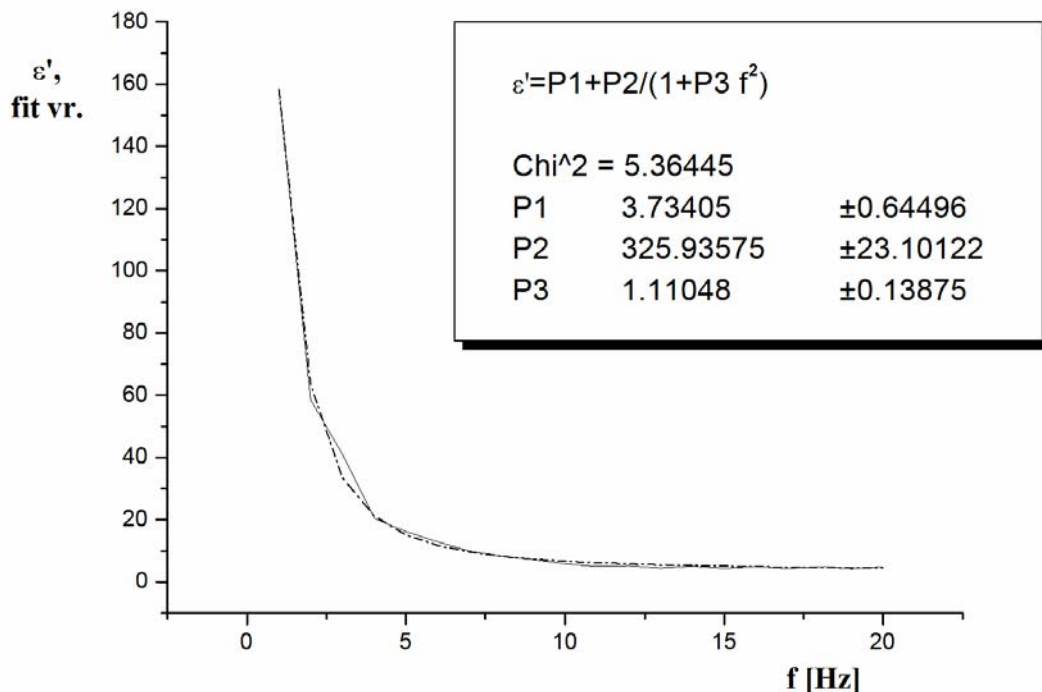
Na krivu  $\varepsilon'(f)$  izmerenu na sobnoj temperaturi (24°C), primenjen je nelinearni fit pretpostavljajući da važi Debajeva jednačina (6.4) i dobijeni su sledeći podaci:

$$\varepsilon_{\infty} = 3,7(6);$$

$$\varepsilon_s = 3,3(2) \times 10^2;$$

$$\tau = 1,6(1) \times 10^{-1} \text{ s};$$

gde su  $\varepsilon_{\infty}$  i  $\varepsilon_s$  relativne dielektrične permeabilnosti pri pri frekvencijama mnogo nižim, odnosno mnogo višim nego što je oblast anomalne disperzije, a  $\tau$  predstavlja vreme relaksacije. Ovako veliko vreme relaksacije upućuje da u ispitivanom uzorku, na koje je primenjeno promenljivo električno polje, dolazi do međuslojne polarizacije. Na slici 6.9 prikazane su uporedo dielektrična permeabilnost i njena odgovarajuća „isfitovana” funkcija.

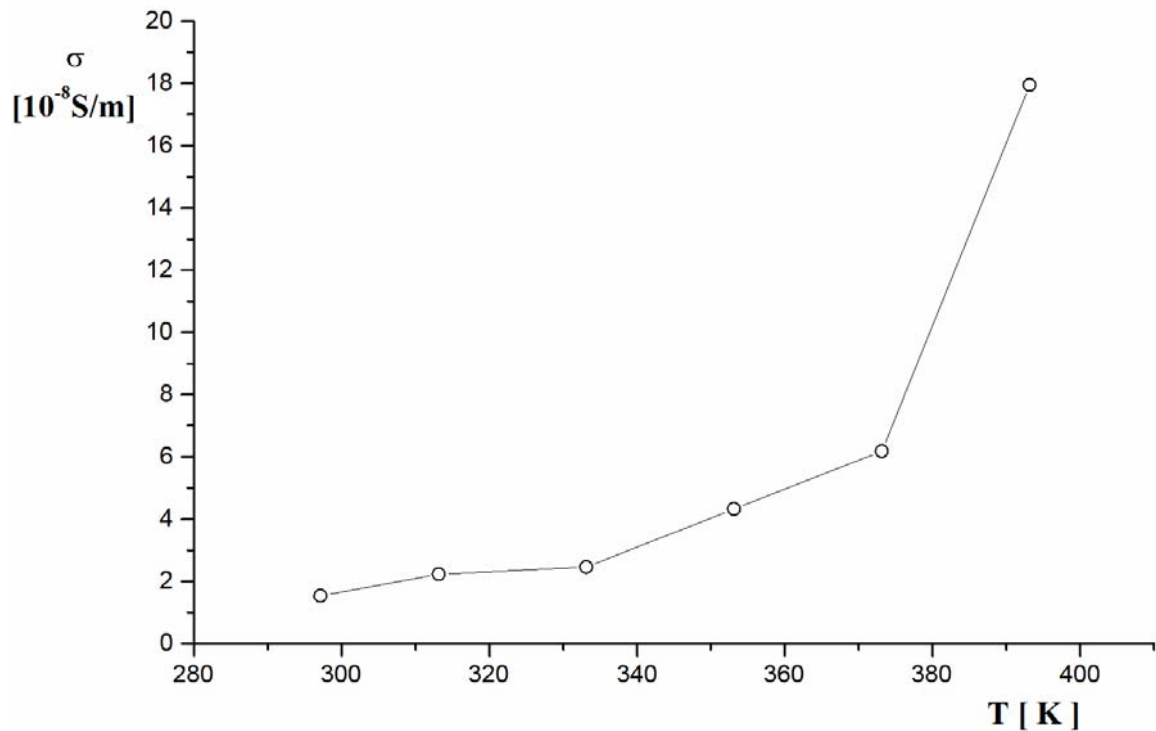


**Slika 6.9** - Prikaz funkcije  $\varepsilon'(f)$  i njenih fitovanih vrednosti

Primenjujući potom nelinearna fitovanja na krive  $\varepsilon''(f)$  na različitim temperaturama uzimajući da važe Debajevе jednačine pri međuslojnoj polarizaciji (6.5) izračunata je električna provodljivost na različitim temperaturama. Dobijeni su sledeći rezultati prikazani u tabeli 6.1 i na slici 6.10.

**Tabela 6.1** - Izračunate vrednosti za specifičnu električnu provodljivost pri različitim temperaturama

T [K]	$\sigma$ [ $10^{-8}$ S/m]
297.15	1.5
313.15	2.2
333.15	2.5
353.15	4.3
373.15	6.2
393.15	18



**Slika 6.10** - Grafički prikaz specifične električne provodljivosti u zavisnosti od apsolutne temperature

Na osnovu izračunatih vrednosti za specifičnu električnu provodljivost iz tabele 6.1 može se zaključiti da ispitivani uzorak, ferofumarat, spada u slabe izolatore, jer u slabe izolatore spadaju oni dielektrici kod kojih je  $\epsilon' > 10$ , a vrednosti specifične otpornosti  $\rho$  se kreću u opsegu  $10^6 \Omega\text{m} - 10^{10} \Omega\text{m}$  ( $\rho = 1/\sigma$ ).

Sa grafičkog prikaza specifične električne provodljivosti u zavisnosti od apsolutne temperature (slika 6.10) može se zaključiti da specifična provodnost raste po približno

eksponencijalnom zakonu sa porastom temperature. Iz literature [19] vidi se da ako uzorak predstavlja makromolekularni lanac onda sam makromolekularni lanac ne učestvuje u prenosu naelektrisanja, ali svojom pokretljivošću može da pospeši ili smanji pokretljivost slobodnih jona. Povećanjem temperature pokretljivost makromolekula postaje veća i specifična provodljivost raste po eksponencijalnom zakonu:

$$\sigma = A e^{-\frac{U}{RT}} \quad (6.10)$$

gde je A koeficijent koji malo zavisi od temperature, U energija aktivacije, R univerzalna gasna konstanta, a T apsolutna temperatura.

Svi ovi rezultati mogu posredno da potvrde pretpostavku od ranije da ferofumarat ima polimernu strukturu.

## 7. Z a k l j u č a k

Zadatak ovog diplomskog rada je bio da se odredi koordinacioni poliedar novosintetizovanog gvožđe(II)-fumarata.

Polazeći od snimljenog difraktograma praha ispitivanog uzorka utvrđeno je da se u ovom radu zaista analizira ferofumarat. Analizom magnetnih merenja došlo se do zaključka da je dvovalentno gvožđe u ferofumaratu najverovatnije „smešten” u izduženi oktaedarski koordinacioni poliedar, jer izračunata vrednost

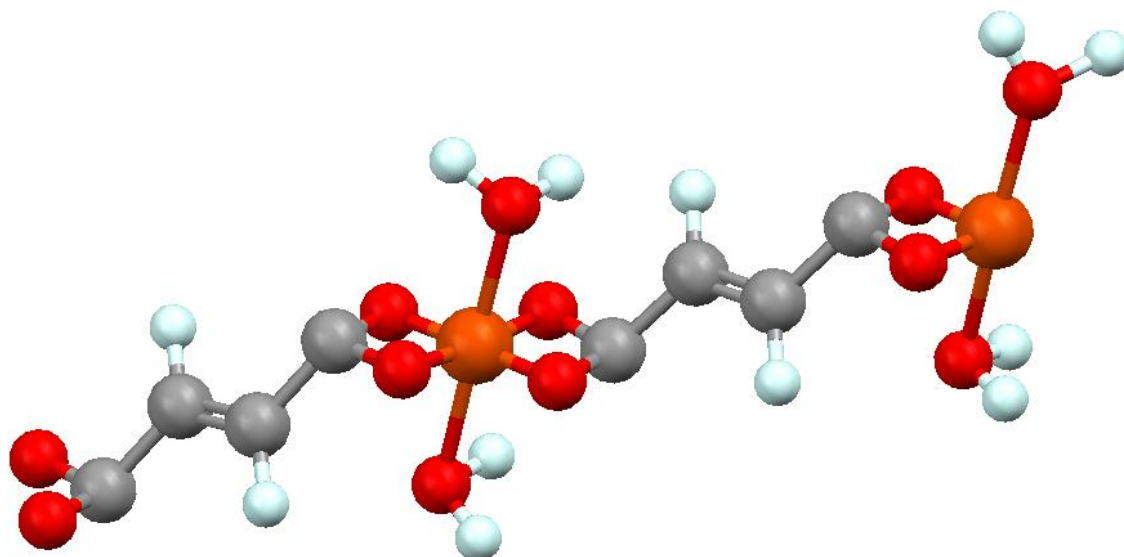
$$\mu_{\text{ef}}(\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3,74 \mu_{\text{B}}$$

najviše odgovara magnetnom momentu koji potiče od dva nesparena elektrona gde je uzet u obzir i udeo orbitalnog magnetnog momenta. Još se može zaključiti da se u ovom kompleksu radi o niskospinskom gvožđu(II).

Analizom infracrvenog spektra došlo se do zaključka da u ferofumaratu fumarat (deprotonovana fumarna kiselina,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ) predstavlja tetradentatni ligand kod kojeg su oba karboksilna jona koordinovana asimetrično bidentatno sa jonima gvožđa(II), tj. kod kojeg nisu jednake dužine veza  $\text{Fe}-\text{O}^1$  i  $\text{Fe}-\text{O}^2$  u karboksilnim jonima. Na taj način fumarati premošćuju (povezuju) jone gvožđa  $\text{Fe}^{2+}$  i gradi se makromolekularni lanac. Zato se zaključuje da ferofumarat ima polimernu strukturu.

Dielektrična merenja i rezultati koji su izračunati iz njih posredno nam potvrđuju zaključak da se radi o polimernoj strukturi.

Na osnovu svih rezultata u ovom radu dolazi se do pretpostavljenog modela strukture ferofumarata koja je prikazana na slici 7.1.



*Slika 7.1 - Pretpostavljeni izgled dela makromolekularnog lanca ferofumarata*



## Literatura

- [1] S. Stefanović, *Anemije malokrvnosti*, Medicinska knjiga, II izdanje, Beograd-Zagreb, 1990.
- [2] *Jugoslovenska farmakopeja*, 2000,393.
- [3] *The Powder Diffraction File*, Sets 1-46, Copyright (C) JCPDS-ICDD 1996., JCPDS - International Centre for Diffraction Data, e-mail: information@icdd.com
- [4] *PCPDFWIN*, Version 1.20 September 1996., Copyright (C) 1996 JCPDS-ICDD
- [5] Slobodan Carić, Dragoslav M. Petrović, Svetlana R. Lukić, *Fizika čvrstog stanja-eksperimentalne vežbe*, Naučna knjiga, Beograd, 1990.
- [6] Drago Grdenić, *Molekule i kristali - Uvod u strukturnu kemiju*, III promijenjeno izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
- [7] Pierce W. Selwood, *Magnetochemistry*, Second Edition Completely Revised and Rewritten, INTERSCIENCE PUBLISHERS, INC., NEW YORK, INTERSCIENCE PUBLISHERS LTD., LONDON, 1956.
- [8] А.Б. НЕЙДИНГ, *МАГНЕТОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ*, ИТОГИ НАУКИ, МОСКВА, 1970.
- [9] Я.Г. ДОРФМАН, *МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА*, ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТЕХНИКО-ГЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, МОСКВА, 1955.
- [10] Slobodan M. Milisavljević, *Strukturne instrumentalne metode*, Hemijski fakultet Beograd, 1994.
- [11] Pretsch Clerc, Seibl Simon, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama*, II prerađeno i dopunjeno izdanje, SKTH/»Kemija u industriji«, Zagreb, 1982.
- [12] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, V izdanje, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- [13] Colin Oldham, *Carboxylates, Squarates and Related Species* in Comprehensive Coordination Chemistry, Vol.2 edited by G. Wilkinson, R.D. Gillard & J.A. McCleverty Pergamon Press, Oxford, 1987.
- [14] G.B. Deacon and R.J. Phillips, *RELATIONSHIPS BETWEEN THE CARBON-OXYGEN STRETCHING FREQUENCIES OF CARBOXYLATO COMPLEXES AND THE TYPE OF CARBOXYLATE COORDINATION*, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 33, (1980) pp. 227-250
- [15] A. Szorcik, L. Nagy, L. Pellerito, T. Yamaguchi, K. Yoshida, *Preparation and structural studies of organotin(IV) complexes formed with organic carboxylic acids*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 256, No. 1 (2003) 3-10
- [16] **CS Chem3D** ®, Version 5.0, For Windows 95, 98, and NT, © 1986-1999 CambridgeSoft Corporation
- [17] Dejan Raković, *Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala*, III izdanje, Akademska misao, Beograd, 2000.
- [18] G.W.C. Kaye and T.H. Laby, *Tablice fizičkih i hemijskih konstanti*, prevod 16. izdanja, Izdavačko preduzeće „Velarta” i Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Beograd, 2003.

- [19] Željko Škrbić, *Eksperimentalna i teorijska istraživanja dielektrične permeabilnosti polimera* (doktorska disertacija), Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Institut za fiziku, Novi Sad, 1993.

## Kratka biografija



Tanja Džomić je rođena 14.10.1979. godine u Sarajevu, Republika Bosna i Hercegovina. Osnovnu školu pohađala je u Sarajevu, Baču, a završila u Novom Sadu. Gimnaziju „Svetozar Marković”, opšti smer, završila je u Novom Sadu 1998. godine. Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, smer diplomirani fizičar, upisala je 1998. godine.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU**  
**PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET**

**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

*Redni broj:*

**RBR**

*Identifikacioni broj:*

**IBR**

*Tip dokumentacije:*

Monografska dokumentacija

**TD**

*Tip zapisa:*

Tekstualni štampani materijal

**TZ**

*Vrsta rada:*

Diplomski rad

**VR**

*Autor:*

Tanja Džomić

**AU**

*Mentor:*

Dr Agneš Kapor, redovni profesor

**MN**

*Naslov rada:*

Strukturno istraživanje novosintetizovanog polikristalnog kompleksa gvožđe(II)-fumarata

**NR**

*Jezik publikacije:*

srpski (latinica)

**JP**

*Jezik izvoda:*

srpski/engleski

**JI**

*Zemlja publikovanja:*

Srbija i Crna Gora

**ZP**

*Uže geografsko područje:*

Vojvodina

**UGP**

*Godina:*

2005

**GO**

*Izdavač:*

Autorski reprint

**IZ**

*Mesto i adresa:*

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4,  
Novi Sad

**MA**

*Fizički opis rada:*

**FO**

*Naučna oblast:*

Fizika

**NO**

*Naučna disciplina:*

Fizika kondezovane materije

**ND**

*Predmetna odrednica/ ključne reči:*

Kompleksna jedinjenja, koordinacioni poliedar, IC spektroskopija, merenje magnetne susceptibilnosti, dielektrična merenja, difrakogram ferofumarata

**PO**

**UDK**

*Čuva se:*

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

**ČU**

*Važna napomena:*

nema

**VN**

*Izvod:*

Kristalna struktura kompleksa gvožđe(II)-fumarata analizirana je na osnovu snimljenog difraktograma praha, IC spektra, merenja magnetne susceptibilnosti i dielektrične permeabilnosti. Utvrđeno je da se fumarna kiselina vezuje sa oba karboksilna jona bidentatno za jone Fe(II). Jon Fe(II) najverovatnije koordinira i dva molekula vode. Koordinacioni poliedar oko centralnog Fe(II) jona je u obliku izduženog oktaedra. Ovakva struktura dovodi do formiranja polimernog lanca što potvrđuju rezultati dielektričnih merenja.

**IZ**

*Datum prihvatanja teme od NN veća:* 12.9.2005.  
**DP**

*Datum odbrane:* 29.9.2005.  
**DO**

*Članovi komisije:*  
**KO**

*Predsednik:* dr Miroslav Vesković, redovan profesor, predsednik

*član:* dr Agneš Kapor, redovni profesor, mentor

*član:* dr Srđan Rakić, docent, član

*član:* dr Vukadin Leovac, redovan profesor, član

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

*Accession number:*  
**ANO**

*Identification number:*  
**INO**

*Document type:* Monograph publication  
**DT**

*Type of record:* Textual printed material  
**TR**

*Content code:* Final paper  
**CC**

*Author:* Tanja Dzomić  
**AU**

*Mentor/comentor:* Agneš Kapor, Ph. D., full professor  
**MN**

*Title:* Structural study of newsynthesised polycrystalline complex of iron(II)-fumarate  
**TI**

*Language of text:* Serbian (Latin)  
**LT**

*Language of abstract:* English  
**LA**

*Country of publication:* Serbia and Montenegro  
**CP**

*Locality of publication:* Vojvodina  
**LP**

*Publication year:* 2005  
**PY**

*Publisher:* Author's reprint  
**PU**

*Publication place:* Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad  
**PP**

*Physical description:* 5/182/32/0/71/0/3  
**PD**

*Scientific field:* Physics  
**SF**

*Scientific discipline:* Condensed Matter Physics  
**SD**

*Subject/ Key words:* Coordination Compounds, Coordination Polyhedron, IR Spectroscopy, Measurement of Magnetic Susceptibilities, Measurement of Dielectric Permeability, Powder Diffractogram of Iron-Fumarate  
**SKW**

*UC*

*Holding data:* Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4  
**HD**

*Note:* none  
**N**

*Abstract:* The crystal structure of complex iron(II)-fumarate was analyzed on the base of powder diffraction measurements, IR spectrum, measurement of magnetic susceptibilities and dielectric permeability. It was conclude that fumaric acid conect both carboxilate ions bidentate with Fe(II) ions. Fe(II) ion coordinate also two more wather molecules. The coordination polyedra around the Fe(II) ion is slaitly destored octahedral. These molecular structure formed an polymeric  
**AB**

chain, which confirmed the results of dielectric measurements.

September 12<sup>th</sup>, 2005.

*Accepted by the Scientific Board:*

**ASB**

*Defended on:*

September 29<sup>th</sup>, 2005.

**DE**

*Thesis defend board:*

**DB**

*President:*

Miroslav Vesković, Ph. D., full professor, Faculty of Science and Mathematics, Novi Sad

*Member:*

Agneš Kapor, Ph. D., full professor, Faculty of Science and Mathematics, Novi Sad

*Member:*

Srdan Rakić, Ph. D., assistant professor, Faculty of Science and Mathematics, Novi Sad

*Member:*

Vukadin Leovac, Ph. D., full professor, Faculty of Science and Mathematics, Novi Sad